



Organizada en el marco del Convenio MINECON-INN-ISP



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



SUBPROGRAMA BIOTOXINAS
MARINAS:
TOXINA PARALIZANTE



INFORME FINAL ENSAYO DE APTITUD
SP6-2013 **V.1**



DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL
SUBDEPARTAMENTO DE METROLOGÍA Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
SECCIÓN METROLOGÍA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS

Departamento Salud Ambiental
Subdepartamento de Metrología y Desarrollo Tecnológico
Sección Metrología Ambiental y de Alimentos
Instituto de Salud Pública de Chile
Avda. Marathón 1000, Ñuñoa
Santiago de Chile

Coordinador PEEC:

Leonor Esquivel M.

30.05.2014 v.1

Autorizado por:

**Jefe Departamento Salud
Ambiental**

BQ. Roberto Bravo

metrologia@ispch.cl

CONTENIDO

1. Lista de participantes	3
2. Responsables	4
3. Introducción	4
4. Material de ensayo	4
5. Cronograma	5
6. Análisis estadístico	5
7. Resultados informados por los participantes del PEEC	7
8. Análisis estadístico de los resultados informados	7
9. Evaluación de desempeño	7
10. Comentarios y sugerencias	8
11. Referencias	8
12. Anexos	9

1. LISTA DE PARTICIPANTES

Centro Regional de Análisis de Recursos y Medio Ambiente Universidad Austral de Chile.	Puerto Montt	Chile
Certificaciones del Perú S.A.	Lima	Perú
Laboratorio Acuícolas S.A.	Nuevo Chimbote	Perú
Laboratorio de Marea Roja Castro, SEREMI de Salud de Los Lagos.	Castro	Chile
Laboratorio de Salud Pública Ambiental, SEREMI de Salud de Coquimbo.	La Serena	Chile
Laboratorio de Toxinas Marinas Sede Santiago Facultad de Medicina Universidad de Chile.	Santiago	Chile
Laboratorio del Ambiente, SEREMI de Salud de Aysén.	Puerto Aysén	Chile
Laboratorio del Ambiente Llanquihue, SEREMI de Salud de Los Lagos.	Puerto Montt	Chile
Laboratorio Salud Pública Ambiental y Laboral Punta Arenas, SEREMI de Salud Magallanes.	Punta Arenas	Chile
Laboratorio Satélite Marea Roja de Quellón, SEREMI de Salud de Los Lagos.	Quellón	Chile
Laboratorio Satélite, Porvenir, SEREMI de Salud Magallanes.	Porvenir	Chile
Laboratorio Satélite, Puerto Natales, SEREMI de Salud Magallanes.	Puerto Natales	Chile
Laboratorio Toxinas Marinas Sede Castro, Facultad de Medicina Universidad de Chile.	Castro	Chile

2. RESPONSABLES

Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- Leonor Esquivel (Coordinador PEEC)

Colaboradores:

- Soraya Sandoval (revisión de informe)
- Diego Ruiz (embalaje y envasado de ítems de ensayo)
- Rosario Montecinos (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 (SP6) "Determinación de Toxina Paralizante", siendo organizada en el marco del Convenio 2013 MINECON-INN-ISP, como herramienta para evaluar la calidad de las prestaciones analíticas en productos hidrobiológicos, específicamente en el área de biotoxinas marinas.

4. MATERIAL DE ENSAYO - ENVÍO

El ítem de ensayo enviado fue elaborado por el Instituto de Salud Pública y consistió en dos frascos de 50 gramos aprox. en una matriz de marisco congelado que fue fortificada con un extracto natural de veneno paralizante. Las muestras de ensayo fueron enviadas para la cuantificación de la concentración de toxina paralizante (Saxitoxina, STX).

Los análisis de homogeneidad, al ítem de ensayo, fueron realizados en el laboratorio designado de Biotoxinas Marinas del Instituto de Salud Pública de Chile por el método **AOAC 2011.02 "Determinación de toxina paralizante por HPLC/FLD Oxidación post-columna**. El test de homogeneidad entregó los siguiente resultados $C_{\text{calculado}} (0,277) < C_{\text{tabla}} (0,602)$ revelando que no hay resultados *outliers* en el lote producido, la $S_{\text{sam}}^2 (0,071) < C_{\text{crítico}} (4396,6)$ demuestra que la homogeneidad del material es aceptable.

Cada participante recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el análisis de rutina correspondiente. De igual manera, se indicó que debían cumplir con las prácticas estándares de seguridad durante el desarrollo del ensayo. A los participantes, se les recomendó analizar las muestras de ensayo utilizando los métodos rutinarios de análisis de sus laboratorios.

