

Instituto Nacional de Tecnología Industrial

Parque Tecnológico Miguelete
Avenida Gral. Paz 5445
Casilla de Correo 157
B1650WAB San Martín, Buenos Aires
Teléfono (54.11) 4724 6200 / 300 / 400
interno: 6323
www.inti.gov.ar
interlab@inti.gov.ar



INFORME FINAL

ENSAYO INTERLABORATORIO “Análisis de Miel”

2007



LISTA DE PARTICIPANTES

AI Wolf

Marcelo T de Alvear 788
Ciudad de Bs.As.-Argentina

APAC- Senasa

Av. Fleming 1653
Martínez- Argentina

Asociación de Cooperativas Argentinas Coop. Ltda.

Calle 4 Fracción 4 Lote 3
Parque Industrial Pilar, Buenos Aires.
Argentina

Cámara Arbitral de Cereales de Bahía Blanca

Saavedra 636 3º piso
Bahía Blanca, Buenos Aires.
Argentina

Comercial Analab Chile S.A.

Ezequiel Fernández 3592 Macul
Santiago- Chile

Estancia La Elisa S.A.

Lavalle 710, 7º piso
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

Facultad de Ciencias de la Alimentación Univ. Nacional de Entre Ríos

Mons. Tavella 1450
Concordia, Entre Ríos
Argentina

IACA Laboratorios – Lab. Apícola.

San Martín 68
Bahía Blanca, Buenos Aires
Argentina

INAL

Estados Unidos 25
Ciudad de Bs.As.- Argentina

Instituto Adolfo Lutz

Av. Dr Arnaldo 355
Sao Paulo- Brasil

Instituto Superior Experimental de Tecnología Alimentaria - ISETA

H. Irigoyen 931
9 de Julio, Buenos Aires
Argentina

INTA - EEA Rafaela

Ruta Nac. 34 Km. 227
Rafaela, Santa Fe
Argentina

INTI Cereales y Oleaginosas

Av. Gral Paz 5445, Edif.40
San Martín, Buenos Aires
Argentina

INTI Frutas y Hortalizas

Acceso Sur y Aráoz 1511
Luján de Cuyo, Mendoza
Argentina

INTI Neuquén

Mercado Concentrador de Neuquén
Neuquén
Argentina

Laboratorio Biomédico Dr. Rapela.

Ramón Falcón 2534
Flores, Capital Federal, CP.1406
Buenos Aires, Argentina

Laboratorio de Análise de Alimentos da Facultad de Ciências Farmacéuticas da Universida de de Sao Paulo .

Av. Prof. Lineu Prestes 580. Bloco 14
Sao Paulo- SP
Brasil.

Laboratorio de Análisis Industriales

Ruta Nac. Nº11 km 479,7
Santa Fe- Argentina

Laboratorio de Calidad de Miel- Facultad de Ciencias Veterinarias de Tandil

Arroyo seco S/N, CP.7000
Tandil, Buenos Aires.
Argentina



LATU

Av. Italia 6201 Carrasco
Montevideo- Uruguay

MELACROM - Laboratorio de Control de Calidad

Calle 37 N° 215
Mercedes, Buenos Aires
Argentina

NEXCO S.A.

Calle 223, entre 228 y 230
Lobos, Buenos Aires
Argentina

SGS Argentina S.A.

Adolfo Alsina 1382
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

Sudhonig SRL

Ruta 9 1258 Río Segundo
Córdoba- Argentina

**Universidad del Centro Educativo
Latinoamericano - UCEL.**

Av. Pellegrini 1332
Rosario, Santa Fe
Argentina

Universidad Nacional de Río Cuarto

Ruta 36, Km. 601
Río Cuarto, Córdoba
Argentina



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
2. MUESTRAS ENVIADAS	6
2.1. Preparación de las muestras	6
3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES	6
3.1. Datos enviados	6
3.2. Métodos de ensayo	6
4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	7
5. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS PARTICIPANTES	8
6. COMENTARIOS	9
ANEXO 1	13
Tabla 1. Datos enviados por los participantes	14
Tabla 2. Datos enviados por los participantes - Color	17
Tabla 3. Métodos utilizados por los participantes	18
Tabla 4. Resultados luego del tratamiento estadístico	22
Tabla 5. Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio	25
Gráficos. Datos enviados por los participantes	28
Gráficos. Parámetro z	33
ANEXO 2	38
BIBLIOGRAFÍA	41



1. INTRODUCCIÓN

Debido a las exigencias del mercado se requiere cada vez con más frecuencia que los laboratorios puedan mostrar una evaluación de la calidad de sus servicios.

Uno de los requerimientos de los sistemas de calidad es la demostración de la competencia técnica mediante la participación en ensayos interlaboratorio, ya que esto permite controlar sus resultados y evaluar los métodos de ensayo.

En este contexto hemos querido ofrecer un ejercicio de intercomparación para el análisis de parámetros relevantes que determinan la calidad de la miel.

Los profesionales que participaron en la organización y evaluación de este ensayo son:

Lic. Alicia Gutiérrez (INTI Cereales y Oleaginosas)

Dra. Celia Puglisi (INTI SAI)

Lic. Liliana Castro (INTI SAI)

Tca. Andrea Chamorro (INTI SAI)



2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1. Preparación de las muestras

La miel homogeneizada y decantada se fraccionó en frascos de aproximadamente 250 g en la planta fraccionadora de miel de Estancia La Elisa (Capitán Sarmiento - Pcia. Buenos Aires) con la supervisión de personal de INTI, con personal de la planta y de acuerdo a los procedimientos habituales de operación de la misma.

Para la operación se utilizó una envasadora Modelo LD500-4 fabricada por TEMA S.R.L.

Se descartaron las tres primeras tandas de cuatro frascos cada una. Luego se tomaron quince tandas de cuatro frascos cada una (setenta y dos muestras en total), identificándolos con una numeración correlativa, de acuerdo a la salida por la cinta transportadora. Los frascos fueron precintados con cinta termocontraíble.

Posteriormente se procedió el etiquetado de las mismas en las instalaciones de INTI-Cereales y Oleaginosas.

Se verificó la homogeneidad de las muestras realizando un muestreo aleatorio de los recipientes fraccionados. Se evaluó que no hubiera diferencias significativas a lo largo de la secuencia de llenado correlativa ni entre los distintos picos dosificadores.

Para evaluar la homogeneidad se midieron los parámetros hidroximetilfurfural, humedad refractométrica y cenizas conductimétricas.

Como criterio de homogeneidad se acepta que las variaciones entre muestras sean estadísticamente comparables a la repetibilidad del método de análisis.

Para poder enviar las muestras al exterior y, de acuerdo a las exigencias sanitarias para el ingreso de miel en los países latinoamericanos participantes, fue necesario irradiar las muestras.

Se irradiaron en la Planta de Irradiación Semi-Industrial del Centro Atómico Ezeiza (CNEA), de acuerdo al Certificado de Irradiación Solicitud N° 976/07, cuyas fotocopias fueron oportunamente enviadas a cada uno de los laboratorios participantes junto con el instructivo del ensayo Interlaboratorio.

Luego del proceso de irradiación se volvió a analizar la homogeneidad de las muestras. Se evaluó que no hubiera diferencias significativas entre las muestras ubicadas a ambos lados de la fuente de irradiación, obteniéndose valores satisfactorios.

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

3.1. Datos enviados

Los resultados, tal como fueron informados por los participantes, pueden observarse en las Tablas 1 y 2.

A algunos participantes se les enviaron dos envases de muestra para que tuvieran una cantidad suficiente para realizar los ensayos que declararon previamente que iban a realizar. En algunos casos estos ensayos no fueron realizados y el participante informó valores de un mismo parámetro para las dos muestras por separado. En estos casos, se consideró que el participante había obtenido resultados satisfactorios sólo cuando el z para los resultados de las dos muestras analizadas fuera menor o igual que 2.

En los gráficos 1 al 10 se muestran los datos enviados por los participantes, las desviaciones estándar y los valores medios interlaboratorio obtenidos con el procedimiento descrito en el ítem 4, para los parámetros que pudieron ser evaluados estadísticamente.



3.2. Métodos de ensayo

Un resumen de los métodos de ensayo utilizados por los participantes puede verse en la Tabla 3.

El participante 7b, en la determinación de hidroximetilfurfural, correspondiente a la muestra N°26, aplicó dos variantes de la técnica AOAC 980.23 (1995). Por un lado con centrifugación (c) y por otro lado con filtración (f).

El participante n° 14 informa la actividad de la diastasa en ml de solución de almidón al 1,5% hidrolizada por la enzima contenida en 1g de miel, en 1 hora, a 40°C. Este índice corresponde a la escala Gothe.

Para el ensayo de Prolina el participante n°7 utilizó el método Analyses FIPJF n°49 (1983) y el participante n°30 utilizó un método espectrofotométrico.

4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

En primer lugar se separaron los datos que se consideraron obviamente inconsistentes.

En la etapa siguiente se procedió al análisis estadístico. Para ello se tuvieron en cuenta los participantes que enviaron un número de resultados igual a tres.

A estos datos se los sometió a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 2. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 4.

Este procedimiento permitió seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calculó el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio.

El resumen de los resultados obtenidos se encuentra en la siguiente tabla.

	Valor medio interlab.	Desviación estándar interlab. (s _L)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (s _L relativa %)
Humedad Refractométrica (g/100g)	16,9	0,4	2,2 %
Cenizas (g/100g)	0,111	0,027	24,0 %
Cenizas conductimétricas (mS/cm)	0,319	0,024	7,5 %
Azúcares reductores (g/100g)	75,5	4,3	5,7 %
Fructosa por HPLC (g/100g)	39,0	2,0	5,0 %
Glucosa por HPLC (g/100g)	31,7	3,4	10,8 %
Acidez libre (meq/kg)	25,7	5,7	22,1 %
Índice de diastasa	16,0	2,4	15,0 %
HMF (mg/kg)	12,8	2,6	20,2 %
Color Pfund (mm Pfund)	62,9	3,8	6,0 %

En la Tabla 5 pueden verse los desvíos del promedio de los resultados de cada participante respecto del valor medio interlaboratorio.

Para los parámetros sacarosa aparente, sólidos insolubles, prolina y sacarosa por HPLC no pudo realizarse el análisis estadístico de los resultados. Esto se debió a que muy pocos participantes realizaron estas determinaciones. En el caso de la sacarosa aparente y de la sacarosa por HPLC, además de contar con pocos datos, la dispersión encontrada fue elevada.

5. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS PARTICIPANTES

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la Bibliografía.

Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro “z”, definido de la siguiente manera:

$$z = (x_{1/2} - x_{ref}) / s_L$$

Donde:

$$x_{1/2} = \text{promedio para cada participante} = \sum x_i / r$$

x_{ref} = valor asignado a la concentración de los analitos de la muestra enviada.

En este caso se utilizó el valor medio interlaboratorio obtenido con el procedimiento descrito en el ítem 4.

r = número de replicados informados (1, 2, 3)

s_L = desviación estándar (estimador de la reproducibilidad o variancia entre participantes)

Este último parámetro es el obtenido mediante el tratamiento estadístico, es decir, representa el desvío estándar de los datos estadísticamente aceptables.

Los valores del parámetro z así obtenido pueden verse en los gráficos 11 al 20.

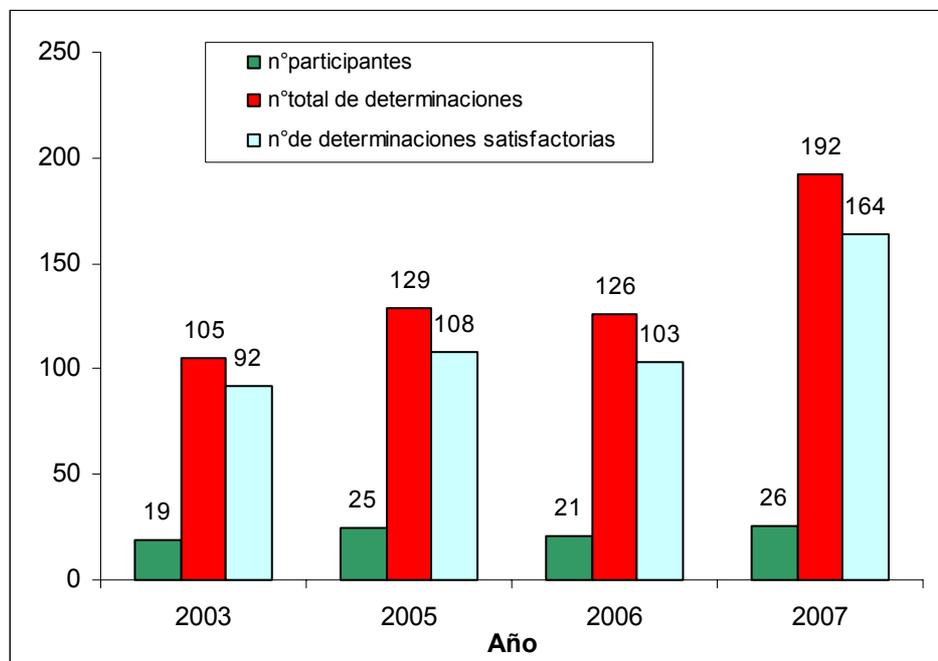
De acuerdo con la definición dada en el anexo 2, es posible clasificar a los participantes de la siguiente forma:

$|z| \leq 2$ satisfactorio, $2 < |z| < 3$ cuestionable, $|z| \geq 3$ no satisfactorio



6. COMENTARIOS

En el siguiente gráfico se muestran el número total de participantes, el número total de determinaciones realizadas y el número total de determinaciones satisfactorias en los distintos ensayos interlaboratorio realizados hasta la fecha:



En la tabla siguiente se resume el número de determinaciones satisfactorias, cuestionables y no satisfactorias, evaluadas mediante el parámetro z para el presente interlaboratorio.

Miel 2007	$Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$Z \geq 3$
Humedad Refractométrica	25	2	2
Cenizas	14	1	4
Cenizas conductimétricas	10	-	1
Azúcares reductores	12	1	1
Fructosa por HPLC	11	-	-
Glucosa por HPLC	10	1	-
Acidez libre	23	-	-
Índice de diastasa	13	1	1
HMF	28	2	2
Color Pfund	19	2	7

Aquellos participantes que hayan obtenido valores de z mayores que 2 deberían revisar la metodología empleada.



A continuación se presenta un análisis individual para cada parámetro analizado.

