

ÓLEO DE OLIVA — AVALIAÇÃO DE SUA QUALIDADE *

Elza S. Gastaldo BADOLATO **
Franca DURANTE **
Maria Elisa W. de ALMEIDA **
Neusa V. V. SILVEIRA **

RIALA6/525

BADOLATO, E.S.G; DURANTE, F.; ALMEIDA, M.E.W & SILVEIRA, N.V.V. — Óleo de oliva — avaliação de sua qualidade. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 41(1): 63-70, 1981.

RESUMO: Existem algumas misturas de óleos que, pela composição de seus ácidos graxos, podem ser adicionadas a óleos de oliva, sem que essa fraude possa ser detectada pelos processos clássicos, pois os índices físico-químicos do produto final caem dentro do intervalo característico do óleo de oliva puro. A cromatografia em fase gasosa foi empregada para a obtenção do perfil cromatográfico dos ácidos graxos do óleo de oliva, do de soja e do de babaçu, bem como de misturas, preparadas no laboratório, de dois ou três dos referidos óleos. Foram também determinados os índices de iodo e de refração dos óleos puros e das misturas de óleos. Pela presença dos ácidos graxos caprílico, cáprico, láurico e mirístico, e pela composição relativa dos demais ácidos, foi possível detectar a presença de óleo de babaçu e de óleo de soja em óleos de oliva, mesmo quando os índices físico-químicos indicavam óleo de oliva puro. Durante o período de janeiro de 1979 a dezembro de 1980, foram analisadas 190 amostras de óleos de oliva, expostos ao consumo em São Paulo, provenientes do exterior, sendo que os óleos enlatados no país de origem eram puros, enquanto que 42% dos enlatados no Brasil estavam falsificados.

DESCRITORES: óleo de oliva, detecção de fraude; óleo de oliva, controle de qualidade por cromatografia em fase gasosa, índice de iodo e índice de refração.

INTRODUÇÃO

A identificação de óleos comestíveis, através da composição dos ácidos graxos, tem sido considerada como elemento importante pelo "Comitê do Codex Alimentarius" para óleos e gorduras, do Programa Conjunto FAO/OMS sobre padrões de alimentos.

Uma revisão sobre esse tipo de identificação por meio da cromatografia em fase gasosa foi feita por O'CONNOR & HERB (1970)⁵, que apresentam tabelas da composição de ácidos graxos de diferentes óleos comestíveis.

Pesquisadores interessados no problema da adulteração de óleo de oliva pela adição de outros óleos comestíveis tentaram utilizar outras técnicas (GALANOS et alii³), porém foi a

cromatografia em fase gasosa o processo que apresentou melhores resultados (IVERSON et alii⁴; VIDAL et alii⁶; SOARES & AMAYA⁷).

Os métodos clássicos para a identificação e verificação da pureza de óleos comestíveis baseiam-se em um conjunto de dados, tais como índice de iodo, índice de refração, densidade relativa e índice de saponificação. Entretanto, como esses índices não são números absolutos mas compreendem determinados intervalos de valores que, muitas vezes, são parcialmente comuns a mais de um óleo, torna-se difícil, em alguns casos, a verdadeira identificação do produto.

Analisando, por cromatografia em fase gasosa, amostras de óleos de oliva considerados

* Realizado na Diretoria de Serviços de Alimentos do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

puros pela determinação dos índices físico-químicos, verificamos estarem os mesmos adulterados.

Por este motivo, propusemo-nos a identificar, por cromatografia em fase gasosa, a natureza dos óleos adulterantes e a proporção em que os mesmos podem ser adicionados ao óleo de oliva, sem que esta fraude possa ser detectada pelos índices físico-químicos usuais.

Ao mesmo tempo, resolvemos realizar um levantamento da qualidade do óleo de oliva exposto ao comércio no Estado de São Paulo.

