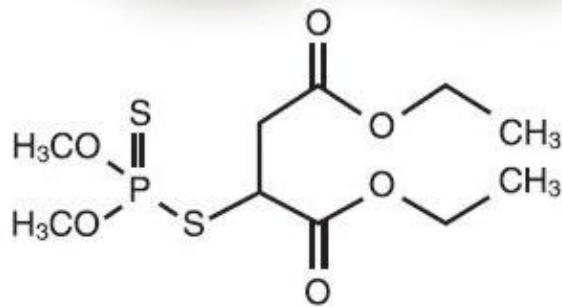
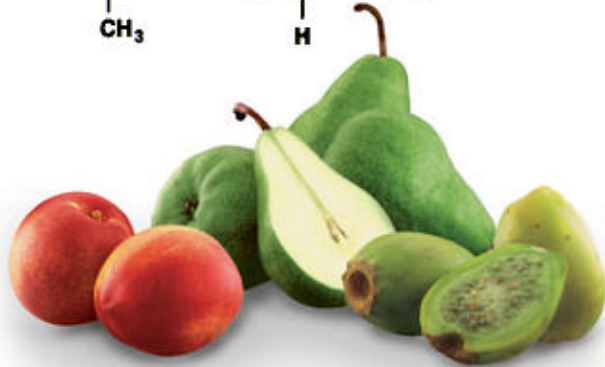
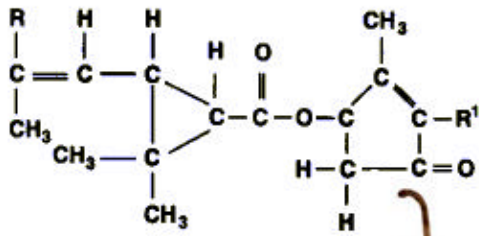


PEEC  
PROGRAMA DE EVALUACION EXTERNA DE CALIDAD  
QUIMICA AMBIENTAL Y ALIMENTOS



**PESTICIDAS  
EN ALIMENTOS**



Preparado por:  
Sección Metrología Ambiental y de Alimentos  
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- SP9-2008**

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

Redactor técnico: QF. Soraya Sandoval  
Teléfono: (56-2) 3507526.  
Fax: (56-2) 3507589.  
Web: <http://www.ispch.cl/>  
Email: metrologia@ispch.cl

## Índice

---

Lista de participantes.....	3
Profesionales responsables.....	4
Introducción.....	4
Material de ensayo - Envío.....	4
Cronograma.....	5
Análisis estadístico.....	5
Resultados informados por los participantes.....	7
Datos.....	7
Métodos.....	7
Análisis estadístico de los resultados informados .....	8
Evaluación del desempeño de los participantes.....	8
Comentarios.....	8
Glosario.....	9
Referencias.....	10
Anexos.....	11

## 1. Lista de Participantes

---

**LABSER LTDA.**  
Rancagua, 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 Aptitud Química de Alimentos y Ambiente)
- Ing. Amb. Marcelo Soto

Preparación encomienda ensayo de aptitud:

- Téc. Rosario Montesinos

## **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 Ronda de ensayos interlaboratorios 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 Límite 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 ítem de ensayo correspondió a un material de referencia certificado (MRC) por EC-JRC-IRMM de Leche en polvo, cuyos valores de referencia de residuos de pesticidas fueron determinados por CG-ECD:

HCB	1,45 µg/Kg
α-HCH	1,80 µg/Kg
γ-HCH	5,7 µg/Kg
p,p'-DDE	6,6 µg/Kg

## 5. Cronograma

---

Envío de Material de Ensayo	14/Octubre/2008
Fecha límite de Envío de Resultados	11/Noviembre/2008
Envío Informe Final de Evaluación de Resultados	12/Diciembre/2008

## 6. Análisis estadístico

---

### 6.1. Datos Inconsistentes:

No se contó con un número de datos suficiente ( $n < 6$ ) que permitiera una evaluación estadística para determinar valores anómalos a través del Test de Grubbs. No se consideraron en la evaluación valores informados como menor que límite de detección (ejemplo  $< 13 \mu\text{g/Kg}$ ).