Humedad refractométrica

Comercialmente, este parámetro es importante y se establecen límites entre partes para fijar el precio de la miel en función de su valor de concentración.

Para el nivel de concentración de la muestra enviada, la norma DIN 10752 establece que dos valores de humedad refractométrica en condiciones de repetibilidad, no pueden diferir entre sí en más de 0,2 g/100g.

En base a estas consideraciones es importante fijar un criterio de aceptación para la dispersión de resultados para mediciones realizadas por un mismo participante en condiciones de repetibilidad.

Se considera entonces que los participantes nº 12 a y b, 13 y 18 obtuvieron resultados no satisfactorios para este parámetro, ya que si bien el promedio de los datos informados es aceptable, no se puede decir lo mismo de su dispersión.

Cenizas

Se observa una gran dispersión de resultados, lo que es razonable debido a la complejidad del ensayo. Durante la calcinación suelen formarse burbujas, lo que genera posibles pérdidas de material. Por otro lado, para realizar el ensayo se usan aproximadamente 5 – 10 g de muestra, lo que implica una pesada de cenizas final de aproximadamente 5 - 10 mg para el nivel de cenizas de la muestra analizada (< 0,1%). Esta masa es muy pequeña, y es muy afectada por las posibles pérdidas antes mencionadas.

Por otro lado, este valor es muy pequeño comparado con la masa del recipiente en que habitualmente se realiza la pesada lo que afecta en gran medida la incertidumbre de medición.

Cenizas conductimétricas

Los resultados obtenidos son aceptables.

Azúcares reductores

La diferencia máxima entre los resultados obtenidos por el participante 12a fue mayor que la desviación estándar interlaboratorio. Esto se considera inaceptable para un componente mayoritario porque implica una gran incertidumbre en la medición realizada y por lo tanto se impone realizar un ajuste de la técnica empleada.

Fructosa y Glucosa por HPLC

A diferencia de lo ocurrido en el ejercicio anterior, varios participantes informaron resultados para estos parámetros por lo que fue posible realizar el tratamiento estadístico. Los resultados obtenidos fueron aceptables.



Acidez libre

Los resultados enviados para este parámetro presentaron una desviación alta. Las fuentes de incertidumbre que contribuyen más fuertemente en esta medición son: la calibración del material volumétrico, la valoración de soluciones, la velocidad de titulación y la determinación del punto final.

Índice de diastasa

El participante n° 27 utilizó un método semicuantitativo que, si bien es aceptable para realizar una evaluación rápida de la miel, no lo es para informar como resultado analítico de la determinación. Por este motivo este participante no fue evaluado estadísticamente.

Hidroximetilfurfural

Los resultados enviados para este parámetro presentaron una desviación alta.

Usando el mismo criterio que para humedad refractométrica, para el nivel de concentración de la muestra enviada, la norma IRAM 15937-2 (correspondiente a la DIN 10751) establece que dos valores de hidroximetilfurfural en condiciones de repetibilidad, no pueden diferir entre sí en más de 1,50 mg/kg por lo que se considera que los resultados informados por los participantes n° 3, 12 a y b, 18, 21, 22 a y b y 25 b no son satisfactorios debido a la gran dispersión de sus replicados, por lo que deberían revisar su metodología.

Como ya se mencionó, el participante 7b aplicó dos variantes de la técnica AOAC 980.23 (1995). Por un lado con centrifugación y por otro lado con filtración. No se observaron diferencias significativas entre ambos resultados.

Color Pfund

Hasta el presente el método de Pfund es el aceptado para la medición de color en la comercialización de la miel aunque se están tratando de utilizar métodos alternativos.

Por este motivo el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio calculados para este parámetro se obtuvieron a partir de los datos de los participantes que utilizaron el colorímetro Pfund. Estos datos estadísticos fueron utilizados para evaluar los resultados informados por el resto de los participantes.

A diferencia de lo ocurrido en el ejercicio anterior, en esta oportunidad la mayoría de los participantes que utilizaron como método de medición el colorímetro Hanna y el colorímetro Lovibond obtuvieron resultados con medias más bajas que los que utilizaron el colorímetro Pfund por lo que deberían revisar la metodología.

Los participantes que emplearon el método espectrofotométrico obtuvieron resultados comparables a los que utilizaron el colorímetro Pfund.



Comparación con otros ejercicios

En la siguiente tabla pueden compararse la desviación estándar interlaboratorio relativa porcentual de los resultados obtenidos en los interlaboratorios organizados por INTI hasta el momento para los parámetros evaluados estadísticamente.

	Análisis de Miel 2003	Análisis de Miel 2005	Análisis de Miel 2006	Análisis de Miel 2007
	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (S_L relativa %)			
Humedad	1,7 %	2,1 %	3,7 %	2,2 %
Cenizas	22,6 %	20,5 %	19,1 %	24,0 %
Cenizas conductimétricas	---	11,0 %	9,6 %	7,5 %
Azúcares reductores	4,0 %	4,6 %	2,8 %	5,7 %
Fructosa por HPLC	---	---	---	5,0 %
Glucosa por HPLC	---	---	---	10,8 %
Acidez libre	17,1 %	13,6 %	16,3 %	22,1 %
Índice de Diastasa	9,0 %	13,1 %	10,1 %	15,0 %
Hidroximetilfurfural	18,3%	19,3 %	20,9 %	20,2 %
Color Pfund	---	10,1 %	9,3 %	6,0 %

A fin de lograr un mecanismo de mejora continua, solicitamos a los participantes que nos envíen cualquier sugerencia o comentario que consideren oportuno.

Por otro lado, en caso de tener alguna duda sobre la ejecución de los métodos de ensayo o de las causas de diferencias en los resultados, rogamos nos consulten.



ANEXO 1
Tablas y gráficos

TABLA 1
Datos enviados por los participantes

Part. n°	Muestra n°	Humedad Refractométrica (g/100g)			Cenizas (g/100g)			Cenizas conductimétricas (mS/cm)			Azúcares reductores (g/100g)			Sacarosa aparente (g/100g)		
		Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3
1	55	15,8	16,2	15,8	0,15	0,2	0,18	NA	NA	NA	68,9	68,9	68,3	1,05	1,1	1,13
2	59	17,1	17,2	17,15	NA	NA	NA	0,31	0,31	0,31	NA	NA	NA	NA	NA	NA
3	58	17,0	16,9	16,8	0,11	0,09	0,12	NA	NA	NA	74,6	74,5	75,4	1,6	1,9	2,3
4	56	16,8	16,8	16,8	0,15	0,16	0,15	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
5	53	16,5	16,5	16,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
7 a	54	NI	NI	NI	0,076	0,073	0,075	NI	NI	NI	74,70	74,54	74,26	2,71	2,70	2,68
7 b	26	16,882	16,897	16,892	NI	NI	NI	0,316	0,315	0,316	NI	NI	NI	NI	NI	NI
9 a	65	17,5	17,5	17,6	0,126	0,135	0,12	0,340	0,338	0,332	80,2	81,3	80,9	2,5	2,9	2,7
9 b	44	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
10	23	16,5	16,6	16,7	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
11	66	17,1	17,2	17,2	0,119	0,119	0,119	0,342	0,343	0,342	83,03	85,19	84,10	4,2	4,3	4,4
12 a	30	17	17	17,4	0,001146	0,00027	0,000540	NI	NI	NI	66,2	61,30	62,1	1,82	7,2	4,12
12 b	51	16,8	17,2	17,2	0,001931	0,000642	0,000616	NI	NI	NI	59,9	56,8	57,5	NI	NI	NI
13	37	17,5	17,0	17,5	0,098	0,108	0,118	NA	NA	NA	72,3	70,6	70,9	5,20	5,60	5,40
14	40	16,8	16,8	16,8	0,1153	0,1169	0,1148	NA	NA	NA	76,54	76,41	76,48	0,83	0,82	0,76
15	39	17,00	17,00	17,00	0,1100	0,1134	0,1160	NA	NA	NA	77,97	78,73	76,85	6,28	5,70	6,75
17	45	17,4	17,5	17,4	0,101	0,107	0,105	NA	NA	NA	72,1	72,0	71,9	2,5	2,5	2,2
18	22	17,0	17,4	17,2	0,17	0,16	0,15	0,28	0,28	0,28	78,1	79,6	78,8	NI	NI	NI
19	46	16,9	16,9	17,0	0,1	0,11	0,11	NA	NA	NA	NI	NI	NI	NI	NI	NI
20	19	17	17	16,9	NA	NA	NA	0,352	0,352	0,35	NA	NA	NA	NA	NA	NA
21	36	17,2	17,2	17,2	NA	NA	NA	0,32	0,33	0,33	NA	NA	NA	NA	NA	NA
22a	62	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NI	NI	NI	NA	NA	NA
22b	34	16,75	17,01	16,92	0,08	0,07	0,05	0,293	0,292	0,294	NI	NI	NI	NA	NA	NA
23	42	17,00	17,00	17,00	0,22	0,21	0,22	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
24	35	16,3	16,3	16,3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
25	15	16,00	16,00	16,00	NA	NA	NA	0,456	0,443	0,484	NA	NA	NA	NA	NA	NA
27 a	68	16,9	17,1	16,9	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
27 b	25	16,70	16,90	16,90	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
28	24	18,50	18,50	18,50	0,010	0,010	0,010	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
29	70	19	19	20	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
30 a	17	16,6	16,6	16,6	0,124	0,134	0,129	0,329	0,328	0,329	73,00	73,16	73,08	3,96	3,33	3,65
30 b	69	17,2	17,2	17,2	0,074	0,076	0,075	0,327	0,327	0,328	74,15	74,15	74,15	3,39	3,03	3,21

NI: no informa

NA: no analiza

TABLA 1 (Continuación)
Datos enviados por los participantes

Part.	M	Sólidos insolubles (g/100g)			Fructosa por HPLC (g/100g)			Glucosa por HPLC (g/100g)			Sacarosa por HPLC (g/100g)		
		Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3
1	55	NI	NI	NI	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	59	NA	NA	NA	41,6	40,7	41,8	34,2	32,5	33,7	0,32	0,36	0,43
3	58	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
4	56	NA	NA	NA	38,6	39,3	39,7	31,7	31,7	32,1	0,3	0,3	0,3
5	53	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
7 a	54	NI	NI	NI	39,49	39,64	39,45	34,25	34,28	34,19	<0,1	<0,1	<0,1
7 b	26	0,001	0,001	0,001	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
9 a	65	NI	NI	NI	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
9 b	44	NI	NI	NI	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	23	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
11	66	0,0315	0,0320	0,0310	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
12 a	30	NI	NI	NI	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
12 b	51	NI	NI	NI	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
13	37	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	40	NI	NI	NI	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	39	0,0070	0,0075	0,0070	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
17	45	0,033	0,034	0,034	39,53	39,26	39,43	32,25	31,87	31,75	2,68	2,65	2,20
18	22	NI	NI	NI	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
19	46	0,01	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
20	19	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
21	36	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
22a	62	0,01	0,01	0,01	39,5	38,9	40,0	33,2	32,4	33,2	NI	NI	NI
22b	34	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
23	42	NA	NA	NA	36,09	34,32	36,82	33,83	32,86	32,7	0,59	0,42	0,41
24	35	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
25	15	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
27 a	68	NI	NI	NI	35,69	34,32	35,92	23,41	22,21	25,30	2,78	3,02	2,83
27 b	25	NI	NI	NI	42,56	40,30	41,21	26,60	26,20	27,30	3,75	3,54	3,66
28	24	NI	NI	NI	40,070	38,240	38,810	32,00	30,89	31,11	3,1	3,20	3,3
29	70	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
30 a	17	0,012	0,013	0,012	36	40,00	41,4	32,8	36,2	35,3	NA	NA	NA
30 b	69	0,016	0,015	0,016	38,8	39,8	38,8	35,3	34,6	33,1	NA	NA	NA

NI: no informa

NA: no analiza
Página 15 de 41

TABLA 1 (Continuación)
Datos enviados por los participantes

Part. n°	Muestra n°	Acidez libre (meq/kg)			Indice de Diastasa			Hidroxiacetilfurfural (HMF) (mg/kg)			Prolina		
		Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3
1	55	21,8	22,2	21,8	18,7	17,6	17,5	12,8	12,6	12,6	NA	NA	NA
2	59	19,5	19	19	22,7	22,2	22,4	6,7	7,5	7,5	NA	NA	NA
3	58	22,7	20,4	23,8	15,4	14,6	17,2	12,2	11,1	13,9	NA	NA	NA
4	56	NA	NA	NA	NA	NA	NA	68,6	68,6	68,6	NA	NA	NA
5	53	30,2	30,2	30,8	NA	NA	NA	10,65	11,29	11,29	NA	NA	NA
7 a	54	19,63	19,68	19,63	15,7	15,4	14,7	12,1	12,8	12,3	686,4	671,8	701,2
7 b	26	NI	NI	NI	NI	NI	NI	(f) 10,7 (c) 11,9	10,9 10,9	11,7 11,7	646,7	646,5	643,3
9 a	65	30,4	30,5	31	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
9 b	44	NI	NI	NI	15,8	15,6	15,6	12,6	13,3	13,6	NI	NI	NI
10	23	30,0	29,5	27,5	NA	NA	NA	13,2	13,0	12,9	NA	NA	NA
11	66	34,12	33,69	34,08	15,8	16,7	16,7	11,7±0,6	12,4±0,6	12,3±0,6	NI	NI	NI
12 a	30	33,54	33,54	33,54	15,9	15,9	15,9	14,07	14,519	12,573	NA	NA	NA
12 b	51	33,54	33,54	33,54	26	26	26	15,57	8,68	16,47	NA	NA	NA
13	37	32,7	32,2	32,5	17	19	18	5,46	4,92	5,20	NI	NI	NI
14	40	22,72	23,47	23,34	15,2	15,6	15,4	10,86	11,81	12,08	NA	NA	NA
15	39	20,48	20,98	20,48	11,85	11,80	12,19	18,50	18,10	18,80	NA	NA	NA
17	45	24,1	23,6	23,6	NA	NA	NA	17,65	17,05	16,75	NA	NA	NA
18	22	21,0	21,0	20,0	17,9	15,8	16,6	13,7	12,1	13	NA	NA	NA
19a	46	24,95	24,71	24,51	NI	NI	NI	15,54	15,66	15,37	NA	NA	NA
19b	46	NA	NA	NA	NA	NA	NA	14,94	14,73	15,32	NA	NA	NA
20	19	NA	NA	NA	NA	NA	NA	8,83	8,83	7,68	NA	NA	NA
21	36	NA	NA	NA	NA	NA	NA	12,3	9,8	12,5	NA	NA	NA
22a	62	30,9	26,4	29,7	NA	NA	NA	17,8	15,1	15,1	NA	NA	NA
22b	34	NA	NA	NA	14,5	13,2	12,2	12,5	17,2	15,8	NA	NA	NA
23	42	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NI	NI	NI
24	35	NA	NA	NA	NA	NA	NA	14,3	14,3	14,5	NA	NA	NA
25a	15	20,59	20,59	20,39	*3,02	*3,05	*3,06	17,28	15,94	16,32	NA	NA	NA
25b	15	NA	NA	NA	NA	NA	NA	12,42	13,72	14,22	NA	NA	NA
27 a	68	32,9	31,1	31,8	64	64	64	5,0	4,8	5,1	NA	NA	NA
27 b	25	31,00	32,5	32,0	64	64	64	8,1	8,3	8,4	NA	NA	NA
28	24	20,06	20,01	20,29	NA	NA	NA	1,00	1,10	1,00	NA	NA	NA
29	70	19	19	20	NA	NA	NA	9,88	10,7	10,6	NA	NA	NA
30 a	17	21,99	21,5	21,75	14,15	17,09	15,62	13,18	13,02	12,43	570,83	550,99	608,84
30 b	69	22,0	21,5	21,75	14,4	13,96	14,21	13,33	13,16	12,88	562,56	594,79	588,18

