

2 ej.
12



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

“DETERMINACION POR CROMATOGRAFIA DE GASES DE LOS
NIVELES DE ACIDOS GRASOS EN LA LECHE EN POLVO
COMERCIAL”

T E S I S

Que para obtener el Título de
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

presenta

RAUL ANTONIO BENAVIDES GONZALEZ



Cd. Universitaria, México D. F., 1986



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

- I. INTRODUCCION
- II. GENERALIDADES
- III. MATERIALES Y METODOS
- IV. RESULTADOS
- V. ANALISIS DE RESULTADOS
- VI. CONCLUSIONES
- VII. BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Gran parte de la leche que se consume en nuestro país, procede del extranjero ya que la demanda interna es muy grande y la correspondiente producción nacional es insuficiente. Por otra parte el manejo y distribución de la leche es difícil, sobre todo si se trata de hacer llegar este alimento a zonas alejadas de los centros de producción surge entonces la necesidad de tener un producto más manejable.

El proceso de secado de leche, da origen a un producto que es de fácil manejo y tiene una vida de anaquel mayor, con menos problemas de tipo técnico y económico. La leche importada que llega a nuestro país es en su gran mayoría leche en polvo. Como dato se sabe que aproximadamente llegan a México 15,000 toneladas de este producto a CONASUPO (Comisión Nacional de Subsistencias Populares). Esta leche debe reunir ciertas características para su comercialización y consumo en el país, como son: Condiciones higiénicas adecuadas, buena solubilidad, a modo de obtener una buena disolución, debe estar exenta de partículas insolubles, sabor agradable y parámetros químicos adecuados.

La leche que se requiere para la alimentación infantil recibe también un tratamiento que la hace lo más parecida posible a la leche humana.

Uno de los parámetros que más se toman en cuenta para determinar la calidad de la leche, es la calidad y cantidad de la grasa. El valor nutricional de la leche en polvo depende en gran parte de la cantidad de grasa y de los sólidos no grasos, es - por esto que se fija un mínimo de ellos.

La grasa de leche imparte a ésta ciertas características sensoriales, interviene directamente en la fijación del precio, - nutrición y propiedades físicas.

Otro factor importante en el aspecto nutritivo de la leche son las vitaminas, en el caso de la vitamina A se hallan sus pre-- cursores como son: Los Carotenos isómeros α y β , una pequeña cantidad de vitamina A propiamente dicha Xantofila escualeno - y licopeno.

Se hallan también Tocoferoles que tienen analogías de estructura con los carotenos, el más parecido es el fitol componente - de la clorofila, el isomero α es la vitamina E (3).

En general la leche contiene la mayoría de las vitaminas; las liposolubles se encuentran interaccionando con la fase líquida y las hidrosolubles se localizan en el suero, la vaca tiene la capacidad de sintetizar las vitaminas hidrosolubles y la vitamina K a través de su flora intestinal (5).

Se hace sólo una somera mención de esto ya que el objetivo principal es evaluar la calidad de la leche en base a la cantidad y calidad de los ácidos grasos presentes en la leche. Sin embargo las vitaminas tienen importante papel en lo referente al aspecto nutritivo.

La grasa de la leche fluida de vaca se compone aproximadamente de 98% de triglicéridos y dentro de éstos como término medio el 67% corresponde a ácidos saturados y el 33% restante a ácidos insaturados. En la leche fluida existe una elevada proporción de ácidos volátiles, en especial de ácido butírico.

La pérdida de sabor en leche entera en polvo, asociado con la grasa se debe principalmente a: Rearreglamiento químico de ciertos ácidos grasos como resultado del calor y la humedad, independientemente del O_2 presente, la producción de compuestos carbonilos debido a la oxidación de la grasa y materiales afines.

Debido a lo anterior, la calidad de la grasa en leche en polvo puede verse afectada y no tener las características adecuadas para ser lo más parecida a la leche fluida de vaca y leche fluida materna, respectivamente.

En la deshidratación de la leche, sus componentes sufren alteraciones en mayor o menor grado, que tienen notable influencia

en el producto final y pueden surgir problemas como : aglomeración de partículas de polvo de leche acompañadas de humedad en la superficie, aglutinación y pobre solubilidad al rehidratar. Todo esto, afecta las características del producto como el sabor, humectabilidad y dispersabilidad entre otras.

La interacción grasa-sabor es de particular importancia ya que durante el proceso, la grasa puede sufrir oxidación y producir sabor a cocido en la leche reconstituida.

Se sabe que dentro del proceso de reconstitución y reenvasado de la leche, algunas veces se adiciona grasa de origen vegetal en proporciones variadas, a menos que se indique en su etiqueta esto es acto no ilegal pero si repercute en la calidad intrínseca, aspecto nutritivo y sensorial.

El presente trabajo, tratará de verificar la calidad de la grasa presente en la leche en polvo comercial, en base al tipo de ácidos grasos que presenta cada marca comercial y al mismo tiempo se tratará de detectar alteraciones de la grasa con aceites vegetales como aceites de coco, girasol, algodón, soya, ajonjolí, etc.

Esto es posible ya que la cantidad de ácidos grasos insaturados es mayor en los aceites vegetales.

Se escogió el procedimiento de cromatografía de gases, ya que presenta mayor confiabilidad en la identificación y cuantificación de ácidos grasos que otros análisis que sólo determinan algunos parámetros que se relacionan directamente con el contenido de ácidos grasos pero que no se especifican cuáles son éstos y tampoco los cuantifican.

GENERALIDADES

GENERALIDADES

a) TEORIA SOBRE LA CROMATOGRAFIA.

La cromatografía se puede definir como la técnica de separación de una mezcla de solutos, basándose esta separación en la diferente velocidad con que se mueve cada uno de los solutos a través de un medio poroso, arrastrados por un disolvente en movimiento.

Esta separación tiene que ver con la diferente afinidad de adsorción de los solutos hacia el medio poroso y está basada en un proceso de reparto múltiple o uno contínuo de adsorción-desorción.

Durante el paso por un sistema cromatográfico, se multiplican muchas veces las pequeñas diferencias del coeficiente de reparto o en la adsorción-desorción de cada uno de los componentes de una mezcla. Cuanto mayor sea este factor de multiplicación mayor es la facilidad con que se separan los componentes y mejor el poder de resolución. (2).

Los mecanismos de separación que intervienen en la cromatografía son: partición, intercambio iónico y exclusión molecular. (6).

CROMATOGRAFIA DE PARTICION.- El proceso responsable de la retención (es decir de las diferentes velocidades de desplazamiento), es la distribución de los solutos que forman la mezcla --- entre una fase estacionaria líquida soportada sobre un sólido y la fase móvil o eluyente del sistema.

Cuando la fase móvil es un líquido, se le denomina cromatografía líquido-líquido (CLL); si la fase móvil es un gas se le denomina cromatografía gas-líquido (CGL).

En el caso de que la CLL se efectúe normalmente, la fase estacionaria es la más polar de los dos líquidos; y la fase móvil es un solvente menos polar inmiscible con la fase estacionaria.

Muy a menudo la fase estacionaria es agua o una solución acuosa y la fase móvil es un solvente orgánico. Cuando la fase estacionaria es un solvente no polar u la fase móvil es polar, - la técnica se conoce como cromatografía líquida de fase invertida.

En CGL existe una gran variedad de fases estacionarias, sobre las cuales se puede llevar a cabo la separación de los componentes de una mezcla, para lo cual se elige: una fase estacionaria cuya estructura sea análoga a la de los componentes a -- separar (16).

Para facilitar el reparto, se crea una película muy fina en la fase estacionaria líquida, la cual deberá poseer baja volatilidad sobre el soporte sólido, aumentando así la superficie interfacial entre gas y líquido. El soporte deberá poseer una gran superficie específica; además, su tamaño de partícula debe ser uniforme para obtener una mejor separación.

CROMATOGRAFIA DE ADSORCION.- La separación está basada en las diferencias de comportamiento, adsorción-desorción, de sustancias contenidas en la fase móvil sobre un sólido estacionario (adsorbente), y pueden ser sistemas líquido-líquido y gas-sólido.

En el fenómeno de adsorción influyen tres variables: adsorbente, eluyente y soluto. La polaridad de estas tres variables es importante, ya que influye en el comportamiento de una sustancia en disolución y en el poder adsorbente de la fase estacionaria. A mayor polaridad del soluto aumenta la adsorción, por lo cual sólo se separan sustancias de media o baja polaridad.

Generalmente se elige la polaridad del eluyente análoga a la de la muestra y en la mayoría de los casos adsorbentes activos para sustancias no polares, y deben ser adsorbentes menos activos para sustancias más polares.

El poder de un adsorbente disminuye al aumentar la cantidad de muestra, ya que se ocupan primero los centros más activos y por lo tanto, los mejores resultados se obtienen cuanto mayor es la relación adsorbente-muestra.

La cromatografía líquido-sólido y la cromatografía gas-sólido, son dos tipos de cromatografía de adsorción.

Cromatografía líquido-sólido.- La fase estacionaria suele ser gel sílice, alumina, carbón activado o polvo poliamida, se puede realizar en capa fina o en columna.

Cromatografía gas-sólido.- Los adsorbentes más usados son alumina, gel de sílice, carbón activado o mallas moleculares. Se realiza en columna. El material empleado como adsorbente debe ser químicamente inerte.

CROMATOGRAFIA DE EXCLUSION MOLECULAR.- Las sustancias inorgánicas como las orgánicas poseen estructura reticular de dimensiones moleculares, el tamaño de "poro" efectivo del retículo depende del cristal o estructura molecular de la sustancia. Estos materiales tienen la propiedad de permitir la entrada en el retículo de iones y moléculas más pequeñas que el tamaño de poro.

Se ha dado a estos filtros selectivos el término descriptivo

de tamiz molecular. La separación por tamiz molecular es una forma de cromatografía, en que las afinidades relativas de las sustancias que se desplazan se basan en las diferencias de tamaño molecular. Este tipo de cromatografía se realiza principalmente en capa fina o en columna. En este proceso se emplean geles (materiales polímeros) no iónicos de partícula uniforme y son porosos, como fase estacionaria, pueden ser de dos tipos:

1) Geles hidrofílicos.- Preparados por entrecruzamiento con dextran o poliacrilamida, se utilizan con solventes acuosos y se emplean en la cromatografía de filtración sobre gel.

2) Geles hidrofóbicos.- Usados con disolventes orgánicos, se emplean en la cromatografía de penetración en gel.

Estos métodos son similares a la cromatografía de partición.

CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IONICO.- Algunas sustancias son capaces de ceder sus iones a una solución mediante cambio con los iones de aquella, tales sustancias se llaman cambiadores de iones.

Para fines analíticos, se utilizan cambiadores de iones orgánicos sintéticos denominados resinas de cambio iónico. Estas sustancias son polímeros muy insolubles, con grupos funcionales capaces de ionizarse. En el mercado se presentan en forma de

cuentas o granulos.

Pueden distinguirse dos tipos generales de resinas de cambio iónico:

1.- Cambiadores catiónicos.- Que poseen cationes cambiables y forman la porción aniónica de la molécula constitutiva de la resina, y son por consiguiente inmóviles.

2.- Cambiadores aniónicos.- Pueden cambiar iones con la solución.

Un concepto muy importante para el análisis de una sustancia por cromatografía es el Rf. (referencia frontal). El comportamiento migratorio de una sustancia se describe en función de la relación de frente, es decir, el cociente que resulte de dividir la distancia recorrida por el soluto entre la recorrida por el eluyente.

$$Rf = \frac{\text{Distancia recorrida por la sustancia}}{\text{Distancia recorrida por el eluyente.}}$$

La distancia de migración del soluto se mide desde el punto de origen hasta el punto medio de la mancha, tomándose dicho punto constante. Las condiciones experimentales influyen mucho en el valor del Rf.

CROMATOGRAFIA DE GASES

En cromatografía de gases la fase móvil es un gas y la estacionaria puede ser un líquido o un sólido. La cromatografía de gases se realiza siempre en columna.

Cuando la fase estacionaria es un líquido, se le llama cromatografía gas-líquido (CGL); y el mecanismo de separación es por partición. Cuando la fase estacionaria es un sólido se le llama cromatografía gas-sólido (CGS) y el mecanismo de separación es por adsorción (9).

La cromatografía de gases es una técnica para separar sustancias volátiles por medio del paso de una corriente de gas inerte sobre la fase estacionaria, así los componentes a separar son llevados a través de la columna por el gas inerte, que también se le llama gas portador.

En estas condiciones la muestra se reparte entre el gas portador y el solvente no volátil, o sea la fase estacionaria. El solvente no volátil selectivamente retiene los componentes de la muestra de acuerdo a su coeficiente de distribución hasta que éstos formen bandas separadas en el gas portador, las cuales salen de la columna en la corriente del gas y se registran como función de tiempo por el detector; la inscripción así obtenida se le llama cromatogramas (6 y 9).

En condiciones establecidas para cada proceso analítico, la determinación cuantitativa se lleva a cabo sobre el cromatograma obtenido, calculando el área bajo la curva de los picos obtenidos ya que para aspectos cuantitativos, el área bajo la curva del pico es directamente proporcional a la concentración de moléculas que están proporcionando ese pico. (10).

Las técnicas empleadas para la cuantificación de los componentes son numerosas, pudiendo clasificarse en manuales y automáticas.

Las primeras comprenden a las evaluaciones por altura del pico, triangulación, planimetría, así como corte y pesada del triángulo obtenido.

Dentro de los métodos automáticos se encuentra el integrador de disco, el integrador electrónico, las computadoras y sistema de resultados de computación e impresión de resultados. (15).

INSTRUMENTACION

Las partes de un cromatógrafo de gases básicamente son las siguientes: Fig. # 1.

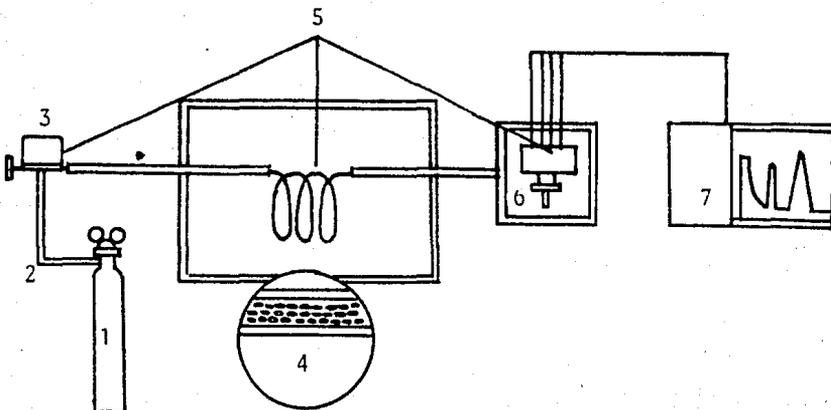
- 1.- Depósito de gas portador
- 2.- Medidor de flujo
- 3.- Entrada de la muestra

- 4.- Columna
- 5.- Horno
- 6.- Detector
- 7.- Registrador.

Depósito de gas portador.- Es el suministro del gas portador un tanque a alta presión, con los reguladores de presión y el flujo necesarios. El regulador asegura una presión uniforme a la entrada de la columna y a esto se debe que haya un flujo constante de gas, los gases que comunmente se utilizan son hidrógeno, helio o nitrógeno. Estos gases deben reunir ciertas características como son:

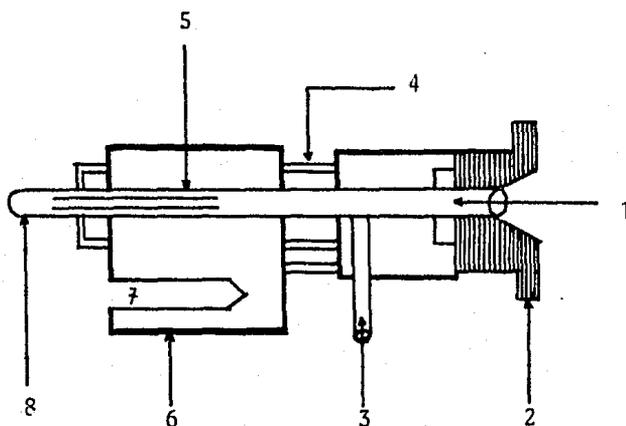
- a) Deben ser inertes para evitar interacción con la muestra o con el solvente.
- b) Debe ser capaz de minimizar la difusión gaseosa.
- c) Puro y de fácil disposición.
- d) Idóneo para ser usado en el detector, además de barato.

Figura # 1. Partes básicas de un cromatógrafo de gases.



La eficiencia de la columna depende de la correcta selección de la velocidad de flujo del gas acarreador. El flujo óptimo puede ser fácilmente determinado en forma experimental, elaborando una gráfica de altura equivalente de platos teóricos (HETP) vs. velocidad lineal del gas. La mayor eficiencia es con el mínimo valor de HETP. (11, 15).

Figura # 2. Sección transversal de un inyector de muestras.



- | | |
|----------------------------|---------------------------------------|
| 1) Separador | 5) Zona de vaporización de la muestra |
| 2) Tapa del separador | 6) Bloque calentado |
| 3) Entrada de gas portador | 7) Cavidad de calentamiento |
| 4) Sostén | 8) Columna |

Sistema de inyección de la muestra.- La muestra debe ser introducida instantáneamente en forma de vapor y en el volúmen más pequeño sin descomponerla ni fraccionarla. Las condiciones de equilibrio de la columna no se deben alterar. Para esto se utiliza una microjeringa si la muestra es líquida, se inyecta a través de un diafragma de hule autosellante en un bloque metálico que se calienta con un calentador de resistencia controlada, en el bloque la muestra se vaporiza en forma de un "tapón" y se transporta a la columna por medio de una corriente de gas portador. La temperatura de la zona de inyección debe ser superior a los puntos de ebullición de todos los componentes, si se trata de muestras gaseosas se inyectan con jeringa hermética o con valvulas separadoras (11).

