

IMPORTANCIA DEL MUESTREO EN LOS RESULTADOS ANALÍTICOS



CURSO PARA OPERARIOS



Asociación Gallega de
Fabricantes de Alimentos Compuestos

A Coruña

14 de octubre de 2020

➤ **Comprobación del cumplimiento de un contrato o especificación por cuenta de un comprador, vendedor o ambos.**

- Ejemplo: nivel de proteína de la harina de soja.

➤ **Proveer del material necesario para realizar los ensayos analíticos de los laboratorios.**

- La muestra.

➤ **Establecer la aptitud sanitaria de una materia prima para alimentación animal o humana, o los productos destinados a tales fines.**

- Ej.: legislación o pactos privados sobre calidad y seguridad alimentaria.
- Amplia legislación europea que impone límites máximos para multitud de sustancias y compuestos llamados “indeseables”, que producen o pueden producir efectos dañinos para el animal o las personas.
- Límites en función de la sustancia, del destino de la MP, etc...

EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE MUESTRAS

INCREMENTO
 Porción de material obtenida en una operación individual de toma de muestra.

SUBMUESTRA
 Conjunto de uno o más **incrementos** que se obtienen directamente de un lote o población

MUESTRA
 Fracción de una cantidad mayor de un material, **obtenida a partir de submuestras**, que represente al mismo.

CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS

Composición media representativa
 La composición de la muestra de laboratorio debe ser igual que la muestra analítica

Varianza representativa
 La varianza de la concentración de la muestra analítica debe ser igual a la de la muestra original

Error en el muestreo
 Debe ser menor o igual que el del procedimiento analítico

CUARTEO
 (reducción de la muestra)

PORCIÓN ANALÍTICA
 Cantidad de material obtenido de la muestra analítica para la medida

MUESTRA ANALÍTICA
 Obtenida a partir de la muestra de laboratorio, y de la que se extraen las **porciones analíticas necesarias**.

MUESTRA DE LABORATORIO
 Cantidad de material que llega al laboratorio para ser analizada



EL MUESTREO: TIPOS DE SONDAS (GRANELES)

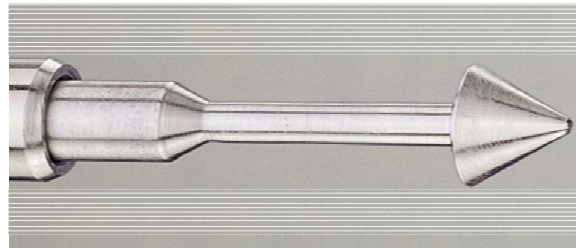
**Tomamuestras manual
GRANOS MULTICAPA**



**Tomamuestras manual
PELLETS**



**Tomamuestras manual
SACOS**



**Tomamuestras manual
POLVO**



**Tomamuestras manual
SEMILLAS**

**Tomamuestras manual
GRANOS 1 CAPA**



**Tomamuestra manual
HARINAS**



**Tomamuestras manual
POLVORIENTOS**



**Tomamuestras manual
GRANULADOS FINOS**

EL MUESTREO: TIPOS DE SONDAS (LÍQUIDOS)



