

Aseguramiento de la calidad en las mediciones que caracterizan a los aceites comestibles. Interlaboratorio para ensayos de calidad y genuinidad en aceites

Castro, L.⁽ⁱⁱ⁾; Puglisi, C.⁽ⁱⁱ⁾; Rodríguez, Z.⁽ⁱ⁾

⁽ⁱ⁾INTI-Cereales y Oleaginosas

⁽ⁱⁱ⁾Programa de Metrología en Química

Introducción

Entre los parámetros comúnmente utilizados en el comercio para caracterizar los aceites comestibles de origen vegetal pueden mencionarse la medición de la acidez y el índice de peróxido para evaluar la calidad de los mismos y el análisis de ácidos grasos para evaluar la genuinidad.

Estos parámetros pueden considerarse como los más relevantes, aunque también se debería mencionar como buenos indicadores de posibles adulteraciones la composición en esteroides y, para el aceite de oliva específicamente, la determinación de absorbancias por espectrofotometría en la zona del espectro ultravioleta.

Como las transacciones comerciales y, sobre todo, los precios se basan en los acuerdos de calidad y genuinidad de los alimentos que se entregan, cada vez es más importante asegurar también la calidad de los ensayos que se aplican a dichos alimentos. Por eso, la comparabilidad de las mediciones de estos parámetros realizadas por diferentes laboratorios es extremadamente importante.

Por otra parte, la organización del comercio internacional requiere que las mediciones necesarias para la certificación de productos y el aseguramiento de su calidad sean aceptadas globalmente.

Estas exigencias del mercado hacen que se solicite con más frecuencia que los laboratorios puedan mostrar una evaluación de la calidad de sus servicios. Uno de los requerimientos de los sistemas de calidad es la demostración de competencia técnica mediante la participación en ensayos interlaboratorio. Esto permite controlar sus resultados y compararlos con los de otros laboratorios en diferentes ciudades y aún en diferentes países. Es posible también evaluar, entre otras cosas, los métodos de ensayo, el funcionamiento de los equipos, la capacidad del operador, el manejo de las muestras que se analizan, la presentación de los

informes. Es decir, el sistema de medición en su conjunto.

En este contexto, el INTI organiza periódicamente un interlaboratorio para la determinación de los parámetros mencionados más arriba y en el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos en tres de estas intercomparaciones, realizadas a partir del año 2003.

Descripción

En cada ejercicio se envían dos muestras de aceite vegetal comestible y un protocolo de análisis con indicaciones generales y las planillas correspondientes para informar los resultados.

El número de participantes ha ido creciendo en los sucesivos ejercicios, desde 15 participantes en 2003 hasta 28 participantes en 2006.

La mayoría de los participantes son laboratorios comerciales e instituciones oficiales de nuestro país, pero también se contó con la participación de laboratorios de Chile, Panamá y Guatemala.

Se asigna un número a cada participante. El tratamiento de los datos y el posterior informe de los resultados se realizan utilizando ese número para preservar la confidencialidad.

No es necesario analizar todos los parámetros, los participantes pueden elegir aquellos ensayos por los que estén interesados. También pueden elegir el método de análisis que consideren adecuado para cada determinación.

Los datos enviados por los participantes se evalúan estadísticamente. La evaluación del desempeño de los laboratorios se realiza de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la bibliografía.

Se utiliza como criterio el cálculo del parámetro "z", que se define más adelante.

Luego de la evaluación de los resultados se envía un informe y un certificado de participación satisfactoria, cuando corresponde.

En la *Figura 1* se muestra como ejemplo un gráfico con los datos enviados por los

participantes para el ácido esteárico en aceite de maíz.

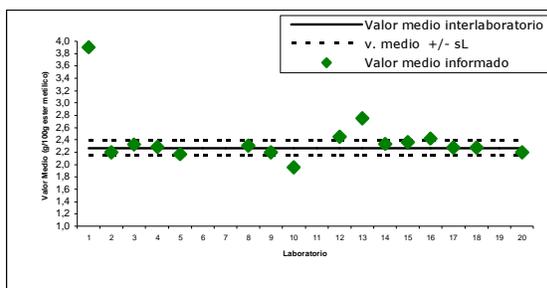


Fig. 1: Datos enviados por los participantes para la determinación de ácido esteárico en aceite de maíz (Interlaboratorio 2004).