Para introducir sólidos y líquidos viscosos se introduce la muestra en una ampolleta de paredes firmes que se rompen en el interior de la corriente del gas portador. Otra solución consiste en disolver la muestra en un disolvente apropiado o introducirla en la columna en forma análoga a los líquidos normales. (9).

La Columna.- Está formada por un tubo, que puede ser de diferentes materiales (cobre, aluminio, acero inoxidable, vidrio, etc.), dentro del cual se dispone la fase estacionaria.

La columna puede estar rellena de un sólido en cuyo caso se habla de CGS. Si encontramos en la fase estacionaria un líquido

que se encuentra dispuesto sobre un sólido que le sirve de soporte se tratará de CGL., y en ambos casos se utilizan columnas de relleno. Existen también las columnas de tubo abierto, son columnas capilares donde el soporte o sólido portador es la propia pared en su cara interna, ya que no están rellenas por ningún material. (9).

Rellenos sólidos.- Como se ha visto el sólido puede hacer las veces de fase estacionaria o simplemente de soporte de la misma en caso de ser líquida. Si el relleno sólido actúa como fase estacionaria debe ser activo y tener una gran superficie de contacto para favorecer la interacción gas-sólido. Este valor va de 50 a 100 m²/g de superficie específica. Como rellenos activos se utilizan diversas sustancias entre las que están: carbón activado, gel de sílice, alumina activada, etc....

Si el sólido actúa como soporte debe ser inerte y su superficie específica debe ser menor del orden de décimas o unidades de m²/g.

Los sólidos inactivos que se utilizan como soporte suelen ser sólidos inertes como bolitas finas de vidrio, resinas plásticas grafito o metal hasta diferentes clases de sustancias silicadas entre las cuales se encuentra la tierra de diamontes. (4).

Fase estacionaria.- La correcta selección de la fase estacionaria líquida es el parámetro más importante en CGL. Idealmente el solvente debe reunir las siguientes características:

- 1.- Las muestras deben exhibir diferentes coeficientes de distribución en el solvente.
- 2.- Las muestras deben tener buena solubilidad en el solvente.
- 3.- Debe tener el solvente una insignificante presión de vapor a la temperatura de operación.

Aparte de cumplir con las condiciones generales antes citadas para seleccionar un líquido como fase estacionaria; se deben tener en cuenta las interacciones componente-fase estacionaria que tienen lugar en la columna, estas interacciones se consideran al contar con un líquido y componente dados sean de carácter polar o no polar. (11).

Temperatura.- El cromatógrafo debe tener un regulador de temperatura para el sistema de inyección de la muestra, otro para el control de temperatura de la columna y otro para controlar la temperatura del detector ya que estas partes tienen diferentes funciones.

En el inyector la temperatura debe ser tal, que al inyectar la muestra ésta se vaporice inmediatamente. La temperatura en este punto debe ser superior a los puntos de ebullición de todos los componentes.

En la columna la temperatura debe ser la adecuada para obtener una buena separación y que el análisis termine en un tiempo razonal. La temperatura puede operarse de dos maneras: permanecer constante durante todo el tiempo que dura el análisis o utilizar un sistema de temperatura programada.

La reducción de la temperatura aumenta la solubilidad y selectividad, el límite mínimo de temperatura está determinado para el punto de fusión o la viscosidad de la fase líquida. A medida que la viscosidad aumenta, la solubilidad absoluta disminuye y la transferencia de masa entre la fase gaseosa y líquida se vuelve muy lenta lo que reduce la separación. (9). El límite superior de temperatura para la estabilidad y volatilidad de la fase líquida constituye una de las limitaciones.

Cuando se trata de analizar sustancias que tienen componentes con una gama muy amplia de temperaturas de ebullición y de tiempos de retención es preferible emplear la programación de temperatura; comenzando a baja temperatura e incrementándola paulatatinamente, el programa de temperatura se establece previamente de acuerdo con los tiempos de retención o se sabe por análisis previo en la mezcla a analizar. (11).

Detectores.- El papel del detector es el de indicar los momentos de emersión de los componentes y de proporcionar indicación cuantitativa de los mismos. La acción del detector se traduce

en una señal de tipo eléctrico que posteriormente se amplifica e interpreta mediante un registrador gráfico o un integrador, que pondrá de manifiesto los aspectos cualitativos y cuantitativos de dicha señal. (15).

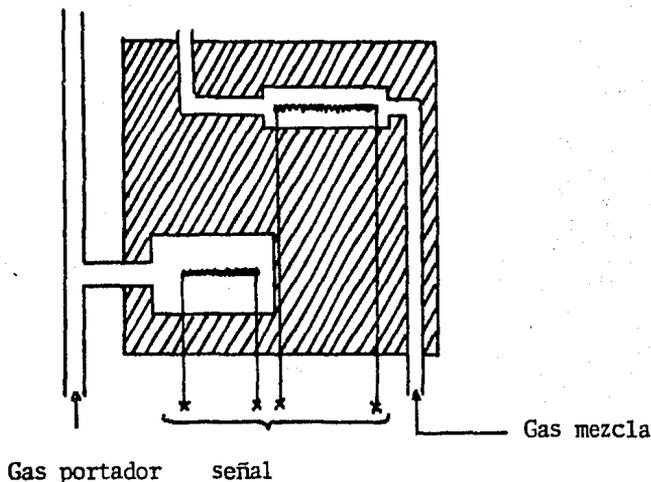
Descripción de detectores.- Se reúnen en cuatro grupos que son los siguientes:

- | | |
|------------------------------|--------------------------------------|
| 1) De conductividad térmica | 3) Detectores por densidad de gases. |
| 2) Detectores por ionización | 4) Otros detectores. |

Conductividad térmica.- Conocidos también como catarómetros son del tipo comparativo, ya que proporcionan una señal eléctrica por comparación entre las conductividades térmicas del gas portador puro y el gas portador llevando cada componente separado por la columna cromatográfica.

Para realizar la medida de dichas conductividades se disponen en celdas separadas, dos elementos calentados eléctricamente y cuya resistencia es función de su temperatura. El gas al pasar en contacto con los elementos antedichos, provoca el enfriamiento de los mismos, de acuerdo con el valor de la conductividad térmica del propio gas. Los elementos sensibles son filamentos de platino o de otro metal adecuado. (9). En la figura # 3 se ilustra un detector de este tipo.

Figura # 3 Detector de conductividad térmica.

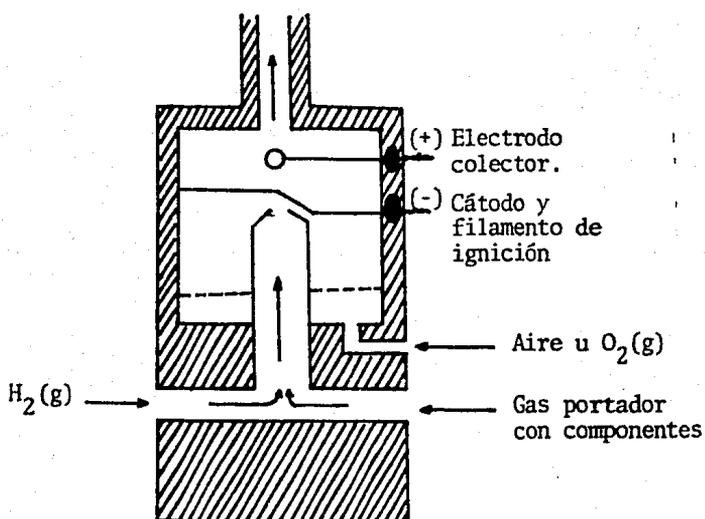


Detectores de ionización. El detector de ionización de flama tiene una alta sensibilidad, amplio intervalo y gran confiabilidad. Consiste de una pequeña flama de hidrógeno quemándose en un exceso de aire y rodeada por un campo electrostático. En la figura # 4 se puede ver un detector de este tipo.

El efluente de la columna entra a la base del quemador a través de un filtro millipore y se mezcla con el hidrógeno. Los compuestos orgánicos que salen de la columna se queman durante la combustión formando fragmentos iónicos y electrones libres; éstos se colectan produciendo una corriente eléctrica proporcional a la velocidad de entrada de la muestra de la flama. Existen muchos tipos de diseños algunos modelos añaden gas de

reposición al efluente de la columna, para aumentar la velocidad del gas y arrastrar el efluente de la columna a través del volúmen muerto ente la salida de la misma y la entrada del detector lo cual reduce al mínimo la dispersión de las bandas. El detector de ionización de flama sólo responde a átomos de carbono oxidables y la respuesta es proporcional al número de átomos de carbono en el componente de la muestra.

Figura # 4. Detector de ionización de flama.



No se produce respuesta con átomos de carbono completamente oxidados, tales como grupos carbonilo o carboxilo y análogos

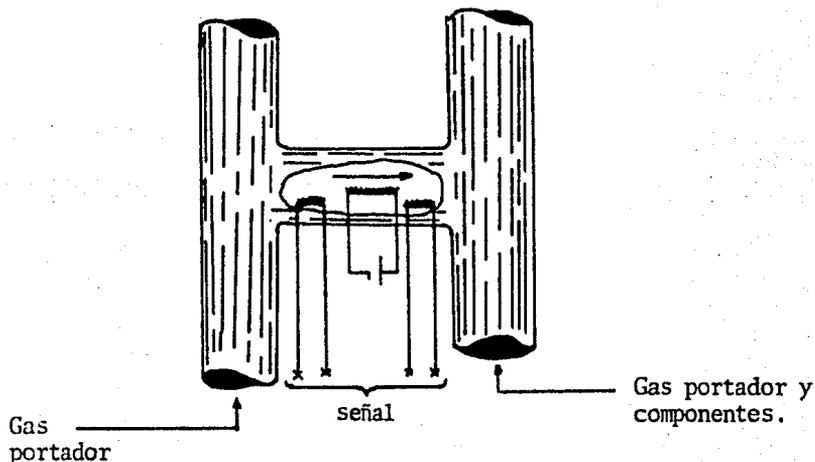
tio, la respuesta disminuye al aumentar la sustitución con halógenos aminorados y grupos oxhidrilo. Este detector no responde a compuestos inorgánicos excepto a los fácilmente ionizables. La detección es de unos 20 pg. de peso de la muestra, el intervalo lineal es de 10^7 . Este detector no requiere de un control de temperaturas preciso, lo cual es una ventaja en las aplicaciones con temperaturas programadas. (9,11).

Detector por densidad de gases. El fundamento de estos detectores está en la diferencia que hay en la densidad de los gases lo que da lugar a una corriente gaseosa. Entre los dos tubos por los que circulan éstos, a través del tubo transversal que los une.

El caudal del gas que circula por el tubo se mide por procedimiento térmico, disponiendo una resistencia de calefacción situada entre dos cabezas termosensibles. Por uno de los tubos principales se hace circular el gas portador puro con lo cual actúa como elemento de referencia, y por el otro el gas portador con componente o sin él en un momento dado. Actuando como elemento de medida en la comparación que se realiza en el tubo de interconexión. Por efecto de la resistencia de calefacción, en el caso de que haya corriente gaseosa en el tubo de interconexión, el gas resulta calentado, por la cual las cabezas termosensibles detectan una diferencia de temperatura, que convierten en una señal eléctrica comparativa.

En la Figura # 5 se observa un detector de este tipo (9).

Figura # 5. Detector por densidad de gases.



Registrador de la señal. Es un aparato de medida eléctrica que transforma la señal en el desplazamiento de una plumilla que graba sobre una banda de papel, tal desplazamiento es transversal es decir, perpendicular a la dirección de avance de la banda de papel y su magnitud depende de la intensidad de la señal que lo origina.

La banda de papel avanza longitudinalmente por la acción de un mecanismo de relojería, pudiendo variar la velocidad de avance.

La dirección longitudinal del registro es un eje de tiempos y el conjunto de ambas, el cromatograma, que es una representación gráfica de la intensidad de la señal frente al tiempo (9).

Interpretación del cromatograma. Existen dos tipos de cromatogramas dependiendo del tipo de detector que se use: si se usa un detector de tipo acumulativo se obtiene un cromatograma de escalones. Cuando el cromatograma es de tipo instantáneo, que son los que actualmente tienen mayor uso se obtienen un cromatograma de picos. En este tipo de cromatogramas existen varios parámetros a considerar.

El pico de aire. Corresponde a la detección de una cantidad muy pequeña de aire que entra a la columna cuando se introduce la muestra en el cromatógrafo. Se toma en muchas ocasiones como origen de tiempos de retención corregidos.

La línea base. Es la parte del registro que corresponde al gas portador puro.

Altura del pico. Es la distancia entre la cima del pico y la prolongación de la línea base. Si el pico es de vértice redondeado se trazan rectas tangentes a los puntos de inflexión de las laderas, el punto de corte de las dos líneas trazadas determina la altura del pico.

Anchura del pico. Es la longitud del tramo de la prolongación de la línea base, comprendida entre las intersecciones con la misma de las laderas del pico o en su caso, de las líneas tangentes antes mencionadas.

Anchura del pico en la semialtura. Es la distancia paralela a la línea base, entre las dos laderas del pico, tomada a la mitad de la altura total del pico.

Area del pico. Es la comprendida entre el pico y la prolongación de la línea base.

Determinación del área del pico. Las formas de realizar la integración o evaluación cuantitativa entre otras son: El método de triangulación de Congal-Bosch. (15). Consiste en prolongar los segmentos aproximadamente rectos de los puntos de inflexión del pico de elución. Estas dos líneas junto con la línea base, constituyen un triángulo cuya área se obtiene con la mitad del producto de la base por la altura real del pico. En esta forma se obtiene un área que equivale aproximadamente al 97 % del área total del pico. La desviación suele ser de 4 %. También se puede obtener el área como la mitad del producto de la altura del pico por la anchura a la mitad de la altura.

Corte y pesada. El área se determina recortando el pico

cromatográfico y pesando el papel en una balanza analítica. La exactitud del método depende del cuidado con que se corte y de la constancia del espesor, además de la humedad del papel.

Existen también integradores automáticos que son de dos tipos, el integrador digital que es un sistema totalmente electrónico y el integrador de bola y disco que es un dispositivo mecánico automático.

TERMINOS BASICOS EN CROMATOGRAFIA DE GASES.

En la Figura # 6, se muestra un esquema que ilustra el significado de los siguientes términos:

- INY. Punto de introducción de la muestra.
- Aire. Componente de referencia.
- T_r . Tiempo de retención absoluto.
- T_m . Tiempo muerto.
- T_r . Tiempo de retención corregido.
- h. Altura del pico.
- W_h . Ancho de la base a la mitad de la altura.
- W_b . Ancho de la base
- L. Longitud de la columna (cm).
- N. Número de platos o placas teóricas.

$$N = \frac{16 (Tr)^2}{(Wb)^2} = 5.54 \frac{(Tr)^2}{(Wh)^2}$$

HETP. Altura equivalente del plato teórico:

$$HETP = \frac{L}{N}$$

U. Velocidad lineal promedio del gas (ml/min).

$$U = \frac{L}{T_m}$$

ξ. Retención relativa de dos picos adyacentes:

$$\xi = \frac{Tf_2}{Tr_1} = \frac{K_2}{K_1} \text{ Donde } Tf_2 \text{ es mayor que } Tf_1$$

R. Resolución entre dos picos adyacentes (óptima = 1.5)

$$R = \frac{2d}{Wb_1 + Wb_2} \text{ Donde } d = \text{distancia entre los picos.}$$

K. Relación de partición

$$K = \frac{Tf}{T_m}$$

Ecuación de Purnell. (se utiliza si se quiere aumentar R)

$$N \text{ req.} = \frac{L \text{ req.}}{HETP} = 16 R^2 \frac{(\xi)^2}{(\xi - 1)^2} \times \frac{(K_2 + 1)^2}{K^2}$$

Tf(c). Tiempo de retención calculado.

Tiempo de retención calculado.

$$T_f(c) = 16R^2 \frac{(\xi)^2}{(\xi - 1)^2} \frac{(K_2 + 1)^3}{K_2^2} \frac{HETP}{U}$$

En la Figura No. 6, se ilustran los anteriores términos.

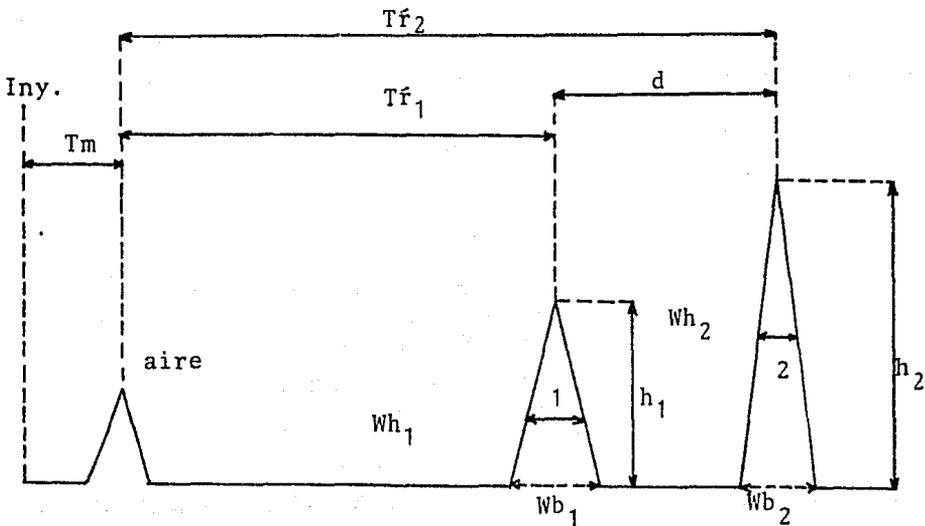


Figura. #6. Términos básicos utilizados en cromatografía de gases.

