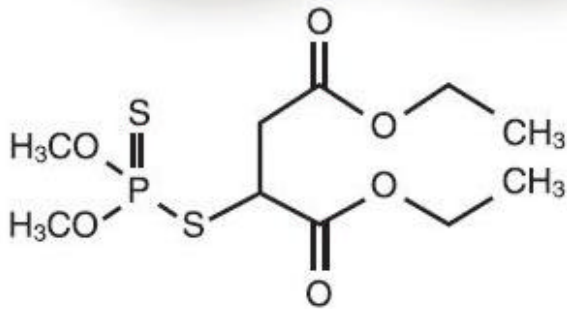
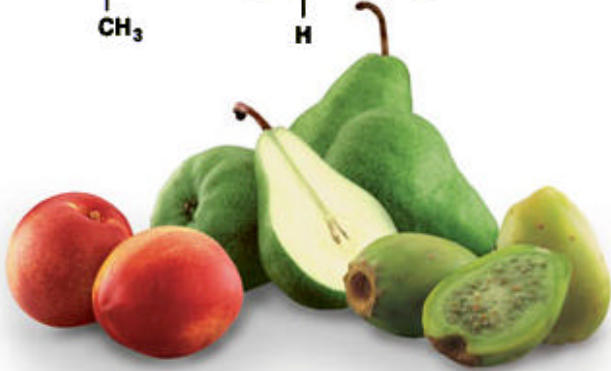
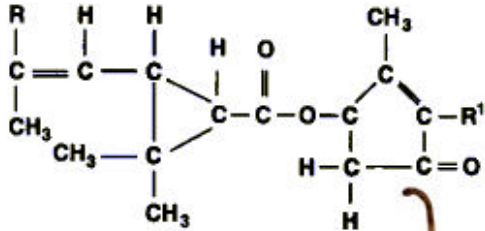


PEEC
PROGRAMA DE EVALUACION EXTERNA DE CALIDAD
QUIMICA AMBIENTAL Y ALIMENTOS



PESTICIDAS
EN ALIMENTOS



Preparado por:
Unidad de Coordinación de Laboratorios del Ambiente
Departamento de salud ambiental
Instituto de Salud Pública de Chile





**INFORME DE ENSAYO INTERLABORATORIO
PEEC – QUÍMICA DE ALIMENTOS Y AMBIENTAL**

**Resultados finales del Subprograma
"Pesticidas en Alimentos"
PEEC- SP9-2007
Ronda N° 5**

Instituto de Salud Pública de Chile
Av. Marathon 1000, Ñuñoa
Santiago, Chile.

Teléfono: (56-2) 3507526.
Fax: (56-2) 3507589.
Web: <http://www.ispch.cl/>

Indice

Lista de participantes.....	5
Profesionales responsables.....	5
Introducción.....	6
Material de ensayo - Envío.....	6
Cronograma.....	7
Análisis estadístico.....	7
Resultados informados por los participantes.....	8
Datos.....	8
Métodos.....	8
Análisis estadístico de los resultados informados	9
Evaluación del desempeño de los participantes.....	13
Comentarios.....	13
Glosario.....	14
Referencias.....	15

1. Lista de Participantes

SEREMI Salud Región de Valparaíso
Laboratorio del Ambiente de Viña del Mar Quillota
Viña del Mar, Chile

Laboratorio de Toxicología Humana y Ambiental
Universidad de Playa Ancha
Valparaíso, Chile

E.U.L.A.
Universidad de Concepción
Concepción, Chile

SEREMI Salud Región Metropolitana
Laboratorio de Salud Ambiental
Santiago, Chile

GCL - Fundación Chile
Santiago, Chile

SERVITOX
Santiago, Chile

CORTHORN QUALITY
Santiago, Chile

Comercial Analab Chile s.a.
Santiago, Chile

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)
- Ing. Ejec. Ambiental Marcelo Soto
- Téc. Fabiola Muñoz

3. Introducción

Los ensayos de intercomparación y/o pruebas de desempeño, permiten evaluar la calidad de las actividades analíticas desarrolladas por los laboratorios, en este sentido son requeridos por los organismos acreditadores, con el fin de contar con mayores antecedentes que respalden la calidad de las prestaciones analíticas realizadas.

