



T.C.  
TARIM VE ORMAN BAKANLIĞI  
Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü



# ÖZET YETERLİLİK TESTİ SONUÇ RAPORU

**Balık Kasında Yasaklı Boyalar Analizi**  
**UGRL YT Raporu- UGRL015**  
**Eylül 2023**

**GENEL BİLGİLER**

**YT Çevrim Kodu ve Adı:** UGRL015- Balık Kasında Yasaklı Boyalar Analizi

**Test Materyali Gönderim Tarihi:** 12/09/2023

**Katılımcı Analiz Sonucu Son Bildirim Tarihi:** 20/09/2023

**Rapor Yayın Tarihi:** 29/09/2023

**Raporu Hazırlayan(lar):**

  
Dr.Özge ÇETİNKAYA AÇAR  
Katki,Orijin Tespiti,Taklit ve Tağşiş Bölümü

**Çevrim Koordinatörü:**

  
Dr.Özge ÇETİNKAYA AÇAR  
Katki,Orijin Tespiti,Taklit ve Tağşiş Bölümü

**YT Koordinatörü:**

  
Dr.Kazım SEZER  
Yeterlilik Testi Bölüm Sorumlusu V.

**Raporu Onaylayan:**

  
Dr.Berrin ŞENÖZ  
Müdür

**YT Düzenleyici:**

ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVAR MÜDÜRLÜĞÜ

Fatih Sultan Mehmet Bulvarı, No:70, 06170,

Yenimahalle – ANKARA

**Tel.:** 0312 327 41 81

**Faks:** 0312 327 41 56

**e-posta:** ugrl@tarimorman.gov.tr

**Web:** <http://gidalab.tarimorman.gov.tr/gidareferans>

## 1. GİRİŞ

UGRL015-Balık Kasında Yasaklı Boyalar Yeterlilik Testi, Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü'nün 17/05/2023 tarih ve E-16647434-724.99-9908491 sayılı yazısı ile Müdürlüğümüzden düzenlenmesi talep edilen, bir yurt dışı kamu laboratuvarı ve bir yurt içi gıda kontrol laboratuvarı olmak üzere iki laboratuvarın katılımı ile gerçekleştirilen bir yeterlilik testi çevrimidir.

Gizlilik ilkesi doğrultusunda katılımcılar ve sonuçları ile ilgili bilgiler hiçbir koşul altında üçüncü taraflarla paylaşılmamaktadır.

## 2. TEST MATERYALİNİN HAZIRLANMASI

### 2.1. HAZIRLAMA

Yeterlilik test materyalinin hazırlanmasında 200 g balık kası kullanılmıştır. Balık kası analiz edilmiş ve 0,5 µg/kg ölçüm limitine göre içerisinde Malachite Green (MG), Leucomalachite Green (LMG), Crystal Violet (CV), Leucocrystal Violet (LCV) ve Brilliant Green (BG) yasaklı boyaları tespit edilmemiştir. Balık kas etine farklı konsantrasyonlarda Malachite Green (MG), Leucomalachite Green (LMG), Crystal Violet (CV), Leucocrystal Violet (LCV) ve Brilliant Green (BG) içeren miks standart çözeltisi (spike çözeltisi) spike yapılmıştır. Homojenliğin sağlanabilmesi için, test materyali bir yandan kuru buz eşliğinde öğütülürken bir yandan yavaş yavaş spike yapılmış ve spike çözeltisinin tamamının balık kas etine karışarak homojenize olması sağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan test materyali, toplamda üç parçaya bölünerek yeterlilik test materyali kaplarına aktarılmıştır. Numuneler katılımcılara gönderilecekleri güne kadar -20 °C'de muhafaza edilmiştir.

### 2.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK

Yeterlilik test materyali ISO 13528:2015 Standardı<sup>1</sup> esas alınarak homojenlik için test edilmiştir. Yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün toplamda üç parçaya bölünerek yeterlilik test materyali kaplarına alınan materyalin her bir test kabından dörder örnek (toplamda 12 örnek), iki tekrarlı olarak analiz edilmiştir. Analizler LC-MS/MS cihazı ile gerçekleştirilmiş ve homojenlik testi örnekleri tekrarlanabilirlik koşulları altında, tek seferde ve cihazda tamamen rastgele bir sıra ile analiz edilmiştir.

Homojenlik testinden elde edilen veriler “görsel olarak sapan değerler, değerlerde herhangi bir artış-azalma eğilimi, paraleller arası sapan değer” olup olmadığı açısından kontrol edilmek üzere grafiğe geçirilmiş ve yapılan kontrollerde verilerin uygun olduğu görülmüştür. Görsel değerlendirmenin ardından homojenlik verileri aykırı değerler açısından Cochran testi ile değerlendirilmiştir. İstatistiksel değerlendirmede  $s_s \leq 0,3\sigma_{pt}$  koşulunun sağlanması homojenliğin yeterli olduğunu göstermiştir.  $\sigma_{pt}$  hesaplanmasında, uygun Horwitz eşitliği kullanılmıştır.