COMPOSICION DE LA LECHE

La leche es una mezcla en estado de equilibrio. Es una mezcla de sustancias definidas: Lactosa, gliceridos de ácidos grasos, Caseína, albumina, sales, etc. Desde el punto de vista físico coexisten varios estados, emulsión, suspensión y solución.

La leche abandonada a la temperatura ambiente se separa progresivamente en tres partes:

a) La crema; Capa de glóbulos grasos reunidos por efecto de la gravedad.

b) La cuajada es caseína coagulada como consecuencia de la acción microbiana.

c) El suero que contiene los productos solubles que se separan de la cuajada y se retraen más o menos rápidamente, según la naturaleza de la microflora presente. De esta concepción de la leche, considerada como mezcla, se derivan importantes consecuencias.

1. Las proporciones de los componentes de la mezcla pueden variar ampliamente.
2. Cada uno de estos componentes puede aislarse de la mezcla

sin modificación.

3. Existen entre los componentes de la leche una interdependencia más o menos estrecha, como caseína y fosfato de cal, agua ligada a las proteínas, colesterol y lecitina, etc.
4. Las modificaciones experimentadas por uno de ellos pueden influir sobre el estado del otro. Existe por tanto un estado de equilibrio que puede romperse por acciones diversas. en el cuadro # 1 se da la composición media de la leche de vaca en sus principales elementos y propiedades físicas más importantes.

Es común reducir la leche a sus cuatro componentes más importantes como son: Lactosa, grasa, proteínas y sales, despreciando las sustancias presentes en pequeñas cantidades, sin embargo, esta simplificación no se debe aceptar más que para un análisis ponderal o para el calculo del valor energético de la leche.

Ya que en determinadas circunstancias tiene una importancia preponderante, tal es el caso de los fosfolípidos, carotenoides, esteroides, tocoferoles, flavinas, vitaminas hidrosolubles, enzimas y nucleotidos. (3)

La materia grasa es el componente de la leche que varía en mayor proporción, diversos factores influyen sobre el porcentaje graso como son los factores de variación entre los que se cuentan:

fisiológicos, alimenticios, climáticos, etc.

Factores genéticos como: variaciones raciales e individuales herencia y efecto de selección.

Factores zootécnicos diversos: especialmente la forma de ordeño.

Durante mucho tiempo la grasa ha sido el componente de la leche determinado sistemáticamente con objeto de estimar el valor del producto y las aptitudes del ganado lechero, sin embargo esta simplificación es excesiva, puesto que la relación entre el porcentaje de materia grasa y el de otros elementos no es estrecha, sobre todo en lo que se refiere a materias nitrogenadas.

La materia grasa se altera más lentamente que la lactosa; sus modificaciones no provocan grandes cambios en la estructura fisicoquímica de la leche pero son importantes por ser causa de aparición de sabores desagradables. (3)

Se encuentran en la leche escasas cantidades de enzimas pero estas enzimas tienen actividad como catalizadores bioquímicos ya que provocan importantes modificaciones a muy baja concentración, esta actividad depende directamente del pH y la temperatura, por encima de 70°C. se destruyen las enzimas las más conocidas son: (3).

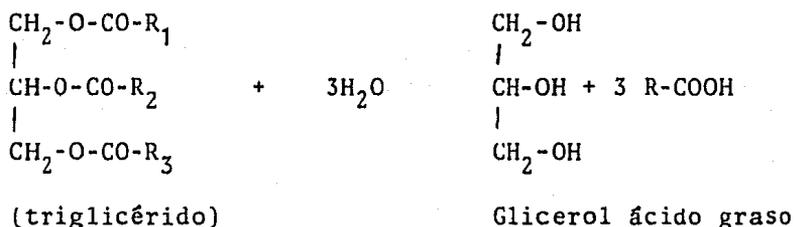
- Lactoperoxidasa, 2% del total proteico aproximadamente,
- Reductasa aldehídica. Xantina oxidasa se destruye a 80° por 10 seg.
- Catalasa
- Lipasas
- Fosfatasas-alcalina y ácida
- Proteasas
- Amilasas
- Lisozima.

Cuadro # 1, La leche de vaca
Composición típica y propiedades físicas

	Composición g/l	Estado físico de los componentes
Agua	905	Libre (disolvente)
Glucidos: Lactosa.....	49	Solución
<u>Lípidos</u>	35	Emulsión de globulos
Materia grasa propiamente dicha.	34	
Lecitina (fosfolípidos).....	0.5	
Parte insaponificable.....	0.5	
<u>Protidos</u>	34	Suspensión micelar de fosfocaseinato de cal.
Caseina.....	27	
Protidos solubles (albuminas y globulinas).....	5.5	Solución coloidal
Sustancias nitrogenadas no pro- teicas.....	1.5	Solución verdadera
<u>Sales</u>	9.0	
Acido cítrico.....	3.0	
Del ácido fosfórico.....	3.6	
Cloruro de sodio.....	1.7	
Componentes diversos.....		
Como vitaminas, enzimas, etc....	trazas	
Extracto seco total.....	127	
Extracto seco desengrasado.....	92	
Propiedades físicas:		
Densidad de la leche completa...	1.032	
Densidad de la leche descremada.	1.036	
Densidad de la materia grasa....	0.940	
Calorías/litro.....	700.	
pH	6.6 a 6.8	
Indice de refracción.....	1.35	
Calor específico.....	0.93	
Viscosidad relativa.....	1.6 a 2.15	
Punto de congelación.....	-0.55°C	

COMPOSICION DE LOS TRIGLICERIDOS

Son estéres del glicerol y de ácidos grasos alifáticos, Los radicales ácidos R. pueden ser idénticos o diferentes (glicéridos mixtos). Con fijación de tres moléculas de agua:



La hidrólisis puede realizarse de tres diferentes maneras, entre las que podemos señalar:

La acción diastásica de las lipasas que intervienen especialmente en el enranciamiento.

Los medios químicos, como la acción de los alcalis; en este caso la reacción es de saponificación.

La naturaleza de los ácidos grasos, R y sus proporciones respectivas, diferencian los diversos cuerpos grasos y determinan sus propiedades. La materia grasa de la leche presenta tres características distintivas:

- 1.- Gran variedad de ácidos grasos.
- 2.- Proporción de ácidos grasos saturados igual a 2/3 y de ácidos insaturados 1/3, como término medio.

3.- Elevada proporción de ácidos volátiles en especial de Butírico en la leche de los rumiantes.

En el Cuadro # 2 se presentan los principales ácidos grasos de la leche de vaca clasificados según su estructura química, diferenciándose los saturados de los no saturados, existe predominio de un ácido en cada uno de los dos tipos, el palmítico saturado en C₁₆ y el Oleico en C₁₈, cada uno en un porcentaje próximo al 30%.

Composición ajustada de la grasa de la leche de vaca

Acido	Butanoico	Trazas
Acido	Laurico	2.54
Acido	Miristico	9.11
Acido	Palmitico	26.26
Acido	Estearico	18.37
Acido	Oleico	39.51
Acido	Linoleico	2.40
Acido	Linolenico	1.78

Estos son los ácidos grasos analizados.

CUADRO # 2

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE GRASAS AUTENTICAS DE LECHE DE VACA

A continuación se dan valores promedio de muestras representativas de grasas de leche de procedencia confiable, obteniéndose la siguiente tabla de resultados: (14)

Esteres Metilicos correspondientes a los ácidos grasos.	Grasas de leche de vaca % en peso.			Grasa de leche de cabra.
	A	B	C	
1.- Butanoico (C ₄)	trazas	0.102	0.34	
2.- Caproico (C ₆)	"	trazas	0.628	0.36
3.- Caprílico (C ₈)	0.23	0.622	2.11	1.67
4.- Cáprico (C ₈)	1.60	1.925	5.8	6.83
5.- Undecanoico (C ₁₁)	0.19	0.17	0.76	0.24
6.- Láurico (C ₁₂)	2.28	2.8	6.14	3.20
7.- Lauroleico (C _{12:1})	0.11	0.101	0.40	0.28
8.- " (C ₁₃)	0.15	0.106	0.18	0.39
9.- Mirístico (C ₁₄)	8.16	9.722	14.43	9.27
10.- Miristoleico Cis (C _{14:1})	0.17	0.181	1.68	0.33
11.- Miristoleico Trans (C _{14:1})	0.86	0.916	1.59	
12.- " (C ₁₅)	2.17	1.51	0.35	1.30
13.- Miristolénico (C _{14:2})	0.51	0.483	Trazas	0.45
14.- Palmítico (C ₁₆)	23.54	26.76	30.425	25.74
15.- Palmitoleico Cis (C _{16:1})	0.17	0.181	Trazas	2.34
16.- Palmitoleicotrans (C _{16:1})	3.12	2.21	2.486	
17.- Margárico (C ₁₇)	0.84	0.93	1.07	1.16
18.- Palmitolénico (C _{16:2})	0.17	0.44	0.29	0.70
19.- Estéarico (C ₁₈)	16.47	16.76	9.03	14.16
20.- Oleico Cis (C _{18:1})	35.30	29.56	19.06	26.49
21.- Oleico trans (C _{18:1})	0.12	0.282	0.113	
22.- Linoleico (C _{18:2})	2.16	1.77	1.96	1.85
23.- Aráquico (C ₂₀)	0.08	Trazas	0.113	
24.- Linolénico (C _{18:3})	1.60	1.73	1.07	

ACIDOS GRASOS SATURADOS

Casi todos los ácidos grasos saturados tienen un máximo par de átomos de carbono y se considera su punto de partida el ácido acético (C_2). Los de número impar se originan en el ácido propionico (C_3), estos últimos se encuentran en escasa proporción por lo que influyen poco en las siguientes propiedades:

Los ácidos grasos se clasifican por sus pesos moleculares en orden creciente (Cuadro # 2). Los cinco primeros son volátiles, el ácido laúrico se encuentra repartido entre este grupo y el de los ácidos fijos.

Los dos primeros ácidos grasos volátiles son solubles en agua (el ácido caprílico muy poco), no representan más que un 5% del conjunto, sin embargo, constituyen la parte más característica de la leche de los rumiantes. (3)

Los ácidos caprílico y capríco, con parte del laúrico son la fracción de ácidos grasos insolubles en agua; se expresan en por ciento, o por el índice de Polenske.

Los ácidos saturados pueden desaturarse o deshidrogenarse bajo la acción de bacterias y mohos, con aparición de dobles enlaces.

ACIDOS GRASOS INSATURADOS

Se encuentran en gran variedad en la leche y presentan de uno a seis dobles enlaces, pero tan sólo uno se presenta en importante proporción. El C_{18} , o ácido Oleico que constituye las tres cuartas partes de los ácidos de esta categoría.

La proporción de ácidos insaturados varía con la alimentación; son los lípidos vegetales los que constituyen la fuente de los ácidos con C_{10} o menos, la grasa de la hierba está formada aproximadamente por el 60% del ácido Linolénico (trieno) que, en el rumen se hidrogena en gran parte para formar un dieno y un monoeno, produciéndose el ácido Oleico que tiene forma cis, se produce también en menor proporción el derivado trans o ácido vacénico que tiene propiedades muy diferentes pues es sólido, en tanto que los derivados cis son todos líquidos, el tetraeno - ácido araquidónico, no existe en los alimentos de la vaca y precede al ácido linoléico por transformación en el organismo animal. Con respecto al período de lactación y la edad de la vaca se ha visto que existe una relación, ya que a medida que uno y otro avanzan, se eleva la insaturación de la grasa, parecen existir diferencias de razas. Los enlaces etilénicos confieren gran reactividad, especialmente en las siguientes reacciones:

Fijación de oxígeno, con formación de óxidos de sabor muy desagradable.

Fijación de Iodo,- Constituye el método principal para saber el grado de insaturación.

Los ácidos grasos insaturados con dobles enlaces en posición conjugada -C=C-C=C-, presentan una absorción característica en el ultravioleta y se les puede valorar por espectrofotometría.

Los polinsaturados no conjugados se isomerizan en medio alcalino, adquiriendo de esta manera la propiedad anterior.

Los gliceridos insaturados de forma cis, si constituyen las 4/5 partes del total insaturado, tienen un bajo punto de fusión cuanto más abundantes más blanca es la grasa.

Se consideran algunos ácidos grasos como esenciales al organismo animal, tal es el caso del ácido linoléico. Estos ácidos poseen actividad bacterioestática sobre los gérmenes de la putrefacción, (3)

LECHES EN POLVO

Entre los objetivos que se persiguen al desecar la leche, se encuentran: una conservación prolongada de todos sus componentes en una forma reducida, poder guardar producciones excedentes de leche de una estación a otra, y evitar el transporte de agua; puede almacenarse en recipientes de gran volúmen. El Cuadro # 2

detalla la composición de la leche entera en polvo, la leche descremada en polvo y la leche bronca (29, 32).

Componente	Leche bronca	Entera en polvo	Descremada en polvo
Agua	87.5	4	5.0
Materias grasas	3.5	26.0	1.5
Materias nitrogenadas	3.3	27.0	34.0
Lactosa	4.9	37.0	50.0
Minerales	0.8	6.0	8.0
Sacarosa	-	-	-
Extracto seco desengrasado	9.0	70.0	93.5

Cuadro # 2. Composición de las leches bronca y en polvo.

La mayoría de las leches en polvo, se elaboran a partir de leche descremada. El alto porcentaje de grasa en polvo de leche entera dificulta la fabricación de productos de buena calidad debido a la oxidación y enranciamiento durante la conservación.

Las características de la leche en polvo dependen del método de desecación. El método mediante cilindros secadores somete a la leche a un tratamiento térmico tal, que modifica la estructura fisicoquímica de la leche y el polvo que se obtiene es difícil

de disolver, por tanto este método es utilizado con fines industriales y para alimentación animal,

Para obtener leche en polvo de buena calidad se utiliza el método de atomización, este método consume el doble de energía que el anterior, por la extrema finura de las gotas pulverizadas la desecación es muy rápida, el calentamiento del producto se limita por la evaporización instantánea del agua. Debido a esto, se consigue una leche en polvo estructuralmente poco modificada.

El tamaño de las partículas influye notablemente en sus características de solubilidad y conservación. Un polvo de partículas pequeñas se disuelve mal, se apelmaza fácilmente y se altera por oxidación, en cambio los aglomerados de partículas se disuelven fácilmente, por lo que se separan para obtener un polvo instantáneo, que tiene buena solubilidad en agua fría.

En general, el polvo de leche entera se disuelve mal por la presencia de grasa libre en las partículas, durante la desecación una parte de los glóbulos grasos se descompone, la grasa se acumula en la superficie de las partículas repeliendo el agua y dificultando la disolución.

El proceso de elaboración de la leche en polvo, consta de las siguientes operaciones:

- 1) Almacenamiento de la leche estandarizada, descremada, pasteurizada y homogeneizada.
- 2) Concentración hasta un 40% del extracto seco total, en un concentrador de doble efecto.
- 3) Deshidratación de la leche concentrada en cilindros calentados hasta aproximadamente 150°C.
- 4) Enfriamiento.- Las escamas de leche deshidratada se mezclan por la acción de un tornillo sin fin y a la vez son tratadas por un flujo de aire.
- 5) Molido de las escamas en un molino de martillos.
- 6) Envasado de la leche en polvo, en bolsas grandes para uso industrial o para ganadería.
- 7) Deshidratación por atomización de la leche concentrada en aire a 150°C.
- 8) Enfriamiento de polvo en un transportador vibrador, una corriente de aire atraviesa la capa de polvo enfriando el producto.
- 9) Cribado del polvo en una criba rotativa.
- 10) Envasado del polvo en botes. (12)

La figura # 7 ilustra los pasos anteriores.