5. CRONOGRAMA

Envío de material de ensayo	27 de Agosto 2013
Fecha límite de envío de resultados	26 de Septiembre 2013
Fecha comprometida de publicación del Informe	10 de Octubre 2013

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

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

Se evaluó la existencia de datos anómalos, en base al método estadístico de Grubbs, una vez establecidos estos, y sin ser excluidos, se procedió a realizar el análisis estadístico.

Para poder comparar los diferentes resultados de los análisis cuantitativos obtenidos por los laboratorios, estos 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:

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

Dónde:

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 estadística robusta utilizando los datos entregados por los participantes. 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 ($\% = 10^{-2}$, $\text{mg/kg} = 10^{-6}$).

Los criterios de aceptabilidad son clasificados de la siguiente manera:

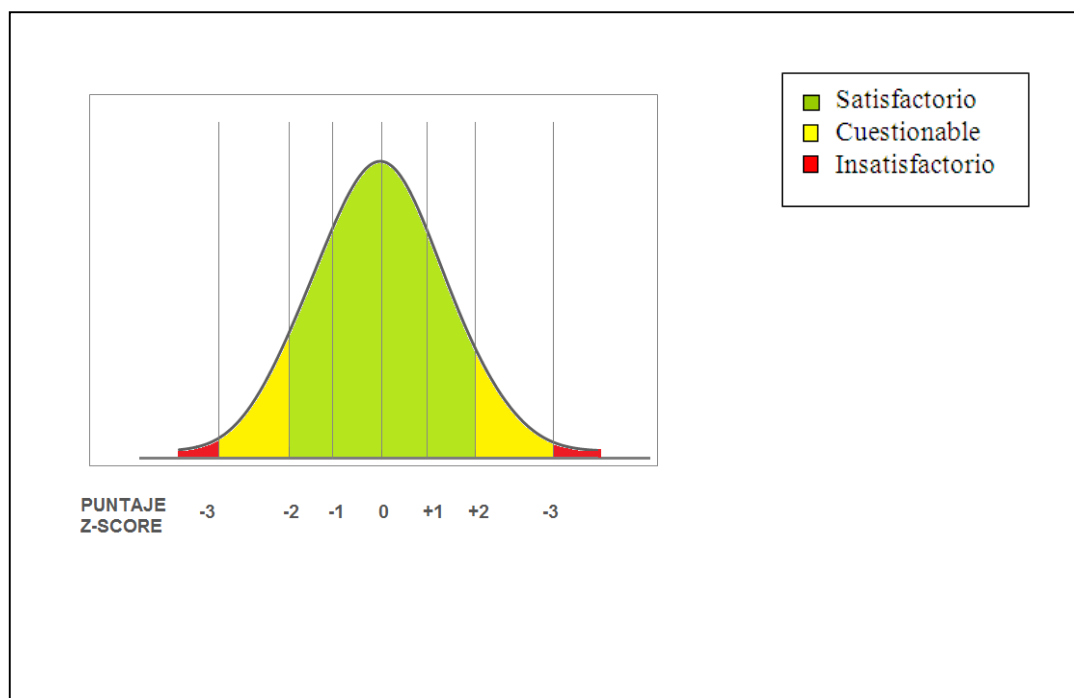


Figura1. Valor de Z-score y criterios de aceptabilidad

$[Z] \leq 2$: 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

De los 13 laboratorios adscritos: un sólo laboratorio no envió resultados, lo que se expresa en un 92 % de respuesta general. Los resultados enviados por los participantes se presentan en la tabla N° 2.

7.2.- TÉCNICAS Y MÉTODOS

La técnica solicitada a los laboratorios participantes para la determinación de veneno paralizante (saxitoxina equivalente) fue la de Bioensayo en ratón.

Los laboratorios indican como métodos de referencia: Procedimiento del ISP PRT-711.04-081 y AOAC 959.08, **correspondiente a método biológico de bioensayo en ratón.**

8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS

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

Tabla N° 1: Resumen análisis estadístico

Parámetros	Resultados
N	12
Valor asignado, µg STX Eq/100g	519,6
σ_{pt}	64,86
N° anómalos	0

Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la tabla N° 2 (en anexos) se calculan los resultados de Z-score obtenido.

Se presentan las gráficas de dispersión lineal, de los Z-score obtenidos por los laboratorios para la muestra. Indicándose los límites de satisfactorio e insatisfactorio. (Ver anexos gráfico N°1). Se presentan gráficas circulares para expresar porcentualmente los resultados satisfactorios obtenidos en cada caso.

9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

El 100% de los laboratorios que enviaron resultados presentó un desempeño satisfactorio Z-score ≤ 2 . En los anexos se indican y grafican los métodos de referencia asociados a cada evaluación. Así como las grafica de desempeño.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- a) El valor asignado para la evaluación del analito, se obtuvo en base a **estadística robusta utilizando los datos entregados por los participantes**. La desviación estándar de la ronda, fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz.
- b) En esta ronda el ítem de ensayo correspondió a 100 g de muestra. Para preservar la temperatura del ítem durante el transporte, se utilizó hielo seco como refrigerante.
- c) Sólo 1 laboratorio QAMA0716 de los 13 adscritos no envió resultados.
- d) Se obtuvo un 100% de resultados satisfactorios para ésta ronda.
- e) Sugerimos a los laboratorios que cuenten con un Z-Score dentro del rango cercano a sobrepasar el límite de resultado satisfactorio, evaluar las posibles causas de desviación de resultados.
- f) **Esta nueva versión del informe se elabora, luego de determinar que el test de homogeneidad del material e relación a la asignación del valor de evaluación no era adecuado, y la robusta determina un valor de asignación más representativo para la evaluación.**
- g) **La versión oficial del presente informe se encuentra publicado en la página web: www.ispch.cl**

11. REFERENCIAS

1. *The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.*
2. *ISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.*
3. *AMC technical brief (2006). Representing data distribution with kernel density estimates.*

12. Anexos

Tabla N° 2. Resultados reportados por los laboratorios para determinación de VPM.

Código del Laboratorio	Resultados reportados $\mu\text{g STX eq}/100\text{g}$	Z-score	E
QAMA0690	410,67	-1,68	S
QAMA0707	567,30	0,74	S
QAMA0714	487,00	-0,50	S
QAMA0715	525,40	0,09	S
QAMA0716	*	*	
QAMA0718	427,90	-1,41	S
QAMA0721	503,81	-0,24	S
QAMA0722	530,64	0,17	S
QAMA0724	513,00	-0,10	S
QAMA0754	543	0,36	S
QAMA0772	611,16	1,41	S
QAMA0775	549,40	0,46	S
QAMA0776	505,95	-0,21	S

*: No envía resultados.

Evaluación de desempeño	E
Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

Tabla N° 3. Evaluación de desempeño según método de referencia informado

Método de referencia	AOAC 959.08	PRT-711.04-081
Evaluación		
Satisfactorio	9	3
Cuestionable	0	0
Insatisfactorio	0	0

Gráfico N° 1: Gráfico de distribución Z-score.

