



**PROGRAMA DE EVALUACION EXTERNA DE CALIDAD (PEEC)
INFORME DE EVALUACION
SUBPROGRAMA MACRONUTRIENTES
SP4- ANALISIS PROXIMAL**



**INFORME EVALUACION
PROGRAMA DE EVALUACION EXTERNA DE CALIDAD
QUIMICA DE ALIMENTOS
SUBPROGRAMA 4: "DETERMINACIÓN DE MACRONUTRIENTES EN
ALIMENTOS- ANALISIS PROXIMAL"**

PEEC-SP4-2007

PEEC – Química de Alimentos
Departamento Salud Ambiental
Instituto de Salud Pública de Chile
Avda. Marathón 1000, Ñuñoa
Santiago de Chile

Redactor Técnico:

Q.F. Soraya Sandoval R.

soraya@ispch.cl

Teléfono: (56)(2)3507526

Fax: (56)(2)3507589



CONTENIDO

LISTA DE PARTICIPANTES.....	4
RESPONSABLES.....	5
INTRODUCCIÓN.....	5
MATERIAL DE ENSAYO.....	6
CRONOGRAMA:.....	6
ANALISIS ESTADISTICO.....	7
RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES DEL PEEC.....	8
ANALISIS ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS.....	13
EVALUACION DE DESEMPEÑO.....	19
COMENTARIOS Y SUGERENCIAS.....	22
GLOSARIO.....	22
REFERENCIAS.....	23
FE DE ERRATAS.....	24

1. Lista de Participantes

LABORATORIO DEL AMBIENTE ANTOFAGASTA SEREMI DE SALUD REGIÓN DE ANTOFAGASTA	BIOTECMAR SERVICIOS UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA STMA. CONCEPCION
LABORATORIO DEL AMBIENTE COQUIMBO SEREMI DE SALUD REGIÓN DE COQUIMBO	CENTRO DE ANÁLISIS DE ALIMENTOS UNIVERSIDAD DE LOS LAGOS
LABORATORIO DEL AMBIENTE ACONCAGUA SEREMI DE SALUD REGIÓN DE VALPARAISO	CORTHORN QUALITY - LABORATORIO DE ALIMENTOS SEDE SANTIAGO
LABORATORIO DEL AMBIENTE VIÑA DEL MAR-QUILLOTA SEREMI DE SALUD REGIÓN DE VALPARAISO	DICTUC - OFICIAL DE ENSAYOS E INVESTIGACIÓN UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
LABORATORIO DEL AMBIENTE VALPARAÍSO - SAN ANTONIO SEREMI DE SALUD REGIÓN VALPARAISO	GCL - FUNDACIÓN CHILE SEDE SANTIAGO
LABORATORIO DE SALUD AMBIENTAL SEREMI DE SALUD REGIÓN METROPOLITANA	GCL - FUNDACIÓN CHILE SEDE TALCAHUANO
LABORATORIO DEL AMBIENTE LIBERTADOR BERNARDO O'HIGGINS SEREMI DE SALUD REGIÓN DEL LIB. GRAL. BERNARDO O'HIGGINS	INSPECTORATE GRIFFITH SEDE IQUIQUE
LABORATORIO DEL AMBIENTE MAULE SEREMI DE SALUD REGIÓN DEL MAULE	INSITUTO DE INVESTIGACION Y CONTROL (IDIC) LABORATORIO DE BROMATOLOGÍA
LABORATORIO DEL AMBIENTE ÑUBLE SEREMI DE SALUD REGIÓN DEL BÍO – BÍO	LABSER LABORATORIO DE ANALISIS Y SERVICIOS AVANZADOS LTDA
LABORATORIO DEL AMBIENTE CONCEPCIÓN SEREMI DE SALUD REGIÓN DEL BÍO – BÍO	LABORATORIO QUÍMICA AMBIENTAL Y ALIMENTARIA SERVICIO AGRICOLA GANADERO -LO AGUIRRE
LABORATORIO DEL AMBIENTE ARAUCANÍA SEREMI DE SALUD REGIÓN DE LA ARAUCANÍA	LECYCA LABORATORIO DE EXPERIMENTACIÓN, CONTROL Y CERTIFICACIÓN DE LA CALIDAD DE LOS ALIMENTOS
LABORATORIO DEL AMBIENTE VALDIVIA SEREMI DE SALUD REGION DE LOS RÍOS	LABORATORIO CENTRAL EMPRESAS ARIZTÍA
LABORATORIO DEL AMBIENTE OSORNO SEREMI DE SALUD REGION DE LOS LAGOS	LABORATORIO DE ALIMENTOS UNIVERSIDAD CATOLICA DE VALPARAÍSO
LABORATORIO DEL AMBIENTE LLANCHIPAL SEREMI DE SALUD REGION DE LOS LAGOS	LABORATORIO DE SERVICIOS - ICYTAL UNIVERSIDAD AUSTRAL
LABORATORIO DEL AMBIENTE MAGALLANES SEREMI DE SALUD REGIÓN DE MAGALLANES Y LA ANTÁRTICA CHILENA	SGS CHILE LABORATORIO QUÍMICA DE ALIMENTOS SEDE CONCEPCION
AREA DE INVESTIGACION Y DESARROLLO LABORATORIO DE ANALISIS TRESMONTES- LUCCHETTI	SILOB CHILE SEDE VALPARAISO
CENTRO TECNOLÓGICO GRANOTEC CHILE	5M S.A. SEDE TALCAHUANO

2. Profesionales Responsables

Los profesionales que colaboraron en el desarrollo de este trabajo fueron:

- * Q.F. Soraya Sandoval (Coordinador de Ensayos Intercomparación Química de Alimentos y Ambiente)
- * M.V. Luis Rodríguez (Estadístico ISP)
- * T. Fabiola Muñoz

3. Introducción

Al Instituto de Salud Pública de Chile, a través del Departamento de Salud Ambiental le corresponderá ejecutar funciones de Laboratorio Nacional y de Referencia, Normalizador y Supervisor de los Laboratorios de Salud Pública en materia de ambiente, alimentos, biotecnología y producción biológica, incluyendo laboratorios privados reconocidos. Participar en las acciones relativas al Reconocimiento de Laboratorios Bromatológicos, Ambientales y otras áreas de su competencia. Fiscalizar el cumplimiento de Normas de Calidad y Acreditación en los Laboratorios de Salud Pública. Desarrollar y producir recursos biológicos, biotecnológicos e insumos asociados a sus funciones. Realizar investigación aplicada, estudios y programas en materias sanitarias de su competencia.

Dentro de las actividades analíticas es siempre importante mantener la excelencia y muchos laboratorios practican algún tipo de aseguramiento de la calidad de los servicios entregados. Como medio de control externo de la calidad se encuentra la participación en los ensayos interlaboratorio y que muchas veces son requeridos por los organismos acreditadores. Este ensayo de aptitud corresponde a la 9ª Ronda de ensayos interlaboratorio del Subprograma 4 (SP-4) : " Determinación de Analisis proximal en Alimentos", desarrollado por el PEEC – Química de Alimentos y Ambiental , que esta dirigido al análisis de los siguientes analitos: Cenizas totales, lípidos totales, proteínas y humedad, en una matriz de alimentos que en esta ocasión correspondió a una conserva de mariscos.

El objetivo principal de un análisis proximal es determinar, el contenido de humedad, grasa, proteína y cenizas presente en un alimento. De esta manera, se puede conocer el valor nutritivo de un producto.

INFORMACION NUTRICIONAL	
Porción:	unidades (...g)
Porciones por envase:.....	
100 g	1 porción ó 100 ml
Energia (kcal)	
Proteinas (g)	
Grasa total (g)	
Grasa saturada (g)	
Ácidos grasos trans (g)	
Grasa monoinsat (g)	
Grasa poliinsat (g)	
Colesterol (mg)	
Hidratos de carbono disponibles (g)	
Sodio (mg)	
Potasio (mg)	

El realizar los laboratorios el analisis proximal permite realizar un control de calidad de los productos alimenticios terminados y evaluar si cumplen con los valores establecidos por los productores y conocido por los consumidores a través del etiquetado nutricional.

4. Material de Ensayo - Envío

El material de ensayo fue una muestra de material de referencia certificado adquirido por el ISP, correspondiente a 1 lata de conserva de aproximadamente 100 g, denominado: Macronutrientes en Alimentos, con su respectiva codificación (Código de la Muestra).