Homojenlik verileri ve istatistiksel değerlendirme Tablo 1’de verilmektedir.

**Tablo 2.** Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme

Sıra no	Malachite Green (MG) (µg/kg)		Leucomalachite Green (LMG) (µg/kg)		Crystal Violet (CV) (µg/kg)		Leucocrystal Violet (LCV) (µg/kg)		Brilliant Green (BG) (µg/kg)	
	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2
	1	2,12	2,09	0,95	0,88	1,83	1,83	0,89	0,88	1,41
2	2,11	2,11	0,96	1,02	1,84	1,88	0,97	1,1	1,50	1,51
3	2,02	2,09	0,89	0,89	1,83	1,79	0,83	0,92	1,53	1,49
4	2,13	1,86	0,87	0,78	1,72	1,76	0,93	0,95	1,26	1,24
5	1,97	1,82	0,84	0,85	1,86	1,73	0,85	0,79	1,42	1,39
6	1,95	2,16	0,91	0,86	1,76	1,88	0,86	0,89	1,41	1,46
7	1,96	2,18	0,95	0,96	1,95	2,02	0,91	1,04	1,34	1,36
8	1,82	1,94	0,79	0,89	1,87	1,73	0,83	0,8	1,33	1,32
9	2,09	1,91	0,88	0,87	1,92	1,74	0,86	0,86	1,30	1,31
10	2,18	2,16	0,92	0,91	1,94	1,88	0,91	0,99	1,47	1,51
11	2,03	2,19	0,84	0,89	2,00	2,04	0,91	0,94	1,32	1,35
12	2,20	2,28	0,91	0,89	1,97	1,94	0,93	1,04	1,52	1,53
<b>Ortalama</b>	2,06		0,89		1,86		0,91		1,40	
$\sigma_{pt}$ (Horwitz, $\sigma_{pt}=0,22c$ )	0,45		0,20		0,41		0,20		0,31	
<b>0,3 x <math>\sigma_{pt}</math> (kritik değer)</b>	<b>0,135</b>		<b>0,060</b>		<b>0,123</b>		<b>0,060</b>		<b>0,093</b>	
$s_x$ (örnek ort. std. sapması)	0,107		0,037		0,064		0,053		0,021	
$s_w$ (örnek-içi std. sapma)	0,104		0,048		0,086		0,068		0,092	
$s_s$ (örnekler-arası std.sapma)	<b>0,072</b>		<b>0,040</b>		<b>0,073</b>		<b>0,057</b>		<b>0,090</b>	
$s_s \leq 0,3 \sigma_{pt}$	<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>	

Yeterlilik test materyalinin kararlılığı, ISO 13528 Standardı<sup>2</sup> esas alınarak test edilmiştir. Yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün (t1 (kontrol)) gerçekleştirilen homojenlik testi sonuçları referans kontrol değeri olarak alınmış ve yeterlilik testi son sonuç bildirim tarihi sonrası (t2), -20 °C’de muhafaza edilen yeterlilik test materyalinden 3 örnek ikişer tekrarlı analiz edilerek kararlılık kontrol edilmiştir. Kararlılık testinde analiz edilen örnekler, tekrarlanabilirlik koşulları altında, tek seferde ve cihazda tamamen rastgele bir sıra ile analiz edilmiştir.

ISO 13528 Standardı<sup>2</sup> uyarınca gerçekleştirilen kararlılık testlerinde, homojenlik testi verilerinden elde edilen analiz sonuçları ortalaması ( $y_1$ ) ile, yeterlilik testi son sonuç bildirim tarihi sonrası iki tekrarlı olarak analiz edilen üçer örnekten elde edilen sonuçların ortalaması ( $y_x$ ) arasındaki farka bakılmış ve  $|y_1 - y_x| \leq 0,3\sigma_{pt}$  koşuluna uygunluk değerlendirilmiştir.  $\sigma_{pt}$  değeri olarak homojenlik testinde belirlenen değerler kullanılmıştır. ISO 13528 Standardı<sup>2</sup> uyarınca gerçekleştirilen bu kararlılık testlerine ait veriler ve istatistiksel değerlendirme Tablo 3’te verilmektedir. Gerçekleştirilen kararlılık testi sonuçları, hazırlanan yeterlilik testi materyalinin Malachite Green (MG), Leucomalachite Green (LMG), Crystal Violet (CV) ve Leucocrystal Violet (LCV) analitleri için çevrim süresi sonuna kadar yeterince kararlı olduğunu ancak ve Brilliant Green (BG) analiti için yeterli kararlılıkta olmadığını göstermektedir. Bu nedenle Brilliant Green (BG) analiti için performans değerlendirmesi yapılmamıştır, sonuçlar bilgi amaçlı verilmektedir.