NI: no informa

NA: no analiza

*Informa valor de pH

Tabla 2
Datos enviados por los participantes - Color

Part. n°	Muestra n°	Color Pfund (mm Pfund)			Metodología
		Dato 1	Dato 2	Dato 3	
1	55	50	50	50	Norma IRAM 15941-1
2	59	61	62	63	Colorímetro Pfund
3	58	53,9 *	58,6 *	58,1 *	Norma IRAM 15941-2 1997
4	56	NA	NA	NA	-
5	53	49	48	47	Metodo interno Colorimétrico Hanna
7 a1	54	48	48	48	Colorímetro Lovibond 2000
7 a2	54	66,0	66,0	66,0	Espectrofotométrico
7 b1	26	48	48	48	Colorímetro Lovibond 2000
7 b2	26	66,8	66,8	67,2	Espectrofotometrico
9 a	65	50	50	50	AOAC 985,25 Con fotometro Hanna C221
9 b	44	NI	NI	NI	-
10	23	55	55	NI	Colorímetro Hanna C 221
11	66	60,75	66,62	63,04	Espectrofotométrico
12 a	30	66,21	65,69	66,26	Norma IRAM 15941-2
12 b	51	57,02	58,2	56,46	Norma IRAM 15941-2
13	37	NA	NA	NA	-
14	40	65 *	65 *	65 *	Comparador Lovibond AOAC 985,25 IRAM
15	39	61	63	63	Colorimétrico
17	45	NA	NA	NA	-
18	22	53,9	52,6	52,8	Norma IRAM 15941
19	46	62	60	61	Pfund
20	19	61	61	62	Colorimétrico Hanna
21	36	67	65	61	Pfund Colorimétrico IRAM 15941- 2/97
22a	62	NA	NA	NA	-
22b	34	70	68	70	Colorímetro Pfund
23	42	NA	NA	NA	-
24	35	50	50	50	Comparador LOVIBOND
25	15	55,00	55,00	55,00	15941-1 Lovibond
27 a	68	40	40	40	Norma IRAM 15941-2
27 b	25	40	40	40	Norma IRAM 15941-2-1997
28a	24	61	62,8	61,9	Colorímetro Pfund
28b	24	52	55	53	Colorimétrico Hanna
29	70	57,6	59,7	58,3	Colorímetro Pfund
30 a	17	65,16 *	64,1 *	63,8 *	Colorímetro Pfund
30 b	69	65,72 *	65,06 *	65,6 *	Colorímetro Pfund

* ambar claro



TABLA 3
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Humedad Refractométrica	Cenizas	Cenizas conductimétricas
1	International Honey Commission (IHC 2002)	IHC 2002	---
2	IRAM 15931: 1994 / IHC 2002	---	IRAM 15945:1997/ IHC 2002
3	AOAC 969.38 (2000)	CAC Vol III, Supl.2, 1990.	---
4	AOAC 969.38 B (1990)	CAC, Vol III, Suppl.2, 1990. 7.5	---
5	AOAC 969.38 B	---	---
7 a	---	Mufla a 550°C	---
7 b	Método refractométrico a 20°C.	---	IRAM 15945
9 a	AOAC 969.38 B (1995)	AOAC 920.181 1999 (Vol II 44.4.05)	IRAM 15945: 1997
9 b	---	---	---
10	IRAM 15931	---	---
11	AOAC 969.38 B (1995)	AOAC 920.181 (1995)	IRAM 15945: 1997
12 a	Codex Alimentarius 1999	AOAC 44.4.05 16 th Ed.	---
12 b	Codex Alimentarius 1999	AOAC 44.4.05 16 th Ed.	---
13	C.A.A.	C.A.A.	---
14	AOAC 969.38, 1990. CAA 15.4- IRAM 15931,1994	Gravimétrico C.A.A. 15.6 – CAC 7.5	---
15	Refractométrico	Gravimétrico	---
17	AOAC 969.38 B (1995)	Método propio	---
18	IRAM 15931	IRAM 15932	IRAM 15945
19	AOAC 969.38	AOAC 920.181	---
20	---	---	---
21	IRAM 15931: 1994	---	IRAM 15945: 1994
22a	---	---	---
22b	AOAC 969.38 B (2005)	Internacional Honey Commission	Internacional Honey Commission
23	AOAC 969.38	AOAC 920.181	---
24	C.A.A.	---	---
25	IRAM 15931	---	IRAM 15945
27 a	IRAM 15931	---	---
27 b	IRAM 15931: 1994	---	---
28	AOAC 969.38 B (1995)	IRAM 15932 (1994)	---
29	Refractómetro Abbe	---	---
30a	Refractometría	Mufla 525°C	Conductimetría
30b	Refractometría	Mufla 525°C	Conductimetría



TABLA 3 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Azúcares reductores	Sacarosa aparente	Sólidos insolubles
1	IRAM 15934: 1995	IRAM 15934: 1995	---
2	---	---	---
3	CAC Vol III, Supl.2, 1990.	CAC Vol III, Supl.2, 1990.	---
4	---	---	---
5	---	---	---
7 a	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1º edición, con modificaciones.	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1º edición, con modificaciones.	---
7 b	---	---	IRAM 15936
9 a	Codex Alimentarius, Vol III, Supl.2, 1990. 7.1	Codex Alimentarius, Vol III, Supl.2, 1990. 7.2	---
9 b	---	---	---
10	---	---	---
11	Fehling-Causse-Bonnans. IRAM15934:1995	Fehling-Causse-Bonnans. IRAM15934:1995	Codex Alimentarius, Vol III, Supl.2, 1990. 7.4
12 a	C.A.A.	C.A.A.	---
12 b	C.A.A.	---	---
13	IRAM 15934: 1995	IRAM 15934: 1995	---
14	Fehling-Causse-Bonnans. IRAM15934:1995- CAA 15.2	Fehling-Causse-Bonnans. IRAM15934:1995- CAA 15.3	---
15	Titulométrico (Fehling)	Titulométrico (Fehling)	Gravimétrico
17	Método propio	Método propio	Harmonized Methods of the European Honey Commission – Apidologie (1997)
18	IRAM 15934	---	---
19	---	---	C.A.A.
20	---	---	---
21	---	---	---
22a	---	---	Internacional Honey Commission
22b	---	---	---
23	---	---	---
24	---	---	---
25	---	---	---
27 a	---	---	---
27 b	---	---	---
28	---	---	---
29	---	---	---
30 a	Fehling C.B.	Fehling C.B.	Gravimétrico
30 b	Fehling C.B.	Fehling C.B.	Gravimétrico



TABLA 3 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Fructosa por HPLC	Glucosa por HPLC	Sacarosa por HPLC
1	---	---	---
2	IRAM 15946:1997 / IHC 2002	IRAM 15946:1997 / IHC 2002	IRAM 15946:1997 / IHC 2002
3	---	---	---
4	Harmonized Methods of the European Honey Commission – Apidologie (1997)		
5	---	---	---
7 a	Método propio Columna – precolumna Rezex RCM Monosaccharide Ca ²⁺ (8%)		Método propio. Columna NH ₂
7 b	---	---	---
9 a	---	---	---
9 b	---	---	---
10	---	---	---
11	---	---	---
12 a	---	---	---
12 b	---	---	---
13	---	---	---
14	---	---	---
15	---	---	---
17	Método propio	Método propio	Método propio
18	---	---	---
19	---	---	---
20	---	---	---
21	---	---	---
22a	---	---	---
22b	---	---	---
23	---	---	---
24	---	---	---
25	---	---	---
27 a	Detector electroquímico	Detector electroquímico	Detector electroquímico
27 b	Detector electroquímico	Detector electroquímico	Detector electroquímico
28	AOAC 977.20 (1995)	AOAC 977.20 (1995)	AOAC 977.20 (1995)
29	---	---	---
30 a	Electroforesis capilar	Electroforesis capilar	---
30 b	Electroforesis capilar	Electroforesis capilar	---



TABLA 3 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Acidez libre	Indice de Diastasa	Hidroximetilfurfural (HMF)
1	IHC 2002	IRAM 15939: 1995	IHC 2002
2	IHC 2002	IHC 2002	IRAM 15937-3:1995 / IHC 2002
3	AOAC 962.19 (2000)	CAC Vol III, Supl.2, 1990.	AOAC 980.23 (2000)
4	---	---	AOAC 980.23 (1990)
5	IRAM 15933	---	IRAM 15937-2
7 a	IRAM 15933: 1994	AOAC 958.09 (1995)	AOAC 980.23 (1995)
7 b	---	---	AOAC 980.23 (1995)
9 a	AOAC 962.19 (1995)	---	---
9 b	---	AOAC 958.09 (1995)	AOAC 980.23 (1995)
10	IRAM 15933	---	IRAM 15937-1
11	AOAC 962.19 (1995)	AOAC 959.09 (1995)	AOAC 980.23 (2005)
12 a	C.A.A.	Codex Alimentarius (Schade)	AOAC 44.4.15 16 th Ed.
12 b	C.A.A.	Codex Alimentarius (Schade)	AOAC 44.4.15 16 th Ed.
13	AOAC 16 th Ed. 1995	C.A.A.	C.A.A.
14	CAC 7.6 – CAA 15.7 IRAM 15933: 1994	AOAC 958.09	AOAC 980.23 – CAA 15.9B (White)
15	Titulométrico	Espectrofotométrico	Espectrofotométrico
17	AOAC 969.19 (1995)	---	AOAC 980.23 (1995)
18	IRAM 15933	IRAM 15939 modificado	AOAC
19a	AOAC 962.19	---	AOAC 980.23
19b	---	---	EHC - HPLC
20	---	---	Espectrofotometría - Winkler
21	---	---	IRAM 15937-1
22a	AOAC 920.180 18 th Ed. (2005)	---	AOAC 980.23 18 th Ed. (2005)
22b	---	AOAC 958.09 18 th Ed. (2005)	AOAC 980.23 18 th Ed. (2005)
23	---	---	---
24	---	---	IRAM 15937-2:1995 (White)
25a	IRAM 15933	---	IRAM 15937-1:1995 (Winkler)
25b	---	---	IRAM 15937-2:1995 (White)
27 a	IRAM 15933: 1994	Método de Bianchi	IRAM 15937-2
27 b	IRAM 15933: 1994	Método de Bianchi	IRAM 15937-2
28	AOAC 962.19 (1995)	---	AOAC 980.23 (1995)
29	Acidez titulable	---	White
30 a	Titulación ácido base	Espectrofotométrico	Espectrofotométrico (White)
30 b	Titulación ácido base	Espectrofotométrico	Espectrofotométrico (White)



Tabla 4
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part	Humedad Refractométrica (g/100 g)				Cenizas (g/100 g)				Cenizas conductimétricas (mS/cm)				Azúcares reductores (g/100 g)			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	15,8	16,2	15,8		0,15	0,2	0,18	C	NA	NA	NA		68,9	68,9	68,3	
2	17,1	17,2	17,15		NA	NA	NA		0,31	0,31	0,31		NA	NA	NA	
3	17,0	16,9	16,8		0,11	0,09	0,12		NA	NA	NA		74,6	74,5	75,4	
4	16,8	16,8	16,8		0,15	0,16	0,15		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
5	16,5	16,5	16,5		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
7 a	NI	NI	NI		0,076	0,073	0,075		NI	NI	NI		74,70	74,54	74,26	
7 b	16,882	16,897	16,892		NI	NI	NI		0,316	0,315	0,316		NI	NI	NI	
9 a	17,5	17,5	17,6		0,126	0,135	0,12		0,340	0,338	0,332	C	80,2	81,3	80,9	
9 b	NI	NI	NI		NI	NI	NI		NI	NI	NI		NI	NI	NI	
10	16,5	16,6	16,7		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
11	17,1	17,2	17,2		0,119	0,119	0,119		0,342	0,343	0,342		83,03	85,19	84,10	
12 a	17	17	17,4		0,0011	0,00027	0,00054	I	NI	NI	NI		66,2	61,30	62,1	C
12 b	16,8	17,2	17,2		0,002	0,0006	0,0006	I	NI	NI	NI		59,9	56,8	57,5	C
13	17,5	17,0	17,5	C	0,098	0,108	0,118		NA	NA	NA		72,3	70,6	70,9	
14	16,8	16,8	16,8		0,115	0,1169	0,1148		NA	NA	NA		76,54	76,41	76,48	
15	17,00	17,00	17,00		0,1100	0,1134	0,1160		NA	NA	NA		77,97	78,73	76,85	
17	17,4	17,5	17,4		0,101	0,107	0,105		NA	NA	NA		72,1	72,0	71,9	
18	17,0	17,4	17,2		0,17	0,16	0,15		0,28	0,28	0,28		78,1	79,6	78,8	
19	16,9	16,9	17,0		0,1	0,11	0,11		NA	NA	NA		NI	NI	NI	
20	17	17	16,9		NA	NA	NA		0,352	0,352	0,35		NA	NA	NA	
21	17,2	17,2	17,2		NA	NA	NA		0,32	0,33	0,33	C	NA	NA	NA	
22a	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NI	NI	NI	
22b	16,75	17,01	16,92		0,08	0,07	0,05		0,293	0,292	0,294		NI	NI	NI	
23	17,00	17,00	17,00		0,22	0,21	0,22	I	NA	NA	NA		NA	NA	NA	
24	16,3	16,3	16,3		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
25 a	16,00	16,00	16,00		NA	NA	NA		0,456	0,443	0,484	C	NA	NA	NA	
25 b	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
27 a	16,9	17,1	16,9		NI	NI	NI		NI	NI	NI		NI	NI	NI	
27 b	16,70	16,90	16,90		NI	NI	NI		NI	NI	NI		NI	NI	NI	
28	18,50	18,50	18,50	G	0,010	0,010	0,010	I	NA	NA	NA		NA	NA	NA	
29	19	19	20	C	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
30 a	16,6	16,6	16,6		0,124	0,134	0,129		0,329	0,328	0,329		73,00	73,16	73,08	
30 b	17,2	17,2	17,2		0,074	0,076	0,075		0,327	0,327	0,328		74,15	74,15	74,15	