**Tomamuestras manual
BOMBA INMERSION LÍQUIDOS**



**Tomamuestras manual
VASO LÍQUIDOS**



**Tomamuestras manual
CONGELADOS**



**Tomamuestras manual
COHESIVAS Y COMPACTAS**

**Tomamuestras manual
COLECTOR LÍQUIDOS**



**Tomamuestras manual
BOMBA INMERSION LÍQUIDOS
DE ACCESO COMPLICADO**



**Tomamuestras manual
VISCOSOS**

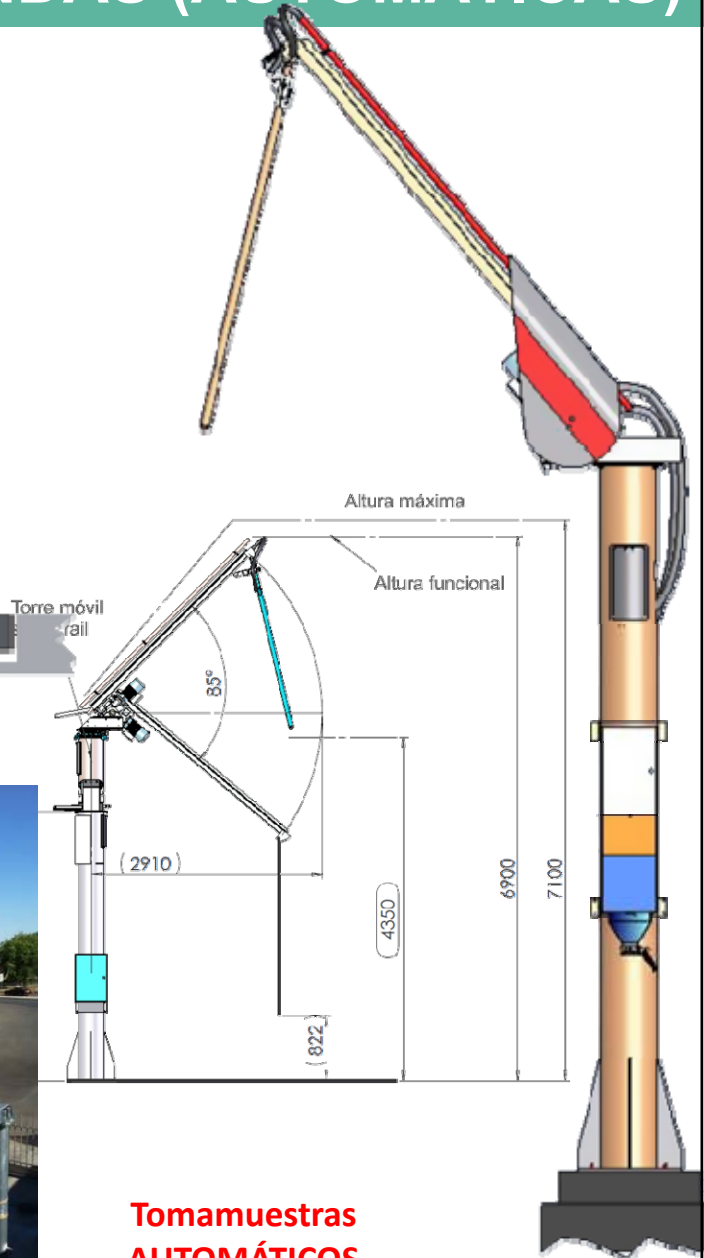
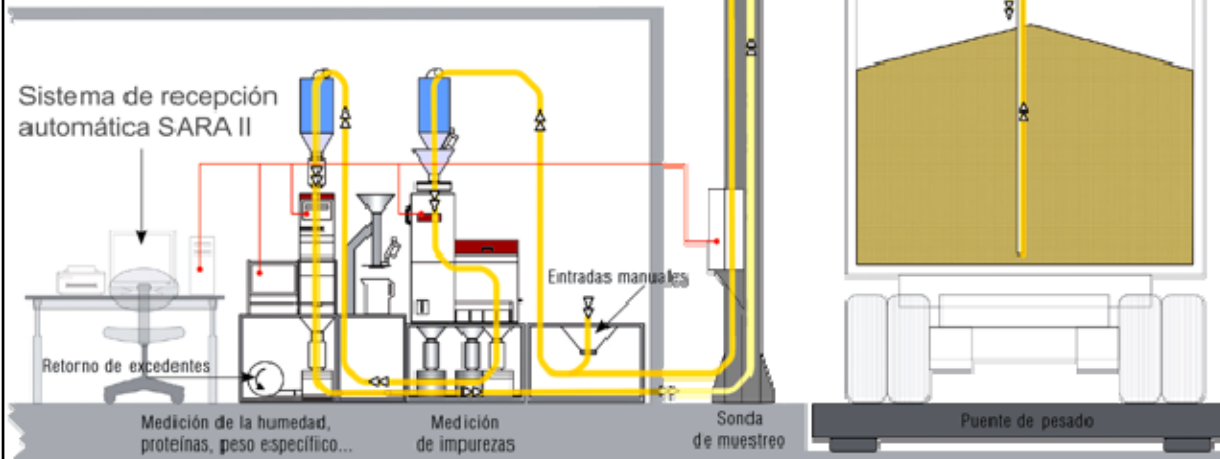


**Tomamuestras manual
COMPACTAS CON CORTE**

EL MUESTREO: TIPOS DE SONDAS (AUTOMÁTICAS)