Por otra parte, son una herramienta valiosa del laboratorio para el sistema de aseguramiento de calidad, que permite hacer un diagnóstico del desarrollo de determinados ensayos y un aporte para el mejoramiento de la calidad de este.

Este informe corresponde a la 5ª Ronda de ensayos interlaboratorio del Subprograma 9 (SP9): "Determinación de Residuos de Pesticidas en Alimentos", desarrollado por el PEEC – Química de Alimentos y Ambiental del Instituto de Salud Pública de Chile (ISP).

4. Material de Ensayo - Envío

El material de ensayo fue una muestra de cereal contaminada con pesticidas, adquirido por el ISP, denominado: SP9- Pesticidas 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 determinación de pesticidas en duplicado. Los resultados fueron reportados en µg/Kg por los participantes en la planilla de resultados Excel correspondiente.

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 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 informaran el tipo de método analítico utilizado para la realización de cada ensayo y el Limite de detección del o los métodos para cada analito.

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.

El valor de referencia del material de ensayo es:

Azinfos-metil	163,0 µg/kg
Diazinon	64,6 µg/kg
Malatión	175,0 µg/kg
Pirimifos-metil	195,0 µg/kg

5. Cronograma

Envío de Material de Ensayo
Fecha límite de Envío de Resultados
Envío Informe Final de Evaluación de Resultados

25/Septiembre/2007
25/Octubre/2007
23/Noviembre/2007

6. Análisis estadístico

6.1. Datos Inconsistentes:

Se evaluaron estadísticamente los datos inconsistentes en base a el método estadístico de media Robusta (MAD) para el (los) analito(s) en estudio(s). 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:

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

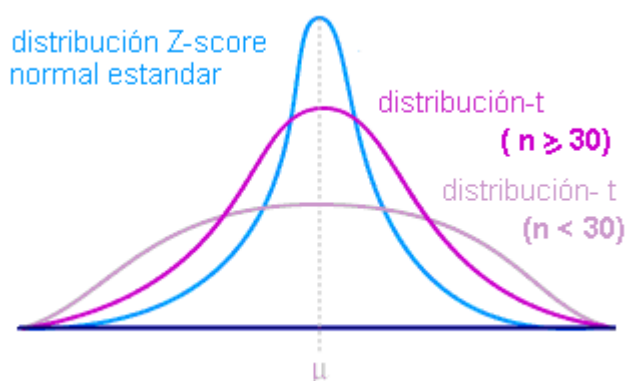
Donde:

Z= Valor Z-score

C= Concentración reportada del analito en el material de ensayo

m= Valor asignado o de referencia certificado

s = Desviación estándar de reproducibilidad de Horwitz



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:

<p>$[Z] = 2$: es decir, entre -2 y +2, el resultado del laboratorio es satisfactorio</p> <p>$2 < [Z] \leq 3$: es decir, entre -2,01 y ≤ -3 y; entre +2,01 y $\leq +3$, el resultado del laboratorio es cuestionable.</p> <p>$[Z] = 3$, el resultado del laboratorio no satisfactorio, es decir, insatisfactorio.</p>
--

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.

7. Resultados informados por los participantes del PEEC

7.1.- DATOS

Los resultados enviados por los participantes pueden ser encontrados en la siguiente tabla:

Tabla 1: Resultados promedios informados por los participantes en $\mu\text{g}/\text{Kg}$

	Azinfos - metil	Diazinon	Malation	Metil pirimifos
Código Laboratorio	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
7-522	***	***	***	***
8-4595	***	***	***	***
13-C-4698	***	***	***	***
24- 4913	155,4	49,5	139,6	153,6
25- 9057	153,5	61	282,5	266,5
21- 592	*	*	*	*
25- 9047	ND**	ND**	ND**	ND**
24-8318	86,9	43,4	140,8	208

*Laboratorio no puede realizar análisis por dificultades técnicas.