### 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 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:

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

Donde:

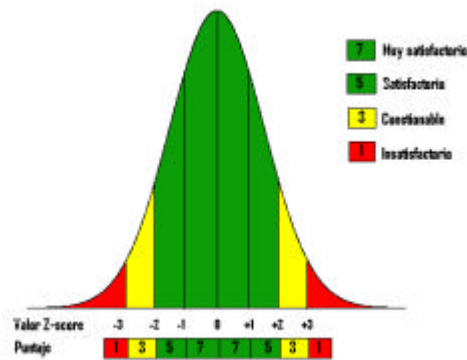
Z= Valor z-score

X = Valor de resultado del participante

X<sub>a</sub>= Valor asignado (concentración reportada del analito en el certificado del material de ensayo)

$S_{pt}$  = Desviación estándar de l ensayo de aptitud ( calculada a través de ecuación de Horwitz  $\sigma = 0,02 c^{0.8495}$  , donde c es la concentración del analito “valor asignado”, expresado en fracción de masa, ej. %=10<sup>-2</sup>)

Figura 1



Los criterios de aceptabilidad, están definidos por el valor obtenido 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 ] ≤ 3 : es decir, entre -2,1 y ≤ -3 y; entre +2,1 y ≤ +3, el resultado del laboratorio es cuestionable.

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

Se asignó un puntaje a cada valor zscore obtenido para cada analito y se calculó el promedio obtenido por el laboratorio con el fin de realizar una evaluación global de desempeño.

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

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

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

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 µg/Kg**

	HCb	a-HCH	b-HCH	g.HCH	p,p'-DDE
Código Laboratorio	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
9-6808	****	****	****	<13	****
21-592	***	***	***	***	***
24-4913	ND	ND	ND	ND	ND
24-8318	<5,0	<5,0	<5.0	5,1	4,7
25-9047	*	*	*	*	*
25-9057	4,9	<10	****	****	3,8

\*Laboratorio no puede realizar análisis por razones particulares.

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

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

\*\*\*\* No informado

De los 6 laboratorios adscritos, 2 no reportan sus resultados por las razones antes señaladas, es decir, el 66,7 % 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:

Código Laboratorio	Analito	Método Determinación	Fundamento (Norma/ Referencia)	LOD	U exp
9-6808	g-HCH	LC-MS	Journal AOAC 2003	13	
24-4913	HCb	CG-ECD	PTCL309	10	
	a-HCH	CG-ECD		10	
	b-HCH	CG-ECD		10	
	g-HCH	CG-ECD		10	
	p,p'-DDE	CG-ECD		10	
24-8318	HCb	CG-ECD	Manual of pesticide residue Analysis method S-9	5	
	a-HCH			5	
	b-HCH			5	
	g-HCH			5	0,5
	p,p'-DDE			4	0,5
25-9057	HCb	CG-MS	Pesticide, Analytical Manual, FDA	1	
	a-HCH			10	
	b-HCH				
	g-HCH				
	p,p'-DDE			1	



## 8. Análisis estadístico de los resultados informados

---

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

**TABLA 3: RESUMEN ANALISIS ESTADISTICO**

	HCb	a-HCH	b-HCH	g.HCH	p,p'-DDE
n	3	3	2	2	3
Valor de referencia	1,45	1,80	ND	5,7	6,6
s Horwitz	0,621	0,745	-	1,985	2,248
Nº datos no considerados	2	3	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**

Código Laboratorio	HCb	a-HCH	g.HCH	p,p'-DDE
24-8318			-0,3	-0,8
25-9057	+5,5			-1,1

En los anexos se encuentran los gráficos de dispersión lineal, sobre los resultados Zscore obtenidos por los laboratorios Indicándose los límites de satisfactorio y cuestionable.