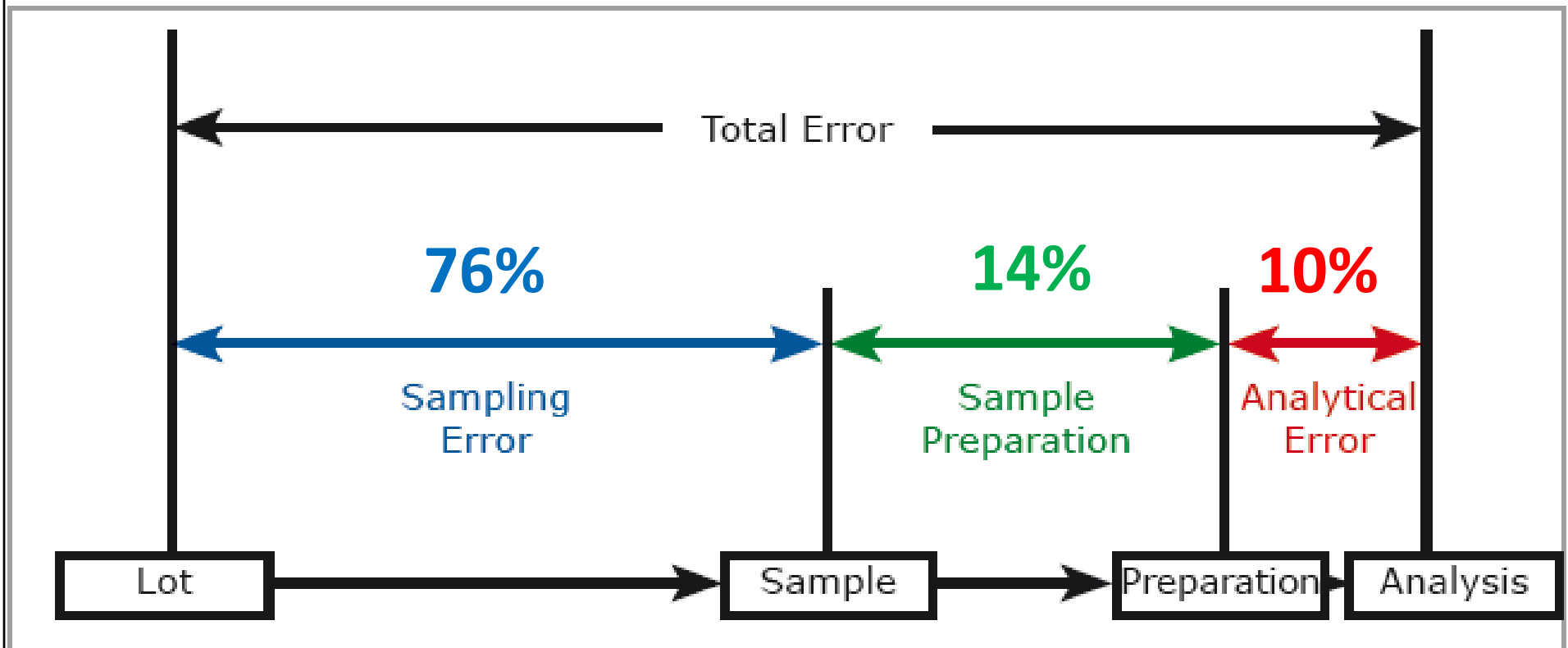
Tomamuestras Automático HERON 3000

- Circulación del flujo de grano
- Gestión y recuperación de datos



**Tomamuestras
AUTOMÁTICOS**





Actualmente las técnicas de análisis encuentran porciones de compuestos o sustancias concretas a razón de PPB (Partes Por billón). Alta sensibilidad.

La mayoría de los errores analíticos se producen por una mala toma de muestras o preparación de las mismas.

Hay varios métodos de muestreo, oficiales (Reg.152/2009 y Reg.691/2013) y privados (GAFTA, ISO 24333:2009, **GALIS**,...), y están en constante variación.

El objetivo de estos métodos es obtener muestras representativas de todo el lote recogiendo suficientes submuestras que reduzcan errores arbitrarios pero no determinan el nº de muestras a analizar (punto crítico).

Generalmente se analizan pocas muestras (1-3 muestras para barcos de 20.000-40.00 Tm.), diluyendo de esta forma la existencia de zonas con mayor media de contaminación que la media total del lote (bolsas de micotoxinas). Métodos válidos para evitar grandes crisis por uso de un granel altamente contaminado (todo el lote contaminado) pero poco eficaz para la detección de pequeñas “bolsas de contaminantes”.

NO DEFINEN EL NÚMERO DE ANALÍTICAS A REALIZAR.

➤ DISTRIBUCIÓN HETEROGÉNEA EN GRANELES

Ciertas sustancias tienden a reproducirse y desarrollarse en puntos aislados, por lo cuál el principal problema es la distribución desigual de la sustancia en las M.P (ej.: micotoxinas), sobre todo en grandes lotes a granel.

- = grano maíz limpio
- = grano maíz contaminado







REGLAMENTO (CE) N° 401/2006 sobre métodos de muestreo y análisis para el control oficial de micotoxinas en productos alimenticios:

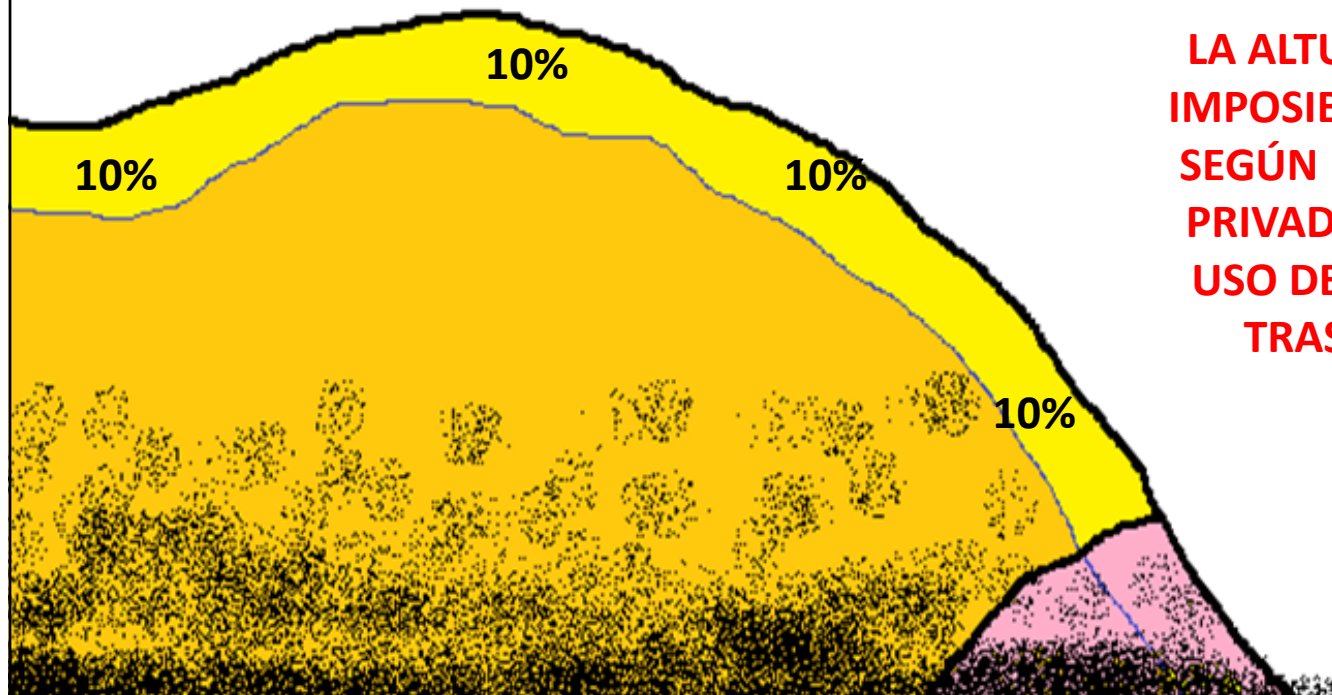
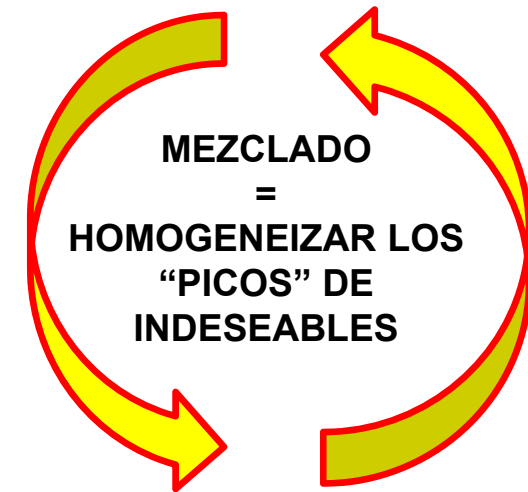
- Para cereales y productos a base de cereales en lotes superiores a 850 toneladas se tomarán **100 submuestras elementales para lograr la muestra representativa con un peso de 10 Kg** .