Las muestras que se han enviado correspondieron a aceites comerciales de oliva, soja, girasol y maíz.

El aceite de oliva se incluyó en todas las intercomparaciones. Por ser el de mayor precio es el que normalmente se analiza con más cuidado en las transacciones comerciales para detectar posibles adulteraciones.

Se preparan las muestras partiendo de lotes de aproximadamente 10 litros de aceite comercial previamente homogeneizado por agitación. Se fraccionan en frascos plásticos color caramelo, cuidando de no dejar una porción significativa de aire en el recipiente. Las muestras se conservan en cámara frigorífica hasta el momento del envío.

Se determina la homogeneidad de las muestras analizando el 10% del lote preparado. Se considera que las muestras son homogéneas si las variancias encontradas al analizar los envases seleccionados son aceptables teniendo en cuenta las variaciones asociadas a la repetibilidad de los métodos de medición utilizados. En los interlaboratorios realizados se obtuvieron valores satisfactorios para los ensayos de homogeneidad, de acuerdo con dichas variaciones.

Para estudiar la estabilidad de las muestras, se reservaron algunas como control y al cabo de seis meses se repitió el análisis de índice de peróxido. Se eligió este parámetro porque es de esperar que sea el que más varíe con el envejecimiento de las muestras. Seis meses después se encontró una variación del 17 % para el aceite de oliva y del 36% para el aceite de soja, lo cual refleja la gran inestabilidad de este último debido a la mayor insaturación de sus ácidos grasos.

En los tres ejercicios realizados se eligieron las mediciones de acidez e índice de peróxido, como indicadores de la calidad del aceite y la

composición de ácidos grasos como indicador de genuinidad.

En el último ejercicio realizado se decidió incrementar la complejidad del mismo incorporando las determinaciones de nuevos parámetros significativos para la evaluación del aceite de oliva: absorbancias en el UV, polifenoles y composición en esteroides.

Los métodos de medición fueron seleccionados por cada participante. En general se usaron los descriptos en las Normas ISO, IRAM o los de la American Oil Chemists Society.

A continuación describiremos el tratamiento estadístico de los resultados.

En una primera etapa de evaluación se transcriben los datos a las planillas especialmente diseñadas, tal como los informan los participantes, tanto en lo referente a los números como a la cantidad de cifras significativas.

Luego se procede al examen crítico de los datos, descartándose aquellos que resultan obviamente discordantes.

En la etapa siguiente se realiza el análisis estadístico. Para ello se tienen en cuenta sólo los laboratorios que informan cada resultado por triplicado.

A estos datos se los somete a las pruebas de Cochran y Grubbs para identificar datos estadísticamente discordantes (outliers). Este procedimiento permite seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calcula el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio. Las pruebas de Cochran y Grubbs se describen en la bibliografía. El valor medio interlaboratorio así obtenido se considera como el valor acordado y se utiliza para la evaluación de todos los participantes por medio del parámetro "z".

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la bibliografía.

Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro "z", definido de la siguiente manera:

$$z = (x_{1/2} - x_{ref}) / s_L$$

donde:

$x_{1/2}$ = promedio para cada laboratorio = $\sum x_i / r$

x_{ref} = valor asignado a los parámetros de la muestra enviada (en este caso es el valor medio interlaboratorio, es decir el valor acordado).

r = número de replicados informados (1, 2, 3)

s_L = desviación estándar (estimador de la reproducibilidad o variancia entre laboratorios)

Este último parámetro es el obtenido mediante el tratamiento estadístico, es decir, representa el desvío estándar de los datos estadísticamente aceptables.

Los laboratorios se clasifican por medio del valor de z obtenido de la siguiente forma:

$|z| \leq 2$ satisfactorio

$2 < |z| < 3$ cuestionable

$|z| \geq 3$ no satisfactorio

Como se mencionó mas arriba, en la *Figura 1* se muestra un grafico típico de los datos enviados por los participantes para el ácido esteárico en aceite de maíz. En la *Figura 2* se muestra como ejemplo, un grafico del parámetro z correspondiente a esos datos.