## 9. Evaluación de desempeño

---

En relación a la evaluación de desempeño, debido a que la mayoría de los laboratorios informo menor al límite de detección no fue posible realizar una evaluación global, sin embargo, de los 2 laboratorios que pudieron ser evaluados con Zscore, solo un laboratorio presento un z-score insatisfactorio en HCb.

## 10. Comentarios

---

La mayoría de los laboratorios informo su resultado como no detectable, o menor que su límite de detección por lo cual no fueron considerados en la evaluación de los datos Z-Score.

Los límites de detección de los laboratorios en muchos casos superaban el valor de referencia de los analitos en estudio, aun cuando la metodología reportada era similar a la utilizada para la certificación del material.

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

## 11. 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.

**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.

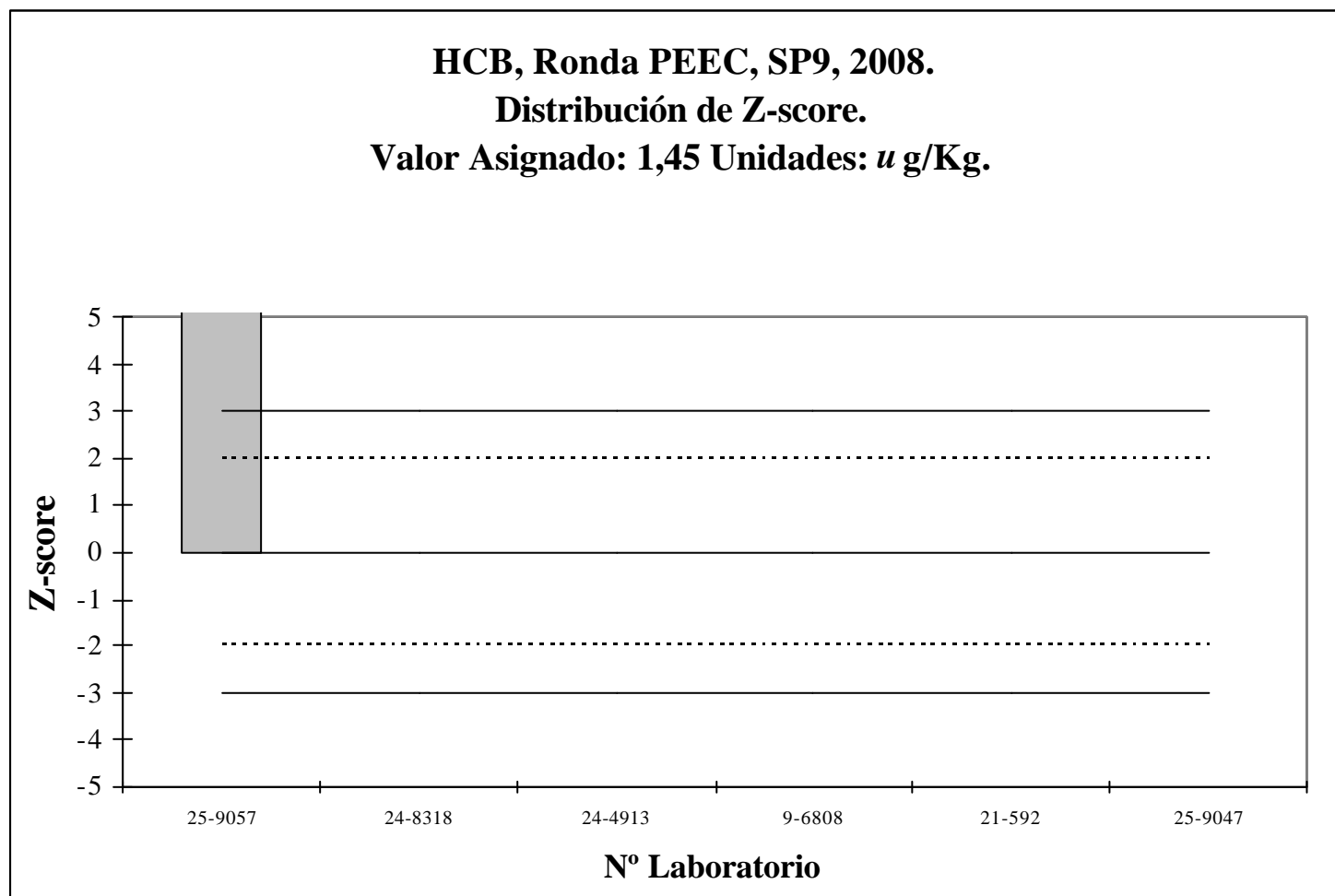
**z-score:** Puntuación estadística estándar, puntuación típica, puntuación de la Z. Corresponde a una puntuación estadística. El *Z-score* es el valor de una medida en un individuo dado comparado con un grupo similar, se calcula, en base a la media y la desviación estándar del grupo o el valor de referencia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