**Tablo 3.** Kararlılık testi verileri ve değerlendirme

PARAMETRE	Malachite Green (MG)		Leucomalachite Green (LMG)		Crystal Violet (CV)		Leucocrystal Violet (LCV)		Brilliant Green (BG)	
	t1 (kontrol)	t2	t1 (kontrol)	t2	t1 (kontrol)	t2	t1 (kontrol)	t2	t1 (kontrol)	t2
Sıcaklık (~ °C)	-	-20	-	-20	-	-20	-	-20	-	-20
Süre (gün)	-	12	-	12	-	12	-	12	-	12
n	24	6	24	6	24	6	24	6	24	6
Ortalama	2,06	1,93	0,89	0,88	1,86	1,87	0,91	0,85	1,40	0,69
Std.Sapma	0,107	0,052	0,037	0,026	0,064	0,016	0,053	0,013	0,021	0,103
<b>0,3 x <math>\sigma_{pt}</math></b>	<b>0,135</b>		<b>0,060</b>		<b>0,123</b>		<b>0,060</b>		<b>0,090</b>	
<b>  y1 - yX  </b>	<b>0,124</b>		<b>0,017</b>		<b>0,005</b>		<b>0,060</b>		<b>0,709</b>	
<b>  y1 - yX   ≤ 0,3<math>\sigma_{pt}</math></b>	<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>		<b>KALIR</b>	

### 3. ATANMIŞ DEĞERİN BELİRLENMESİ

Yeterlilik test çevriminin iki katılımcılı bir çevrim olması nedeniyle ( $p < 6$ ), **UGRL YETERLİLİK TESTLERİ GENEL PROTOKOLÜ**'ne göre, test materyalinde yer alan her bir aktif madde için atanmış değer ( $X_{pt}$ ) olarak UGRL tarafından gerçekleştirilen homojenlik testi ortalaması kullanılmıştır.

Yeterlilik standart sapması ( $\sigma_{pt}$ ) hesaplanmasında, genel model olan Thompson tarafından modifiye edilmiş Horwitz yöntemi kullanılmıştır. Tüm analitler için  $\sigma_{pt}$ , boyutsuz konsantrasyon  $1,2 \times 10^{-7}$ 'den düşük analitler için kullanılan ve aşağıda belirtilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma_{pt} = 0,22 c$$

c: Analit konsantrasyonu (Atanmış değer ( $X_{pt}$ ))

### 4. SONUÇLAR

Katılımcıların 'YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU' aracılığı ile bildirdikleri sonuçlar, z-skorları ile birlikte Tablo 4'te verilmektedir. Brilliant Green (BG) analiti çevrim süresince yeterli kararlılıkta kalmadığından bu analit için performans değerlendirmesi yapılmamış olup, sonuçlar bilgi amaçlı verilmektedir.

**Tablo 4.** Katılımcı sonuçları ve z-skorları ( $|z| > 2$  aralığında yer alan z-skorları kırmızı ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir)

Lab Kodu	Malachite Green (MG)			Leucomalachite Green (LMG)			Crystal Violet (CV)		
	Atanmış Değer ( $\mu\text{g/kg}$ )		2,06	Atanmış Değer ( $\mu\text{g/kg}$ )		0,89	Atanmış Değer ( $\mu\text{g/kg}$ )		1,86
	Sonuç ( $\mu\text{g/kg}$ )	CC $_{\beta}$ /LOQ ( $\mu\text{g/kg}$ )	z-skoru	Sonuç ( $\mu\text{g/kg}$ )	CC $_{\beta}$ /LOQ ( $\mu\text{g/kg}$ )	z-skoru	Sonuç ( $\mu\text{g/kg}$ )	CC $_{\beta}$ /LOQ ( $\mu\text{g/kg}$ )	z-skoru
1	1,97	0,26	-0,2	Tespit Edilemedi	0,24	-3,3	1,07	0,25	-1,9
2	1,93	0,3	-0,3	0,95	0,3	0,3	1,42	0,3	-1,1

**Tablo 4 (devam).** Katılımcı sonuçları ve z-skorları ( $|z| > 2$  aralığında yer alan z-skorları kırmızı ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir)

Lab Kodu	Leucocrystal Violet (LCV)			Brilliant Green (BG)		
	Atanmış Değer ( $\mu\text{g/kg}$ )		0,91	Atanmış Değer ( $\mu\text{g/kg}$ )		
	Sonuç ( $\mu\text{g/kg}$ )	CC $_{\beta}$ /LOQ ( $\mu\text{g/kg}$ )	z-skoru	Sonuç ( $\mu\text{g/kg}$ )	CC $_{\beta}$ /LOQ ( $\mu\text{g/kg}$ )	z-skoru
1	Tespit Edilemedi	0,27	-3,2	0,53	0,27	-
2	0,75	0,3	-0,8	0,9	0,3	-