MATERIAL

Durante o período de janeiro de 1979 a dezembro de 1980, analisamos 190 amostras de óleo de oliva de 34 marcas diferentes, de procedência estrangeira, enlatados no país de origem ou no Brasil, e expostos ao comércio em São Paulo. Analisamos também 12 amostras de óleo de soja, 6 amostras de óleo de babaçu (*Orbignya speciosa* L.) e 26 misturas de óleos por nós preparadas no laboratório, como especificado abaixo:

Misturas preparadas

- óleo de oliva ao qual se adicionaram 5, 10, 20, 30 e 50 partes de óleo de babaçu;
- óleo de oliva ao qual se adicionaram 15, 20, 30, 40 e 50 partes de óleo de soja;
- óleo de oliva ao qual se adicionaram quantidades variáveis de óleo de soja e de óleo de babaçu, num total de 16 amostras.

MÉTODOS

A análise dos ácidos graxos foi efetuada por cromatografia em fase gasosa. O processo empregado para a metilação foi o de transesterificação, de acordo com BADOLATO & ALMEIDA¹. Foi usado um cromatógrafo a gás, com detector de ionização de chama*, acoplado a um integrador.

Os componentes foram separados em coluna de 6 pés de comprimento por 1/8 de polegada de diâmetro interno, tendo como fase estacionária DEGS (succinato de dietileno glicol) a 20%, em Chromosorb W.

Foram observadas as seguintes condições de operação:

Temperatura do injetor: 210°C

Temperatura do detector: 220°C

Temperatura da coluna: programada de 150 a 190°C, sendo $\beta = 4^\circ\text{C}/\text{min}$

Gás de arraste: nitrogênio

Fluxo: 30 ml/min

Sensibilidade: 16×10^{-10} e 32×10^{-10}

Velocidade do papel: 0,2 cm/min

Em todas as amostras foram determinados os índices de iodo (método de Wijs) e de refração, a 40°C, segundo os processos indicados nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz⁶.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na composição dos ácidos graxos de óleo de oliva puro, identificamos os seguintes ácidos: palmítico, palmitoléico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico e traços de araquídico (fig. 1); no óleo de soja encontramos os mesmos ácidos graxos, menos o palmitoléico (fig. 2), e traços de ácido mirístico, detectados quando trabalhamos com sensibilidade maior. Quanto ao óleo de babaçu, foram identificados os seguintes ácidos: caprílico, capríco, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoléico (fig. 3).

Os resultados da análise da composição dos ácidos graxos encontrados nos óleos de oliva, soja e babaçu estão reunidos na tabela 1.

Na tabela 2 estão reunidos os intervalos dos índices de iodo e refração dos óleos de oliva, de soja e de babaçu, constantes da legislação brasileira².

Os índices de iodo e de refração das misturas por nós preparadas encontram-se reunidos na tabela 3.

Pelos resultados obtidos podemos verificar que, quando a falsificação do óleo de oliva é feita somente pela adição de óleo de soja, esta fraude pode ser facilmente detectada pela determinação dos índices de refração e de iodo, pois estes têm seus valores aumentados, caindo fora dos intervalos característicos para óleo de oliva puro. Esta mesma fraude, por meio da cromatografia em fase gasosa, é evidenciada pela variação na proporção relativa dos ácidos oléico, linoléico e linolênico (fi. 4).

A adição de pequenas quantidades de óleo de babaçu ao óleo de oliva dificilmente é detectada pelos índices clássicos; entretanto, através da cromatografia em fase gasosa, pudemos comprovar qualquer proporção de óleo de babaçu adicionado, devido à presença dos ácidos caprílico, capríco, láurico e mirístico, que não entram na composição dos ácidos graxos de óleo de oliva (fig. 5).

Geralmente, o óleo utilizado para a falsificação do óleo de oliva é o de soja, fraude esta facilmente detectada. A adição de óleo de babaçu, cujos índices de iodo e de refração são muito baixos, a misturas de óleo de oliva e de soja, tem a finalidade de fazer com que os índices da mistura final caiam dentro do intervalo característico de óleo de oliva puro. Somente a cromatografia em fase gasosa é capaz de detectar este tipo de fraude (fig. 6).

* Marca Varian, mod. 1440.