## 12. Referencias

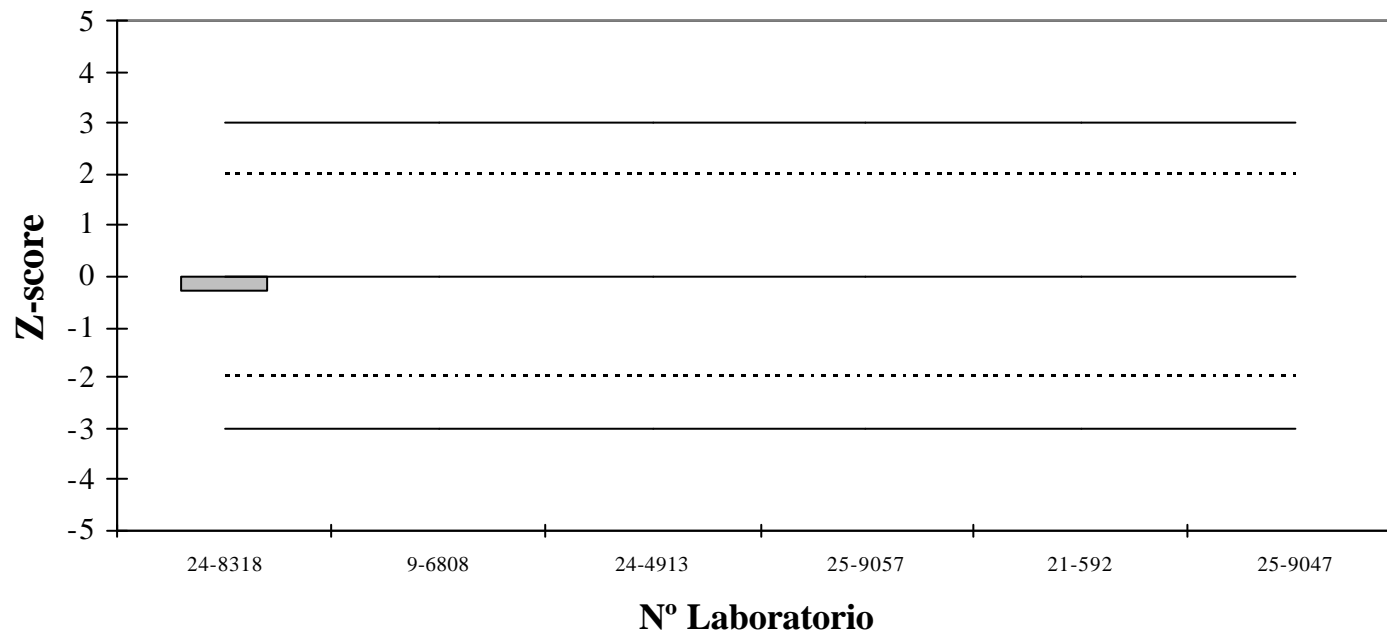
---

- 1) ISO Guide 43-1. 1997. Development and operation of laboratory Proficiency testing.
- 2) NCh 2445/1 y2 (1999). Ensayos de aptitud mediante comparaciones interlaboratorios. INN
- 3) "Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, A
- 4) ISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 5) The International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.
- 6) AMC technical brief (2006). Representing data distribution with kernel density estimates.

