
INFORME FINAL

ENSAYO INTERLABORATORIO
“Análisis de Miel 2008”

Marzo 2009

LISTA DE PARTICIPANTES

ACA - Asociación de Cooperativas Argentinas

Calle 4 Fracción 4 Lote 3 N.º468
Pilar - Buenos Aires
Argentina

A. L. Wolff

Marcelo T de Alvear 788 2º piso
Buenos Aires
Argentina

APAC- SENASA

Av. Fleming 1653
Martínez- Buenos Aires
Argentina

Cámara Arbitral de Cereales de Bahía Blanca

Saavedra 636 3º piso
Bahía Blanca - Buenos Aires
Argentina

Centro de Investigaciones Apícolas

Tropicales (CINAT), Universidad Nacional
Campus Benjamín Nuñez 500 metros este de
Riteve de Barrail de Heredia, 200 metros norte,
100 m este y 50 m sur
Barrial Heredia - Costa Rica

CIENTEC - DEQUIM - LQA –**Laboratorio de Química de Alimentos**

Rua Washington Luiz 675
Porto Alegre - Brasil

Estancia La Elisa S.A.

Lavalle 310, 7º piso
Buenos Aires
Argentina

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

Mons. Tavella 1450
Concordia - Entre Ríos
Argentina

Facultad de Ciencias Veterinarias, UNCPBA Tandil

Paraje Arroyo Seco S/N, CP.7000
Tandil - Buenos Aires.
Argentina

Fares Taie Instituto de Análisis

Rivadavia 3331
Mar del Plata - Buenos Aires
Argentina

Instituto Adolfo Lutz

Av. Dr Arnaldo 355
Sao Paulo - Brasil

**Instituto Nacional de Tecnología,
Normalización y Metrología**

Av. Artigas 3973
Asunción - Paraguay

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 s/n
Neuquén
Argentina

Laboratorio Biomédico Dr. Rapela.

Ramón Falcón 2534
Buenos Aires
Argentina

Laboratorio de Control de Calidad**Melacrom SC**

Calle 37 N.º215
Mercedes - Buenos Aires
Argentina

Laboratorio de Análisis Industriales

Ruta Nac. N°11 km 479,7
Santa Fe – Argentina

Laboratorio Tecnológico del Uruguay

Av. Italia 6201
Montevideo - Uruguay

Municipalidad de Posadas - Lab. Bromatología

San Martín 1495
Posadas - Misiones
Argentina

Nestlé Brasil Ltda.

Av. Guido Caloi 1935
Sao Pablo - Brasil

NEXCO S.A.

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

SGS Argentina S.A.

Adolfo Alsina 1382
Buenos Aires
Argentina

Universidad Austral de Chile/ Facultad de Ciencias Agrarias/ Laboratorio de Fitoquímica

Facultad de Ciencias Agrarias. Isla Teja s/n
Valdivia - Chile

Universidad del Centro Educativo Latinoamericano

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	7
3.1. Datos enviados	7
3.2. Métodos de ensayo	7
4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	8
5. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS PARTICIPANTES	9
6. COMENTARIOS	10
ANEXO 1	14
Tabla 1. Datos enviados por los participantes	15
Tabla 2. Datos enviados por los participantes	16
Tabla 3. Datos enviados por los participantes	17
Tabla 4. Datos enviados por los participantes - Color	18
Tabla 5. Métodos utilizados por los participantes	19
Tabla 6. Resultados luego del tratamiento estadístico	23
Tabla 7. Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio	26
Tabla 8. Parámetro z	29
Gráficos. Datos enviados por los participantes	31
Gráficos. Parámetro z	36
ANEXO 2	41
BIBLIOGRAFÍA	44

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.

Participaron en la organización de este ejercicio profesionales de INTI pertenecientes a los siguientes sectores:

- Jugos, Miel y Productos Azucarados del Centro INTI Cereales y Oleaginosas
- Departamento de Metrología Científica e Industrial

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1. Preparación de las muestras

La miel homogeneizada y decantada se fraccionó en frascos de aproximadamente 300 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 a etiquetar las muestras 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° 1105/08, 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 en los parámetros mencionados anteriormente. 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 1-4

Algunos participantes solicitaron el envío de una muestra adicional para realizar una misma determinación por varios métodos.

En los casos en que los participantes informaron más de un resultado para una misma determinación, se consideró que el participante había obtenido resultados satisfactorios sólo cuando el z para ambos resultados fuera menor o igual que 2.

El participante n°4 informó haber recibido la muestra n° 48 cuando en realidad le fuera enviada la muestra n°49. En las tablas se consignó el n° tal como fue informado por el participante y entre paréntesis el número de muestra enviado "48(49)".

El participante n°4 informó dos resultados de Humedad Refractométrica (Tabla 1 - *) pertenecientes a la muestra N°66, diferenciándose en el método utilizado

El participante n° 9 informó conductividad eléctrica en lugar de cenizas conductimétricas, siendo los datos: Dato 1= 4,5 μ S / Dato 2 = 5,0 μ S / Dato 3 = 5,0 μ S (Tabla 1 - **).

El participante n°9 informó pH en lugar de Prolina. Los datos del análisis son: Dato 1 = 3,33 / Dato 2 = 3,34 / Dato 3 = 3,39 (Tabla 3 - ***).

Los participantes n° 4b1 y 6 informan las cenizas conductimétricas en μ S/cm (Tabla 1).

Los resultados correspondientes al análisis de acidez libre del participante n° 14 fueron ilegibles en la planilla enviada por fax (Tabla 3). Se solicitó el envío de la planilla original, la que no ha sido recibida al momento de la emisión de este informe.

Los datos del participante n° 21 correspondientes al índice de diastasa están expresados en unidad de diastasa y pertenecen a un método semicuantitativo (Tabla 3).

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 5.

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 6.

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)	16,6	0,6	3,3 %
Cenizas (g/100g)	0,130	0,018	14,1 %
Cenizas conductimétricas (mS/cm)	0,346	0,030	8,5 %
Azúcares reductores (g/100g)	76,3	3,8	5,0 %
Fructosa por HPLC (g/100g)	41,3	2,3	5,7 %
Glucosa por HPLC (g/100g)	34,3	1,9	5,7 %
Acidez libre (meq/kg)	20,7	4,0	19,3 %
Índice de diastasa	17,8	4,4	24,4 %
HMF (mg/kg)	5,0	1,2	23,2 %
Color Pfund (mm Pfund)	59,1	9,3	15,7 %

En la Tabla 7 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, 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.

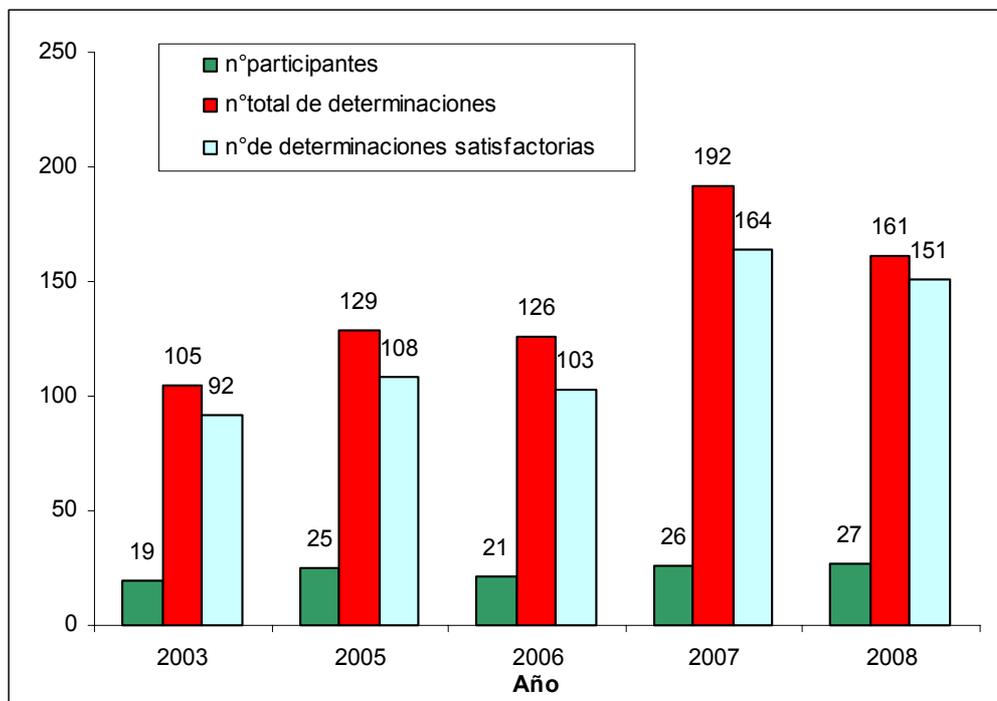
Los valores del parámetro z así obtenidos pueden verse en los gráficos 11 al 20 y en la Tabla 8.

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 2008	$Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$Z \geq 3$
Humedad Refractométrica	23	2	-
Cenizas	16	-	1
Cenizas conductimétricas	12	-	2
Azúcares reductores	14	-	-
Fructosa por HPLC	7	-	-
Glucosa por HPLC	7	-	-
Acidez libre	18	1	1
Índice de diastasa	14	-	-
HMF	19	2	1
Color Pfund	21	-	-

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 n° 4b1, 7, 10 y 19 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

Si bien el parámetro z obtenido por el participante n° 25 es menor a 2, la diferencia máxima entre los resultados obtenidos por el participante 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

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° 21 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 0,98 mg/kg por lo que se considera que los resultados informados por los participantes n° 7, 16, 19 y 26 no son satisfactorios debido a la gran dispersión de sus resultados, por lo que deberían revisar su metodología.

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.

A diferencia de lo ocurrido en el ejercicio anterior, en esta oportunidad no se observó una clara diferencia poblacional en función de la metodología utilizada, por lo que el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio se calcularon utilizando todos los datos informados independientemente del método utilizado (exceptuando a los participantes n°6, 20 y 21 que informan rangos).

El valor medio interlaboratorio obtenido corresponde a un color ámbar claro por lo que los resultados de los participantes n°20 y 21 no son satisfactorios ya que informarían un color blanco y ámbar extra claro, respectivamente.

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.

Ejercicio interlaboratorio "Análisis de miel"					
Parámetro	2003	2005	2006	2007	2008
	Desviación estándar relativa porcentual (%s)				
Humedad	1,7 %	2,1 %	3,7 %	2,2 %	3,3 %
Cenizas	22,6 %	20,5 %	19,1 %	24,0 %	14,1 %
Cenizas conductimétricas	---	11,0 %	9,6 %	7,5 %	8,5 %
Azúcares reductores	4,0 %	4,6 %	2,8 %	5,7 %	5,0 %
Fructosa por HPLC	---	---	---	5,0 %	5,7 %
Glucosa por HPLC	---	---	---	10,8 %	5,7 %
Acidez libre	17,1 %	13,6 %	16,3 %	22,1 %	19,3 %
Índice de Diastasa	9,0 %	13,1 %	10,1 %	15,0 %	24,4 %
Hidroximetilfurfural	18,3%	19,3 %	20,9 %	20,2 %	23,2 %
Color Pfund	---	10,1 %	9,3 %	6,0 %	15,7 %

