

**CURSO DE CAPACITACIÓN EN  
ANÁLISIS DE ACEITE DE OLIVA**

**RESULTADOS DEL ANÁLISIS INTERLABORATORIOS**

Dra. Amalia Carelli  
Dra. Liliana Ceci  
Dra. Diana Constenla

Diciembre, 2002

## **ANÁLISIS INTERLABORATORIOS**

### **PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN**

Con los datos recibidos de los diferentes laboratorios, se realizó una detección de valores outliers mediante el test de Cochran y de laboratorios outliers mediante el test de Grubbs (Official Methods of Analysis of AOAC International, 17<sup>th</sup> Ed, 2000. Append D y E). Además se efectuó un estudio de residuales.

Una vez eliminados los laboratorios y valores outliers, cuando se disponía de datos de repetitividad y reproducibilidad, provenientes de los métodos o estudios interlaboratori realizados por organismos internacionales competentes (AOCS, IUPAC, ISO), se procedió a evaluar si los resultados obtenidos se encontraban comprendidos dentro de los límites establecidos. Cuando no se disponía de datos específicos para aceites de oliva, se usaron los límites de repetitividad y reproducibilidad fijados para otros aceites vegetales con resultados analíticos comparables.

Para los análisis correspondientes a la composición en ácidos grasos por cromatografía gaseosa, se usaron los criterios de control de calidad analítico sugeridos por la norma IUPAC 2.304 y los criterios más estrictos dados por las normas IRAM 5651 e ISO 550

El laboratorio de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), fue incluido en análisis estadístico.

### **Aclaración sobre nomenclatura utilizada.**

**Valor outlier:** valores individuales extremos que indican un error en alguna de las réplicas.

**Laboratorio outlier:** son los laboratorios que poseen valores promedios extremos, por lo tanto sus resultados no son aceptables.

**Repetitividad:** se refiere a determinaciones realizadas en las mismas condiciones, por el mismo operador y con el mismo equipo (el mismo laboratorio).

**Reproducibilidad:** se refiere a determinaciones realizadas en las mismas condiciones por operadores y equipos diferentes (diferentes laboratorios).

### **RESULTADOS OBTENIDOS**

#### **Densidad a 25°C (Método AOCS Cc 10c-95)**

En el análisis estadístico participaron 10 laboratorios:

- No se detectaron laboratorios outlier, todos los laboratorios tienen determinaciones aceptables.
- Según el test de Cochran, se detectó un valor outlier en el laboratorio denominado L10.
- Según la norma aplicada el resultado se debe expresar con cuatro decimales, el laboratorio denominado L1 utilizó 3 decimales.

- Según la norma aplicada no debe haber diferencias de repetitividad mayores de 0.0002 (determinaciones realizadas con el mismo equipo y por el mismo operador), | determinaciones de la mayoría de los laboratorios no cumplen con este requisito.

#### **Índice de refracción a 20°C (Método AOCS Cc 7-25)**

En el análisis estadístico participaron 8 laboratorios

- Se detectó un laboratorio outlier (denominado L4) cuyos resultados no son aceptables.
- Todos los laboratorios cumplen con las condiciones de repetitividad excepto L2 que no fue evaluado, ya que informa el valor con tres cifras decimales.

#### **Acidez (Método ISO 660)**

En el análisis estadístico participaron 10 laboratorios:

- Se detectaron dos laboratorios outliers (denominados L7 y L10). Además estos dos laboratorios no cumplían con las condiciones de repetitividad establecidas en el método correspondiente.
- Se aconseja expresar el resultado con dos cifras decimales.

#### **Índice de yodo (Método AOCS Cd 1-25)**

En el análisis estadístico participaron 9 laboratorios:

- Se detectó un laboratorio outlier (L10) cuyos valores no son aceptables
- Se observó un valor outlier perteneciente al laboratorio L2. Además este laboratorio no cumple con los requisitos de repetitividad.
- Se aconseja expresar los resultados con números enteros

#### **Índice de peróxidos (Método IUPAC 2.501)**

En el análisis participaron 10 laboratorios.