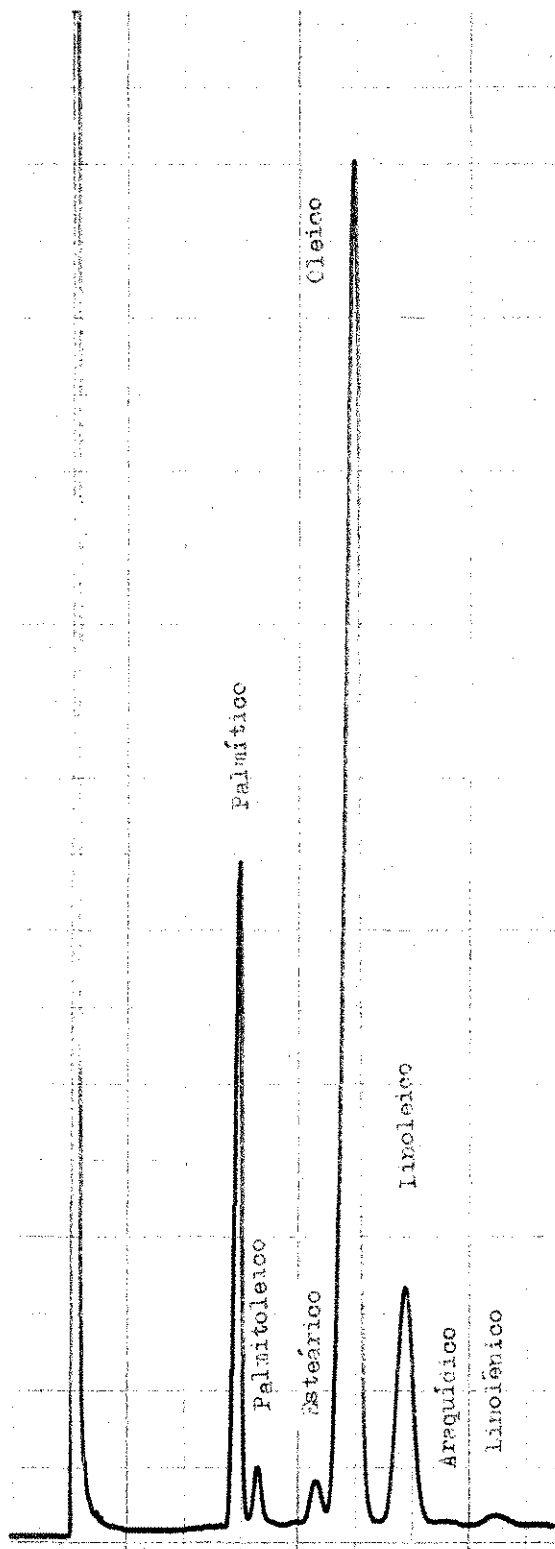


Fig. 1 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de oliva.

