



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



YETERLİLİK TESTİ SONUÇ RAPORU

Balık Ununda Dioksin ve PCB
UGRL YT Raporu- DIO002
Ocak 2021

GENEL BİLGİLER

YT Çevrimi Adı: Balık Ununda Dioksin ve PCB
YT Çevrimi Kodu: DIO002
Test Materyali Gönderme Tarihi: 03/11/2020
Katılımcı Analiz Sonucu Son Bildirim Tarihi: 03/12/2020
Rapor Yayın Tarihi: 08/01/2021

Raporu Hazırlayan(lar):

Devrim KILIÇ
Dioksin Birimi

Çevrim Koordinatörü:

Devrim KILIÇ
Dioksin Birim Sorumlusu

YT Koordinatörü:

Dr. M. Alp ÇETİNKAYA
Yeterlilik Testi Birim Sorumlusu

Tel.: 0312 327 41 81 / 1149

e-posta: alp.cetinkaya@tarimorman.gov.tr

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

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	6
1. GİRİŞ.....	8
2. GİZLİLİK.....	8
3. TEST MATERYALİ.....	9
3.1. HAZIRLAMA.....	9
3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK	9
3.3. DAĞITIM.....	10
4. SONUÇLAR.....	10
5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ.....	10
5.1. ATANMIŞ DEĞER	100
5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI.....	111
5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME	111
5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI	122
6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	58
7. GÖZLEMLER	58
8. REFERANSLAR.....	59

TABLolar

Tablo 1. DIO001 Yeterlilik Testi Özet Sonuçlar

Tablo 2. Homojenlik Özet Tablosu

Tablo 3. Atanmış değer tablosu

Tablo 4. Toplamlar için Katılımcı Sonuçları

Tablo 5. Toplamlar için Katılımcı z-Skorları

Tablo 6. PCDD/F için Katılımcı Sonuçları

Tablo 7. PCDD/F için z-skorları

Tablo 8. PCB'ler için Katılımcı Sonuçları

Tablo 9. PCB'ler için z-skorları

ŞEKİLLER

- Şekil 1. 2,3,7,8-TCDF için z-skor histogramı
- Şekil 2. 1,2,3,7,8-PeCDF için z-skor histogramı
- Şekil 3. 2,3,4,7,8-PeCDF için z-skor histogramı
- Şekil 4. 1,2,3,4,7,8-HxCDF için z-skor histogramı
- Şekil 5. 1,2,3,6,7,8-HxCDF için z-skor histogramı
- Şekil 6. 2,3,4,6,7,8-HxCDF için z-skor histogramı
- Şekil 7. 1,2,3,7,8,9-HxCDF için z-skor histogramı
- Şekil 8. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF için z-skor histogramı
- Şekil 9. 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF için z-skor histogramı
- Şekil 10. OCDF için z-skor histogramı
- Şekil 11. 2,3,7,8-TCDD için z-skor histogramı
- Şekil 12. 1,2,3,7,8-PeCDD için z-skor histogramı
- Şekil 13. 1,2,3,4,7,8-HxCDD için z-skor histogramı
- Şekil 14. 1,2,3,6,7,8-HxCDD için z-skor histogramı
- Şekil 15. 1,2,3,7,8,9-HxCDD için z-skor histogramı
- Şekil 16. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD için z-skor histogramı
- Şekil 17. OCDD için z-skor histogramı
- Şekil 18. PCB81 için z-skor histogramı
- Şekil 19. PCB77 için z-skor histogramı
- Şekil 20. PCB126 için z-skor histogramı
- Şekil 21. PCB169 için z-skor histogramı
- Şekil 22. PCB 123 için z-skor histogramı
- Şekil 23. PCB 118 için z-skor histogramı
- Şekil 24. PCB 114 için z-skor histogramı
- Şekil 25. PCB 105 için z-skor histogramı
- Şekil 26. PCB 167 için z-skor histogramı
- Şekil 27. PCB 156 için z-skor histogramı
- Şekil 28. PCB 157 için z-skor histogramı
- Şekil 29. PCB 189 için z-skor histogramı
- Şekil 30. PCB 028 için z-skor histogramı
- Şekil 31. PCB 052 için z-skor histogramı
- Şekil 32. PCB 101 için z-skor histogramı
- Şekil 33. PCB 153 için z-skor histogramı
- Şekil 34. PCB 138 için z-skor histogramı
- Şekil 35. PCB 180 için z-skor histogramı
- Şekil 36. TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ için z-skor histogramı
- Şekil 37. TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ için z-skor histogramı
- Şekil 38. TOPLAM I-PCB (ICES 6) için z-skor histogramı

ÖZET

Laboratuvar Müdürlüğümüz tarafından “Balık Ununda Dioksin ve PCB” yeterlilik test çevrimi 13 özel laboratuvarın başvurusu ve 11’inin sonuç bildirimini ile düzenlenmiştir.

Dioksin ve PCB içeriklerinin analiz edilmesi amacıyla DIO002 kodlu balık ununda dioksin ve PCB yeterlilik testi materyali başvuruda bulunan katılımcılara 03/11/2020 tarihinde gönderilmiştir. Sonuçlar 03/12/2020 tarihine kadar bildirilmiştir.

Sonuçlar uygun istatistiksel yöntemlerle değerlendirilmiş ve atanmış değerler hesaplanarak katılımcıların performansı ortaya konmuştur. Tablo 1’de özet sonuçlar verilmiştir.

Tablo 1. DIO002 Yeterlilik Testi Özet Sonuçlar				
Analit	Atanmış Değer (X _{PT})	z≤2 Skor Sayısı	Toplam Skor Sayısı	% z≤2
2,3,7,8-TCDF	2,35	9	11	81,8
1,2,3,7,8-PeCDF	0,96	10	11	90,9
2,3,4,7,8-PeCDF	2,63	9	11	81,8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,35	8	11	72,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,44	9	11	81,8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,42	10	11	90,9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,09	7	11	63,6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,22	7	11	63,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,04	8	11	72,7
OCDF	0,07	6	11	54,5
2,3,7,8-TCDD	0,21	8	11	72,7
1,2,3,7,8-PeCDD	0,38	8	11	72,7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,08	8	11	72,7
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,24	10	11	90,9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,10	7	11	63,6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,21	7	11	63,6
OCDD	0,35	8	11	72,7
PCB81	2,23	10	11	90,9
PCB77	79,59	11	11	100
PCB126	18,10	11	11	100
PCB169	5,34	11	11	100
PCB 123	41,02	9	11	81,8
PCB 118	2857,61	10	11	90,9
PCB 114	77,12	10	11	90,9
PCB 105	1139,87	10	11	90,9
PCB 167	157,37	10	11	90,9
PCB 156	283,59	10	11	90,9
PCB 157	77,94	9	11	81,8
PCB 189	26,00	10	11	90,9
PCB 028	0,90	9	11	81,8
PCB 052	1,16	9	11	81,8
PCB 101	2,64	10	11	90,9
PCB 153	5,17	10	11	90,9
PCB 138	3,97	10	11	90,9
PCB 180	1,20	9	11	81,8
TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ ng/kg % 88 KM (ub)	1,75	8	11	72,7
TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ ng/kg % 88 KM (ub)	3,71	11	11	100
TOPLAM I-PCB (ICES 6) ng/g % 88 KM (ub)	13,78	10	11	90,9

1. GİRİŞ

Yeterlilik testleri “TS EN ISO/IEC 17043 Uygunluk Değerlendirmesi-Yeterlilik Deneyi İçin Genel Şartlar” standardında laboratuvarlar arası karşılaştırma yoluyla önceden ortaya konmuş ölçütlere göre katılımcının performansının değerlendirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Yeterlilik testleri, katılımcı laboratuvarların yetkinliğinin bağımsız bir şekilde değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Geçerliliği sağlanmış metotlarla ve iç kalite kontrol unsurları ile birlikte kullanıldıklarında yeterlilik testleri laboratuvar kalite güvencesinin vazgeçilmez bir unsurudur.

Yeterlilik testi sonuçları, bir dış kalite kontrol aracı olarak laboratuvarların deney sonuçlarının kalitesinin güvencesinin teminine olanak sağlarken; rutin analizlerin tarafsız olarak değerlendirilmesini ve çalışmaların teknik gelişimini teşvik eder, geri bildirimlerin elde edilmesine imkan tanır.

UGRL “Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü Kuruluş ve Görev Esaslarına Dair Yönetmelik”i Laboratuvarın oluşumu ve faaliyet alanları başlıklı 5’inci madde 2’inci fıkra b bendi hükmüne dayanarak laboratuvarlar arası karşılaştırma/yeterlilik testleri düzenler.

“Gıda Kontrol Laboratuvarlarının Kuruluş, Görev, Yetki ve Sorumlulukları ile Çalışma Usul ve Esaslarının Belirlenmesine Dair Yönetmelik” ‘in kontroller başlıklı 19’ uncu maddesi 1’ inci fıkrası hükmü gereği laboratuvarların yeterlilik testlerine katılımı zorunlu kılınmıştır.

UGRL tarafından düzenlenen yeterlilik testlerinin hiçbir aşamasında taşeron kullanılmamaktadır.

2. GİZLİLİK

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

Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından yeterlilik test çevrimine katılımı zorunlu tutulan katılımcılara ait sonuçlar Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü’ne gizli olarak bildirilmektedir.

3. TEST MATERYALİ

3.1. HAZIRLAMA

Yeterlilik test materyali olarak iki adet doğal kontamine balık unu, yemlerde dioksinler toplamı (PCDD/F) açısından ML değeri civarına denk gelecek şekilde karıştırılmış ve homojen hale getirilmiştir. Homojen karışım, ağzı kapalı 30 farklı zarfa, her zarfta yaklaşık 50 g olacak şekilde paylaştırılmıştır. Numuneler oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK

Homojenliğin doğrulanması için, rastgele seçilen 10 adet zarftan her birinden 2 defa olmak üzere 20 analiz gerçekleştirilmiştir. Homojenlik, ISO 13528'e göre değerlendirilmiştir (1). Test materyalinin yeterli homojenliğe sahip olduğu gösterilmiştir. Homojenliğe ait özet bilgi Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Homojenlik Özet Tablosu

Homojenite Özet Bilgi (Gıda için)			
ISO 13528'e göre	Toplam PCDD/F	Toplam PCDD/F&DL-PCB	Toplam İnd. PCB
Ortalama	1,66	3,68	14,37
σ_{pt}	0,25	0,55	2,87
$0,3 \times \sigma_{pt}$ (kritik değer)	0,07	0,17	0,86
s_x (örnek ort. std. sapması)	0,06	0,09	0,70
s_w (örnek-içi std. sapma)	0,07	0,11	0,55
s_s (örnekler-arası std.sapma)	0,03	0,05	0,59
$s_s \leq 0,3 \sigma_{pt}$	GEÇER	GEÇER	GEÇER

Yeterlilik test materyali olarak hazırlanan numune çok yıllık doğal kontamine iki numunenin hedeflenen değere ulaşmak üzere uygun oranlarda karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Karıştırma sonucu elde edilen seviyenin, hedeflenen seviye ile aynı olması ve ayrıca dioksin ve PCB'lerin doğada kararlılıklarının bilimsel bir gerçek olması sebebiyle ilave kararlılık çalışması yapılmamıştır.

3.3. DAĞITIM

Yeterlilik test materyali ambalajlanarak katılımcılara kargo yolu ile gönderilmiştir. Test materyali ile birlikte katılımcı laboratuvar kodunun da bulunduğu ‘KATILIMCI BİLGİLENDİRME FORMU’ da katılımcılara iletilmiştir. Katılımcılardan olası bir gecikme ve olumsuzluk geri bildirimini istenmiş olup herhangi bir olumsuzluk bildirilmemiştir.

4. SONUÇLAR

Katılımcılardan yeterlilik test materyalini yem olarak analiz etmeleri ve bulunan sonuçları ölçüm belirsizliklerini de dikkate alarak mevzuata göre değerlendirmeleri istenmiştir. 13 katılımcının 11’i sonuç verirken, 2 laboratuvar sonuç verememiştir.

Her bir katılımcı için, sonuçlar, bildirilen LOQ ve KM değerleri dikkate alınarak tarafımızca da hesaplanmıştır. Atanmış değerlerin hesaplanması için hesaplanmış değerler, z skorlarının belirlenmesi için ise bildirilen değerler kullanılmıştır.

5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ

Atanmış değer ve belirsizliğinin hesaplanması için katılımcı sonuçlarından elde edilen uzlaşma değeri kullanılmıştır. İletilen sonuçlardan atanmış değer belirlenmeden önce veriler uygunlukları yönünden değerlendirilmiştir. Kaba hata tespiti, kuru madde sonucuna göre düzeltme, tanımlayıcı istatistik, normal dağılıma uygunluk (Shapiro-Wilk genişletilmiş test) değerlendirmesi yanında görsel inceleme (histogram, noktasal grafik, çekirdek yoğunluk kestirimi vb.) yapılmıştır. Bu değerlendirmelerin sonrasında tüm sonuçlardan sağlam ortalama ve sağlam standart sapma hesaplanmıştır.

5.1. ATANMIŞ DEĞER

Sağlam ortalama ve sağlam standart sapma Huber H15 (c: 1,5 ve yakınsama ölçütü: 1e-4) yöntemiyle belirlenmiştir (2, 3). Sağlam ortalama atanmış değer (x_{pt}) olarak alınmıştır ve belirsizliği $u(x_{pt})$ sağlam standart sapma ile hesaplanmıştır (1). Atanmış değer belirsizliği aşağıda belirtilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$u(x_{pt}) = 1,25 \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

s*: Sağlam (robust) standart sapma

p: katılımcılardan gelen geçerli sonuç sayısı

5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI

Yeterlilik standart sapması (σ_{pt}) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\sigma_{pt} = RSD \times c$$

RSD: TGK belirli gıdalarda dioksinlerin, dioksin benzeri PCB'lerin ve dioksin benzeri olmayan PCB'lerin seviyesinin resmi kontrolü için numune alma, numune hazırlama ve analiz metodu kriterleri tebliği (4)'nde belirtilen tekrar üretilebilirlik sınır değeri esas alınmıştır. Bu değer dioksin, furan, dioksin benzeri PCB'ler için 0,15; indikatör PCB'ler için 0,20'dir.

c: analit konsantrasyonu (atanmış değer)

5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME

Her bir katılımcının performansı ISO 13528'e göre z-skoru cinsinden ifade edilmiştir (1).

$$z = \frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

x_i : katılımcı tarafından raporlanan ölçüm sonucu

x_{pt} : atanmış değer

σ_{pt} : yeterlilik standart sapması

Katılımcıların atanmış değerden sapmalarını yeterlilik standart sapması yardımıyla kıyaslayan z-skoru aşağıdaki gibi yorumlanmıştır:

$|z| \leq 2$ Uygun sonuç

$2 < |z| < 3$ Sorgulanabilir sonuç

$|z| \geq 3$ Uygun olmayan sonuç

Bazı bileşenler için atanmış değer belirsizliği yeterlilik standart sapmasının 0,3 katından büyük olduğu için ($u(x_{pt}) > 0,3 \times \sigma_{pt}$) belirsizlik performans skoruna yansıtılarak z'-skoru hesaplanmıştır. Her bir bileşen için kullanılan performans skoru (z veya z' skoru) histogramlar üzerinde görülmektedir. z'skorunun da yorumlanması z-skoru gibidir.

$$z' = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u^2(x_{pt})}}$$

5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI

Her bir analit için atanmış değerler, belirsizlik ve yeterlilik standart sapmaları Tablo 3’de, verilmiştir.

Toplam PCDD/F, Toplam PCDD/F ve DL-PCB ve Toplam İndikatör PCB sonuçları bildirilen ve hesaplanan sonuçları içerecek şekilde Tablo 4’de verilmiştir. Söz konusu toplam değerler için katılımcıların z skorları sadece bildirilen değerler üzerinden üretilmiş olup Tablo 5’de verilmiştir.

Katılımcıların her bir dioksin ve furan bileşeni için bildirdiği değerler ve bu bileşenler için hesaplanan z skorları Tablo 6 ve Tablo 7’de verilmiştir.

Katılımcıların her bir PCB bileşeni için bildirdiği değerler ve bu bileşenler için hesaplanan z skorları Tablo 8 ve Tablo 9’da verilmiştir.

35 bileşenin her birinin; ayrıca Toplam PCDD/F, Toplam PCDD/F ve DL-PCB ve Toplam İndikatör PCB’lerin z-skoru sonuçları ayrı ayrı olarak histogram halinde gösterilmiştir.