NI: no informa

NA: no analiza

T: resultado del tratamiento estadístico

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

I: datos considerados como inconsistentes



Tabla 4 (cont.)
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part	Fructosa por HPLC (g/100g)				Glucosa por HPLC (g/100g)				Acidez libre (meq/kg)			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	NA	NA	NA		NA	NA	NA		21,8	22,2	21,8	
2	41,6	40,7	41,8		34,2	32,5	33,7		19,5	19	19	
3	NA	NA	NA		NA	NA	NA		22,7	20,4	23,8	C
4	38,6	39,3	39,7		31,7	31,7	32,1		NA	NA	NA	
5	NA	NA	NA		NA	NA	NA		30,2	30,2	30,8	
7 a	39,49	39,64	39,45		34,25	34,28	34,19		19,63	19,68	19,63	
7 b	NI	NI	NI		NI	NI	NI		NI	NI	NI	
9 a	NA	NA	NA		NA	NA	NA		30,4	30,5	31	
9 b	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NI	NI	NI	
10	NA	NA	NA		NA	NA	NA		30,0	29,5	27,5	C
11	NA	NA	NA		NA	NA	NA		34,12	33,69	34,08	
12 a	NA	NA	NA		NA	NA	NA		33,54	33,54	33,54	
12 b	NA	NA	NA		NA	NA	NA		33,54	33,54	33,54	
13	NA	NA	NA		NA	NA	NA		32,7	32,2	32,5	
14	NA	NA	NA		NA	NA	NA		22,72	23,47	23,34	
15	NA	NA	NA		NA	NA	NA		20,48	20,98	20,48	
17	39,53	39,26	39,43		32,25	31,87	31,75		24,1	23,6	23,6	
18	NA	NA	NA		NA	NA	NA		21,0	21,0	20,0	
19	NA	NA	NA		NA	NA	NA		24,95	24,71	24,51	
20	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
21	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
22a	39,5	38,9	40,0		33,2	32,4	33,2		30,9	26,4	29,7	C
22b	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
23	36,09	34,32	36,82		33,83	32,86	32,7		NA	NA	NA	
24	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
25 a	NA	NA	NA		NA	NA	NA		20,59	20,59	20,39	
25 b	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
27 a	35,69	34,32	35,92		23,41	22,21	25,30		32,9	31,1	31,8	
27 b	42,56	40,30	41,21		26,60	26,20	27,30		31,0	32,5	32,0	
28	40,070	38,240	38,810		32,00	30,89	31,11		20,1	20,0	20,3	
29	NA	NA	NA		NA	NA	NA		19	19	20	
30 a	36	40,00	41,4	C	32,8	36,2	35,3		21,99	21,5	21,75	
30 b	38,8	39,8	38,8		35,3	34,6	33,1		22,0	21,5	21,75	

NI: no informa

NA: no analiza

T: resultado del tratamiento estadístico

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

I: datos considerados como inconsistentes



Tabla 4 (cont.)
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part	Índice de Diastasa				Hidroximetilfurfural (mg/kg)				Color Pfund (mm Pfund)			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	18,7	17,6	17,5		12,8	12,6	12,6		50	50	50	
2	22,7	22,2	22,4		6,7	7,5	7,5		61	62	63	
3	15,4	14,6	17,2		12,2	11,1	13,9		53,9	58,6	58,1	C
4	NA	NA	NA		68,6	68,6	68,6	I	NA	NA	NA	
5	NA	NA	NA		10,65	11,29	11,29		49	48	47	
7 a	15,7	15,4	14,7		12,1	12,8	12,3		(1) 48	48	48	
									(2) 66	66,0	66,0	
7 b	NI	NI	NI		(f) 10,7	10,9	11,7		(1) 48	48	48	
					(c) 11,9	10,9	11,7		(2) 66,8	66,8	67,2	
9 a	NI	NI	NI		NI	NI	NI		50	50	50	
9 b	15,8	15,6	15,6		12,6	13,3	13,6		NI	NI	NI	
10	NA	NA	NA		13,2	13,0	12,9		55	55	NI	
11	15,8	16,7	16,7		11,7	12,4	12,3		60,75	66,62	63,04	
12 a	15,9	15,9	15,9		14,07	14,519	12,573		66,21	65,69	66,26	
12 b	26	26	26	I	15,57	8,68	16,47	C	57,02	58,2	56,46	
13	17	19	18		5,46	4,92	5,20	I	NA	NA	NA	
14	15,2	15,6	15,4		10,86	11,81	12,08		65	65	65	
15	11,85	11,80	12,19		18,50	18,10	18,80		61	63	63	
17	NA	NA	NA		17,65	17,05	16,75		NA	NA	NA	
18	17,9	15,8	16,6		13,7	12,1	13		53,9	52,6	52,8	
19a	NI	NI	NI		15,54	15,66	15,37		62	60	61	
19b	NI	NI	NI		14,94	14,73	15,32		NI	NI	NI	
20	NA	NA	NA		8,83	8,83	7,68		61	61	62	
21	NA	NA	NA		12,3	9,8	12,5		67	65	61	
22a	NA	NA	NA		17,8	15,1	15,1		NA	NA	NA	
22b	14,5	13,2	12,2		12,5	17,2	15,8	C	70	68	70	
23	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
24	NA	NA	NA		14,3	14,3	14,5		50	50	50	
25 a	NA	NA	NA		17,28	15,94	16,32		55	55	55	
25 b	NA	NA	NA		12,42	13,72	14,22		NA	NA	NA	
27 a	64	64	64	I	5,0	4,8	5,1	I	40	40	40	G
27 b	64	64	64	I	8,1	8,3	8,4		40	40	40	G
28	NA	NA	NA		1,00	1,10	1,00	I	61	62,8	61,9	
									52	55	53	
29	NA	NA	NA		9,88	10,7	10,6		57,6	59,7	58,3	
30 a	14,15	17,09	15,62		13,18	13,02	12,43		65,16	64,1	63,8	
30 b	14,4	13,96	14,21		13,33	13,16	12,88		65,72	65,06	65,6	

NI: no informa

NA: no analiza

T: resultado del tratamiento estadístico

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

I: datos considerados como inconsistentes



Tabla 5
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

n° part	Humedad Refractométrica (g/100 g)		Cenizas (g/100 g)		Cenizas conductimétricas (mS/cm)		Azúcares reductores (g/100 g)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	15,93	-5,6	0,177	58,6	-	-	68,70	-9,1
2	17,15	1,6	-	-	0,310	-2,7	-	-
3	16,90	0,1	0,107	-4,2	-	-	74,83	-0,9
4	16,80	-0,5	0,153	37,7	-	-	-	-
5	16,50	-2,3	-	-	-	-	-	-
7 a	-	-	0,075	-33,0	-	-	74,50	-1,4
7 b	16,89	0,0	-	-	0,316	-0,9	-	-
9 a	17,53	3,8	0,127	14,0	0,337	5,7	80,80	6,9
9 b	-	-	-	-	-	-	-	-
10	16,60	-1,7	-	-	-	-	-	-
11	17,17	1,7	0,119	6,9	0,342	7,5	84,11	11,3
12 a	17,13	1,5	0,001	-99,4	-	-	63,20	-16,3
12 b	17,07	1,1	0,001	-99,0	-	-	58,07	-23,1
13	17,33	2,7	0,108	-3,0	-	-	71,27	-5,7
14	16,80	-0,5	0,116	3,9	-	-	76,48	1,2
15	17,00	0,7	0,113	1,6	-	-	77,85	3,0
17	17,43	3,2	0,104	-6,3	-	-	72,00	-4,7
18	17,20	1,9	0,160	43,7	0,280	-12,1	78,83	4,3
19	16,93	0,3	0,107	-4,2	-	-	-	-
20	16,97	0,5	-	-	0,351	10,3	-	-
21	17,20	1,9	-	-	0,327	2,6	-	-
22a	-	-	-	-	-	-	-	-
22b	16,89	0,1	0,067	-40,1	0,293	-8,0	-	-
23	17,00	0,7	0,217	94,6	-	-	-	-
24	16,30	-3,5	-	-	-	-	-	-
25 a	16,00	-5,2	-	-	0,461	44,7	-	-
25 b	-	-	-	-	-	-	-	-
27 a	16,97	0,5	-	-	-	-	-	-
27 b	16,83	-0,3	-	-	-	-	-	-
28	18,50	9,6	0,010	-91,0	-	-	-	-
29	19,33	14,5	-	-	-	-	-	-
30 a	16,60	-1,7	0,129	15,8	0,329	3,2	73,08	-3,3
30 b	17,20	1,9	0,075	-32,7	0,327	2,8	74,15	-1,9



Tabla 5 (cont.)
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

n° part	Fructosa por HPLC (g/100g)		Glucosa por HPLC (g/100g)		Acidez libre (meq/kg)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	-	-	-	-	21,93	-14,8
2	41,37	6,2	33,47	5,7	19,17	-25,6
3	-	-	-	-	22,30	-13,4
4	39,20	0,6	31,83	0,5	-	-
5	-	-	-	-	30,40	18,1
7 a	39,53	1,5	34,24	8,1	19,65	-23,7
7 b	-	-	-	-	-	-
9 a	-	-	-	-	30,63	19,0
9 b	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	29,00	12,6
11	-	-	-	-	33,96	31,9
12 a	-	-	-	-	33,54	30,3
12 b	-	-	-	-	33,54	30,3
13	-	-	-	-	32,47	26,1
14	-	-	-	-	23,18	-10,0
15	-	-	-	-	20,65	-19,8
17	39,41	1,2	31,96	0,9	23,77	-7,7
18	-	-	-	-	20,67	-19,7
19	-	-	-	-	24,72	-4,0
20	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-
22a	39,47	1,3	32,93	4,0	29,00	12,6
22b	-	-	-	-	-	-
23	35,74	-8,2	33,13	4,6	-	-
24	-	-	-	-	-	-
25 a	-	-	-	-	20,52	-20,3
25 b	-	-	-	-	-	-
27 a	35,31	-9,4	23,64	-25,3	31,93	24,0
27 b	41,36	6,2	26,70	-15,7	31,83	23,6
28	39,04	0,2	31,33	-1,1	20,12	-21,9
29	-	-	-	-	19,33	-24,9
30 a	39,13	0,5	34,77	9,8	21,75	-15,5
30 b	39,13	0,5	34,33	8,4	21,75	-15,5



Tabla 5 (cont.)
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

n° part	Índice de Diastasa		Hidroximetilfurfural (mg/kg)		Color Pfund (mm Pfund)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	17,93	11,8	12,67	-1,2	50,00	-20,5
2	22,43	39,9	7,23	-43,6	62,00	-1,4
3	15,73	-1,9	12,40	-3,3	56,87	-9,6
4	-	-	68,60	435,2	-	-
5	-	-	11,08	-13,6	48,00	-23,7
7 a	15,27	-4,8	12,40	-3,3	48,00	-23,7
					66,00	5,0
7 b	-	-	11,10	-13,4	48,00	-23,7
			11,50	-10,3	66,93	6,5
9 a	-	-	-	-	50,00	-20,5
9 b	15,67	-2,3	13,17	2,7	-	-
10	-	-	13,03	1,7	55,00	-12,5
11	16,40	2,2	12,13	-5,3	63,47	0,9
12 a	15,90	-0,9	13,72	7,1	66,05	5,1
12 b	26,00	62,1	13,57	5,9	57,23	-9,0
13	18,00	12,2	5,19	-59,5	-	-
14	15,40	-4,0	11,58	-9,6	65,00	3,4
15	11,95	-25,5	18,47	44,1	62,33	-0,9
17	-	-	17,15	33,8	-	-
18	16,77	4,5	12,93	0,9	53,10	-15,5
19a	-	-	15,52	21,1	61,00	-3,0
19b	-	-	15,00	17,0	-	-
20	-	-	8,45	-34,1	61,33	-2,4
21	-	-	11,53	-10,0	64,33	2,3
22a	-	-	16,00	24,8	-	-
22b	13,30	-17,1	15,17	18,3	69,33	10,3
23	-	-	-	-	-	-
24	-	-	14,37	12,1	50,00	-20,5
25 a	-	-	16,51	28,8	55,00	-12,5
25 b	-	-	13,45	5,0	-	-
27 a	64,00	299,0	4,97	-61,2	40,00	-36,4
27 b	64,00	299,0	8,27	-35,5	40,00	-36,4
28	-	-	1,03	-91,9	61,90	-1,5
					53,33	-15,2
29	-	-	10,39	-18,9	58,53	-6,9
30 a	15,62	-2,6	12,88	0,5	64,35	2,4
30 b	14,19	-11,5	13,12	2,4	65,46	4,1

