

ÓLEOS NATURAIS: VERIFICAÇÃO DE SUA QUALIDADE POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA*

Elza S. Gastaldo BADOLATO**
Franca Durante de MAIO**
Leda C. A. LAMARDO**
Odair ZENEBON**

RIALA6/631

BADOLATO, E.S.G.; MAIO, F.D.; LAMARDO, L.C.A.; ZENEBON, O. — Óleos naturais: verificação de sua qualidade por cromatografia em fase gasosa. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 47(1/2):87-95, 1987.

RESUMO: O consumo crescente de produtos naturais, utilizados como alimentos ou como medicamentos, trouxe-nos a preocupação de verificar a qualidade de alguns desses produtos. Essa verificação foi realizada por cromatografia em fase gasosa, através de análise dos ácidos graxos de 60 amostras de óleo de amêndoas, 33 de óleo de germe de trigo, 16 de óleo de gergelim, 16 de óleo de alho, 14 de óleo de fígado de bacalhau e 8 de óleo de semente de uva. No caso dos óleos de germe de trigo e fígado de bacalhau foi também verificado, por via espectrofotométrica, o teor de vitaminas E e A respectivamente. Das amostras analisadas 79% dos óleos de germe de trigo, 77% dos óleos de amêndoas, 6 (38%) das de gergelim, e 2 (14%) das de fígado de bacalhau estavam falsificadas. Todas as amostras de óleo de semente de uva se apresentavam puras. Concluiu-se que a cromatografia em fase gasosa é um método adequado para a verificação da pureza de todos os óleos analisados.

DESCRITORES: óleos naturais, determinação de ácidos graxos em; óleos naturais, determinação de vitaminas em; óleos naturais, fraudes; cromatografia em fase gasosa.

INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de produtos naturais, tanto alimentos como medicamentos e cosméticos, trouxe a necessidade da verificação da qualidade destes produtos. Este aumento tem-se verificado devido a uma modificação de costumes proveniente de uma maior conscientização do consumidor, que vem buscando, cada vez mais, produtos com maior número de componentes naturais, e menos industrializados.

O objetivo deste trabalho é verificar a qualidade de óleos vegetais e animais comercializados como produtos naturais, muitos deles em cápsulas de gelatina, visto ser esta apresentação uma forma prática, de fácil ingestão e, por isso, largamente utilizada. Essa verificação foi efetuada através da análise do perfil cromatográfico dos ácidos graxos dos óleos de amêndoa, alho, gerge-

lim, semente de uva, germe de trigo e fígado de bacalhau, sendo que dos dois últimos foram também dosadas, por via espectrofotométrica, as vitaminas E e A, respectivamente.

Este tipo de preocupação, visando a qualidade e o aspecto farmacológico desses óleos, já foi objeto de estudo de outros autores. AFZAL et alii¹ pesquisaram a composição do alho (*Allium sativum*), visando uma possível utilização deste no controle da aterosclerose. KAMANNA & CHANDRASEKHARA¹² determinaram a composição dos lipídios totais e dos glico e fosfolipídios do óleo de alho. MANTIS et alii¹⁷ estudaram o efeito do extrato de alho sobre culturas de *Staphylococcus aureus*, demonstrando o seu poder germicida sobre esta bactéria.

Vários autores como NASSAR et alii¹⁹, RIKHTER²¹ e SAURA-CALIXTO et alii²⁵ estudaram a

* Realizado na Diretoria de Bromatologia e Química do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, S.P.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

composição do óleo de amêndoa, enquanto outros, como GUTFINGER et alii¹⁰ e SALVO et alii²³, pesquisaram a distinção entre o óleo de amêndoa e o de caroço de pêssego e de damasco (abricot), visando comprovar uma possível fraude no óleo de amêndoa por meio desses óleos.

GATTUSO et alii⁹ e KAMEL et alii¹³ determinaram a composição dos ácidos graxos do óleo de semente de uva, que atualmente está sendo bastante utilizado na fabricação de cosméticos, e como óleo comestível.

BRAR⁶ estudou as variações na composição de ácidos graxos de óleos extraídos de várias espécies de gergelim.

