

QUÍMICA ALIMENTARIA / SEGURIDAD ALIMENTARIA

Carlos Jiménez Ot, PhD

Director de Calidad, Innovacion y Medioambiente
GRUPO DEOLEO

- 
1. La Química en la Industria Alimentaria del siglo XX
 2. La Química en la Industria Alimentaria del siglo XXI
 3. Seguridad Alimentaria en la Industria Agroalimentaria
 - a) Consideraciones iniciales
 - b) Química y Seguridad Alimentaria
 - c) Controles analíticos y Seguridad Alimentaria
 - d) Técnicas analíticas y Seguridad Alimentaria
 4. Control analítico en la industria Agroalimentaria
 5. Presupuesto de Calidad en DEOLEO
 6. Acreditaciones en DEOLEO

LA QUÍMICA EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA DEL SIGLO XX

- ✓ Su misión era controlar y analizar
- ✓ Legislación alimentaria nacional (R.D) y poco compleja
- ✓ Pocos parámetros legislados
- ✓ Laboratorios poco automatizados (manuales)
- ✓ Personal no cualificado, pocos licenciados y muchos analistas
- ✓ Seguridad alimentaria prácticamente inexistente
- ✓ Nula trazabilidad y escasa documentación analítica
- ✓ Escasa competitividad en el mercado

LA QUÍMICA EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA DEL SIGLO XXI

- ✓ Control de proceso, analiza, controla y gestiona: Materias primas, proceso y productos finales
- ✓ Legislación alimentaria comunitaria, compleja y dinámica
- ✓ Contacto permanente con AESAN
- ✓ Analíticas 100% procedimentadas y documentadas
- ✓ Control analítico muy instrumentalizado y automatizado
- ✓ Personal muy preparado: alto nivel de licenciados/doctores
- ✓ Mercado muy competitivo, fraudes constantes en productos finales y en materias primas

SEGURIDAD ALIMENTARIA EN LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA



CONSIDERACIONES INICIALES

- ✓ Materias primas de origen natural
- ✓ Escaso control analítico en origen
- ✓ Contaminaciones casuales en su inmensa mayoría
- ✓ Entorno de precios muy competitivo
- ✓ Entorno socioeconómico muy involucrado
- ✓ Repercusión mediática elevada (Aceites vegetales, Sector Vitivinícola, Ganadero, Avícola, Hortofrutícola, Lácteo, Cárneo)

QUÍMICA Y SEGURIDAD ALIMENTARIA



QUÍMICA Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

- ✓ Total involucración en la cadena de valor:

Origen → Proceso → Consumidor

- ✓ Implicación y gestión de la legislación aplicable:

- Reglamento (CE) 1881/2006. Contaminantes
- Reglamento (CE) 396/2005. Pesticidas
- Reglamento (CE) 178/2010. Micotoxinas
- Reglamento (CE) 225/2012 y 252/2012. Dioxinas y PCB's

- ✓ Gestión de alertas alimentarias

- ✓ Desarrollo y mantenimiento de técnicas analíticas complejas

CONTROLES ANALÍTICOS Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

- ✓ Control microbiológicos
- ✓ Control de pesticidas
- ✓ Control de Micotoxinas
- ✓ Control de metales
- ✓ Control de Ftalatos
- ✓ Control de hidrocarburos:
 - Exógenos
 - Aromáticos policíclicos
- ✓ Control de Dioxinas y PCB's