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	34	16,6	16,8	16,7	0,15	0,13	0,15	ni	ni	ni	74	73	73	ni	ni	ni
2	51	16,2	16,2	16,2	0,135	0,138	0,136	0,373	0,375	0,374	73,71	72,90	73,71	2,4	2,4	2,4
3	43	16,3	16,3	16,4	0,154	0,166	0,150	0,299	0,299	0,298	72,57	71,64	70,97	4,15	4,05	4,06
4a	48 (49)	ni	ni	ni	0,100	0,129	0,089	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
4b1	66*	17,8	17,5	17,5	ni	ni	ni	359	350	355	80,0	79,9	80,0	0,97	0,97	0,97
4b2	66*	16,5	16,4	16,4	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
5	35	16,4	16,4	16,3	0,10	0,10	0,10	ni	ni	ni	74,5	75,1	73,7	1,7	1,6	1,6
6	37	16,52	16,53	16,51	ni	ni	ni	340,7	339,7	339,7	81,79	82,14	83,02	3,32	3,00	2,02
7	22	16,8	16,8	17,1	ni	ni	ni	0,37	0,36	0,36	ni	ni	ni	ni	ni	ni
8	36	16,5	16,5	16,5	0,126	0,111	0,118	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
9	27	16,6	16,6	16,6	ni	ni	ni	**	**	**	ni	ni	ni	ni	ni	ni
10	30	15,8	16,2	15,8	2,5x10 ⁻³	3x10 ⁻⁴	6x10 ⁻⁴	0,449	0,445	ni	79,11	75,75	77,16	ni	ni	ni
11	39	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
12	40	16,8	16,7	16,9	0,13	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
13	24	16,4	16,3	16,2	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
14	23	17,0	17,0	17,0	0,141	0,150	0,145	0,292	0,287	0,279	76,1	76,9	77,7	1,1	2,3	0,6
15	42	16,3	16,3	16,3	0,1228	0,1246	0,1279	0,382	0,381	0,380	77,58	76,94	77,35	3,20	3,82	3,34
16	25	16	16	16	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
17	26	16,8	16,8	16,8	ni	ni	ni	0,34	0,34	0,34	ni	ni	ni	ni	ni	ni
18	32	17,0	17,0	17,0	0,103	0,107	0,110	0,352	0,354	0,354	ni	ni	ni	ni	ni	ni
19	48	17,4	17,4	17,0	0,15	0,14	0,14	0,343	0,344	0,346	79,55	78,86	79,16	ni	ni	ni
20	41	16,70	16,70	16,68	0,125	0,118	0,115	0,354	0,357	0,380	81,3	81,6	81,9	0,56	0,32	0,40
21	45	16,2	16,2	16,2	0,16	0,15	0,16	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
22	53	15,20	15,40	15,40	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
23	54	16,5	16,5	16,6	0,126	0,116	0,120	0,368	0,366	0,364	75,17	73,93	75,32	2,08	2,01	2,08
24	44	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
25	46	17,2	17,4	17,4	0,11	0,11	0,11	0,21	0,22	0,23	83,99	81,03	77,66	8,65	8,77	8,49
26	20	18,0	18,0	18,0	0,125	0,129	0,134	ni	ni	ni	70,8	71,0	71,2	n/d	n/d	n/d
27	29	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni

ni: no informa

TABLA 2



Datos enviados por los participantes

Part. n°	Muestra n°	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	34	<0,01	<0,01	<0,01	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
2	51	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
3	43	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
4a	48 (49)	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
4b	66	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
5	35	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
6	37	ni	ni	ni	39,80	39,47	39,44	33,72	33,65	33,61	<0,1	<0,1	<0,1
7	22	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
8	36	ni	ni	ni	39,8	39,8	38,9	33,6	33,5	32,6	0,3	0,1	0,4
9	27	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
10	30	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
11	39	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
12	40	ni	ni	ni	41,00	40,46	ni	35,7	34,3	ni	1,045	ni	ni
13	24	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
14	23	ni	ni	ni	44,62	44,85	44,26	35,23	35,85	35,88	1,35	1,35	1,34
15	42	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
16	25	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
17	26	ni	ni	ni	40,02	39,75	40,20	32,79	32,05	33,16	0,3	0,3	0,3
18	32	0,039	0,039	0,038	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
19	48	0,0010	0,0015	0,0013	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
20	41	0,006	0,004	0,011	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
21	45	0,002	0,002	0,002	42,3	46,2	44,2	37,8	38,7	36,5	no detectado	no detectado	no detectado
22	53	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
23	54	0,008	0,008	0,013	41	39	40	34	31	33	ni	ni	ni
24	44	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
25	46	0,00	0,00	0,00	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
26	20	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
27	29	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni

ni: no informa

TABLA 3
Datos enviados por los participantes

Part. n°	Muestra n°	Acidez libre (meq/kg)			Indice de Diastasa			Hidroximetilfurfural (HMF) (mg/kg)			Prolina (mg/kg)		
		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	34	23,8	23,7	23,8	ni	ni	ni	4,6	4,3	4,5	ni	ni	ni
2	51	27,12	26,61	26,06	9,1	10,7	10,3	menor a 5	menor a 5	menor a 5	ni	ni	ni
3	43	25,49	25,83	25,48	16,25	15,75	15,5	2,67	2,36	2,39	ni	ni	ni
4a	48 (49)	20,2	20,8	20,3	21,3	21,3	21,8	4,2	3,8	3,8	ni	ni	ni
4b	66	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
5	35	19,5	19,0	19,0	17,1	18,5	16,7	5,3	4,90	5,1	ni	ni	ni
6	37	19,1	19,1	19,1	18,6	19,0	18,7	6,0	5,5	5,7	611,8	617,2	609,9
7	22	ni	ni	ni	ni	ni	ni	6,1	4,9	5,9	ni	ni	ni
8	36	20,1	18,6	19,3	18,7	18,4	18,7	4,4	5,2	4,8	504	512	556
9	27	13,2	13,1	13,2	ni	ni	ni	4,80	4,80	4,99	***	***	***
10	30	28,14	28,14	27,13	ni	ni	ni	6,28	6,50	6,41	ni	ni	ni
11	39	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
12	40	25,0	23,4	ni	ni	ni	ni	5,0	5,7	5,6	ni	ni	ni
13	24	ni	ni	ni	ni	ni	ni	8,1	7,8	7,6	ni	ni	ni
14	23	ni	ni	ni	21,83	22,29	22,53	5,9	6,0	6,0	ni	ni	ni
15	42	20,61	20,19	19,90	17,8	16,7	17,4	3,62	4,37	3,99	ni	ni	ni
16	25	24	25	26	ni	ni	ni	4,33	4,06	5,10	ni	ni	ni
17	26	18,0	18,0	18,0	16	15	16	3,4	3,4	3,5	ni	ni	ni
18	32	18,1	18,2	18,1	26,7	26,6	26,8	5,88	5,88	5,83	ni	ni	ni
19	48	17,23	17,07	17,49	15	17	16	4,65	3,37	3,96	ni	ni	ni
20	41	3,05	3,09	2,98	11,9	11,1	11,7	0,39	0,46	0,63	ni	ni	ni
21	45	24,18	24,27	24,21	128	128	128	5,13	4,80	4,96	ni	ni	ni
22	53	18,5	19	19	ni	ni	ni	6,29	6,58	5,93	ni	ni	ni
23	54	19,00	18,50	19,00	20,04	18,31	20,96	4,34	4,19	4,49	304,96	307,80	368,09
24	44	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
25	46	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
26	20	27,9	29,9	31,9	22	20	18	5,20	5,80	6,40	ni	ni	ni
27	29	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni

ni: no informa



Tabla 4
Datos enviados por los participantes - Color

Part. n°	Muestra n°	Color Pfund (mm Pfund)			Metodología
		Dato 1	Dato 2	Dato 3	
1	34	ni	ni	ni	
2	51	71,73	71,73	71,73	Espectro fotométrico. Método de Bizodni-CEDIA
3	43	58	58	58	Colorímetro digital Hanna C221
4a1	48 (49)	51	51	51	Colorímetro digital Hanna C221
4a2	48 (49)	66	69	66	Espectrofotometría Técnica de Bianchi
4b	66	ni	ni	ni	
5	35	53,8	56,7	57,9	Norma IRAM 15941-2 1997
6	37	49-83	49-83	49-83	Colorímetro Lovibond 2000
7	22	61,0	60	61,0	Pfund-(colorim. Hana) IRAM 15941-2/97
8	36	ni	ni	ni	
9a	27	62,3	62,3	63,7	IRAM 15941-2:2007
9b	27	60	60	60	Color Lovibond Comparador 2000+. IRAM 15941-1:2007
9c	27	56	56	56	Color Hanna. IRAM 15941
9d	27	50	50	50	Color Lovibond Honey Colorfod 440110
10	30	66,05	64,98	65,35	Método de Pfund (IRAM 15941-2)
11	39	ni	ni	ni	
12	40	53	54	55	Colorímetro digital Hanna C221
13	24	60	60	60	Comparador LOVIBOND
14	23	67,8	67,8	67,8	IRAM 15941-2 (1997)
15	42	75	75	75	Método Colorimétrico (Comparador Lovibond) AOAC 985,25 - IRAM 15941-1:1994
16	25	60	58	61	Método interno Colorímetro Hanna
17	26	56	56	56	Colorímetro Hanna
18	32	45	45	45	Norma IRAM 15941-2
19	48	74	74	76	Escala Pfund
20	41	18-34	18-34	18-34	Comparación con escala de color de miel, certificada
21	45	40-45	40-45	40-45	Norma IRAM 15941-2 Mayo 1997
22	53	68,4	68,9	68,9	Colorímetro Pfund Norma IRAM N° 15941-2
23	54	70,7	70,6	69,9	IRAM 15941/2
24	44	ni	ni	ni	
25	46	ni	ni	ni	
26	20	ni	ni	ni	
27	29	ni	ni	ni	

ni: no informa

TABLA 5
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Humedad Refractométrica	Cenizas	Cenizas conductimétricas
1	AOAC 969.38.13 18 ed, 2ª rev, 2007	AOACC 920.181.17 18 ed, 2ª rev, 2007	---
2	AOAC 969.38 – B (2005)	CAA Reglamento técnico MERCOSUR	IRAM 15945 (1997)
3	IRAM 15931: 1994	IRAM 15932: 1994	IRAM 15945: 1997
4a	---	IRAM 15932. Miel. Determinación de cenizas.	---
4b1	Refractómetro manual a 20°C	---	IRAM 15945: 1997
4b2	Refractómetro digital Atago a 20°C	---	---
5	AOAC 969.38 (2000)	CAC Vol III, Supl 2, 1990	---
6	Método de laboratorio refractómetro ABBE a 20° C	---	Norma IRAM 15945
7	Ref de mano IRAM 15931/94	---	Conduct IRAM 15945/94
8	Harmonised methods of the International Honey Commission		---
9	IRAM 15931:2007	---	IRAM 15945: 1997
10	Método refractométrico de Chataway (Codex '99)	AOAC 44.4.05 16ª Ed.	IRAM 15945(10753:1994)
11	---	---	---
12	Norma 15931 (modificada para refractómetro manual)	15932	---
13	Refractométrico	---	---
14	AOAC 969.38b (1995)	IRAM 15932 (1994)	IRAM 15945 (1997)
15	Método refractométrico AOAC 969.38, 1990 – CAA 15.4 – IRAM 15931, 1994	Método gravimétrico CAA 15.6 – CAC 7.5	Técnica Louveaux 1973
16	AOAC 969.38	---	---
17	IRAM 15941-1994 Int. commission Honey 2002	---	Int. Commission Honey 2002
18	Método refractométrico Codex Alimentarius 1999	Método del Codex Alimentarius 1995	Norma IRAM Nº 15945 (DIN 10753:1994)
19	AOAC 969.38	AOAC 920.181	IRAM 15945: 2007
20	---	Determination of ash content. Harmonised methods of the European Honey Commission. 1997	---
21	Norma IRAM 15931. Mayo 1994	Norma IRAM 15932 Mayo 1994	---
22	Refractometría (AOAC 15ª ed 1990)	---	---
23	IRAM 15931	IRAM 15932	Conductímetro
24	---	---	---
25	AOAC 969.38B-17 edición Año 2000	AOAC 920.181 modificado sin IR 17 edición año 2000	ICUMSA-15 Edición- Año 1970
26	C.A.A. metodología oficial		---
27	---	---	---



TABLA 5 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Azúcares reductores	Sacarosa aparente	Sólidos insolubles
1	AOAC 920.182 prep e 17017 C 970.58 determinación 18 ed, 2ª rev, 2007	---	Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, IV Ed. Brasília, Aureisa, 2005
2	IRAM 15934 (1995)	IRAM 15934 (1995)	---
3	IRAM 15934: 1995	IRAM 15934: 1995	---
4a	---	---	---
4b1	Codex Alimentarius CAC/VOL III 1ªed-Supl 2- Sección 7.1- (1990)	Codex Alimentarius CAC/VOL III 1ªed-Supl 2- Sección 7.1- (1990)	---
4b2	---	---	---
5	CAC Vol III, Supl 2, 1990	CAC Vol III, Supl 2, 1990	---
6	CAC Vol III, 1era edición. Suplemento 2 con modificaciones	CAC Vol III, 1era edición. Suplemento 2 con modificaciones	---
7	---	---	---
8	---	---	---
9	---	---	---
10	AOAC 44.1.15 16ª ed	---	CAA
11	---	---	---
12	AOAC 962.19 (1995)	---	---
13	---	---	---
14	IRAM 15934 (1995)	IRAM 15934 (1995)	---
15	Titulación: Método Felhing – Causse y Bonnans IRAM 15934:1995 – CAA 15.2	Titulación: Método Felhing – Causse y Bonnans IRAM 15934:1995 – CAA 15.2	---
16	---	---	---
17	---	---	---
18	---	---	Norma IRAM N° 15938:1994
19	AOAC 920.183	---	C.A.A
20	Método propio en evaluación basado en la reducción del ferricianuro de potasio		---
21	---	---	Norma IRAM 15936 Agosto 1994
22	---	---	---
23	Método Fehling	Método Fehling	IRAM 15936
24	---	---	---
25	Método Fehling-Causse-Bonnans		Método propio
26	IRAM 15934:1995		---
27	---	---	---