LANZA et alii¹⁶ determinaram a composição dos ácidos graxos do óleo de fígado de bacalhau, por cromatografia em fase gasosa, e fizeram um estudo das possíveis diferenças nos resultados obtidos quando se utilizam colunas capilares de diferentes comprimentos.

O óleo de fígado de bacalhau é uma das principais fontes naturais de vitamina A. Essa vitamina, segundo vários autores^{5,7 e 14}, apresenta-se neste óleo em diferentes concentrações que dependem de vários fatores, como espécie animal, sexo, idade, habitat e outros.

A composição dos ácidos graxos do óleo de germe de trigo foi pesquisada por BARNES & TAYLOR⁴, GABRIAL et alii⁸ e IVANOVA et alii¹¹.

O óleo de germe de trigo é uma fonte natural de vitamina E^{3,15 e 18} e seu doseamento foi pesquisado por diversos autores. RAO & PERKINS²⁰ identificaram e dosaram os tocoferóis e tocotrienóis utilizando a cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa. SLOVER et alii²⁶ determinaram tocóis e tocotrienóis em sementes e óleos através de cromatografia em camada delgada, líquida e gasosa. SAKER et alii²² compararam o conteúdo de vitamina E presente nos óleos de germe de trigo, arroz e milho. Esses autores encontraram pequenas quantidades de vitamina E no óleo de germe de trigo, talvez devido à espécie do cereal analisada e outros fatores de cultivo.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram analisadas amostras de diferentes procedências e de marcas variadas, adquiridas no comércio, e enviadas ao Instituto Adolfo Lutz para análise por órgãos da fiscalização estadual, como o Departamento Estadual de Polícia do Consumidor (DECON) e o Centro de Vigilância Sanitária, assim discriminadas: 60 amostras de

óleo de amêndoa, 33 amostras de óleo de germe de trigo, 16 amostras de óleo de gergelim, 16 amostras de óleo de alho, 14 amostras de óleo de fígado de bacalhau e 8 amostras de óleo de semente de uva.

Foram extraídos em nosso laboratório os lipídios totais de amêndoa, de germe de trigo, de alho e de semente de gergelim para se estabelecer o perfil cromatográfico dos respectivos óleos e utilizá-los como padrões. Os lipídios assim extraídos, bem como todas as demais amostras, foram metilados segundo a técnica descrita por BADOLATO & ALMEIDA².

A análise dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foi efetuada em um cromatógrafo a gás, com detector de ionização de chama, acoplado a um integrador. Foi usada uma coluna de aço inoxidável empacotada com DEGS a 20% (succinato de dietileno glicol) sobre Chromosorb W/AW como suporte sólido, numa temperatura programada de 150 a 190°C.

Os principais ácidos graxos foram identificados por comparação dos seus tempos de retenção com os padrões cromatográficos destes ácidos.

As determinações das vitaminas A e E foram efetuadas a partir da saponificação das amostras, extração e reação colorimétrica, empregando a técnica descrita nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz²⁴.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cromatografia em fase gasosa dos ácidos graxos dos óleos de amêndoa, germe de trigo, fígado de bacalhau, uva e alho demonstrou que, dentre as amostras analisadas, o óleo de amêndoa e o de germe de trigo foram os que se apresentaram mais adulterados. Todas as amostras de óleo de semente de uva analisadas encontravam-se puras. Os resultados obtidos encontram-se reunidos na tabela 1.

Com relação às amostras de óleo de alho, verificou-se que não se tratava deste óleo e sim de uma mistura do óleo vegetal com extrato ou óleo essencial de alho, razão pela qual não foi possível estabelecer um perfil cromatográfico dos ácidos graxos desse óleo.

Dos óleos de amêndoa analisados, constatou-se que muitos deles eram totalmente substituídos por outro óleo vegetal, em sua maioria, óleo de soja ou amendoim, enquanto que outros eram misturas de óleo de amêndoa com esses mesmos óleos vegetais. A alguns desses óleos falsificados

TABELA 1

Avaliação da qualidade dos óleos naturais

Óleos	Amostras puras	Amostras falsificadas	Amostras analisadas
Óleo de amêndoa	14	46	60
Óleo de germe de trigo	7	26	33
Óleo de gergelim	10	6	16
Óleo de fígado de bacalhau	12	2	14
Óleo de semente de uva	8	—	8

foi adicionada essência artificial de amêndoa. Foi também estabelecido o perfil cromatográfico do óleo de amêndoa puro (fig. 1). A composição de seus ácidos graxos se encontra reunida na tabela 2.