Cada laboratorio recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el análisis de metales en duplicado de a lo menos uno de los siguientes analitos: cenizas, lípidos totales, humedad y proteínas. Los resultados fueron reportados por los participantes en la planilla de resultados Excel correspondiente, con dos cifras decimales.

Se incluyó los protocolos sobre metodología analítica para la determinación los analitos mencionados utilizados por el ISP, sin embargo, se recomendó a los participantes el uso de los métodos rutinarios del laboratorio para analizar la muestra de ensayo del interlaboratorio, así como incluir, si es posible, la muestra del interlaboratorio, dentro de una partida analítica, es decir, una partida de ensayos de muestras, para que refleje los resultados informados sean mas representativos del comportamiento de una muestra durante el desarrollo de los ensayos de rutina del laboratorio participante.

Además, se solicitó a los participantes que informarán el tipo de método analítico utilizado para la realización de cada ensayo.

Se indicó a los participantes que se debía cumplir con las prácticas estándares de seguridad durante el desarrollo del ensayo y utilizar los elementos de protección personal adecuados al manipular el material de ensayo y al desarrollar la experiencia analítica.

Los valores de referencia del material de ensayo son:

Lípidos total	3,51 mg/L
Proteínas	6,38 mg/L
Humedad	75,80 mg/L
Cenizas	0,71 mg/L

5. Cronograma

Envío de Material de Ensayo	15/Mayo/2007
Fecha límite de Envío de Resultados	15/Junio/2007
Envío Informe Final de Evaluación de Resultados	20/Julio/2007

6. Análisis estadístico

6.1. Datos Inconsistentes:

Se evaluaron estadísticamente los datos inconsistentes en base al método estadístico de Media Robusta (MAD) para cada metal en estudio. Una vez establecido los datos aberrantes se procedió a realizar el análisis estadístico basado en el Z-score.

6.2. 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).

El Z-score estima el error que existe entre el resultado informado y el valor de referencia del material de ensayo, y la desviación estándar del material de referencia o de los participantes. El z-score es definido por la siguiente ecuación, para esta evaluación:

$$Z = \frac{X - m}{s}$$

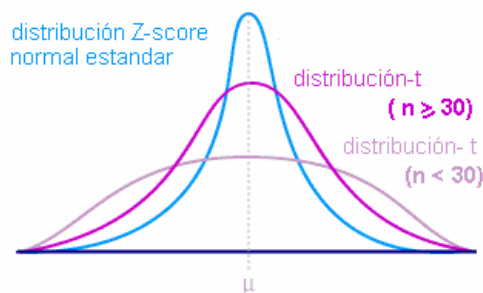
Donde:

Z= Valor Z-score

C= concentración reportada del analito en el material de ensayo

m= valor asignado o de referencia

s = desviación estándar robusta de los laboratorios.



En cualquier grupo de datos con distribución normal, los z-scores deberán estar entre el rango de ± 2 a ± 3 . Los criterios de aceptabilidad, están definidos por la puntuación obtenida por cada laboratorio, que son clasificados de la siguiente manera:

$[Z] = 2$: es decir, entre -2 y +2, el resultado del laboratorio es satisfactorio

$2 < [Z] \leq 3$: es decir, entre -2,01 y ≤ -3 y; entre +2,01 y $\leq +3$, el resultado del laboratorio es cuestionable

$[Z] = 3$, el resultado del laboratorio no satisfactorio, es decir, insatisfactorio

El laboratorio participante deberá ubicarse en las tablas y gráficos de acuerdo al código (confidencial) asignado a su laboratorio, el que fue notificado junto al envío de la muestra de ensayo.

Los resultados obtenidos del estudio de Z-score se encuentran en la Tabla de resultados recibidos por código y cálculo de Z-score

7. Resultados informados por los participantes del PEEC

7.1.- DATOS

Los resultados enviados por los participantes se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 1: Resultado promedio informado por los participantes

Código laboratorio	Nº	Lípidos totales (g/100g)	Humedad (g/100g)	Proteínas (g/100g)	Cenizas (g/100g)
2 - 6061	1	11,70	75,92	10,95	0,71
3 - 641	2	3,62	75,54	6,42	0,72
5 - 518	3	*	76,15	6,57	0,73
6 - 519	4	3,52	75,55	*	0,65
7 - 522	5	3,84	75,67	6,40	0,72
7 - 6116	6	14,60	76,03	23,50	2,86
8 - 528	7	2,95	75,58	*	0,70
8 - 4610	8	3,22	76,13	6,22	0,63
8 - 6835	9	3,57	76,40	6,37	0,70
9 - 531	10	**	**	**	**
9 - 6808	11	4,22	75,66	6,38	0,68
10 - 538	12	3,51	28,04	*	0,67
11 - 545	13	3,32	75,79	6,65	0,70
11 - 4314	14	3,30	76,20	6,63	0,71
12 - 4695	15	3,60	75,76	6,52	0,73
12 - 7051	16	3,22	76,16	6,66	0,68
12 - 7061	17	3,14	76,29	6,54	0,70
13 C 562	18	*	23,90	6,05	0,66
13 C 8225	19	3,40	75,55	6,55	0,70
15 S 771	20	3,39	75,78	*	0,76
16 - 577	21	3,31	74,82	*	*
16 - 4757	22	3,62	75,87	6,36	0,75
17 - 582	23	3,39	75,50	6,62	0,72
17 - 4770	24	3,58	76,18	6,19	0,70
18 - 584	25	*	70,56	*	*
20 - 588	26	3,54	75,56	7,27	0,74
21 - 592	27	3,48	76,17		0,70
21 - 4860	28	11,34	1,78	27,00	2,97
21 - 4870	29	3,36	75,86	6,24	0,72
24 - 4913	30	3,49	75,86	6,48	0,72
24 - 4915	31	3,40	75,88	6,83	0,73
25 - 6028	32	3,61	75,37	26,37	0,70
25 - 9057	33	3,24	76,27	6,86	0,68
26 - 8314	34	3,16	76,20	6,92	0,72

De los 34 laboratorios adscritos: uno no envió los resultados (**), además, 8 laboratorios no enviaron la respuesta para uno o más de los analitos (*), debido a problemas técnicos, o bien, a que no realizaban dicho análisis.

Respecto a las respuestas para cada tipo de analito, hubo de un 88,2 % de respuesta para lípidos, un 97,1% para humedad, un 76,5% para proteínas y un 91,2% para cenizas.

7.2.- Métodos

Los métodos informados por los Laboratorios que fueron utilizados para la determinación de los metales en estudio se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 2: Método para la Determinación de Lípidos Totales

Código laboratorio	Método Utilizado	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
2 - 6061	Soxhlet	103	30
3 - 641	hidrólisis ácida - soxhlet	110	360
5 - 518	No realiza análisis		
6 - 519	hidrólisis ácida - soxhlet	no señala	360
7 - 522	hidrólisis ácida - soxhlet	no señala	no señala
7 - 6116	hidrólisis ácida - Manual ISP	no señala	240
8 - 528	hidrólisis ácida - soxhlet	103	480
8 - 4610	hidrólisis ácida - Manual ISP	75	40
8 - 6835	hidrólisis ácida - soxhlet	103	480
9 - 531	No envía resultado		
9 - 6808	hidrólisis ácida - soxhlet	No señala	420
10 - 538	hidrólisis ácida - soxhlet	95	420
11 - 545	hidrólisis ácida - soxhlet	60	360
11 - 4314	hidrólisis ácida	70	40
12 - 4695	hidrólisis ácida - soxhlet	60	300
12 - 7051	hidrólisis ácida - soxhlet	No señala	465
12 - 7061	AOAC 930.39	103	30
13 C 562	No realiza el análisis		
13 C 8225	hidrólisis ácida - Manual ISP	70 a 80	30 a 40
15 S 771	hidrólisis ácida - soxhlet	103	30
16 - 577	hidrólisis ácida - soxhlet	65	480
16 - 4757	hidrólisis ácida - AOAC 954.02 (1995)	70 a 80	45
17 - 582	hidrólisis ácida - soxhlet	103	60
17 - 4770	hidrólisis ácida - soxhlet	No señala	210
18 - 584	No realiza análisis		
20 - 588	hidrólisis ácida - soxhlet	40 a 60	480
21 - 592	hidrólisis ácida - soxhlet	150	70
21 - 4860	AOAC 920.3		4
21 - 4870	hidrólisis ácida - soxhlet	100	30
24 - 4913	NCh 1370/III	65	360
24 - 4915	NCh 1370/III	70 a 80	600
25 - 6028	Bligh y Dyer	No señala	no señala
25 - 9057	hidrólisis ácida - soxhlet	103	360
26 - 8314	hidrólisis ácida - soxhlet	103	270

