

VALIDACIÓN DE TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE DIBUTIL FTALATO EN VINOS Y ESTIMACIÓN DE SU INCERTIDUMBRE

TecnoINTI 2022

M. Bajuk⁽¹⁾, M. Bertolo⁽¹⁾, S. Castillo⁽¹⁾, V. Gallucci⁽¹⁾, I. Molina⁽¹⁾

mbajuk@inti.gob.ar

(1) Depto. de Servicios Analíticos Cuyo – SORCuyo -INTI Mendoza

Palabras Clave: ftalatos; cromatografía; dibutil ftalato; vino

INTRODUCCIÓN

Los ftalatos son un grupo de compuestos químicos principalmente empleados como aditivos plastificantes en los procesos de fabricación de los plásticos con la finalidad de incrementar su flexibilidad.

Son ampliamente utilizados en la industria y son considerados contaminantes de los alimentos, aire, suelo y sedimentos. Su toxicidad se asocia principalmente a trastornos en el desarrollo del sistema reproductivo de los seres humanos al ser considerados disruptores endócrinos.

Algunos países ponen restricciones de ingreso a los productos que importan, como es el caso de los vinos y la República Popular de China, mercado codiciado por la industria vitivinícola. Las bodegas deben obtener la certificación correspondiente del Instituto Nacional de Vitivinicultura quien, en su circular 38-GF/2013, autoriza al Centro INTI Mendoza como laboratorio donde podrán remitirse las muestras de vinos para la determinación de ftalatos. Los límites máximos de residuos (LMR) establecidos en dicha circular son: dibutil ftalato (DBP) 0,3 mg/kg, dietilhexil ftalato (DEHP) 1,5 mg/kg y diisononil ftalato (DINP) 9 mg/kg. Este contexto motivó el presente trabajo.



Imagen 1: Cromatógrafo Agilent Technologies GC5890A MSD7890C utilizado en la validación

OBJETIVOS

El presente trabajo busca determinar mediante una metodología adecuada los residuos de DBP en muestras de vino tinto, blanco y espumante, para poder así ser exportados a la República Popular de China.

DESARROLLO

La extracción del DBP de la muestra de vino se realiza mediante agitación con n-hexano grado cromatográfico, procedimiento interno basado en: Standard Operating Procedure for the Determination of Phthalates in Wine and Spirits by the EC-JRC-IRMM 2013 y Standard operating procedure for determination of phthalates - United States Consumer Product Safety Commission Directorate for Laboratory Sciences Division of Chemistry – Test Method CPSC-CH-C1001-09.4 – January 17, 2018

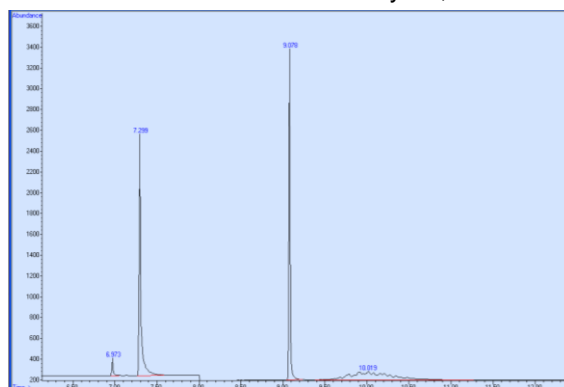


Figura 1: Cromatograma de DBPd4, DBP, DEHP y DINP

La posterior identificación y cuantificación de los analitos se realiza por cromatografía gaseosa con detector de masas (GC/MS) (Imagen1). Se utiliza la técnica de ión extraído para su identificación y curva de calibración de estándar interno (DBP deuterado d4) para su cuantificación.

Para la validación de esta metodología se evaluaron parámetros tales como: selectividad, sensibilidad, linealidad, exactitud, repetibilidad, precisión intermedia, robustez y rango de trabajo. Se tomaron como referencia los criterios de aceptación establecidos en la norma SANTE 12682/2019, Disp. SENASA 125/2006 y GUI-LE-03 OAA.