TABLA 5 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Fructosa por HPLC	Glucosa por HPLC	Sacarosa por HPLC
1	---	---	---
2	---	---	---
3	---	---	---
4a	---	---	---
4b1	---	---	---
4b2	---	---	---
5	---	---	---
6	Columna: kromasil KR100-5 NH ₂ x 4.5 mm. Precolumna: Phenomenex NH ₂ , 4 mmL x 3,0 mmID. Fase móvil: Acetonitrilo:agua: 80:20. Flujo: 1ml/min. Detector: índice de refracción a 30°C		
7	---	---	---
8	Harmonised methods of the International Honey Commission		
9	---	---	---
10	---	---	---
11	---	---	---
12	15946		
13	---	---	---
14	AOAC 977.20 (1995)		
15	---	---	---
16	---	---	---
17	IRAM 15946-1997 Int Commission of honey 2002		
18	---	---	---
19	---	---	---
20	---	---	---
21	HPLC interc aniónico Detector electroquímico		
22	---	---	---
23	Electroforesis capilar		
24	---	---	---
25	---	---	---
26	---	---	---
27	---	---	---



TABLA 5 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Acidez libre	Indice de Diastasa	Hidroximetilfurfural (HMF)
1	AOAC 962.19 18 ed 2ª rev, 2007	---	AOAC 980.23 18 ed, 2ª rev, 2007
2	AOAC 962.19 (1995) Proc. Interno PE 320-R00	AOAC 958.09 (1995)	AOAC 980.23 (2005) Proc. Interno PE 070-R05
3	IRAM 15933: 1994	IRAM 15939: 1995	980.23 AOAC International 17 th Current through ed 2,2003
4a	AOAC 962.19(1995)	AOAC 958.09(1995)	AOAC 980.23 (1995)
4b1	---	---	---
4b2	---	---	---
5	AOAC 962.19 (2000)	CAC Vol III, Supl 2, 1990	AOAC 980.23 (2000)
6	Norma IRAM 15933:2007	Norma IRAM 15939:2007	Norma IRAM 15937:2007
7	---	---	Espectrof. IRAM 15937(1/95)
8	Harmonised methods of the International Honey Commission. Determination of pH and free acidity by titration to pH 8.3	Harmonised methods of the International Honey Commission. Determination of diástase after Shade	Harmonised methods of the International Honey Commission. Determination of HMF after White
9	IRAM 15933:2007	---	IRAM 15937-1:1995
10	C.A.A.	---	Método espectrofotométrico (AOAC 44.4.15 16ed)
11	---	---	---
12	15933	---	Norma IRAM 15937-1
13	---	---	Método de White IRAM 15937/2:1995
14	---	AOAC 958.09 (1995)	AOAC 980.23 (1995)
15	Titulación CAC 7.6 – CAA 15.7 IRAM 15933:1994	Espectrofotometría	Espectrofotometría:Método de White AOAC980.23 –CAA 15.9B
16	IRAM 15933	---	Norma IRAM 15937-2
17	Int Commission Honey 2002	Phaedeson Method Int Commission Honey 2002	HPLC Method Int Commission Honey 2002
18	Titulación potenciométrica. Norma IRAM N° 15933:1994	Método de Schade Codex Alimentarius 1999	Método espectrofotométrico de White. Norma IRAM N°15937-2:1995
19	AOAC 962.19	AOAC 958.09	AOAC 980.23
20	---	---	---
21	Norma IRAM 15933 mayo 1994	Met Bianchi CEDIA.	Norma IRAM 15937-2 Año 1994
22	AOAC 15ªed 1990 962.19	---	AOAC 980.23 15 th Ed 1990 980.23
23	IRAM 15933	Método de Shade (modificado)	IRAM 15937/2
24	---	---	---
25	---	---	---
26	AOAC 16ª ed 1995	C.A.A. metodología oficial	
27	---	---	---



Tabla 6
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	16,6	16,8	16,7		0,15	0,13	0,15		ni	ni	ni		74	73	73	
2	16,2	16,2	16,2		0,135	0,138	0,136		0,373	0,375	0,374		73,71	72,90	73,71	
3	16,3	16,3	16,4		0,154	0,166	0,150		0,299	0,299	0,298		72,57	71,64	70,97	
4a	ni	ni	ni		0,100	0,129	0,089	C	ni	ni	ni		ni	ni	ni	
4b	17,8	17,5	17,5		ni	ni	ni		0,359	0,350	0,355		80,0	79,9	80,0	
4b2	16,5	16,4	16,4		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
5	16,4	16,4	16,3		0,10	0,10	0,10		ni	ni	ni		74,5	75,1	73,7	
6	16,52	16,53	16,51		ni	ni	ni		0,3407	0,3397	0,3397		81,79	82,14	83,02	
7	16,8	16,8	17,1		ni	ni	ni		0,37	0,36	0,36		ni	ni	ni	
8	16,5	16,5	16,5		0,126	0,111	0,118		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
9	16,6	16,6	16,6		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
10	15,8	16,2	15,8		2,5x10 ⁻³	3x10 ⁻⁴	6x10 ⁻⁴	G	0,449	0,445	ni	<3	79,11	75,75	77,16	C
11	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
12	16,8	16,7	16,9		0,13	ni	ni	<3	ni	ni	ni		ni	ni	ni	
13	16,4	16,3	16,2		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
14	17,0	17,0	17,0		0,141	0,150	0,145		0,292	0,287	0,279		76,1	76,9	77,7	
15	16,3	16,3	16,3		0,1228	0,1246	0,1279		0,382	0,381	0,380		77,58	76,94	77,35	
16	16	16	16		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
17	16,8	16,8	16,8		ni	ni	ni		0,34	0,34	0,34		ni	ni	ni	
18	17,0	17,0	17,0		0,103	0,107	0,110		0,352	0,354	0,354		ni	ni	ni	
19	17,4	17,4	17,0		0,15	0,14	0,14		0,343	0,344	0,346		79,55	78,86	79,16	
20	16,70	16,70	16,68		0,125	0,118	0,115		0,354	0,357	0,380	C	81,3	81,6	81,9	
21	16,2	16,2	16,2		0,16	0,15	0,16		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
22	15,20	15,40	15,40		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
23	16,5	16,5	16,6		0,126	0,116	0,120		0,368	0,366	0,364		75,17	73,93	75,32	
24	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
25	17,2	17,4	17,4		0,11	0,11	0,11		0,21	0,22	0,23	C	83,99	81,03	77,66	C
26	18,0	18,0	18,0		0,125	0,129	0,134		ni	ni	ni		70,8	71,0	71,2	
27	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	

ni: no informa

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

<3: informa menos de tres resultados



Tabla 6 (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	ni	ni	ni		ni	ni	ni		23,8	23,7	23,8	
2	ni	ni	ni		ni	ni	ni		27,12	26,61	26,06	
3	ni	ni	ni		ni	ni	ni		25,49	25,83	25,48	
4a	ni	ni	ni		ni	ni	ni		20,2	20,8	20,3	
4b	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
5	ni	ni	ni		ni	ni	ni		19,5	19,0	19,0	
6	39,80	39,47	39,44		33,72	33,65	33,61		19,1	19,1	19,1	
7	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
8	39,8	39,8	38,9		33,6	33,5	32,6		20,1	18,6	19,3	C
9	ni	ni	ni		ni	ni	ni		13,2	13,1	13,2	
10	ni	ni	ni		ni	ni	ni		28,14	28,14	27,13	
11	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
12	41,00	40,46	ni	<3	35,7	34,3	ni	<3	25,0	23,4	ni	<3
13	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
14	44,62	44,85	44,26		35,23	35,85	35,88		ni	ni	ni	
15	ni	ni	ni		ni	ni	ni		20,61	20,19	19,90	
16	ni	ni	ni		ni	ni	ni		24	25	26	C
17	40,02	39,75	40,20		32,79	32,05	33,16		18,0	18,0	18,0	
18	ni	ni	ni		ni	ni	ni		18,1	18,2	18,1	
19	ni	ni	ni		ni	ni	ni		17,23	17,07	17,49	
20	ni	ni	ni		ni	ni	ni		3,05	3,09	2,98	G
21	42,3	46,2	44,2		37,8	38,7	36,5		24,18	24,27	24,21	
22	ni	ni	ni		ni	ni	ni		18,5	19	19	
23	41	39	40		34	31	33		19,00	18,50	19,00	
24	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
25	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
26	ni	ni	ni		ni	ni	ni		27,9	29,9	31,9	C
27	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	

ni: no informa

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

<3: informa menos de tres resultados



Tabla 6 (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	ni	ni	ni		4,6	4,3	4,5		ni	ni	ni	
2	9,1	10,7	10,3		menor a 5	menor a 5	menor a 5		71,73	71,73	71,73	
3	16,25	15,75	15,5		2,67	2,36	2,39		58	58	58	
4a1	21,3	21,3	21,8		4,2	3,8	3,8		51	51	51	
4a2	ni	ni	ni		ni	ni	ni		66	69	66	C
4b	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
5	17,1	18,5	16,7		5,3	4,90	5,1		53,8	56,7	57,9	C
6	18,6	19,0	18,7		6,0	5,5	5,7		49-83	49-83	49-83	
7	ni	ni	ni		6,1	4,9	5,9		61,0	60	61,0	C
8	18,7	18,4	18,7		4,4	5,2	4,8		ni	ni	ni	
9a	ni	ni	ni		4,80	4,80	4,99		62,3	62,3	63,7	C
9b	ni	ni	ni		ni	ni	ni		60	60	60	
9c	ni	ni	ni		ni	ni	ni		56	56	56	
9d	ni	ni	ni		ni	ni	ni		50	50	50	
10	ni	ni	ni		6,28	6,50	6,41		66,05	64,98	65,35	C
11	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
12	ni	ni	ni		5,0	5,7	5,6		53	54	55	C
13	ni	ni	ni		8,1	7,8	7,6		60	60	60	
14	21,83	22,29	22,53		5,9	6,0	6,0		67,8	67,8	67,8	
15	17,8	16,7	17,4		3,62	4,37	3,99		75	75	75	
16	ni	ni	ni		4,33	4,06	5,10		60	58	61	C
17	16	15	16		3,4	3,4	3,5		56	56	56	
18	26,7	26,6	26,8		5,88	5,88	5,83		45	45	45	
19	15	17	16		4,65	3,37	3,96		74	74	76	C
20	11,9	11,1	11,7		0,39	0,46	0,63	I	18-34	18-34	18-34	
21	128	128	128	I	5,13	4,80	4,96		40-45	40-45	40-45	
22	ni	ni	ni		6,29	6,58	5,93		68,4	68,9	68,9	C
23	20,04	18,31	20,96		4,34	4,19	4,49		70,7	70,6	69,9	C
24	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
25	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
26	22	20	18	C	5,20	5,80	6,40		ni	ni	ni	
27	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	

ni: no informa

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

<3: informa menos de tres resultados



Tabla 7
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	16,7	0,6	0,14	10,3	-	-	73,33	-3,9
2	16,2	-2,4	0,14	4,9	0,37	8,1	73,44	-3,7
3	16,33	-1,6	0,16	20,5	0,30	-13,7	71,73	-6,0
4a	-	-	0,11	-18,5	-	-	-	-
4b1	17,6	6,0	-	-	0,35	2,5	79,97	4,8
4b2	16,43	-1,0	-	-	-	-	-	-
5	16,37	-1,4	0,1	-23,1	-	-	74,43	-2,4
6	16,52	-0,5	-	-	0,34	-1,7	82,32	7,9
7	16,9	1,8	-	-	0,36	5,0	-	-
8	16,5	-0,6	0,12	-9,0	-	-	-	-
9	16,6	0,0	-	-	-	-	-	-
10	15,93	-4,0	-	-	0,45	29,3	77,34	1,4
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12	16,8	1,2	0,13	-0,03	-	-	-	-
13	16,3	-1,8	-	-	-	-	-	-
14	17	2,4	0,15	11,8	0,29	-17,3	76,9	0,8
15	16,3	-1,8	0,13	-3,8	0,38	10,1	77,29	1,3
16	16	-3,6	-	-	-	-	-	-
17	16,8	1,2	-	-	0,34	-1,7	-	-
18	17	2,4	0,11	-17,9	0,35	2,1	-	-
19	17,27	4,0	0,14	10,3	0,34	-0,5	79,19	3,8
20	16,69	0,6	0,12	-8,2	0,36	5,1	81,6	6,9
21	16,2	-2,4	0,16	20,5	-	-	-	-
22	15,33	-7,6	-	-	-	-	-	-
23	16,53	-0,4	0,12	-7,7	0,366	5,8	74,81	-2,0
24	-	-	-	-	-	-	-	-
25	17,33	4,4	0,11	-15,4	0,22	-36,4	80,89	6,0
26	18	8,4	0,13	-0,5	-	-	71	-6,9
27	-	-	-	-	-	-	-	-