** Laboratorio informa ND, sin señalar el valor de su límite de detección.

*** No se recibieron los resultados de estos laboratorios adscritos.

El 63% de los laboratorios adscritos envió sus resultados para la evaluación.

7.2.- Métodos

Los métodos informados por los Laboratorios que fueron utilizados para la determinación de pesticidas en alimentos se encuentran a continuación:

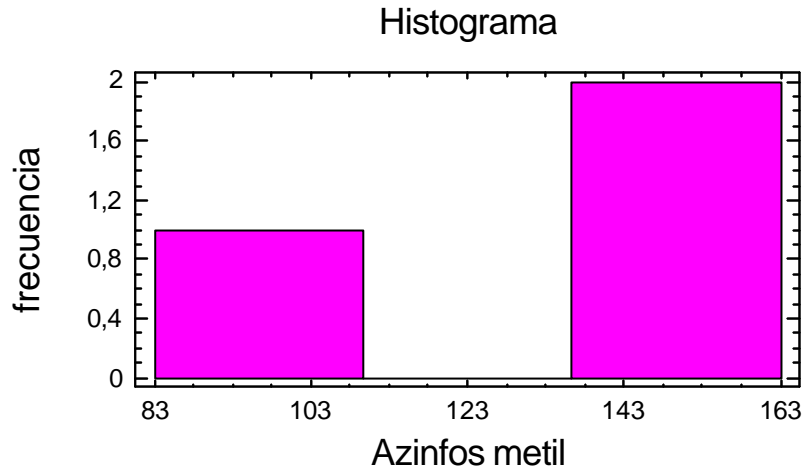
Tabla 2: Métodos de Análisis de Plomo en Suelos.

Nº	Método utilizado	L.D.M. $\mu\text{g}/\text{Kg}$
1	GCL/NPD CGL/NPD-MS	10
2	CG_MS/MS	10
3	CG/MS	No señala

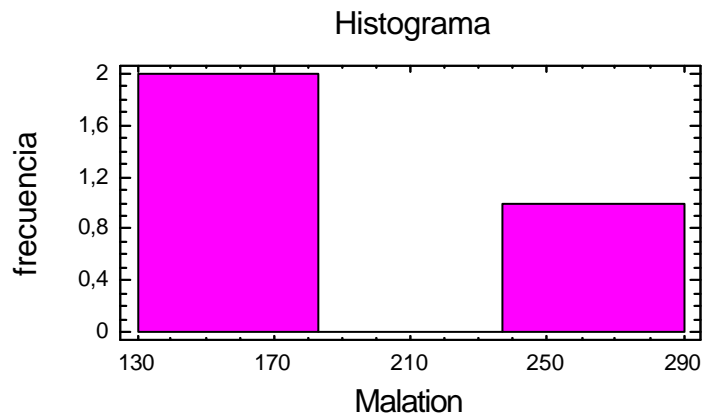
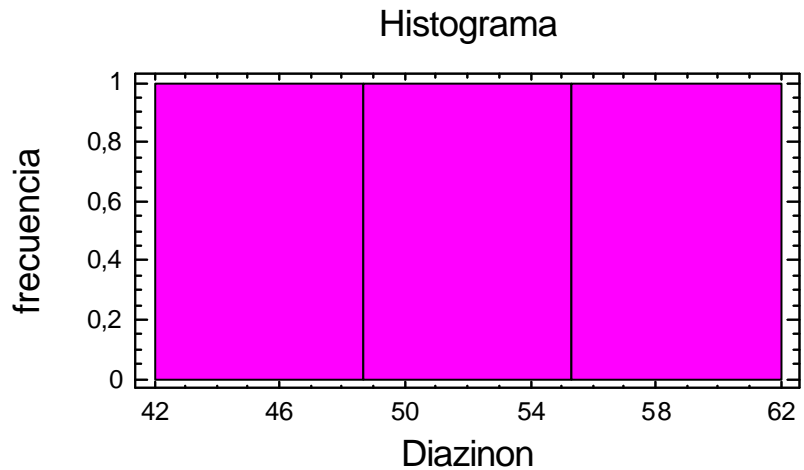
8. Análisis estadístico de los resultados informados

En relación a los datos aberrantes informados, se determinó lo señalado a continuación.