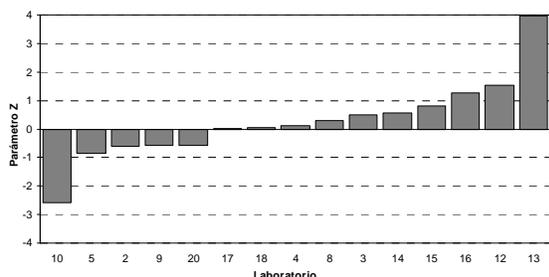


Fig. 2: Valores del parámetro z obtenido por los participantes para la determinación de ácido esteárico en aceite de maíz (Interlaboratorio 2004).

Resultados

En las *Tablas 1 y 2* pueden verse los resultados obtenidos para los distintos aceites en los tres ejercicios interlaboratorio.

La comparabilidad de los resultados entre los participantes, tanto en el caso de ácidos grasos como en el de acidez volumétrica, fue satisfactoria. Aproximadamente el 80% de los laboratorios obtuvo un valor del parámetro z menor que 2.

En el caso del índice de peróxido el acuerdo no fue tan bueno, sólo un 60 % de los participantes obtuvo resultados satisfactorios.

Analizando las tablas de resultados de los distintos ejercicios puede decirse que, como regla general, se observa que cuanto menor sea el valor de un determinado parámetro mayor resulta la dispersión de los resultados, lo cual es esperable ya que por lo general la incertidumbre de medición es más significativa para valores más bajos del analito.

Conclusiones

En lo que se refiere al índice de peróxido y a la acidez, la desviación estándar interlaboratorio es elevada. Para el caso de los aceites de girasol y de maíz el valor de s_L que se obtuvo es mayor debido a que los datos de estos parámetros son muy bajos. Como ya se mencionó, esto parece ser una característica generalizada de estas mediciones, tal como puede comprobarse cotejando los resultados con otras intercomparaciones similares, como por ejemplo la del Programa INTER 2000 organizado en España por la Dirección General de Industrias y

Calidad Agroalimentaria de Cataluña (www.gencat.net) que se muestra en la *Tabla 3*. Respecto de los ácidos grasos se puede destacar que solamente se tuvieron en cuenta, al evaluar los resultados, los componentes más importantes para determinar la genuinidad del aceite.

Como ya se mencionó, en el último ejercicio se incorporaron nuevas determinaciones.

Las absorbancias específicas en la zona del espectro UV es uno de los parámetros que evalúa la calidad y genuinidad del aceite de oliva, según lo definido en normas nacionales e internacionales (Por ej., IRAM 5523, COI/T. 15/NC).

Para los valores de absorbancia elevados, la dispersión de resultados que se obtuvo es pequeña y aumenta considerablemente para valores de absorbancias más bajos.

Esto afecta el cálculo de ΔK de tal modo que los resultados obtenidos para este parámetro no son comparables estadísticamente. Sin embargo, a pesar de la dispersión presentada en dichos valores, en todos los casos corresponden a los requeridos por las normas (IRAM, COI) para aceite de oliva extra virgen.

Sólo cuatro participantes midieron esteroides, por lo que no fue posible realizar una evaluación estadística de los resultados.

Dado que la determinación de la composición en esteroides es muy importante para la evaluación de la genuinidad de los aceites, en especial del de oliva, sería de interés fomentar la implementación y validación de esta metodología analítica.

Los polifenoles se consideran críticos en la calidad organoléptica del aceite de oliva y en su estabilidad frente a procesos oxidativos, además de los efectos beneficiosos para la salud que se les atribuye.

Para su medición, los participantes utilizaron métodos espectrofotométricos con el reactivo de Folin. Estos métodos no están normalizados, por lo que cada participante, aún cuando describió el procedimiento utilizado, no siguió una metodología rigurosa. Este hecho puede justificar la elevada desviación estándar obtenida.

Referencias

- [1] ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
- [2] ISO 13528 (Draft 2002). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- [3] ISO/IEC Guide 43 (1997). Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
- [4] ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
- [5] Protocol for the design, conduct and interpretation of method - performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).

[6] The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. Pure & Appl. Chem., Vol. 78, 1, 145 - 196 (2006).

[7] Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem, 2nd Edition (2000).

[8] Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Switzerland, 1993.

[9] IRAM 5651:97-12-09. Aceites y grasas vegetales y animales. Determinación de ácidos grasos por cromatografía gaseosa de sus ésteres metílicos.

[10] IRAM 5523:2001. Aceites vegetales comestibles e industriales. Aceite de Oliva.