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Humedad refractométrica

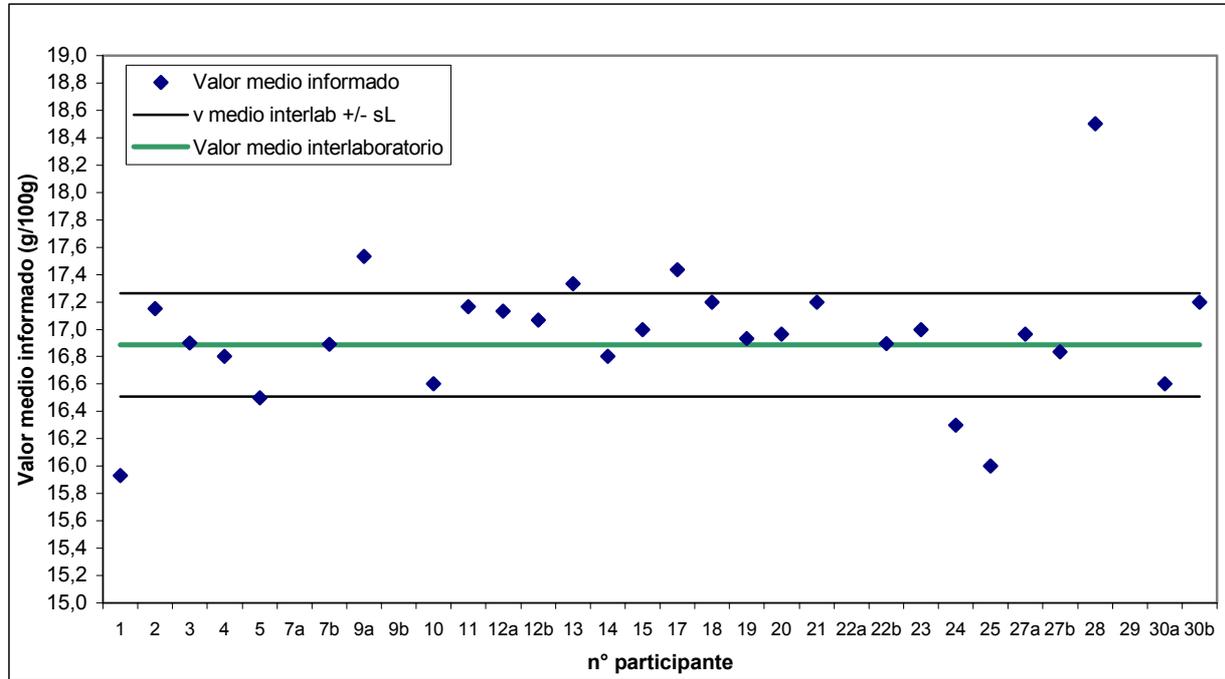


Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Cenizas

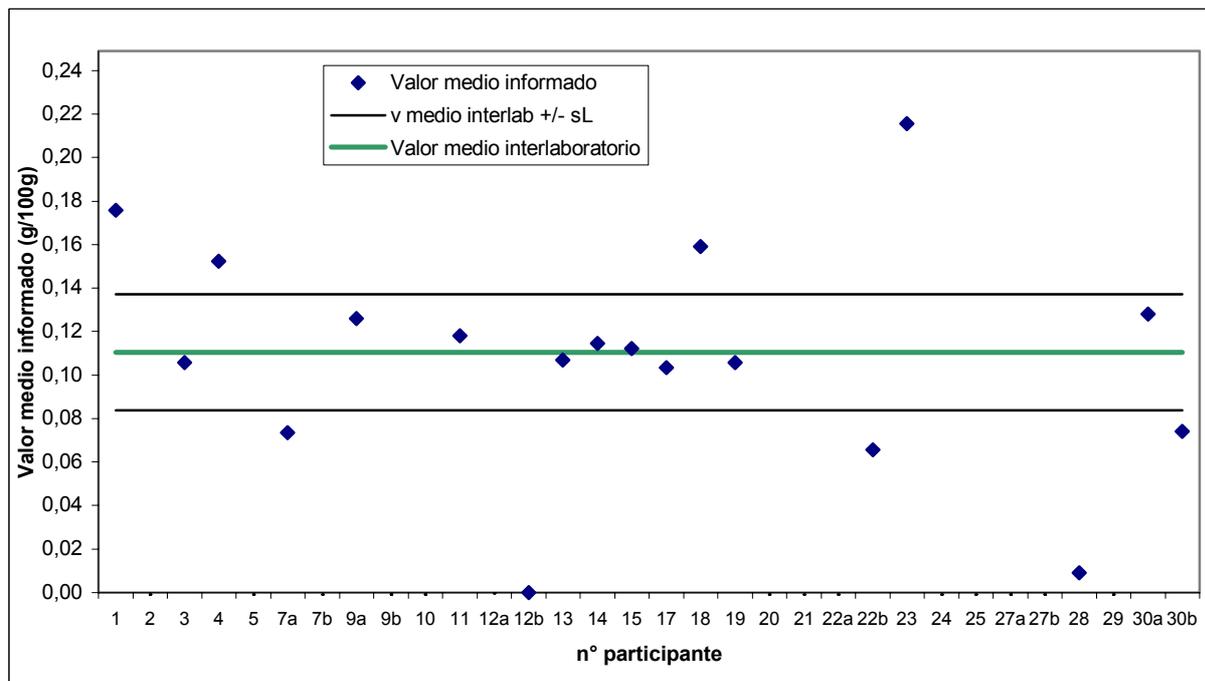


Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Cenizas conductimétricas

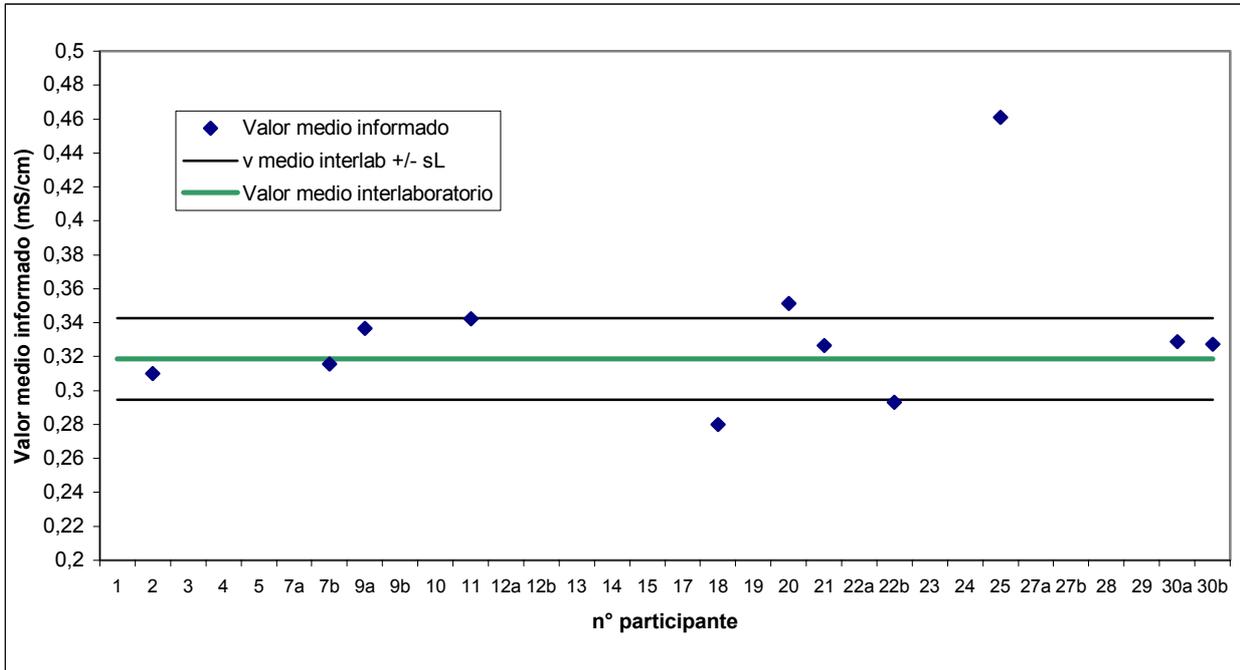


Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Azúcares reductores

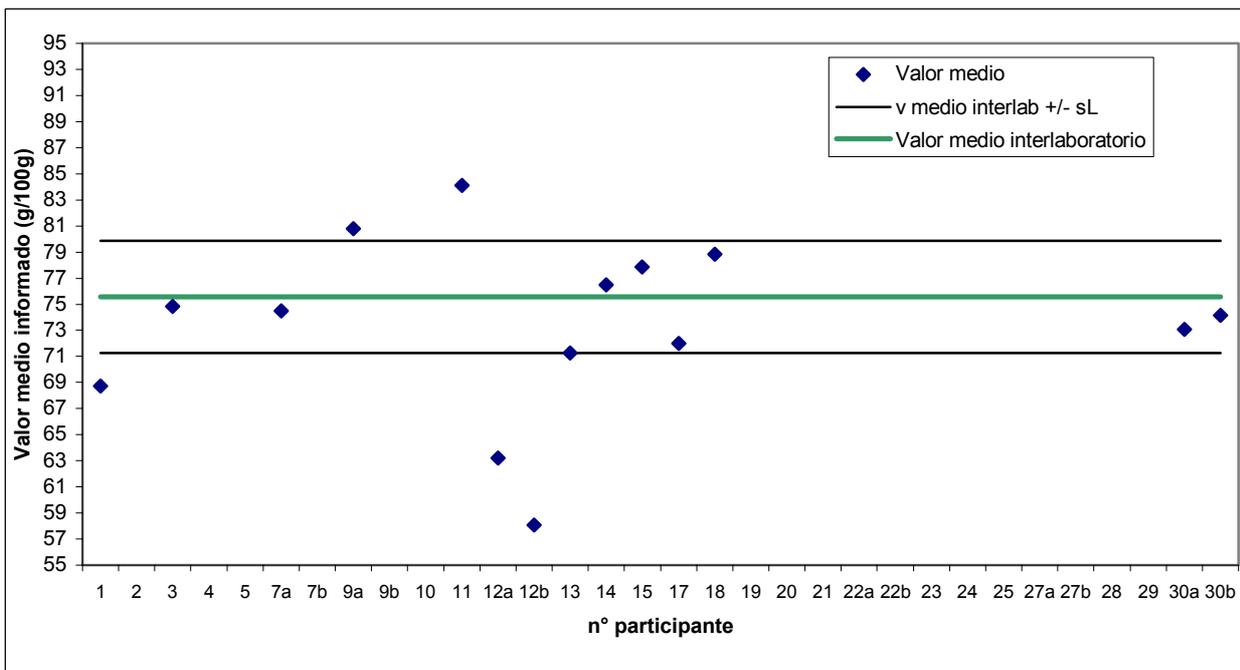


Gráfico 5
Datos enviados por los participantes - Fructosa por HPLC

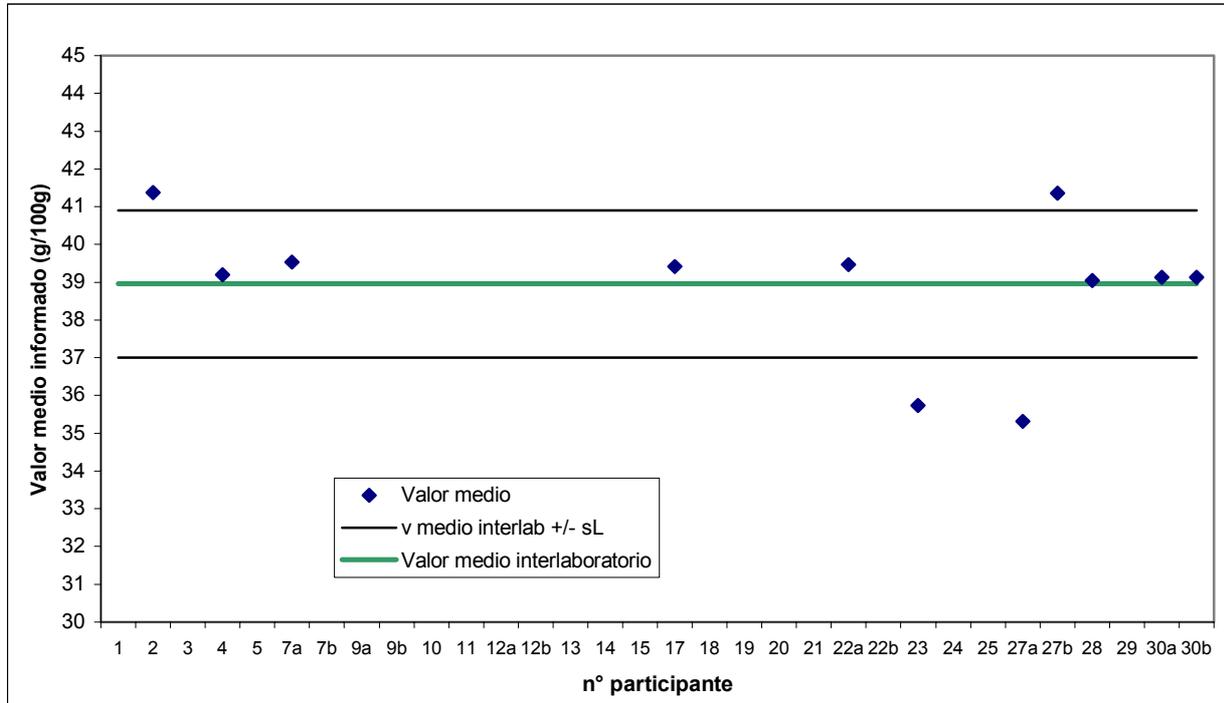


Gráfico 6
Datos enviados por los participantes - Glucosa por HPLC

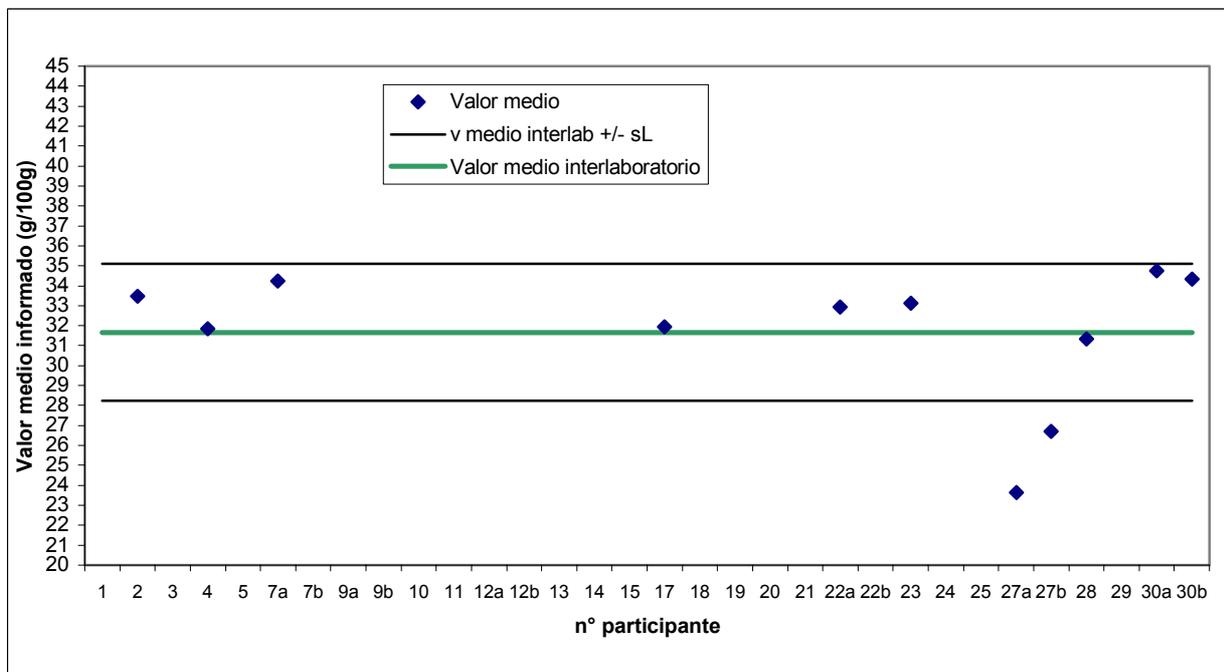