Tablo 3. Atanmış değer tablosu

	Atanmış Değer (x_{pt})	Belirsizlik $u(x_{pt})$	Yeterlilik Standart Sapması (σ_{pt})	Veri Sayısı (n)
2,3,7,8-TCDF	2,35	0,17	0,35	11
1,2,3,7,8-PeCDF	0,96	0,08	0,14	11
2,3,4,7,8-PeCDF	2,63	0,17	0,39	11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,35	0,04	0,05	11
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,44	0,03	0,07	11
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,42	0,03	0,06	11
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,09	0,03	0,01	11
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,22	0,04	0,03	11
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,04	0,01	0,01	11
OCDF	0,07	0,03	0,01	11
2,3,7,8-TCDD	0,21	0,02	0,03	11
1,2,3,7,8-PeCDD	0,38	0,04	0,06	11
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,08	0,02	0,01	11
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,24	0,02	0,04	11
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,10	0,03	0,01	11
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,21	0,03	0,03	11
OCDD	0,35	0,07	0,05	11
PCB81	2,23	0,13	0,33	11
PCB77	79,59	2,20	11,94	11
PCB126	18,10	0,71	2,72	11
PCB169	5,34	0,46	0,80	11
PCB 123	41,02	3,71	6,15	11
PCB 118	2857,61	212,33	428,64	11
PCB 114	77,12	5,19	11,57	11
PCB 105	1139,87	83,85	170,98	11
PCB 167	157,37	11,35	23,61	11
PCB 156	283,59	20,72	42,54	11
PCB 157	77,94	6,16	11,69	11
PCB 189	26,00	2,33	3,90	11
PCB 028	0,90	0,11	0,18	11
PCB 052	1,16	0,08	0,23	11
PCB 101	2,64	0,19	0,53	11
PCB 153	5,17	0,55	1,03	11
PCB 138	3,97	0,29	0,79	11
PCB 180	1,20	0,07	0,24	11
TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ (ng TEQ/kg %88 KM'de) UB hesaplanan	1,75	0,10	0,26	11
TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ (ng TEQ/kg %88 KM'de) UB hesaplanan	3,71	0,14	0,56	11
TOPLAM I-PCB (ICES 6) (μ g/kg %88 KM'de) UB hesaplanan	13,78	0,86	2,76	11

Tablo 4 . Toplamlar için Katılımcı Sonuçları

Kat. Kodu	TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ (ng TEQ/kg %88 KM'de)		TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ (ng TEQ/kg %88 KM'de)		TOPLAM I-PCB (ICES 6) (µg/kg %88 KM'de)	
	Bildirilen (Upper Bound)	Hesaplanan (Upper Bound)	Bildirilen (Upper Bound)	Hesaplanan (Upper Bound)	Bildirilen (Upper Bound)	Hesaplanan (Upper Bound)
1	1,66	1,66	3,65	3,65	11,84	11,84
2	0,75	0,76	2,65	2,75	11,09	11,09
3	1,61	1,61	3,52	3,52	12,28	12,27
4	1,95	1,95	3,9	3,89	12,76	12,76
5	1,63	1,63	3,83	3,83	14,01	14,01
6	2,36	2,37	4,48	4,49	14,62	14,63
7	2,5	2,01	4,23	3,74	15,26	15,25
8	SONUÇ BİLDİRİLMEDİ					
9	1,5	1,49	3,45	3,45	13,11	13,12
10	1,74	1,74	3,64	3,64	12,47	12,48
11	1,93	1,93	4,38	4,38	19,99	20,01
12	SONUÇ BİLDİRİLMEDİ					
13	1,72	1,72	3,48	3,48	14,73	14726,92

Tablo 5. Toplamlar için Katılımcı z-Skorları

Kat. Kodu	TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ (ng TEQ/kg %88 KM'de)	TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ (ng TEQ/kg %88)	TOPLAM I-PCB (ICES 6) (µg/kg %88 KM'de)
	Bildirilen (Upper Bound)	Bildirilen (Upper Bound)	Bildirilen (Upper Bound)
1	-0,3	-0,1	-0,7
2	-3,6	-1,9	-0,9
3	-0,5	-0,3	-0,5
4	0,7	0,3	-0,4
5	-0,4	0,2	0,1
6	2,2	1,4	0,3
7	2,7	0,9	0,5
8			
9	-0,9	-0,5	-0,2
10	0	-0,1	-0,5
11	0,6	1,2	2,2
12			
13	-0,1	-0,4	0,3

Tablo 6. PCDD/F için Katılımcı Sonuçları

Kat. Kodu	PCDD/F																
	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	OCDF	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	OCDD
1	2,3	1,04	2,6	0,32	0,43	0,39	0,05	0,14	0,03	0,07	0,21	0,35	0,06	0,25	0,07	0,12	0,27
2	1,24	0,7	1,81	0,22	0,26	0,27	0,02	0,12	0,01	0,01	0,03	0,004	0,01	0,15	0,01	0,12	0,01
3	2,19	0,87	2,45	0,37	0,38	0,39	0,1	0,26	0,06	0,05	0,20	0,38	0,07	0,21	0,06	0,31	0,22
4	2,75	1,19	2,81	0,42	0,5	0,51	0,001	0,18	0,02	0,04	0,29	0,45	0,05	0,26	0,08	0,28	0,77
5	1,95	0,95	2,53	0,35	0,41	0,4	0,15	0,34	0,16	0,31	0,20	0,37	0,19	0,24	0,19	0,20	0,36
6	3,21	1,32	3,64	0,25	0,63	0,53	0,01	0,21	0,04	0,002	0,29	0,60	0,09	0,31	0,01	0,20	0,46
7	2,95	1,04	2,78	0,52	0,5	0,4	0,31	0,51	0,53	0,88	0,22	0,50	0,23	0,30	0,34	0,23	0,85
8	SONUÇ BİLDİRİLMEDİ																
9	2,11	0,86	2,06	0,35	0,41	0,37	0,08	0,15	0,04	0,09	0,19	0,37	0,07	0,24	0,10	0,14	0,25
10	2,37	1,01	2,65	0,35	0,44	0,38	0,03	0,14	0,02	0,02	0,25	0,39	0,04	0,2	0,09	0,20	0,30
11	2,32	0,63	4,25	0,18	0,41	0,50	0,11	0,33	0,02	0,05	0,18	0,23	0,03	0,23	0,16	0,37	0,40
12	SONUÇ BİLDİRİLMEDİ																
13	2,18	0,97	2,78	0,49	0,52	0,44	0,20	0,22	0,07	0,14	0,16	0,37	0,12	0,22	0,11	0,19	0,25

Tablo 7. PCDD/F için z-skorları

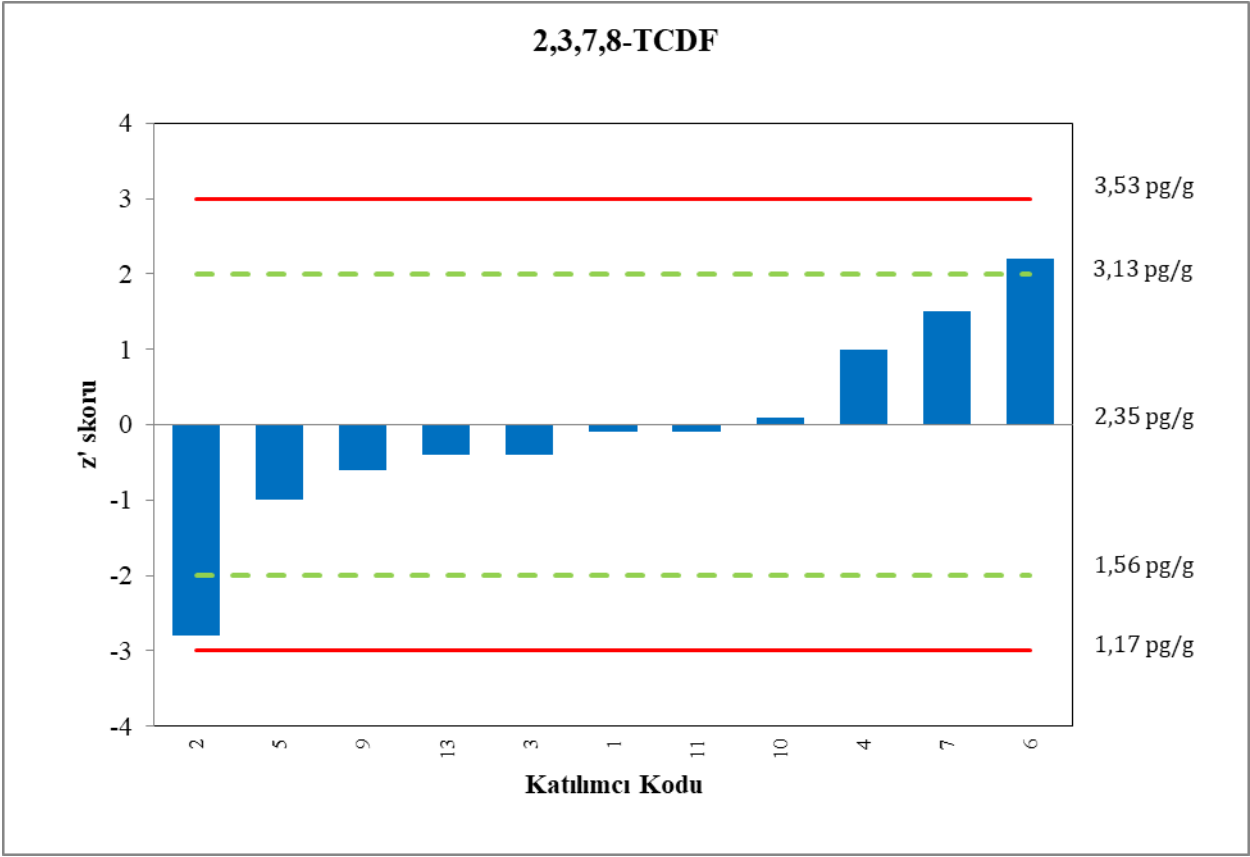
Kat. Kodu	PCDD/F																
	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	OCDF	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	OCDD
1	-0,1	0,5	-0,1	-0,4	-0,2	-0,4	-1,1	-1,6	-1,1	-0,2	0,0	-0,4	-0,7	0,3	-0,9	-2,1	-0,9
2	-2,8	-1,6	-1,9	-1,9	-2,6	-2,2	-2,0	-2,0	-2,7	-2,3	-4,8	-5,4	-2,9	-2,3	-2,9	-2,1	-3,8
3	-0,4	-0,5	-0,4	0,3	-0,9	-0,4	0,3	0,7	1,0	-0,8	-0,3	0,0	-0,3	-0,7	-1,2	2,3	-1,4
4	1,0	1,4	0,4	1,1	0,8	1,3	-2,5	-0,9	-1,7	-1,2	2,1	1,0	-1,1	0,5	-0,6	1,6	4,8
5	-1,0	-0,1	-0,2	0,0	-0,5	-0,3	1,9	2,3	7,5	7,8	-0,3	-0,1	4,6	0,0	3,0	-0,3	0,2
6	2,2	2,2	2,4	-1,4	2,6	1,6	-2,2	-0,3	-0,3	-2,5	2,1	3,2	0,5	1,8	-2,8	-0,2	1,3
7	1,5	0,5	0,4	2,5	0,8	-0,3	6,4	5,7	32,5	27,2	0,2	1,7	6,2	1,6	7,5	0,4	5,7
8	SONUÇ BİLDİRİLMEDİ																
9	-0,6	-0,6	-1,3	0,0	-0,5	-0,7	-0,2	-1,4	-0,3	0,5	-0,6	-0,1	-0,3	0,0	0,1	-1,6	-1,1
10	0,1	0,3	0,1	0,0	-0,1	-0,6	-1,7	-1,6	-1,7	-1,9	1,0	0,2	-1,5	-1,0	-0,3	-0,2	-0,5
11	-0,1	-2,0	3,8	-2,4	-0,4	1,1	0,7	2,1	-1,8	-0,8	-0,7	-2,1	-2,0	-0,2	2,0	3,7	0,6
12	SONUÇ BİLDİRİLMEDİ																
13	-0,4	0,1	0,4	2,1	1,0	0,3	3,3	-0,1	1,6	2,1	-1,3	-0,1	1,7	-0,5	0,2	-0,5	-1,1

Tablo 8. PCB'ler için Katılımcı Sonuçları

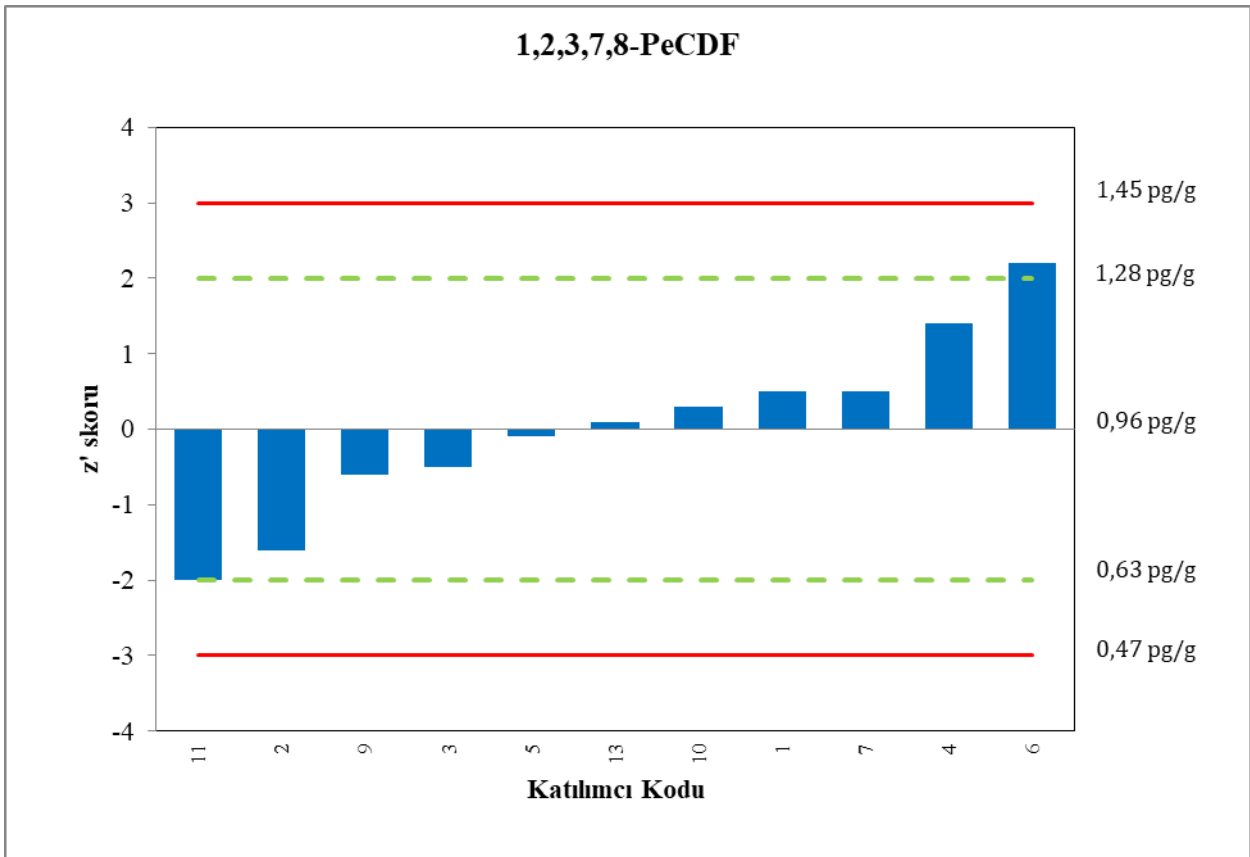
Kat. Kodu	Dioksin-benzeri PCBler												İndikatör PCBler					
	PCB81	PCB77	PCB126	PCB169	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 189	PCB 028	PCB 052	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
1	2,29	78,52	18,4	4,34	35,91	2597,71	66,06	1030,62	135,4	249,55	65,79	21,71	0,59	1,05	2,23	4,38	3,19	1,11
2	2,65	66	18,31	6,79	34,9	2375,37	56,29	926,18	111,89	226,26	63,21	20,77	0,63	0,95	2,21	3,15	3,94	1,09
3	2,07	78,27	17,67	4,48	36,76	2544,16	74,49	969,43	160,09	338,34	69,21	22,95	0,83	0,98	2,38	4,11	3,73	1,08
4	2,31	77,35	17,31	6,81	117,33	2769,07	82,02	1051,7	141,18	272,71	82,04	28,13	1,03	1,23	2,69	4,63	2,86	1,2
5	2,39	81,4	20,3	5,7	36,8	3070	76,6	1140	165	315	78	25,6	0,74	1,15	2,59	5,58	3,64	1,33
6	2,27	90,59	19,6	5,4	35,03	2749,71	76,98	1172,86	159,7	226,68	70,85	21,72	1,1	1,22	2,72	5,51	3,93	1,16
7	2	79,78	15,72	3,93	43,1	3175,23	89,99	1321,28	123,16	289,1	114,97	34,57	0,832	1,245	2,898	5,966	4,189	1,232
8	SONUÇ BİLDİRİLMEDİ																	
9	1,89	79,96	17,76	5,33	31,94	2778,49	80,1	1115,75	170,15	254,31	65,06	24,65	0,66	1,09	2,61	4,72	3,73	1,11
10	2,16	82,48	17,68	4,83	35,35	2064,3	60,73	900,34	188,26	245,24	67,94	19,79	0,85	0,94	2	4,34	4,29	0,92
11	3,36	97,75	22,4	6,85	63,98	4250	113,75	1715	266,25	438,75	109,7	39,28	1,92	1,78	3,5	7,23	5,63	1,79
12	SONUÇ BİLDİRİLMEDİ																	
13	1,64	70,27	15,56	4,29	51,21	3646,43	87,13	1452,4	173,39	340,1	92,57	31,3	718,24	1338,14	2777,36	5921,38	3647,03	1211,73