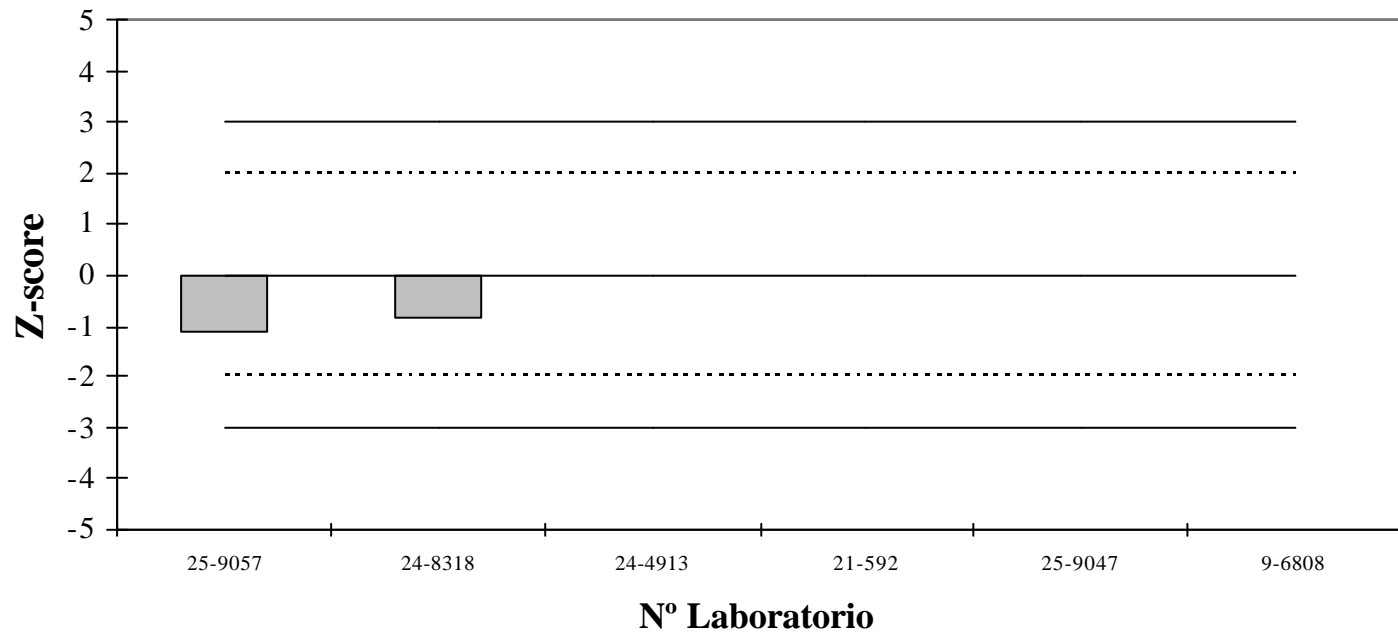
### 13. Anexos: Gráficos Z-Score



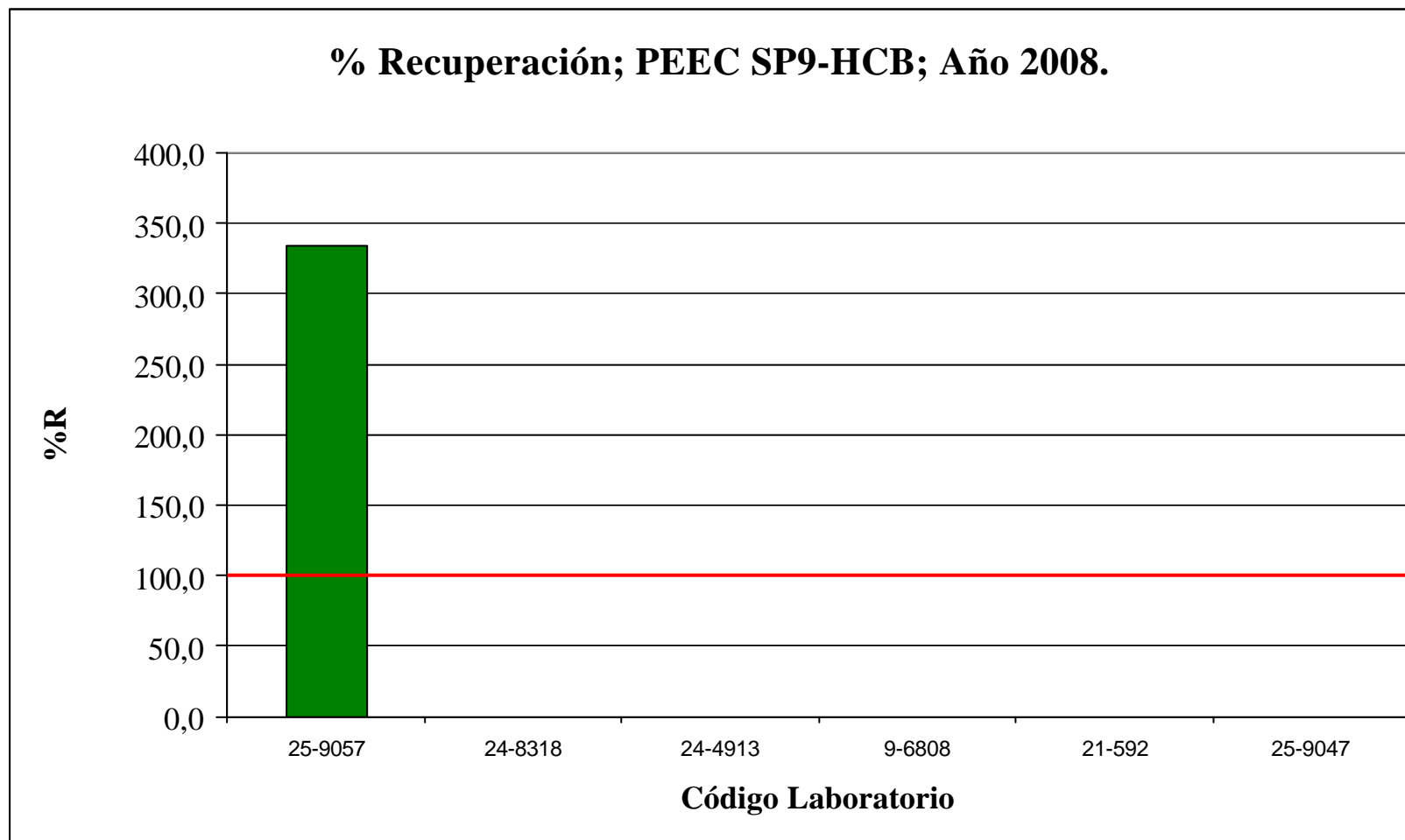
**g-HCH, Ronda PEEC, SP9, 2008.**  
**Distribución de Z-score.**  
**Valor Asignado: 5,7 Unidades:  $\mu$  g/Kg.**