Tabla 7 (cont.)
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

n°	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	-	-	-	-	23,77	14,8
2	-	-	-	-	26,60	28,5
3	-	-	-	-	25,6	23,7
4a	-	-	-	-	20,43	-1,3
4b	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	19,17	-7,4
6	39,57	-4,2	33,66	-1,9	19,1	-7,7
7	-	-	-	-	-	-
8	39,5	-4,4	33,23	-3,1	19,33	-6,6
9	-	-	-	-	13,17	-36,4
10	-	-	-	-	27,80	34,3
11	-	-	-	-	-	-
12	40,73	-1,4	35	2,2	24,2	16,7
13	-	-	-	-	-	-
14	44,58	7,9	35,65	3,9	-	-
15	-	-	-	-	20,23	-2,3
16	-	-	-	-	25	20,8
17	39,99	-3,2	32,67	-4,8	18	-13,0
18	-	-	-	-	18,13	-12,4
19	-	-	-	-	17,26	-16,6
20	-	-	-	-	3,04	-85,3
21	44,23	7,1	37,67	9,8	24,22	17,0
22	-	-	-	-	18,83	-9,0
23	40	-3,1	32,67	-4,8	18,83	-9,0
24	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	29,9	44,4
27	-	-	-	-	-	-



Tabla 7 (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	-	-	4,47	-10,7	-	-
2	10,03	-43,6	-	-	71,73	5,0
3	15,83	-11,0	2,47	-50,5	58	-15,1
4a1	21,47	20,6	3,93	-21,3	51	-25,3
4a2	-	-	-	-	67	-1,9
4b	-	-	-	-	-	-
5	17,43	-2,1	5,1	2,0	56,13	-17,8
6	18,77	5,4	5,73	14,7	-	-
7	-	-	5,63	12,7	60,67	-11,2
8	18,6	4,5	4,8	-4,0	-	-
9a	-	-	4,86	-2,7	62,77	-8,1
9b	-	-	-	-	60	-12,2
9c	-	-	-	-	56	-18,0
9d	-	-	-	-	50	-26,8
10	-	-	6,40	27,9	65,46	-4,2
11	-	-	-	-	-	-
12	-	-	5,43	8,7	54	-20,9
13	-	-	7,83	56,7	60	-12,2
14	22,22	24,8	5,97	19,3	67,80	-0,7
15	17,3	-2,8	3,99	-20,1	75	9,8
16	-	-	4,50	-10,1	59,67	-12,6
17	15,67	-12,0	3,43	-31,3	56	-18,0
18	26,7	50,0	5,86	17,3	45	-34,1
19	16	-10,1	3,99	-20,1	74,67	9,3
20	11,57	-35,0	0,49	-90,1	-	-
21	-	-	4,96	-0,7	-	-
22	-	-	6,27	25,3	68,73	0,6
23	19,77	11,1	4,34	-13,2	70,40	3,1
24	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-
26	20	12,4	5,8	16,0	-	-
27	-	-	-	-	-	-



Tabla 8
Parámetro z

Participante/ Parámetro	Humedad Refractométrica	Cenizas	Cenizas Conductimétricas	Azúcares Reductores	Fructosa por HPLC
1	0,13	0,78	-	-0,79	-
2	-0,76	0,39	0,96	-0,76	-
3	-0,53	1,53	-1,59	-1,22	-
4a1	-	-1,31	-	-	-
4a2	-	-	-	-	-
4b1	1,75	-	0,31	0,96	-
4b2	-0,35	-	-	-	-
5	-0,47	-1,65	-	-0,50	-
6	-0,19	-	-0,19	1,58	-0,74
7	0,49	-	0,60	-	-
8	-0,23	-0,62	-	-	-0,77
9a	-0,05	-	-	-	-
9b	-	-	-	-	-
9c	-	-	-	-	-
9d	-	-	-	-	-
10	-1,24	-7,21	3,43	0,27	-
11	-	-	-	-	-
12	0,31	0,04	-	-	-0,25
13	-0,59	-	-	-	-
14	0,67	0,90	-2,02	0,15	1,39
15	-0,59	-0,24	1,20	0,25	-
16	-1,12	-	-	-	-
17	0,31	-	-0,19	-	-0,56
18	0,67	-1,28	0,26	-	-
19	1,15	0,78	-0,04	0,75	-
20	0,12	-0,56	0,61	1,39	-
21	-0,76	1,53	-	-	1,25
22	-2,32	-	-	-	-
23	-0,17	-0,49	0,69	-0,40	-0,56
24	-	-	-	-	-
25	1,27	-1,09	-4,25	1,20	-
26	2,47	0,00	-	-1,41	-
27	-	-	-	-	-

**Tabla 8 (cont)**
Parámetro z

Participante/ Parámetro	Glucosa por HPLC	Acidéz libre	Índice de Diastasa	HMF	Color Pfund
1	-	0,75	-	-0,49	-
2	-	1,46	-1,78	-	1,36
3	-	1,21	-0,45	-2,19	-0,12
4a1	-	-0,08	0,84	-0,95	-0,88
4a2	-	-	-	-	0,85
4b1	-	-	-	-	-
4b2	-	-	-	-	-
5	-	-0,39	-0,08	0,05	-0,32
6	-0,31	-0,41	0,22	0,60	-
7	-	-	-	0,51	0,16
8	-0,53	-0,35	0,18	-0,20	-
9a	-	-1,89	-	-0,15	0,39
9b	-	-	-	-	0,09
9c	-	-	-	-	-0,34
9d	-	-	-	-	-0,99
10	-	1,76	-	1,16	0,68
11	-	-	-	-	-
12	0,38	0,86	-	0,34	-0,56
13	-	-	-	2,39	0,09
14	0,72	-	1,02	0,80	0,94
15	-	-0,13	-0,11	-0,89	1,71
16	-	1,06	-	-0,46	0,06
17	-0,82	-0,68	-0,49	-1,37	-0,34
18	-	-0,65	2,05	0,71	-1,53
19	-	-0,87	-0,41	-0,89	1,68
20	-	-4,41	-1,43	-3,89	-
21	1,76	0,87	-	-0,06	-
22	-	-0,48	-	1,05	1,04
23	-0,82	-0,48	0,45	-0,60	1,22
24	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-
26	-	2,28	0,51	0,65	-
27	-	-	-	-	-

