

“RESOLUCIÓN N° RES-1/93-IV/05

DETECCIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN LOS ACEITES DE OLIVA Y EN LOS ACEITES DE ORUJO DE OLIVA COMESTIBLES

EL CONSEJO OLEÍCOLA INTERNACIONAL

Vista la recomendación del Comité de Química Oleícola y Elaboración de Normas formulada en su 6ª reunión, en el marco de la 85ª Reunión del Consejo, en espera de la evaluación toxicológica de los hidrocarburos aromáticos policíclicos por distintas instancias internacionales;

Considerando la necesidad de una medida que tienda a restablecer la confianza de los consumidores respecto al aceite de orujo de oliva y al aceite de oliva;

Considerando la necesidad de que los operadores dispongan de un medio de control de la calidad de los aceites de orujo de oliva que son objeto de intercambios internacionales, en espera de que se establezca un método normalizado para la detección de los hidrocarburos policíclicos aplicable a los aceites de oliva y los aceites de orujo de oliva;

Vistas las disposiciones adoptadas por determinados países en materia de límites en hidrocarburos aromáticos policíclicos y de criterios analíticos;

Considerando la recomendación de los químicos reunidos por el Consejo;

DECIDE

Recomendar a los Miembros la aplicación para los aceites de oliva y los aceites de orujo de oliva comestibles de:

- el límite máximo de 2 µg/kg de contenido en benzo (a) pireno, determinado según el método ISO 15302 “Animal and vegetable fats and oils – Determination of benzo(a)pyrene – Reverse-phase high performance liquid chromatography method;

El método tipo que se ha de utilizar, suficientemente validado, debe responder a los siguientes criterios:

Tipo 1

- Sistema de purificación mediante elución de las muestras disueltas en el solvente apropiado, a través de una fase sólida.
- Concentración del extracto para su análisis.
- Análisis del extracto por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) en fase reversa, con detector de fluorescencia preferentemente programable en las longitudes de ondas de excitación y emisión.
- Confirmación, en su caso, por un método alternativo adecuadamente validado.^(*)

Tipo 2

- Saponificación del aceite y extracción del posible residuo con hexano u otro disolvente adecuado.
- Concentración del extracto y redisolución en acetonitrilo.
- Análisis del extracto por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) en fase reversa, con detector de fluorescencia preferentemente programable en las longitudes de ondas de excitación y emisión.
- Confirmación, en su caso, por un método alternativo adecuadamente validado.^(*)

Madrid (España), 18 de noviembre de 2005.”

^(*) Según los parámetros del documento adjunto “Method of analysis to be used by the laboratory and laboratory control requirements”.

MÉTODO DE ANÁLISIS QUE UTILIZARÁ EL LABORATORIO Y MEDIDAS DE CONTROL DEL LABORATORIO

1. Definiciones

A continuación se recogen algunas de las definiciones más comúnmente utilizadas que el laboratorio deberá aplicar:

- $r =$ Repetibilidad: valor por debajo del cual puede esperarse que se sitúe la diferencia absoluta entre los resultados de dos ensayos particulares, obtenidos en condiciones de repetibilidad (es decir, con la misma muestra, el mismo operario, el mismo instrumental, en el mismo laboratorio y en un breve intervalo de tiempo) dentro de los límites de una probabilidad específica (en principio, 95%); de donde $r = 1,428 \cdot s_r$.
- $s_r =$ Desviación típica calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de repetibilidad.
- $RSD_r =$ Desviación típica relativa calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de repetibilidad $[(s_r/x) \times 100]$.
- $R =$ Reproducibilidad: valor por debajo del cual puede esperarse que se sitúe la diferencia absoluta entre los resultados de ensayos particulares, obtenidos en condiciones de reproducibilidad (es decir, con material idéntico obtenido por operarios en distintos laboratorios, utilizando el método de ensayo normalizado) dentro de los límites de una probabilidad específica (en principio, 95%); $R = 1,8 \times s_R$.
- $s_R =$ Desviación típica calculada a partir de resultados obtenidos en condiciones de reproducibilidad.
- $RSD_R =$ Desviación típica relativa calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de reproducibilidad $[(s_R/x) \times 100]$, donde x representa la media de los resultados de todos los laboratorios y muestras.

$HORRAT_r$ = La RSD_r observada dividida por el valor RSD_r estimado con la ecuación de Horwitz (referencia 1) utilizando la hipótesis $r = 0,66R$.

$HORRAT_R$ = El valor RSD_r observado dividido por el valor RSD_R calculado con la ecuación de Horwitz.

U = La incertidumbre ampliada, utilizando un factor de cobertura de 2, lo que da un nivel de confianza del 95% aproximadamente.

2. Exigencias específicas

En tanto no se prescribe a escala comunitaria ningún método específico para la determinación del contenido de benzo(a)pireno en los alimentos, los laboratorios podrán aplicar cualquier método validado de su elección, a condición de que el método seleccionado se ajuste a los criterios de aptitud que se indican en el cuadro. Convendría que la validación incluyera un material certificado de referencia.

CUADRO

Criterios de aptitud para los métodos de análisis de benzo(a)pireno

| Parámetro | Valor/Comentario |
|--------------------------|---|
| Límite de detección | Inferior o igual a 0,3 µg/kg |
| Límite de cuantificación | Inferior o igual a 0,9 µg/kg |
| Precisión | Valores $HORRAT_r$ or $HORRAT_R$ inferiores a 1,5 en el ensayo colectivo de validación |
| Recuperación | 5%-120% |
| Especificidad | Libre de interferencias de la matriz o del espectro, verificación de detección positiva |

2.1. Criterios de aptitud – Enfoque de la función de incertidumbre

De todas formas, también se puede emplear un enfoque de incertidumbre para evaluar la adecuación del método de análisis que va a utilizar el laboratorio. El laboratorio puede utilizar un método que produzca resultados con una incertidumbre estándar máxima, que se puede calcular por medio de la siguiente fórmula:

$$U_f = \sqrt{[(LOD/2)^2 + (0,2C)^2]}$$

donde:

U_f es la incertidumbre estándar máxima

LOD es el límite de detección del método

C es la concentración con un interés

Si un método analítico proporciona resultados con mediciones de la incertidumbre inferiores a la incertidumbre estándar máxima, el método será igual de adecuado que uno que se ajuste a los criterios de aptitud que se indican en el cuadro.

3. Cálculo de la tasa de recuperación y comunicación de los resultados

El resultado analítico se registra bajo forma corregida o no en función de la recuperación. Ha de indicarse el método de registro y el coeficiente de recuperación. El resultado analítico corregido en función de la recuperación se utiliza para comprobar el cumplimiento.

El resultado analítico se expresará como $x \pm U$, siendo x el resultado analítico y U la incertidumbre de medición.

4. Normas de calidad aplicables a los laboratorios

Ensayos de aptitud

La participación en planes apropiados de ensayos de aptitud se ajustará al “International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories” (referencia 3) elaborado bajo los auspicios de IUPAC/ISO/AOAC.

Control de calidad interno

Los laboratorios deberán demostrar que han introducido procedimientos para el control de calidad interno, como, por ejemplo, las “ISO/AOAC/IUPAC Guidelines on Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories” (referencia 4).