- La gran dispersión de resultados no permite obtener conclusiones del análisis estadístico.
- El laboratorio denominado L10 no cumple con los requisitos de repetitividad
- Teniendo en cuenta los valores de reproducibilidad dados por IUPAC para este método, los laboratorios L2, L4 y L5 deberían revisar las condiciones de trabajo porque sus resultados están muy alejados del valor medio indicando fuentes de error en el análisis.
- Los valores informados por el laboratorio denominado L4 no son factibles para el índice de peróxidos normalmente encontrado en aceites vegetales.
- Se sugiere expresar el resultado con una cifra decimal.

#### **Materia insaponificable (Método AOCS Ca 6a-40)**

Participaron del análisis estadístico 10 laboratorios:

- Se detectaron dos laboratorios outlier denominados L2 y L6, sus resultados no son aceptables.
- Los laboratorios L2 y L6 no cumplen con las condiciones de repetitividad.
- Se aconseja informar el valor con dos cifras decimales.

#### **Índice de saponificación (Método AOCS Cd 3-25).**

Participaron del análisis 10 laboratorios:

- Por medio del análisis estadístico se detectaron dos laboratorios outliers (L2 y L4) cuyos valores no son aceptables.
- Además los resultados informados por estos dos laboratorios no entran en el rango de valores aceptables para aceite de oliva.
- El laboratorio denominado L1, si bien no se detecta como outlier, no cumple con los requisitos de reproducibilidad (AOCS) y además los datos informados no corresponden al rango de valores para aceite de oliva.
- El laboratorio denominado L10 no cumple con los requisitos de repetitividad del método.
- Se aconseja informar los resultados con números enteros.

#### **Humedad y materia volátil (IUPAC 2.601).**

Del análisis estadístico participaron 9 laboratorios

- El análisis estadístico no permite detectar laboratorios o valores outlier, ya que se observa una gran dispersión entre los resultados obtenidos por los diferentes laboratorios. Los valores obtenidos por los laboratorios L2, L7 y L10 son los más alejados de la media, se recomienda revisar las condiciones de trabajo empleadas.
- Dado el bajo contenido de humedad del aceite, habría que discutir los rangos de precisión en las determinaciones del peso que establece la norma y decidir criterios comunes de aplicación.
- Todos los laboratorios cumplen con las condiciones de repetitividad.

#### **Impurezas insolubles en hexano (Método IUPAC 2.604).**

Del análisis estadístico participaron 5 laboratorios:

- Los valores informados por el laboratorio denominado L7 no se incluyeron en el análisis debido a que su determinación fue realizada con otro solvente.
- Los resultados informados por el laboratorio denominado L8 no se incluyeron porque no corresponden al rango factible para aceites vegetales (se sugiere revisar los cálculos y expresar los resultados como porcentaje de impurezas insolubles).
- Se sugiere expresar los resultados con una cifra decimal como lo indica el método correspondiente.

### **Investigación espectrofotométrica en el ultravioleta (Método COI/T20/Doc n° 19/Rev.1)**

Participaron 8 laboratorios en el análisis estadístico:

- No se detectaron laboratorios ni valores outliers para los datos de absorbancia específica a 270 y 232 nm ( $K_{270}$  y  $K_{232}$ ) siendo todos los valores aceptables.
- El laboratorio denominado L2 no cumple los requisitos de repetitividad para calores de  $K_{270}$ .
- Se observó una gran dispersión en los valores de  $\Delta K$  (variación de la absorbancia específica alrededor de 270 nm), lo que impidió detectar laboratorios y/o valores outliers. Se sugiere optimizar la determinación de este parámetro registrando espectro correspondiente, buscando la longitud de onda a la que se encuentra el pico próximo a 270 nm y midiendo la absorbancia a esa longitud de onda ( $K_m$ ) y luego midiendo las absorbancias 4 nm por encima y por debajo. En el caso de no encontrar un pico visible próximo a 270 nm, medir las absorbancias a 270, 266 y 274 nm.
- El laboratorio L10 no informó los resultados de las absorbancias específicas con cifras decimales como lo establece el método correspondiente.
- Se sugiere expresar los valores de  $\Delta K$  con tres cifras decimales.