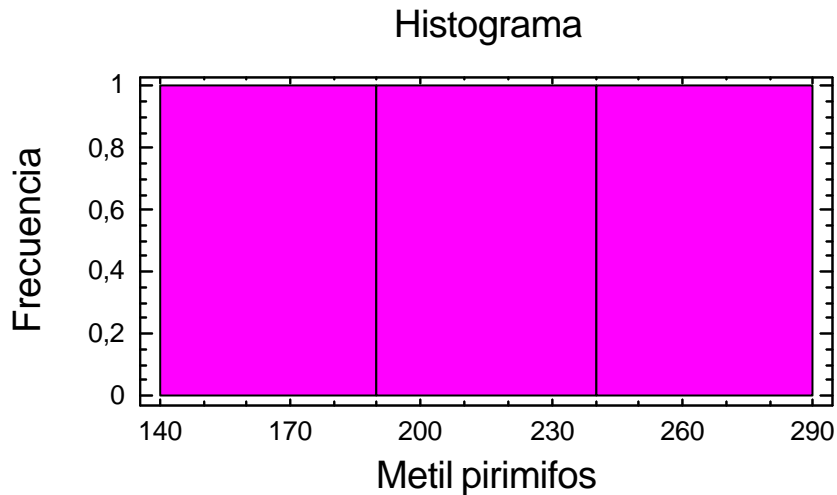
Gráficos: Histograma de Pesticidas en Alimentos



Se detecto un resultado aberrante que corresponde a 86,9 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.



Se determino que el valor de 282,5 es un resultado aberrante.



Se encontró un sólo resultado aberrante correspondiente al valor informado de 266,5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

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

TABLA 3: RESUMEN ANALISIS ESTADISTICO

	Azinfos-metil (AM)	Diazinon (D)	Malatión (M)	Metil pirimifos (MP)
n	3	3	3	3
Valor de referencia	163,0	64,6	175,0	195,0
s % Horwitz	21,0	24,2	20,8	20,5
Nº outliers	1	0	1	1

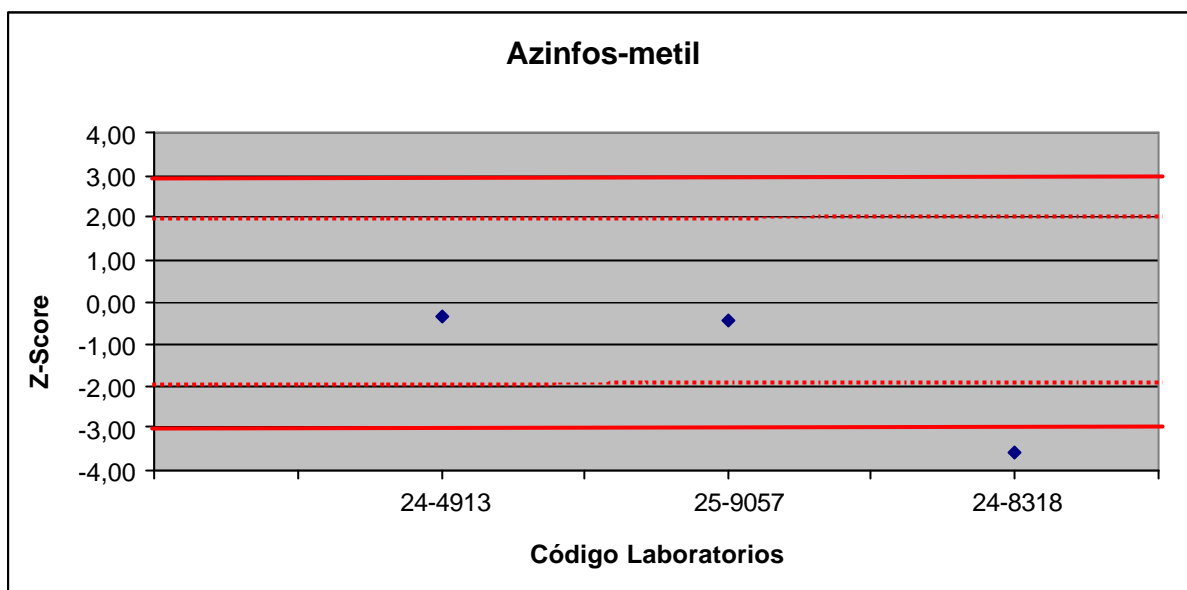
En relación a los cálculos de valores Z-Score, los resultados obtenidos se observan en la siguiente tabla:

TABLA 4: VALORES Z-SCORE

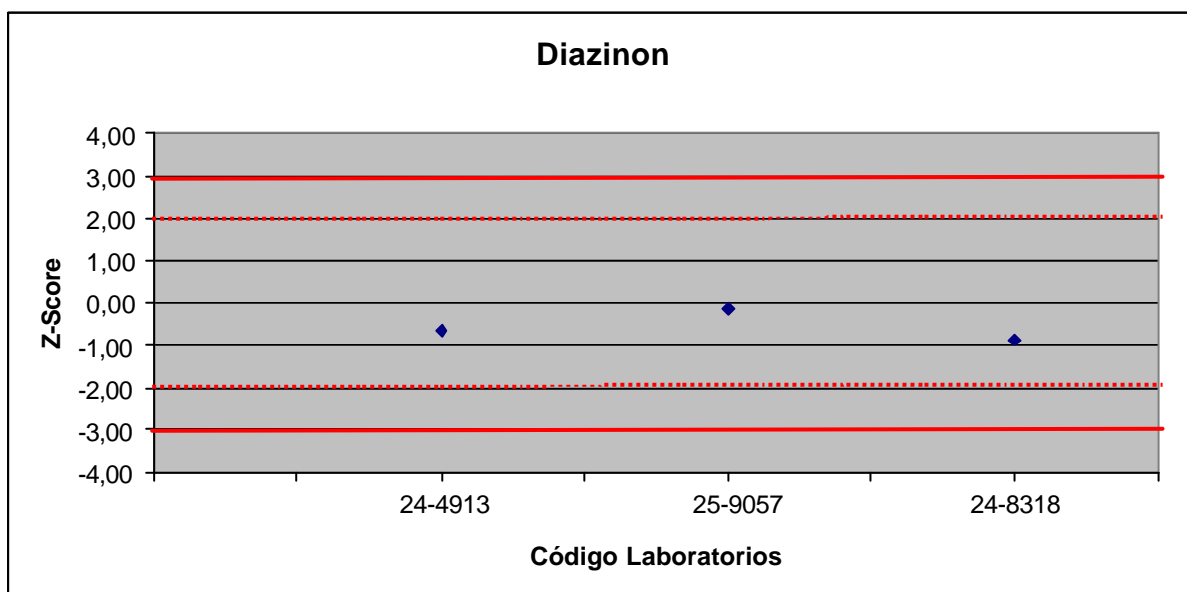
Nº	Código laboratorio	AM	Z-score	D	Z-score	M	Z-score	MP	Z-score
		$\mu\text{g}/\text{Kg}$	AM	$\mu\text{g}/\text{Kg}$	D	$\mu\text{g}/\text{Kg}$	M	$\mu\text{g}/\text{Kg}$	MP
1	24-4913	155,4	-0,36	49,5	-0,62	139,6	-1,70	153,6	-2,02
2	25-9057	153,5	-0,45	61	-0,15	282,5	5,17	266,5	3,49
3	24-8318	86,9	-3,6	43,4	-0,88	140,8	-1,64	208	0,64

A continuación el gráficos de dispersión lineal, sobre los resultados Z-score obtenidos por los laboratorios. Indicándose los límites de satisfactorio y cuestionable.