TABELA 2

Composição dos ácidos graxos do óleo de amêndoa puro

Ácido graxo	Valor %		
	Mínimo	Máximo	Médio
Palmítico	6,3	8,6	7,1
Palmitoléico	0,5	0,8	0,7
Estearíco	1,4	1,9	1,7
Oléico	59,2	67,5	62,6
Linoléico	24,4	32,1	28,6
Linoléico	tr*	0,7	0,1

* tr = traços.

TABELA 3

Composição dos ácidos graxos do óleo de germe de trigo puro

Ácido graxo	Valor %		
	Mínimo	Máximo	Médio
Palmítico	15,6	17,7	16,9
Palmitoléico	tr*	0,7	0,3
Estearíco	0,3	0,9	0,6
Oléico	14,6	18,3	17,0
Linoléico	54,7	60,2	58,0
Linoléico	6,0	7,9	6,9

* tr = traços.

A falsificação do óleo de germe de trigo é efetuada pela substituição total ou parcial deste óleo

por outros óleos vegetais, principalmente de soja e de milho. Os resultados da composição dos ácidos graxos do óleo de germe de trigo puro encontram-se na tabela 3 e, na figura 2, tem-se o seu perfil cromatográfico característico.

Em todas estas amostras foi feita a dosagem espectrofotométrica da vitamina E, que faz parte da composição química dos óleos de germe de trigo. Verificou-se que algumas das amostras falsificadas, até mesmo algumas em que o óleo de germe de trigo foi totalmente substituído por outro óleo vegetal, apresentavam alto teor de vitamina E, concluindo-se que, provavelmente, foi adicionada vitamina E sintética a essas amostras ou substâncias interferentes foram dosadas como vitamina E. Por este motivo, concluiu-se que a dosagem de vitamina E não é um método adequado para se verificar a pureza do óleo de germe de trigo.

Todas as amostras de óleo de semente de uva analisadas revelaram o perfil cromatográfico característico do óleo puro (fig. 3). Na tabela 4 estão reunidos os dados referentes à composição dos ácidos graxos de óleo de semente de uva puro.

TABELA 4

Composição dos ácidos graxos do óleo de semente de uva puro

Ácido graxo	Valor %		
	Mínimo	Máximo	Médio
Palmítico	8,0	8,9	8,6
Palmitoléico	tr*	4,3	0,3
Estearíco	3,3	4,5	3,7
Oléico	18,2	22,7	19,7
Linoléico	64,3	68,7	70,0
Linoléico	0,2	2,0	1,0

* tr = traços.

TABELA 5

Composição dos ácidos graxos de óleo de gergelim puro

Ácido graxo	Valor %		
	Mínimo	Máximo	Médio
Láurico	tr*	0,7	0,5
Mirístico	tr	0,2	0,2
Palmítico	7,9	9,7	9,0
Palmitoléico	tr	0,4	0,2
Esteárico	4,1	5,8	5,1
Oléico	36,9	42,4	38,9
Linoléico	46,5	49,1	47,6
Linolênico	tr	0,7	0,4

* tr = traços.

Verificou-se que a falsificação efetuada nos óleos de gergelim é feita pela substituição deste óleo pelo de amendoim, ou pela adição, principalmente, de óleo de coco ou algodão. A composição dos ácidos graxos de óleo de gergelim puro está na tabela 5 e seu perfil cromatográfico na figura 4.

Das amostras de óleo de fígado de bacalhau, apenas duas não revelaram o perfil cromatográfico característico deste óleo (fig. 5). Uma delas era óleo de peixe e, a outra, óleo de fígado de bacalhau falsificado com óleo de soja. Encontra-se na tabela 6 a composição dos ácidos graxos de óleo de fígado de bacalhau puro.

Em todas as amostras foi feito o dosamento de vitamina A, visto ser esta a principal vitamina das que fazem parte da composição química do óleo de fígado de bacalhau. Esta análise foi realizada por via espectrofotométrica. Os resultados da dosagem de vitamina A encontram-se na tabela 7.