REGLAMENTO (CE) N° 519/2014 mediante el cual se introducen una serie de **modificaciones en el Reglamento 401/2006** encaminadas a mejorar los métodos de muestreo en una serie de productos alimenticios **con vistas a la determinación del contenido en micotoxinas**, particularmente, **modificaciones específicas sobre la toma de muestras de lotes de gran tamaño QUE NO PUEDEN MUESTREARSE EN SU TOTALIDAD** (ejemplo montañas de cereal en almacenes).

- Se permite el muestreo de una parte del lote a condición de que la cantidad de la parte de la muestra sea de **al menos el 10 % de los lotes objeto de muestreo**.

NO DEFINEN EL NÚMERO DE ANALÍTICAS A REALIZAR.

-  MONTAÑA DE MAÍZ
-  ZONA DE MUESTREO
-  ZONA DE CARGA EN CAMIÓN
-  ZONA DE MAYOR ACUMULACIÓN DE FINOS



LA ALTURA DE ESTAS MONTAÑAS IMPOSIBILITAN TOMAR MUESTRAS SEGÚN PROTOCOLOS OFICIALES O PRIVADOS RECONOCIDOS, SALVO USO DE MAQUINARIA PESADA O TRASVASES DE ALMACENES



REGLAMENTO (CE) N° 152/2009 sobre métodos de muestreo y análisis para el control oficial de los piensos y **REGLAMENTO (CE) N° 691/2013** que modifica el anterior.

Para lotes muy grandes ($> 500 \text{ Tm}$) se tomarán **100 muestras elementales + $\sqrt{n^\circ}$ de Tm**

Ejemplo:

- Barco de 20.000 Tm: $100 + \sqrt{20000} = 100 + 141 = \mathbf{241}$
- Barco de 60.000 Tm: $200 + \sqrt{60000} = 100 + 245 = \mathbf{345}$

Tamaño mínimo de la muestra global para piensos a granel: 4 Kg

**OBLIGAN A LA TOMA DE MULTITUD DE SUBMUESTRAS
PERO
NO DEFINEN EL NÚMERO DE ANALÍTICAS A REALIZAR
SEGÚN EL TAMAÑO DEL LOTE**

Effective 1st December 1990

GAFTA THE GRAIN AND FEED TRADE ASSOCIATION RULES FOR THE SAMPLING OF FEEDING STUFFS AND CEREAL BY-PRODUCTS

No. 121

Copyright

Date

1. GENERAL	1
1:1 For the purpose of these Rules, the words "Buyers" and "Sellers" shall be deemed to be the Parties to the Contract and their respective Representatives at the port where the cargo discharges. The word "sealed" shall mean jointly sealed by the Buyers and Sellers or their Representatives. Samples shall be sealed in such a manner as to prevent any access to the sample without breaking or removing the seal. All feeding stuffs and cereal by-products traded on the terms of a Contract of The Grain and Feed Trade Association, shall be sampled in accordance with these Rules, except for Contract No. 109.	2
1:2 Every sample shall be sealed and shall bear the name of the ship, the quantity represented by the sample, the date the sample was sealed, and any other pertinent information which may be required. The containing bags shall be unbleached, unbleached, insect-proof and shall be tightly folded and securely tied before sealing. Bottles, jars or tins with close fitting lids or strong polythene bags must be used as containers for all marine and animal products, or where moisture is guaranteed, or for the first analysis as provided for in the contract. Strong polythene bags may be used in other cases where mutually agreed. Where bottles or jars are used, these shall be labelled as provided at the beginning of this paragraph and shall be sealed and enclosed in a sealed cation or canvas bag.	3
2. METHOD OF DRAWING SAMPLES	4
2:1 Meals, Extractions or Expellers shall be sampled by stabbing spear or scoop. The contents of the spear or scoop to be placed in clean, labelled, twill bags or metal boxes which, when filled, shall be sealed and placed in a dry lockup. On completion of discharge, the containers shall be emptied on a clean surface and the contents thoroughly mixed. The bulk sample shall then be quartered down to the required amount needed for the official and open samples.	5
2:2 SLAB CAKES Each cake to be broken into eight (8) pieces of about equal size. Each sample shall contain equal portions from each part of the cake.	6
2:3 Irrespective of the time or place of sampling, classification and sealing shall always be carried out in daylight.	7
3. PROPORTION AND DISTRIBUTION OF SAMPLING	8
3:1 Meals, Extractions or Expellers in Bags	9
Not less than 4% of the number of bags to be sampled uniformly throughout the cargo must either be drawn or taken from other	10