### **Determinación de la composición en ácidos grasos por cromatografía en fase gaseosa (Método ISO 5508, COI T20/Doc. n° 24)**

En el análisis estadístico, participaron 4 laboratorios:

- El laboratorio L1 sólo proporcionó una determinación por lo que no se pudo evaluar la repetitividad.
- Los laboratorios L6, L8 y L9 cumplieron los criterios de repetitividad según normas IUPAC 2.304, IRAM 5651 e ISO 5508.
- Todos los laboratorios cumplieron el criterio de reproducibilidad según la norma IUPAC 2.304.
- Según el criterio más estricto de las normas ISO 5508 e IRAM 5651 sólo un valor cumple el criterio de reproducibilidad. Este valor es el correspondiente al pico C18:1 proporcionado por el laboratorio L6. La diferencia de este valor con respecto a los otros valores proporcionados por los otros laboratorios supera el 10% (relativo) del valor determinado.
- En función de lo dicho en el punto anterior y por comparación con los datos proporcionados por los laboratorios, el laboratorio L6 posee el menor valor de C18:1 y el mayor de C18:2, y a fin de buscar e ir eliminando posibles causas de error, aconseja al laboratorio L6 que constate en el cromatograma obtenido la correcta separación entre el pico C18:1 y C18:2 y verifique la forma de integración.
- En cuanto a la forma de expresar los resultados, se recuerda que todas las normas establecen que deben ser informados con una cifra decimal. Si bien las normas no especifican pero a fin de unificar criterios, es una práctica común indicar aquellos compuestos que están en un porcentaje inferior al 0.1% como trazas, "tr.", indicando en el pie de página tr. < 0.1%. La suma de todos los porcentajes excluyendo las trazas debe ser igual al 100%.



**Tabla 1:** Valores medios y desvío estándar de los laboratorios, para cada determinación realizada.

Determinación	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	N	N <sub>a</sub>	Media global
Densidad	0.910 ± 0.000	0.9094 ± 0.0002	0.9099 ± 0.0004	0.9108 ± 0.0002	0.9112 ± 0.0008	0.9124 ± 0.0002	0.9120 ± 0.0003	0.9126 ± 0.0001	0.9109 ± 0.0001	0.9071 ± 0.0014	30	29	0.9108 ± 0.0014
Índice de refracción	1.4690 ± 0.0001	1.468 ± 0.0006	1.4733 ± 0.0001	1.4139 ± 0.0001	---	1.4678 ± 0.0000	1.4685 ± 0.0000	1.4695 ± 0.0000	1.4703 ± 0.0001	---	24	21	1.4695 ± 0.0018
Acidez	0.34 ± 0.006	0.27 ± 0.006	0.28 ± 0.006	0.27 ± 0.006	0.29 ± 0.006	0.28 ± 0.000	0.42 ± 0.021	0.26 ± 0.006	0.31 ± 0.000	0.59 ± 0.067	30	24	0.29 ± 0.026
Índice de yodo	83 ± 0.15	81 ± 2.73	85 ± 0.58	87 ± 0.15	84 ± 0.17	85 ± 0.15	----	84 ± 0.04	84 ± 0.06	16 ± 0.25	27	23	84.28 ± 1.40
Índice de peróxidos	5.7 ± 0.02	2.9 ± 0.03	5.6 ± 0.03	< 0.01 ± 0.00	10.3 ± 0.12	7.5 ± 0.07	7.7 ± 0.15	6.9 ± 0.12	6.2 ± 0.04	7.5 ± 0.30	30	27	6.7 ± 1.94
Materia Insap.	1.63 ± 0.025	2.63 ± 0.259	1.1 ± 0.058	1.33 ± 0.006	1.42 ± 0.000	1.8 ± 0.153	1.2 ± 0.000	1.18 ± 0.032	1.23 ± 0.033	1.09 ± 0.000	28	22	1.27 ± 0.177
Ind. de saponific.	198 ± 0.58	228 ± 9.87	189 ± 0.58	176 ± 0.00	191 ± 0.58	191 ± 0.00	189 ± 0.71	189 ± 0.00	188 ± 0.00	189 ± 4.51	29	23	190.72 ± 3.53
Humedad y mat. volátil	---	0.11 ± 0.010	0.04 ± 0.001	0.05 ± 0.010	0.03 ± 0.001	0.05 ± 0.006	0.09 ± 0.010	0.04 ± 0.001	0.03 ± 0.006	0.01 ± 0.001	26	26	0.05 ± 0.030
Imp. insol. en hexano	---	0.4 ± 0.12	0.1 ± 0.01	---	---	0.3 ± 0.01	---	---	0.7 ± 0.10	0.1 ± 0.00	15	15	0.32 ± 0.23
K 270	2.20 ± 0.015	2.10 ± 0.169	2.10 ± 0.021	----	2.12 ± 0.015	----	2.14 ± 0.015	1.91 ± 0.051	1.81 ± 0.030	1.83 ± 0.058	23	23	2.02 ± 0.157
K 232	4.33 ± 0.032	4.07 ± 0.032	4.31 ± 0.120	----	4.53 ± 0.029	----	4.36 ± 0.092	3.86 ± 0.110	3.81 ± 0.062	4.10 ± 0	23	23	4.17 ± 0.253
DK	0.059 ± 0.0050	0.230 ± 0.0050	0.125 ± 0.0212	---	0.220 ± 0.0000	----	0.197 ± 0.0058	0.297 ± 0.0115	0.215 ± 0.0023	0 ± 0.0000	23	23	0.200 ± 0.0754