Tabla 3: Método para la Determinación de Humedad

Código laboratorio			Método utilizado	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
2	-	6061	NCh 841 Of. 78	104	480
3	-	641	Método estufa aire- Gravimétrico	103	180
5	-	518	Método estufa aire- Gravimétrico	103	240
6	-	519	Método estufa aire- Gravimétrico	103	120
7	-	522	Método estufa aire- Gravimétrico	105	120
7	-	6116	NCh 841 Of. 78	105	
8	-	528	Método estufa aire- Gravimétrico	105	300
8	-	4610	Método estufa aire- Gravimétrico- ISP	103	300
8	-	6835	Método estufa aire- Gravimétrico	103	600
9	-	531	No envía resultado		
9	-	6808	Método Gravimétrico	105	120
10	-	538	Método estufa aire- Gravimétrico	104	120
11	-	545	Método estufa aire- Gravimétrico	103	120
11	-	4314	Método estufa aire- Gravimétrico	103	300
12	-	4695	Método estufa aire- Gravimétrico	103	120
12	-	7051	Método estufa aire- Gravimétrico	103	300
12	-	7061	NCh 2670 Of. 2001	103	300
13	C	562	Método estufa aire- Gravimétrico	105	480
13	C	8225	Manual ISP	103	300
15	S	771	Método estufa aire- Gravimétrico	103	420
16	-	577	Método estufa aire- Gravimétrico	105	120
16	-	4757	Método gravimétrico FIL-IDF 20A 1993	102	120
17	-	582	Método estufa aire- Gravimétrico	104	240
17	-	4770	Método estufa aire- Gravimétrico - ISP	103	120
18	-	584	Método estufa aire- Gravimétrico	105	120
20	-	588	Método estufa aire- Gravimétrico	103	120
21	-	592	Método estufa aire- Gravimétrico	103	180
21	-	4860	AOAC 930.15 ref. 4.1.06	135	120
21	-	4870	Método estufa aire- Gravimétrico	103	390
24	-	4913	Método estufa aire- Gravimétrico	105	300
24	-	4915	Método estufa aire- Gravimétrico - ISP	103	260
25	-	6028	Método estufa aire- Gravimétrico	105	120
25	-	9057	Método estufa aire- Gravimétrico	103	120
26	-	8314	NCh 1370 Of. 77	103	240

Tabla 4: Método para la Determinación de Proteínas

Código laboratorio			Método utilizado	Catalizador	Tiempo digestión (min)	Titulante (N)
2	-	6061	AOAC	Kjeldahl	150	0,5000
3	-	641	Método Kjeldahl	Selenio	120	0,1000
5	-	518	Método Kjeldahl- Automático	Kjeldahl	120	0,1092
6	-	519	No informa			
7	-	522	Método Kjeldahl- Automático	Kjeldahl	360	0,1000
7	-	6116	Manual ISP y Aparato digestión HACH	No señala	4	Concentrado
8	-	528	No realiza análisis			
8	-	4610	Método Kjeldahl- Referencia bases técnicas JUNAEB	K ₂ SO ₄ /Cu ₂ SO ₄	180	0,0985
8	-	6835	Método Kjeldahl	K ₂ SO ₄	180	0,2051
9	-	531	No envía resultado			
9	-	6808	Método Kjeldahl- Automático	CuSO ₄ / Selenio	120	0,2035
10	-	538	No informa			
11	-	545	Método Micro-Kjeldahl	K ₂ SO ₄ /Cu ₂ SO ₄	50	0,0100
11	-	4314	Método Kjeldahl	K ₂ SO ₄ /Cu ₂ SO ₅	180	0,1530
12	-	4695	Método Kjeldahl	Selenio/K ₂ SO ₄	120	HCL 0,1
12	-	7051	Método Kjeldahl- Automático	Mezcla selenio	120	0,2249
12	-	7061	AOAC 981.10	Kjeldahl	60	HCl 0,0502
13	C	562	Método Kjeldahl- Automático	Wieninger	60	0,1000
13	C	8225	Manual ISP	K ₂ SO ₄ /Cu ₂ SO ₅	150	0,1052
15	S	771	No realiza analisis			
16	-	577	No realiza analisis			
16	-	4757	AOAC 963.29 año 1995 Método Kjeldahl	HgSO ₄	150	HCl 0,0198
17	-	582	Método Kjeldahl- Automático	Na ₂ SO ₄ / CuSO ₄	180	0,2025
17	-	4770	Método Kjeldahl – ISP	K ₂ SO ₄ /Cu ₂ SO ₅	120	0,0500
18	-	584	No realiza analisis			
20	-	588	Método Kjeldahl- Automático	Kjeldahl	150	0,1140
21	-	592	No realiza análisis			
21	-	4860	AOAC 984.13 ref. 4.2.09	CuSO ₄	80	HCl 0,2848
21	-	4870	Método Kjeldahl- Automático	Kjeldahl	300	0,1990
24	-	4913	Método Kjeldahl	CuSO ₄	120	0,0999
24	-	4915	Método Kjeldahl - Manual ISP	K ₂ SO ₄ /Cu ₂ SO ₅	240	0,2310
25	-	6028	Método Kjeldahl- Automático	Cobre	180	HCl 0,098
25	-	9057	Método Kjeldahl- Automático	K ₂ SO ₄ /Cu ₂ SO ₅	150	0,1894
26	-	8314	NCh 2748 Of. 2002 . Método de Dumas	No señala	No señala	No señala

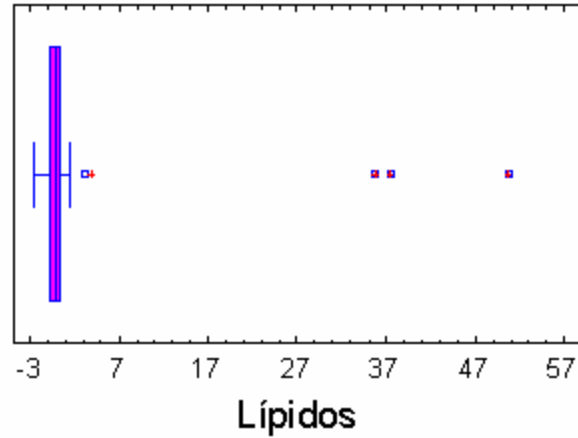
El factor utilizado para proteínas debió haber sido el 6.25 por tratarse de un alimento cárnico.

Tabla 5: Método para la Determinación de Cenizas

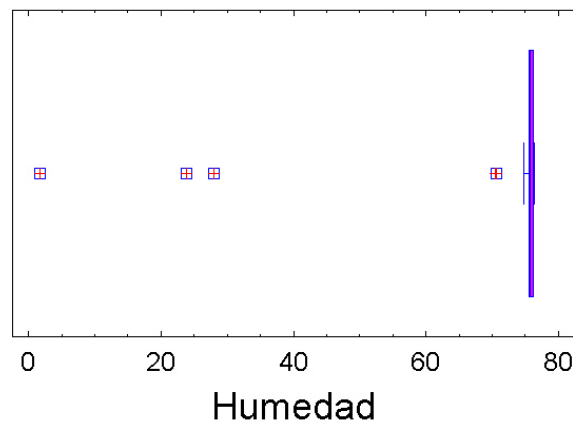
Código laboratorio			Método Utilizado	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
2	-	6061	NCh 1245	540	480
3	-	641	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
5	-	518	Método Gravimétrico – Mufla	550	720
6	-	519	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
7	-	522	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
7	-	6116	AOAC 29.15, año 1995	525	No señala
8	-	528	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
8	-	4610	Método Gravimétrico - Mufla- ISP	550	480
8	-	6835	Método Gravimétrico – Mufla	550	1440
9	-	531	No envía resultado		
9	-	6808	Método Gravimétrico – Mufla	550	420
10	-	538	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
11	-	545	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
11	-	4314	Método Gravimétrico – Mufla	550	180
12	-	4695	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
12	-	7051	Método Gravimétrico – Mufla	550	300
12	-	7061	NCh 842 Of. 1978	550	420
13	C	562	Método Gravimétrico – Mufla	550	900
13	C	8225	Manual ISP	550	360
15	S	771	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
16	-	577	No realiza análisis		
16	-	4757	AOAC 935.42, año 1995, Método Gravimétrico	550	480
17	-	582	Método Gravimétrico – Mufla	550	900
17	-	4770	Método Gravimétrico - Mufla- ISP	550	480
18	-	584	No realiza análisis		
20	-	588	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
21	-	592	Método Gravimétrico – Mufla	550	300
21	-	4860	AOAC 942.05 ref. 4.1.10	600	120
21	-	4870	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
24	-	4913	Método Gravimétrico – Mufla	550	300
24	-	4915	NCh 1370 Of. 77	550	840
25	-	6028	Método Gravimétrico – Mufla	560	480
25	-	9057	Método Gravimétrico – Mufla	550	480
26	-	8314	Método Gravimétrico - Mufla- ISP	550	180