TABELA 6

Composição dos ácidos graxos do óleo de fígado de bacalhau puro

Ácido graxo	Valor %		
	Mínimo	Máximo	Médio
Mirístico	2,3	5,3	4,1
Miristoléico	0,1	0,8	0,6
C 15:0	0,3	0,6	0,5
Não identificado	0,05	0,6	0,3
Palmítico	8,7	12,7	10,7
Palmitoléico	9,6	14,2	11,5
Margárico	0,8	1,3	1,1
C 17:1	1,2	2,0	1,4
Esteárico	1,6	3,5	2,6
Oléico	23,2	32,0	27,7
Linoléico	1,4	4,9	3,3
Araquídico	tr*	0,08	0,02
Linolênico	tr	0,9	0,2
Gadoléico	11,4	22,9	16,3
Araquidônico	tr	0,09	0,02
C 20:5	4,8	10,2	8,2
Erúcido	3,0	11,2	6,9
C 22:5	0,06	1,1	0,5
C 22:6	6,63	12,0	9,6

* tr = traços.

TABELA 7

Dosagem de vitamina A em óleo de fígado de bacalhau

Amostra nº	Vitamina A (U.I./100 g)
1	30.560
2	33.401
3	1.194*
4	25.735
5	56.992
6	35.127
7	36.094
8	25.425
9	24.958
10	42.589**
11	65.672
12	56.925
13	55.383
14	65.773

* Não é óleo de fígado de bacalhau.

** Óleo de fígado de bacalhau, falsificado pela adição de óleo de soja.

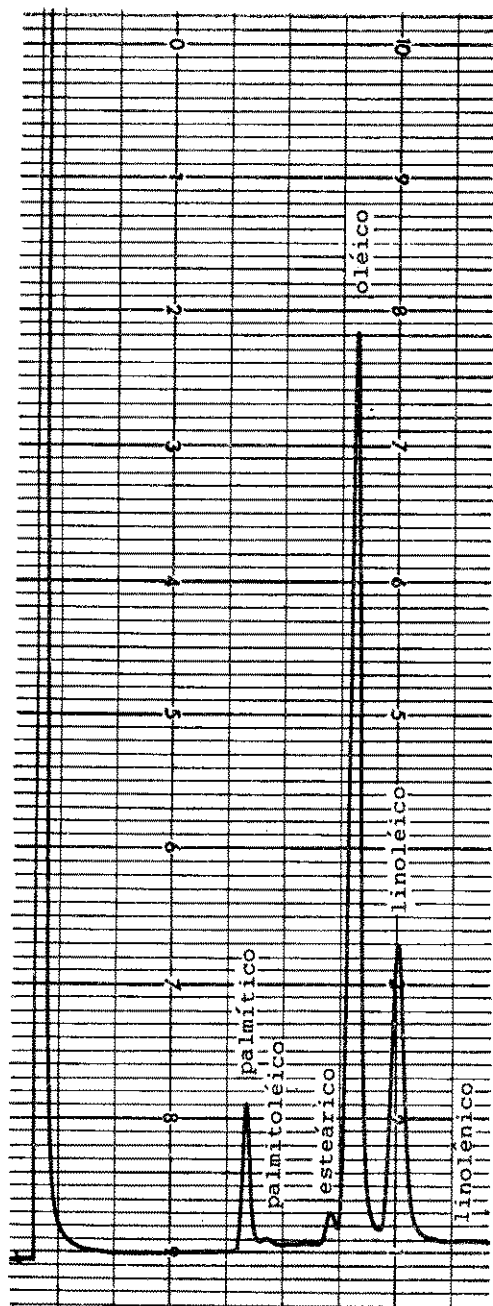


FIGURA 1 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de amêndoa puro.