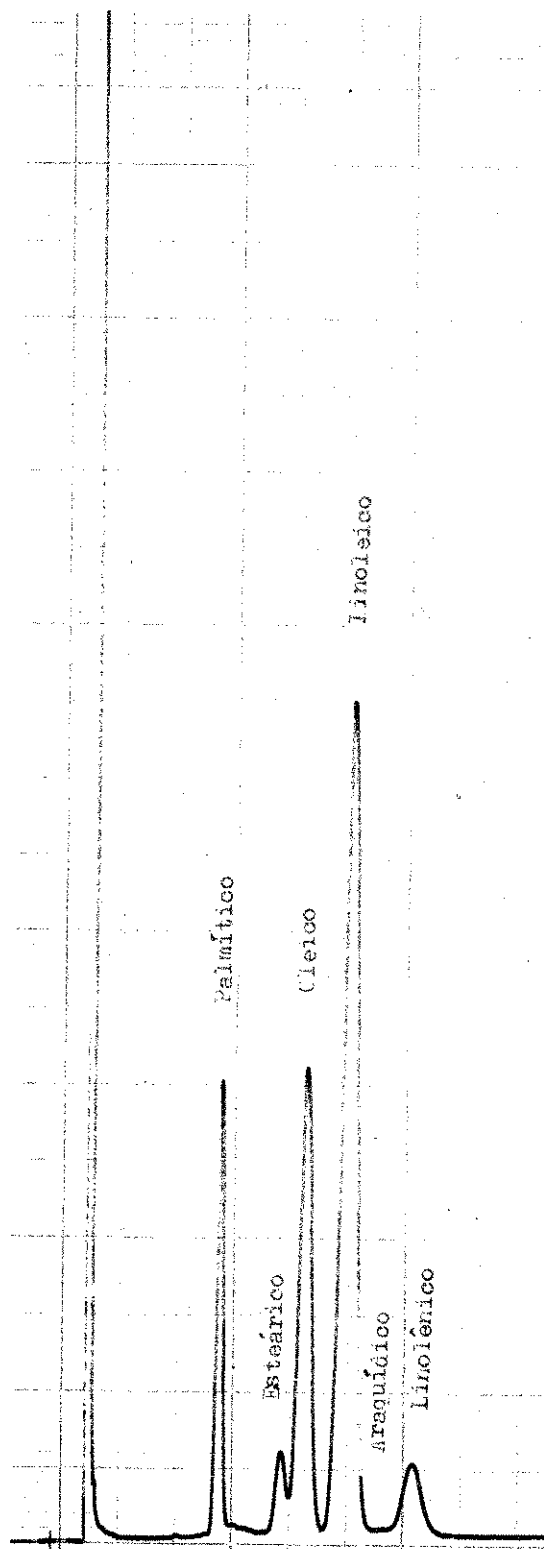


Fig. 2 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de soja.

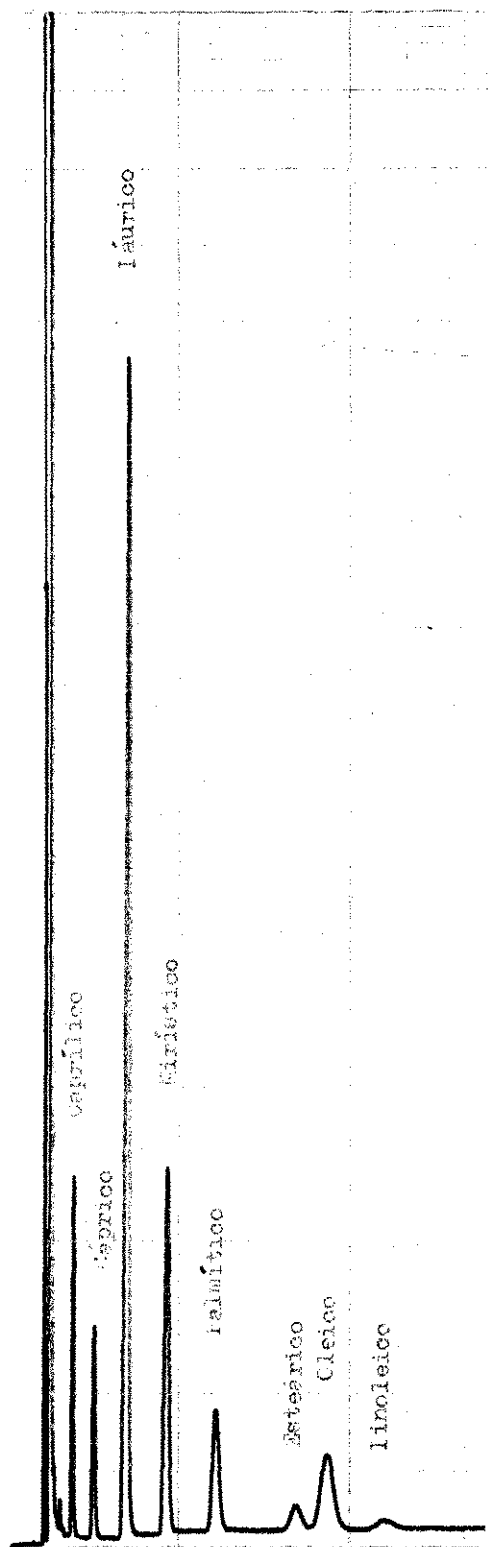


Fig. 3 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de babaçu (*Orbignya speciosa* L.).