Tablo 9. PCB'ler için z-skorumları

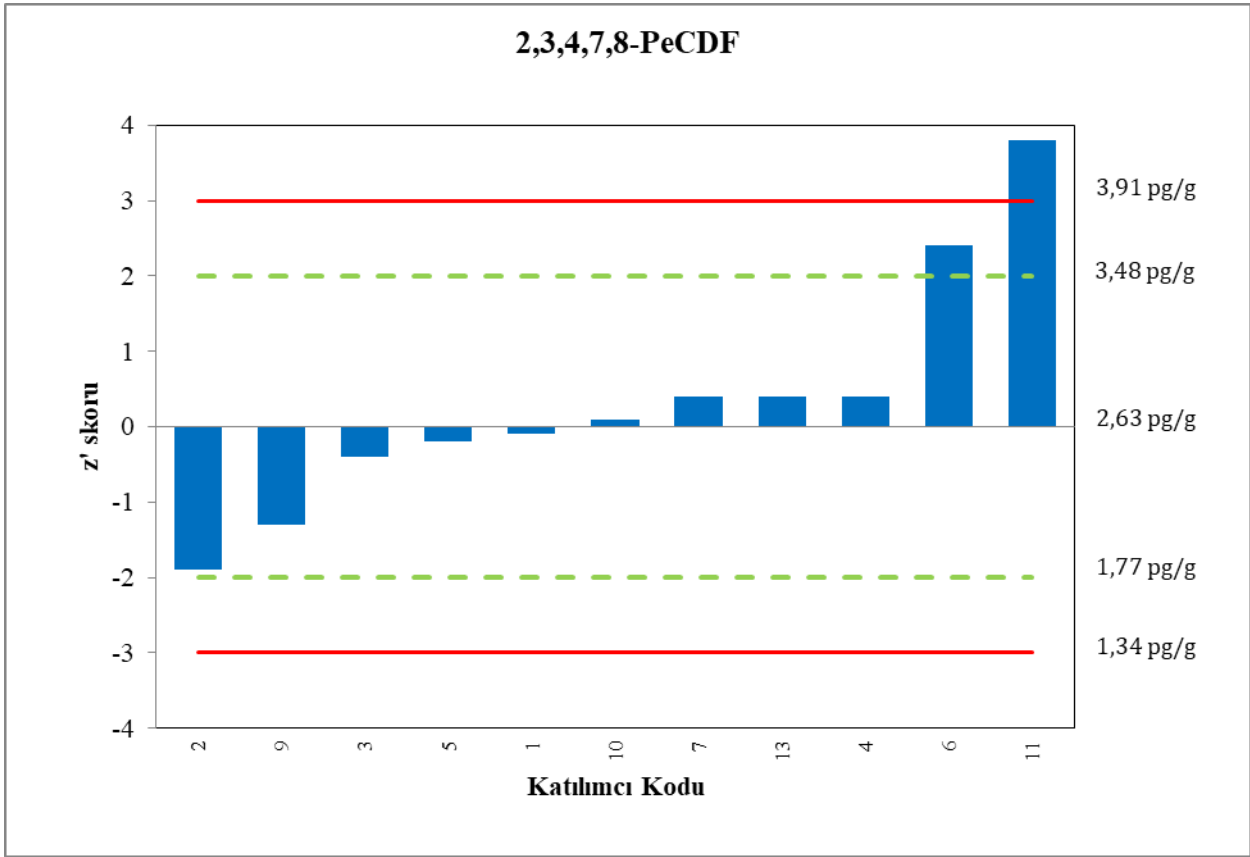
Kat. Kodu	Dioksin-benzeri PCBler												İndikatör PCBler					
	PCB81	PCB77	PCB126	PCB169	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 189	PCB 028	PCB 052	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
1	0,2	-0,1	0,1	-1,1	-0,7	-0,5	-0,9	-0,6	-0,8	-0,7	-0,9	-0,9	-1,5	-0,5	-0,7	-0,7	-0,9	-0,4
2	1,2	-1,1	0,1	1,6	-0,9	-1,0	-1,6	-1,1	-1,7	-1,2	-1,1	-1,2	-1,3	-0,9	-0,8	-1,7	0,0	-0,4
3	-0,4	-0,1	-0,2	-0,9	-0,6	-0,7	-0,2	-0,9	0,1	1,2	-0,7	-0,7	-0,3	-0,7	-0,5	-0,9	-0,3	-0,5
4	0,2	-0,2	-0,3	1,6	10,6	-0,2	0,4	-0,5	-0,6	-0,2	0,3	0,5	0,6	0,3	0,1	-0,5	-1,3	0,0
5	0,5	0,2	0,8	0,4	-0,6	0,4	0,0	0,0	0,3	0,7	0,0	-0,1	-0,8	0,0	-0,1	0,4	-0,4	0,5
6	0,1	0,9	0,6	0,1	-0,8	-0,2	0,0	0,2	0,1	-1,2	-0,5	-0,9	0,9	0,2	0,1	0,3	0,0	-0,2
7	-0,6	0,0	-0,9	-1,5	0,3	0,7	1,0	1,0	-1,3	0,1	2,8	1,9	-0,3	0,3	0,5	0,7	0,3	0,1
8	SONUÇ BİLDİRİLMEDİ																	
9	-0,9	0,0	-0,1	0,0	-1,3	-0,2	0,2	-0,1	0,5	-0,6	-1,0	-0,3	-1,1	-0,3	-0,1	-0,4	-0,3	-0,4
10	-0,2	0,2	-0,2	-0,6	-0,8	-1,7	-1,3	-1,3	1,2	-0,8	-0,8	-1,4	-0,2	-0,9	-1,1	-0,7	0,4	-1,1
11	3,2	1,5	1,6	1,6	3,2	2,9	2,9	3,0	4,2	3,3	2,4	2,9	4,8	2,5	1,5	1,8	2,0	2,4
12	SONUÇ BİLDİRİLMEDİ																	
13	-1,6	-0,8	-0,9	-1,1	1,4	1,6	0,8	1,6	0,6	1,2	1,1	1,2	3387,1	5457,8	4958,7	5053,9	4311,1	4833,0



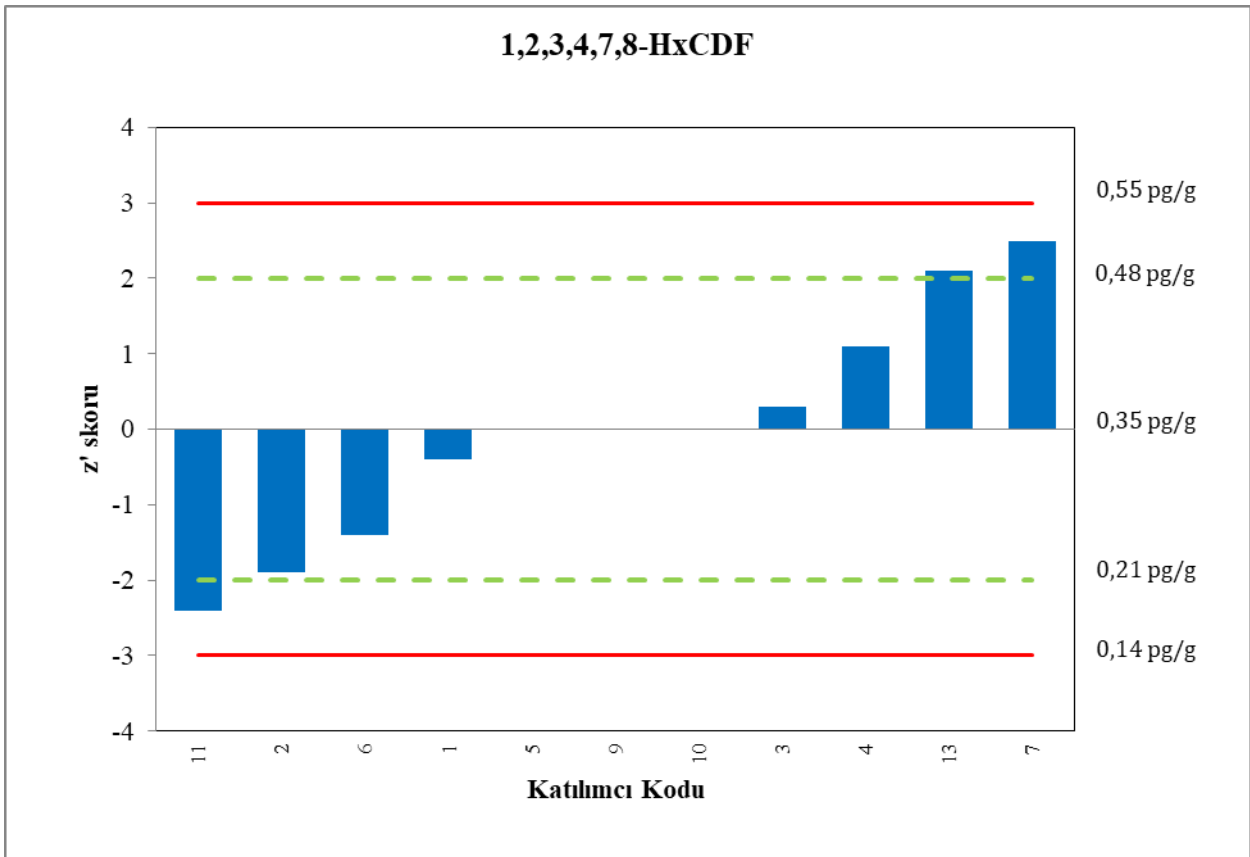
Şekil 1. 2,3,7,8-TCDF için z-skor histogramı.



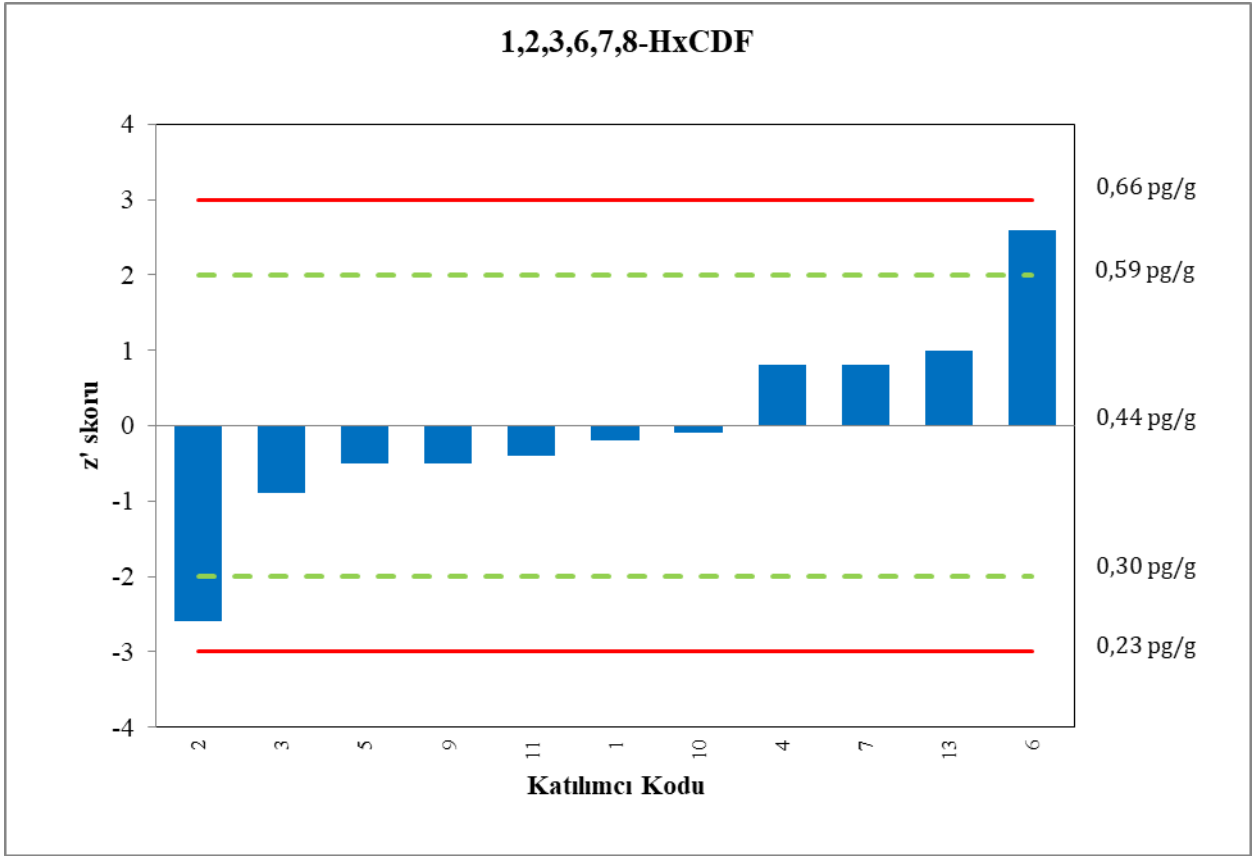
Şekil 2. 1,2,3,7,8-PeCDF için z-skor histogramı.



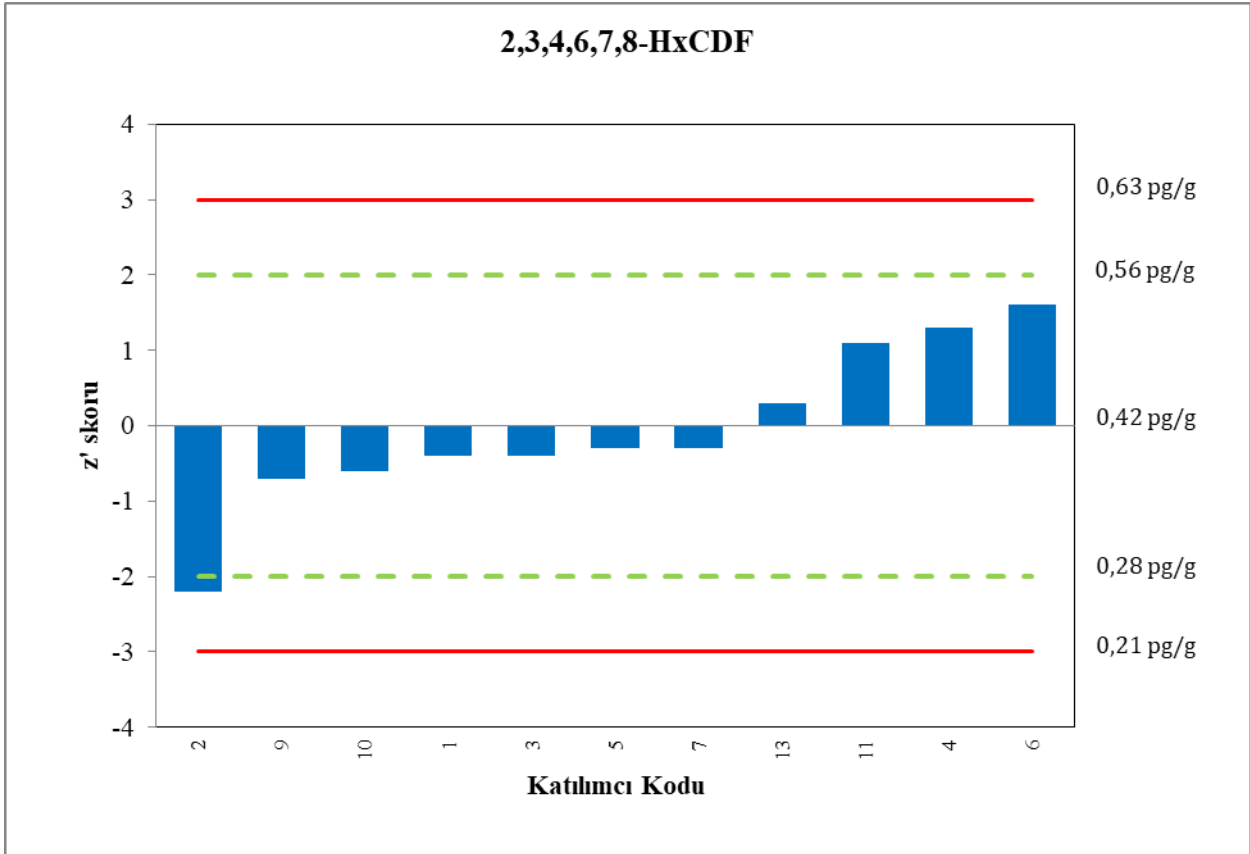
Şekil 3. 2,3,4,7,8-PeCDF için z-skor histogramı.