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Humedad refractométrica

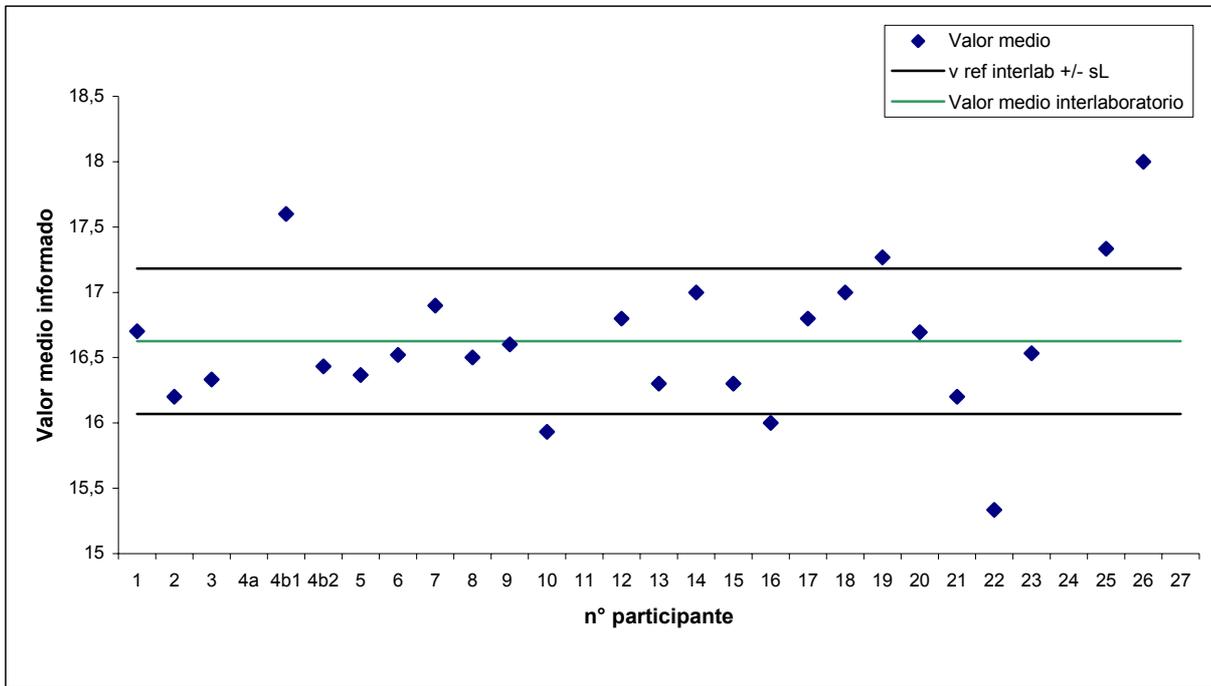


Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Cenizas

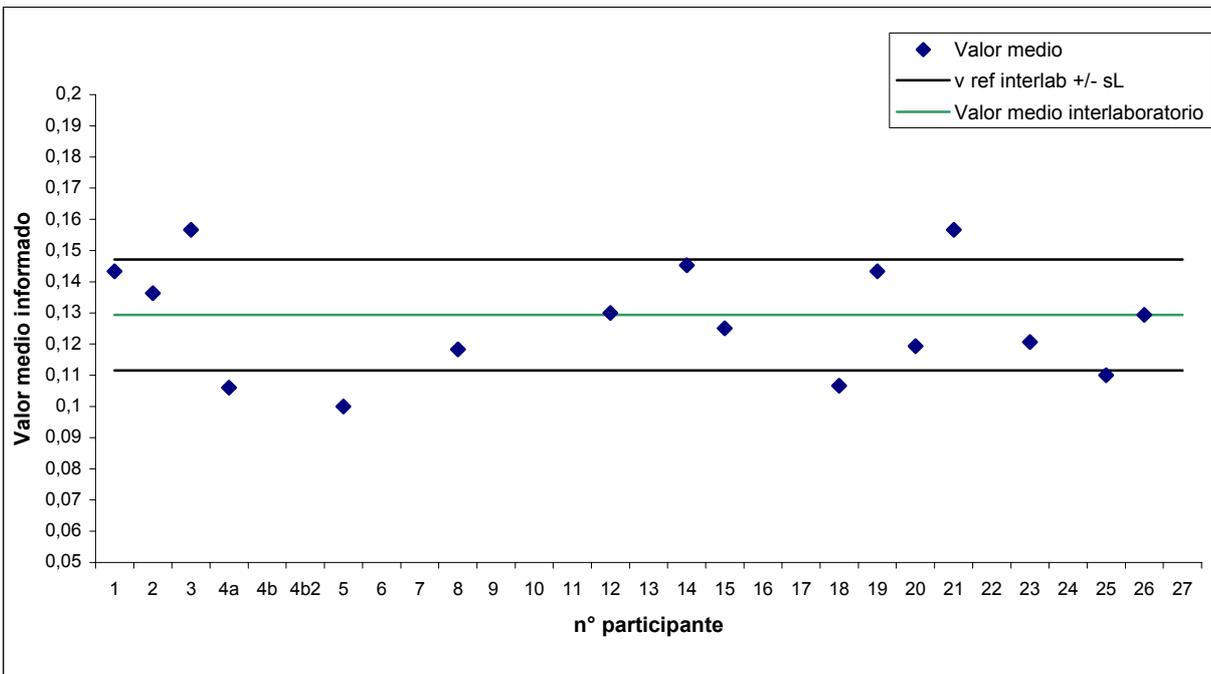


Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Cenizas conductimétricas

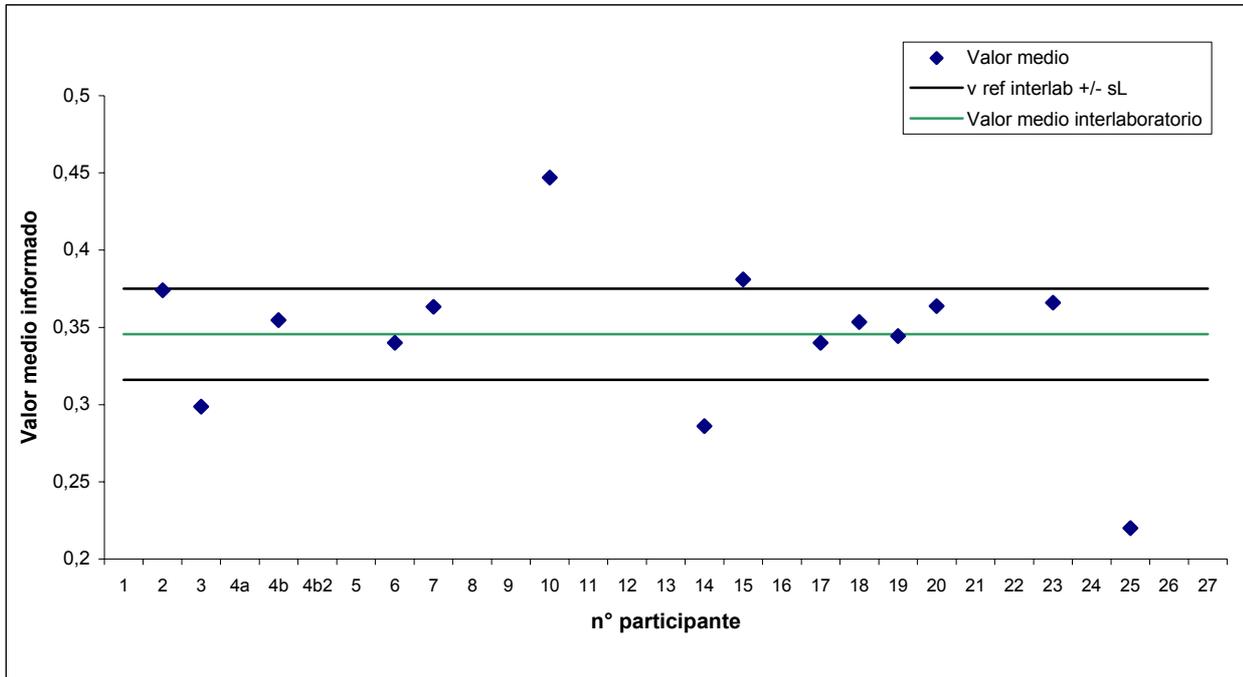


Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Azúcares reductores

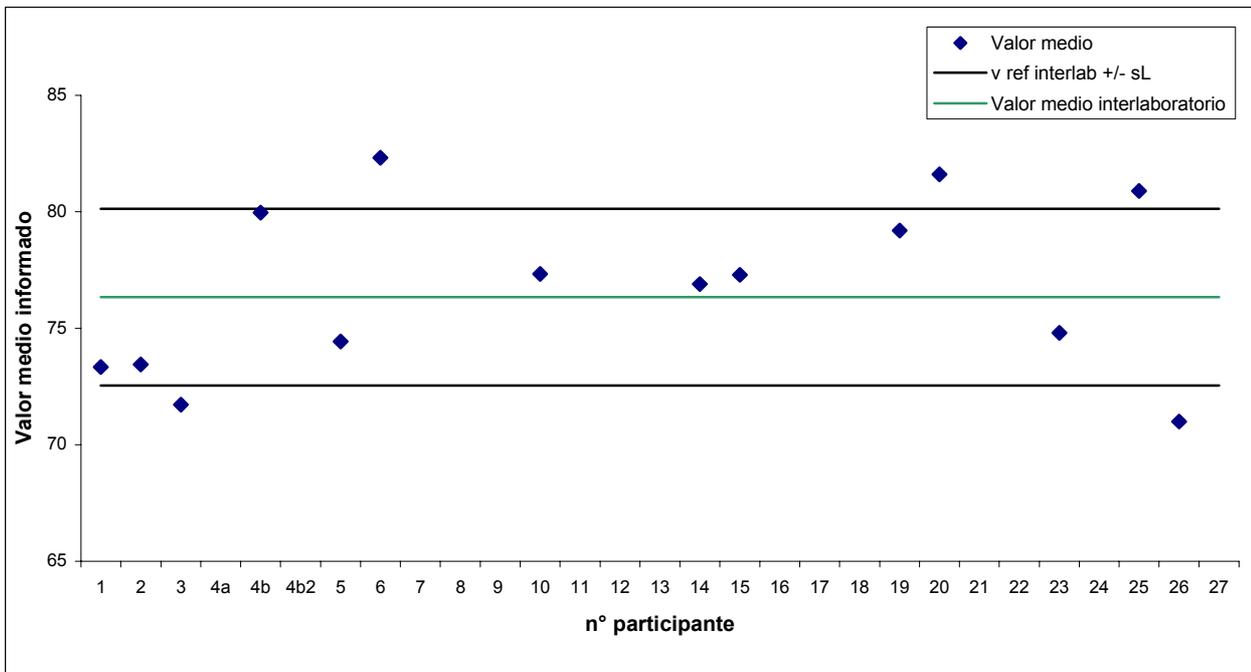


Gráfico 5
Datos enviados por los participantes - Fructosa por HPLC

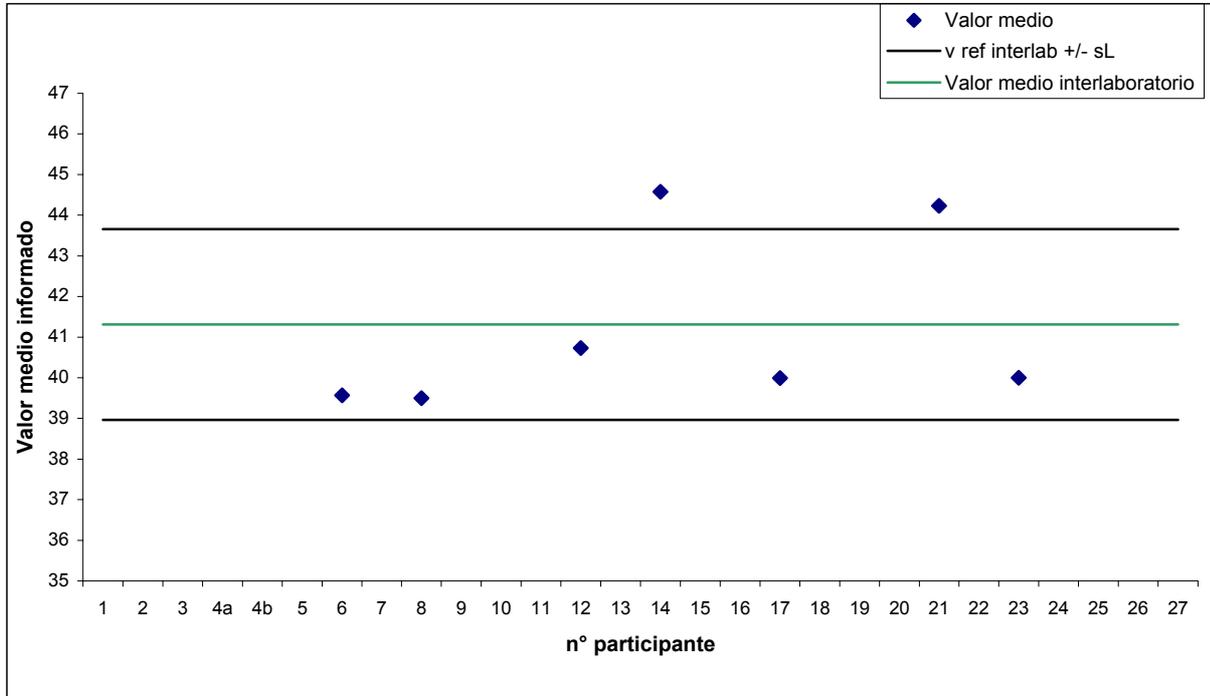


Gráfico 6
Datos enviados por los participantes - Glucosa por HPLC

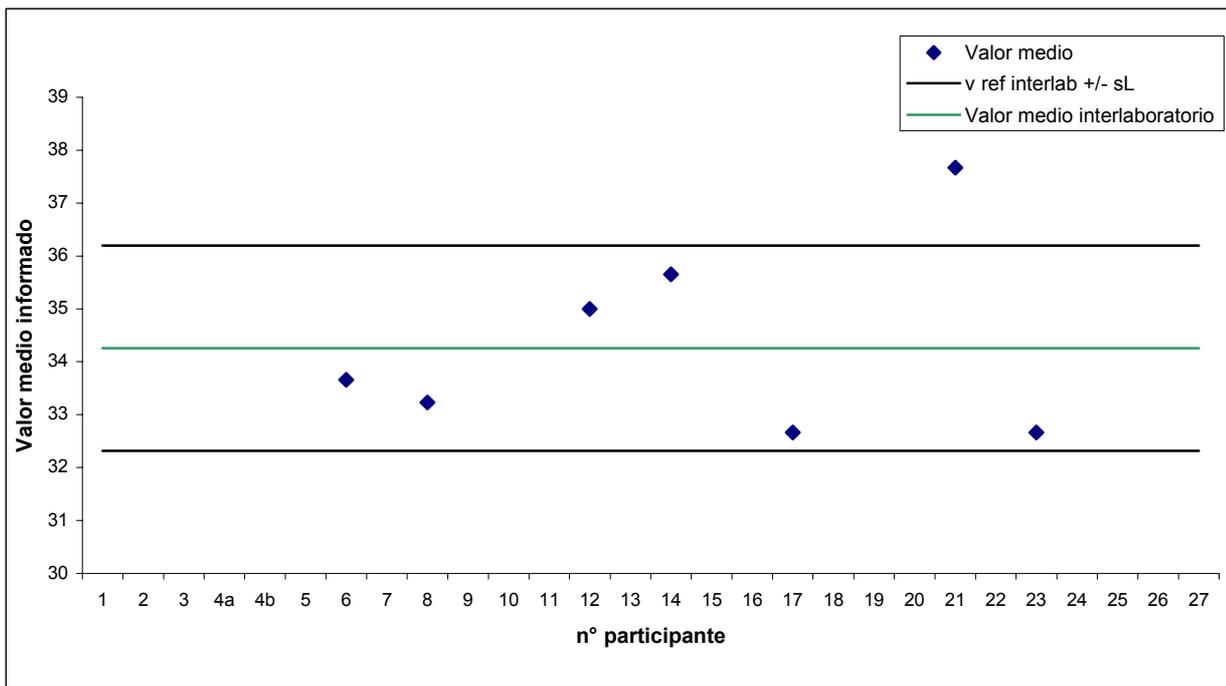
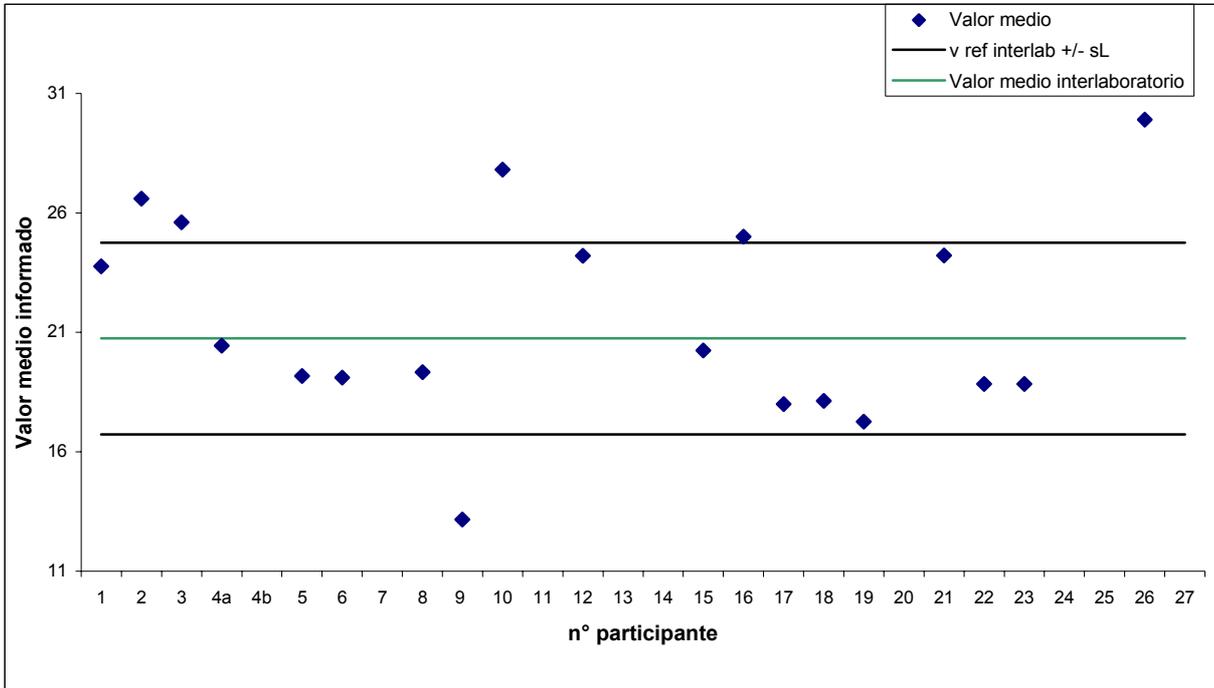