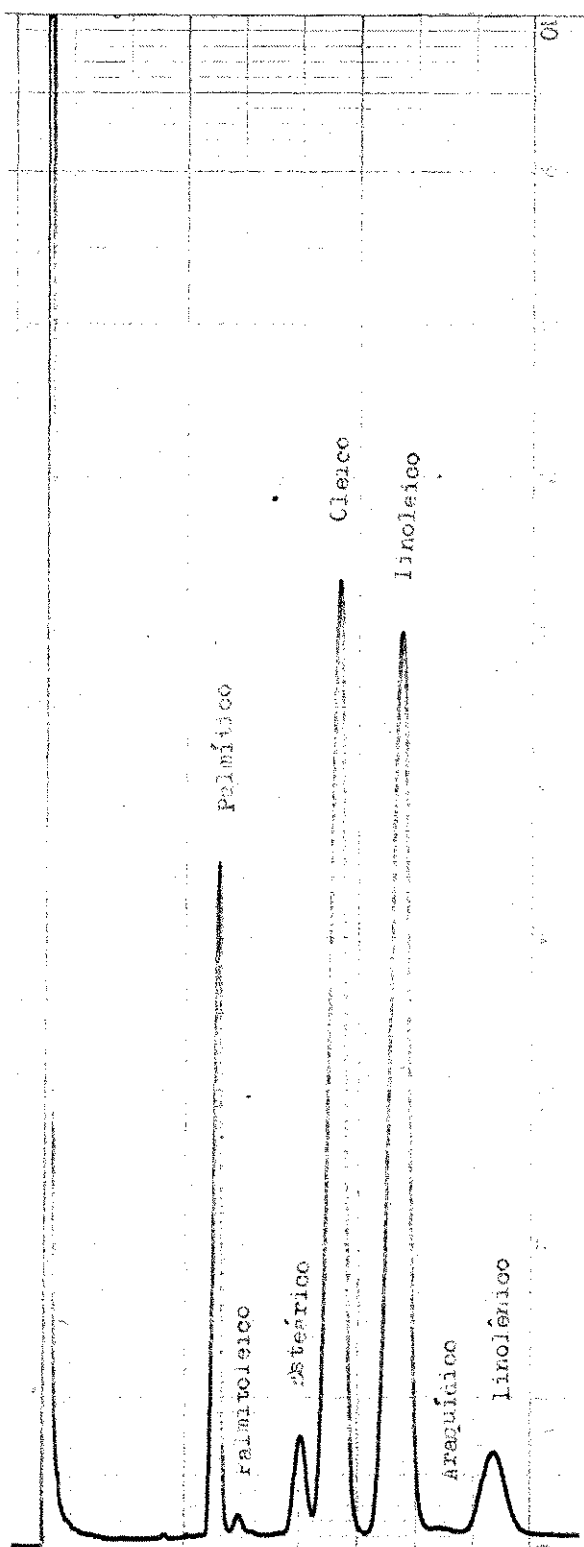


Fig. 4 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de oliva adulterado com óleo de soja (exposto ao comércio).