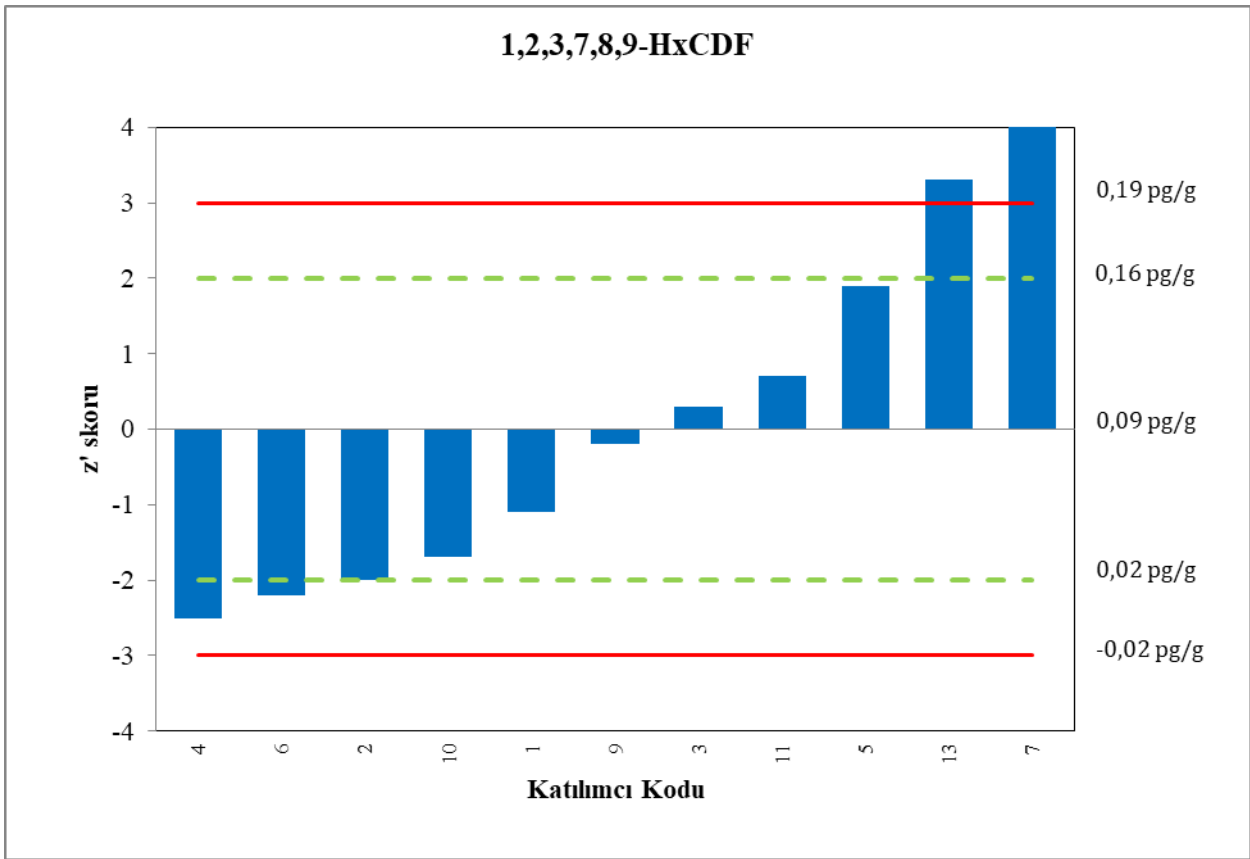
Şekil 4. 1,2,3,4,7,8-HxCDF için z-skor histogramı.



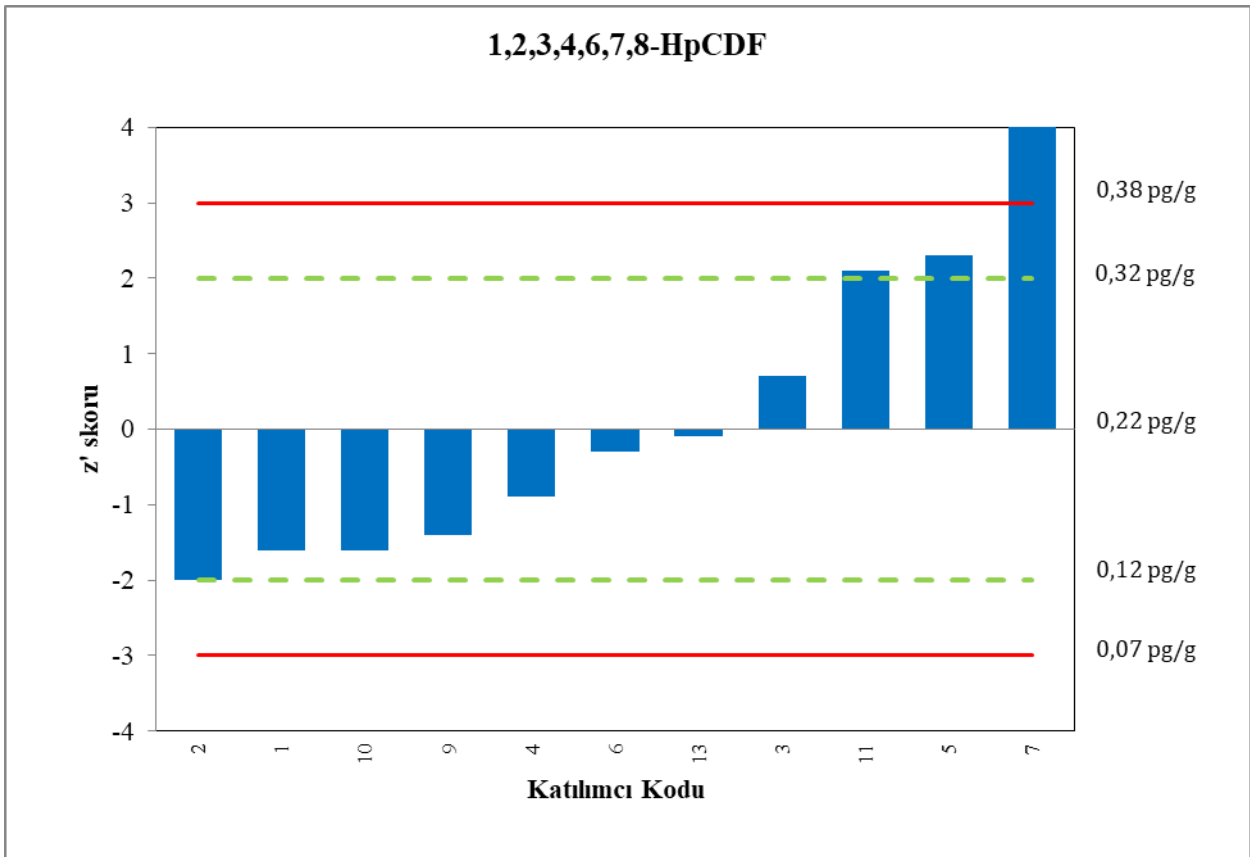
Şekil 5. 1,2,3,6,7,8-HxCDF için z-skor histogramı



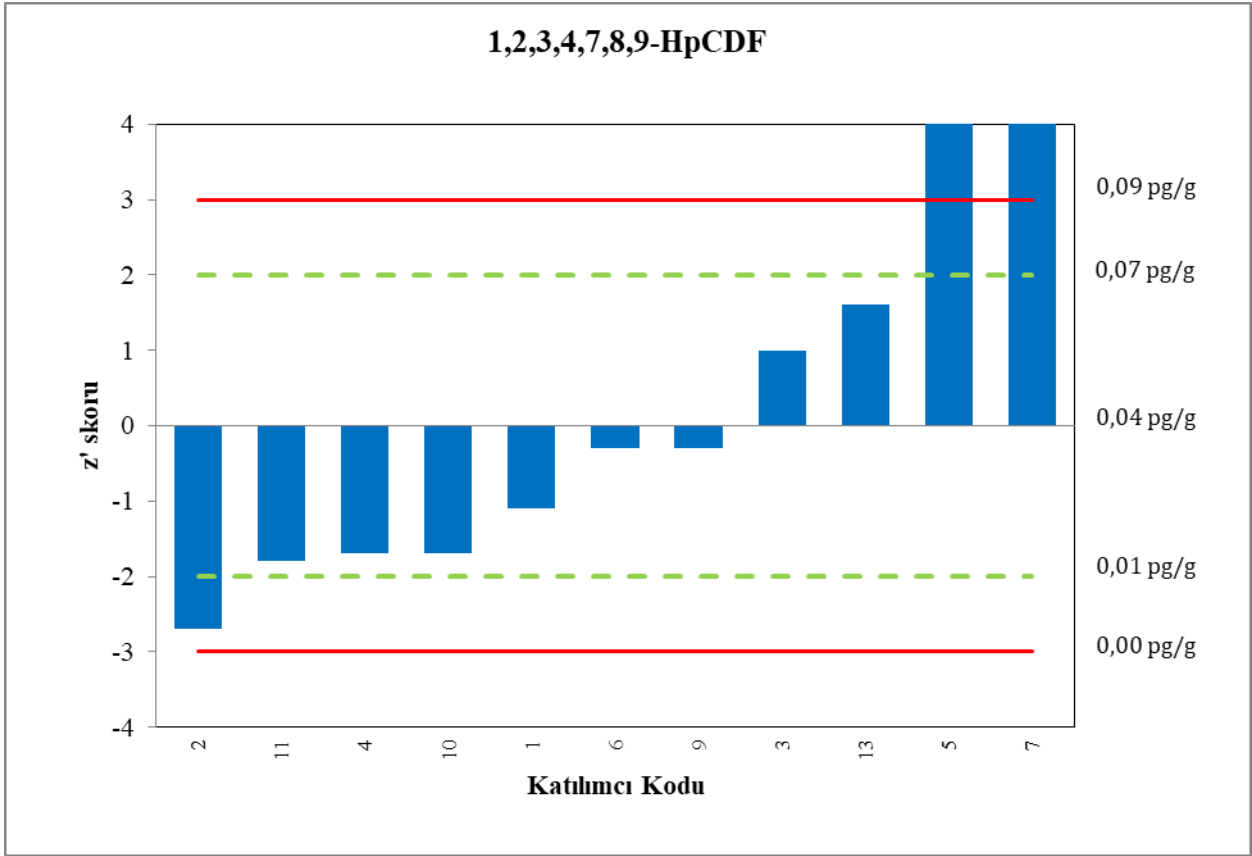
Şekil 6. 2,3,4,6,7,8-HxCDF için z-skor histogramı



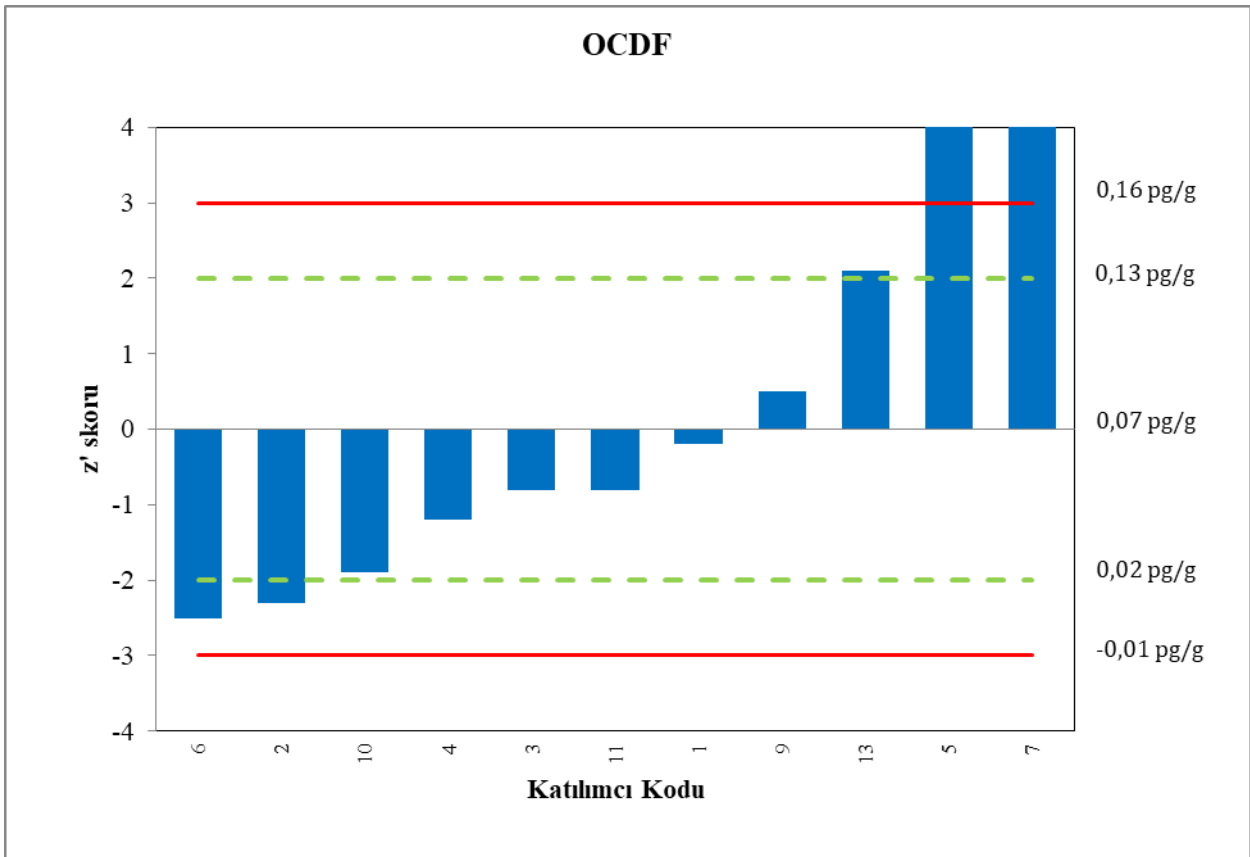
Şekil 7. 1,2,3,7,8,9-HxCDF için z-skor histogramı



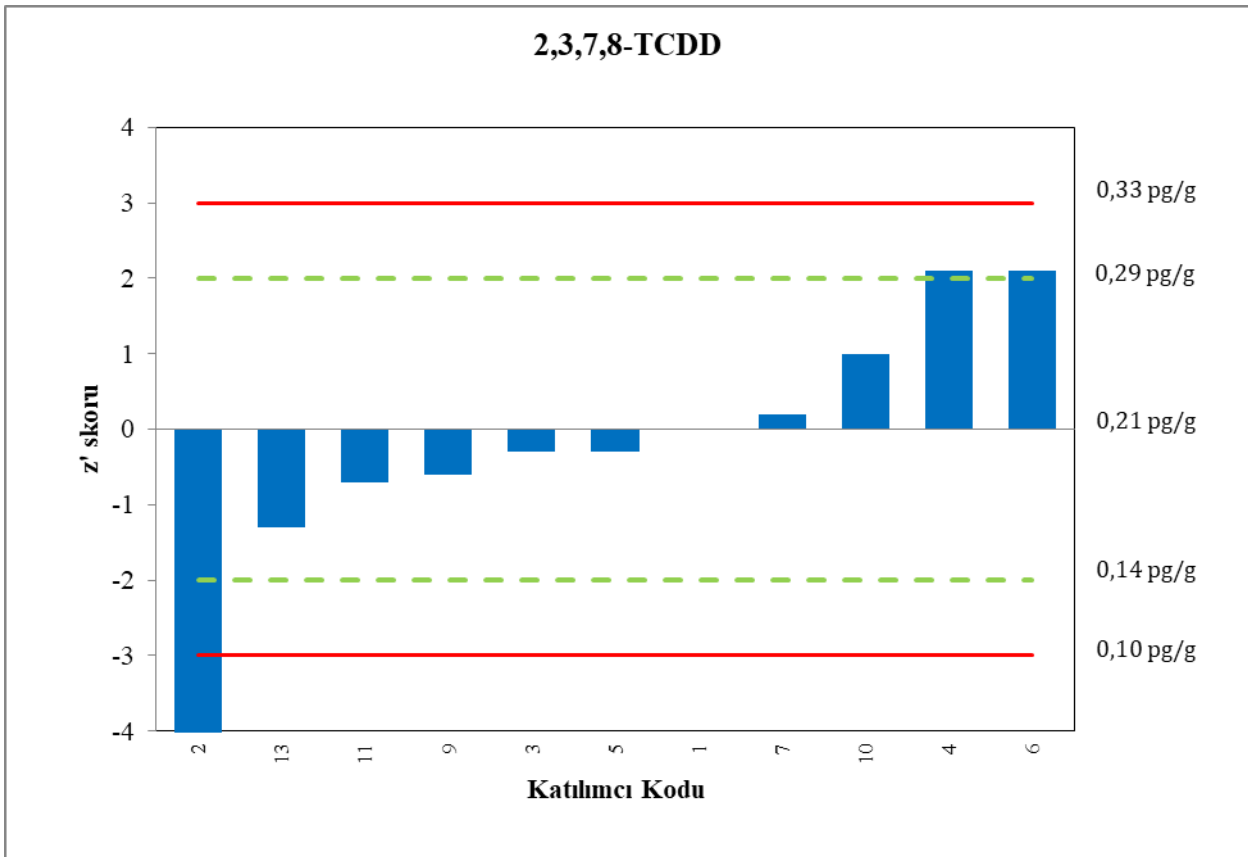
Şekil 8. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF için z-skor histogramı