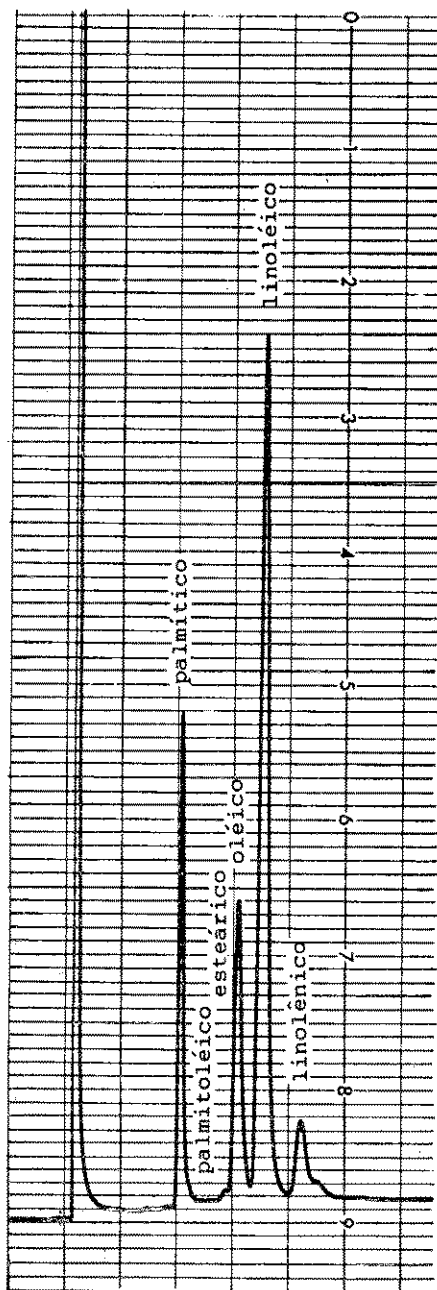


FIGURA 2 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de germe de trigo puro.

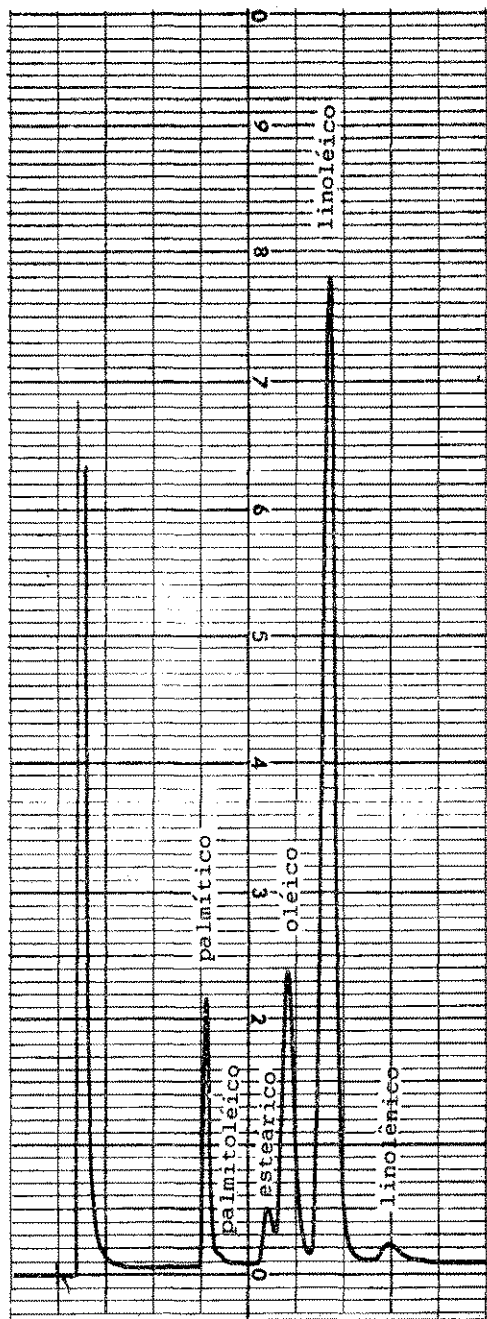


FIGURA 3 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de semente de uva puro.