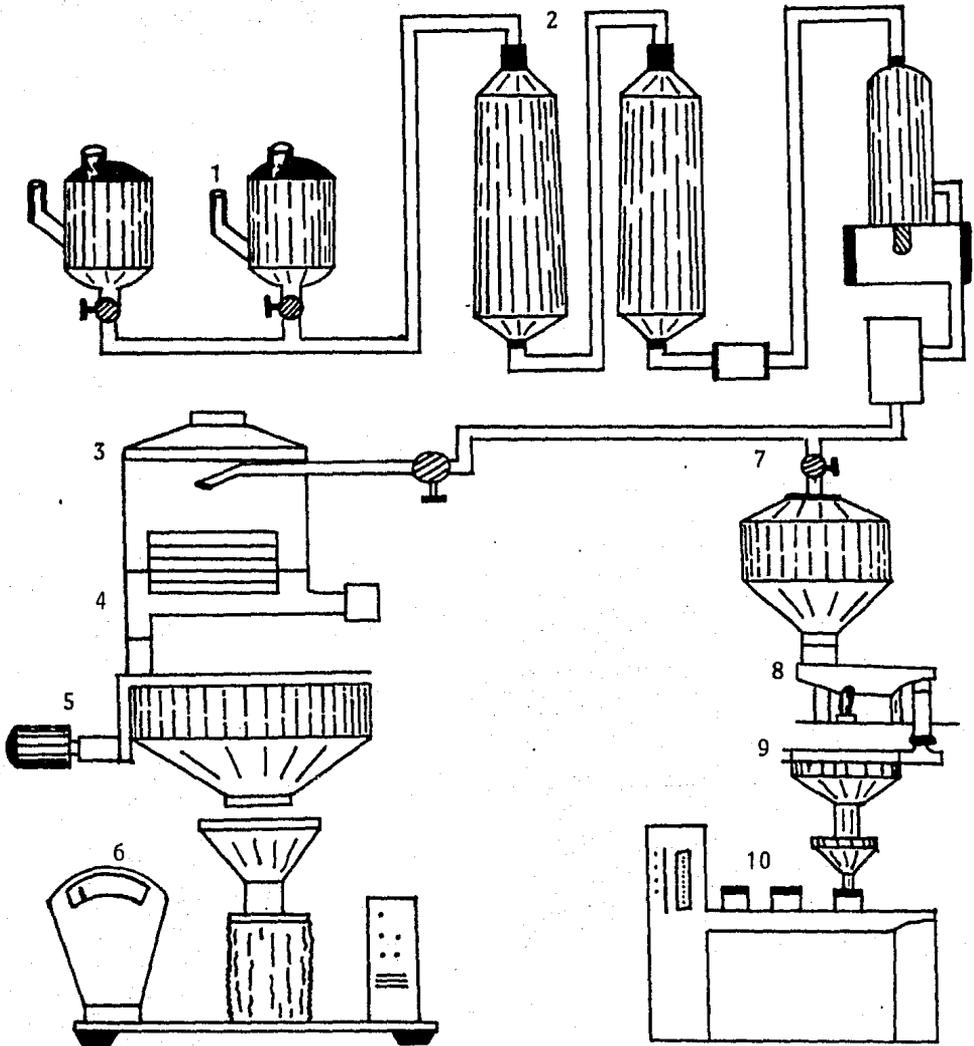


Figura # 7. Proceso de secado de leche.

OTROS METODOS PARA EL ANALISIS FISICO Y QUIMICO DE LAS GRASAS

Existe un gran número de análisis para evaluar las características físicas y químicas de las grasas, los más desarrollados son los descritos por la American Oil Chemists Society (AOCS).

Además de los métodos instrumentales de cromatografía y resonancia magnética nuclear, los clásicos análisis de laboratorio son: Índice de yodo y de saponificación, punto de fusión, el índice de solidificación de ácidos grasos (titer) y la prueba fría.

Índice de yodo.- Se define como el número de gramos de yodo que reaccionan con un gramo de lípidos y es una medida del promedio de dobles ligaduras o insaturaciones que contienen los aceites y las grasas. Este análisis no ofrece ninguna información concerniente a la distribución y localización de las dobles ligaduras en los diferentes ácidos grasos, por lo que no se puede utilizar para determinar la naturaleza y composición de la grasa; se usa en grasas para conocer el grado de insaturación antes de proceder a una hidrogenación.

Índice de saponificación.- Es el peso en miligramos de hidróxido de potasio que se requiere para saponificar completamente un gramo de grasa. Los índices de saponificación están inver

samente relacionados con el peso molecular promedio de los ácidos grasos de la grasa, este análisis se usa cada vez menos y en su lugar se utilizan técnicas cromatográficas.

Punto de fusión.- Solamente las grasas puras o las compuestas de pocas clases de triacilglicéridos, tienen bien definida la temperatura de su punto de fusión, a medida que aumenta el número de clases de triacilglicéridos, el punto de fusión de la grasa se transforma en un intervalo de temperatura, ya que cada especie de acilglicérido tiene un punto de fusión diferente, el punto de fusión es una constante física para cada grasa, este método tampoco permite conocer la cantidad, posición de dobles enlaces por lo que no identifica ácidos grasos.

Índice de solidificación de ácidos grasos.-(titer).- Este análisis se usa para determinar el punto de congelación de una grasa, por lo que se expresa en términos de temperatura, originalmente se desarrolló para la evaluación de los ácidos grasos utilizados en la manufactura de jabones; consiste en saponificar una grasa para obtener los ácidos grasos correspondientes, los cuales se acidifican, se purifican y se enfrían con lentitud hasta que cristalizan. En este punto se mide la temperatura y se expresa como tal. El valor de titer ofrece información sobre la intensidad del tratamiento de hidrogenación que reciben los aceites comerciales.

Prueba fría.- Se usa para determinar la capacidad de un aceite para conservar sus características aún a bajas temperaturas de acuerdo con la norma de ACOS, un aceite pasa esta prueba si permanece claro y sin cristalización después de 5.5 hrs., en un baño de hielo, la presencia de trazas de cristales indica la terminación de la prueba. Tampoco este método ofrece información acerca del tipo de ácidos grasos presentes en la grasa ni los cuantifica.

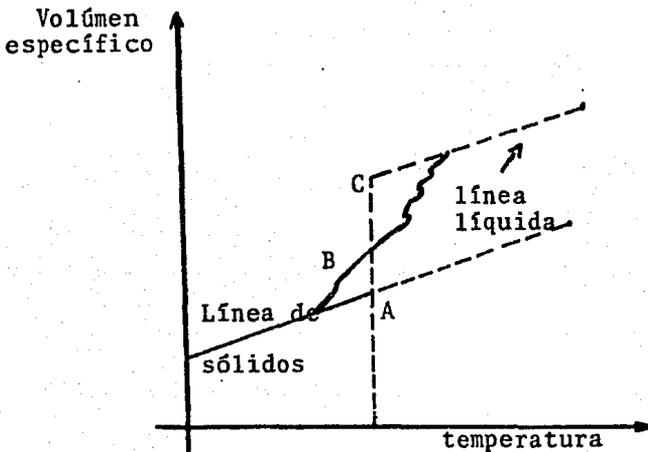
Métodos dilatométricos.- Indican índices de sólidos grasos, las grasas sólidas consisten en una mezcla de diferentes triacilgliceridos en estado sólido que forman una matriz cristalina muy rígida, en la que la porción de aceite líquido queda atrapada de manera semejante a lo que sucede con el agua en una esponja, si la grasa se enfria a menos 30°C., se produce una solidificación completa y a medida que se calienta se induce la formación de una mezcla de lípidos que se encuentran en estado líquido y sólido, cuya relación depende de la temperatura final que se alcance.

Por otra parte los componentes sólidos de las grasas se expanden de modo muy diferente a la de los componentes líquidos; de manera que la máxima expansión se alcanza cuando una grasa sólida se vuelve líquida, los cambios de volumen específico de una grasa con respecto a la temperatura se muestran en la figura # 8. Con la gráfica se calcula el porcentaje de sólidos y la

línea líquida hacia la coordenada del volúmen específico.

El porcentaje de sólidos es igual a la fracción de la grasa que se encuentra sin fundir, el cálculo se efectúa como: % sólidos-grasos = BC/AC . (13)

Figura # 8. Curva dilatométrica de una grasa.



Determinación de la cantidad de ácidos grasos volátiles (prueba de Reichert-Meissel number).

Esta prueba se basa en la cantidad de hidróxido de sodio, que requiere 5 g. de muestra para neutralizar los ácidos grasos volátiles.

La grasa de la leche requiere de 20 a 35 ml. de hidróxido de sodio de 0,1 N., mientras que la grasa vegetal requiere de 0,5 a 2.5 ml. (8).

Índice del peróxido.- Indica los miliequivalentes de peróxido por kilogramo de grasa o aceite. El grado de peroxidación se mide por la cantidad de yodo libre que la grasa oxidada libera del yoduro de potasio. Los peróxidos no tienen sabor ni olor, pero al romperse forman aldehídos que tienen un fuerte olor y sabor desagradable. Debido a esto los resultados de este método están sujetos a variación.

Índice de ácidos.- Es el número de miligramos de hidróxido de potasio, necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de aceite. Este método nos da el índice de ácidos del aceite o grasa pero no especifica el tipo de ácidos grasos libres que se valoraron. (8).

Determinación del índice de refracción con el refractómetro de Abbe en aceites y grasas vegetales y animales.

El índice de refracción no es una propiedad que varíe bastante y por tanto tiene poca relevancia. (8).

METODOS DE ESTERIFICACION DE GRASAS

Metilación de ácidos grasos libres.

La metilación puede llevarse a cabo por diversos procedimientos, entre los cuales encontramos los siguientes:

Con ácido sulfúrico.- Se refluja los ácidos por dos horas en una solución de 0.5 ml, de ácido sulfúrico y 10 ml de metanol, los ésteres formados se extraen con éter de petróleo a una temperatura entre 30°C y 60°C, después de diluir el ácido sulfúrico con metanol con agua (7).

También se ha utilizado diazometano, este compuesto reacciona con los ácidos grasos en una solución de metanol-éter. Este método tiene la limitación de que debe emplearse con extrema precaución ya que es tóxico y explosivo (7).

Trifloruro de boro.- (BF_3) (10-14%) en metanol. Se coloca el extracto en un matraz erlenmeyer y se lleva casi a sequedad, se añaden 5 ml de trifloruro de boro, se pone a reflujo por 5 min. hasta la desaparición de gotitas de grasa. Después se enfría y se pasa el contenido del matraz a un embudo de separación, se lava el matraz con 10 ml, de pentano o éter de petróleo y se incorpora al embudo de separación, se agita y deja separar las capas, se drena la capa inferior y se descarta. Llevar la capa orgánica con la solución de Cloruro de sodio y descartar ésta nuevamente.

La capa no etérea puede filtrarse a través de Sulfato de sodio (Na_2SO_4) anhidro, lavando el filtro con pentano para recuperar los ésteres que se hubieran adsorbido en el Sulfato de sodio (Na_2SO_4).

A la capa etérea que contiene a los ésteres metílicos, se le evapora el éter a temperatura ambiente con corriente de aire o Nitrógeno (N_2) seco hasta reducir su volumen a 1.0 ml. De aquí se podrán tomar de 0.5 a 1.0 ml para inyectar el cromatógrafo.

El método de esterificación usado en el presente trabajo es el siguiente, y emplea metóxido de sodio y benceno: En una ampolleta se colocan de 10 a 30 mg. de la grasa, 1 ml de benceno y -- 1 ml, de metóxido de sodio (solución 0.5N). El frasco o ampolleta se sella calentando al mechero.

La ampolleta se lleva a baño de vapor a 80°C , por 10 ó 15 min. y se enfría, se adicionan a la ampolleta de 3 ml, de agua destilada y 3 ml de éter etílico, se mezclan bien ambas fases y es necesario esperar a que se separen de nuevo. La inferior es la fase acuosa y debe ser eliminada, la capa superior es benceno y se lava con 2 ó 3 ml de agua destilada, se seca con sulfato de sodio anhidro. Esta solución está lista para ser analizada por CGL.

GRASAS MAS COMUNES USADAS EN LA RECONSTITUCION
DE LECHE EN POLVO

Existe la reconstitución con aceites vegetales.- Esta es apreciable por el incremento en ácido láurico, ya que contiene de 44 a 50%, en tanto que la leche de vaca contiene de 2 a 6%, la grasa que más comunmente presenta estos porcentajes es la de coco.

Aceites vegetales exceptuando algodón y coco.- Se observa una disminución en ácido palmítico, estos aceites tienen de 7 a 13% y la leche de vaca tiene de 23 a 30%. Se aprecia también cuando hay un contenido mayor de 23% en ácido linoleico, en cuyo caso se pudo haber reconstituido con aceite de soya o girasol que tienen aproximadamente 57%, el cártamo tiene 77%, maíz y ajonjolí 42%, algodón 53%.

Aceite de soya.- Se aprecia cuando hay un contenido mayor de 2% en ácido linoléico, la soya tiene de 6 a 8% y la leche de vaca tiene un valor aproximado de 2% (14).

En el cuadro # 3 se pueden observar los porcentajes de ácidos grasos que tienen diferentes aceites vegetales. (1).

Se puede reconstituir la leche también con sebos o grasa animales no procesadas. Se observa un aumento anormal de ácido esteárico (más de 18%), el contenido de este ácido en leche es de 9 a 19%.

Cuadro # 3. Porcentaje de ácidos grasos en diferentes aceites vegetales.

Aceites Vegetales	Saturados			Mono insaturados				Poli-insaturados					
	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄	C _{16:1}	C _{18:1}	C _{20:1}	C _{22:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
Coco	47.7	15.8	9.0	2.4	1.0	0	0	0.4	6.6	0	0	1.8	0
Algodón	0.4	0.8	23.0	2.4	0.2	Tr	Tr	1.3	21.0	Tr	Tr	49.0	1.4
Mafz	0	0.6	14.0	2.3	0.3	Tr	Tr	0.3	30.0	0.2	0.2	50.0	1.6
Oliva	0	Tr	12.0	2.3	0.4	0	0	1.0	72.0	0	0	11.	0.7
Palma	0.2	1.1	41.5	4.3	0.3	0	0	0.3	43.3	0	0	8.4	0.3
Cacahuate	0.1	0.5	10.7	2.7	1.2	3.4	1.1	Tr	49.0	1.1	Tr	29.0	0.8
Soya	0.1	0.2	10.0	4.0	0.3	0.1	Tr	0.2	25.0	0.2	Tr	52.0	7.4

Tr = trazas

MATERIALES Y METODOS

MATERIALES Y METODOS

a) Marcas comerciales analizadas.

El trabajo experimental se realizó en la sección de toxicología (sección de cromatografía), Departamento de Patología de la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia de la U.N.A.M.

Se analizaron las siguientes marcas de leche en polvo que se encuentran en el comercio, haciendo el análisis por triplicado para cada marca comercial:

<u>Leches enteras</u>	<u>Leches maternizadas</u>	<u>Leche descremada</u>
1.- Darel	6.- Nan I	16.- Sveltes
2.- Nido	7.- Nesbrúm	
3.- Alianza	8.- SMA	
4.- Instalac	9.- Cefalac	
5.- Nutrileche Conasupo	10.- Conlac	
	11.- S-26	
	12.- Olac	
	13.- Orlac	
	14.- Pelargón	
	15.- Enfamil	

Se utilizó muestra estándar conteniendo los ácidos grasos más comunes presentes en leche de vaca y los contenidos en diversas grasas de origen vegetal como coco, algodón, soya y otros;

esto último con el fin de detectar en las leches analizadas el tipo de grasa que se utilizó para reconstruir la leche.

Se hicieron además, los análisis correspondientes a grasas vegetales, para hacer la comparación con la grasa de leche en polvo, las grasas analizadas fueron de coco, soya y algodón.

b) Procedimiento seguido para la realización del análisis:

El primer paso consiste en la extracción de la grasa de la leche, lo que se hace por el método de Soxhelt también llamado de terminación de grasa cruda o extracto etéreo. (en este paso no se busca cuantificar la cantidad de grasa, sólo se quiere extraerla).

Se usa un extractor Soxhelt que consta de tres partes:

Un extractor, un matraz y un refrigerante unidos por juntas esmeriladas. La muestra se pesa en un cartucho especial que se encuentra en el comercio o bien puede utilizarse papel filtro, se colocan 5 g. de muestra dentro del cartucho o papel según sea y se coloca en el extractor tomando la precaución de poner asbesto preparado sobre la muestra o cerrando los extremos del cartucho.

Por otro lado se colocan en el matraz piedras para regular la ebullición, se coloca el matraz al extractor y éste al refrigerante (no debe ponerse grasa en las juntas), se agrega éter --

etflico en cantidad de dos descargas por el refrigerante, se calienta el matraz con parrilla cerrada o con un foco, la extracción tarda como máximo 3 hrs, se comprueba que se ha extraído toda la grasa cuando se dejan caer las últimas gotas de la descarga sobre un vidrio de reloj o sobre un papel filtro, al evaporarse el éter no debe dejar residuo de grasa. Aunque en este paso no se busca cuantificar, es importante extraer la mayor cantidad de grasa para facilitar el siguiente paso que es la esterificación de la grasa.

Cuando se comprueba que se ha extraído la mayor cantidad de --grasa se desmonta el aparato y el matraz se lleva a la campana para la total evaporación del éter.

El segundo paso en la realización del análisis, es la esterificación de los ácidos grasos. Esta se realiza utilizando Metoxido de sodio, benceco, éter etflico y agua. La técnica de esterificación ya se ha explicado en páginas anteriores, por lo --que sólo se menciona el mecanismo de reacción que se lleva a --cabo en esta esterificación. Este paso es fundamental ya que --es el quid del método y se basa en la extracción y conversión a ésteres metflicos, esto es necesario ya que los ácidos grasos --libres presentan inconvenientes en su análisis directo, debido a que tienen una baja presión de vapor.

RESULTADOS

RESULTADOS

En los cuadros 6 y 7, se observan los resultados de los análisis realizados, estos números representan el valor promedio en cuanto a porcentaje de cada ácido graso cuantificado. Ya que cada muestra se analizó por triplicado, se incluyen los valores de desviación estandar correspondientes.

Los valores de desviación estandar son valores muy pequeños y están muy por debajo de la unidad, lo que nos dice que la desviación de los datos respecto del valor promedio no es muy grande y hay reproducibilidad de resultados en cuanto a los valores en por ciento para cada ácido graso.

Se incluyen también los cromatogramas correspondientes para cada muestra analizada.