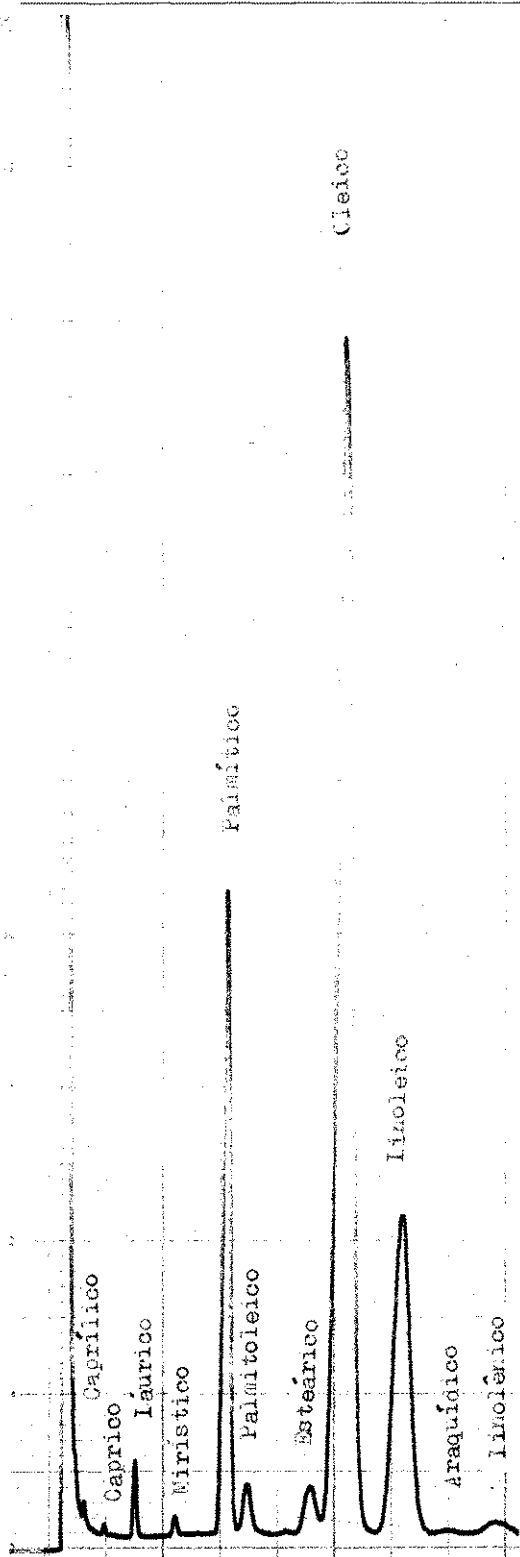


Fig. 5 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de oliva adulterado com óleo de babaçu (exposto ao comércio).