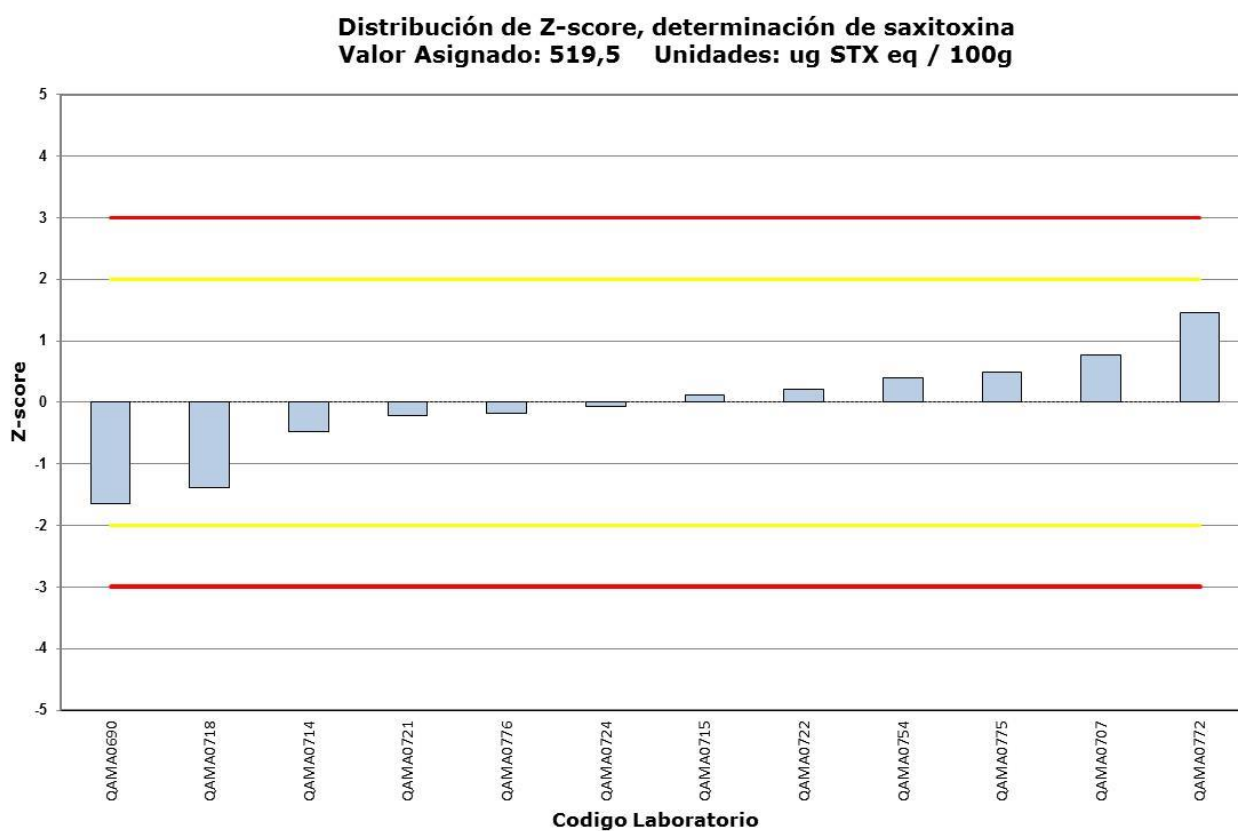


Gráfico N° 2: Gráfico de evaluación de desempeño.

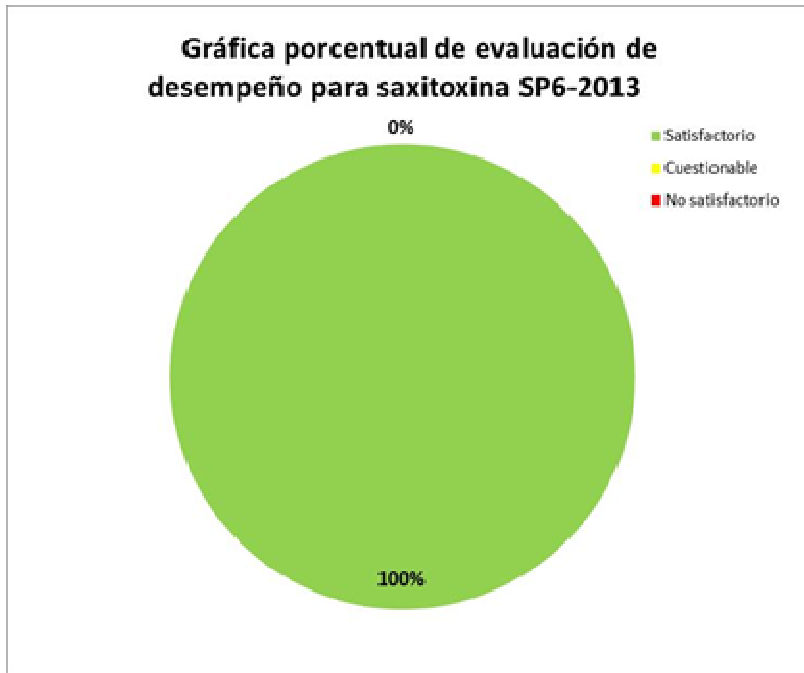
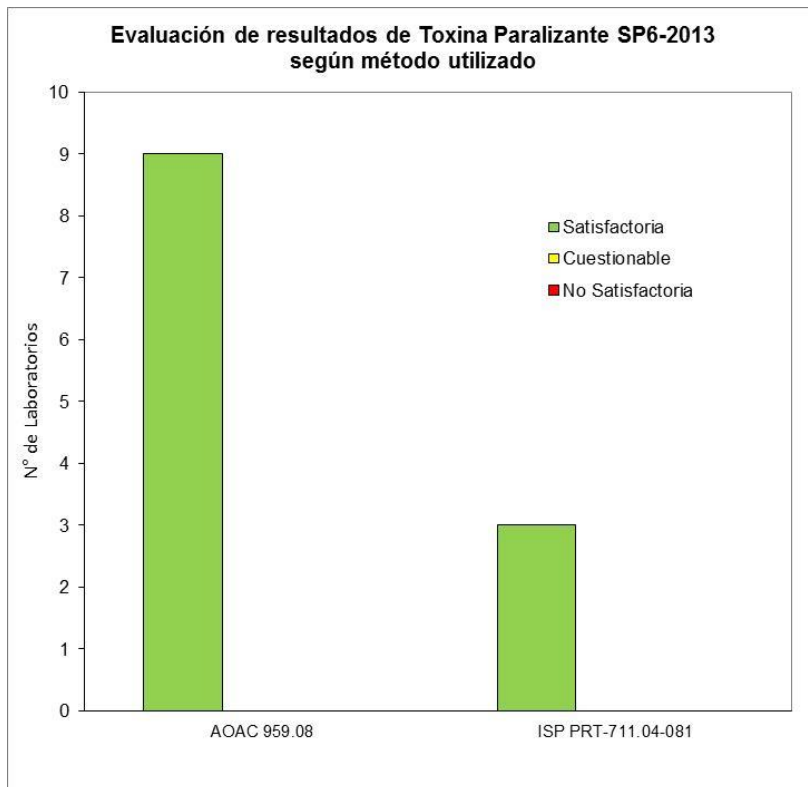


Gráfico N° 3: Gráfico de Evaluación de desempeño vs. Método de referencia.





PEEC

PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD