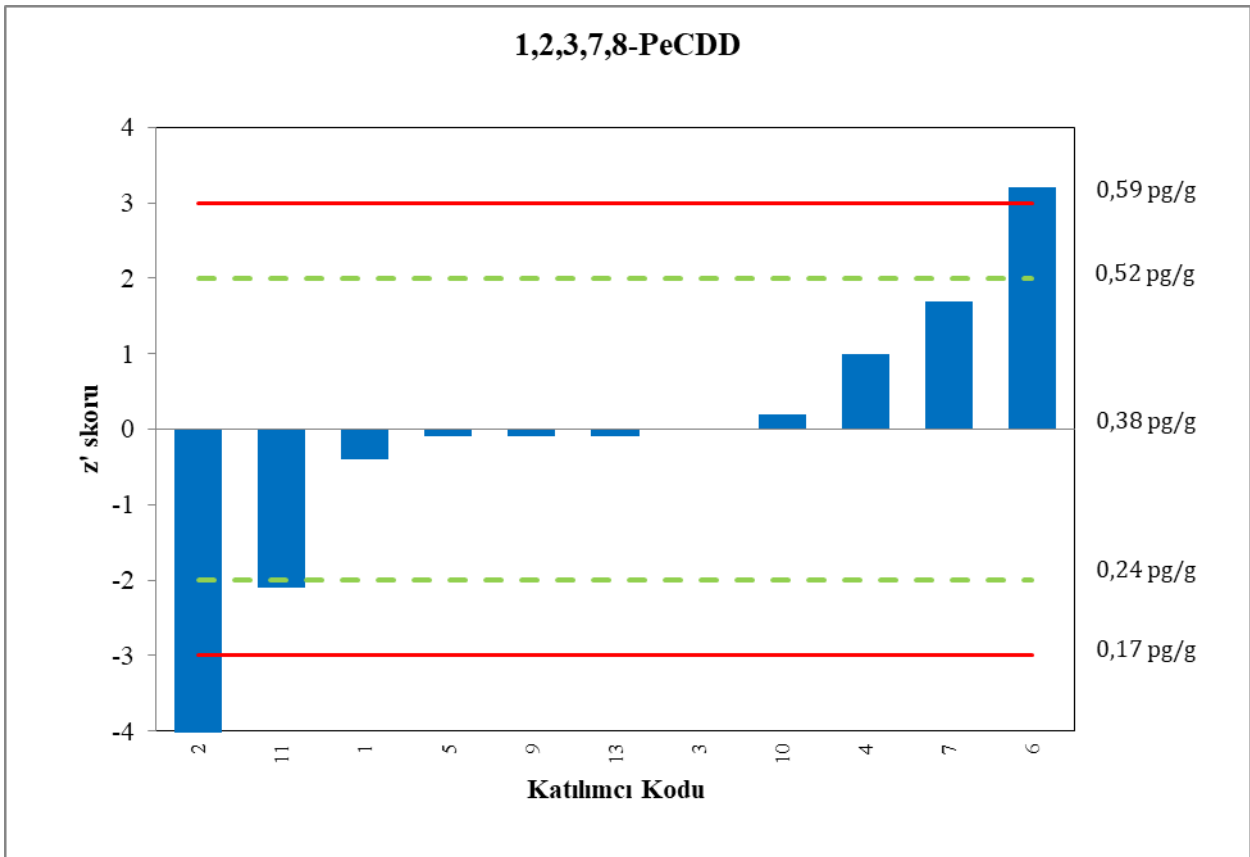
Şekil 9. 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF için z-skor histogramı



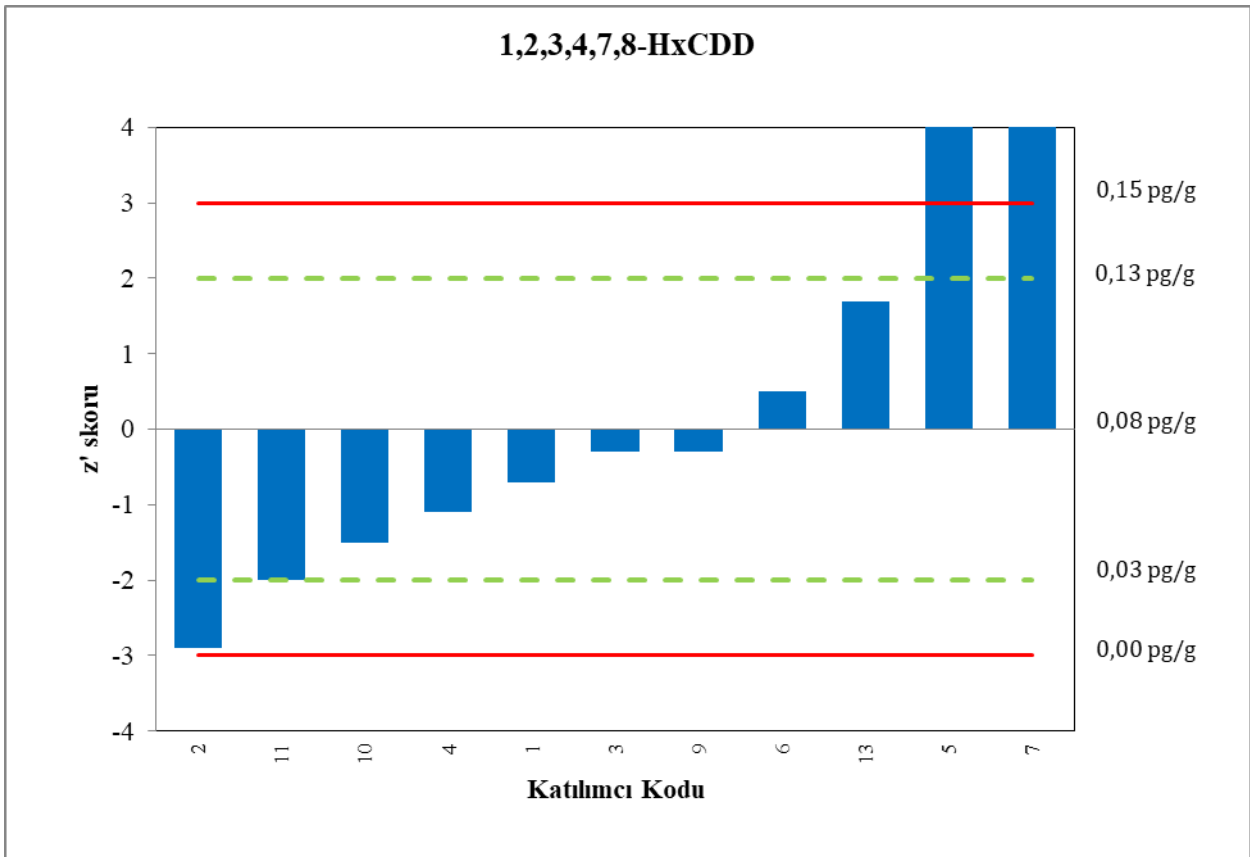
Şekil 10. OCDF için z-skor histogramı



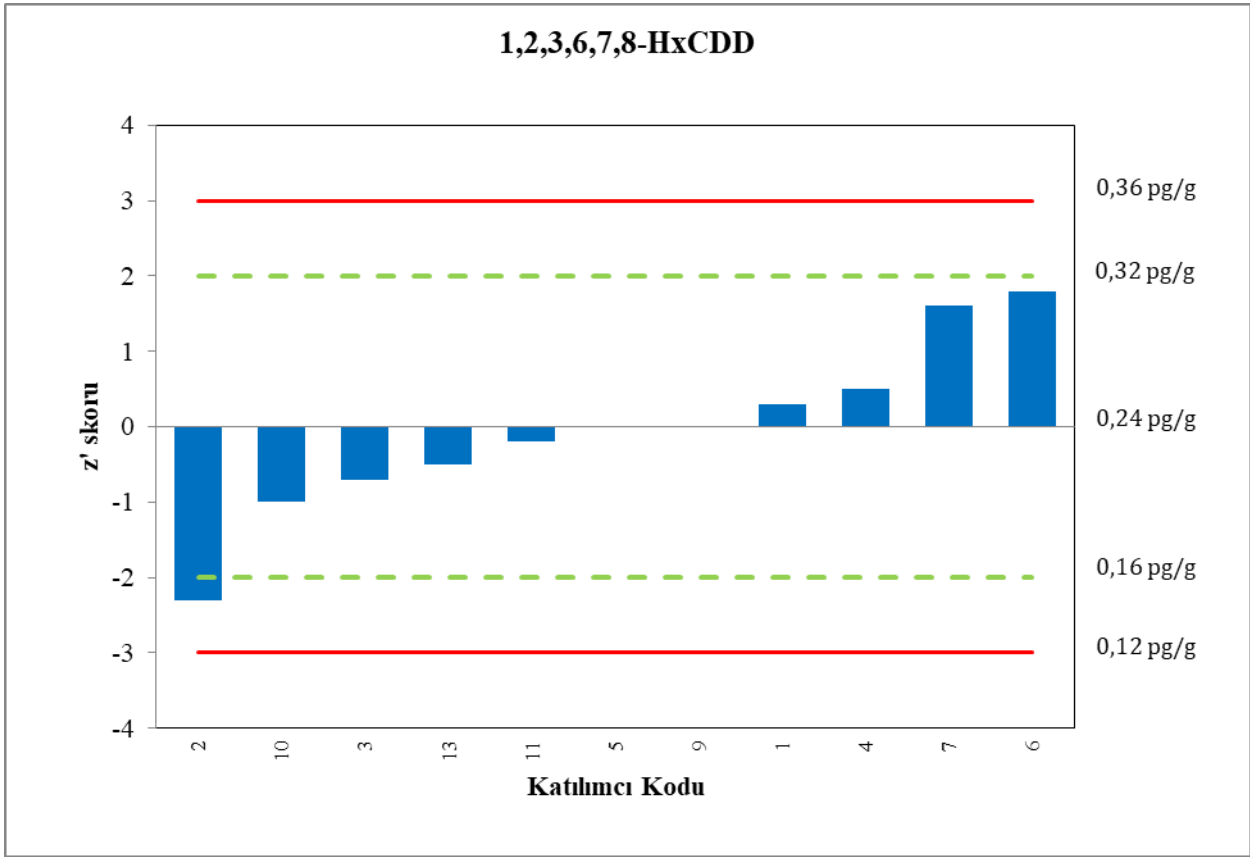
Şekil 11. 2,3,7,8-TCDD için z-skor histogramı



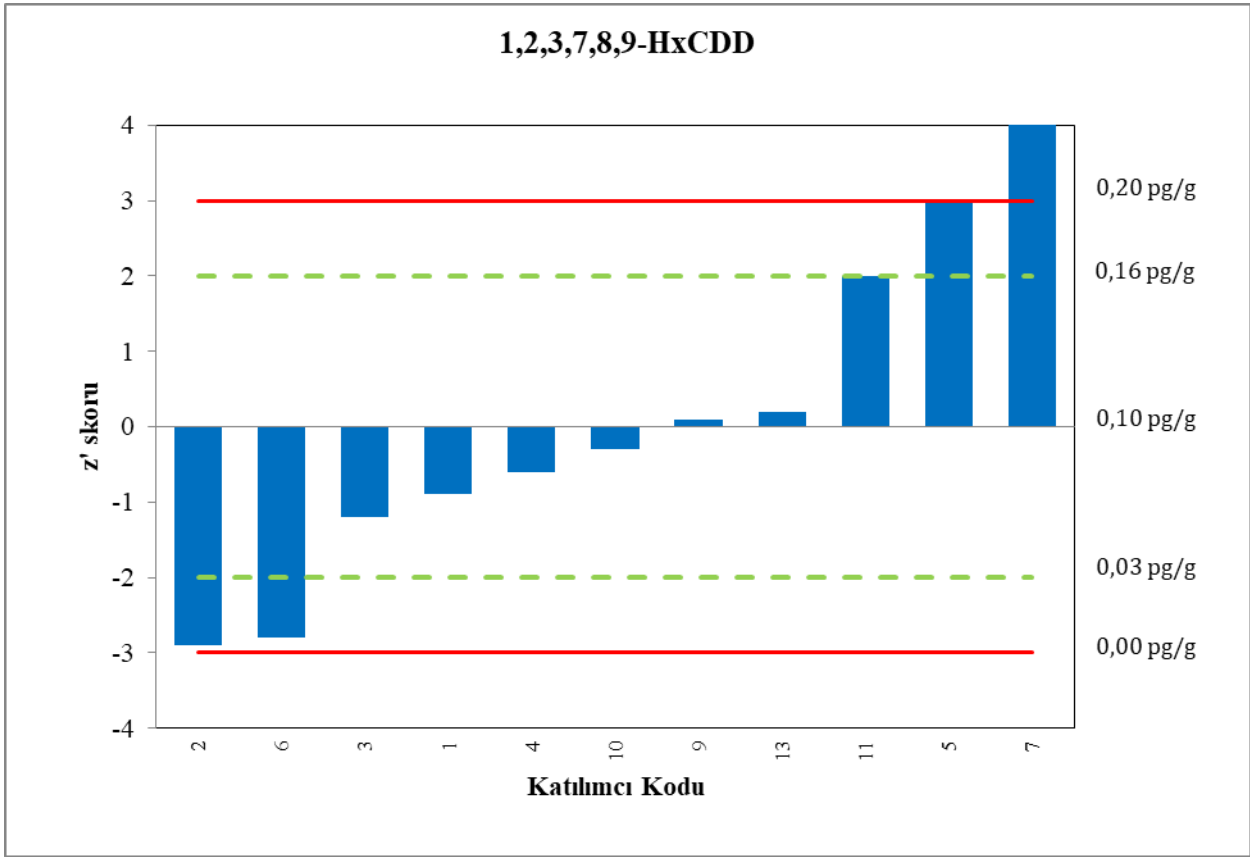
Şekil 12. 1,2,3,7,8-PeCDD için z-skor histogramı