2:3 MUESTREO SERIADO

Según el ritmo de carga o descarga, se tomará un número adecuado de submuestras de forma uniforme y sistemática, para conseguir una muestra representativa de las mercancías embarcadas. Se colocarán en contenedores apropiados y mutuamente convenientes. Se deben coger tantas muestras como sea práctica y físicamente posible en relación a la carga o descarga. Cada submuestra no superará 1 kg. **Para un tonelaje contractual superior a las 500 Tm se deben coger un mínimo de 20 kg de muestra por cada 500 Tm de mercancía.** Si el tonelaje contractual es inferior a 550 tm, en ningún caso el volumen de muestra recogida será inferior a 40 kg.



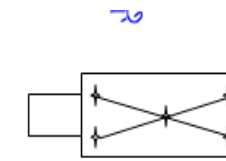
SEPTIEMBRE 2007

Galicia alimentos seguros

Programa gmp.Galis: protocolo toma de muestras EN PUERTOS de materias primas sólidas a granel

PREPARADO POR:

SEGURIDAD ALIMENTARIA DEL NOROESTE S.L.
 Pabellón Servicios de la Explotación - Muelle de San Diego s/n - 15.006 - A. CORUÑA
 Agustado 466 - 15.050 - A. Coruña - Telf. Fax: 981 17.49.34



- e. Se depositan las muestras parciales (mínimo 300 g cada una) en el cubo y a continuación las mezclan para obtener una única muestra.
- f. Las muestras que corresponden a cada camión, cuando son del mismo día de muestreo, proveedor, y almacén ó barco, se juntan para obtener una única muestra global, la cual se cuantia, si es necesario, para que la cantidad final sea sólo la suficiente para llenar aproximadamente las 3/4 partes de la bolsa de plástico.
- g. Se anota, en la etiqueta identificativa de la muestra, la información relativa al: material gramo, cuarto de muestreo, día, proveedor y matricúlos del camión o camiones que forman la muestra global final. Con estos datos se tienen que cubrir **TODAS LAS CASILLAS** de la etiqueta, de forma que se disponga de toda la información necesaria para después poder codificar la muestra correctamente.
- h. Por último, se introduce la bolsa o bolsas de las muestras en una caja y se envía al laboratorio donde se realizarán los análisis o través de la agencia de transportes concertada.

ANEXO (Imagen de la unidad móvil de muestreo)



BARCO DE 50.000 Tm.													ENVÍO LAB.	LABORATORIO	ANÁLISIS				
MÉTODOS OFICIALES	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10 Kg	100 Kg.	CUARTEO 1 REDUCCION MUESTRA →	CUARTEO 2 REDUCCION MUESTRA ←			
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	21 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg						
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	22 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg						
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	23 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg						
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	24 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg						
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	25 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg						
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	26 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg						
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	27 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg						
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	28 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg						
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	29 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg						
	N	APTO																	
	N	CONTAMINADO																	



BARCO DE 50.000 Tm.													ENVÍO LAB.	LABORATORIO	ANÁLISIS				
MÉTODO GALIS	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg	CUARTEO 1 REDUCCION MUESTRA →	CUARTEO 2 REDUCCION MUESTRA ←	4 Kg	50 gr	APTO	
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg			4 Kg	50 gr	APTO	
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg			4 Kg	4 Kg	50 gr	NO APTO
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg			4 Kg	4 Kg	50 gr	APTO
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg			4 Kg	4 Kg	50 gr	APTO
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg			4 Kg	4 Kg	50 gr	APTO
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg			4 Kg	4 Kg	50 gr	APTO
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg			4 Kg	4 Kg	50 gr	APTO
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg			4 Kg	4 Kg	50 gr	NO APTO
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg			4 Kg	4 Kg	50 gr	APTO
500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	20 Kg/500Tm - 200 Kg.	→	10Kg	4 Kg	4 Kg	50 gr	APTO			

Los laboratorios suelen escoger una parte de la muestra recibida, y luego muelen la cantidad necesaria para el análisis. **Esto produce SESGOS que en determinaciones tan profundas (ppb) son muy importantes.**

MEZCLAR y MOLER FINO (problema de tiempo) toda la muestra para luego analizar una porción.

GIPSA (*Grain Inspection, Packers and Stockyards Administration*) determinó que el **tamaño óptimo de muestra** para un análisis de aflatoxinas en maíz es de **10 libras (4,5 Kg)**.

-- El propósito de mezclado y molienda fina:

- Abrir granos contaminados y distribuir las partículas a lo largo de la muestra, aumentando la posibilidad de detección de partículas contaminadas.
- Aumentar la uniformidad de la mercancía.
- Acelerar el proceso de reacción o procedimiento químico de extracción debido a la menor tamaño de partícula.

