



Organización de las Naciones  
Unidas para la Alimentación  
y la Agricultura



Organización  
Mundial de la Salud

Viale delle Terme di Caracalla, 00153 Roma, Italia - Tel: (+39) 06 57051 - Correo electrónico: [codex@fao.org](mailto:codex@fao.org) - [www.codexalimentarius.org](http://www.codexalimentarius.org)

**Tema 3 del programa**

**CX/MAS 18/39/3 Add.1**  
**Abril de 2018**

## **PROGRAMA CONJUNTO FAO/OMS SOBRE NORMAS ALIMENTARIAS COMITÉ DEL CODEX SOBRE MÉTODOS DE ANÁLISIS Y TOMA DE MUESTRAS**

**39.ª reunión**

**Budapest, Hungría, 7–11 de mayo de 2018**

### **RATIFICACIÓN DE LAS DISPOSICIONES SOBRE MÉTODOS DE ANÁLISIS Y PLANES DE MUESTREO EN LAS NORMAS DEL CODEX**

1. Este documento contiene los métodos de análisis y/o planes de muestreo (Apéndices I y II) propuestos por los siguientes comités:

- Comité del Codex sobre Cereales, Legumbres y Leguminosas (métodos de análisis para la quinua);
- Comité del Codex sobre Contaminantes de los Alimentos (plan de muestreo para los niveles máximos de metilmercurio en pescado).

#### **COMITÉ DEL CODEX SOBRE CEREALES, LEGUMBRES Y LEGUMINOSAS (CCCPL)**

##### ***Métodos de análisis para la quinua<sup>1</sup>***

**Nota:** El Proyecto de Norma para la quinua se envía a la Comisión con miras a su aprobación en el trámite 8.

2. **Se invita** al Comité **a ratificar** los métodos de análisis que figuran en el Apéndice I.

#### **COMITÉ DEL CODEX SOBRE CONTAMINANTES DE LOS ALIMENTOS (CCCF)**

##### ***Plan de muestreo para el nivel máximo de metilmercurio en pescado (CXS 193-1995)<sup>2</sup>***

3. El CCCF, en su 12.ª reunión, acordó enviar el plan de muestreo al CCMAS con miras a su ratificación.

4. **Se invita** al Comité **a ratificar** el plan de muestreo que figura en el Apéndice II.

**Nota:** En el documento CX/MAS 18/39/2 Add.1 se ofrecen las preguntas correspondientes.

<sup>1</sup> CL 2018/25-CPL Anexo II

<sup>2</sup> REP18/CF, párr. 87, Apéndice IV, Parte B

## APÉNDICE I

**COMITÉ DEL CODEX SOBRE CEREALES, LEGUMBRES Y LEGUMINOSAS (CCCPL)*****Métodos de análisis para la quinua***

	<b>Método</b>	<b>Principio</b>	<b>Tipo</b>
Contenido de humedad	ISO 712	Gravimétrico	1
Contenido de proteína (N x 6,25) en base seca	ISO 1871	Titrimetría, Kjeldahl	1

## APÉNDICE II

## COMITÉ DEL CODEX SOBRE CONTAMINANTES DE LOS ALIMENTOS (CCCF)

## ANTEPROYECTO DE PLAN DE MUESTREO PARA LA CONTAMINACIÓN DEL PESCADO POR METILMERCURIO

## DEFINICIONES

Se deberán aplicar las siguientes definiciones:

<b>Lote</b>	Una cantidad identificable de un producto alimentario entregada en un momento determinado, respecto a la cual el oficial estableció que tiene características comunes, tales como el origen, la variedad, el tipo de embalaje, el embalador, el expedidor o los marcados.
<b>Sublote</b>	La parte designada de un lote más grande para aplicar en ella el método de muestreo. Cada sublote debe estar separado físicamente y ser identificable.
<b>Muestra elemental</b>	La cantidad de material que se toma aleatoriamente de un único lugar del lote o sublote.
<b>Muestra total</b>	La suma de todas las muestras elementales tomadas del lote o sublote. La muestra total debe tener al menos el mismo tamaño que la muestra de laboratorio o las muestras combinadas.
<b>Muestra de laboratorio</b>	Muestra destinada a un laboratorio.