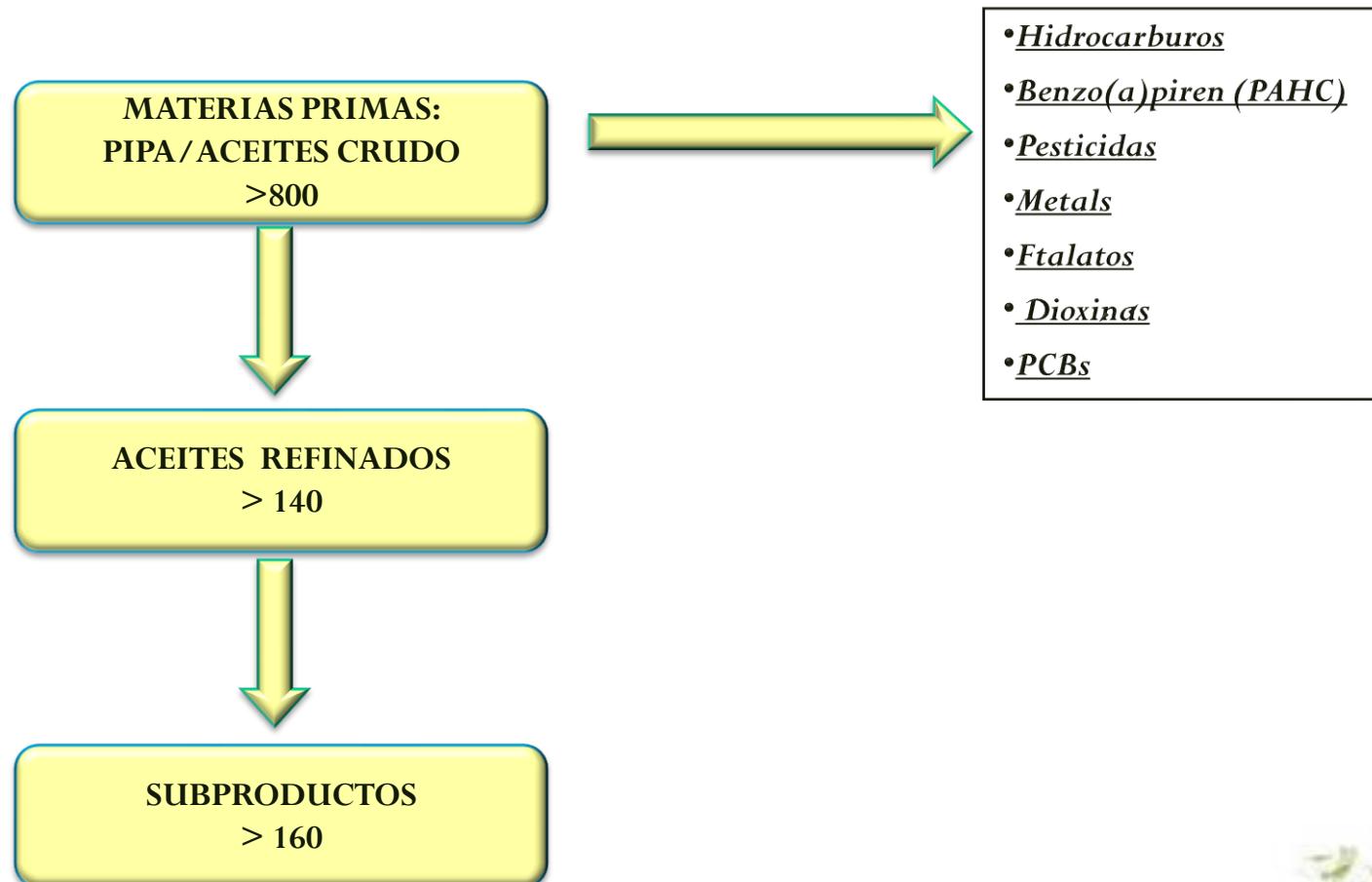
TÉCNICAS ANALÍTICAS Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

- ✓ Biología Molecular: PCR Real Time
- ✓ Cromatografía Líquida HPLC fluorescencia
- ✓ ICP-OES/ ICP-MS
- ✓ Espectrometría de Masas:
 - ✓ GC/MS
 - ✓ GC/HRMS
 - ✓ HS-GC/MS
 - ✓ GC/MSMS
 - ✓ HPLC/MSMS

INSTRUMENTACIÓN



CONTROL ANALÍTICO EN LA EMPRESA AGROALIMENTARIA



PRESUPUESTO CALIDAD DEOLEO 2012

- ✓ Presupuesto total calidad 2012: **2.893.305 €**
 - Laboratorios físico-químicos: 1.321.925 € (45%)
 - Seguridad alimentaria: 1.210.673 € (42 %)
 - Gestión medioambiental: 360.707 € (13%)
- ✓ Personal total calidad 2012: **34 personas**
 - Laboratorios físico-químicos: 23 Personas (4 Licenciados)
 - Seguridad alimentaria: 9 Personas (2 Doctores 4 Licenciados)
 - Gestión medioambiental: 2 Personas (1 Licenciado)

ACREDITACIONES DE OLEO Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

- ✓ BRC (British Retail Council)
- ✓ IFS (International Foods Standard)
- ✓ Autorización Consejería de Sanidad de la Junta de Andalucía.
- ✓ ISO17025
- ✓ ISO 9001: 2008
- ✓ ISO 14001

DIOXINAS EN LA CADENA ALIMENTARIA



LEGISLACIÓN EN DIOXINAS

Reglamentaciones distintas en función de la matriz, destacamos:

- **Piensos (productos derivados de aceites vegetales y grasas mezcladas): Dioxinas, PCB similares a las dioxinas.**

Reglamento (UE) N° 225/2012 de la Comisión de 15 marzo 2012

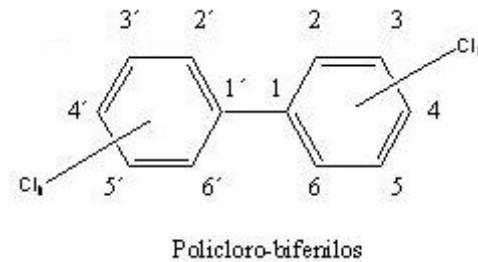
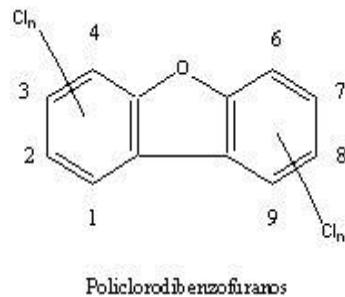
- **Productos alimenticios (aceites y grasas vegetales): Dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas.**

Reglamentación (UE) N°252/2012 de la Comisión de 21 de marzo de 2012

DIOXINAS

Dioxinas: Compuestos organoclorados que derivan de la dibenzo-p-dioxina (PCDD) y de policlorodibenzofuranos (PCDF) poseen diferente número de átomos de cloro en distintas posiciones. De todas ellas la más conocida es la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina.

Existen otros grupos químicamente relacionados, y que frecuentemente aparecen asociados a las dioxinas: son los policlorodibenzofuranos (PCDF) y policlorobifenilos (PCB).



Existen:

75 congéneres teóricos clorados para las dibenzodioxinas,

135 congéneres teóricos clorados para los dibenzofuranos ,

209 congéneres teóricos clorados para los bifenilos.

DIOXINAS

Deben su origen principalmente a procesos de combustión por reacción de algunos precursores como los hidrocarburos y compuestos clorados en presencia de oxígeno.

Se trata de sustancias altamente tóxicas y persistentes en el medio ambiente que se disuelven mejor en grasas que en agua, lo que hace que se acumulen en los organismos desde el medio y a lo largo de la cadena trófica.

La toxicidad de los diferentes congéneres es función de las posiciones cloradas, siendo unos treinta de todos ellos los que mayor riesgo implican.

DIOXINAS PIENSOS

Se determina la presencia de 17 compuestos muy tóxicos principales:

7 son Dibenzo-p-dioxinas («PCDD») PCB similares a las dioxinas:

- 2,3,7,8-TCDD
- 1,2,3,7,8-PeCDD
- 1,2,3,4,7,8-HxCDD
- 1,2,3,6,7,8-HxCDD
- 1,2,3,7,8,9-HxCDD
- 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
- OCDD

10 son Dibenzofuranos («PCDF»)

- 2,3,7,8-TCDF
- 1,2,3,7,8-PeCDF
- 2,3,4,7,8-PeCDF
- 1,2,3,4,7,8-HxCDF
- 1,2,3,6,7,8-HxCDF
- 1,2,3,7,8,9-HxCDF
- 2,3,4,6,7,8-HxCDF
- 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
- 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
- OCDF

Abreviaturas utilizadas: «T» = tetra; «Pe» = penta; «Hx» = hexa; «Hp» = hepta; «O» = octo; «CDD» = clorodibenzo-p-dioxina; «CDF» = clorodibenzofurano;

PCB SIMILARES EN PIENSOS

12 son *Policlorobifenilos*:

PCB no-orto

- PCB 77
- PCB 81
- PCB 126
- PCB 169

PCB mono-orto

- PCB 105
- *PCB 114*
- PCB 118
- PCB 123
- PCB 156
- PCB 157
- PCB 167
- PCB 189

Abreviaturas utilizadas: «CB» = clorobifenilo.

PCB NO SIMILARES EN PRODUCTOS ALIMENTICIOS

En el caso de los productos alimenticios se analizan los mismos compuestos de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y además PCB no similares a las dioxinas:

6 son Policlorobifenilos:

- PCB 28
- PCB 52
- PCB 101
- PCB 138
- PCB 153
- *PCB 180*

Abreviaturas utilizadas: «CB» = clorobifenilo.

Se conocen como **indicadores de Dioxinas** puesto que suelen estar presentes cuando hay Dioxinas

CONTENIDOS MÁXIMOS EN PIENSOS

Dioxinas [suma de policlorodibenzo-para-dioxinas (PCDD) y policlorodibenzofuranos (PCDF), expresada en equivalentes tóxicos de la Organización Mundial de la Salud (OMS), utilizando los factores de equivalencia tóxica de la misma organización (FET-OMS)], y policlorobifenilos similares a las dioxinas [(PCB) expresados en equivalentes tóxicos de la OMS, utilizando los factores de equivalencia tóxica de la misma organización (FET-OMS)]. Los FET-OMS para evaluación del riesgo para la salud humana se basan en las conclusiones de la reunión de expertos del International Programme on Chemical Safety (IPCS, Programa Internacional de Seguridad Química) que se celebró en Ginebra en junio de 2005 [Martin van den Berg y otros: «The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds», *Toxicological Sciences* 93(2), 223–241 (2006)].

Productos alimenticios	Umbral de intervención para dioxinas + furanos (EQT-OMS) ⁽¹⁾	Umbral de intervención para PCB similares a las dioxinas (EQT-OMS) (EQT-OMS) ⁽¹⁾
Carne y productos cárnicos (excluidos los despojos comestibles) ⁽²⁾ de los siguientes animales:		
— bovinos y ovinos	1,75 pg/g grasa ⁽³⁾	1,75 pg/g grasa ⁽³⁾
— aves de corral	1,25 pg/g grasa ⁽³⁾	0,75 pg/g grasa ⁽³⁾
— cerdos	0,75 pg/g grasa ⁽³⁾	0,5 pg/g grasa ⁽³⁾
Mezcla de grasas	1,00 pg/g grasa ⁽³⁾	0,75 pg/g grasa ⁽³⁾
Carne de pescado de piscifactoría y productos de la pesca de piscifactoría	1,5 pg/g peso en fresco	2,5 pg/g peso en fresco
Leche cruda ⁽²⁾ y productos lácteos ⁽²⁾ , incluida la grasa láctea	1,75 pg/g grasa ⁽³⁾	2,0 pg/g grasa ⁽³⁾
Huevos de gallina y ovoproductos ⁽²⁾	1,75 pg/g grasa ⁽³⁾	1,75 pg/g grasa ⁽³⁾
Frutas, hortalizas y cereales	0,3 pg/g producto	0,1 pg/g producto

⁽¹⁾ Concentraciones máximas: las concentraciones máximas se calculan dando por sentado que todos los valores de los diferentes congéneres que estén por debajo del límite de detección son iguales a este límite.

⁽²⁾ Productos alimenticios enumerados en esta categoría tal como se definen en el Reglamento (CE) nº 853/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, por el que se establecen normas específicas de higiene de los alimentos de origen animal (DO L 139 de 30.4.2004, p. 55).

⁽³⁾ Los umbrales de intervención no se aplican a los productos alimenticios que contienen menos de un 2 % de grasa.

*Recomendación de la Comisión 23 Agosto 2011

CONTENIDOS MÁXIMOS EN PRODUCTOS ALIMENTICIOS

Productos alimenticios	Contenido máximo		
	Suma de dioxinas (EQT PCDD/F-OMS) ⁽³²⁾	Suma de dioxinas y PCB similares a las dioxinas (EQT PCDD/F-PCB-OMS) ⁽³²⁾	Suma de PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 y PCB180 (CIEM – 6) ⁽³²⁾
5.9 Huevos de gallina y ovoproductos ⁽⁶⁾	2,5 pg/g grasa ⁽³³⁾	5,0 pg/g grasa ⁽³³⁾	40 ng/g grasa ⁽³³⁾
5.10 Grasa de los animales siguientes: — bovinos y ovinos, — aves de corral, — cerdos.	2,5 pg/g grasa 1,75 pg/g grasa 1,0 pg/g grasa	4,0 pg/g grasa 3,0 pg/g grasa 1,25 pg/g grasa	40 ng/g grasa 40 ng/g grasa 40 ng/g grasa
5.11 Mezcla de grasas de origen animal	1,5 pg/g grasa	2,50 pg/g grasa	40 ng/g grasa
5.12 Aceites y grasas vegetales	0,75 pg/g grasa	1,25 pg/g grasa	40 ng/g grasa
5.13 Alimentos para lactantes y niños de corta edad ⁽⁴⁾	0,1 pg/g peso en fresco	0,2 pg/g peso en fresco	1,0 ng/g peso en fresco»;

*Reglamento (UE) Nº 1259/2011

REQUISITOS PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN:

- Dioxinas....femtogramo (10^{-15} g/g).
- PCB similares Dioxinas....picogramo (10^{-12} g/g).
- PCB no similares Dioxinas.... nanogramo (10^{-9} g/g).

Selectividad elevada.

Alto grado de exactitud (veracidad y precisión).

Validación en el intervalo del nivel considerado y medidas generales de control de calidad.

REQUISITOS PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

INSTRUMENTACIÓN NECESARIA CUANTIFICACIÓN:

ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN (HRMS) (Resolución mínima 10000)

- Dioxinas....femtogramo (10^{-15} g/g) GC-HRMS
- PCB similares Dioxinas....picogramo (10^{-12} g/g) GC-HRMS
- PCB no similares Dioxinas.... nanogramo (10^{-9} g/g) GC-MSMS

REQUISITOS PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

PROCESO DE PURIFICACIÓN Y EXTRACCIÓN

Etapa clean-up:

- multicolumna selectiva (mezcla de sílice, sílice ácida, fluorisil, alúmina, etc) caso de Dioxinas y PCB similares a las Dioxinas.
- Cromatografía permeación en gel (GPC) caso de PCB no similares de Dioxinas.

Preconcentración:

- 100/1 ó 50/1 en caso de Dioxinas y PCB similares a las Dioxinas.
- 10/1 en caso de PCB no similares a las Dioxinas.

Columna cromatográfica específica para Dioxinas.

Se añaden 2 grupos de patrones internos marcados isotópicamente ^{13}C :

- Para estudio de recuperación de la extracción,
- Para control de evaporación e inyección.

LABORATORIOS

Debido a la complejidad del análisis no hay muchos laboratorios que estén acreditados por ENAC (lo cual implica una validación del método con unos resultados fiables), en el caso de Dioxinas en piensos y productos alimenticios son menos de 20 los laboratorios acreditados y específicamente en piensos sólo 3 en la actualidad.

También destacar el elevado coste del análisis:

- 800-1000€ en análisis de Dioxinas y PCB similares
- 200-300€ en análisis de PCB no similares a las Dioxinas