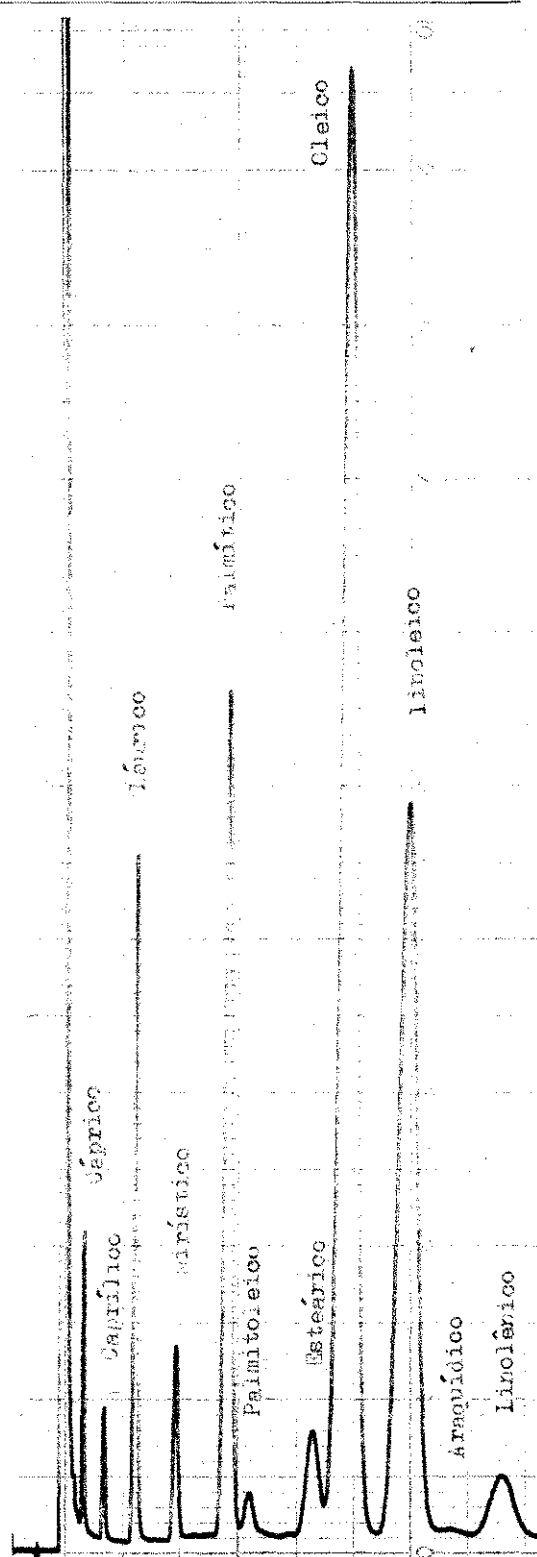


Fig. 6 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de oliva adulterado com óleo de soja e de babaçu (exposto ao comércio).

TABELA 1

Composição em ácidos graxos dos óleos de oliva, de soja e de babaçu

| Ácidos graxos | Óleo de oliva | | Óleo de soja | | Óleo de babaçu | |
|---------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|
| | Porcentagem mínima | máxima | Porcentagem mínima | máxima | Porcentagem mínima | máxima |
| Caprílico | — | — | — | — | 4,10 | 5,71 |
| Cáprico | — | — | — | — | 4,76 | 5,66 |
| Láurico | — | — | — | — | 41,73 | 44,71 |
| Mirístico | — | — | traços | | 15,48 | 17,29 |
| Palmítico | 9,33 | 18,40 | 10,32 | 14,93 | 9,02 | 9,99 |
| Palmitoléico | 0,29 | 3,24 | — | — | — | — |
| Esteárico | 0,61 | 3,80 | 2,13 | 4,42 | 3,13 | 3,87 |
| Oléico | 59,65 | 78,90 | 18,51 | 23,74 | 11,69 | 15,72 |
| Linoléico | 4,31 | 18,71 | 54,62 | 58,30 | 2,12 | 2,72 |
| Araquídico | traços | | traços | | — | — |
| Linoléico | 0,33 | 1,20 | 4,91 | 9,53 | — | — |

TABELA 2

Constantes físico-químicas de óleos de oliva, de soja e de babaçu

| Óleos | Índice de iodo (Wijs) | | Índice de refração a 40°C | |
|----------------|-----------------------|--------|---------------------------|--------|
| | mínimo | máximo | mínimo | máximo |
| Óleo de oliva | 75 | 90 | 1,4601 | 1,4629 |
| Óleo de soja | 120 | 143 | 1,4670 | 1,4690 |
| Óleo de babaçu | 12 | 18 | 1,4480 | 1,4560 |

TABELA 3

Constantes físico-químicas de misturas de óleo de oliva com óleo de babaçu e óleo de soja

| Misturas de óleos (%) | | | Índice de iodo (Wijs) | Índice de refração a 40°C |
|-----------------------|------|--------|-----------------------|---------------------------|
| oliva | soja | babaçu | | |
| 85 | 15 | — | 91,44 | 1,4625 * |
| 80 | 20 | — | 93,73 | 1,4632 |
| 70 | 30 | — | 94,49 | 1,4634 |
| 60 | 40 | — | 101,85 | 1,4640 |
| 50 | 50 | — | 105,66 | 1,4647 |
| 95 | — | 5 | 81,28 * | 1,4611 * |
| 90 | — | 10 | 77,72 * | 1,4606 * |
| 80 | — | 20 | 71,12 | 1,4595 |
| 70 | — | 30 | 64,52 | 1,4582 |
| 50 | — | 50 | 50,80 | 1,4560 |
| 85 | 10 | 5 | 85,15 * | 1,4620 * |
| 75 | 20 | 5 | 89,15 * | 1,4625 * |
| 65 | 30 | 5 | 93,47 | 1,4630 |
| 55 | 40 | 5 | 98,04 | 1,4636 |
| 45 | 50 | 5 | 102,11 | 1,4641 |
| 80 | 10 | 10 | 81,28 * | 1,4613 * |
| 70 | 20 | 10 | 84,83 * | 1,4618 * |
| 60 | 30 | 10 | 89,90 * | 1,4624 * |
| 50 | 40 | 10 | 94,99 | 1,4631 |
| 40 | 50 | 10 | 99,06 | 1,4635 |
| 70 | 10 | 20 | 74,17 | 1,4605 * |
| 60 | 20 | 20 | 77,98 * | 1,4608 * |
| 50 | 30 | 20 | 82,29 * | 1,4614 * |
| 40 | 40 | 20 | 86,61 * | 1,4619 * |
| 30 | 50 | 20 | 91,95 | 1,4591 |
| 60 | 10 | 30 | 67,06 | 1,4625 * |

* Índices compreendidos dentro do intervalo característico de óleo de oliva puro.