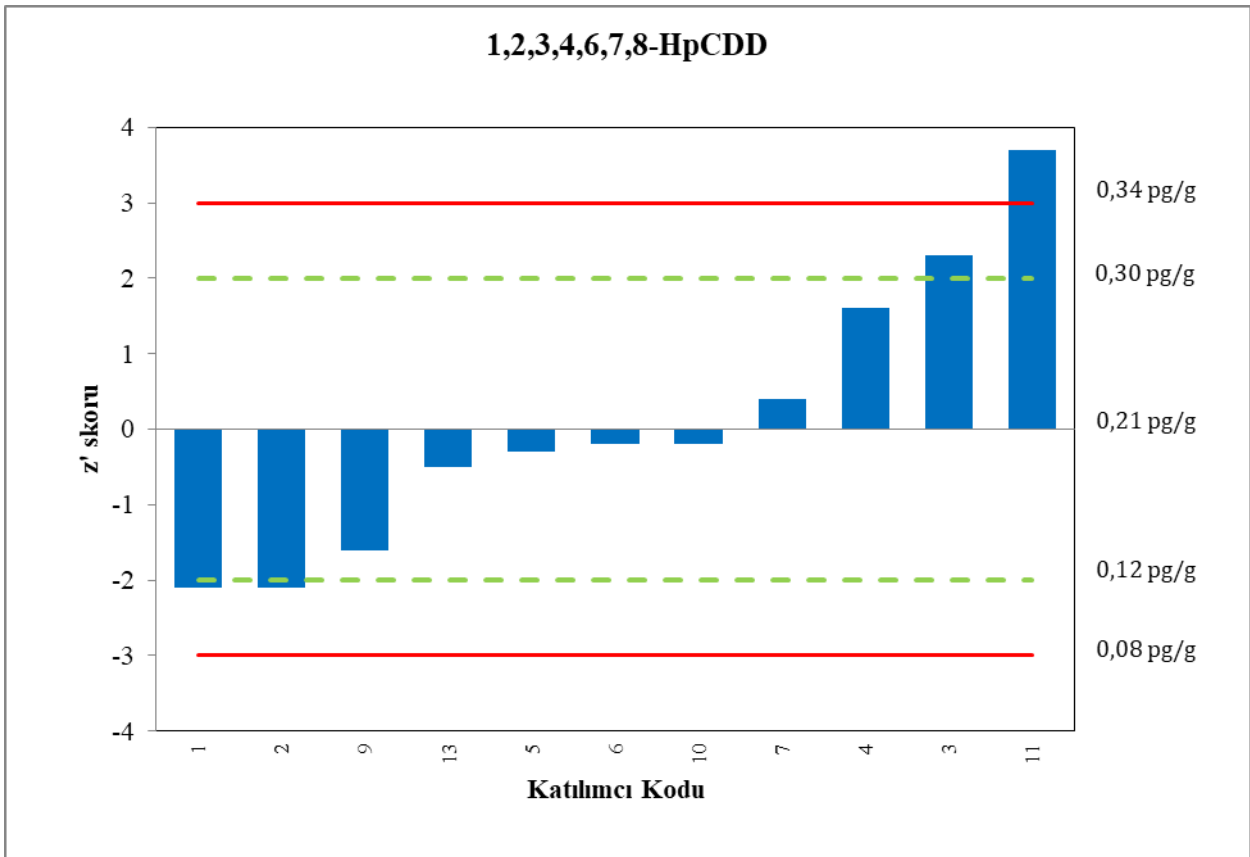
Şekil 13. 1,2,3,4,7,8-HxCDD için z-skor histogramı



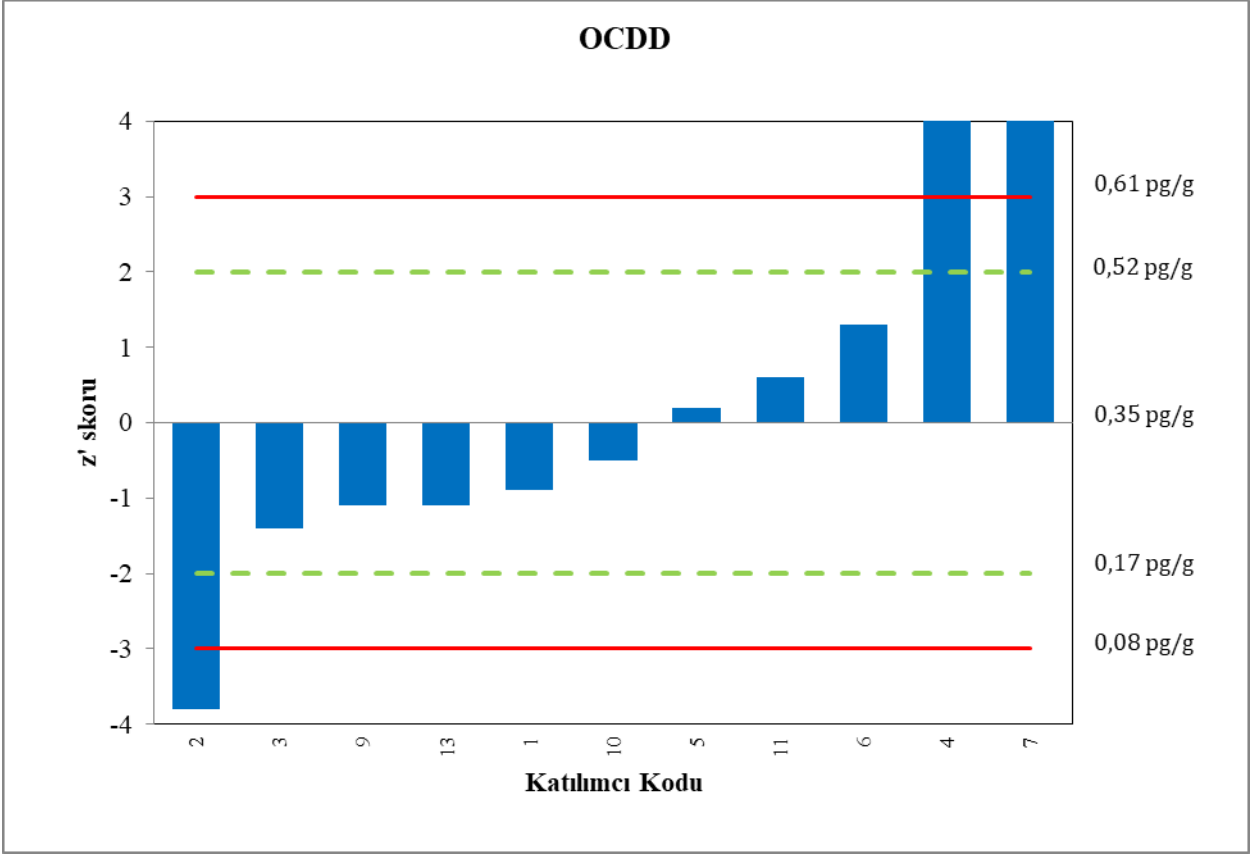
Şekil 14. 1,2,3,6,7,8-HxCDD için z-skor histogramı



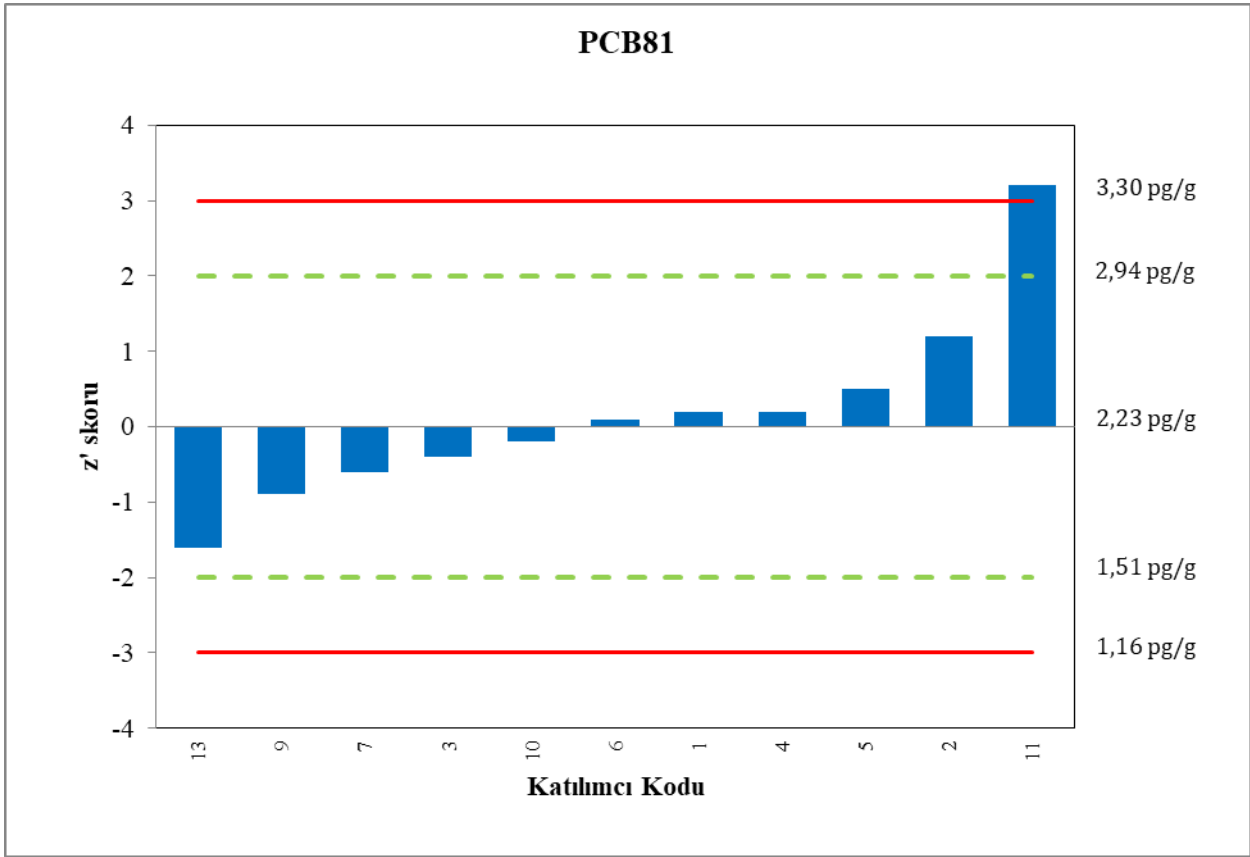
Şekil 15. 1,2,3,7,8,9-HxCDD için z-skor histogramı



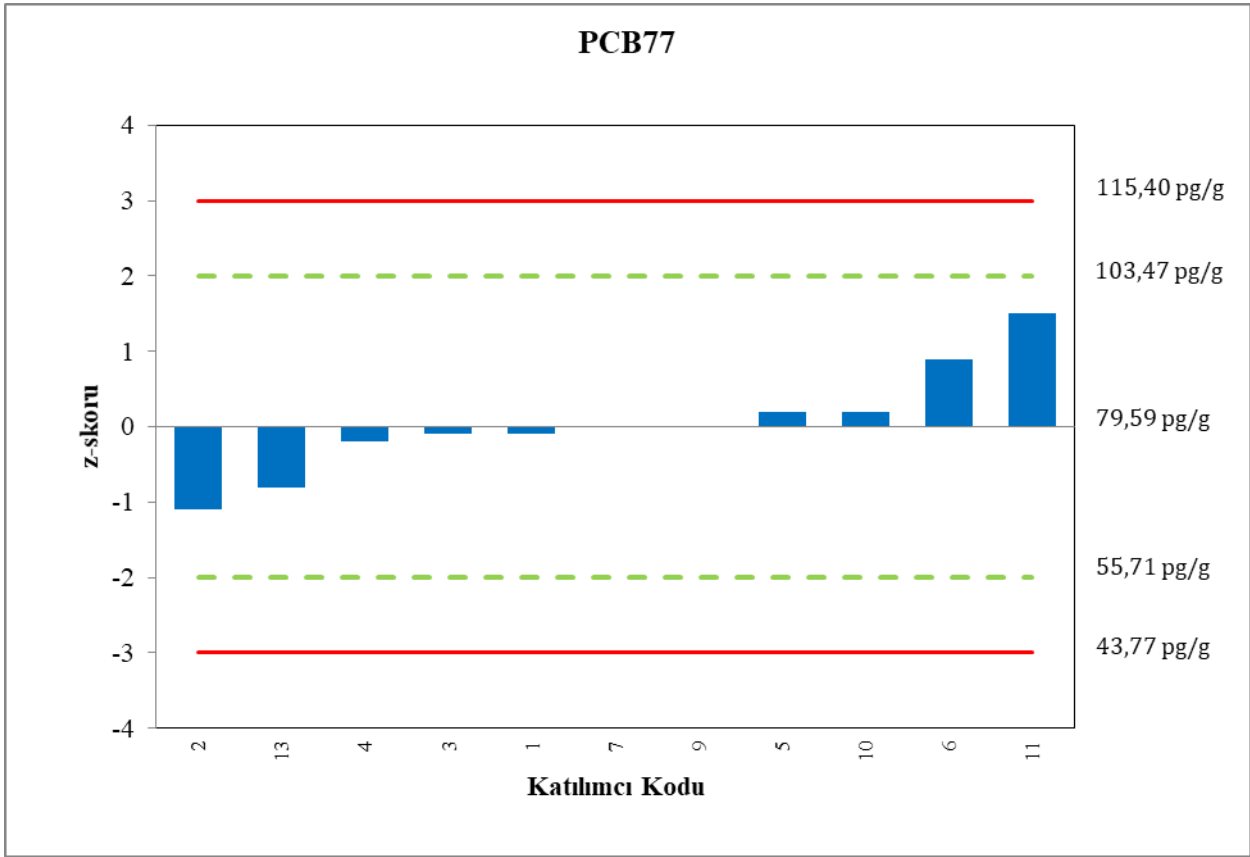
Şekil 16. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD için z-skor histogramı