Cuadro # 5. Valores promedio de cada ester metílico, cuantificado en cada marca comercial. Con sus respectivos valores de desviación estándar.

Muestra de leche No.	Ac. Laurico *	Mirístico *	Palmitico *	Estearico *	Oleico *	Linoleico *	Linolenico *
1	2.70	4.05	11.709	30.946	15.26	32.32	2.73
*	1.5×10^{-4}	4.8×10^{-4}	2.2×10^{-4}	1.75×10^{-3}	3.6×10^{-2}	4.7×10^{-4}	2.8×10^{-4}
2	1.44	1.45	42.29	9.37	12.70	28.96	3.8
*	2.8×10^{-4}	6.2×10^{-4}	3.8×10^{-3}	1.5×10^{-4}	4.2×10^{-4}	9.4×10^{-4}	1.5×10^{-4}
3	5.32	7.54	22.22	5.76	3.11	48.41	7.12
*	2.02×10^{-3}	1.68×10^{-3}	1.35×10^{-3}	2.06×10^{-3}	4.2×10^{-4}	0.5642	8.6×10^{-4}
4	2.75	4.41	44.41	20.3	13.88	14.43	-
*	2.6×10^{-4}	6×10^{-6}	6.2×10^{-3}	4.6×10^{-2}	6.6×10^{-4}	1.35×10^{-3}	-
5	5.54	6.65	39.27	18.49	13.81	13.64	2.43
*	2.8×10^{-4}	1.08×10^{-3}	2.6×10^{-4}	7.4×10^{-3}	9.5×10^{-4}	6.44×10^{-2}	1.26×10^{-2}
6	2.64	22.23	11.43	10.32	27.36	27.36	-
*	2.02×10^{-3}	2.6×10^{-4}	1.06×10^{-3}	.12	4.2×10^{-2}	1.5×10^{-4}	-
7	.36	.49	4.45	19.71	19.20	51.2	4.47
*	4.2×10^{-4}	4.22×10^{-4}	6.2×10^{-4}	1.55×10^{-4}	1.55×10^{-4}	2.6×10^{-4}	2.8×10^{-4}
8	3.73	16.08	7.46	16.02	16.31	36.80	3.11
*	4.2×10^{-4}	1.66×10^{-4}	6×10^{-4}	5.5×10^{-4}	0.5190	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}

* = Desviación estandar.

Cuadro # 6,

Valores promedio de cada ester metílico, cuantificado en cada marca comercial, con sus respectivos valores de desviación estandar.

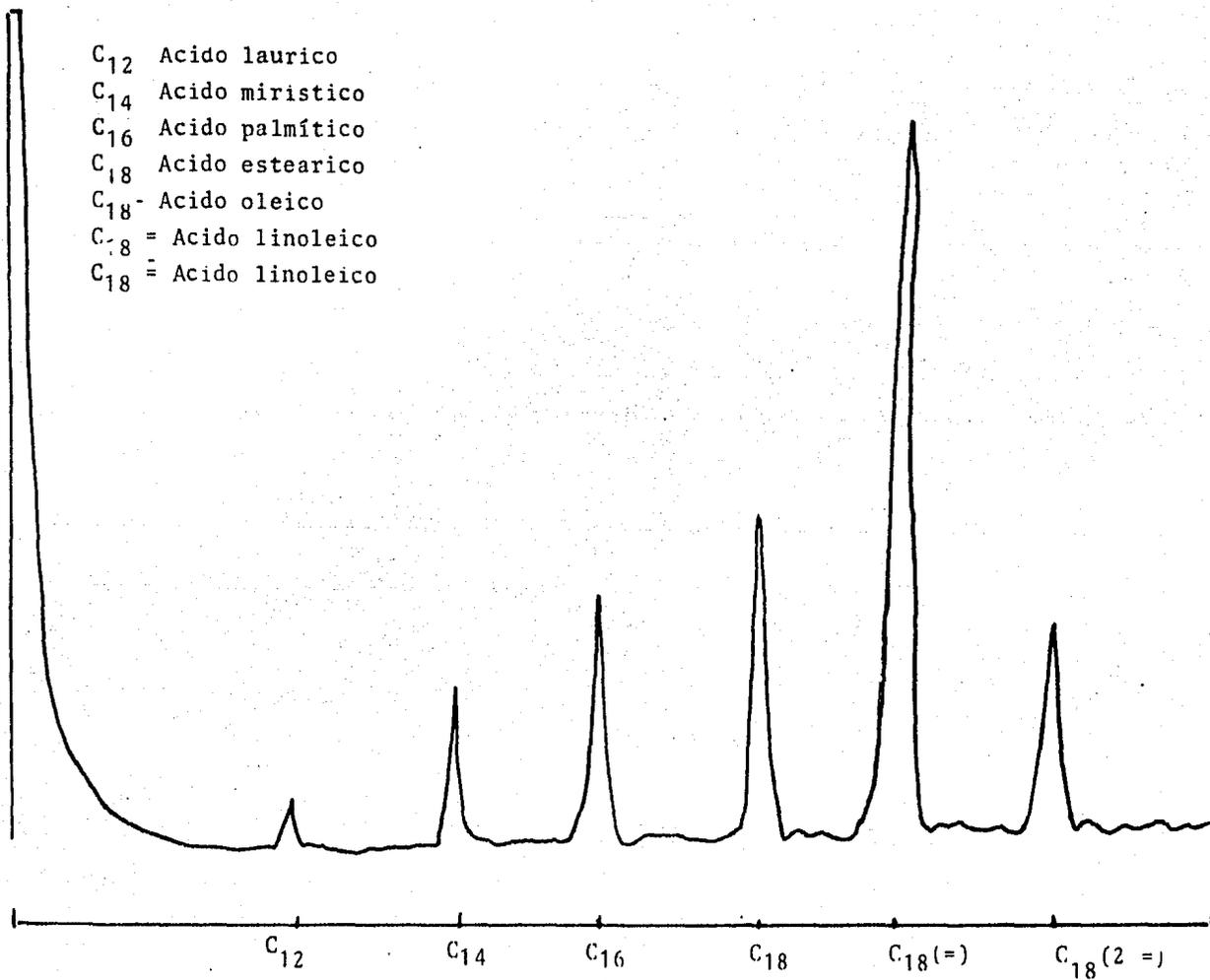
09

Muestra de Leche No.	Ac. Láurico *	Mirístico *	Palmitico *	Estearico *	Oleico *	Linoleico *	Linolenico *
9	3.20	25.26	11.97	13.14	22.57	22.46	-
*	4.2×10^{-4}	6.2×10^{-4}	8.8×10^{-3}	1.44×10^{-2}	2.4×10^{-3}	0.148	-
10	2.44	4.19	11.21	30.38	16.70	30.38	5.47
*	2.4×10^{-3}	4.8×10^{-3}	2.1×10^{-3}	0.192	7.4×10^{-3}	0.189	1.22×10^{-2}
11	3.61	22.81	9.56	15.31	12.88	35.93	-
*	6×10^{-3}	2.28×10^{-2}	1.42×10^{-2}	8.6×10^{-4}	3.23×10^{-2}	6.48×10^{-3}	-
12	2.53	24.91	11.80	12.09	30.13	16.52	-
*	6.2×10^{-4}	2.46×10^{-3}	9.15×10^{-3}	1.15×10^{-3}	7.8×10^{-3}	2.95×10^{-3}	8.22×10^{-4}
13	2.64	26.29	10.42	14.41	25.15	21.28	-
*	2.46×10^{-3}	0.127	6×10^{-4}	3.48×10^{-3}	4.2×10^{-4}	1.48×10^{-3}	-
14	1.85	18.64	11.43	13.32	26.85	26.34	-
*	2.28×10^{-3}	2.58×10^{-2}	1.35×10^{-3}	1.15×10^{-3}	1.57×10^{-3}	0.60	-
15	1.67	23.86	10.07	12.38	24.72	27.22	-
*	1.12×10^{-3}	5.05×10^{-4}	1×10^{-3}	1.49×10^{-3}	2.17×10^{-3}	3.6×10^{-4}	-
16	-	1.97	1.56	15.81	24.19	50.15	6.41
*	-	8.6×10^{-4}	3.1×10^{-2}	2×10^{-2}	1.41×10^{-2}	2.86×10^{-3}	4.22×10^{-4}

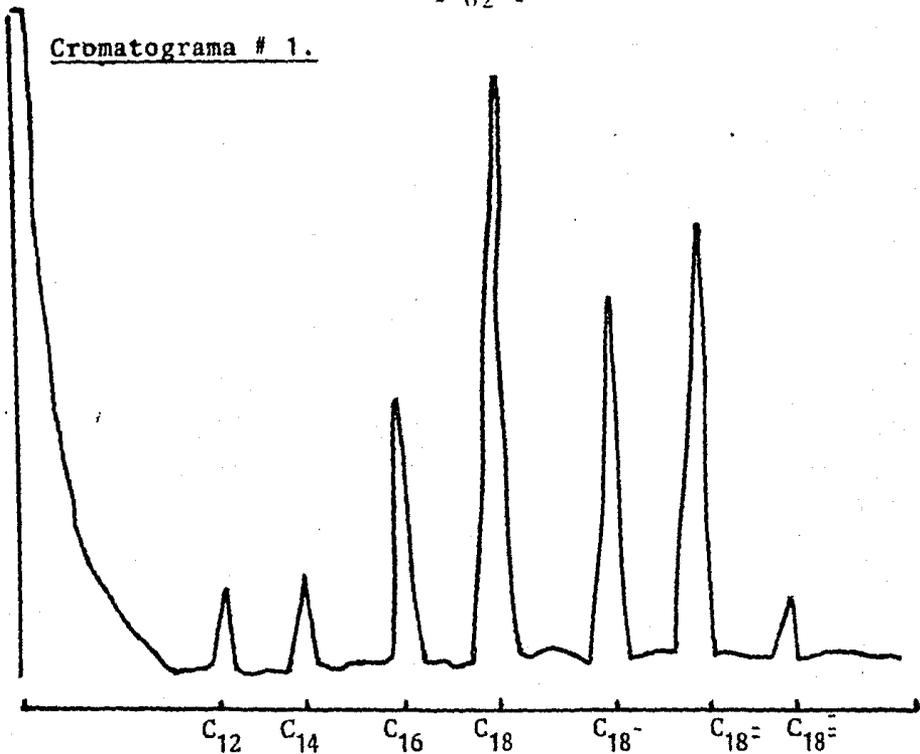
* = Desviación estandar.

MUESTRA ESTANDAR DE ESTERES METILICOS

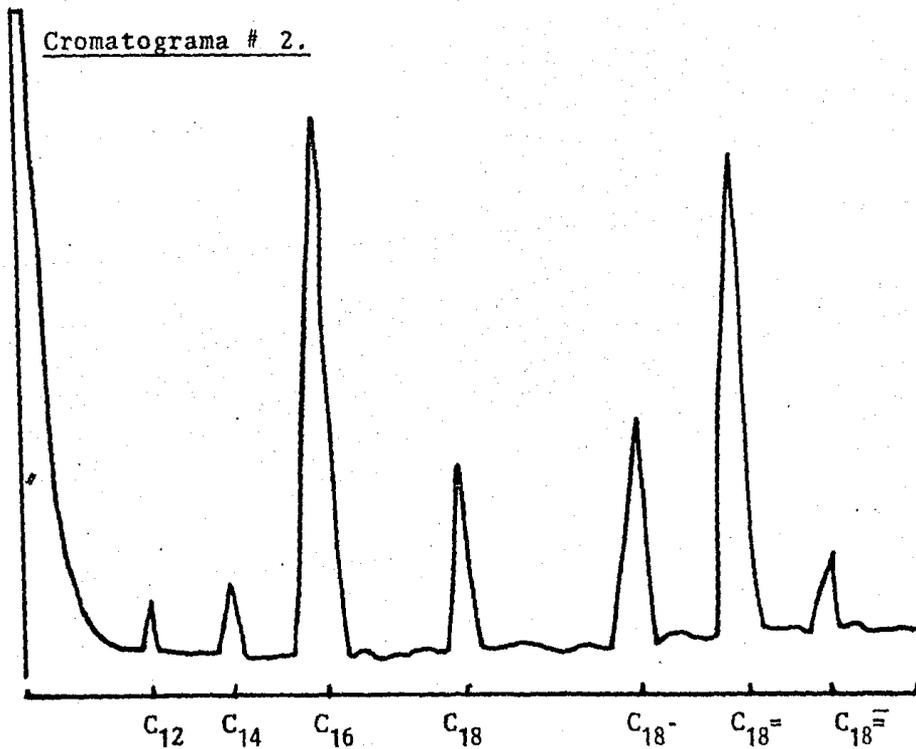
- C₁₂ Acido laurico
- C₁₄ Acido miristico
- C₁₆ Acido palmítico
- C₁₈ Acido estearico
- C₁₈ Acido oleico
- C₁₈ = Acido linoleico
- C₁₈ = Acido linoleico

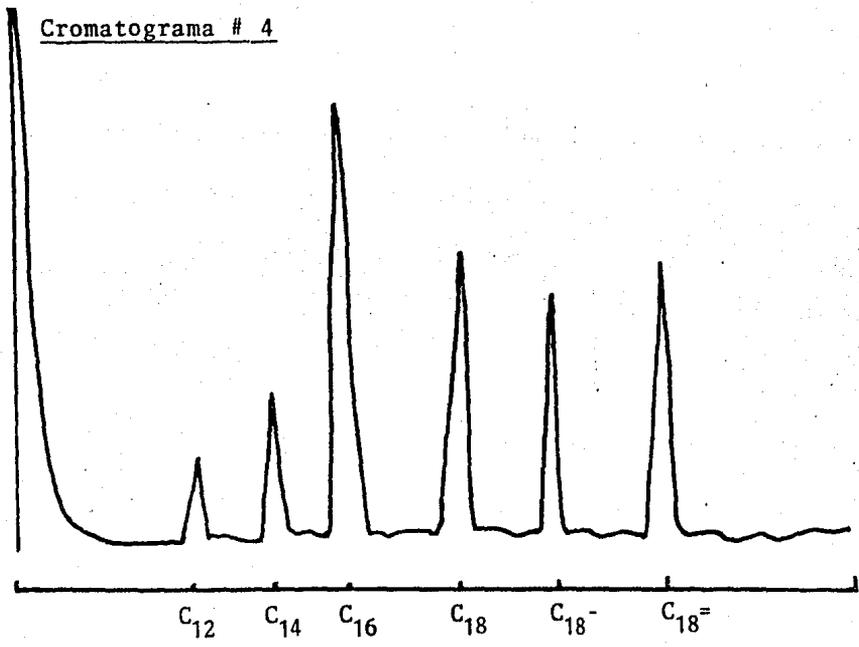
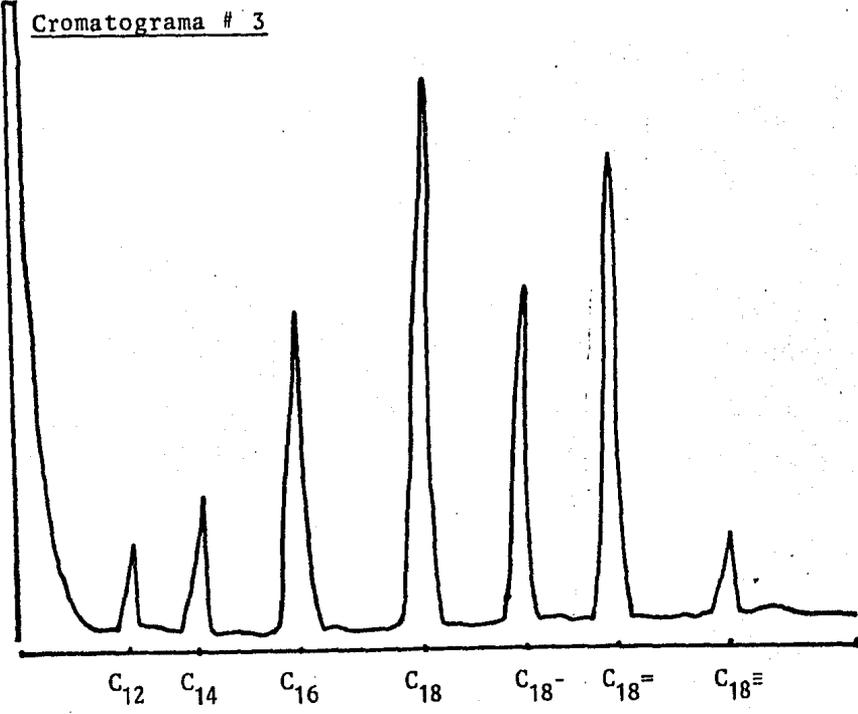


Cromatograma # 1.

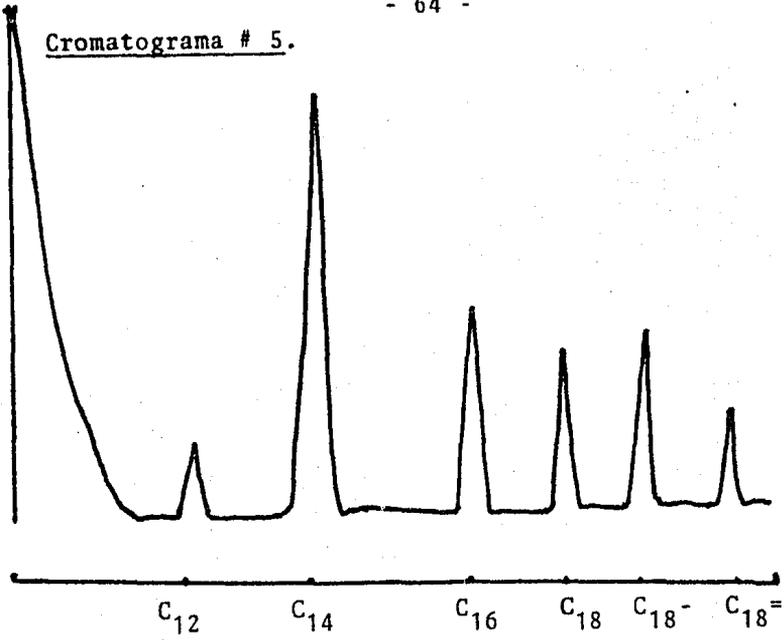


Cromatograma # 2.