N = número de resultados presentados en la determinación,  
N<sub>a</sub> = número de resultados incluidos en el análisis estadístico,  
Media global = valor medio de todas las determinaciones, excluyendo los resultados outlier

**Tabla 2:** valores promedio y desvío estándar de la composición de ácidos grasos analizados por CG.

<b>AGS</b>	<b>L1</b>	<b>L6</b>	<b>L8</b>	<b>L9</b>	<b>Media global</b>
<b>C14:0</b>			tr	tr	
<b>C16:0</b>	13.1	12.5 ± 0.23	13.6 ± 0.06	13.1 ± 0,07	13.1 ± 0.46
<b>C16:1</b>	1.2	1.0 ± 0.08	1.4 ± 0.04	1.0 ± 0,00	1.2 ± 0.17
<b>C17:0</b>	tr	0.1 ± 0.04		0.1 ± 0,00	0.1 ± 0.02
<b>C17:1</b>	0.2	0.2 ± 0.02		0.2 ± 0,07	0.2 ± 0.04
<b>C18:0</b>	2.1	1.9 ± 0.06	2.0 ± 0.04	2.2 ± 0,07	2.0 ± 0.17
<b>C18:1</b>	69.1	68.3 ± 0.24	68.3 ± 0.12	69.5 ± 0,00	68.6 ± 0.64
<b>C18:2</b>	12.5	14.2 ± 0.19	12.5 ± 0.10	12.0 ± 0,07	12.8 ± 0.87
<b>C18:3</b>	0.8	0.7 ± 0.00	0.8 ± 0.04	0.7 ± 0,00	0.7 ± 0.06
<b>C20:0</b>	0.4	0.3 ± 0.00	0.4 ± 0.02	0.4 ± 0,00	0.4 ± 0.04
<b>C20:1</b>	0.4	0.4 ± 0.02		0.4 ± 0,00	0.4 ± 0.01
<b>C22:0</b>	0.2	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0,00	0.2 ± 0.02
<b>C22:1</b>	tr		tr	tr	
<b>C24:0</b>	tr	0.1 ± 0.00	tr	0.2 ± 0,00	0.1 ± 0.08