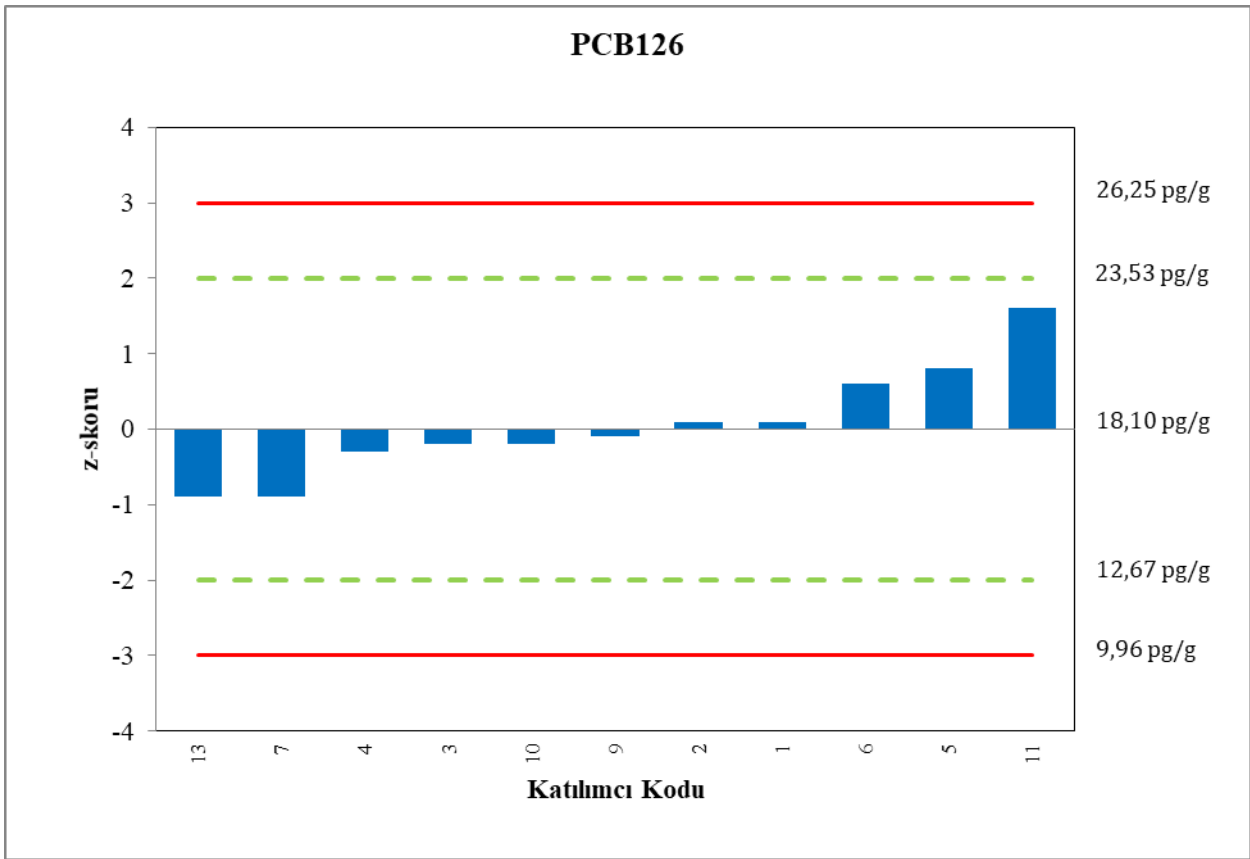
Şekil 17. OCDD için z-skor histogramı



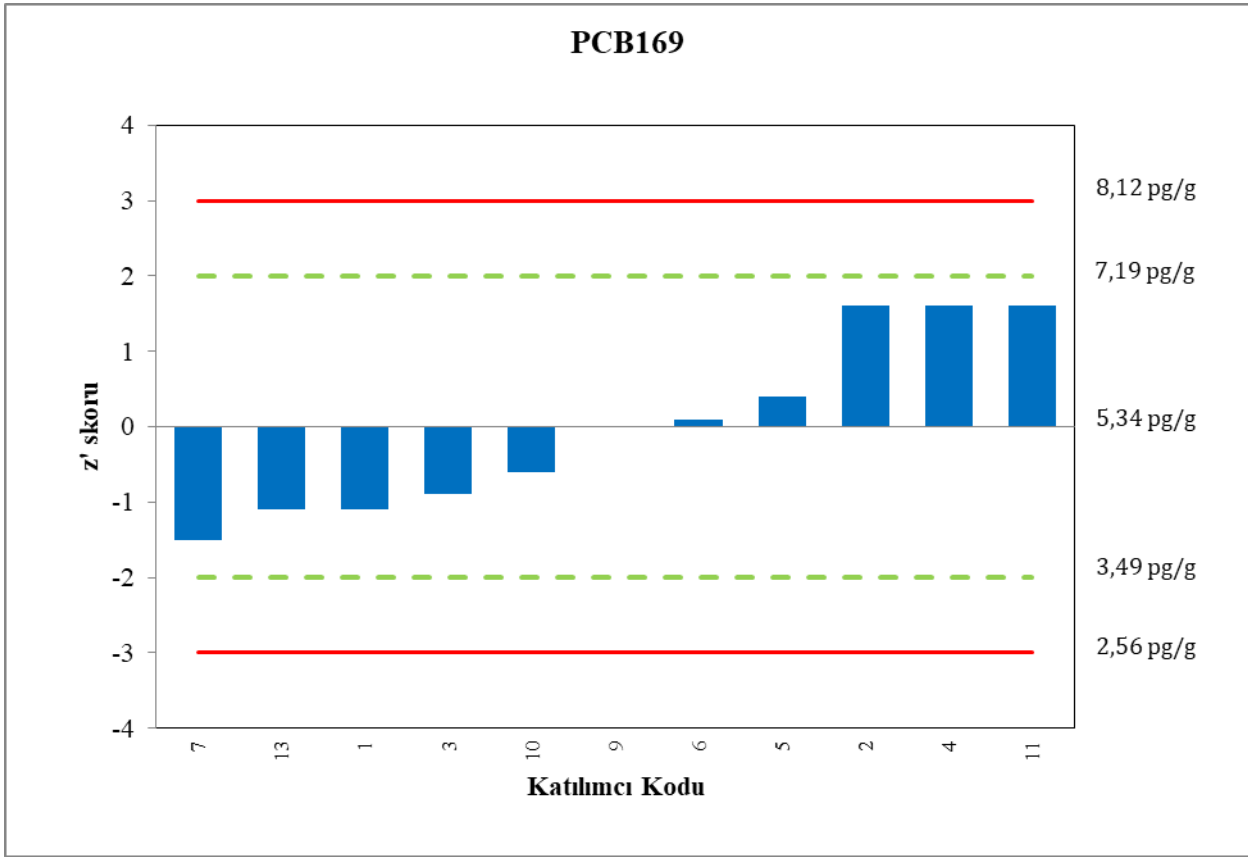
Şekil 18. PCB81 için z-skor histogramı



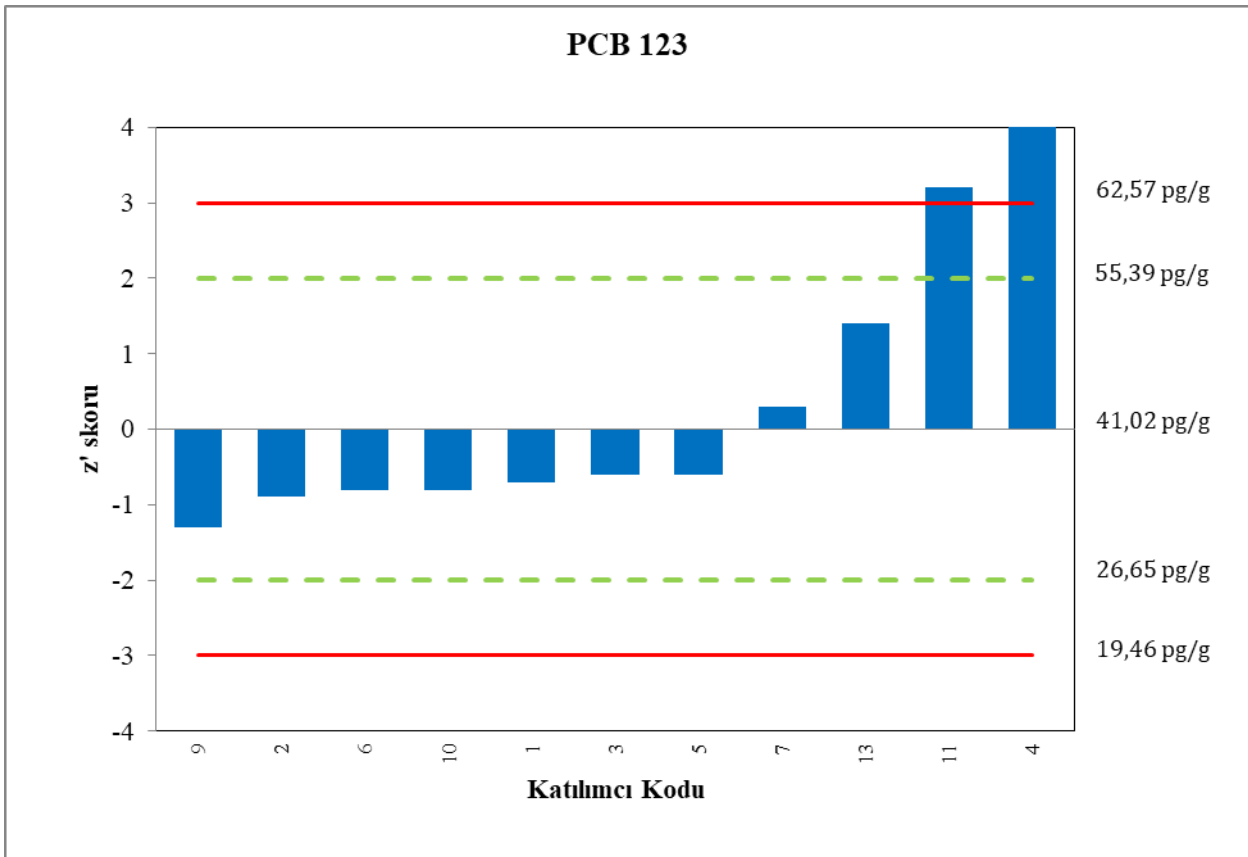
Şekil 19. PCB77 için z-skor histogramı



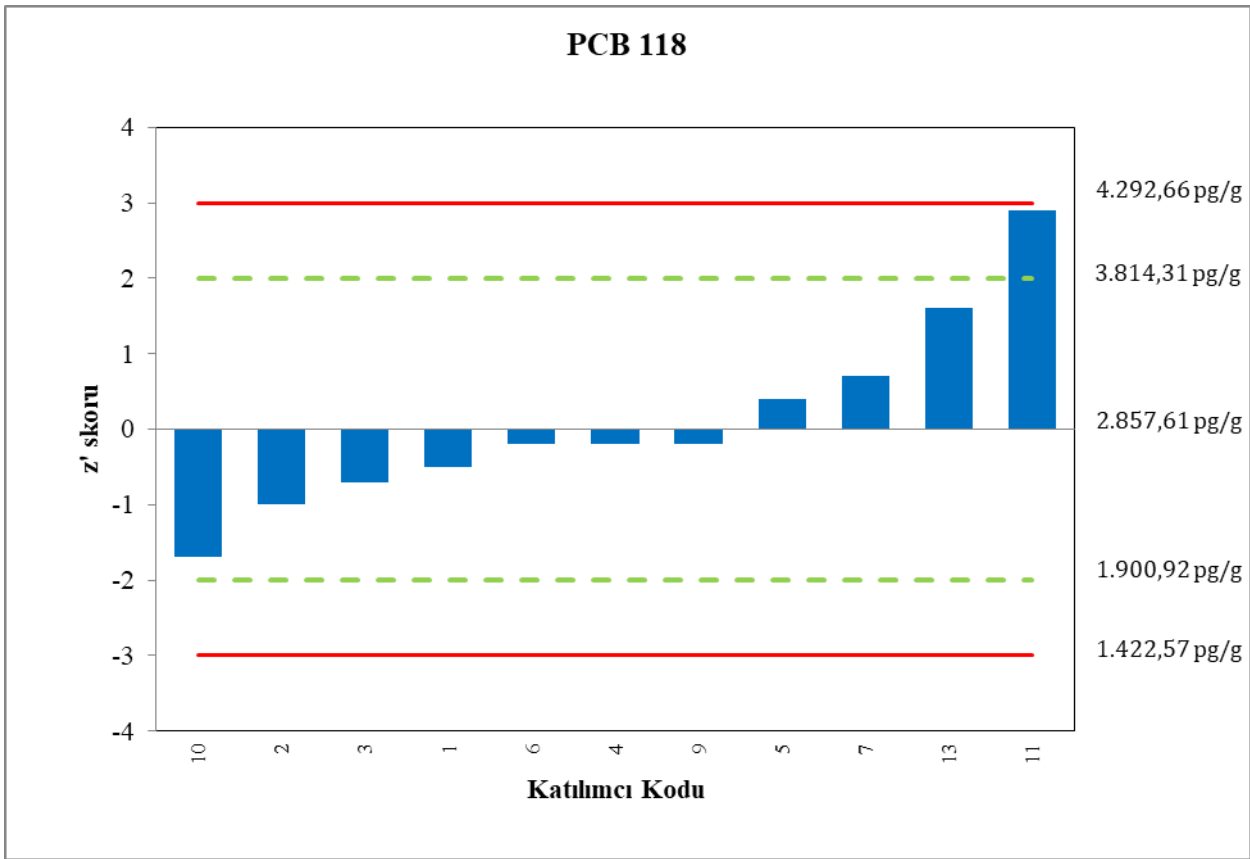
Şekil 20. PCB126 için z-skor histogramı



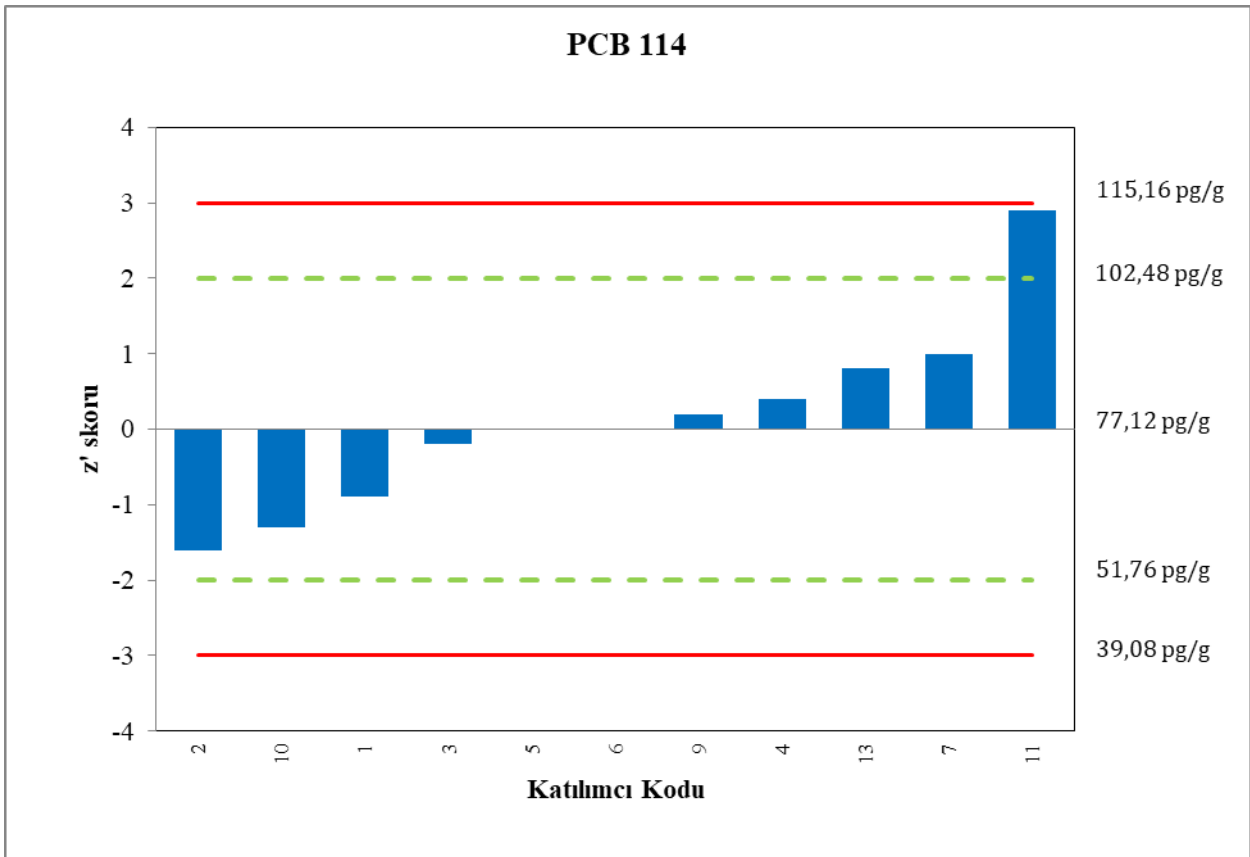
Şekil 21. PCB169 için z-skor histogramı



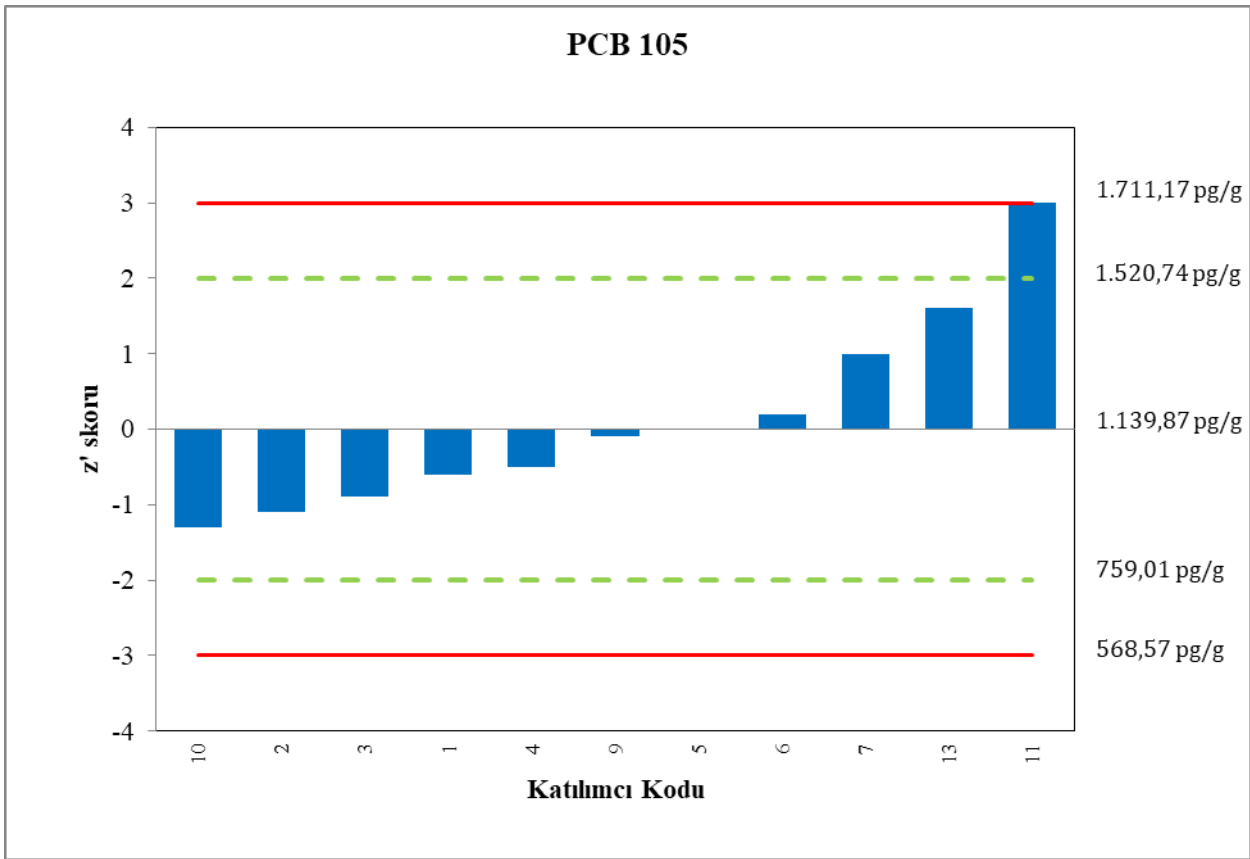
Şekil 22. PCB 123 için z-skor histogramı