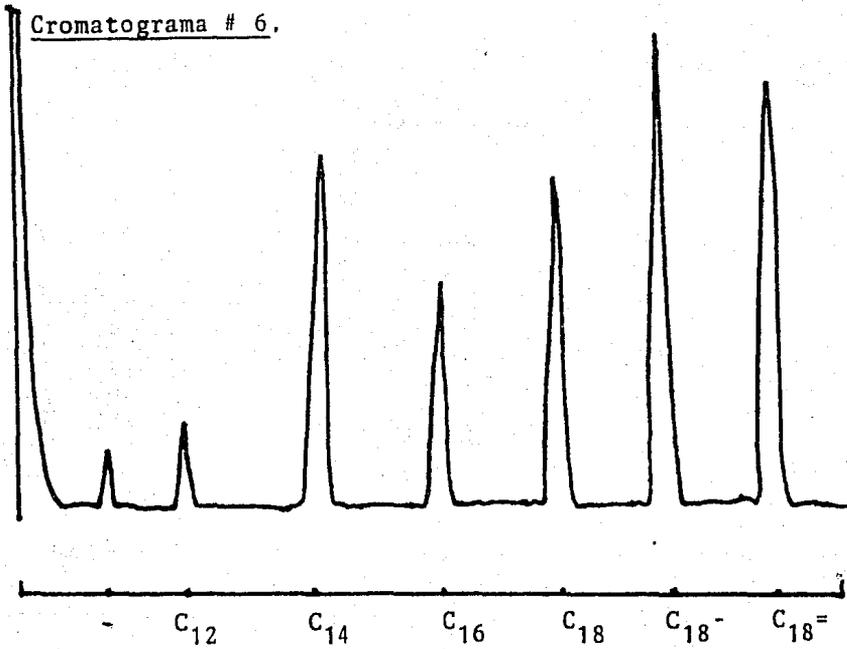




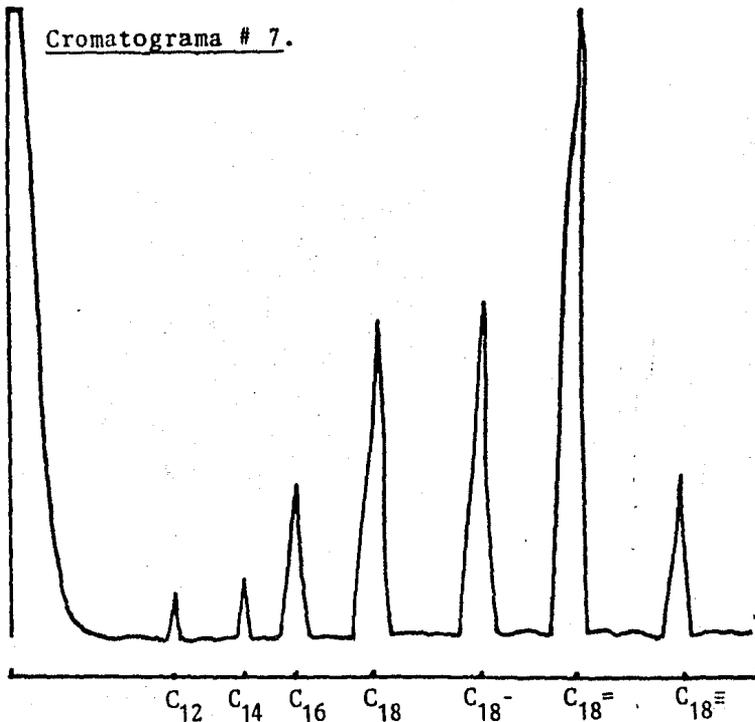
Cromatograma # 5.



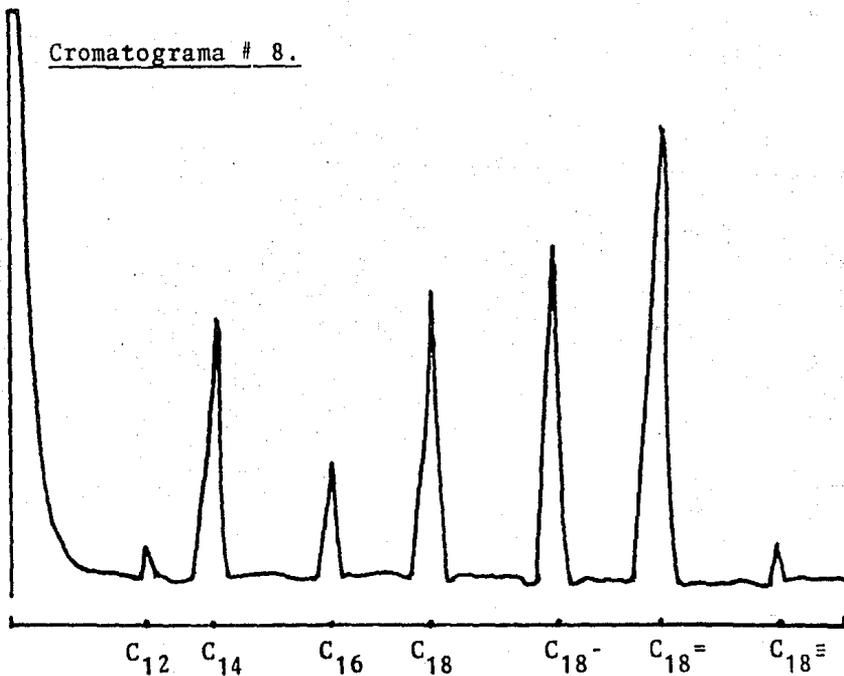
Cromatograma # 6.



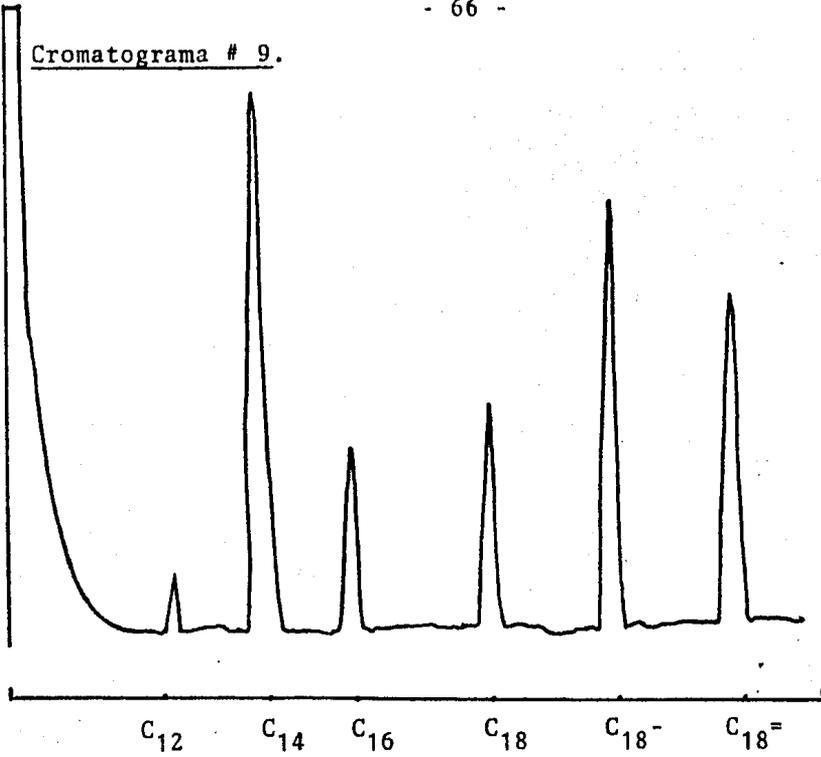
Cromatograma # 7.



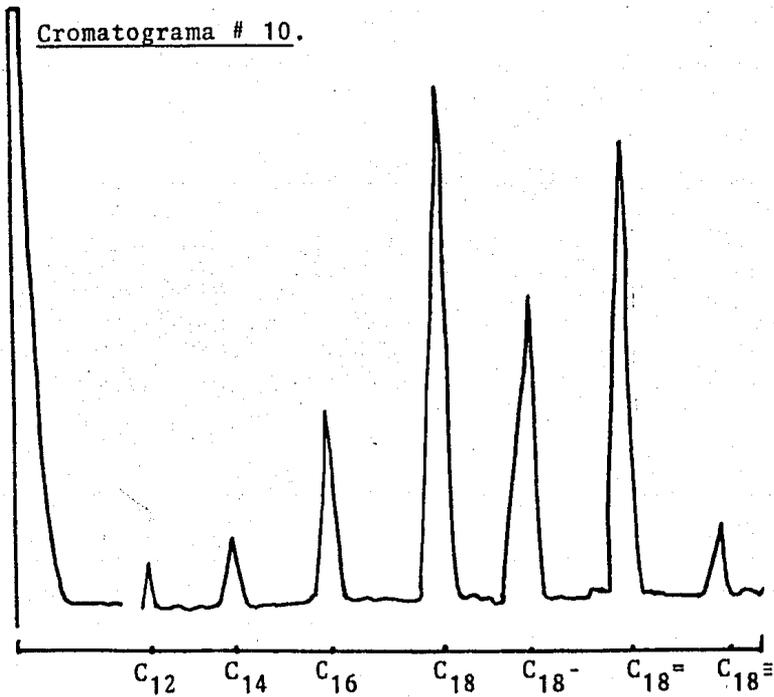
Cromatograma # 8.



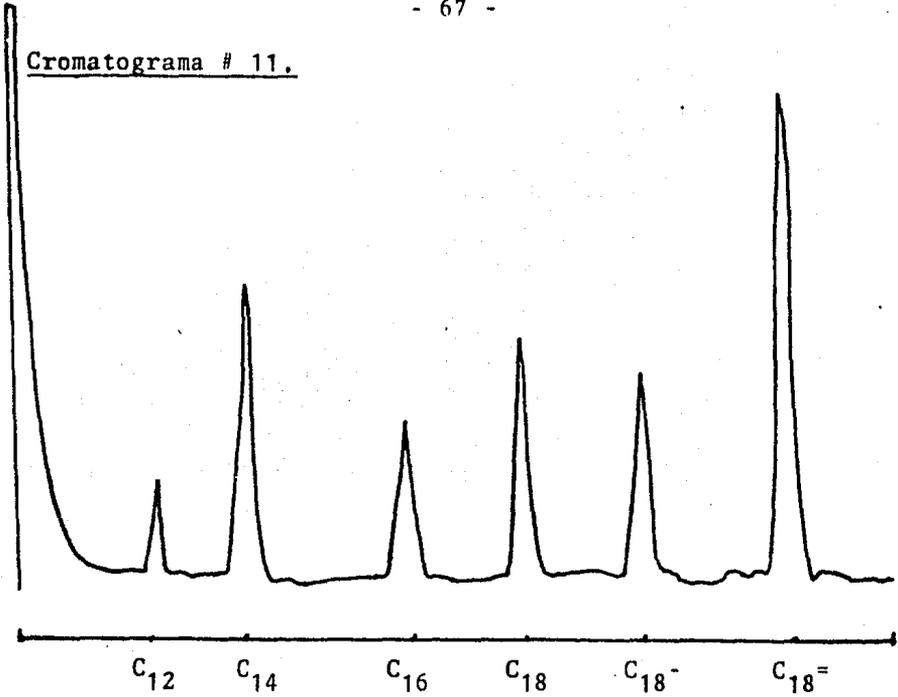
Cromatograma # 9.



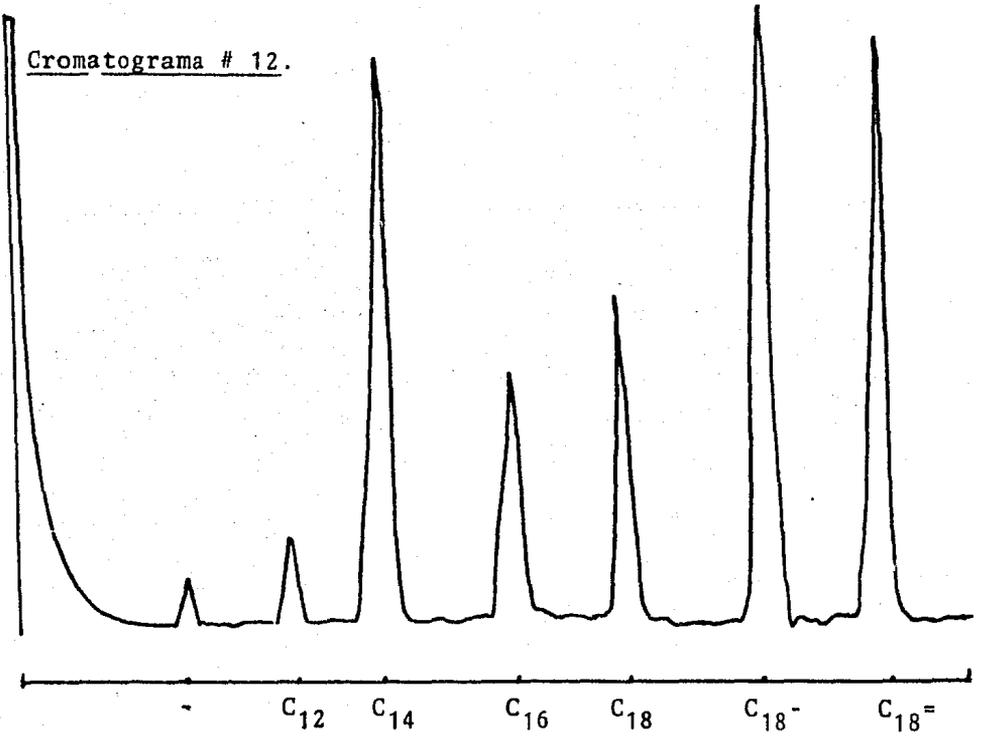
Cromatograma # 10.



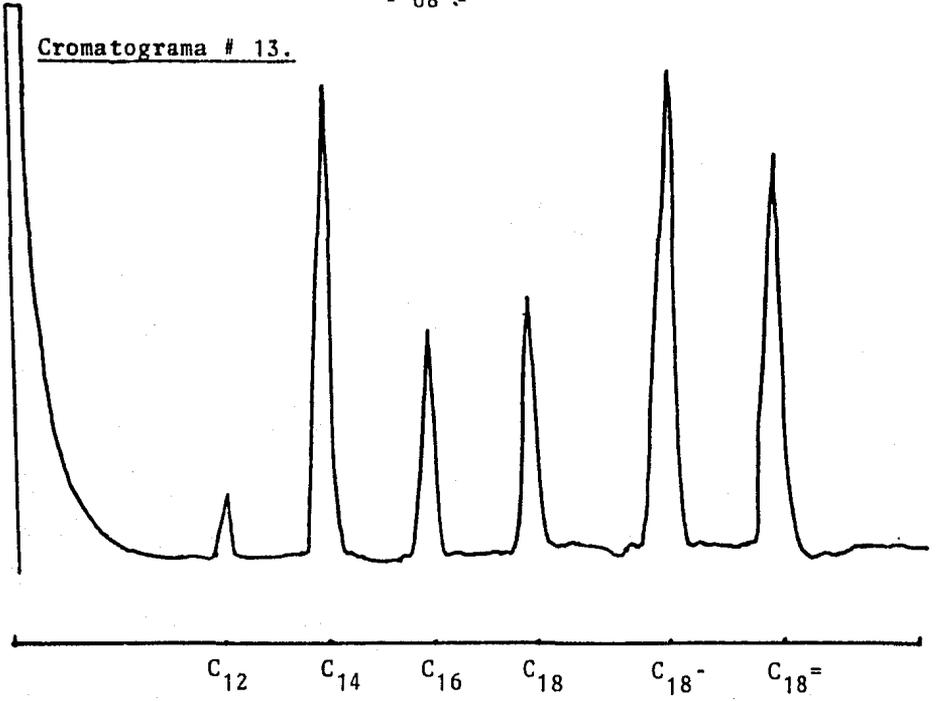
Cromatograma # 11.