Para mayor información contactarse con:

Liliana Castro – lcastro@inti.gov.ar

Tabla 1: Resultados obtenidos para distintos aceites comestibles en sucesivos ejercicios interlaboratorio.

Parámetros analizados	Aceite de girasol Interlaboratorio 2003			Aceite de maíz Interlaboratorio 2004			Aceite de soja Interlaboratorio 2006		
	Valor medio interlab.	Desviación est. interlab. (s _L)	s _L relativa %	Valor medio interlab	Desviación est. interlab. (s _L)	s _L relativa %	Valor medio interlab	Desviación est. interlab. (s _L)	s _L relativa %
Acidez volumétrica	0,054	0,008	14,1%	0,04	0,01	25 %	0,37	0,05	14,4 %
Índice de peróxido	1,51	0,40	26,5 %	0,85	0,24	28,2 %	6,6	1,1	17,2 %
Ac. Palmítico	7,25	0,16	2,2 %	11,3	0,3	2,6 %	11,2	0,3	3,0 %
Ac. Palmítoleico	-	-	-	-	-	-	0,09	0,01	15,0 %
Ac. Esteárico	3,03	0,13	4,3 %	2,3	0,1	4,3 %	4,25	0,15	3,5 %
Ac. Oleico	26,5	0,25	0,9 %	31,7	0,3	0,9 %	20,4	0,2	0,8 %
Ac. Linoleico	61,3	1,1	1,8 %	52,3	0,5	1,0 %	54,8	0,5	0,9 %
Ac. Linolénico	0,36	0,04	11,1 %	1,02	0,04	3,9 %	8,4	0,2	2,2 %
Ac. Araquídico	0,27	0,03	11,1 %	0,51	0,03	5,9 %	0,31	0,02	6,6 %
Ac. Gadoleico	0,24	0,09	37,5 %	0,31	0,03	9,7 %	0,16	0,03	19,0 %
Ac. Behénico	0,49	0,05	10,2 %	-	-	-	0,32	0,04	13,4 %

Tabla 2: Resultados obtenidos para aceite de oliva en sucesivos ejercicios interlaboratorio.

Parámetros analizados	Aceite de oliva								
	Interlaboratorio 2003			Interlaboratorio 2004			Interlaboratorio 2006		
	Valor medio interlab.	Desviación est. interlab. (s _L)	s _L relativa %	Valor medio interlab	Desviación est. interlab. (s _L)	s _L relativa %	Valor medio interlab	Desviación est. interlab. (s _L)	s _L relativa %
Acidez volumétrica	0,75	0,03	4,0 %	0,61	0,04	6,5 %	0,31	0,03	9,7 %
Índice de peróxido	9,94	1,46	14,7 %	9,60	0,96	10 %	8,5	1,0	11,7 %
Ac. Palmítico	13,6	0,2	1,5 %	10,5	0,5	4,8 %	16,1	0,5	3,2 %
Ac. Palmítoleico	1,4	0,1	6,9 %	1,02	0,07	6,9 %	1,56	0,06	4,1 %
Ac. Esteárico	1,99	0,09	4,5 %	2,65	0,15	5,7 %	1,83	0,05	2,8 %
Ac. Oleico	69,1	0,9	1,3 %	65,0	0,7	1,1 %	63,2	0,6	0,9 %
Ac. Linoleico	12,0	0,4	3,3 %	18,8	0,2	1,1 %	15,2	0,2	1,3 %
Ac. Linolénico	0,74	0,04	5,4 %	0,84	0,05	5,9 %	0,89	0,02	2,7 %
Ac. Araquídico	0,35	0,04	11,4 %	0,35	0,06	17,1 %	0,40	0,02	5,7 %
Ac. Gadoleico	0,27	0,04	14,8 %	-	-	-	0,35	0,04	11,0 %
Ac. Behénico	-	-	-	0,52	0,05	9,6 %	0,11	0,01	13,9 %
Absorbancia UV a 232 nm	-	-	-	-	-	-	2,21	0,13	6,1 %
Absorbancia UV a 270 nm	-	-	-	-	-	-	0,17	0,03	15,5 %
Polifenoles	-	-	-	-	-	-	212	42	19,9 %

Nota: Las unidades están expresadas en g/100g de ácido oleico para la acidez volumétrica, meq. O₂/kg para el índice de peróxido, g/100 g de éster metílico para los ácidos grasos y ppm para los polifenoles.