ERRORES DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS

LO QUE SE SUELE HACER...

LO QUE SE DEBERÍA HACER...

RESULTADO
APTO



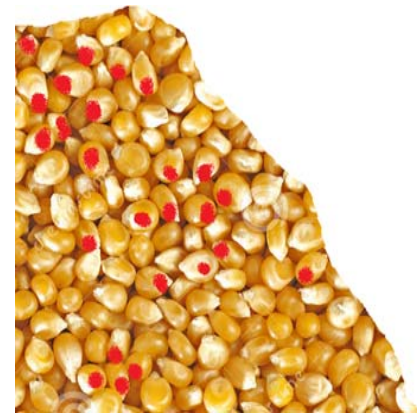
RESULTADO
NO APTO



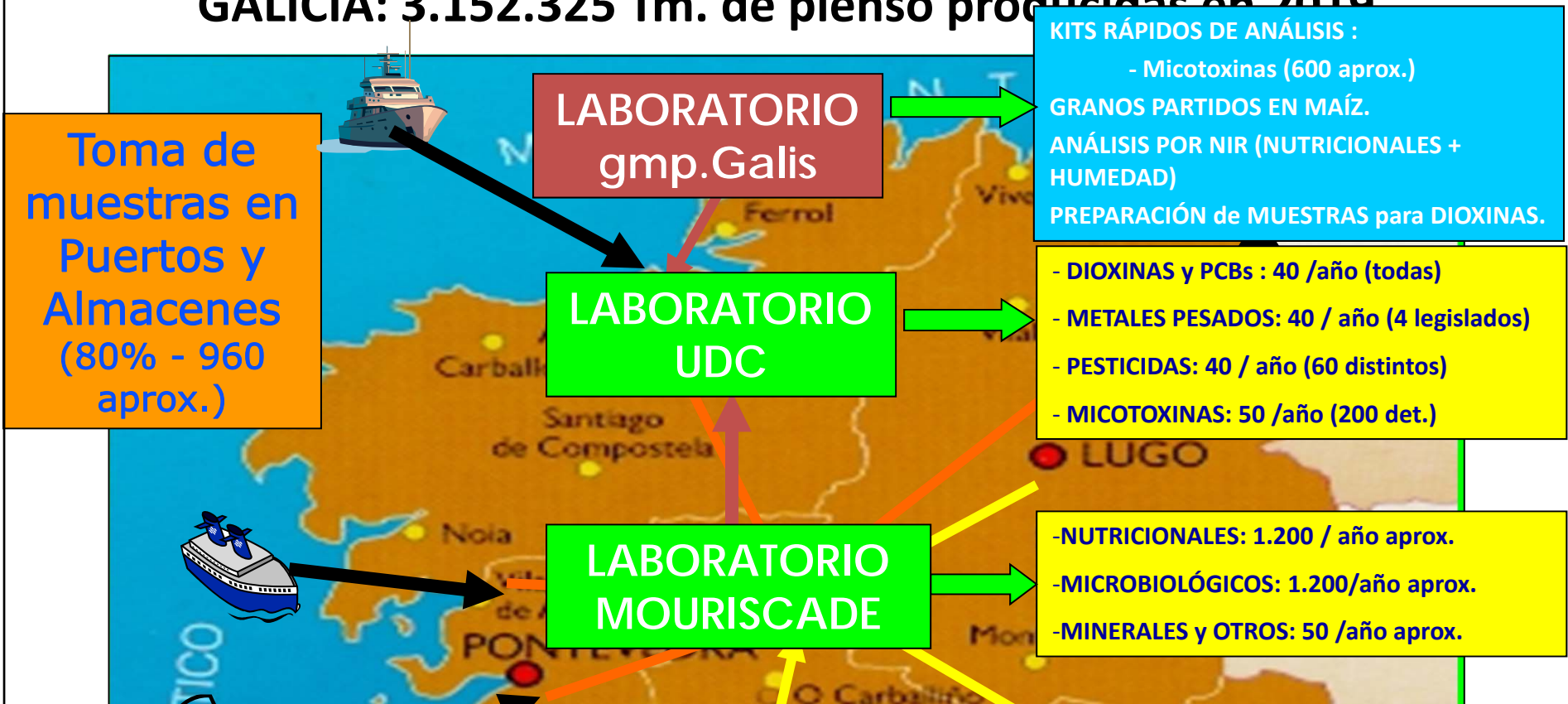
MISMOS
RESULTADOS



MEZCLAR Y MOLER TODO AL 100%



GALICIA: 3.152.325 Tm. de pienso producidas en 2010



GMP.GALIS: 1º FILTRO (RÁPIDO) VISUAL / KITS / GRANOS

2º FILTRO CONTROL ANALÍTICO DE M.P.

FÁBRICAS: 3º FILTRO CONTROL EN RECEPCIÓN M.P.

4º CONTROL EN PIENSOS TERMINADOS

PROTOCOLO: muestreo a diferentes alturas con una sonda de toma de muestras en 5 puntos de cada camión que carga en caída a tolva (barcos) o a la salida de los almacenes portuarios.

MUESTRAS ELEMENTALES: Todas las submuestras recogidas en una jornada se separan teniendo en cuenta MP, proveedor, y origen de carga/lote

MATERIAL: 3 sondas + paletas + calzas y guantes desechables para cada toma.

Las sondas se limpian y desinfectan con ácido fórmico al 0,1%.

Se guardan y transportan en tubos con tapa que también son desinfectados.

Las paletas (pellets) se desinfectan en los propios vehículos de transporte.





CUARTEO: Todas las submuestras recogidas se cuarteán por proveedor/lote reduciéndolas hasta obtener una muestra final de 3 Kg aproximadamente. **SE MUELE TODA LA MUESTRA FINAL.**





2 PERSONAS DISPONIBLES

- Una persona para los puertos y almacenes del “Norte”
- Otra (externo) para los puertos y almacenes del “Sur”
- 2 vehículos adaptados (1 en propiedad y otro externo)

MUESTREO EN CAMIONES DE SOCIOS: que cargan en caída a tolva de barcos a la descarga de los mismos.

MUESTRAS ALTAMENTE REPRESENTATIVAS PERO NO ACREDITADAS BAJO NORMAS INTERNACIONALES



SEGUIMIENTO DE LA MERCANCÍA: Seguimiento y control de la evolución de la mercancía descargada por los barcos en cuanto a calidad y posible deterioro o contaminación en el tiempo de almacenaje.

MUESTREO SOBRE CAMIONES DE SOCIOS: que cargan en almacenes a la salida de los mismos utilizando un protocolo específico creado por nuestra Comisión Técnica.












Galis
Galicia Alimentos Seguros
Programa g.a.p. Galis
- UNIDAD MÓVIL DE MUESTREO -

SEGURIDAD ALIMENTARIA
DEL NOROESTE S.L.U. (SANOR S.L.U.)
Pabellón Servicios de la Explotación
Muelle de San Diego s/n
15.006 - A CORUÑA
t: 981 17 43 54
e-mail: gnp@galis.org gmp@galis.org
www.gmpgalis.org









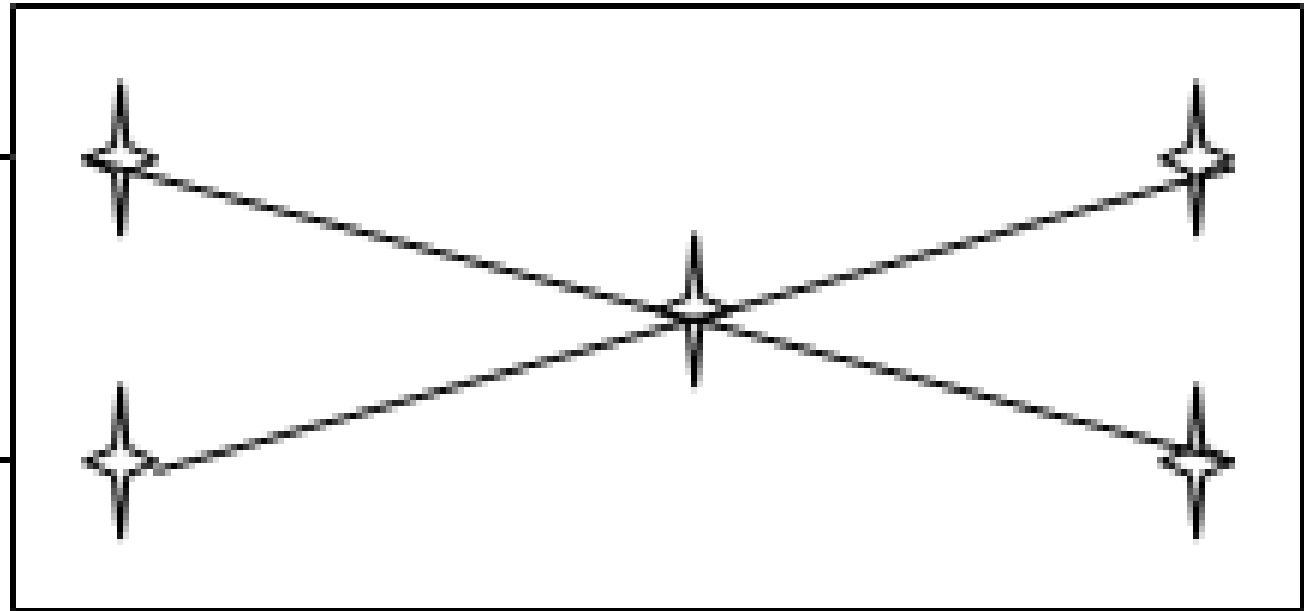
Equipo y material necesario



Modo de ejecución

- Material limpio y desinfectado.
- Guantes y calzas desechables (Hay que evitar el contacto directo con la materia prima).
- Tomar 3-5 submuestras (muestras parciales) en diferentes puntos del camión y a diferentes alturas (Bastón toma de muestras).
- Todas las submuestras (mínimo 200gr. cada una) se meten en cubos para un mezclado.
- Cuartear la mezcla reduciéndola a un tamaño “analizable” = Muestra final.

