

ENSAYO DE APTITUD EN ACEITE DE OLIVA CON VALOR DE REFERENCIA ASIGNADO POR INTI

G. Mastromónaco⁽¹⁾, I. Palacios⁽¹⁾, A. Castro⁽¹⁾, S. Forastieri⁽¹⁾, F. Kornblit⁽¹⁾, L. Sonia⁽²⁾, M. Cirio⁽²⁾, S. Etelechea⁽²⁾, M. Bertolo⁽³⁾, A. Santi⁽³⁾, M. Spath⁽⁴⁾, H. Roldán⁽⁴⁾, F. Raco⁽⁵⁾, M. Castelli⁽⁵⁾, N. Gallelo⁽⁵⁾

gmastromonaco@inti.gov.ar

⁽¹⁾ Dto. Calidad en las Mediciones-DT Calidad GOMyC-INTI

⁽²⁾ Dto. Análisis Instrumental-DT Servicios Analíticos SOA -GOSI-INTI

⁽³⁾ Dto. Servicios Analíticos Cuyo-DT Alimentos Cuyo-SORCuyo-GOAR-INTI

⁽⁴⁾ Dto. Servicios Analíticos Pampeana-DT Regional Buenos Aires-SOR Pampeana-GOAR-INTI

⁽⁵⁾ Dto. Red de Laboratorios Lácteos-DT Metrología Química-SOMCeI-GOMyC-INTI

Palabras Clave: ensayo de aptitud; valor de referencia; aceite de oliva

INTRODUCCIÓN

Desde el año 2003 el SAI (Servicio Argentino de Interlaboratorios) viene ofreciendo ensayos de aptitud en aceite vegetal comestible, para dos tipos de matrices en simultáneo: aceite de girasol y de oliva. Los ensayos de aptitud con valor de referencia asignado por el organizador permiten a los participantes evaluar la exactitud de sus métodos.

En esta oportunidad se optó por asignar valores de referencia a los diferentes parámetros a partir de resultados aportados por cuatro laboratorios de INTI.

OBJETIVO

El presente trabajo describe el criterio de evaluación para seleccionar los laboratorios competentes, y la metodología aplicada para establecer dichos valores, con el objetivo de desarrollar un ensayo de aptitud con valor asignado.

DESARROLLO

1. Selección de laboratorios competentes

Se analizaron indicadores de desempeño (parámetro z) de resultados de interlaboratorios de los años 2014, 2016, 2017 y 2019, en los cuales participaron 41 laboratorios en forma frecuente. Se consideró como criterio de selección de laboratorios competentes, la obtención de al menos tres resultados satisfactorios consecutivos.

A estos laboratorios preseleccionados además se los sometió a una evaluación técnica, a través de una lista de preguntas, para asegurar su competencia de acuerdo con los criterios de ISO/IEC 17025:2017 [8].

2. Asignación de valores de referencia por INTI

Estos laboratorios, junto con el SAI, acordaron las técnicas de medición a ser utilizadas para los parámetros acidez [5] y perfil de ácidos grasos [2], [3] y [4] en aceite de oliva.

Cada laboratorio recibió tres muestras, las que fueron analizadas independientemente por distintos analistas y con metodologías diferentes, acordadas previamente. Los sistemas de medición se verificaron con una muestra de control previamente caracterizada, la que permitió a cada laboratorio el ajuste de sus sistemas de medición y el aseguramiento de la validez de sus resultados.

3. Desarrollo del ensayo de aptitud

Una vez definidos los valores de referencia se organizó un ensayo de aptitud. Los ítems de ensayo fueron elaborados a partir de aceite de oliva virgen obtenido comercialmente, proveniente de un mismo lote de producción. Se recolectó el aceite a partir de botellas comerciales, se homogenizó y fraccionó 125 ml en frascos de color caramelo. Se realizó un muestreo aleatorio sobre el lote. Algunas unidades fueron destinadas al desarrollo del material de referencia, y otras como ítems de ensayo para el ensayo de aptitud.

El Laboratorio de la Unidad Operativa de Análisis instrumental (SOA) realizó los ensayos de homogeneidad y estabilidad sobre diez y dos unidades, respectivamente. Para ello se aplicó la instrucción del SAI "Evaluación de la homogeneidad y estabilidad de los ítems de ensayo" IT02 PS02 [6]. Se verificó la homogeneidad en acidez [5], según el desvío estándar entre muestras cumpliendo con el límite de reproducibilidad establecido por el método de medición. Para el perfil de ácidos grasos [2], [3] y [4] se realizó el análisis de varianza. Ambos parámetros resultaron ser suficientemente homogéneos.

Para la estabilidad se evaluaron las absorbancias específicas en el ultravioleta (UV) [11] mediante el criterio de comparación con el desvío estándar interlaboratorio [6] por el periodo que dura el ejercicio.