CONCLUSÃO

A cromatografia em fase gasosa na análise de ácidos graxos de óleos comestíveis mostrou ser um processo eficiente para detectar a falsificação de óleo de oliva. Através deste processo, é possível comprovar a adição de óleos de soja e/ou óleo de babaçu ao óleo de oliva,

mesmo quando os índices clássicos se situam dentro dos intervalos que caracterizam este óleo.

De todos os óleos de oliva analisados, nesse período, os enlatados em seus países de origem eram puros, enquanto que 42% dos enlatados no Brasil eram falsificados.

RIALA6/525

BADOLATO, E.S.G.; DURANTE, F.; ALMEIDA, M.E.W. & SILVEIRA, N.V.V. — Quality evaluation of olive oil. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 41(1):63-70, 1981.

ABSTRACT: There are some oil mixtures that, due to their fatty acid composition, can be added to olive oils. This addition cannot be detected through routine procedures because the chemical and physical values of the final product are within the characteristic pure olive oil ranges. Gas liquid chromatography was used to obtain the chromatographic features of fatty acids of olive, soybean and "babassu" (*Orbignya speciosa* L.) oils. Mixtures of two and/or three of these oils were prepared in the laboratory and were similarly assayed. The refractive index at 40°C and the iodine number were also determined. The presence of "babassu" and soybean oils was detected by the presence of caprylic, capric, lauric and myristic acids and the relative composition of other fatty acids. Such a fraud was verified even in olive oils considered pure by the iodine number and refractive index determination. From January 1979 to December 1980, 190 samples collected in the city of São Paulo were analysed; these analyses showed that the olive oils canned in the origin country were pure while 42% of the 155 samples locally canned were added of foreign oils.

DESCRIPTORS: olive-oil, fraud detection; olive oil, quality control by gas liquid chromatography, iodine number and refraction index.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. BRASIL. Leis, decretos, etc. — Resolução N.º 22/77. *Diário Oficial*, Brasília, 6 set. 1977. Seção 1, pt. 1, p. 11807. Estabelece padrão de identidade e qualidade para os óleos e gorduras comestíveis, destinados à alimentação humana.
3. GALANOS, D.S.; KAPOULAS, V.M. & VOUDOURIS, E.C. — Detection of adulteration of olive oil by argentation thin layer chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 45:825-9, 1968.
4. IVERSON, J.L.; EISNER, J. & FIRESTONE, D. — Fatty acid composition of olive oil by urea fractionation and gas-liquid chromatography. *J. Ass. off. agric. Chem.*, 48:1191-1202, 1965.
5. O'CONNOR, R.T. & HERB, S.F. — Specifications of fatty acid composition for identification of fats and oils by gas liquid chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47:186A, 195A, 197A, 1970.
6. SÃO PAULO. Instituto Adolfo Lutz — *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz*, v. 1: *Métodos químicos e físicos para análise de Alimentos*. 2a ed. São Paulo, Melhoramentos, 1976. p. 189-92.
7. SOARES, L.V. & AMAYA, D.R. — Adulteração de óleo de oliva no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 4.º, Rio de Janeiro, 1980. [Rio de Janeiro, Imprensa Universitária, 1980] p. 162. [Resumos de trabalhos]
8. VIDAL, P.A.; RICCIARDI, A.J. & FERREIRA, J.F. — Determinação da adição de óleo de soja a outros óleos vegetais comestíveis por cromatografia em fase gasosa. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 39(1): 67-77, 1979.

Recebido para publicação em 11 de março de 1981.