Gráfico 7
Datos enviados por los participantes - Acidez libre

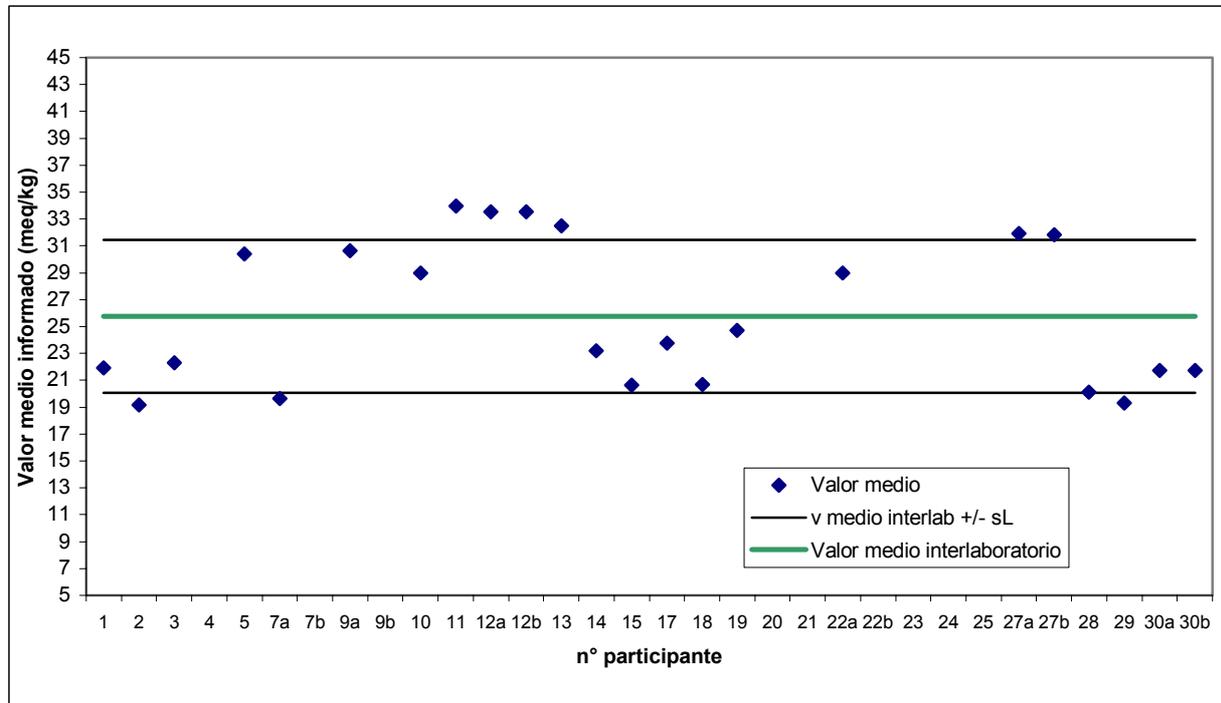
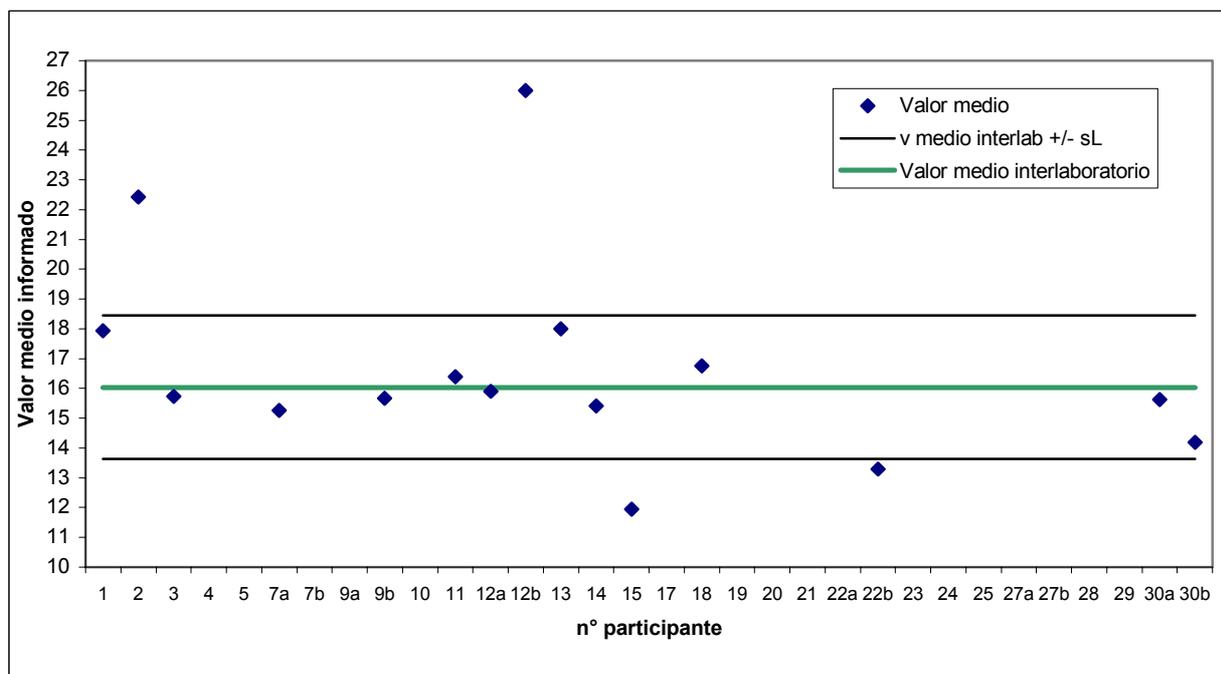


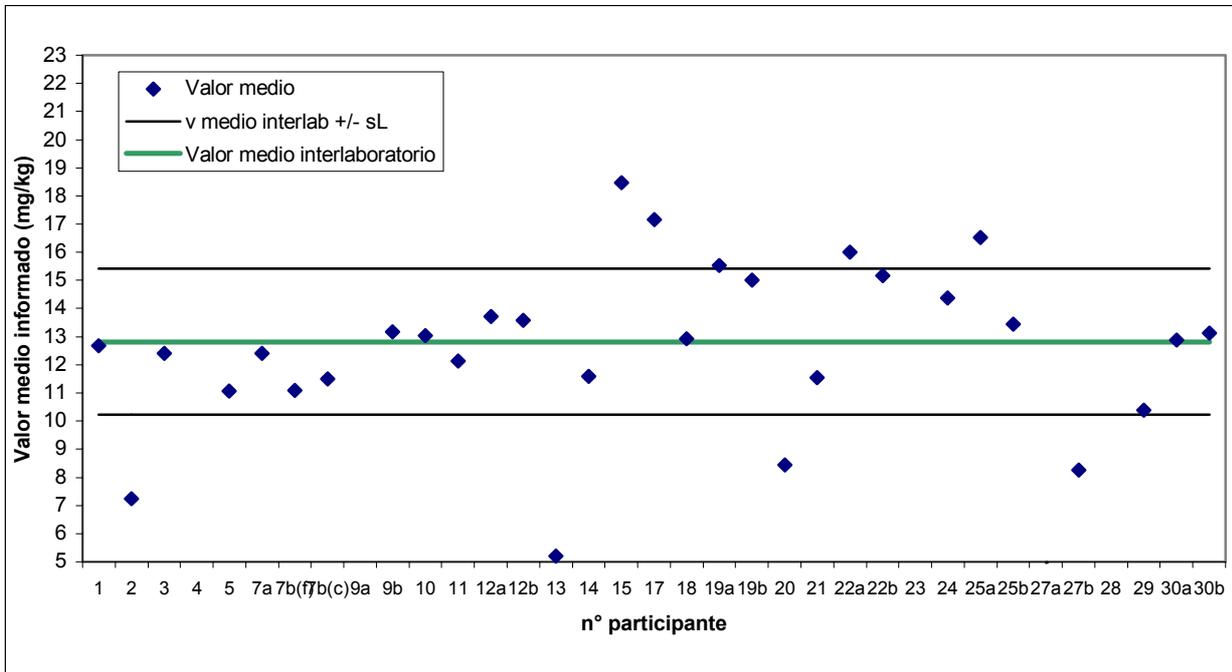
Gráfico 8
Datos enviados por los participantes - Índice de diastasa



Laboratorio que utilizó un método semicuantitativo:

n° part.	Valor medio (UD)
27a y b	64

Gráfico 9
Datos enviados por los participantes - Hidroximetilfurfural



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	Valor medio (mg/kg)
4	68,6

Gráfico 10
Datos enviados por los participantes - Color Pfund

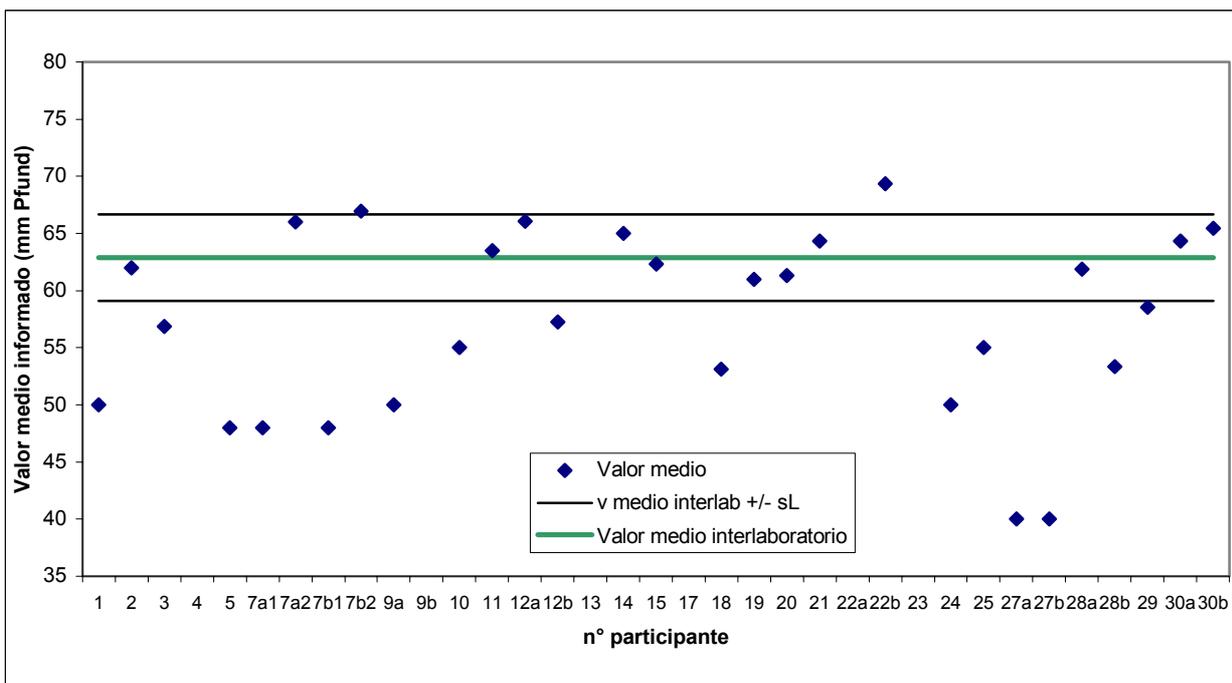
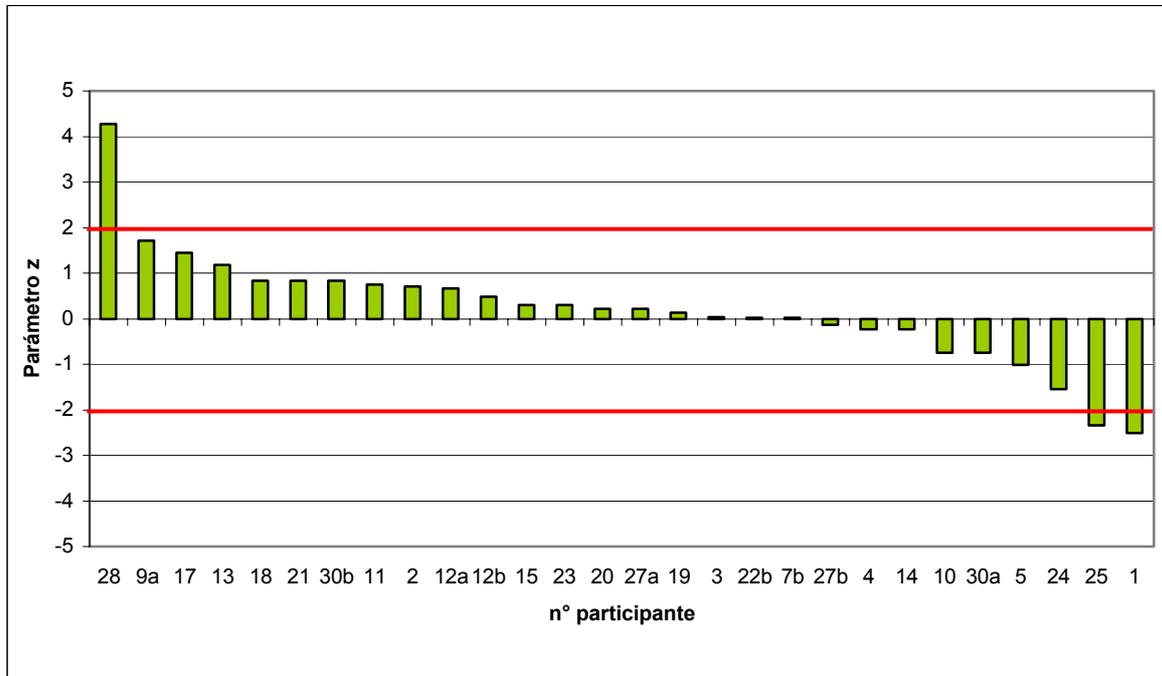