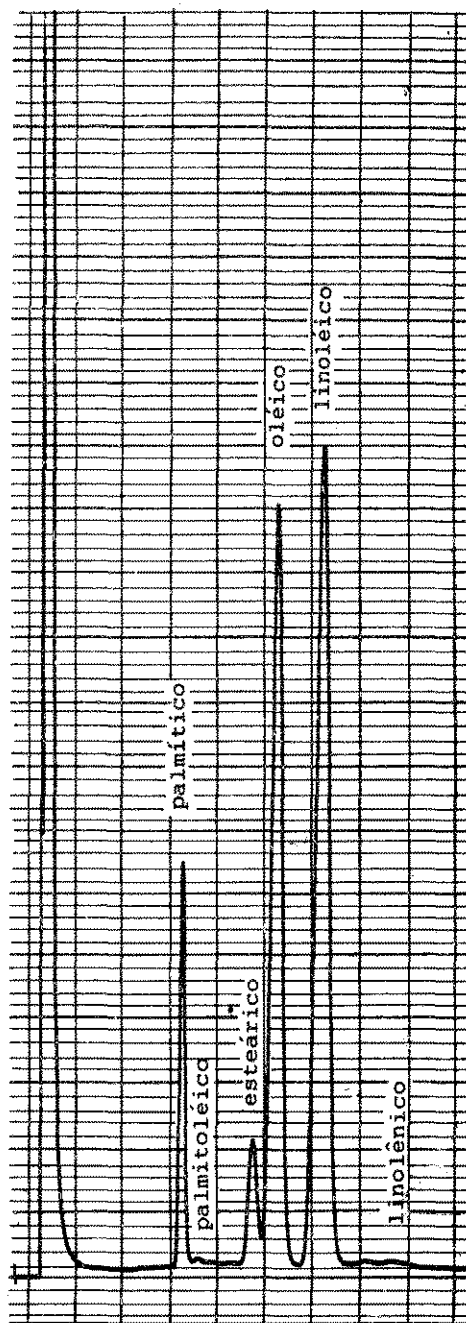


FIGURA 4 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de gergelim puro.

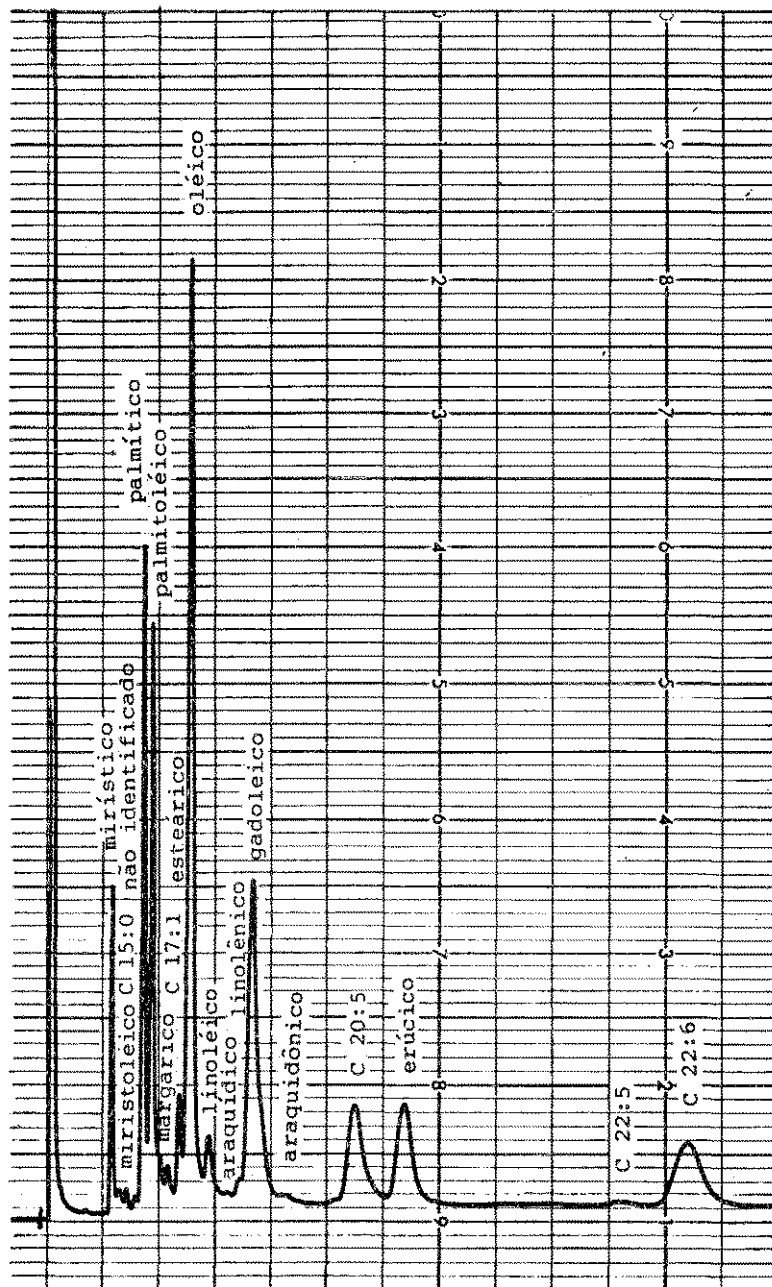


FIGURA 5 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de fígado de bacalhau puro.

CONCLUSÃO

A composição dos ácidos graxos dos óleos de amêndoa, germe de trigo, gergelim, semente de uva e fígado de bacalhau, por nós determinada, está de acordo com a encontrada por outros autores que estudaram os mesmos óleos.

Verificou-se que a cromatografia em fase gasosa é um método adequado tanto para a identificação dos óleos naturais como também para a detecção de fraudes efetuadas, seja pela substituição total do óleo, como pela adição de óleos vegetais ou animais.

Concluiu-se que a dosagem das vitaminas que fazem parte da composição dos óleos, em alguns

casos, não é um método adequado para a identificação ou determinação da pureza de óleos naturais, pois verificou-se que essas substâncias podem ser adicionadas a óleos fraudados.

A verificação da pureza dos óleos naturais é importante, pois a adulteração de alguns desses óleos não lesa apenas o consumidor, no aspecto econômico, mas pode trazer prejuízo à saúde porque, em muitos casos, esses produtos são ingeridos para suprir deficiências vitamínicas. A ingestão de vitaminas sem nenhum critério ou sem orientação médica pode causar sérios problemas à saúde, visto que tanto a falta como o excesso de vitaminas são prejudiciais ao organismo humano.

RIALA6/631

BADOLATO, E.S.G.; MAIO, F.D.; LAMARDO, L.C.A. & ZENEBON, O. — Search for frauds in commercial natural oils by gas-liquid chromatography. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 47(1/2):87-95, 1987.

ABSTRACT: The possible existence of frauds in natural oils retailed in Metropolitan São Paulo was investigated through determination of fatty acids. Gas-liquid chromatography was employed in all samples while spectrophotometry was employed for determination of vitamins A and E in cod liver oils and wheat germ oil. The total of 147 samples included 60 samples of almond oil, 33 of wheat germ, 16 of sesame oil, 16 of garlick oil, 14 of cod liver oil and 8 samples of grape seed oil. Frauds were detected in 26 (79%) samples of wheat germ oil, 46 (77%) of almond oil, 6 (38%) of sesame oil, and 2 (14%) samples of cod liver oil. All samples of grape seed oil were pure. It is inferred that gas-liquid chromatography is adequate for testing the occurrence of frauds in commercial natural oils.

DESCRIPTORS: oils, natural, determination of vitamins A and E in; oils, natural, determination of fatty acids; oils, natural, frauds; gas-liquid chromatography.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AFZAL, M.; HASSAN, R.A.H.; EL-KAZIMI, A.A. & FATTAH, R.M.A. — *Allium sativum* in the control of atherosclerosis. *Agric. biol. Chem.*, 49:1187-88, 1985.
2. BADOLATO, E.S.G. & ALMEIDA, M.E.W. — Pesquisa por cromatografia em fase gasosa da adulteração de chocolates. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 37:47-56, 1977.
3. BAILEY, A.E. — *Industrial oil and fat products*. 4th ed. John Wiley, 1976. v.1, p.451-3.
4. BARNES, P.J. & TAYLOR, P.W. — The composition of acyl lipids and tocopherols in wheat germ oils from various sources. *J. Sci. Food Agric.*, 31:997-1006, 1980.
5. BORGSTROM, G. — *Fish as food*. New York, Academic Press, 1961. v. 1., p. 725.
6. BRAR, G.S. — Variations and correlations in oil content and fatty acid composition of sesame. *Indian J. agric. Sci.*, 52:434-9, 1982.
7. BRODY, J. — *Fishery by-products technology*. Westport, Conn., AVI, 1965. p.47-93.
8. GABRIAL, G.N.; SEDKI, A. & HEGAZI, S.M. — Triglycerids and fatty acids constituents of some cereal oil germs produced as by products of milling industry in Egypt. *Grasas y Aceites*, 34: 332-4, 1983.
9. GATTUSO, A.M.; FAZIO, G. & CILLUFFO, V. — II vinacciolo. Nota II. Caratteristiche e composizione dell'olio. *Riv. Soc. ital. Scien. alim.*, 12:47-54, 1983.
10. GUTFINGER, T.; ROMANO, S. LETAN, A. — Characterization of lipids from seeds of the Rosacea family. *J. Food. Sci.*, 37:938-40, 1972.
11. IVANOVA, B.; TARANDJISKA, R.; CHOBA-NOV, D. & POPOV, A. — Sur les groupes triglycéridiques de l'huile de germe de blé bulgare. *Revue fr. Corps gras*, 24:439-40, 1977.
12. KAMANNA, V.S. & CHANDRASEKHARA, N. — Fatty acid composition of garlic (*Allium sativum* Linnaeus). *J. am. Oil Chem. Soc.*, 57:175-6, 1980.