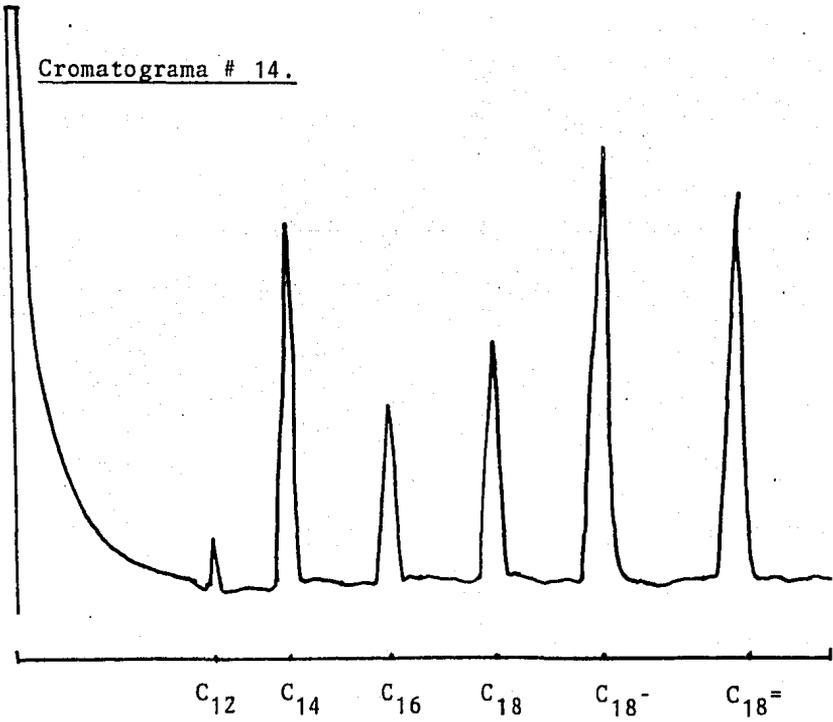
Cromatograma # 12.



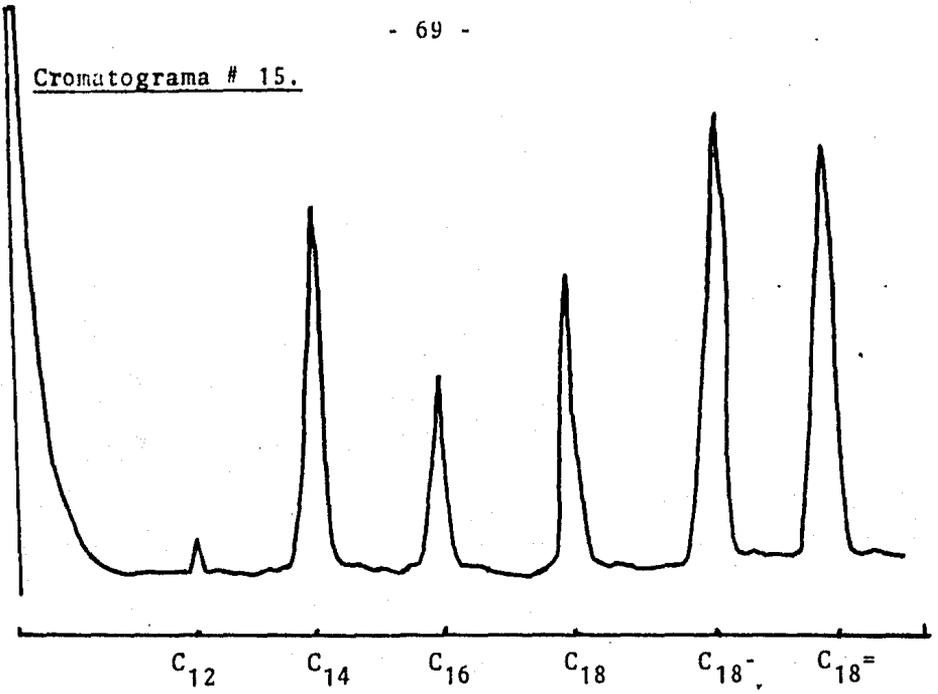
Cromatograma # 13.



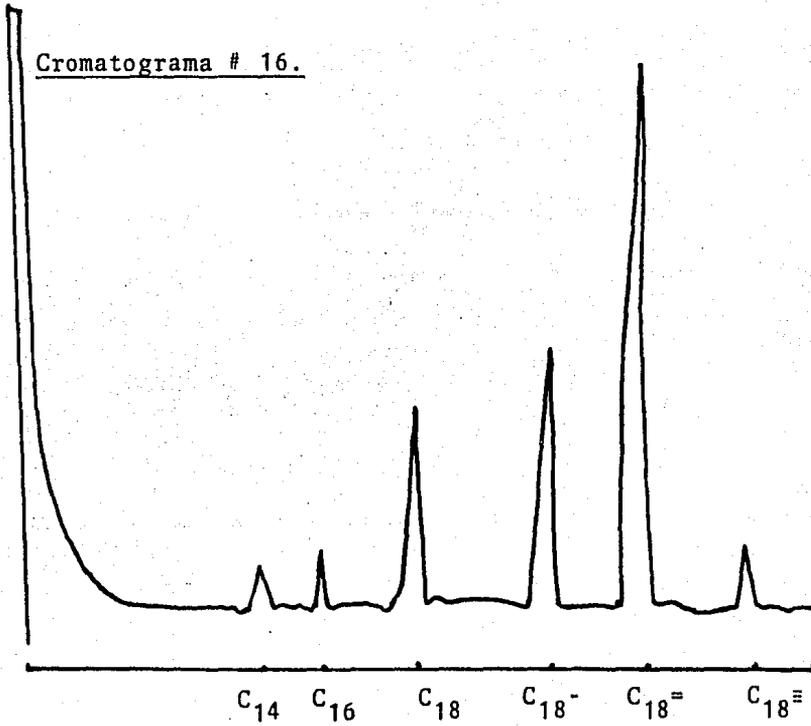
Cromatograma # 14.

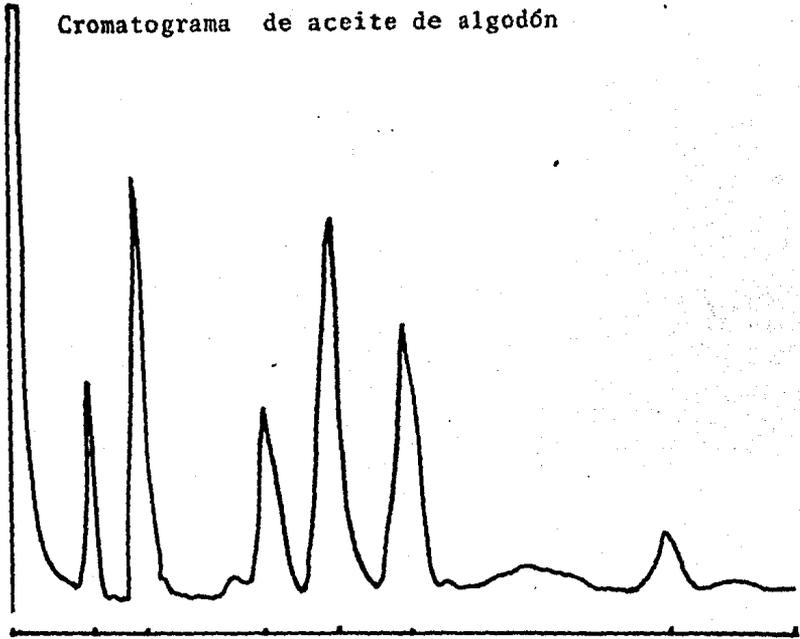


Cromatograma # 15.

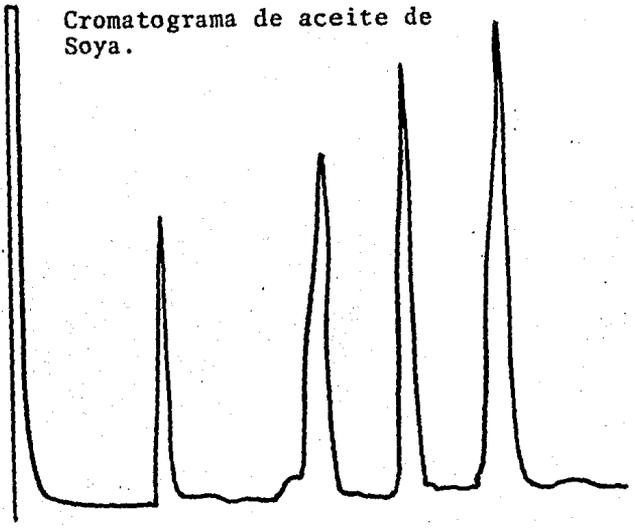


Cromatograma # 16.





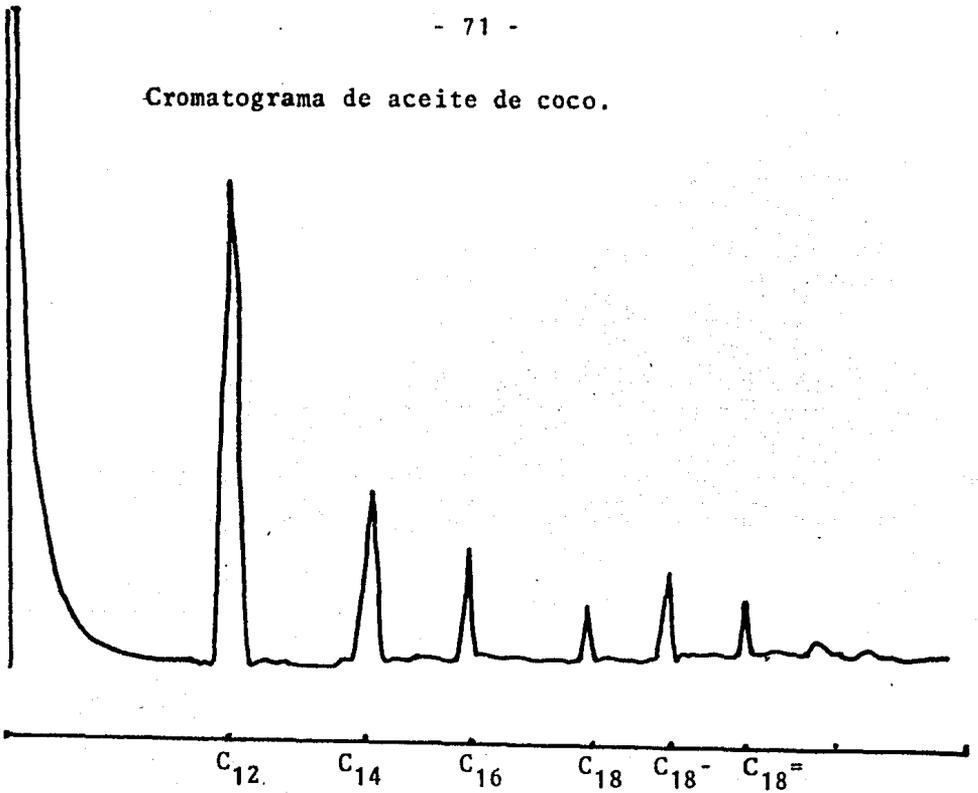
Iny. C₁₄ C₁₆ C₁₈⁻ C₁₈⁼ C₁₈



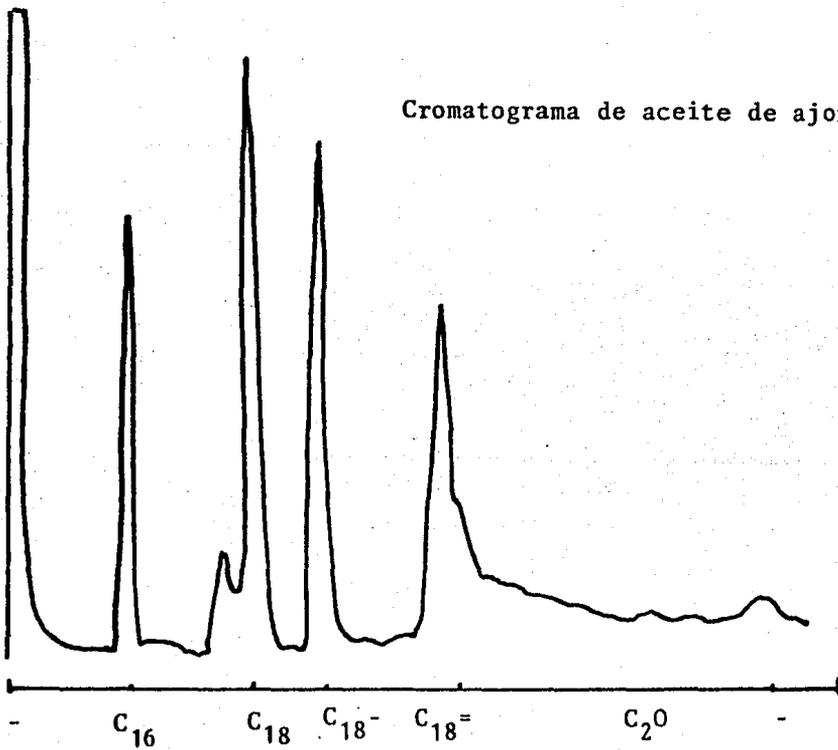
Cromatograma de aceite de Soya.

C₁₆ C₁₈⁻ C₁₈⁼ C₁₈[≡] C₂₀

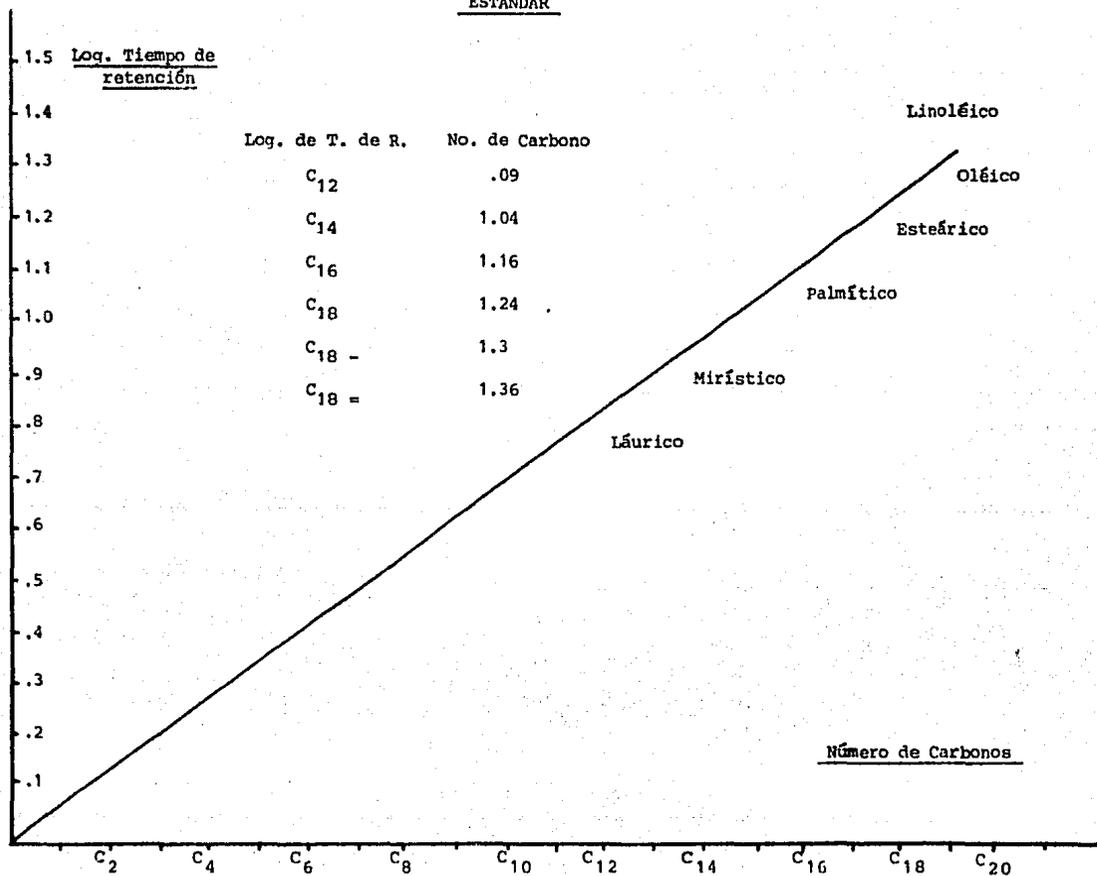
Cromatograma de aceite de coco.



Cromatograma de aceite de ajonjolí



GRAFICA DE LOS ESTERES METILICOS CONTENIDOS EN EL
ESTANDAR



ANALISIS DE RESULTADOS

ANALISIS DE RESULTADOS

En los cuadros 4 y 5, se pueden observar los resultados de los análisis practicados.

En las distintas muestras de leches se encontró gran variación con respecto a los porcentajes de cada ácido graso entre las distintas marcas.

MUESTRA # 1

Se encontraron los siguientes porcentajes de ácidos grasos y se hace la comparación respecto a los porcentajes correspondientes con la leche fluida.

Acido Láurico.- Tiene 2.7%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).

Acido Mirfístico.- Tiene 4.05%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).

Acido Palmítico.- Tiene 11.705%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).

- Acido Esteárico.- Tiene 30.946%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
- Acido Oléico.- Tiene 15.26%, se reporta en la literatura un valor de 39.51, (el porcentaje es de 18 a 50%).
- Acido Linoléico.- Tiene 32.32%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.5%).
- Acido Linolénico.- Tiene 2.73%, se reporta en la literatura un valor de 1.78%, (el porcentaje es de 1.7 a 2.2%).

Se observa una disminución en los porcentajes de los ácidos Mi
rístico y Palmítico, lo que denota el uso de algún aceite vege
tal, hay incremento en ácido Esteárico, disminución en Oléico
y nuevamente incremento en ácido linoléico; se observa también
ligero aumento en ácido linolénico. Se puede pensar también -
en la posible adición de grasa animal por el elevado porcenta-
je en ácido estérico.

Para reconstituir esta leche pudo haberse utilizado aceite de
mafz o ajonjolí.

MUESTRA # 2

Se encontraron los siguientes porcentajes de ácidos grasos.