Equipo y material necesario



Equipo y material necesario

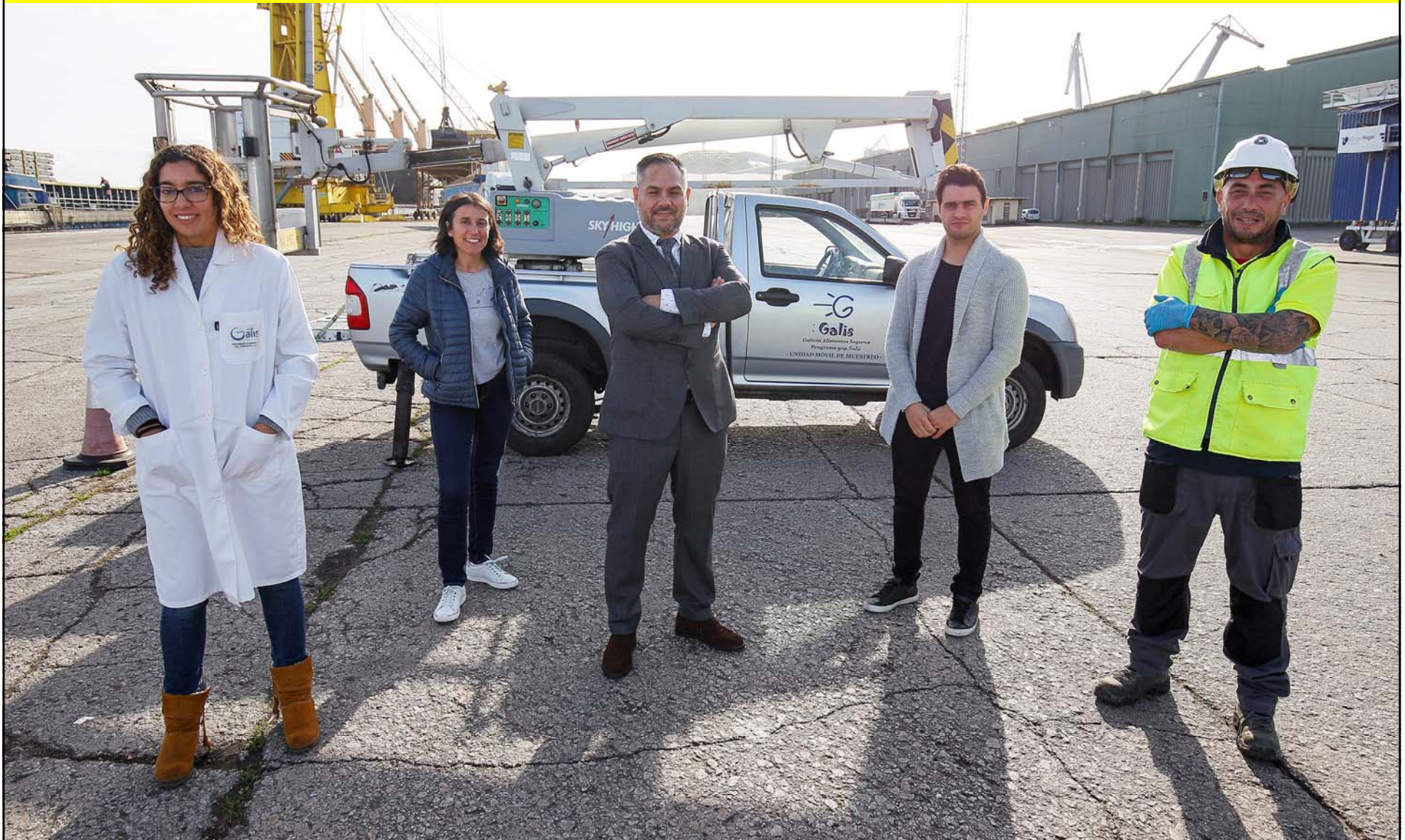


Modo de ejecución

- Material limpio, guantes y calzas desechables (en su caso).
- **Líquidos**: Recoger varias submuestras de la cuba o cisterna o saco para mezclar y cuartear en una muestra final. Para los análisis:
 - **Mantecas y aceites**: se tomarán **4 botes de cristal ámbar de 250 ml**
 - **Melazas**: se tomará **1 bote de plástico de 0,5 kg aproximadamente**
- **Minerales y lácteos**: Mismo método que para muestrear camiones pero adaptado al formato en que venga el producto (BIG BAGS, SACOS, ETC...). Se cogen varias submuestras con sondas o paletas para posterior mezclado y obtención de muestra final.

- MUCHOS FACTORES INTERVIENEN EN EL **ANÁLISIS** DE LOTES DE GRANDES GRANELES SÓLIDOS, EL PRINCIPAL LA TOMA DE MUESTRAS (errores de muestreo, de mezclado, de cuarteo, del laboratorio, de la técnica analítica utilizada,...)
- AUMENTAR LOS ANÁLISIS DE VARIAS MUESTRAS DE UN MISMO LOTE AUMENTA LA POSIBILIDAD DE ENCONTRAR PEQUEÑAS BOLSAS DE CONTAMINACIÓN **QUE PUDIERAN PRODUCIR UN PROBLEMA EN LA CADENA ALIMENTARIA**. ES NECESARIO AUMENTAR ANALÍTICAS EN MUESTREOS OFICIALES/PRIVADOS.
- **EL MEZCLADO DE GRANDES GRANELES** (SIN GENERAR ROTURAS DEL GRANO) ES UNA SOLUCIÓN PARA HOMOGENEIZAR EL NIVEL MEDIO DE SUSTENCIAS INDESEABLES Y PODER MUESTREAR CON MÁS GARANTÍAS LA MERCANCÍA.
- ES MUY IMPORTANTE LA **MEZCLA Y MOLIENDA DE UNA BUENA CANTIDAD DE MUESTRA** COMO PASO PREVIO AL ANÁLISIS.

***Gracias por vuestros 30 minutos de tiempo y
por vuestra atención***



Bruno Beade García | bruno@agafac.es | www.agafac.es