



**SUBPROGRAMA BIOTOXINAS MARINAS:
TOXINA AMNÉSICA**

**INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD
PEEC SP13-2012**

**PROGRAMA DE EVALUACION EXTERNA DE CALIDAD
PEEC QUÍMICA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS**



DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL
SECCION METROLOGÍA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS

Departamento Salud Ambiental
Instituto de Salud Pública de Chile
Avda. Marathón 1000, Ñuñoa
Santiago de Chile

Coordinador PEEC:

Leonor Esquivel M.
20.12.2012 v.0

Autorizado por:

Oriasis Villarroel G.

metrologia@ispch.cl

Teléfono: (56)(2)5755605

CONTENIDO

LISTA DE PARTICIPANTES	3
RESPONSABLES	4
INTRODUCCIÓN	4
MATERIAL DE ENSAYO	4
CRONOGRAMA	5
ANÁLISIS ESTADÍSTICO	5
RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES DEL PEEC	6
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS	7
EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO	7
COMENTARIOS Y SUGERENCIAS	7
GLOSARIO	8
REFERENCIAS	8
ANEXOS	9

1. Lista de Participantes

Centro Regional de Análisis de Recursos y Medio Ambiente- (CERAM) Universidad Austral de Chile.	Puerto Montt	Chile
Certificaciones del Perú S.A.	Lima	Perú
General Control Group S.A.C	Lima	Perú
Laboratorio Ambiental de Viña del Mar SEREMI de Salud Región Valparaíso.	Viña del Mar	Chile
Laboratorio Ambiental Llanquihue SEREMI de Salud Región de Los Lagos.	Puerto Montt	Chile
Laboratorio de Toxinas Marinas Sede Castro Facultad de Medicina- Universidad de Chile.	Castro	Chile
Laboratorio de Toxinas Marinas Sede Santiago Facultad de Medicina-Universidad de Chile.	Santiago	Chile
Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Región de Aysén y Gral. Carlos Ibáñez del C.	Puerto Aysén	Chile

2. Responsables

El personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

-Lionor Esquivel M. (Coordinador Ensayo de Aptitud PEEC).

El personal que colaboró en el desarrollo de esta ronda fue:

-Soraya Sandoval (revisión de informe)

-Diego Ruiz (embalaje y envasado de ítems de ensayo)

3. Introducción

El presente informe corresponde a la evaluación de la ronda de ensayos de intercomparación del Subprograma (SP13) "Determinación de Toxina Amnésica", desarrollado por el PEEC- Química Ambiental y de Alimentos del Instituto de Salud Pública de Chile (ISP), como herramienta para evaluar la calidad de las prestaciones analíticas en productos pesqueros, específicamente en el análisis de Biotoxinas Marinas, particularmente el ácido domoico correspondiente al Veneno Amnésico en Mariscos (VAM).

4. Material de Ensayo - Envío

El ítem de ensayo enviado al laboratorio fue una muestra correspondiente a un de extracto de marisco de un Material de Referencia Certificado (MRC) adquirido.

Cada participante recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el análisis de rutina correspondiente. Asimismo, se indicó que debían cumplir con las prácticas estándares de seguridad durante el desarrollo del ensayo. Los participantes debían analizar las muestras de ensayo utilizando los métodos rutinarios de análisis, idealmente incluyendo la muestra, dentro de una partida analítica. Además, se solicitó a los participantes que informaran el método analítico utilizado para la realización del ensayo.

El valor del Material de Referencia Certificado de acuerdo a lo señalado en el certificado es:

Ácido domoico	98 ± 5 µg/g
----------------------	--------------------

El MRC fue manipulado y se elaboro un extracto de acuerdo a las instrucciones del proveedor por el área química de la Sección metrología Ambiental y de Alimentos. Este extracto fue posteriormente analizado por el Laboratorio de Toxinas Marinas del ISP, a través del método de determinación de VAM por HPLC con detección UV. Según CEN/TC 275 European Standard.

A este material se le evaluó su homogeneidad de los resultado de 10 análisis independientes en replicado. Para fines del ensayo de aptitud, el valor asignado del extracto se obtuvo del Test de Homogeneidad.

Muestra Tipo 1:

Valor asignado en extracto de marisco: Ácido domoico 18,57 µg/mL
--

5. Cronograma

Envío de material de ensayo
Fecha límite de envío de resultados
Fecha efectiva envío de informe final

10 de Septiembre 2012
5 de Octubre 2012
20 de Diciembre 2012

6. Análisis estadístico

Luego del cierre de la ronda, los resultados son recolectados y analizados estadísticamente.