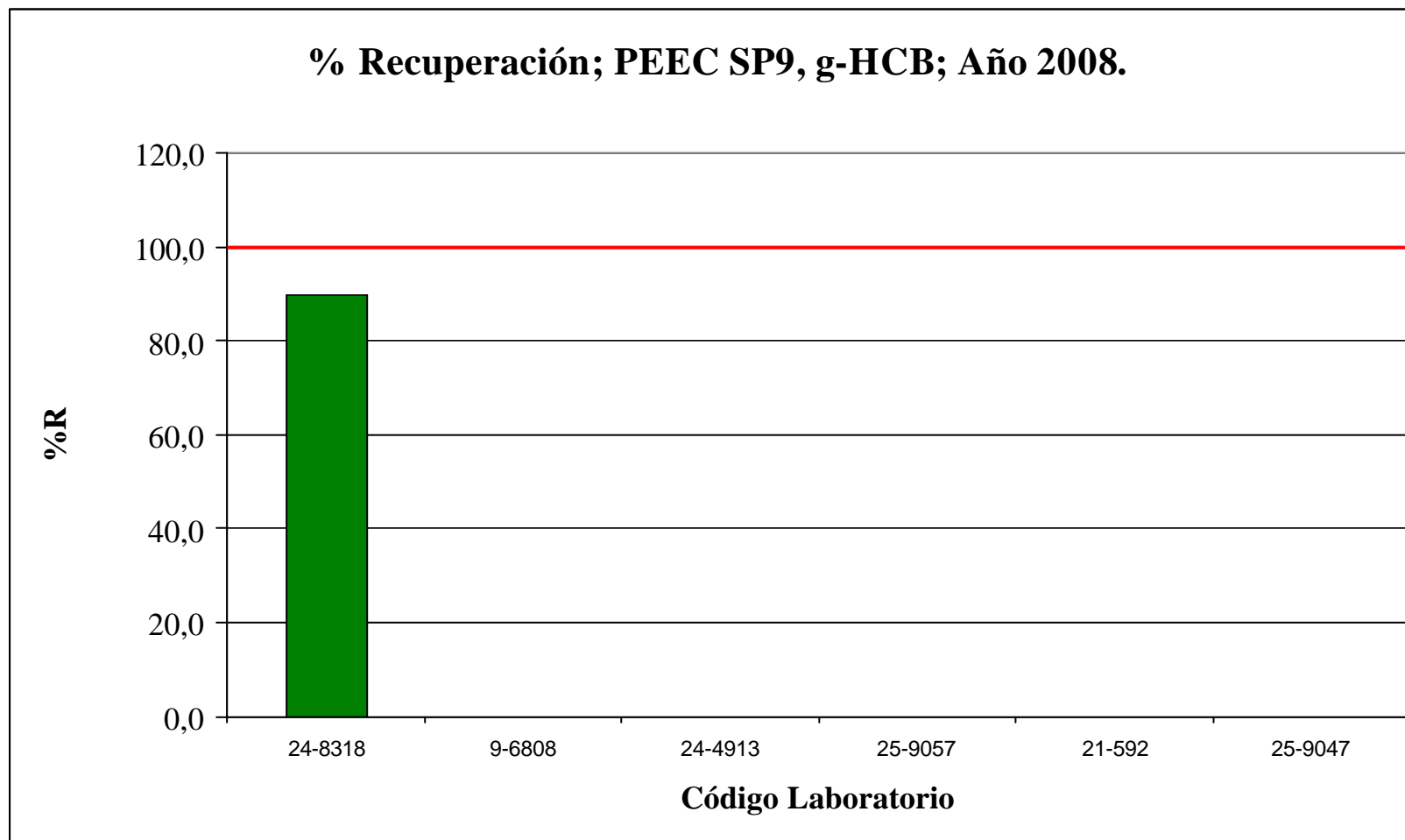
**p,p'-DDE, Ronda PEEC, SP9, 2008.**  
**Distribución de Z-score.**  
**Valor Asignado: 6,6 Unidades:  $\mu$  g/Kg.**



Gráficos % Recuperación:



### **% Recuperación; PEEC SP9, g-HCB; Año 2008.**





### **% Recuperación; PEEC SP9, p.p'-DDE; Año 2008.**