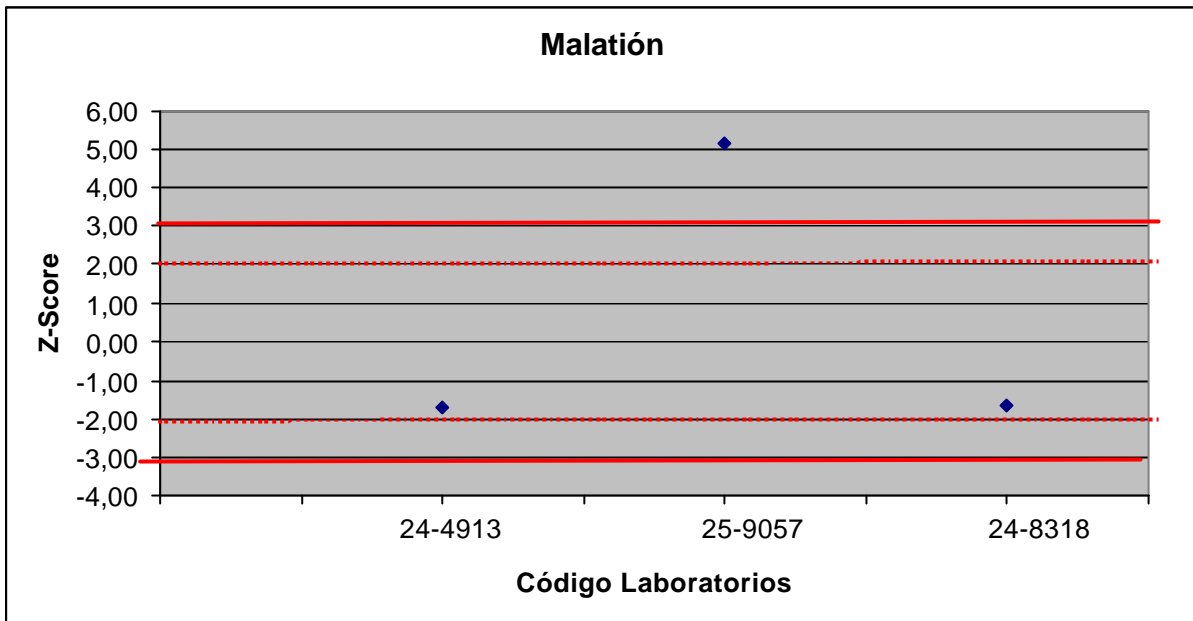
Gráficos : Comportamiento de Z-score



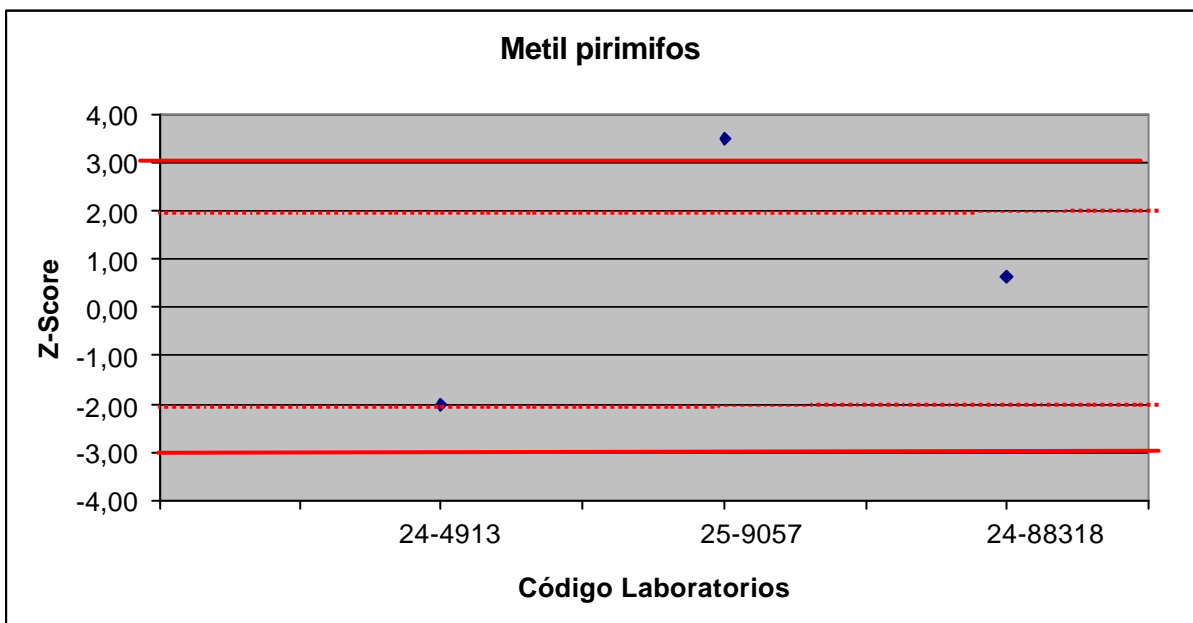
Un solo laboratorio (24-8318) presenta un resultado fuera del rango de aceptabilidad de Z-Score.



Todos los resultados, se encuentran dentro del rango de Z-Score de satisfactorio.



Un resultado del laboratorio código 25-9057, se encuentra notablemente fuera del rango de aceptabilidad. Los otros dos resultados informados se encuentran dentro del rango de satisfactoriedad.



Un resultado del laboratorio código 25-9057 se encuentra fuera del rango de aceptabilidad del Z-Score. El resultado del laboratorio 24-4913, se encuentra muy cerca del limite de satisfactoriedad, pero, estadísticamente fue evaluado como cuestionable, por ser su Z-Score $< -2,00$.

8. Evaluación de desempeño

En relación a la evaluación de desempeño de los laboratorios, respecto al análisis de pesticidas e alimentos. Se asignó de acuerdo al Z- score obtenido una puntuación.

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 de pesticidas en alimentos por laboratorio es la siguiente:

Código laboratorio	Z-score AM	Puntaje AM	Z-score D	Puntaje D	Z-score M	Puntaje M	Z-score MP	Puntaje MP	Puntaje promedio	Evaluación General
24-4913	-0,36	7	-0,62	7	-1,70	5	-2,02	3	6	Altamente satisfactoria
25-9057	-0,45	7	-0,15	7	5,17	1	3,49	1	4	Satisfactoria
24-8318	-3,6	1	-0,88	7	-1,64	7	0,64	5	5	satisfactoria

En relación a la distribución de calificación de los laboratorios en valores de porcentaje los resultados obtenidos son 100% satisfactorios en la evaluación global de la determinación de residuos de pesticidas en alimentos para los 3 laboratorios participantes.

9. Comentarios

Un laboratorio informó su resultado como no detectable, sin señalar su límite de detección por lo cual no fue considerado en la evaluación de los datos Z-Score.

Si bien, la evaluación global fue satisfactoria para los 3 laboratorios evaluados, en el caso de los laboratorios códigos 25-9057 y 24-8318 tuvieron una evaluación insatisfactoria para alguno de los analitos considerados.

Solamente en el caso del analito diazinon fueron satisfactorios los tres resultados informados por los laboratorios, respecto del valor de referencia.

Las desviaciones de los laboratorios deben ser evaluadas a fin de establecer las correcciones correspondientes.

Sería recomendable, que los participantes, al describir el método señalaran el procedimiento de extracción utilizado, a fin de evaluar la recuperación de los analitos respecto a este.

10. Glosario

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.

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.

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.

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.

Promedio: Valor más representativo de un grupo de datos.

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.

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 sobre o por 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, Apr 2001.