- Acido Láurico. Tiene 1.44%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).
- Acido Mirístico.- Tiene 1.45%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).
- Acido Palmítico.- Tiene 42.29%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).
- Acido Esteárico.- Tiene 9.37%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
- Acido Oléico.- Tiene 12.07%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
- Acido Linoléico.- Tiene 28.96%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.15%).
- Acido Linolénico.- Tiene 3.8%, se reporta en la literatura un valor de 1.78%, (el porcentaje es de 1.7 a 2.2%).

Lo más apreciable es un notable incremento en el ácido linoléico y ligero incremento en ácido linolénico, sin embargo no se observa disminución en ácido Palmítico, (si se utiliza en la reconstitución de la leche algún aceite vegetal el porcentaje de Palmítico disminuye). Esta leche en polvo pudo haber sido sólo parcialmente desengrasada y pudo haberse completado el porcentaje de -- grasa con aceite vegetal, en el caso de mezclas de este tipo es difícil identificar el aceite o grasa utilizada; pudo haberse -- reconstituido parcialmente con aceite de soya.

MUESTRA # 3

Acido Láurico.-	Tiene 5.32%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).
Acido Mirfístico.-	Tiene 7.54%, se reporta en la literatura un valor de 9.11, (el porcentaje es de 8 a 14%).
Acido Palmítico.-	Tiene 22.22%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).
Acido Esteárico.-	Tiene 5.76%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
Acido Oléico.-	Tiene 3.11%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).

Acido Linoléico. Tiene 48.41%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).

Acido Lonolénico.- Tiene 7.12%, se reporta en la literatura un valor de 1.78%, (el porcentaje es de 1.7 a 2.2%).

Respecto de esta muestra se observará que los porcentajes en los ácidos Láurico, Mirístico y Palmítico están dentro de los rangos que corresponden a la leche fluida. El ácido Linoléico se ve incrementado hasta 48.81%, y esta concentración asemeja la que tienen los aceites de soya, girasol, maíz y ajonjolí.

En ácido Linoléico el valor se ve incrementado y debido a la concentración de este ácido, esta leche pudo haber sido reconstituida con aceite vegetal de soya.

MUESTRA # 4

Acido Láurico. Tiene 2.65%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).

Acido Mirístico. Tiene 4.41%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).

Acido Palmítico. Tiene 44.41%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).

- Acido Esteárico. Tiene 20.3%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
- Acido Oléico. Tiene 13.88%, se reportat en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
- Acido Linoléico. Tiene 14.43%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).
- Acido Linolénico. No se encontró en esta muestra.

Se observa un porcentaje disminuido en ácido Mirfístico y en -- Oleico y no se detectó ácido Linolénico, por lo que esta muestra puede contener grasa butfrico, sin embargo, se observa un incremento en ácido Linoléico que denota la presencia de un aceite vegetal.

MUESTRA # 5

- Acido Láurico. Tiene 5.54%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).
- Acido Mirfístico. Tiene 6.65%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).
- Acido Palmítico. Tiene 39.27%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).

- Acido Esteárico. Tiene 18.49, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 16.7%).
- Acido Oléico. Tiene 13.81%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
- Acido Linoléico. Tiene 13.65%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).
- Acido Linolénico. Tiene 2.43%, se reporta en la literatura un valor de 1.78%, (el porcentaje es de 1.20 a 2.16%).

Hay ligera disminución en ácido mirfístico, oléico y se ve también ligero incremento en ácido esteárico y más notable en linoléico; lo que hace pensar en el posible uso de aceite vegetal para reconstituir esta muestra, o la parcial extracción de la grasa - - agregando aceite vegetal parcialmente hidrogenado.

MUESTRA # 6

- Acido Láurico. Tiene 2.64%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).
- Acido Mirfístico. Tiene 22.23%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).

- Acido Palmítico. Tiene 11.43%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).
- Acido Esteárico. Tiene 10.31%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%).
- Acido Oléico. Tiene 27.36%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
- Acido Linoléico. Tiene 27.36%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).
- Acido Linolénico. No se detectó en esta muestra.

Se observa incremento en ácido Mirfístico, disminución en Palmítico, lo que habla de posible uso de aceites vegetales lo que también se observa por el incremento en ácido Linoléico.

A pesar del alto porcentaje de ácido Mirfístico se ve el probable uso de aceites como ajonjolí, cártamo u otro que tenga un elevado porcentaje de ácido Linoléico. En estos aceites el porcentaje oscila entre el 42 y el 77%, lo cual habla también de aceite parcialmente hidrogenado.

MUESTRA # 7

- Acido Láurico. Tiene 36%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).

Acido Mirfístico.	Tiene .49%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).
Acido Palmítico.	Tiene 4.45%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).
Acido Esteárico.	Tiene 19.71%, se reporta en la literatura un valor de 18.38%, (el porcentaje es de 9 a 16.7%).
Acido Oléico.	Tiene 19.20%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
Acido Linoleico.	Tiene 51.2%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).
Acido Linolénico.	Tiene 4.47%, se reporta en la literatura un valor de 1.78% (el porcentaje es de 1.29 a 1.72%).

Se observan valores bastante bajos en los ácidos Láurico y Mirfístico, disminución en ácido Palmítico, ligero incremento en Esteárico y notable incremento en los ácido Linoléico y Linolénico lo que hace pensar en el probable uso de aceite de soya para reconstituir esta muestra.

MUESTRA # 8

- Acido Láurico. Tiene 3.73%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).
- Acido Mirfístico. Tiene 16.08%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).
- Acido Palmítico. Tiene 7.46%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).
- Acido Esteárico. Tiene 16.02%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
- Acido Oléico. Tiene 16.31%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
- Acido Linoléico. Tiene 36.8%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.10%).
- Acido Linolénico. Tiene 3.11%, se reporta en la literatura un valor de 1.78% (el porcentaje es de 1.29 a 1.72%).

Hay ligera disminución en Palmítico y aumento en Mirístico, -- Linoléico y Linolénico, lo que hace probable la reconstitución de esta muestra con aceite vegetal de soya.

MUESTRA # 9

Acido Láurico.	Tiene 3.2%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).
Acido Mirístico.	Tiene 25.26%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).
Acido Palmítico.	Tiene 11.97%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).
Acido Esteárico.	Tiene 13.14%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
Acido Oleico.	Tiene 22.57%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
Acido Linoléico.	Tiene 22.46%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).

Acido Linoléico. No se detectó en esta muestra.

Se encuentra un valor incrementado en ácido Mirfístico, lo que hace suponer el uso de una grasa con alto contenido en ácido o Miristoléico que ha sido parcialmente hidrogenada, ya que es difícil que presenten este porcentaje la mayoría de aceites vegetales más empleados. Al hidrogenar se eleva el porcentaje de Mirfístico al sumarse el del Miristoléico.

Por otra parte se ve disminución en ácido Palmítico que confirma el probable uso de aceite vegetal, que se ve reforzado al encontrar elevados los porcentajes en el ácido Linoléico, puede tratarse de aceite de girasol, maíz o ajonjolí.

MUESTRA #10

Acido Láurico. Tiene 2.44%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje de 2 a 6%).

Acido Mirfístico. Tiene 4.19%, se reporta en la literatura un valor de 9.11 %, (el porcentaje es de 8 a 14%).

Acido Palmítico. Tiene 11.21%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).

- Acido Esteárico. Tiene 30.38%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
- Acido Oléico. Tiene 16.70%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
- Acido Linoléico. Tiene 30.38%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.16%).
- Acido Linolénico . Tiene 5.47%, se reporta en la literatura un valor de 1.78%, (el porcentaje es de 1.29 a 1.72%).

Se observa disminución en ácido Mirístico, Palmítico y Oléico por el bajo porcentaje en ácido Plamítico, es probable que en la reconstitución de esta leche se haya utilizado algún aceite vegetal. Se observa también elevado porcentaje en ácido Esteárico lo que hace pensar en un grasa de origen animal, sin embargo, los porcentajes de los ácidos Linoléico y Linolénico -- hacen mucho más probable el uso de aceite vegetal que pudo haber sido de soya, por el alto porcentaje en ácido Linolénico.

MUESTRA # 11

- Acido Láurico. Tiene 3.61%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%. (el porcentaje es de 2 a 6%).

Acido Mirfstico.	Tiene 22.81%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).
Acido Palmítico.	Tiene 9.56%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).
Acido Esteárico.	Tiene 15.31%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
Acido Oléico.	Tiene 12.88%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
Acido Linoléico.	Tiene 35.93%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).
Acido Linolénico.	No se detectó en esta muestra.

Se observa como en otras muestras, un incremento en el porcentaje de ácido Mirfstico que hace pensar en la adición de algún aceite que contenga los ácidos Mirfstico y Miristoléico y que haya sido parcialmente hidrogenado, elevando de este modo el porcentaje de Esteárico. La disminución en ácido Palmítico confirma la posibilidad de adición de aceite vegetal, además se presenta un alto porcentaje en ácido Linoléico.

El aceite que pudo haberse utilizado para la reconstitución es el de cártamo, maíz, y ajonjolí, que disminuyen el porcentaje de ácidos insaturados al ser hidrogenados.

MUESTRA # 12

Acido Láurico.	Tiene 2.53%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).
Acido Mirtístico.	Tiene 24.91%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).
Acido Palmítico.	Tiene 11.89%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).
Acido Esteárico.	Tiene 12.09%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
Acido Oléico.	Tiene 30.13%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
Acido Linoléico.	Tiene 16.52%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).

Acido Linolénico. No se detectó en esta muestra.

Se observa incremento en ácido Mirfístico, disminución en Palmí tico y elevado porcentaje de ácido Linolénico. Los anteriores - parámetros indican el posible uso de aceites vegetales en esta muestra. El elevado porcentaje de ácido Mirfístico habla del po sible uso de una mezcla de aceites con elevado porcentaje de - este ácido graso como en casos anteriores, se observa además - incremento en ácido Linolénico lo que hace pensar en aceite de girasol o maíz o ajonjolí, Esto a reserva del ácido Mirfístico que se encuentra muy elevado. Pudo haber hidrogenación parcial.

MUESTRA # 13

Acido Láurico. Tiene 2.64%, se reporta en la litera tura un valor de 2.54%, (el porcen taje es de 2 a 6%).

Acido Mirfístico. Tiene 26.29%, se reporta en la lite ratura un valor de 9.11%, (el porcen taje es de 8 a 14%).

Acido Palmítico. Tiene 10.42%, se reporta en la litera tura un valor de 26.26%, (el porcen taje es de 23 a 30%).

- Acido Estéarico. Tiene 14.41%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
- Acido Oléico. Tiene 25.15%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
- Acido Linoléico. Tiene 21.28%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).
- Acido Linolénico. Ni se detectó en esta muestra.

Como en casos anteriores hay elevado porcentaje en Mirístico disminución en plamítico, incremento en Linoléico. Es probable el uso de aceite parcialmente hidrogenado o una mezcla de Girasol, Cártamo, ajonjolí o maíz.

MUESTRA # 14

- Acido Láurico. Tiene 1.85%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).
- Acido Mirístico. Tiene 18.64%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).

Acido Palmítico.	Tiene 11.43%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).
Acido Estearico.	Tiene 13.32%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
Acido Oléico.	Tiene 26.85%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
Acido Linoléico.	Tiene 26.34%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).
Acido Linolénico.	No se detectó en esta muestra.

Se observa un elevado porcentaje en ácido Mirístico y al igual que en los casos anteriores, es posible que se haya utilizado algún aceite parcialmente hidrogenado, se observa disminución en ácido Palmítico e incremento en ácido Linoléico. Los aceites que pudieron ser utilizados en esta reconstitución son cártamo, maíz y ajonjolí.

MUESTRA # 15

Acido Láurico.	Tiene 1.67%, se reporta en la literatura un valor de 2.54%, (el porcentaje es de 2 a 6%).
Acido Mirístico.	Tiene 23.86%, se reporta en la literatura un valor de 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).
Acido Palmítico.	Tiene 10.07%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es de 23 a 30%).
Acido Esteárico.	Tiene 12.38%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
Acido Oléico.	Tiene 24.72%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19.40%).
Acido Linoléico.	Tiene 27.22%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).
Acido Linolénico.	No se detectó en esta muestra.

Hay ligera disminución en ácido Láurico y un notable incremento en ácido Mirístico, es probable la adición de algún aceite par-

cialmente hidrogenado, se ve disminución en Palmítico y aumento en Linoléico. Se pudo haber utilizado aceite parcialmente hidrogenado o aceite de maíz, cártamo, girasol o ajonjolí.

MUESTRA # 16

Acido Láurico.	No se detectó en esta muestra.
Acido Mirístico.	Tiene 1.97%, se reporta en la literatura un valor 9.11%, (el porcentaje es de 8 a 14%).
Acido Palmítico.	Tiene 1.56%, se reporta en la literatura un valor de 26.26%, (el porcentaje es 23 a 30%).
Acido Esteárico.	Tiene 15.81%, se reporta en la literatura un valor de 18.37%, (el porcentaje es de 9 a 17%).
Acido Oléico.	Tiene 24.19%, se reporta en la literatura un valor de 39.51%, (el porcentaje es de 19 a 40%).
Acido Linoléico.	Tiene 50.15%, se reporta en la literatura un valor de 2.40%, (el porcentaje es de 1.77 a 2.50%).

Acido Linolénico.

Tiene 6.41%, se reporta en la literatura un valor de 1.78%, (el porcentaje es de 1.29 a 1.72%).

No se detecta ácido Láurico en esta muestra, el porcentaje de Palmítico se observa bastante disminuído, así como el incremento en ácido Linoléico y Linolénico cuyos porcentajes asemejan a los del aceite de soya.

CONCLUSIONES

- 1.- Puede observarse que, como resultado de los análisis realizados en las distintas marcas comerciales, la gran mayoría presenta porcentajes elevados de ácidos insaturados, como es el caso de los ácidos Olefco, Linoléico y a veces el Linoleico.
- 2.- Se observa disminución en el ácido Palmítico lo que junto con el aumento de ácidos insaturados denota el probable uso de algún aceite o grasa vegetal.
- 3.- Hubo varios casos en los que observó un alto porcentaje de ácido Mirístico y según la bibliografía se sabe; que prácticamente no hay aceites vegetales que tengan porcentajes hasta de 20% o más, lo que sugiere el probable uso de algún -- aceite vegetal que contenga además de ácido Mirístico un -- buen porcentaje de ácido Mirístoleico, este aceite al ser -- parcialmente hidrogenado va a disminuir los porcentajes de ácidos insaturados y entre ellos el Mirístoleico aumentando así el porcentaje en ácido Mirístico, por consiguiente disminuirán los porcentajes de Olefco, Linoleico y puesto que son bajos los porcentajes de Linolenico éste puede tender a desaparecer y aumentar porcentajes de Linoleico, etc.
- 4.- Puede afirmarse que a mayor contenido de ácidos insaturados la calidad de la grasa es mejor, esto debido a las ventajas nutricionales que son atribuidas a los ácidos insaturados.

5.- Si piensa que al extraer la grasa butírica a la leche representa un fraude para el consumidor, sin embargo se contrapone el hecho que al adicionar grasa de origen vegetal el producto es más digerible, de modo que el procesador obtiene ganancias como resultado de separar la grasa de la leche en la producción de derivados lácteos, tanto al productor como al consumidor.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A.A. Paul and Dat. Sought
The composition of foods, fourth addition; mc. Cance and Wid-
dowson's H.N.S.O.
- 2.- Bobit, J.M. Schwaring A. Introduction to chromatography N.Y.
Reinhold Publishing 1968.
- 3.- Charles Alais. Ciencia de la leche; principios de técnica
lechera. Cía. Editorial Continental S.A. de C.V. México.
- 4.- David Abbot y R.S. Andrews. Introducción a la Cromatografía.
Editorial Alhambra, tercera edición Española, reimpresso en
1983.
- 5.- Desroisier; Conservación de los alimentos, traducción a la
segunda edición en inglés, Compañía Editorial Continental.
- 6.- Dabrio M.V. Cromatografía de gases volumen I y II.
Editorial Alhambra, Primera edición 1971.
- 7.- Gómez Ruiz Humberto Ramón. Método de análisis de aceites,
vegetales comestibles. Tesis U.N.A.M. Fac. Química 1977.
- 8.- Hilditch T.P. and Williams. The Chemical constitution of na-
tural fat Chapman and Hall London (1964).
- 9.- J.M. Storch de Gracia. Fundamentos de la Cromatografía de
gases, Editorial Alhambra; segunda edición 1975.
- 10.- Littlewood A. Gas Chromatography; Ed. Academic Press. N.Y.
and London; segunda edición 1970.
- 11.- MC. Nair Bonelli; Basic Gas Chromatography Varian aerograph
5th edition March 1969.
- 12.- Raymundo Revilla G. Taller del procesamiento de leche.
Volumenes I y II Editorial.
- 13.- Salvador Badui Dergal. Química de los alimentos. Editorial
Alhambra Mexicana S.A. 1th edición 1981.

- 14.- Silvia Rosalía Ramos Cataño. Limitaciones de la cromatografía de gases en la caracterización de grasas de leche. Tesis U.N.A.M. Facultad de Química 1983.
- 15.- Willard H.L. Merrit, J. Dean. Métodos Instrumentales de análisis. Compañía Editorial Continental S.A. México . Primera Edición 1978.
- 16.- Zwig G. and Sherman J. Handbook of chromatography; vol. I-V II CRS Press. Cleveland 1972.