## MÉTODOS DE MUESTREO

## DISPOSICIONES GENERALES

**Personal**

La toma de muestras deberá ser realizada por una persona autorizada designada por la autoridad nacional.

**Material del que se van a tomar las muestras**

Todo lote o sublote que haya de ser examinado deberá ser objeto de un muestreo separado.

**Precauciones que se deben tomar**

Durante el muestreo se deberán tomar precauciones para evitar cualquier cambio que pueda afectar a los niveles de contaminantes, tener efectos adversos sobre la determinación analítica o provocar que las muestras globales no sean representativas.

**Muestras elementales**

En la medida de lo posible, las muestras elementales se deberían tomar en varios lugares distribuidos por el lote o sublote.

**Preparación de la muestra global**

La muestra global debería realizarse mediante la combinación de las muestras elementales.

**Muestras tomadas para velar por el cumplimiento de la normativa, o con fines de defensa o arbitraje**

Las muestras tomadas para velar por el cumplimiento de la normativa, o con fines de defensa o arbitraje, se extraerán de la muestra global homogeneizada, a menos que ello contravenga la normativa nacional relativa a los derechos del explotador de la empresa alimentaria.

**Embalaje y transporte de las muestras**

Toda muestra deberá colocarse en un recipiente limpio e inerte que ofrezca una protección adecuada contra la contaminación, contra la pérdida de analitos por adsorción a su pared interna y contra daños durante el transporte. Se tomarán todas las precauciones necesarias para evitar que se modifique la composición de la muestra durante el transporte o el almacenamiento.

### Precintado y etiquetado de las muestras

Toda muestra tomada para uso oficial se precintará en el lugar de muestreo y se identificará según las normas locales aplicables.

Para cada toma de muestras, deberá establecerse un acta de muestreo que permita identificar sin ambigüedad cada lote o sublote (se deberá hacer referencia al número de lote) así como identificar la fecha y el lugar del muestreo, así como toda información adicional que pueda ser útil para el analista.

### PLAN DE MUESTREO

#### División de los lotes en sublotes

Los lotes de gran tamaño se dividirán en sublotes, a condición de que el sublote pueda separarse físicamente. En el caso de productos que se comercialicen en grandes partidas a granel será de aplicación el Cuadro 1. En relación con otros productos será de aplicación el Cuadro 2. Dado que el peso del lote no es siempre múltiplo exacto del peso de los sublotes, el peso de estos podrá superar el peso indicado en un 20% como máximo.

#### Número de muestras elementales

La muestra global que mezcle todas las muestras elementales deberá pesar, como mínimo, 1 kg, a menos que no sea posible, p. ej. cuando la muestra consta de un embalaje o unidad.

El número mínimo de muestras elementales que deberán tomarse del lote o sublote será el indicado en el Cuadro 3.

Las muestras elementales deberán tener un peso/volumen similar. El peso/volumen de una muestra incremental deberá ser de al menos 100 gramos, lo que tendrá como resultado una muestra global de como mínimo 1 kg, aproximadamente. Las desviaciones respecto a este método deberán registrarse.

*Cuadro 1 Subdivisión de los lotes en sublotes para los productos que se comercializan en partidas a granel*

Peso del lote (en toneladas)	Peso o número de sublotes
≤1500	500 toneladas
> 300 y < 1500	3 sublotes
≤100 y ≥300	100 toneladas
< 100	—

*Cuadro 2 Subdivisión de lotes en sublotes para otros productos*

Peso del lote (en toneladas)	Peso o número de sublotes
≤15	15-30 toneladas
< 15	—

*Cuadro 3 Número mínimo de muestras elementales que deberán tomarse del lote o sublote*

Peso o volumen del lote/sublote (expresados en kg)	Número mínimo de muestras elementales que deben tomarse
< 50	3
≤50 y ≥500	5
> 500	10

En el Cuadro 4 se indica el número de envases o unidades que deberán tomarse para formar la muestra global en caso de que el lote o sublote esté formado por envases individuales o unidades.