Se evaluaron estadísticamente existencia de datos anómalos en base al método estadístico de Grubbs. Una vez establecido los datos anómalos, sin ser estos excluidos, se procedió a realizar el análisis estadístico basado en el Z-score.

Para poder comparar diferentes resultados de análisis cuantitativos, derivados de distintos métodos de análisis, material de ensayo y concentración del analito los resultados de los análisis cuantitativos obtenidos por los laboratorios son transformados a valores estándares (Z-score).

6.1. z-score:

El z-score estima el error que existe entre el resultado informado por el laboratorio participante y el valor asignado del material de ensayo, y la desviación estándar del ensayo de aptitud. El z-score es definido por la siguiente ecuación, para esta evaluación:

$$Z = \frac{X - X_a}{\sigma_{pt}}$$

Donde:

Z= Valor Z-score

X= Concentración reportada del analito en el material de ensayo

X_a= Valor asignado o de referencia

σ_{pt}= Desviación estándar del ensayo de aptitud.

El valor asignado para la evaluación del analito, se obtuvo en base a los datos obtenidos del test de homogeneidad. Por lo tanto, la desviación estándar de la ronda, fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz.

$$\sigma = 0,02 c^{0.8495}$$

Donde:

c es la concentración expresada en fracción de masa (%=10⁻², mg/kg=10⁻⁶).

Los criterios de aceptabilidad, están definidos por el valor obtenido por cada laboratorio, que son clasificados de la siguiente manera:

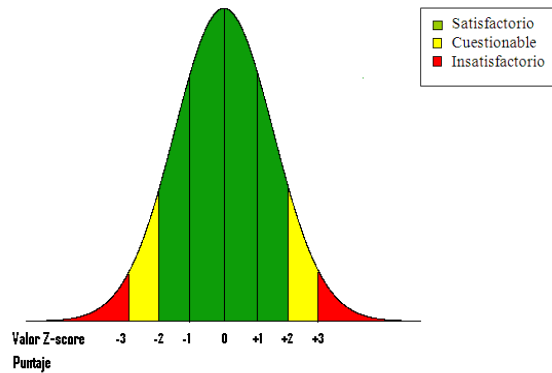


Figura1. Valor de Z-score y criterios de aceptabilidad

$[-2] \leq Z$: es decir, entre -2,00 y +2,00 el resultado del laboratorio es “satisfactorio”.

$2 < [Z] < 3$: es decir, entre -2,01 y < -2,99 y; entre +2,01 y < +2,99 el resultado del laboratorio es “cuestionable”.

$[Z] \geq 3$: el resultado del laboratorio es “no satisfactorio”, es decir, insatisfactorio.

El laboratorio participante deberá ubicarse en las tablas y gráficos de acuerdo al CIL (código Identificación de Laboratorio) asignado a su laboratorio.

7. Resultados informados por los participantes del PEEC

7.1.- Datos

Los resultados enviados por los participantes se presentan en las tablas N° 2 que se encuentran en los anexos.

De los 8 laboratorios adscritos: un solo laboratorio no envió resultados, lo que se expresa en un 87 % de respuesta en general.

7.2.- Métodos

Los métodos referenciados por los laboratorios para el análisis de ácido domoico (toxina amnésica) es a través de cromatografía líquida de alta resolución, basándose en Método de Quilliam et al (1995).

8. Análisis estadístico de los resultados informados

En relación a la evaluación estadística se reportaron los siguientes resultados:

TABLA N° 1: Resumen análisis estadístico muestra extracto de marisco-Muestra Tipo 1

Parámetros	Resultados
n	7
Valor asignado, µg/mL	18,57
σ_{pt}	1,914
N° anómalos	0

Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la tabla N° 3 (en anexos) se señalan los resultados z-score obtenidos.

Se realizaron los gráficos (ver anexos gráfico N°1) de dispersión lineal, sobre los resultados z-score obtenidos por los laboratorios para cada muestra. Indicándose los límites de satisfactorio e insatisfactorio.

Se realizaron gráficas circulares para expresar los resultados satisfactorios obtenidos en cada caso.

9. Evaluación de desempeño

El 80% de los laboratorios presentó un resultado satisfactorio para la muestra tipo 1.