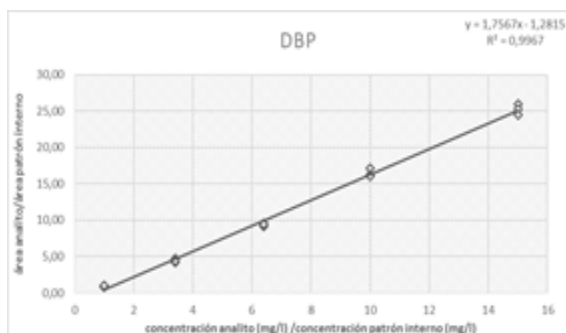


Figura 2: Curva de calibración de DBP

Se realizó la estimación de la incertidumbre de medición siguiendo la metodología top down [7], que utiliza para el cálculo los datos de validación y determina la contribución combinada sobre la incertidumbre, de dos factores, la precisión intermedia y el sesgo.

RESULTADOS

Se obtuvieron respuestas favorables del analito en cuanto a tiempo de retención y relaciones de iones relativas.

El método validado demostró ser lineal para valores entre 0,08 y 1,50 mg/L., verificando con un análisis residual sin tendencia

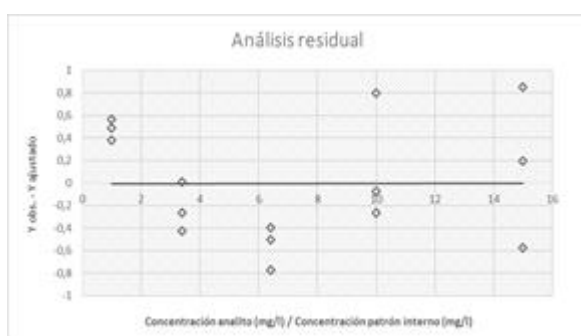


Figura 3: Gráfico de análisis residual

Se obtuvo un límite de detección para DBP de 0,08 mg/l y límite de cuantificación de 0,10 mg/l.

Los promedios de porcentajes de recuperaciones para cada nivel ensayado se encontraron dentro del rango 70-120%

requerido, en todas las muestras de vino tinto, blanco y espumante. Los datos obtenidos fueron sometidos a la prueba t de Student demostrando que no existen diferencias significativas entre las medias de los valores obtenidos con los distintos analistas.

El coeficiente de variación porcentual (CV%) fue menor a 5% al evaluar repetibilidad y precisión intermedia entre analistas y días de análisis.

Se verificó también mediante la prueba t de Student que no existieron diferencias significativas, ensayando distintos tiempos de agitación de la muestra, inyectando muestras de vino tinto a los 9 días posteriores a su extracción y también ensayando la inyección efectuada por otro analista.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La metodología desarrollada cumple con los criterios de aceptación propuestos, demostrando su idoneidad y confiabilidad para identificar y cuantificar dibutil ftalato en muestras de vino.

El método es por lo tanto apto para la cuantificación de DBP en vinos tinto, blanco y espumante.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] "Standard operating procedure for the determination of phtalates in wine and spirits"- European Commission - Join Research Centre - Institute for Reference Materials and Measurements - Abril 2013.
- [2] "Standard operating procedure for determination of phtalates"- United States Consumer Product Safety Commission Directorate for Laboratory Sciences Division of Chemistry – Test Method CPSC-CH-C1001-09.4 – January 17, 2018.
- [3] "Método de detección de ftalatos en el vino por cromatografía de gases/espectrometría de masas" - Resolución OIV-OENO 477-2013.
- [4] Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed - SANTE 12682/2019
- [5] Disp. SENASA 125/2006
- [6] Guía para la validación de métodos de ensayo, GUI-LE-03 OAA
- [7] GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement).
- [8] CAC/GL 59-2006. Guidelines on Estimation of Uncertainty of Results. Guidelines - Codex Alimentarius. Specific Guidelines for Pesticide Residue Analysis.