8. Análisis estadístico de los resultados informados

En relación a la determinación de datos aberrantes informados, se encontraron los siguientes resultados outliers representados en el siguiente grafico Box Plot / Box y Whisker:

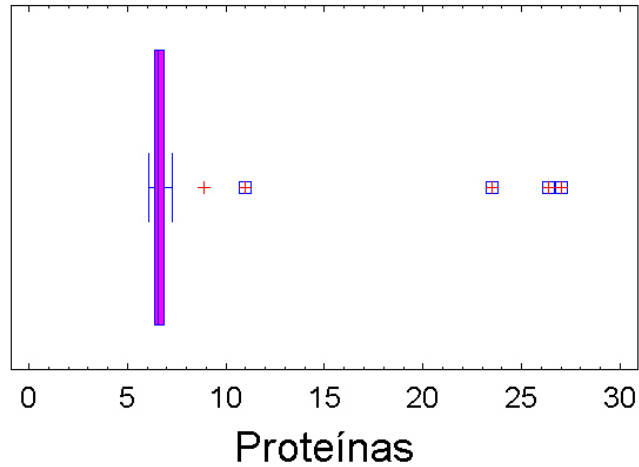


Para lípidos se determinaron 4 resultados outliers informados por los laboratorios códigos 2-6061; 7-6116; 9-6808 y 21-4860. en tres de estos casos el valor informado supera notablemente el valor certificado esperado.

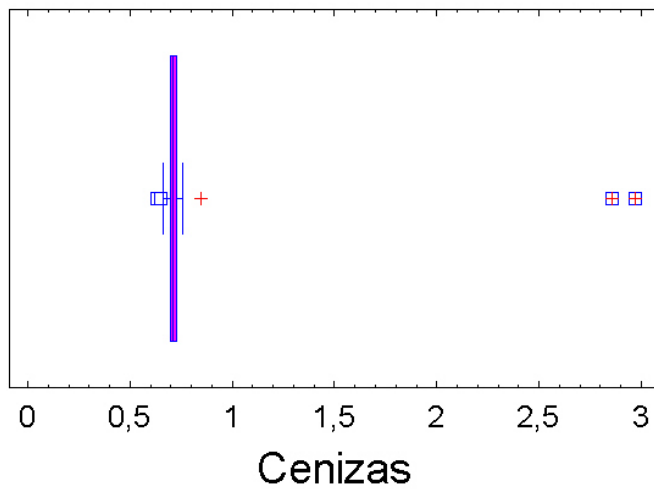


En el caso de la humedad se informaron 4 resultados aberrantes, por debajo del valor certificado, correspondiente a los resultados de los laboratorios códigos: 10-538; 13-C-562; 18-584 y 21-4860.

En el caso de las proteínas se encontraron igualmente 4 resultados aberrantes, los resultados informados por los laboratorios códigos: 2-6061; 7-6116; 21-4860 y 25-6028, informan valores superiores al valor de referencia.



En cenizas la mayoría de los laboratorios muestran valores cercanos al de referencia a excepción de los laboratorios código 7-6116 y 21-4860 que muestran valores informados que triplican el valor de referencia.



Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la siguiente tabla se señalan, los antecedentes trabajados:

TABLA RESUMEN ANALISIS ESTADISTICO

	Lípidos totales	Humedad	Proteínas	Cenizas
n	30	33	26	31
Valor de referencia (g/100g)	3,51	75,80	6,38	0,71
s robusta	0,219	0,400	0,350	0,026
Nº outliers	4	4	4	2

En relación a los cálculos de valores Z-Score, los resultados obtenidos se observan en la siguiente tabla:

Tabla 6: Resultados Z-Score

Código laboratorio	Z-Score Lipidos	Z-Score Humedad	Z-Score Proteinas	Z-Score Cenizas Totales
2 - 6061	37,40	0,30	13,06	0,00
3 - 641	0,50	-0,65	0,11	0,38
5 - 518		0,88	0,54	0,77
6 - 519	0,05	-0,63		-2,31
7 - 522	1,51	-0,32	0,06	0,38
7 - 6116	50,64	0,58	48,91	82,69
8 - 528	-2,56	-0,55		-0,38
8 - 4610	-1,32	0,82	-0,46	-3,08
8 - 6835	0,27	1,50	-0,03	-0,38
9 - 6808	3,24	-0,35	0,00	-1,15
10 - 538	0,00	-119,40		-1,54
11 - 545	-0,87	-0,02	0,77	-0,38
11 - 4314	-0,96	1,00	0,71	0,00
12 - 4695	0,41	-0,10	0,40	0,77
12 - 7051	-1,32	0,90	0,80	-1,15
12 - 7061	-1,69	1,23	0,46	-0,38
13 C 562		-129,75	-0,94	-1,92
13 C 8225	-0,50	-0,63	0,49	-0,38
15 S 771	-0,55	-0,05		1,92
16 - 577	-0,91	-2,45		
16 - 4757	0,50	0,18	-0,06	1,54
17 - 582	-0,55	-0,75	0,69	0,38
17 - 4770	0,32	0,95	-0,54	-0,38
18 - 584		-13,10		
20 - 588	0,14	-0,60	2,54	1,15
21 - 592	-0,14	0,93		-0,38
21 - 4860	35,75	-185,05	58,91	86,92
21 - 4870	-0,68	0,15	-0,40	0,38
24 - 4913	-0,09	0,15	0,29	0,38
24 - 4915	-0,50	0,20	1,29	0,77
25 - 6028	0,46	-1,07	57,11	-0,38
25 - 9057	-1,23	1,18	1,37	-1,15
26 - 8314	-1,60	1,00	1,54	0,38

Se realizaron los gráficos de dispersión lineal, sobre los resultados Z-score obtenidos por los laboratorios para cada analito. Indicándose los límites de satisfactorio y cuestionable.

Para facilitar la búsqueda en el gráfico, los códigos de los laboratorios están relacionados a un numero del 1 al 34, como se señala en la tabla 1.

Gráfico 1: Comportamiento de Z-score por códigos para lípidos.

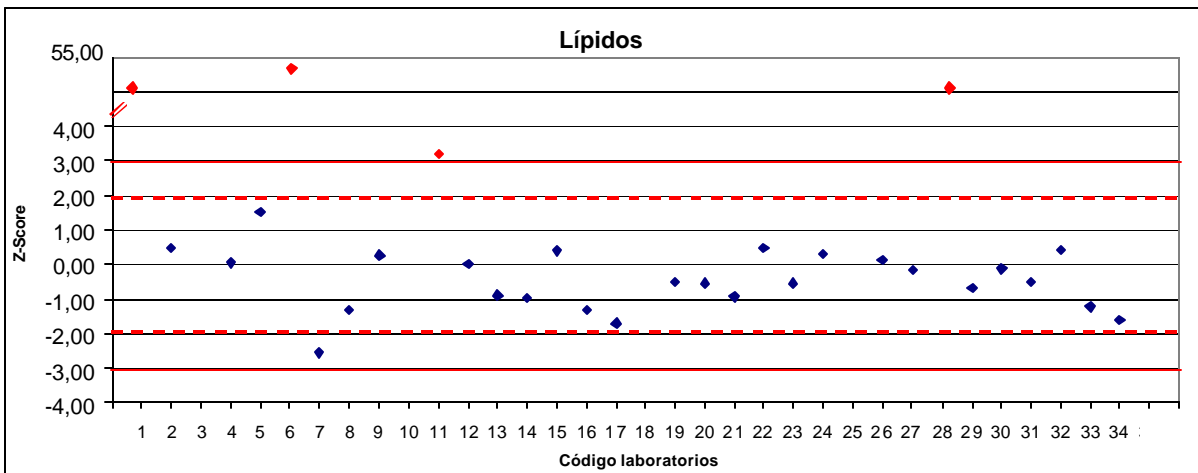


Gráfico 2: Comportamiento de Z-score por códigos para Humedad.