El gráfico circular de la evaluación de desempeño se encuentra en los anexos.

10. Comentarios y Sugerencias

- Sólo 1 laboratorio de los 8 laboratorios adscritos no envió sus resultados.
- De los resultados evaluables se obtuvo un 71% de resultados satisfactorios.
- Dos laboratorios obtuvieron una evaluación insatisfactoria, por lo que es importante que se evalúe las causas de desviaciones en el resultado, desde el punto de vista analítico y de cálculos, a fin de realizar las correspondientes medidas correctivas.

11. Glosario

Material de Referencia (MR): Es el material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y están bien definidos para permitir utilizarlos para la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medición o la asignación de valores a los materiales.

Valor de Referencia: Un valor que sirve como referencia de comparación previamente acordada y el cual deriva de:

A.- Un valor establecido o teórico, basado en principios científicos.

B.- Un valor asignado o certificado, basado en el trabajo experimental de algunas organizaciones nacionales e internacionales.

C.- Un valor consensuado o certificado, basado en el trabajo experimental colaborativo bajo el auspicio de un grupo científico o de ingeniería.

D.- Cuando a), b) y c) no están disponibles, la experimentación de una cantidad (mensurable), es decir, la medida de una población especificada de medidas.

Desviación estándar (σ , *SD*): Es la medida de cómo se dispersan los valores alrededor de la medida en la distribución de valores.

z-score: Puntuación estadística estándar, puntuación típica, puntuación de la Z. El Z-score es el valor de una medida en un individuo dado comparado con un grupo similar, se calcula, en base a la media y la desviación estándar del grupo o el valor de referencia establecido, es decir, representa el número de DS por encima o debajo del valor medio o de referencia

12. Referencias

1. "Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, A
2. ISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.
4. AMC technical brief (2006). Representing data distribution with kernel density estimates.

13. Anexos

Tabla Nº 2. Resultados promedios reportados por los laboratorios para muestra extracto de marisco- Muestra Tipo 1

Código del Laboratorio	Nº Muestra	Ácido domoico $\mu\text{g/mL}$	Z-score	Evaluación
QAA0469	SP13-03	11,87	-3,50	Insatisfactorio
QAA0498	SP13-04	19,19	0,32	Satisfactorio
QAA0518	SP13-01	24,71	3,21	Insatisfactorio
QAA0528	SP13-05	19,45	0,46	Satisfactorio
QAA0584	SP13-06	17,92	-0,34	Satisfactorio
QAA 0652	SP13-07	17,79	-0,41	Satisfactorio
QAA 0656	SP13-08	17,26	-0,68	Satisfactorio

Gráfico Nº 1: Gráfico de distribución Z-score Muestra extracto de marisco-Muestra Tipo1

Ácido Domoico, Ronda PEEC SP13-2012 Toxina Amnésica
Distribución de Z-score.
Valor Asignado: 18,57 Unidades: $\mu\text{g/mL}$