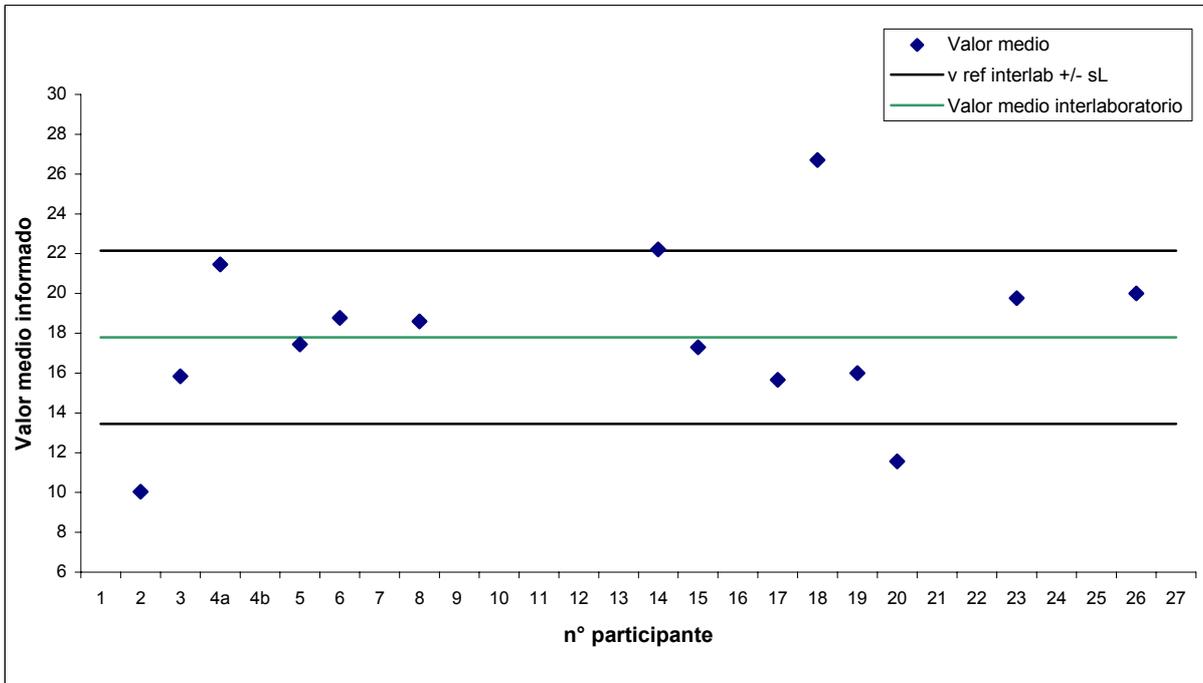
Gráfico 7
Datos enviados por los participantes - Acidez libre



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	Valor medio (mg/kg)
20	3,04

Gráfico 8
Datos enviados por los participantes - Índice de diastasa



Laboratorio que utilizó un método semicuantitativo:

N° part	Valor medio
21	128

Gráfico 9
Datos enviados por los participantes - Hidroximetilfurfural

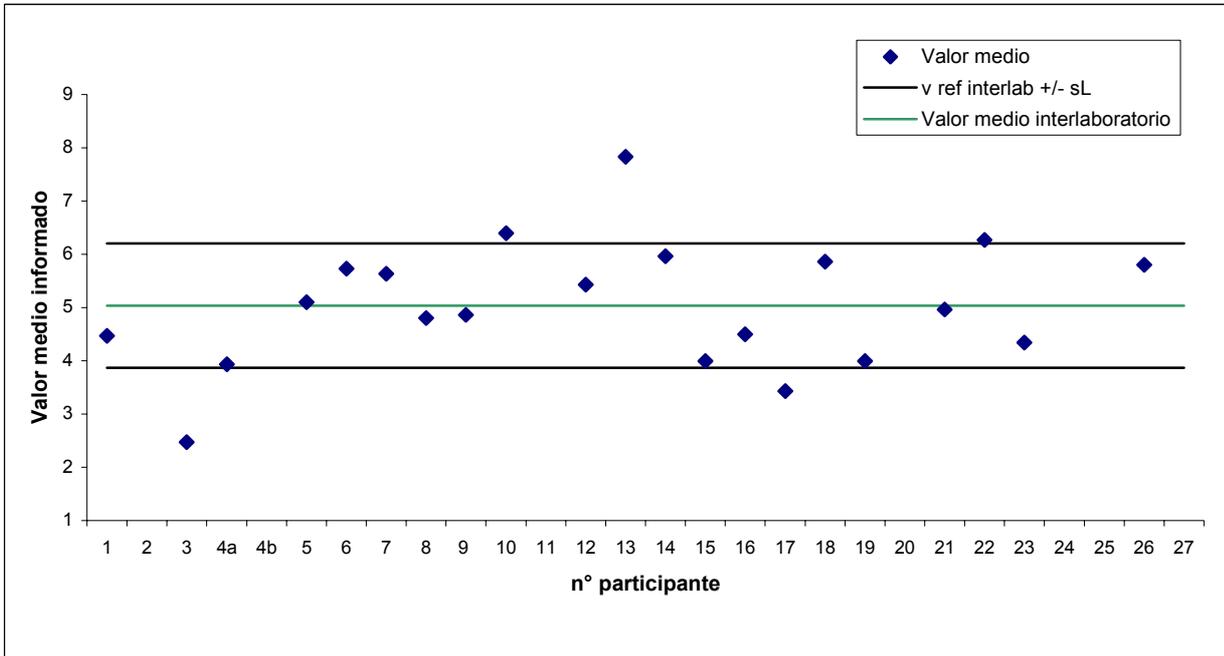


Gráfico 10
Datos enviados por los participantes - Color Pfund

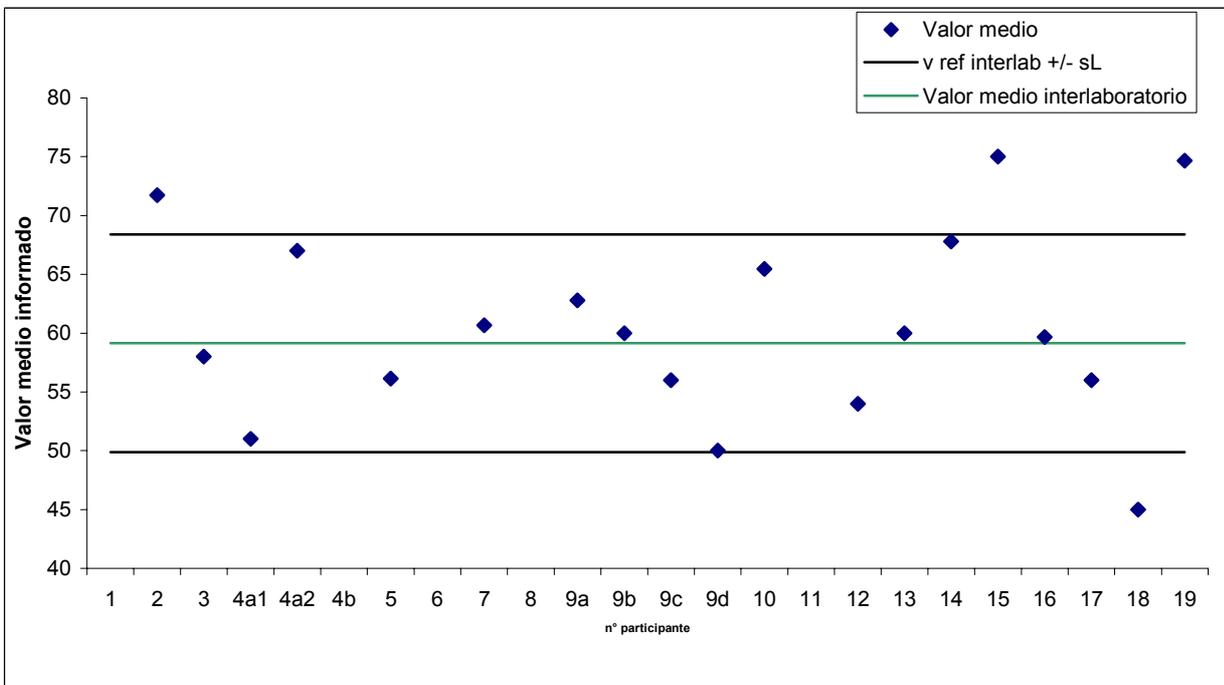


Gráfico 11
Parámetro z - Humedad refractométrica

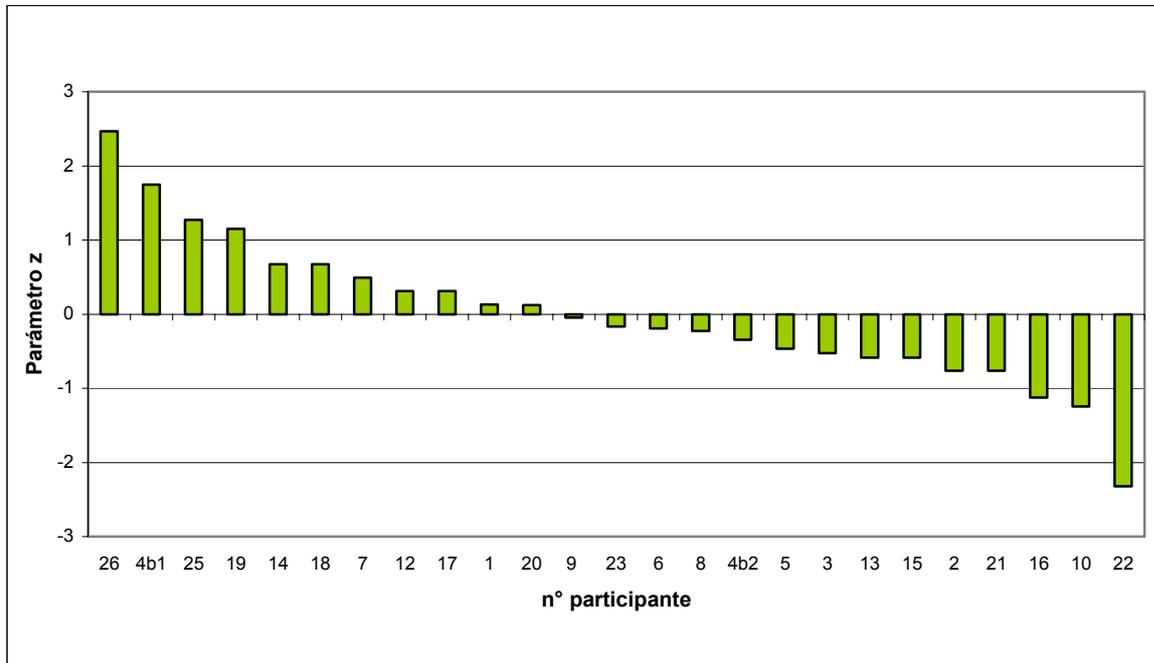
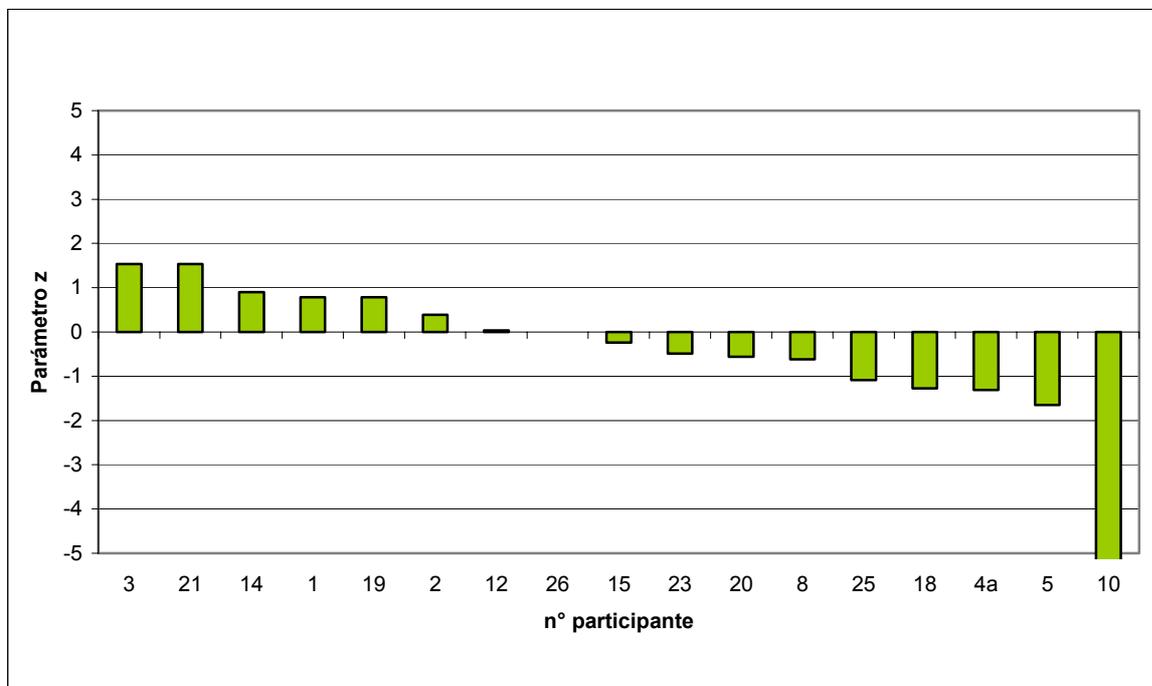