Gráfico 11
Parámetro z - Humedad refractométrica



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
29	6,5

Gráfico 12
Parámetro z - Cenizas

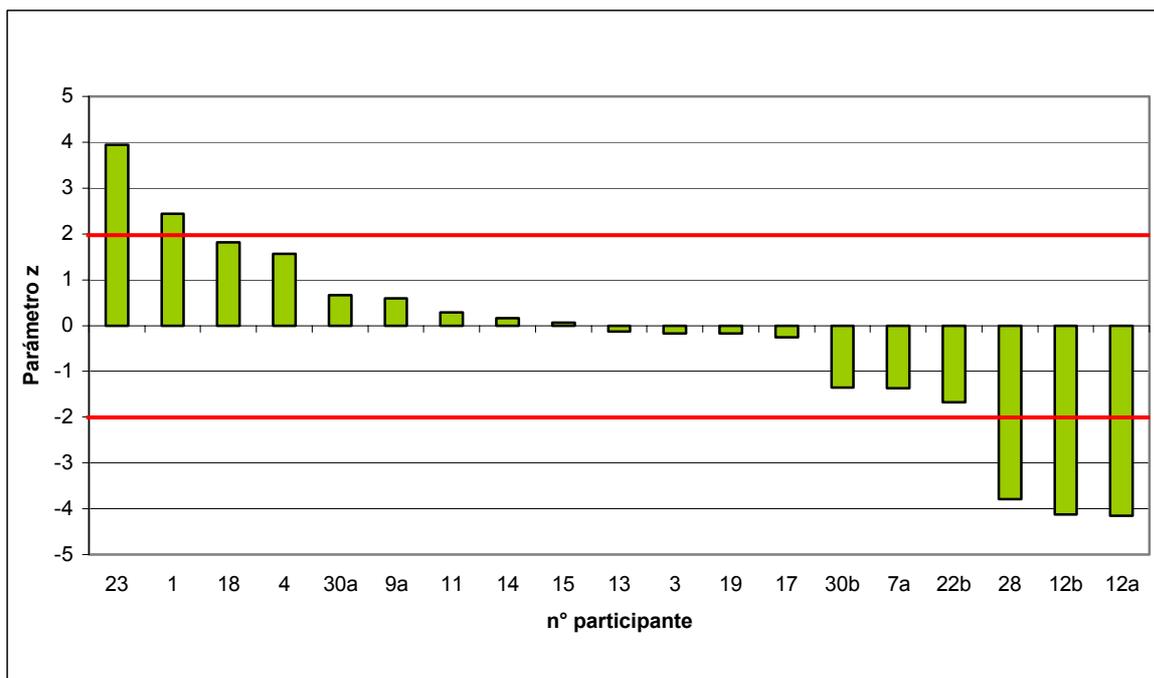




Gráfico 13
Parámetro z - Cenizas conductimétricas

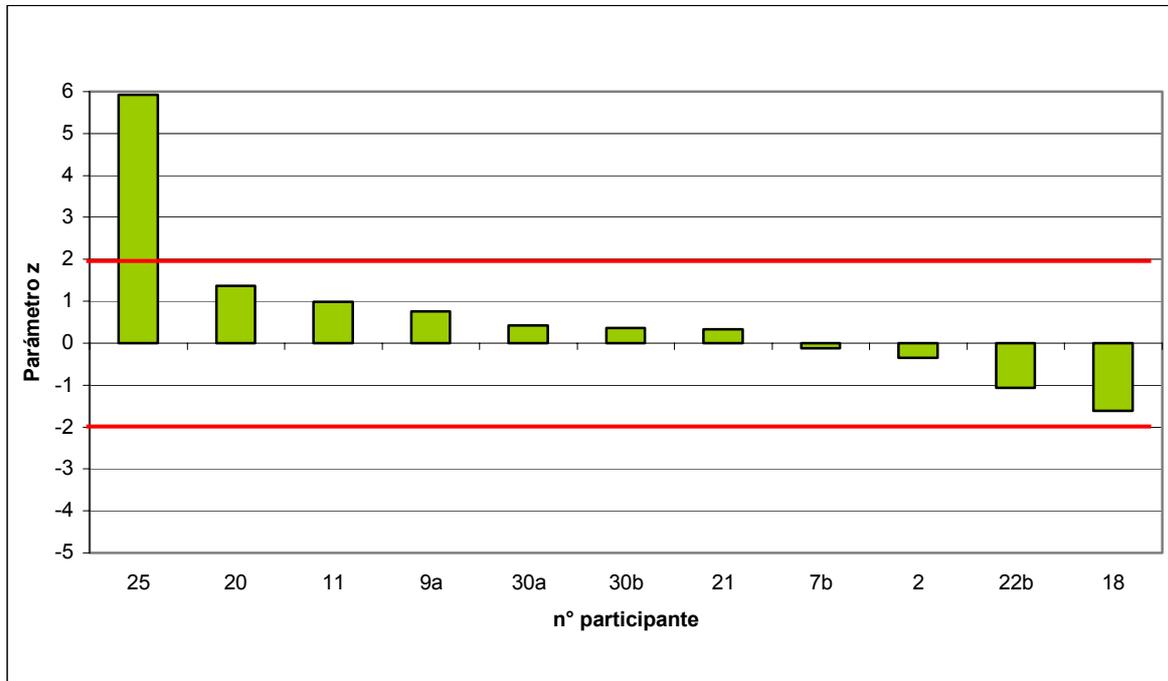


Gráfico 14
Parámetro z - Azúcares reductores

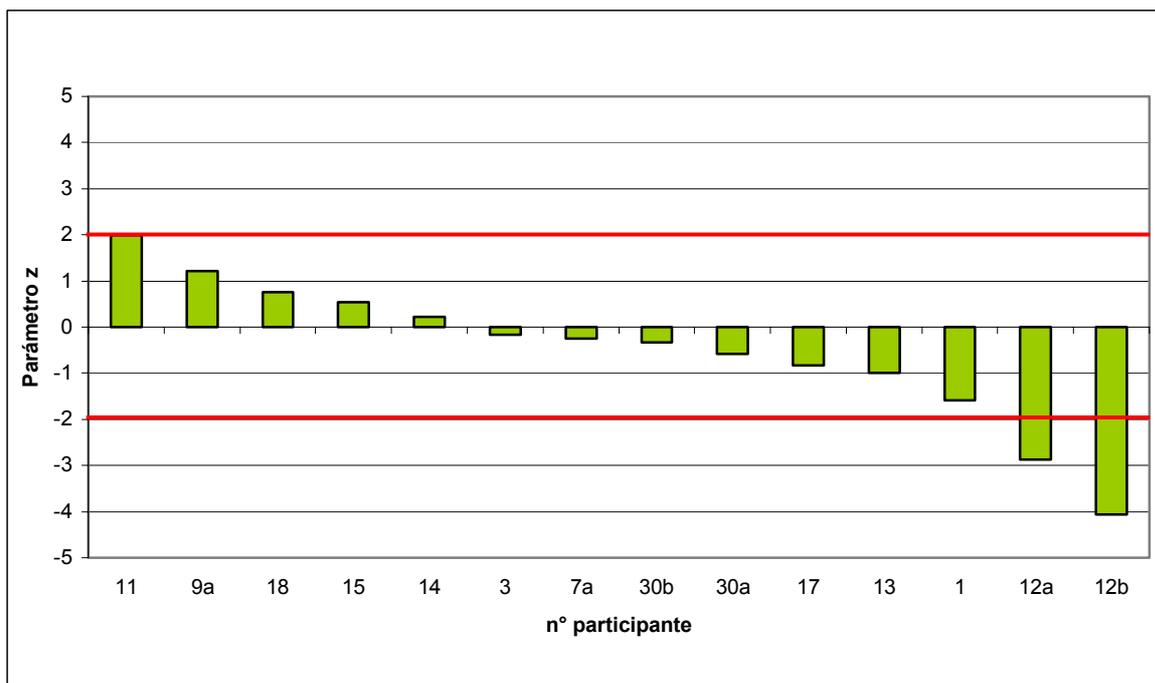




Gráfico 15
Parámetro z - Fructosa por HPLC

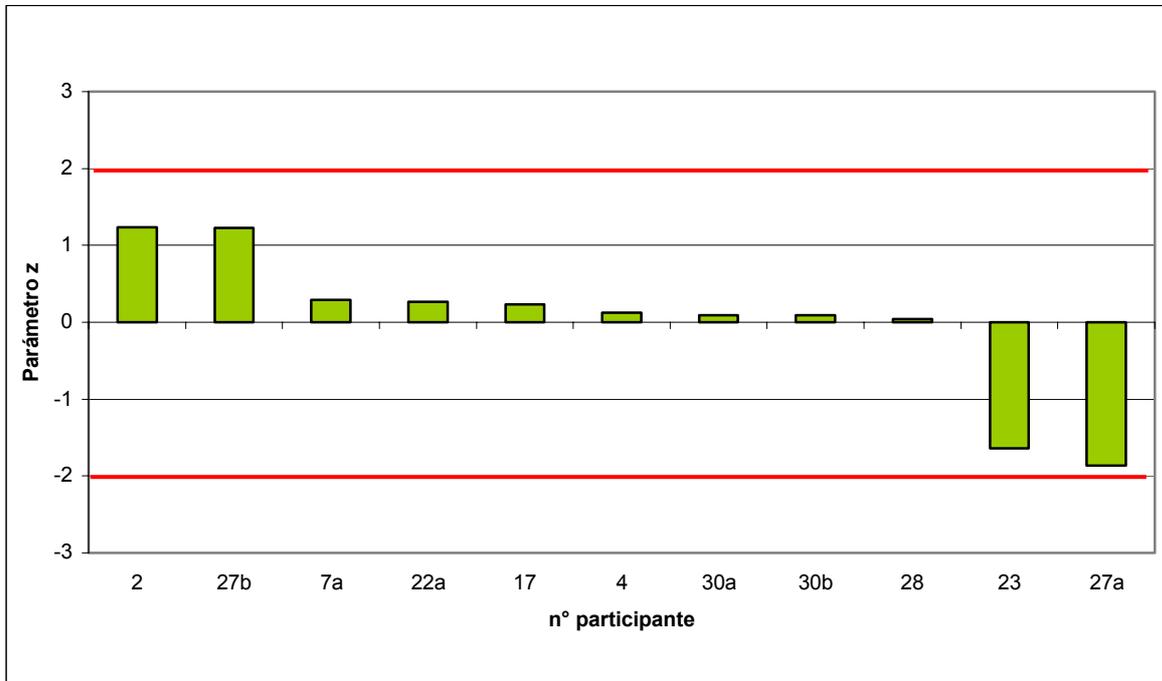


Gráfico 16
Parámetro z - Glucosa por HPLC

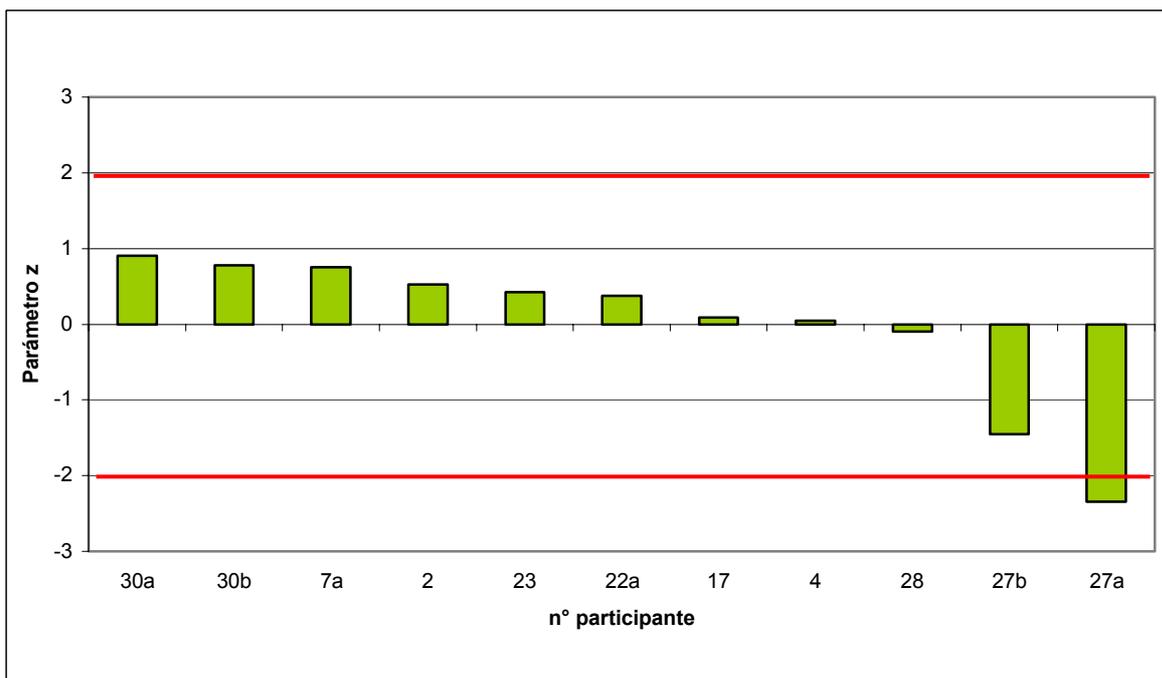




Gráfico 17
Parámetro z - Acidez libre

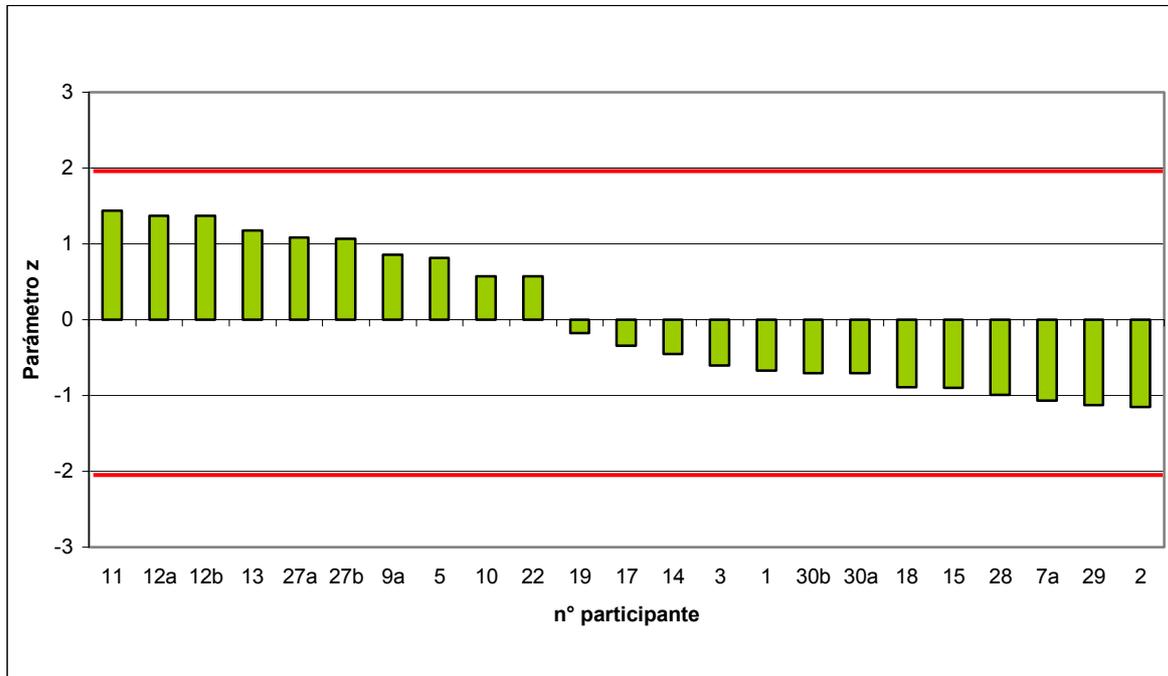


Gráfico 18
Parámetro z - Índice de diastasa

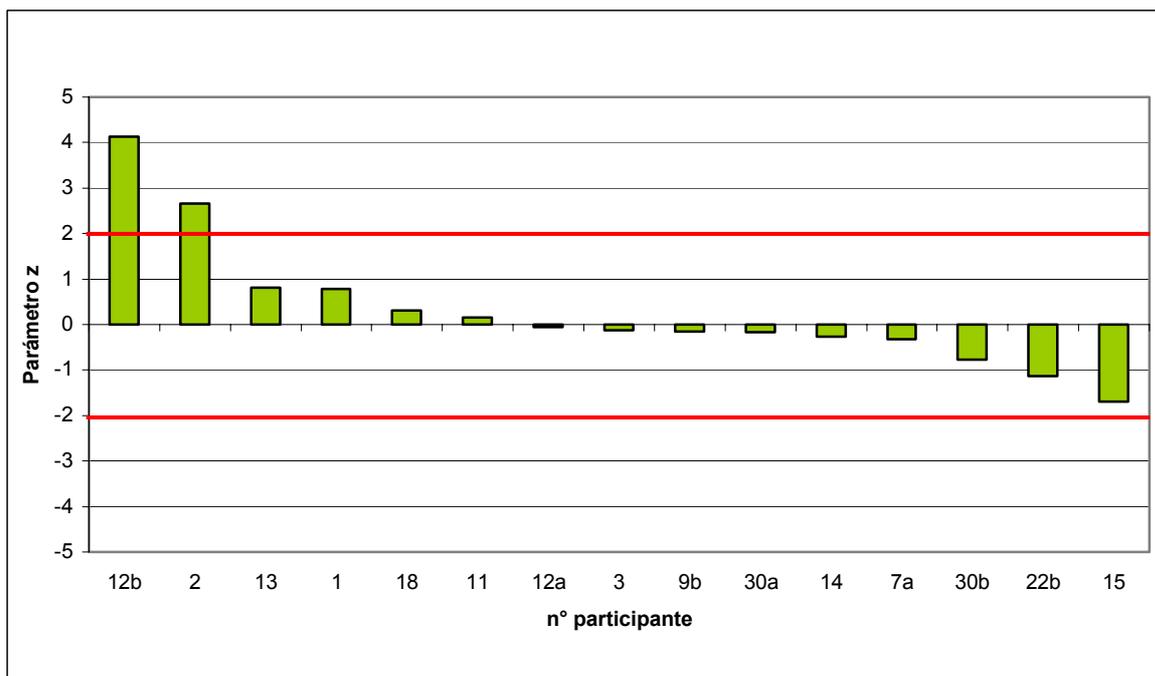
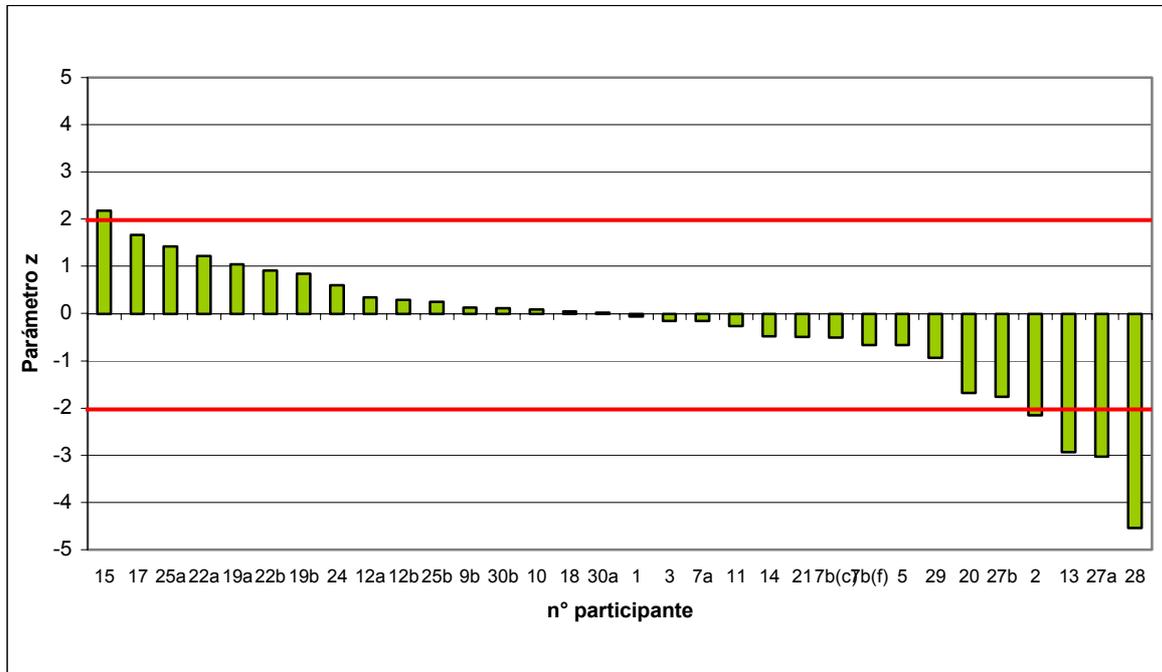




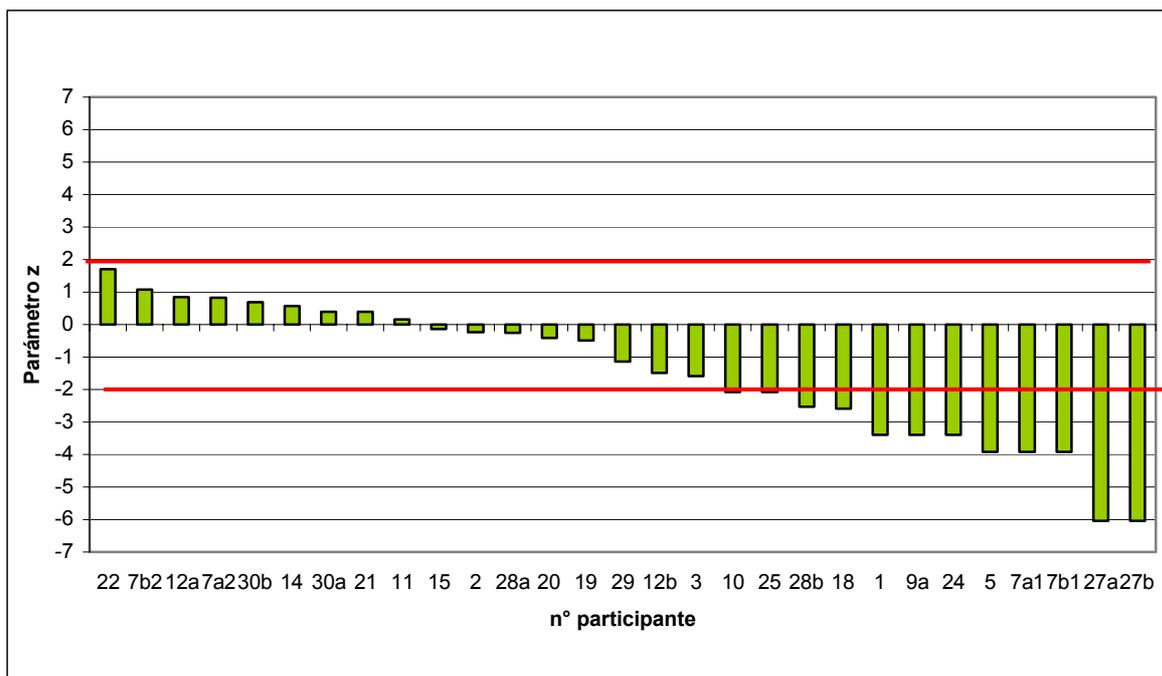
Gráfico 19
Parámetro z - Hidroximetilfurfural



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
4	21,5

Gráfico 20
Parámetro z - Color Pfund





ANEXO 2

Definiciones de repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo

Resultado de un ensayo: Es el valor de una característica obtenido mediante la realización de un método determinado. El método puede especificar que se realicen un cierto número de observaciones y que reporte el promedio como resultado del ensayo. También puede requerir que se apliquen correcciones estándar. Por lo tanto puede suceder que un resultado individual provenga de varios valores observados.

Precisión: Es el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, que se obtuvieron bajo condiciones especificadas.

Repetibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, en idénticos materiales, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo.

Desviación estándar de repetibilidad: Es la desviación estándar de los resultados de un ensayo obtenido en las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Es un parámetro de la dispersión de los resultados de un ensayo en condiciones de repetibilidad.

Valor de repetibilidad r : Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de repetibilidad.

Reproducibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo obtenidos con el mismo método, en idénticos materiales, en diferentes laboratorios, con diferentes operadores y utilizando distintos equipos.

Desviación estándar de la reproducibilidad: Es la desviación estándar de resultados de ensayos obtenidos en condiciones de reproducibilidad. Es un parámetro de la dispersión de la distribución de resultados de un ensayo en condiciones de reproducibilidad.

Valor de reproducibilidad r : Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de reproducibilidad.



Tratamiento de los resultados

Definiciones Generales

n = número de datos

x_i = datos

Valor medio = $\bar{x} =$ media aritmética = $(\sum x_i) / n$

Desviación estándar = $S_d = [\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)]^{1/2}$

% de desviación respecto del valor medio = $[(x_i - \bar{x}) / \bar{x}] 100$

% de desviación respecto del valor de referencia = $[(x_i - \text{val. ref.}) / \text{val. ref.}] 100$

Definición del parámetro z

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuan apartado está ese dato del valor asignado o del valor de la referencia, es decir: $x_i - \text{val. ref.}$ (5).