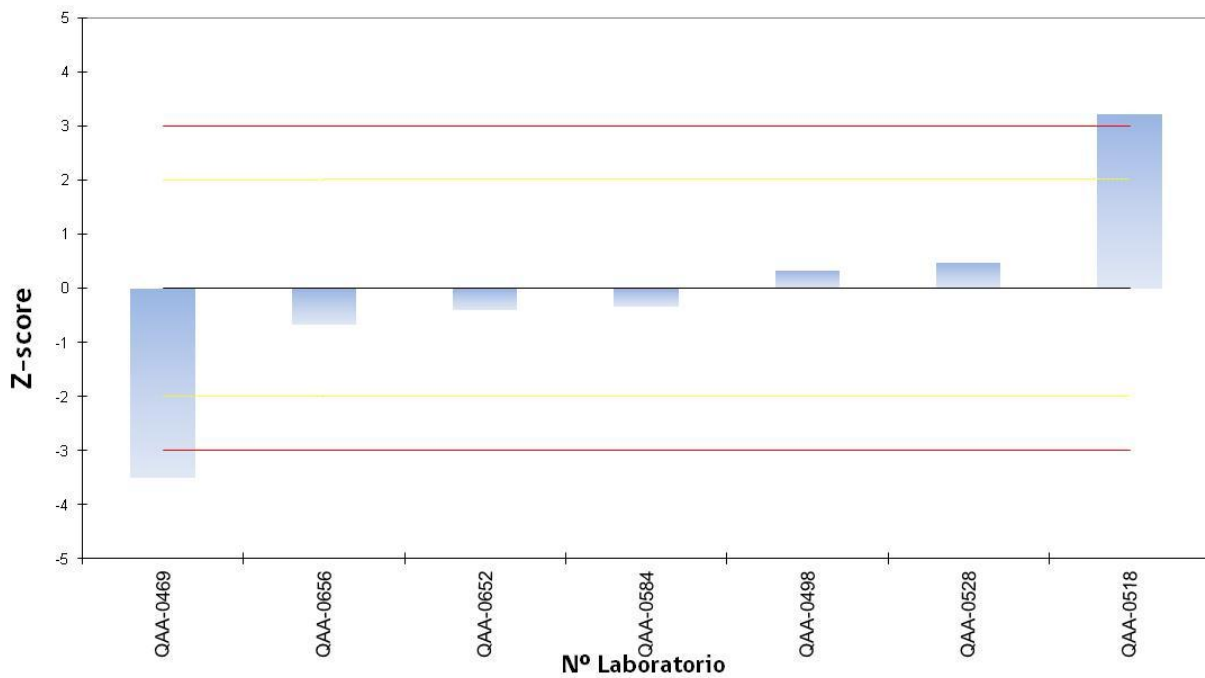
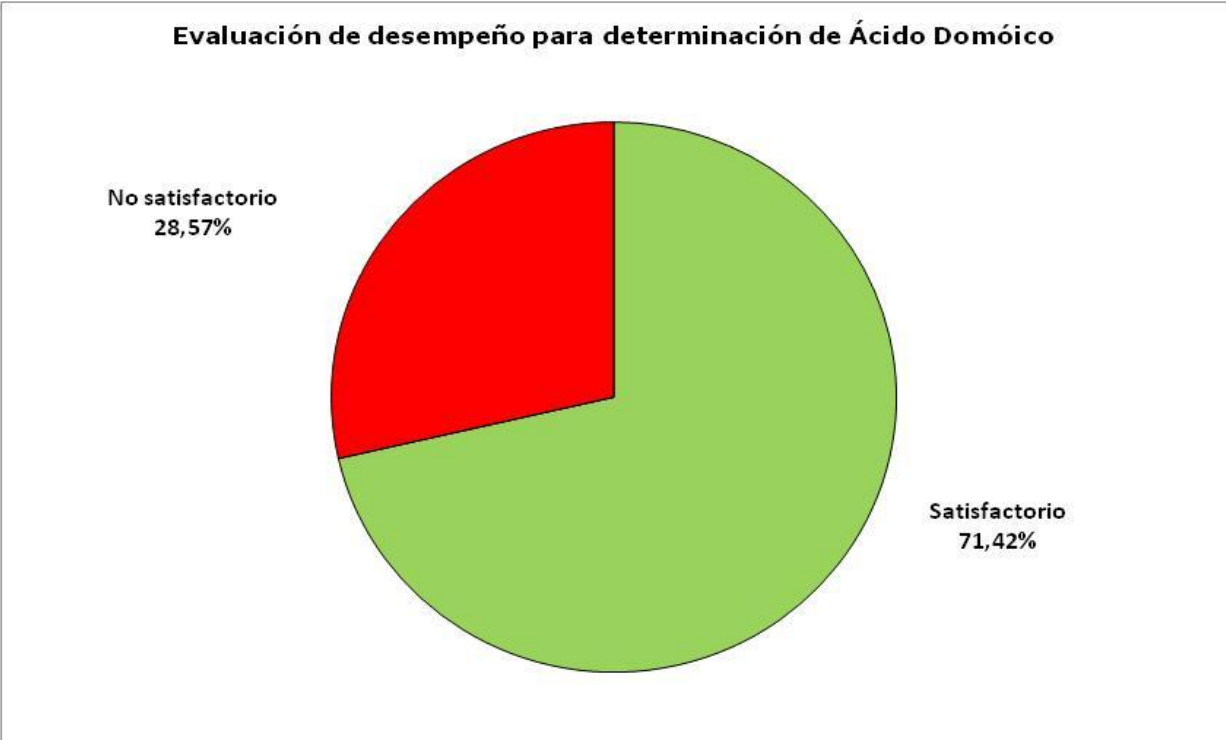


Gráfico N° 2: Gráfico de Evaluación de Desempeño- Muestra Extracto de Marisco – Muestra Tipo 1





PEEC

PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD