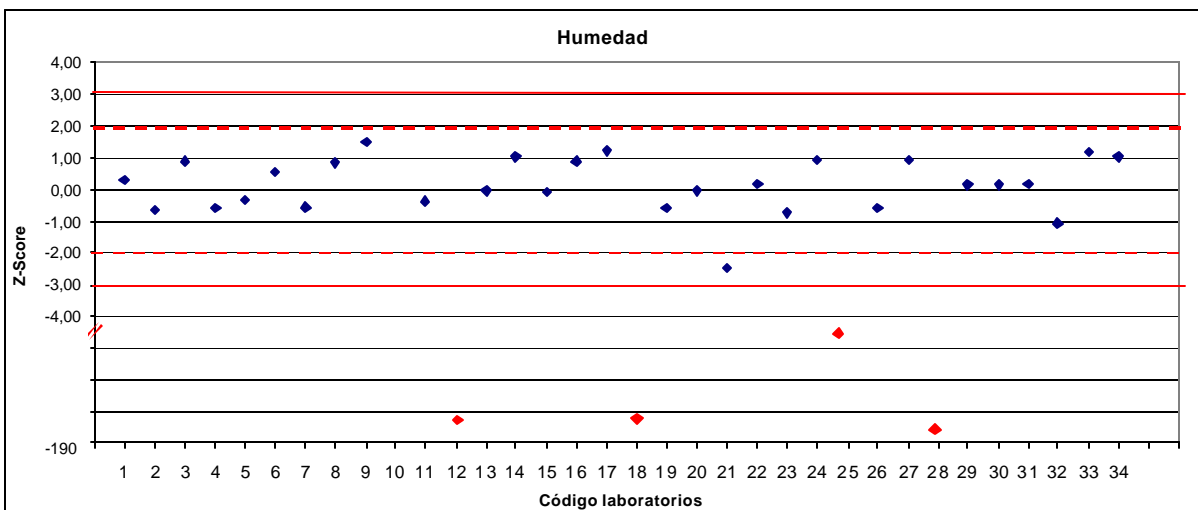


Gráfico 3: Comportamiento de Z-score por códigos para proteínas.

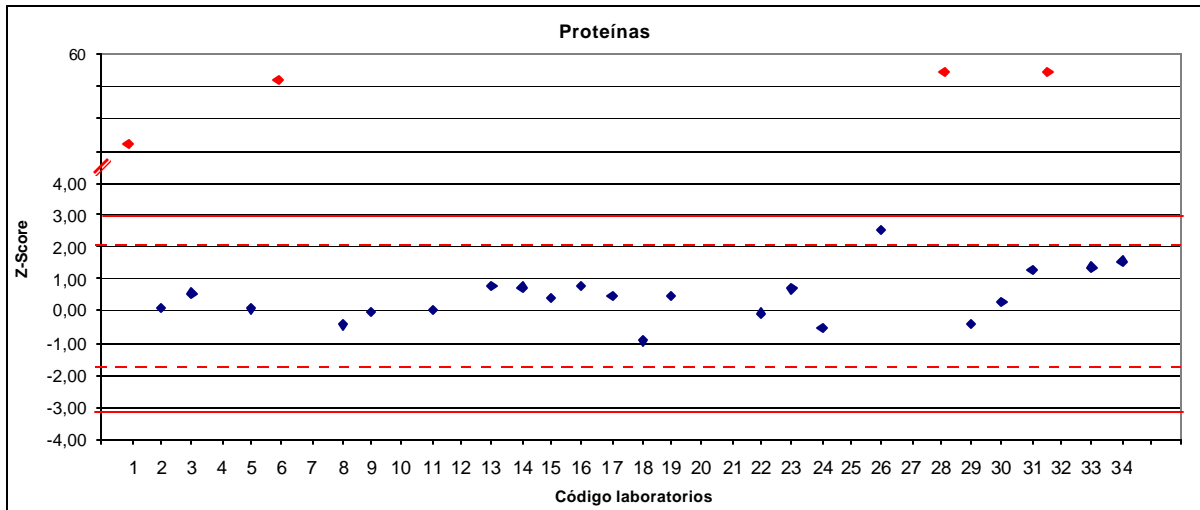


Gráfico 4: Comportamiento de Z-score por códigos para cenizas.

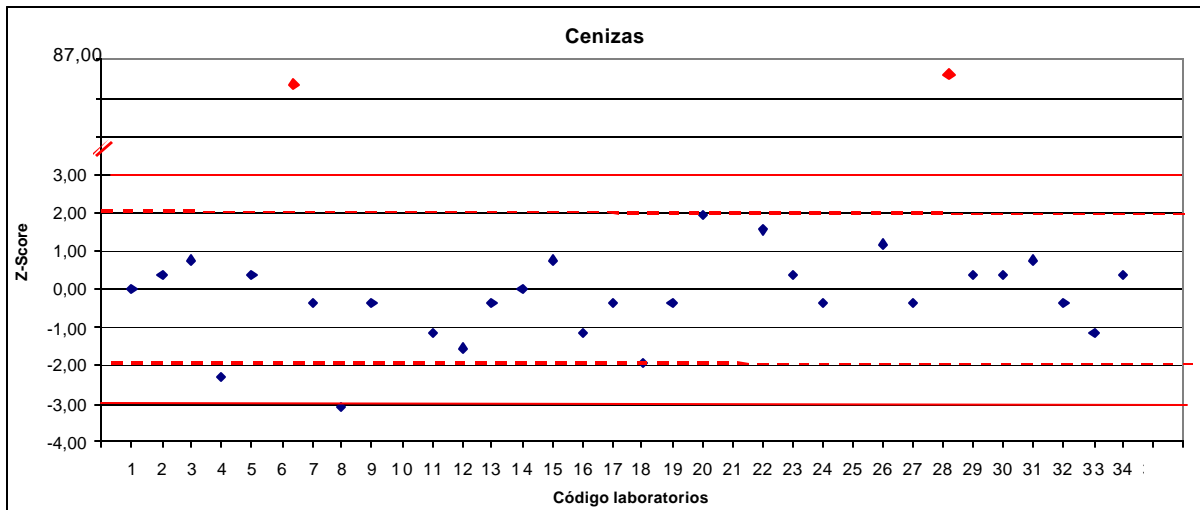
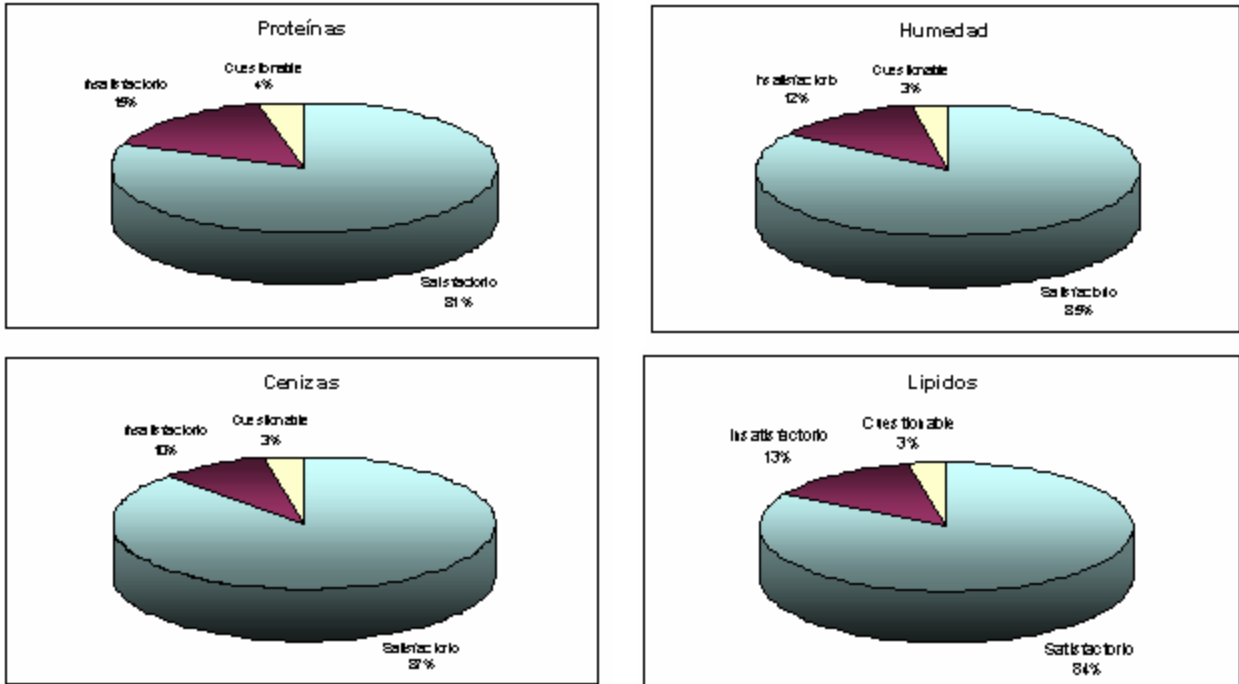


Tabla 7: Evaluación parcial de datos para cada analito

Código laboratorio	Z-Score Lípidos	Evaluación	Z-Score Humedad	Evaluación	Z-Score Proteínas	Evaluación	Z-Score Cenizas Totales	Evaluación
2 - 6061	37,40	insatisfactorio	0,30	satisfactorio	13,06	insatisfactorio	0,00	satisfactorio
3 - 641	0,50	satisfactorio	-0,65	satisfactorio	0,11	satisfactorio	0,38	satisfactorio
5 - 518			0,88	satisfactorio	0,54	satisfactorio	0,77	satisfactorio
6 - 519	0,05	satisfactorio	-0,63	satisfactorio			-2,31	cuestionable
7 - 522	1,51	satisfactorio	-0,32	satisfactorio	0,06	satisfactorio	0,38	satisfactorio
7 - 6116	50,64	insatisfactorio	0,58	satisfactorio	48,91	insatisfactorio	82,69	insatisfactorio
8 - 528	-2,56	cuestionable	-0,55	satisfactorio			-0,38	satisfactorio
8 - 4610	-1,32	satisfactorio	0,82	satisfactorio	-0,46	satisfactorio	-3,08	insatisfactorio
8 - 6835	0,27	satisfactorio	1,50	satisfactorio	-0,03	satisfactorio	-0,38	satisfactorio
9 - 531								
9 - 6808	3,24	insatisfactorio	-0,35	satisfactorio	0,00	satisfactorio	-1,15	satisfactorio
10 - 538	0,00	satisfactorio	-119,40	insatisfactorio			-1,54	satisfactorio
11 - 545	-0,87	satisfactorio	-0,02	satisfactorio	0,77	satisfactorio	-0,38	satisfactorio
11 - 4314	-0,96	satisfactorio	1,00	satisfactorio	0,71	satisfactorio	0,00	satisfactorio
12 - 4695	0,41	satisfactorio	-0,10	satisfactorio	0,40	satisfactorio	0,77	satisfactorio
12 - 7051	-1,32	satisfactorio	0,90	satisfactorio	0,80	satisfactorio	-1,15	satisfactorio
12 - 7061	-1,69	satisfactorio	1,23	satisfactorio	0,46	satisfactorio	-0,38	satisfactorio
13 C 562			-129,75	insatisfactorio	-0,94	satisfactorio	-1,92	satisfactorio
13 C 8225	-0,50	satisfactorio	-0,63	satisfactorio	0,49	satisfactorio	-0,38	satisfactorio
15 S 771	-0,55	satisfactorio	-0,05	satisfactorio			1,92	satisfactorio
16 - 577	-0,91	satisfactorio	-2,45	cuestionable				
16 - 4757	0,50	satisfactorio	0,18	satisfactorio	-0,06	satisfactorio	1,54	satisfactorio
17 - 582	-0,55	satisfactorio	-0,75	satisfactorio	0,69	satisfactorio	0,38	satisfactorio
17 - 4770	0,32	satisfactorio	0,95	satisfactorio	-0,54	satisfactorio	-0,38	satisfactorio
18 - 584			-13,10	insatisfactorio				
20 - 588	0,14	satisfactorio	-0,60	satisfactorio	2,54	cuestionable	1,15	satisfactorio
21 - 592	-0,14	satisfactorio	0,93	satisfactorio			-0,38	satisfactorio
21 - 4860	35,75	insatisfactorio	-185,05	insatisfactorio	58,91	insatisfactorio	86,92	insatisfactorio
21 - 4870	-0,68	satisfactorio	0,15	satisfactorio	-0,40	satisfactorio	0,38	satisfactorio
24 - 4913	-0,09	satisfactorio	0,15	satisfactorio	0,29	satisfactorio	0,38	satisfactorio
24 - 4915	-0,50	satisfactorio	0,20	satisfactorio	1,29	satisfactorio	0,77	satisfactorio
25 - 6028	0,46	satisfactorio	-1,07	satisfactorio	57,11	insatisfactorio	-0,38	satisfactorio
25 - 9057	-1,23	satisfactorio	1,18	satisfactorio	1,37	satisfactorio	-1,15	satisfactorio
26 - 8314	-1,60	satisfactorio	1,00	satisfactorio	1,54	satisfactorio	0,38	satisfactorio

Se realizaron gráficos circulares para expresar los resultados satisfactorios obtenidos en cada caso del análisis proximal en alimentos.

Gráfico 5: Análisis de resultados satisfactorios



Como se puede observar en los gráficos, en general para la evaluación individual, sobre el 80% de los resultados se encuentra en el rango de satisfactorio. El análisis de cenizas presenta un mayor porcentaje de resultados satisfactorios respecto a los otros analitos.

8. Evaluación de desempeño

En relación a la evaluación de desempeño de los laboratorios, respecto al análisis de metales alcalinos en aguas. Se asignó de acuerdo al Z- score obtenido una puntuación, luego, se realizó la determinación de la puntuación promedio de cada analito para obtener una calificación en el análisis de metales de alimentos.

Z- Score	Puntaje
$Z \leq [1]$	7
$[1] < Z \leq [2]$	5
$[2] < Z \leq [3]$	3
$Z > [3]$	1

Respecto al puntaje la evaluación en cuanto a calificación es la siguiente:

- 7 : Altamente satisfactoria o muy satisfactoria
- 6-5: Satisfactoria
- 4-3: Cuestionable
- 1-2: Insatisfactoria

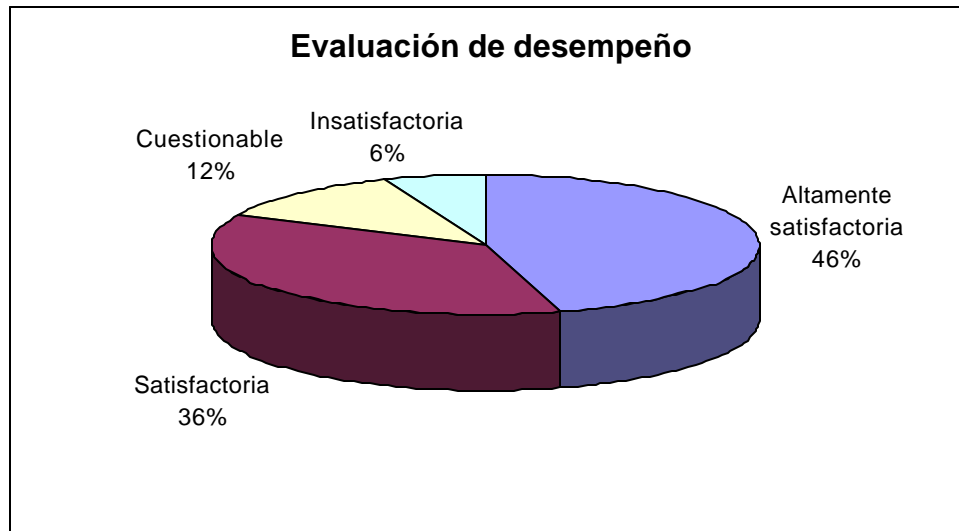
La calificación respecto de la evaluación global de análisis proximal en alimentos por laboratorio es la siguiente:

Código laboratorio	Lípidos totales		Humedad		Proteínas		Cenizas		Promedio	Evaluación General
	Z-Score	Puntaje	Z-Score	Puntaje	Z-Score	Puntaje	Z-Score	Puntaje	Calificación	
2 - 6061	37,40	1	0,30	7	13,06	1	0,00	7	4	Cuestionable
3 - 641	0,50	7	-0,65	7	0,11	7	0,38	7	7	Altamente Satisfactorio
5 - 518			0,88	7	0,54	7	0,77	7	7	Altamente satisfactorio
6 - 519	0,05	7	-0,63	7			-2,31	3	6	Satisfactorio
7 - 522	1,51	5	-0,32	7	0,06	7	0,38	7	7	Altamente Satisfactorio
7 - 6116	50,64	1	0,58	7	48,91	1	82,69	1	3	Cuestionable
8 - 528	-2,56	3	-0,55	7			-0,38	7	6	Satisfactorio
8 - 4610	-1,32	5	0,82	7	-0,46	7	-3,08	1	5	Satisfactorio
8 - 6835	0,27	7	1,50	5	-0,03	7	-0,38	7	7	Altamente satisfactorio
9 - 531										*
9 - 6808	3,24	1	-0,35	7	0,00	7	-1,15	5	5	Satisfactorio
10 - 538	0,00	7	-119,40	1			-1,54	5	4	Cuestionable
11 - 545	-0,87	7	-0,02	7	0,77	7	-0,38	7	7	Altamente satisfactorio
11 - 4314	-0,96	7	1,00	7	0,71	7	0,00	7	7	Altamente satisfactorio
12 - 4695	0,41	7	-0,10	7	0,40	7	0,77	7	7	Altamente satisfactorio
12 - 7051	-1,32	5	0,90	7	0,80	7	-1,15	5	6	Satisfactorio
12 - 7061	-1,69	5	1,23	5	0,46	7	-0,38	7	6	Satisfactorio
13 C 562			-129,75	1	-0,94	7	-1,92	5	4	Cuestionable
13 C 8225	-0,50	7	-0,63	7	0,49	7	-0,38	7	7	Altamente satisfactorio
15 S 771	-0,55	7	-0,05	7			1,92	5	6	Satisfactorio
16 - 577	-0,91	7	-2,45	3					5	Satisfactorio
16 - 4757	0,50	7	0,18	7	-0,06	7	1,54	5	7	Altamente satisfactorio
17 - 582	-0,55	7	-0,75	7	0,69	7	0,38	7	7	Altamente satisfactorio
17 - 4770	0,32	7	0,95	7	-0,54	7	-0,38	7	7	Altamente satisfactorio
18 - 584			-13,10	1					1	Insatisfactorio
20 - 588	0,14	7	-0,60	7	2,54	3	1,15	5	6	Satisfactorio
21 - 592	-0,14	7	0,93	7			-0,38	7	7	Altamente satisfactorio
21 - 4860	35,75	1	-185,05	1	58,91	1	86,92	1	1	Insatisfactorio
21 - 4870	-0,68	7	0,15	7	-0,40	7	0,38	7	7	Altamente satisfactorio
24 - 4913	-0,09	7	0,15	7	0,29	7	0,38	7	7	Altamente satisfactorio
24 - 4915	-0,50	7	0,20	7	1,29	5	0,77	7	7	Altamente satisfactorio
25 - 6028	0,46	7	-1,07	5	57,11	1	-0,38	7	5	Satisfactorio
25 - 9057	-1,23	5	1,18	5	1,37	5	-1,15	5	5	Satisfactorio
26 - 8314	-1,60	5	1,00	7	1,54	5	0,38	7	6	Satisfactorio

* No envió informe de resultados

Si bien, algunos laboratorios no realizaron todos los análisis, se promedió en relación al número de resultados informados. En este sentido solo un laboratorio realizó exclusivamente uno de los 4 parámetros analíticos que enmarcan al proximal.

En relación a la distribución de calificación de los laboratorios en valores de porcentaje los resultados obtenidos son:



Sobre el 80% de los laboratorios fueron evaluados satisfactoriamente, del cual un 43% presentó resultados altamente satisfactorios.

Algunos laboratorios obtuvieron resultados satisfactorios bastante aceptable en la evaluación individual de cada parámetro. Sin embargo, en algunos casos la evaluación parcial fue deficiente para alguno de los parámetros lo que afectó la evaluación de desempeño global.

9. Comentarios y Sugerencias

- a) Solo un laboratorio de los 34 laboratorios adscritos no envió sus resultados. Correspondiente al laboratorio código 9-531.
- b) Los resultados de evaluados de manera parcial, indican que sobre el 80% de los 33 laboratorios que informaron sus resultados obtuvieron un resultado satisfactorio.
- c) En relación a los resultados parciales, en la mayoría de los casos, para los 4 parámetros evaluados los resultados cuestionables se encuentran entre un 3 y 4%. Los resultados insatisfactorios estuvieron dentro de un 10-15% y sobre el 80% son satisfactorios.
- d) En general se pudo observar que el 39% de los laboratorios obtuvieron una evaluación satisfactoria y el 43% altamente satisfactoria.
- e) Cabe señalar que el laboratorio 21-4860 presentó resultados notoriamente insatisfactorios para los 4 parámetros evaluados, por lo cual sería necesario evaluar las posibles causas de error. De igual manera el laboratorio 7-6116 obtuvo resultados insatisfactorios para 3 de los 4 parámetros.
- f) 19 de los 33 laboratorios evaluados presentaron un resultado satisfactorio para los 4 parámetros evaluados.
- g) Sugerimos a los laboratorios que cuenten con un Z-Score dentro del rango de cuestionables o cercano a sobrepasar el límite de satisfactoriedad, evaluar las posibles causas de desviación de resultados.
- h) Existiendo valores de Z-Score muy superiores a [3] es importante que dichos laboratorios evalúen las causas del error del resultado, desde el punto de vista de cálculos de resultados y analítico, a fin de realizar las correspondientes medidas correctivas.

10. Glosario

Kjeldahl: Apellido del químico danés, llamado Johan Gustav Christoffer Kjeldahl (1849-1900) que desarrollo el método de analisis químico para determinar la cantidad de nitrógeno presente en ciertos compuestos orgánicos, en cuyo honor se denomino esta técnica como Método de Kjeldahl.

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.

Materia de Referencia Certificado (MRC): Es el material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece su trazabilidad con una realización exacta de la unidad en la que se expresan los valores de la propiedad, y para la cual, cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre, con la indicación de un nivel de confianza.

Promedio: Valor más representativo de un grupo de datos.

Certificado del Material de Referencia: Documento que acompaña a un material de referencia certificado que establece el valor, y su incertidumbre de medida asociada, de una o más de sus propiedades, y confirma que se han seguido los procedimientos necesarios para asegurar su validez y trazabilidad.

Criterios de Aceptabilidad: Exigencias de una característica de funcionamiento en función de las cuales se puede determinar que un método analítico es adecuado para la finalidad perseguida y ofrece resultados fiables.

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 (DS): Es la medida de cómo se dispersan los valores alrededor de la medida en la distribución de valores.

Desviación estándar residual: Medida que refleja la dispersión de los valores procedentes de la diferencias entre las señales observadas y las predichas denominadas residuos.

Coefficiente de Variación Porcentual (CV%): Parámetro que permite comparar grado de dispersión de dos distribuciones que no vienen dadas en las mismas unidades o que corresponden a poblaciones extremadamente desiguales. Se define como el cociente entre la desviación típica y el valor absoluto de la media aritmética.

Calibración: Conjunto de operaciones que permiten establecer, en condiciones específicas, la relación existente entre los valores indicados por un instrumento de medida o un sistema de medida, o los valores representados por una medida material o un material de referencia, y los valores correspondientes a una magnitud obtenidos mediante un patrón de referencia.

z-score: Puntuación estadística estándar, puntuación típica, puntuación de la Z. Corresponde a una puntuación estadística. 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

11. Referencias

1. ISO Guide 43-1. 1997 (E). Development and Operation of Laboratory Proficiency Testing.
2. ILAC-G13:2000. Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes.
3. Abdi, H. (2007). *Z-scores*. In N.J. Salkind (Ed.), *Encyclopedia of Measurement and Statistics*. Thousand Oaks, CA: Sage.
4. "Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, A

FE DE ERRATAS

ANEXO II:

DETERMINACIÓN DE PROTEÍNAS EN ALIMENTOS Método Kjeldahl Automático

1.- ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

El método es aplicable a alimentos en general.

2.- PRINCIPIO

El método se basa en la destrucción de la materia orgánica con ácido sulfúrico concentrado, formándose sulfato de amonio que en exceso de hidróxido de sodio libera amoníaco, el que se destila recibiendo en ácido bórico. El borato de amonio formado se valora con ácido sulfúrico.