Muchos esquemas de evaluación de datos utilizan la relación entre esta diferencia y el valor de la desviación estándar para comparar los resultados.

El valor de la desviación estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes basándose en expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de los resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos discordantes o fijarlo en base a métodos robustos para cada combinación de analito, material y ejercicio.

Cuando puede considerarse que un sistema analítico “se comporta bien”, z debiera presentar prácticamente una distribución normal, con un valor medio de cero y una desviación estándar unitaria. En estas condiciones, un valor de $|z| > 3$ sería muy raro de encontrar en tal sistema e indica un resultado no satisfactorio, mientras que la mayoría de los resultados debieran tener valores tales que $|z| < 2$.

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

$|z| \leq 2$ satisfactorio $2 < |z| < 3$ cuestionable $|z| \geq 3$ no satisfactorio

Prueba de Grubbs

Para calcular la estadística del test de Grubbs simple, se calcula el promedio para cada laboratorio (por lo menos de tres datos) y luego la desviación estándar de esos L promedios (designada como la s original). Se calcula la desviación estándar del conjunto de los promedios luego de haber eliminado el promedio más alto (s_a) y lo mismo luego de haber eliminado el promedio más bajo (s_b).

Entonces se calcula la disminución porcentual en la desviación estándar como sigue:

$100 \times [1 - (s_b / s)]$ y $100 \times [1 - (s_a / s)]$



El más alto de estos dos decrecimientos porcentuales se compara con el valor crítico de Grubbs para el número de laboratorios considerado (probabilidad = 2,5 %) y cuando lo excede se rechaza, recomenzando el ciclo.

Prueba de Cochran

Dado un conjunto de desviaciones estándar s_i , todas calculadas a partir del mismo número de replicados de resultados de ensayo, el criterio de Cochran resulta:

$$C = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

Este valor de C se compara con el valor crítico de las correspondientes tablas para un 95% de nivel de confianza.

Se entra en la tabla con el número de observaciones asociadas a cada variancia (triplicado en este caso) y el número de variancias comparadas (número de participantes).

Si C excede el valor crítico tabulado, el dato del laboratorio correspondiente es rechazado y se reinicia el ciclo.



BIBLIOGRAFIA

1. ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
2. ISO 13528 (Draft 2002). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. ISO/IEC Guide 43 (1997). Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
4. ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
5. Protocol for the design, conduct and interpretation of method - performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).
6. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories.
Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 - 2144 (1993).
Pure & Appl. Chem., Vol. 78, 1, 145 - 196 (2006).
7. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem, Second edition (2000).
8. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993.
9. Informes de ejercicios anteriores en la sección de alimentos de:
<http://www.inti.gov.ar/interlaboratorios/descargas.htm>