Cuadro 4 Número de envases o unidades (muestras elementales) que deberán tomarse para formar la muestra global si el lote o sublote está formado por envases individuales o unidades

Número de envases o unidades del lote o sublote	Número de envases o unidades que deben tomarse
≥25	1 envase o unidad como mínimo
26-100	aproximadamente un 5%, 2 envases o unidades como mínimo
> 100	aproximadamente un 5%, 10 envases o unidades como máximo

### Disposiciones específicas para el muestreo de peces de gran tamaño en lotes de gran tamaño

En caso de que el lote o sublote que vaya a ser objeto de muestreo contenga peces grandes (cada uno con un peso superior a 1 kg, aproximadamente) y el lote o sublote pese más de 500 kg, se tomará la parte central del pez como muestra elemental. Cada muestra elemental pesará como mínimo 100 gramos.

#### MUESTREO EN LA FASE DEL COMERCIO AL POR MENOR

La toma de muestras de productos alimenticios en la fase del comercio al por menor se realizará, siempre que sea posible, de conformidad con las normas de muestreo establecidas en este plan de muestreo.

Cuando no sea posible aplicar el método de muestreo establecido en este capítulo debido a las consecuencias comerciales inaceptables (p. ej. debido a las formas de embalaje, daños en el lote, etc.) o cuando sea prácticamente imposible aplicar el método de muestreo antes mencionado, podrá aplicarse un método de muestreo alternativo, siempre que garantice una representatividad suficiente del lote o sublote objeto de muestreo y esté plenamente documentado.

### PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE MUESTRAS

#### REQUISITOS DE CALIDAD DE LOS LABORATORIOS

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»<sup>3</sup>.

Siempre que sea posible, se estimará la veracidad de los análisis incluyendo en el proceso analítico materiales de referencia certificados adecuados.

#### Precauciones y consideraciones generales

El requisito básico es obtener una muestra de laboratorio representativa y homogénea sin introducir contaminación secundaria.

La totalidad del material de muestra recibido por el laboratorio deberá usarse para la preparación de la muestra de laboratorio.

El cumplimiento de los niveles máximos establecidos en la *Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos* se determinará en función de los niveles hallados en las muestras de laboratorio.

#### Procedimientos específicos para la preparación de muestras

El analista deberá garantizar que las muestras no se contaminen durante la preparación de la muestra. Siempre que sea posible, los aparatos y el equipamiento que entren en contacto con la muestra no contendrán mercurio y estarán fabricados con materiales inertes, p. ej. plásticos como el polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE) etc., y deberán limpiarse con ácido para minimizar el riesgo de contaminación. Podrá utilizarse acero inoxidable de alta calidad para los instrumentos cortantes.

<sup>3</sup> Edición de M. Thompson y R. Wood, Pure Appl. Chem., 1995, 67, 649-666.

Existen muchos procedimientos específicos satisfactorios a los que puede recurrirse para la preparación de la muestra. Para los aspectos que no estén cubiertos específicamente por este plan de muestreo, se ha determinado como satisfactoria la norma CEN «Productos alimenticios. Determinación de elementos y sus especies químicas. Consideraciones generales y requisitos específicos.»<sup>4</sup>, pero otros métodos de preparación de muestras podrían ser igualmente válidos.

#### **Tratamiento de la muestra recibida en el laboratorio**

En la medida que sea pertinente, la muestra global completa deberá triturarse finamente y mezclarse minuciosamente utilizando un procedimiento con el que esté demostrado que se obtiene una homogeneización completa.

#### **Muestras con fines de aplicación, defensa y arbitraje**

Las muestras tomadas para velar por el cumplimiento de la normativa, o con fines de defensa o arbitraje, se extraerán de la muestra global homogeneizada, a menos que ello contravenga la normativa a nivel nacional sobre muestreo relativa a los derechos del explotador de la empresa alimentaria.

---

<sup>4</sup> Norma EN 13804:2013, «Productos alimenticios. Determinación de elementos y sus especies químicas. Consideraciones generales y requisitos específicos.», CEN, Rue de Stassart 36, B-1050 Bruselas.

## MÉTODOS DE ANÁLISIS

## Definiciones

<b>r</b>	Repetibilidad: valor por debajo del cual puede esperarse que se sitúe la diferencia absoluta entre los resultados de pruebas 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: $r = 2,8 \times s r$ .
<b>s r</b>	Desviación típica calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de repetibilidad.
<b>RSD r</b>	Desviación típica relativa calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de repetibilidad $[(s r /) \times 100]$ .
<b>R</b>	Reproducibilidad: valor por debajo del cual puede esperarse que se sitúe la diferencia absoluta entre los resultados de pruebas 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%); $R = 2,8 \times s R$ .
<b>s R</b>	Desviación típica calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de reproducibilidad. «RSD R» = Desviación típica relativa calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de reproducibilidad $[(s R /) \times 100]$ .
<b>LOD</b>	Límite de detección: contenido medido más pequeño a partir el cual es posible deducir la presencia del analito con una certidumbre estadística razonable. El límite de detección es numéricamente igual a tres veces la desviación estándar de la media de determinaciones en blanco ( $n > 20$ ).
<b>LOQ</b>	Límite de cuantificación, contenido más bajo del analito que puede medirse con una certidumbre estadística razonable. Si tanto la exactitud como la precisión son constantes en un rango de concentración en torno al límite de detección, el límite de cuantificación es numéricamente igual a 10 veces la desviación típica de la media de determinaciones de matriz en blanco ( $n \leq 20$ ).
<b>HORRAT<sup>5</sup> r</b>	La RSD r observada dividida por el valor RSD r estimado con la ecuación de Horwitz (modificada) (2) (cfr. punto C.3.3.1 («Notas sobre los criterios del rendimiento»)) utilizando la hipótesis $r = 0,66 R$ .
<b>HORRAT<sup>6</sup> R</b>	El valor RSD R observado dividido por el valor RSD R calculado con la ecuación de Horwitz (modificada) <sup>7</sup> (cfr. punto C.3.3.1 («Notas sobre los criterios del rendimiento»)).
<b>u</b>	Incertidumbre de medición estándar combinada obtenida utilizando las incertidumbres de medición estándar individuales asociadas con las cantidades de entrada en un modelo de medición <sup>8</sup>
<b>U</b>	La incertidumbre de medición ampliada, utilizando un factor de cobertura de 2, lo que da un nivel de confianza del 95%, aproximadamente ( $U = 2u$ ).
<b>Uf</b>	Máxima incertidumbre de medición estándar.

## Requisitos generales

Los métodos para el análisis del mercurio total son apropiados con fines de selección para el control de los niveles de metilmercurio. Si la concentración del total de mercurio es inferior o igual al nivel máximo de metilmercurio, no es necesario ningún ensayo ulterior y se considera que la muestra cumple el nivel máximo de metilmercurio. Si la concentración del total de mercurio es mayor o igual al nivel máximo de

<sup>5</sup> HORWITZ, W. y ALBERT, R. The Horwitz Ratio (HorRat): A useful Index of Method Performance with respect to Precision, Journal of AOAC International, Vol. 89, 1095-1109. 2006. (2) THOMPSON, M. Analyst, 2000, p. 125 y 385-386.

<sup>6</sup> HORWITZ, W. y ALBERT, R. The Horwitz Ratio (HorRat): A useful Index of Method Performance with respect to Precision, Journal of AOAC International, Vol. 89, 1095-1109. 2006.

<sup>8</sup> International vocabulary of metrology –Basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM 200:2008.

metilmercurio, se deberán realizar ensayos de seguimiento para determinar si la concentración de metilmercurio es superior al nivel máximo de metilmercurio.

### Requisitos específicos

#### Criterios de rendimiento

Cuando no estén prescritos métodos específicos para la determinación de contaminantes en los alimentos al nivel del Codex, los laboratorios pueden elegir cualquier método de análisis validado para la respectiva matriz, siempre que dicho método cumpla los criterios de rendimiento específicos establecidos en el Cuadro 5.

Se recomienda el uso de métodos plenamente validados (es decir, métodos validados mediante ensayo colectivo para la respectiva matriz) siempre que sea apropiados y estén disponibles. Otros métodos validados aptos (p. ej. métodos internos validados para la respectiva matriz) también se pueden utilizar siempre que cumplan los criterios de rendimiento establecidos en el Cuadro 5.

Siempre que sea posible, la validación de los métodos internos validados deberá incluir un material de referencia certificado.

*Cuadro 5 Criterios de rendimiento para los métodos de análisis de mercurio y metilmercurio*

Parámetro	Criterio		
Aplicabilidad	Pescado especificado en la <i>Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos</i> (NGCTAP, CXS 193-1995)		
Especificidad	Libre de interferencias de la matriz o del espectro		
Repetibilidad (RSD <sub>r</sub> )	HORRAT <sub>r</sub> menor de 2		
Reproducibilidad (RSD <sub>R</sub> )	HORRAT <sub>R</sub> menor de 2		
Recuperación	Se aplican las disposiciones de «Cálculos de recuperación»		
LOD	= tres décimos de LOQ		
LOQ	Metilmercurio	NM es < 0,100 mg/kg	NM es ≤ 0,100 mg/kg
		≥ dos quintos del NM	≥ un quinto del NM

#### Notas sobre los criterios de rendimiento:

La ecuación de Horwitz<sup>9</sup> (para concentraciones  $1,2 \times 10^{-7} \geq C \geq 0,138$ ) y la ecuación de Horwitz modificada<sup>10</sup>

(para concentraciones  $C < 1,2 \times 10^{-7}$ ) son ecuaciones de precisión generalizadas que no dependen del analito y la matriz, sino exclusivamente de la concentración para los métodos más rutinarios de análisis

Ecuación de Horwitz modificada para concentraciones  $C < 1,2 \times 10^{-7}$ :

$$RSD R = 22\%$$

donde:

- RSD R es la desviación típica relativa calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de reproducibilidad  $[(s R /) \times 100]$
- C es el coeficiente de concentración (a saber, 1 = 100 g/100 g; 0,001 = 1000 mg/kg) La ecuación de Horwitz modificada se aplica a concentraciones  $C < 1,2 \times 10^{-7}$ .

<sup>9</sup> HORWITZ W., KAMPS, L.R., BOYER, K.W. J.Assoc.Off.Analy.Chem.,1980, 63, 1344.

<sup>10</sup> THOMPSON, M. Analyst, 2000, págs. 125 y 385-386.

Ecuación de Horwitz para concentraciones  $1,2 \times 10^{-7} \geq C \geq 0,138$ :

$$RSD R = 2C^{(-0,15)}$$

donde:

- RSD R es la desviación típica relativa calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de reproducibilidad  $[(s R /) \times 100]$
- C es el coeficiente de concentración (a saber, 1 = 100 g/100 g; 0,001 = 1000 mg/kg) La ecuación de Horwitz se aplica a concentraciones  $1,2 \times 10^{-7} \geq C \geq 0,138$ .