3.- MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

- 3.1.- Balanza analítica, sensibilidad 0.1 mg.
- 3.2.- Equipo automático Kjeldahl:
Digestor proteínas Büchi 435.
Destilador de proteínas Büchi 316.
- 3.3.- Matracas erlenmeyer de 500 mL, Clase A.
- 3.4.- Material usual de laboratorio: Espátula, piseta, papel secante, pipeta pasteur, gotarios, etc.
- 3.5.- Ácido sulfúrico concentrado, 98%, p.a.
- 3.6.- Agua oxigenada al 30 % p.a..
- 3.7.- Catalizador Wieninger o papelillo libre de cenizas que contiene 10 g sulfato de potasio o sulfato de sodio , p.a. y 0,5 g de sulfato cúprico, p.a.
- 3.8.- Indicador mixto N° 5, para valoraciones de amoníaco.
- 3.9.- Solución de ácido bórico al 3 % p/v: Disolver 30 g de ácido bórico y completar a 1 litro.
- 3.10.- Solución de ácido sulfúrico 0.20 N estandarizada.
- 3.11.- Solución de hidróxido de sodio al 32 % p/v: Disolver 320 g de NaOH p.a. y completar a 1 litro.
- 3.12.- Papel filtro libre de cenizas.
- 3.13.- Buretas de 25 mL , +/- 0,1 mL, Clase A/AS.
- 3.14.- Agua grado reactivo, para análisis de laboratorio: desionizada o destilada.
- 3.15.- Blanco reactivo: Sacarosa, p.a.
- 3.16.- Perlas de vidrio.
- 3.17.- Tubos de digestión Kjeldahl
- 3.18.- Elementos de protección personal: Gafas, guantes protectores.
- 3.19.- Pipetas parciales (graduadas), Clase A/AS, tipo Ex, 10 mL +/- 0,1 mL.
- 3.20.- Pipetas aforadas , Clase A/AS, de 3, 20 y 30 mL.
- 3.21.- Probetas graduadas de 30 y 100 mL.
- 3.22.- Agitador magnético y barras magnéticas.

4.- PROCEDIMIENTO

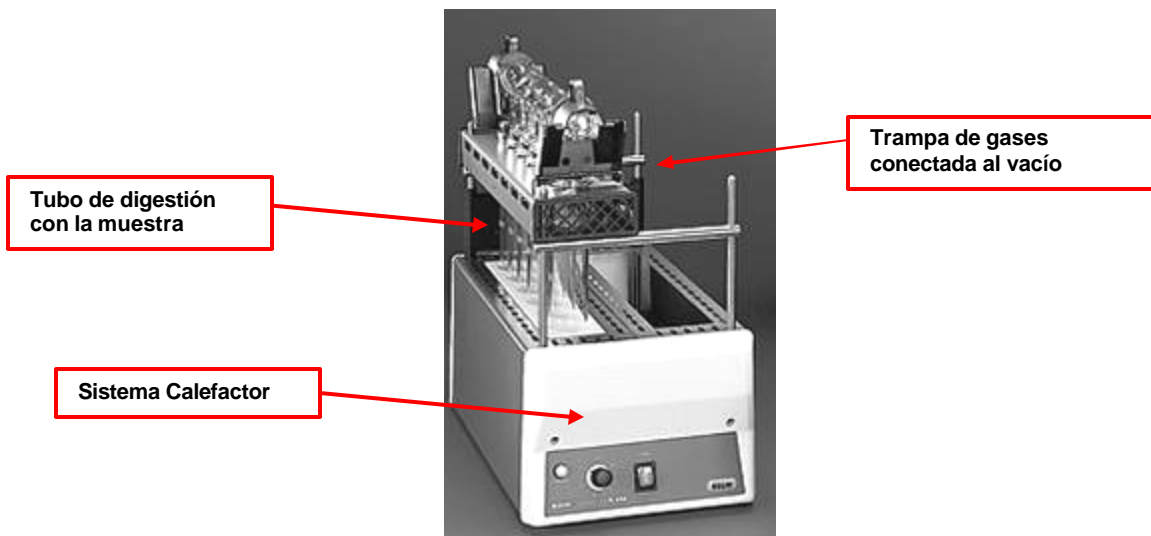
4.1. Digestión:

4.1.1.- Realizar la muestra en duplicado.

4.1.2.- Pesarse al 0.1 mg. alrededor de 700 a 750 mg de muestra homogeneizada (m), en papel filtro libre de nitrógeno, plegar el papel y colocar en tubo de digestión.

Efectuar un ensayo en blanco (testigo reactivo), usando una sustancia orgánica sin nitrógeno (sacarosa) que sea capaz de provocar la reducción de los derivados nítricos y nitrosos eventualmente presentes en los reactivos.

4.1.3.- Agregar 1 tableta o 5 g del catalizador, 3 ml de H_2O_2 al 30 % y 20 ml de H_2SO_4 conc. Poner a digerir en nivel 4 del regulador de temperatura durante media hora, luego elevar temperatura a nivel 6 por media hora y finalmente a nivel 8 hasta que la muestra esté completamente cristalina, aproximadamente 2,5 horas en total.



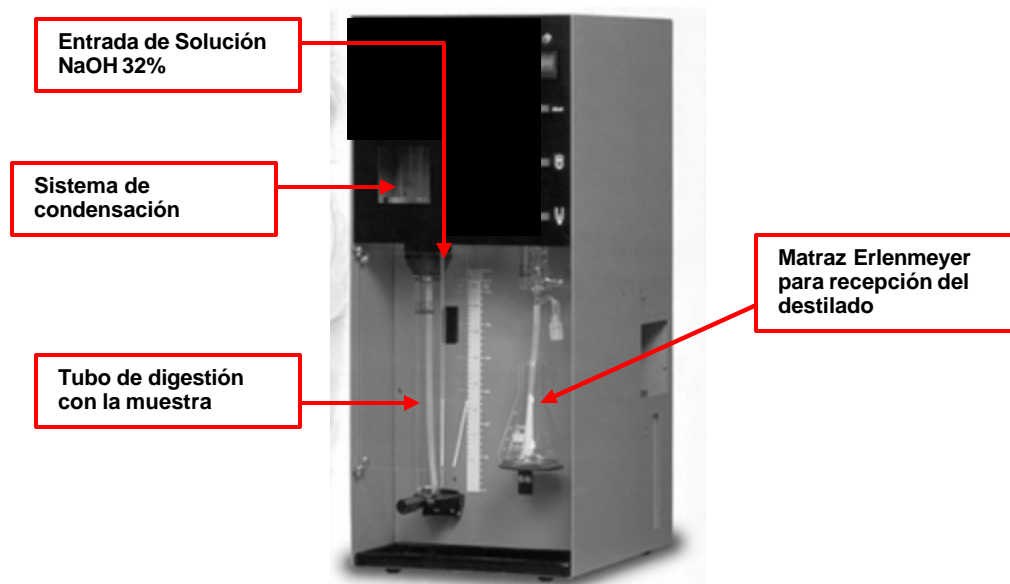
4.1.4.- Luego, dejar enfriar antes de desconectar, hasta aproximadamente 40 °C, agregar 20 mL de agua destilada con cuidado por las paredes del tubo (realizar esta tarea bajo campana, se produce calentamiento y liberación de vapores ácidos) y agitar para mezclar bien, antes de destilar.

4.2.- Destilación:

4.2.1.- Colocar al matraz donde se recibirá el destilado 30 ml de ácido bórico al 3 %, 5 gotas del indicador mixto N° 5 y 150 ml de agua destilada. La salida del destilador debe quedar sumergida en la solución.

4.2.2.- Adaptar el tubo que contiene la muestra herméticamente y agregar el hidróxido de sodio al 32 % hasta que no se observe reacción (aproximadamente 60 ml).

4.2.3.- Destilar hasta obtener un volumen final de 400 ml.



4.3. Titulación:

4.3.1.- Titular el destilado del blanco con ácido sulfúrico 0,20 N hasta viraje del indicador (verde a rosado pálido). Registrar volumen gastado.

4.3.2.- Titular el destilado de la muestra y su duplicado con ácido sulfúrico 0,20 N hasta viraje del indicador (verde a rosado pálido). Registrar volumen gastado.

5.- CALCULOS:

$$\% N = \frac{14 \times N \times (V_1 - V_2) \times 100}{m \times 1000}$$

$$\% \text{ Proteína} = \frac{1,4 \times N \times (V_1 - V_2) \times \text{factor}}{m}$$

Donde:

N: normalidad del ácido sulfúrico

V1: Volumen gastado de titulante en la muestra

V2: Volumen gastado de titulante en el blanco

m: masa de la muestra

factor: 6.25: para carne, pescado, huevo, leguminosas y proteínas en general.

5.7 : para cereales y derivados de soya.

6.38: leche

5.55: gelatina

5.95: arroz

6.- RESULTADOS:

Promediar los valores obtenidos y expresar el resultado con dos decimales, en g proteínas totales /100g de alimento.

7.- BIBLIOGRAFÍA

A.O.A.C. Official Methods of Analysis 19 th Edition, 1990.