Gráfico 12
Parámetro z - Cenizas



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

n° part.	z
10	-7,2

Gráfico 13
Parámetro z - Cenizas conductimétricas

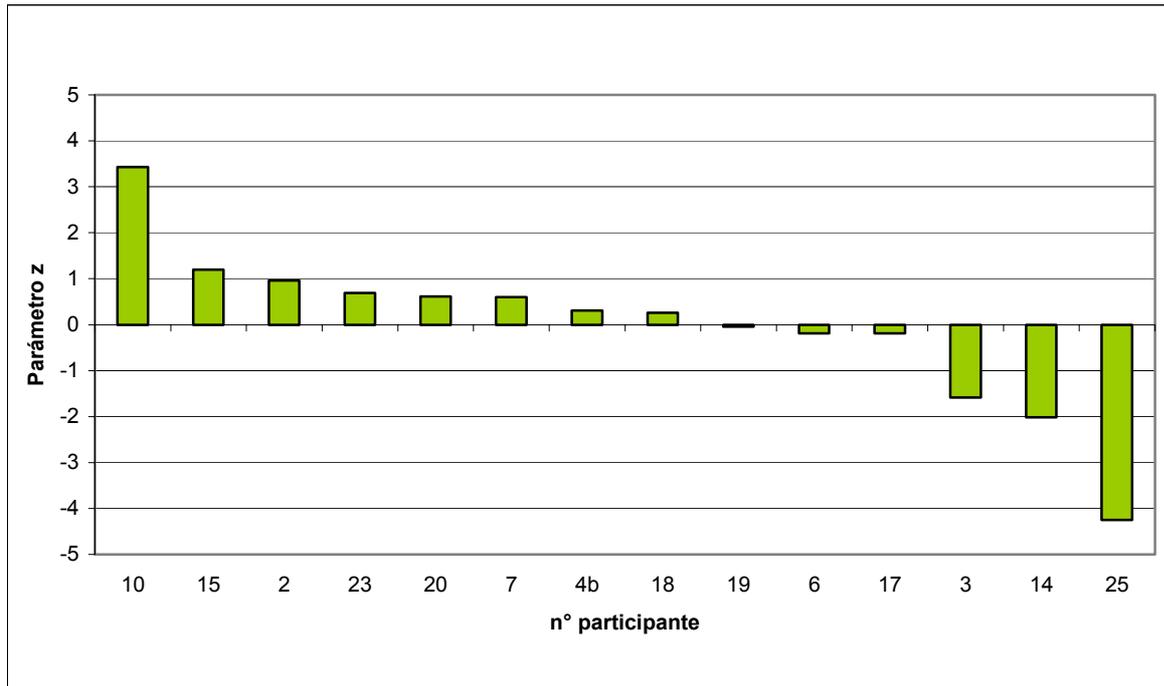


Gráfico 14
Parámetro z - Azúcares reductores

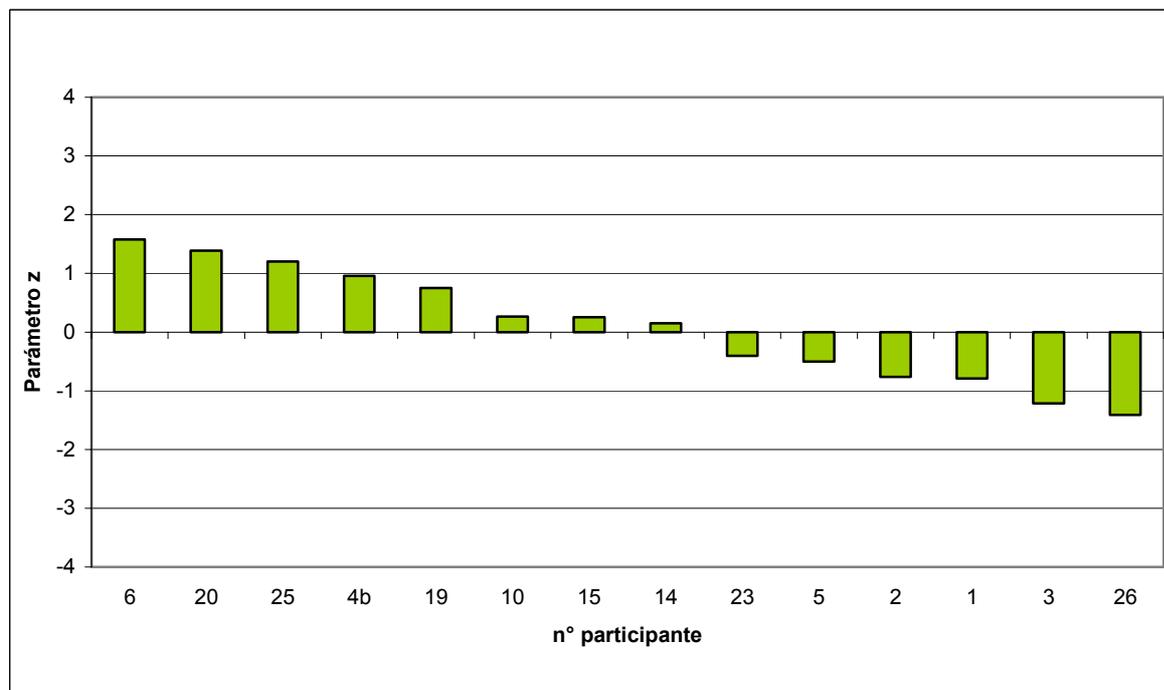


Gráfico 15
Parámetro z - Fructosa por HPLC

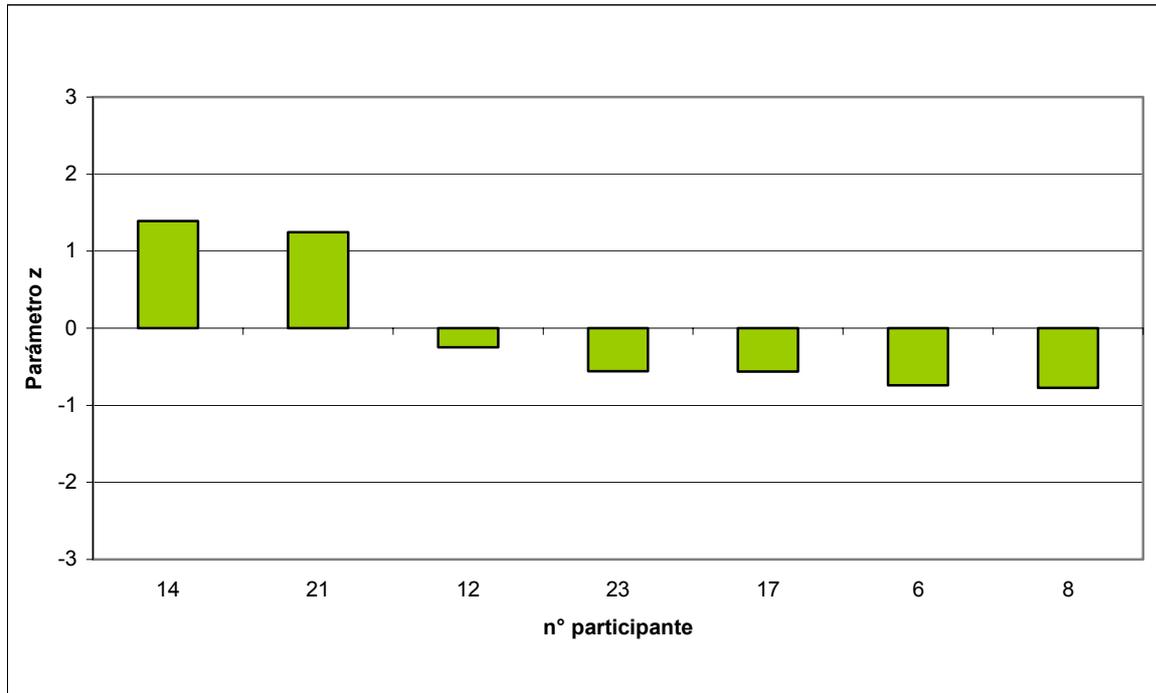


Gráfico 16
Parámetro z - Glucosa por HPLC

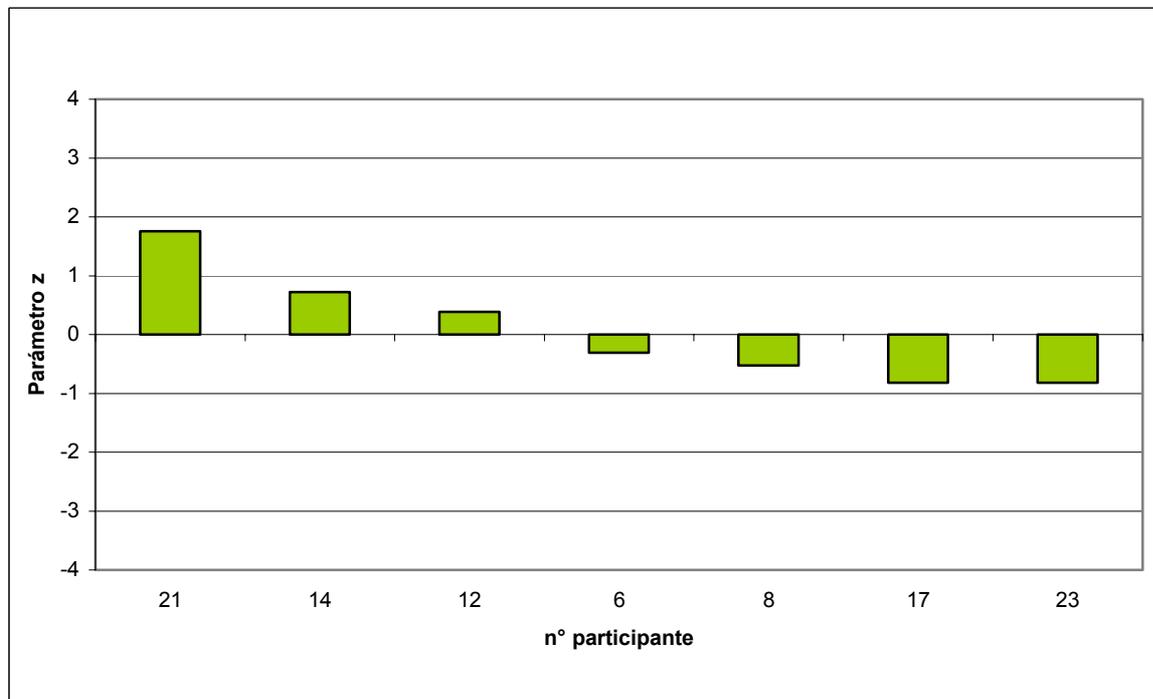


Gráfico 17
Parámetro z - Acidez libre

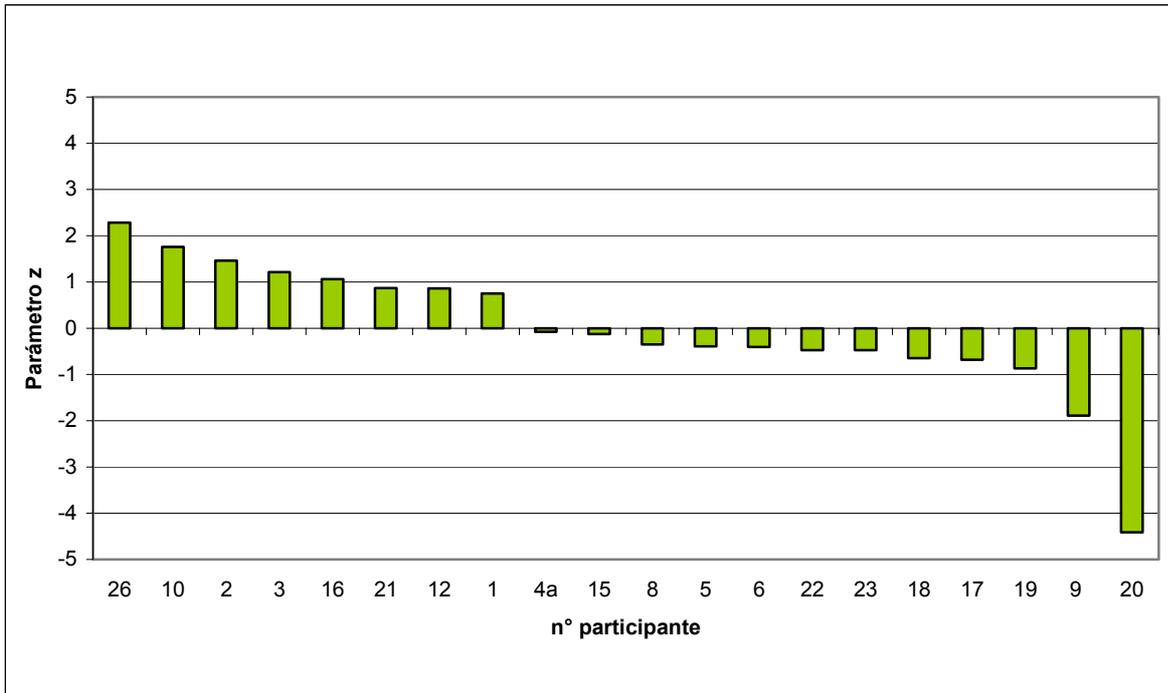


Gráfico 18
Parámetro z - Índice de diastasa

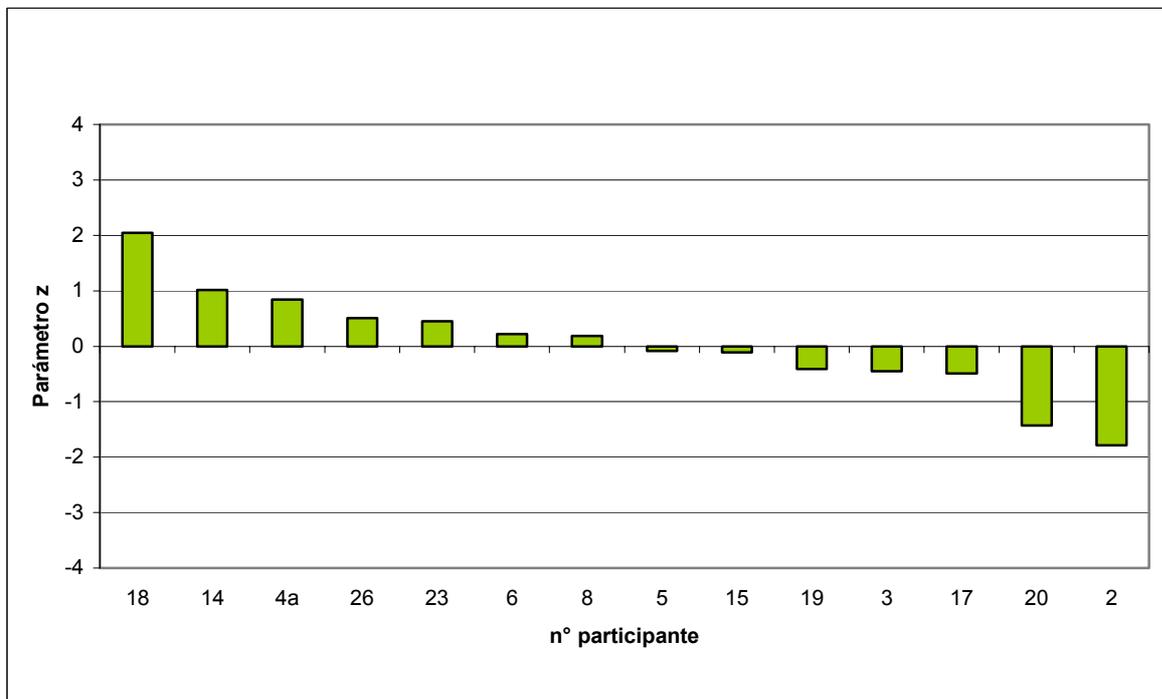


Gráfico 19
Parámetro z - Hidroximetilfurfural

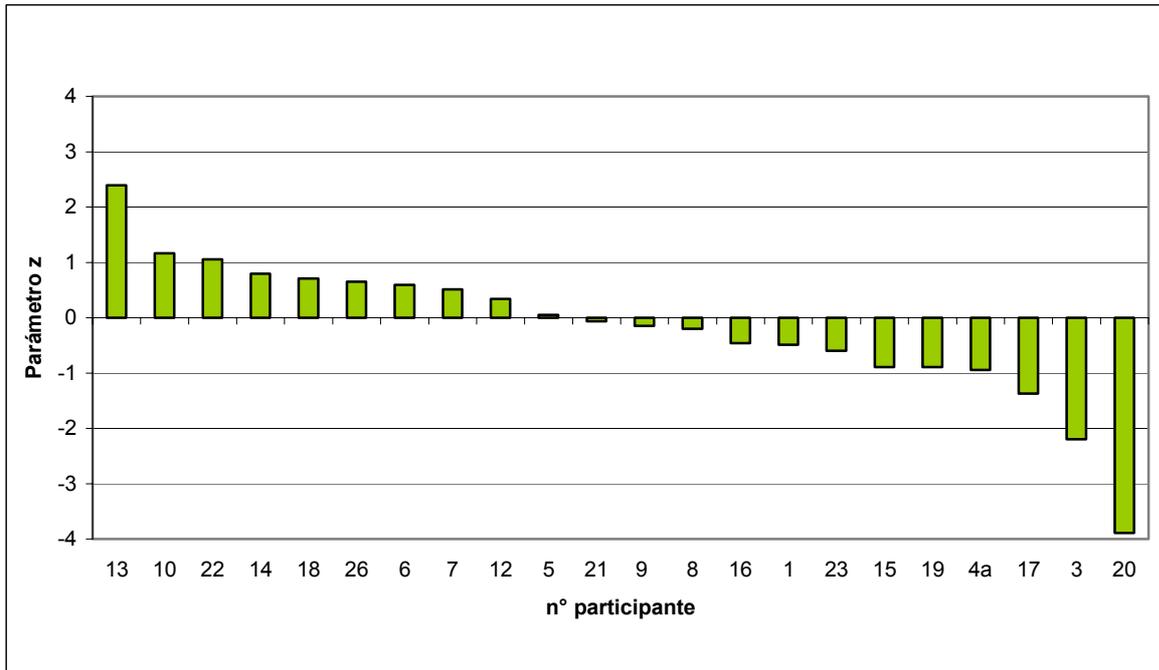
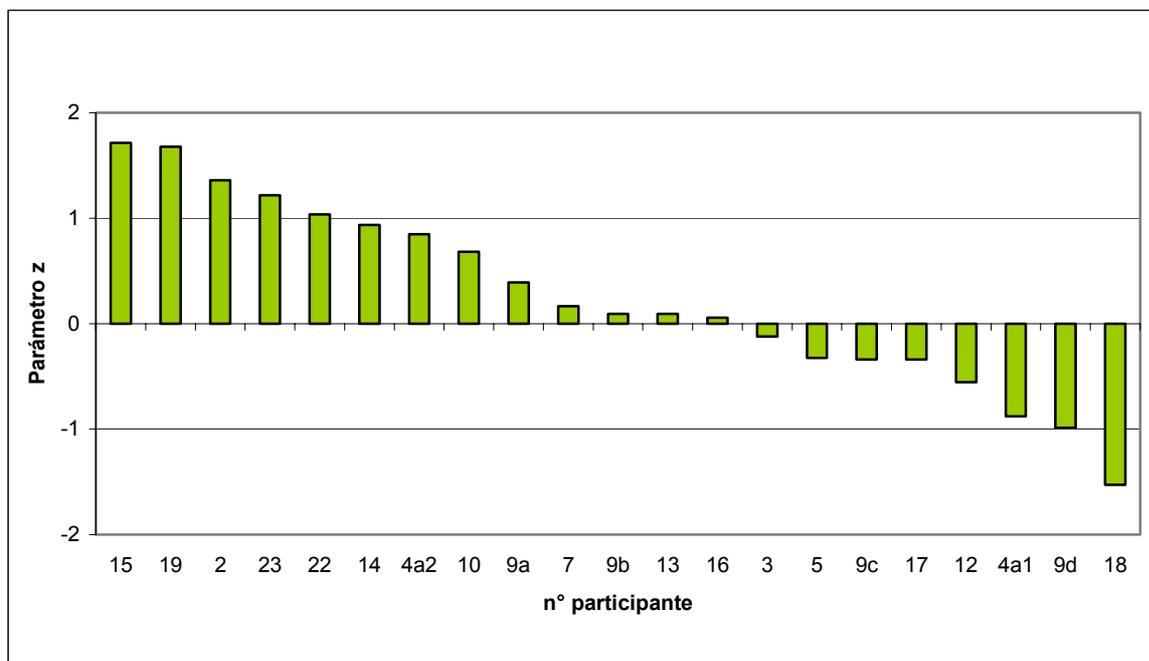


Gráfico 20
Parámetro z - Color Pfund



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 = $\bar{x} = x_{1/2}$ = 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.gob.ar/interlaboratorios/descargas.htm>