#### Enfoque de «adecuación a los objetivos»

Para los métodos internos validados se puede utilizar como alternativa un enfoque de «adecuación a los objetivos»<sup>11</sup> para evaluar su aptitud para el control oficial. Los métodos aptos para el control oficial deberán producir resultados con una incertidumbre de medición estándar combinada (u) menor que la incertidumbre de medición estándar máxima calculada utilizando la siguiente fórmula:

$$U_f = \sqrt{(\text{LOD}/2)^2 + (\alpha C)^2}$$

donde:

- $U_f$  es la máxima incertidumbre de medición estándar ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).
- LOD es el límite de detección del método ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). El LOD deberá cumplir los criterios de rendimiento establecidos en el punto C.3.3.1 para la concentración de interés.
- C es la concentración de interés ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ );
- $\alpha$  es un factor numérico constante dependiente del valor de C. Los valores que se utilizarán se establecen en el Cuadro 6.

*Cuadro 6 Valores numéricos a utilizar para  $\alpha$  como constante en la fórmula establecida en este punto, dependiendo de la concentración de interés*

C ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$\alpha$
$\geq 50$	0,2
51-500	0,18
501-1 000	0,15
1001-10 000	0,12
> 10 000	0,1

<sup>11</sup> THOMPSON, M. y WOOD, R. Accred. Qual. Assur., 2006, págs. 10 y 471-478.

*Cuadro 7: Criterios de rendimiento calculados para un  $NM \geq 0,1$  mg/kg*

					Rango mínimo	aplicable	
		ML	LOD	LOQ	De	A	Precisión
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	RSDR (%)
Todos atunes	los	1,2	0,12	0,24	0,64	1,76	31,1
Alfonsino		1,5	0,15	0,3	0,823	2,177	30,1
Todos marlines	los	1,7	0,17	0,34	0,947	2,453	29,5
Tiburón		1,6	0,16	0,32	0,885	2,315	29,8

## PRESENTACIÓN DE INFORMES E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

### Expresión de los resultados

Los resultados se deberían expresar en las mismas unidades y con el mismo número de cifras significativas que los niveles máximos establecidos en la *Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos* (CXS 193-1995).

### Cálculos de recuperación

Si se aplica un paso de extracción en el método analítico, el resultado analítico se deberá corregir en función de la recuperación. En este caso se deberá informar sobre el nivel de recuperación.

En caso de que no se aplique ningún paso de extracción en el método analítico, se puede informar del sin corrección en función de la recuperación si se demuestra, preferiblemente utilizando material de referencia certificado adecuado, que se ha alcanzado la concentración certificada teniendo en cuenta la incertidumbre de medición (es decir, una exactitud elevada de la medición), y por ello el método no está sesgado. En caso de que se informe del resultado sin corrección respecto a la recuperación, deberá mencionarse este hecho.

### Incertidumbre de medición

Se debería informar del resultado analítico como  $x \pm U$ , donde  $x$  es el resultado analítico y  $U$  es la incertidumbre de medición ampliada, utilizando un factor de cobertura de 2, lo que da un nivel de confianza del 95%, aproximadamente ( $U = 2u$ ).

## INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

### Aceptación de un lote/sublote

El lote o sublote se acepta si el resultado analítico de la muestra de laboratorio no supera el nivel máximo correspondiente establecido en la *Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos* (CXS 193-1995), teniendo en cuenta la incertidumbre de medición ampliada y la corrección del resultado en función de la recuperación si se ha aplicado un paso de extracción en el método analítico utilizado.

### Rechazo de un lote/sublote

El lote o sublote se rechaza si el resultado analítico de la muestra de laboratorio supera más allá de toda duda razonable el nivel máximo correspondiente establecido en la *Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos* (CXS 193-1995), teniendo en cuenta la incertidumbre de medición ampliada y la corrección del resultado en función de la recuperación si se ha aplicado un paso de extracción en el método analítico utilizado.

### Aplicabilidad

Las presentes normas de interpretación deberán aplicarse al resultado analítico obtenido en la muestra tomada para velar por el cumplimiento de la normativa. En el caso de los análisis con fines de defensa o arbitraje se aplicarán las normas aplicables a nivel local.