13. KAMEL, B.S.; DAWSON, H. & KAKUDA, Y. — Characteristics and composition of melon and grape seed oils and cakes. *J. am. Oil Chem. Soc.*, 62:881-3, 1985.
14. KIRSCHENBAUER, H. — *Fats and oils: An outline of their chemistry and technology*. 2nd ed. New York, Reinhold, 1960. p.171-2.
15. LANGE, W. — Cholesterol, phytosterol, and tocopherol content of food products and animal tissues. *J. am. Oil Chem. Soc.*, 27:414-20, 1950.
16. LANZA, E.; ZYREN, J. & SLOVER, H.T. — Fatty acid analysis on short glass capillary columns. *J. agric. Food Chem.*, 28:1182-6, 1980
17. MANTIS, A.J.; KARAIOANNOGLOU, G.; SPANOS, G.P. & PANETSOS, A.G. — The effect of garlic extract on food poisoning bacteria in culture media. 1. *Staphylococcus aureus*. *Food. Sci. Technol.*, 11:26-8, 1978.
18. MARTINENGI, G.B. — *Tecnologia chimica industriale degli oli, grassi e derivati*. 3^a ed. Milano, Ubrico Hoepli, 1963. p. 79-80.
19. NASSAR, A.R.; EL-TAHAWI, B.S. & EL-DEEN, S.A.S. — Chromatographic identification of oil and amino acid constituents in kernels of some almond varieties grown in Egypt. *Grasas y Aceites*, 28:387-91, 1977
20. RAO, M.K.G. & PERKINS, E.G. — Identification and estimation of tocopherols and tocotrienols in vegetable oils using gas chromatography-mass spectrometry. *J. agric. Food. Chem.*, 20:240-5, 1972.
21. RIKHTER, A.A. — Oxidation of almond and walnut oils. *Appl. Biochem. Microbiol. (Engl. transl.)*, 16:446-50, 1981.
22. SAKER, A.; FAHMY, A.A. & ROUSHDI, M. — Evaluation of some chemical components in wheat, maize and rice germ oils. *Grasas y Aceites.*, 37:134-6, 1986.
23. SALVO, F.; DUGO, G.; D'ALCONTRES, I.S.; COTRONEO, A. & DUGO, G. — Composizione dell'olio di mandorle. Nota II: differenziazione dell'olio di mandorle dolci da sue miscele con olio di semi di pesco e di albicocco. *Riv. ital. Sostanze Grasse*, 57:24-6, 1980.
24. SÃO PAULO. Instituto Adolfo Lutz — *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 1.: métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. 3^a ed. São Paulo, 1985. p. 379, 380, 395.
25. SAURA-CALIXTO, F.; CANELLAS, J. & GARCIA-RASO, A. — Characteristics and fatty acid composition of almond tegument oil — comparison with almond kernel oil. *Fette Seifen Anstrichm.*, 87(1):4-6, 1985 apud *Food Sci. Technol. Abstr.*, 17(9): 158, 1985. (Abstr. 9 N 40).
26. SLOVER, H.T.; LEHMANN, J. & VALIS, R.J. — Vitamin E in foods: determination of tocols and tocotrienols. *J. am. Oil Chem. Soc.*, 46:417-20, 1969.

Recebido para publicação em 1 de setembro de 1987.