Se procedió con la organización del ensayo de aptitud [7] con valor asignado INTI, invitando a los participantes a medir acidez y perfil de ácidos grasos, entre otros mensurandos.

RESULTADOS

1. Selección de laboratorios competentes:

Los cuatro laboratorios que cumplieron con dicho criterio preestablecido previamente por el SAI fueron los pertenecientes al INTI, correspondientes a las siguientes unidades operativas:

- Análisis instrumental (SOA).
- Red de Laboratorios Lácteos.
- Servicios Analíticos Región Pampeana.
- Servicios Analíticos Cuyo

2. Asignación de valores de referencia por INTI

Los valores de referencia, así como sus incertidumbres, fueron determinados a través del consenso de los cuatro laboratorios competentes, de acuerdo con el criterio 7.6 [1]. Este mismo criterio es descrito en la guía ISO 35 [10] utilizada para la producción de materiales de referencia.

La **Tabla 1** muestra los valores de referencia asignados por INTI, con sus respectivas incertidumbres expandidas. En la misma tabla se indican las desviaciones estándar interlaboratorio en cada uno de los parámetros.

PARÁMETRO	VA (g/100g)	U (k=2)
Acidez por titulación volumétrica	0,34	0,04
Ácido palmítico (C16:0)	14,55	0,14
Ácido palmitoleico (C16:1)	1,45	0,14
Ácido margárico (C17:0)	0,09	0,03
Ácido heptadecenoico (C17:1)	0,21	0,06
Ácido esteárico (C18:0)	1,95	0,19
Ácido oleico (C18:1)	68,55	1,31
Ácido linoleico (18:2)	11,68	0,47
Ácido linolénico (C18:3)	0,64	0,12
Ácido araquídico (C20:0)	0,35	0,11
Ácido gadoleico (C20:1)	0,31	0,09
Ácido behénico (C22:0)	0,10	0,03
Ácido lignocérico (C24:0)	0,05	0,06

Tabla 1. VA: valores asignados por INTI con sus incertidumbres expandidas (U (k=2)).

3. Desarrollo del ensayo de aptitud

En el ensayo de aptitud participaron 21 laboratorios, cuyo desempeño se observa en la Tabla 2.

La herramienta estadística aplicada para la evaluación de los mismo fue el índice z':

PARÁMETRO	Satisfactorio (z')	Cuestionable (z')	No satisfactorio (z')
Acidez por titulación volumétrica	20	0	1
Ácido palmítico (C16:0)	11	2	0
Ácido palmitoleico (C16:1)	12	0	1
Ácido margárico (C17:0)	12	0	0
Ácido heptadecenoico (C17:1)	11	1	0
Ácido esteárico (C18:0)	12	0	1
Ácido oleico (C18:1)	12	1	0
Ácido linoleico (18:2)	13	0	0
Ácido linolénico (C18:3)	12	0	1
Ácido araquídico (C20:0)	13	0	0
Ácido gadoleico (C20:1)	12	0	1
Ácido behénico (C22:0)	12	0	0
Ácido lignocérico (C24:0)	10	0	0

Tabla 2. Cantidad de participantes & clasificación por según su desempeño (z')

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Este tipo de ejercicio ha permitido por un lado que el INTI contribuya al fortalecimiento de la trazabilidad metrológica definiendo valores de referencia en una nueva matriz, aceite de oliva. Y por otro lado contribuir en la diseminación de la trazabilidad a los laboratorios participantes. Esto se logró a través de la experiencia y la calificación de los expertos de las unidades operativas convocadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- [2] COI/T.20/Doc. 33/Rev.1:2017 Determination of fatty acid methyl esters by gas chromatography
- [3] ISO 12966-2:2017 Animal and vegetable fats and oils Gas chromatography of fatty acid methyl esters Part 2: Preparation of methyl esters of fatty acids.
- [4] ISO 12966-4:2015 Animal and vegetable fats and oils Gas chromatography of fatty acid methyl esters Part 4: Determination by capillary gas chromatography.
- [5] ISO 660:2009 Animal and vegetable fats and oils/AOCS Official Method Cd 3d-63:2017/COI/T.20/Doc. No 34/Rev. 1:2017 — Determination of acid value and acidity.
- [6] IT02 PS 02- Evaluación de la homogeneidad y estabilidad de los ítems de ensayo.
- [7] ISO/IEC 17043:2010 Evaluación de la conformidad - Requisitos generales para los ensayos de aptitud.
- [8] ISO/IEC 17025:2017 Evaluación de la conformidad – requisitos generales para evaluar la competencia técnica
- [9] ISO/IEC 17034 Requisitos generales para evaluar a los proveedores de materiales de referencia.
- [10] Guide ISO 35:2017 reference materials-guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [11] COI/T.20/Doc. No 19/Rev.5:2019 Spectrophotometric investigation in the ultraviolet.