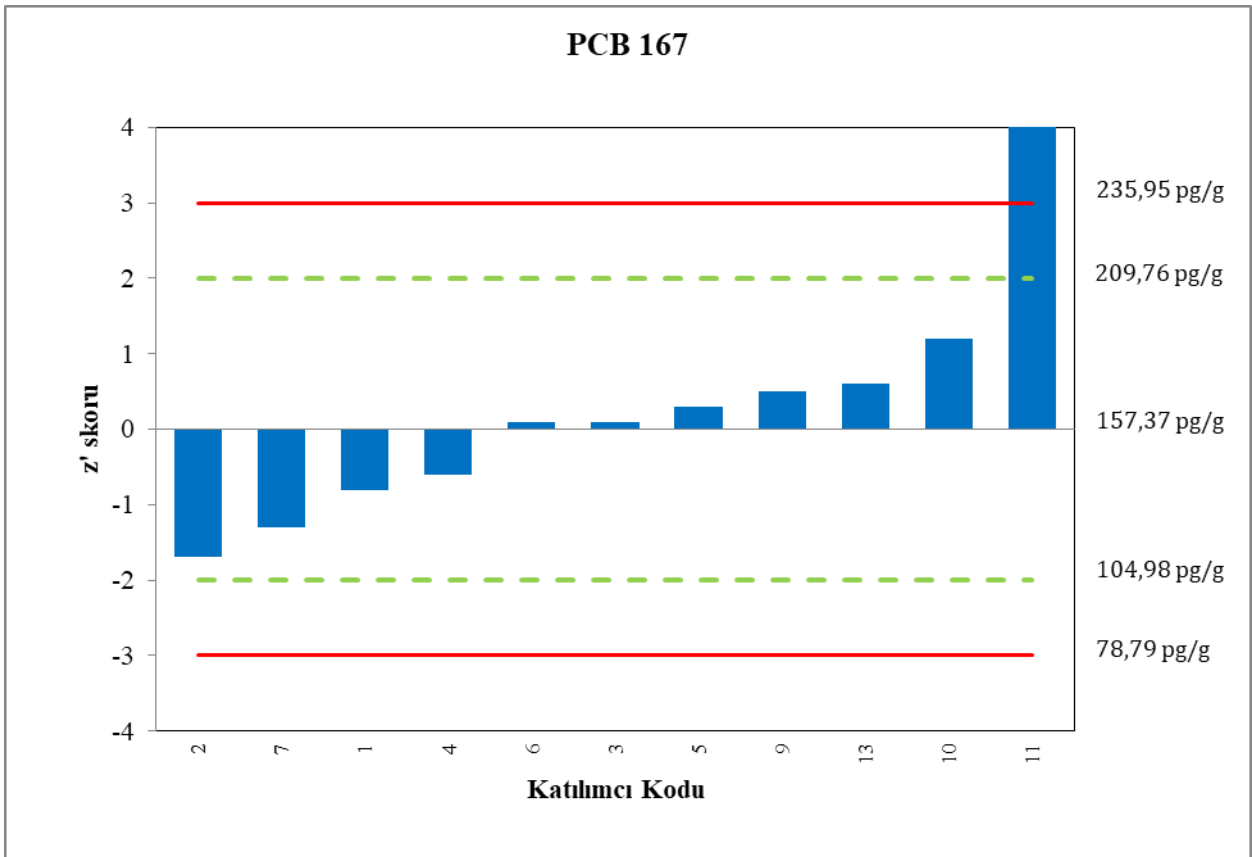
Şekil 23. PCB 118 için z-skor histogramı



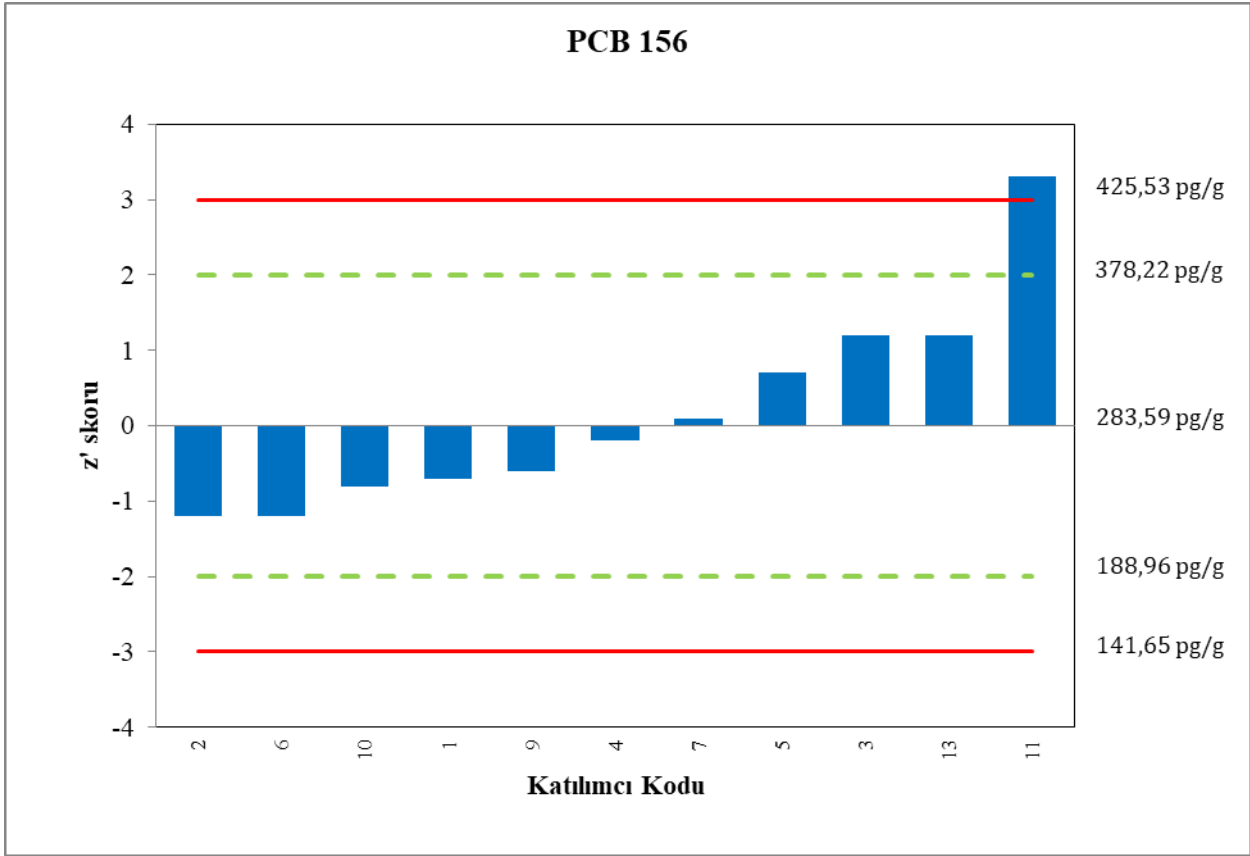
Şekil 24. PCB 114 için z-skor histogramı



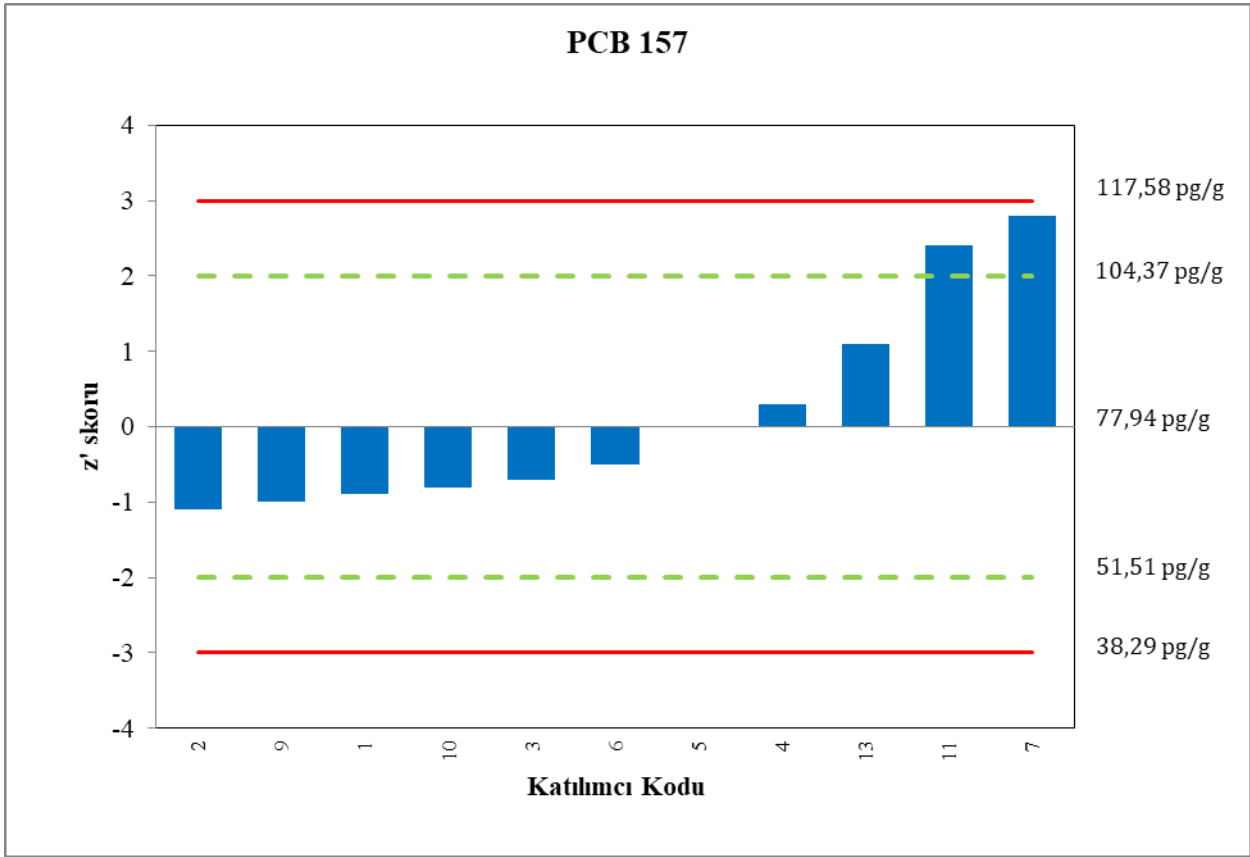
Şekil 25. PCB 105 için z-skor histogramı



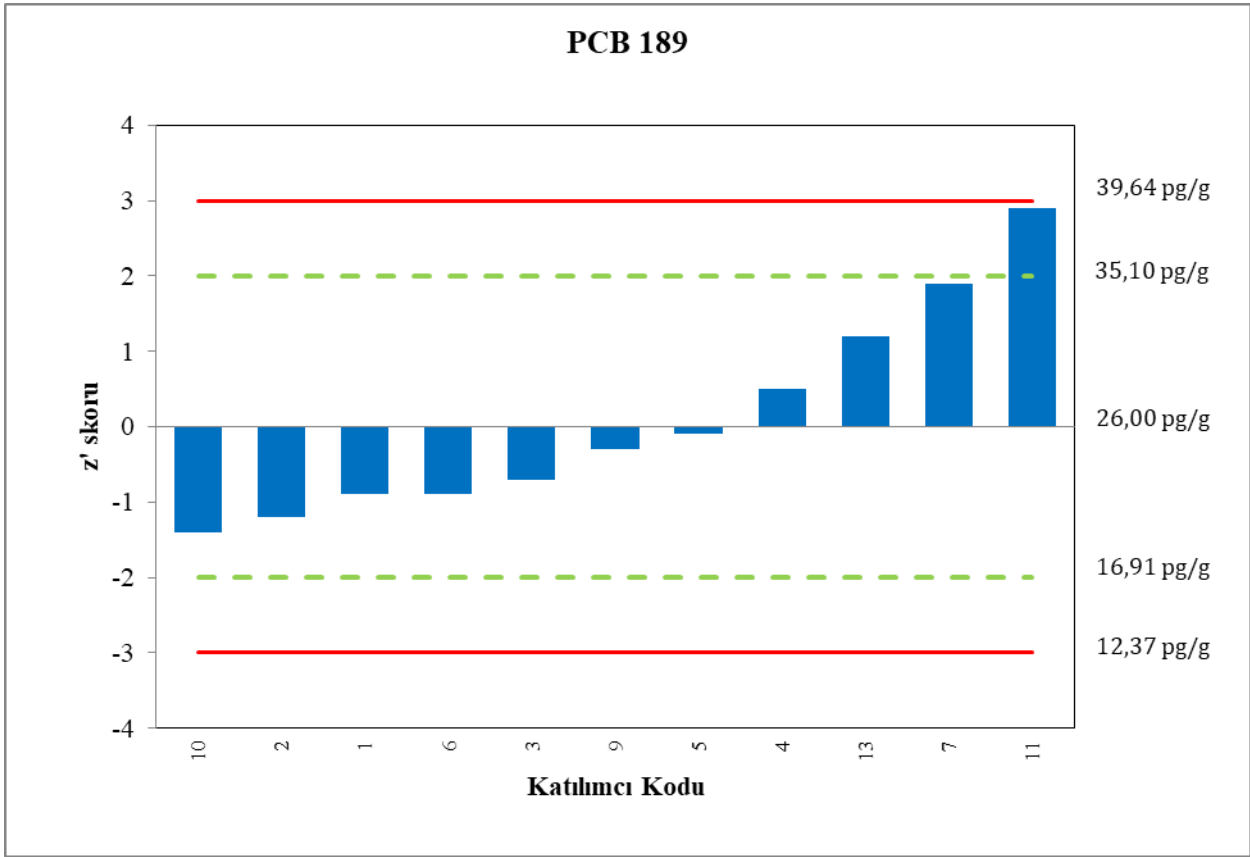
Şekil 26. PCB 167 için z-skor histogramı



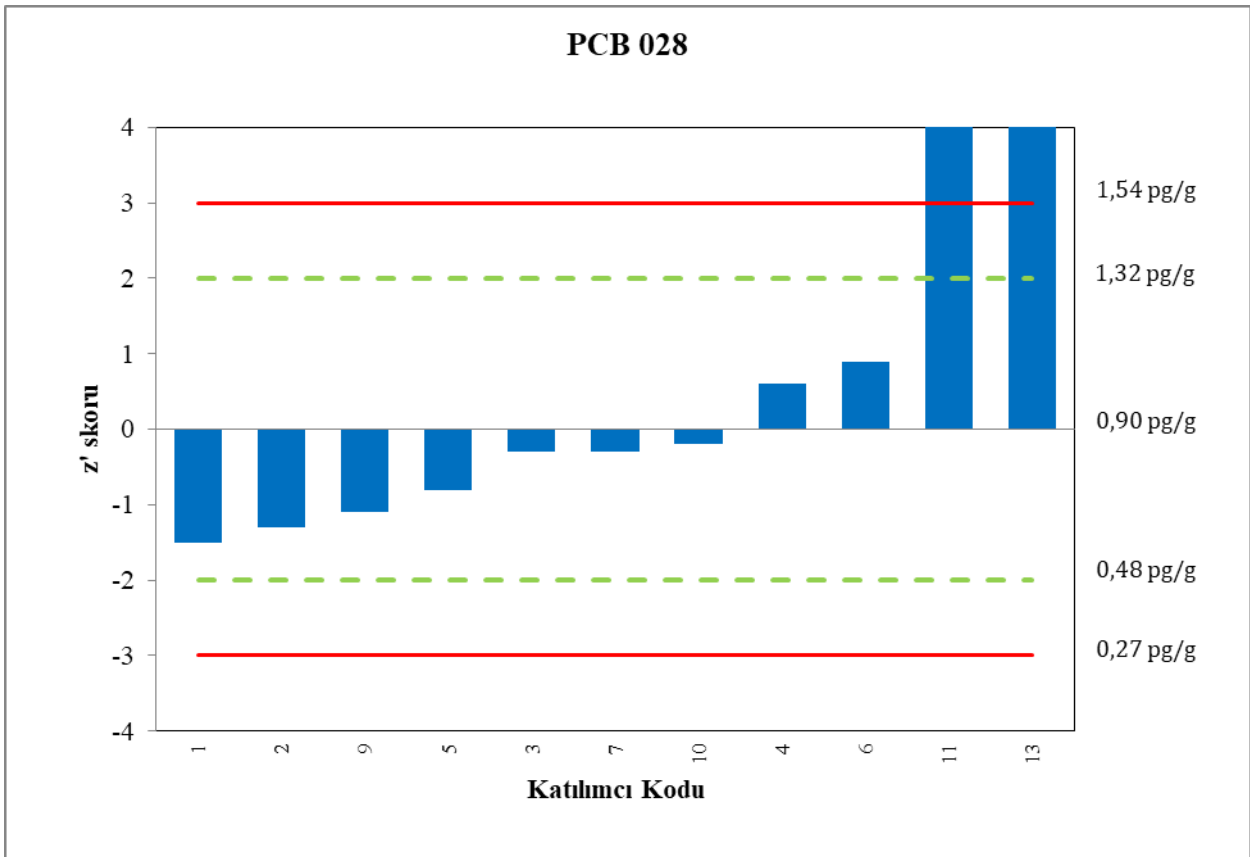
Şekil 27. PCB 156 için z-skor histogramı



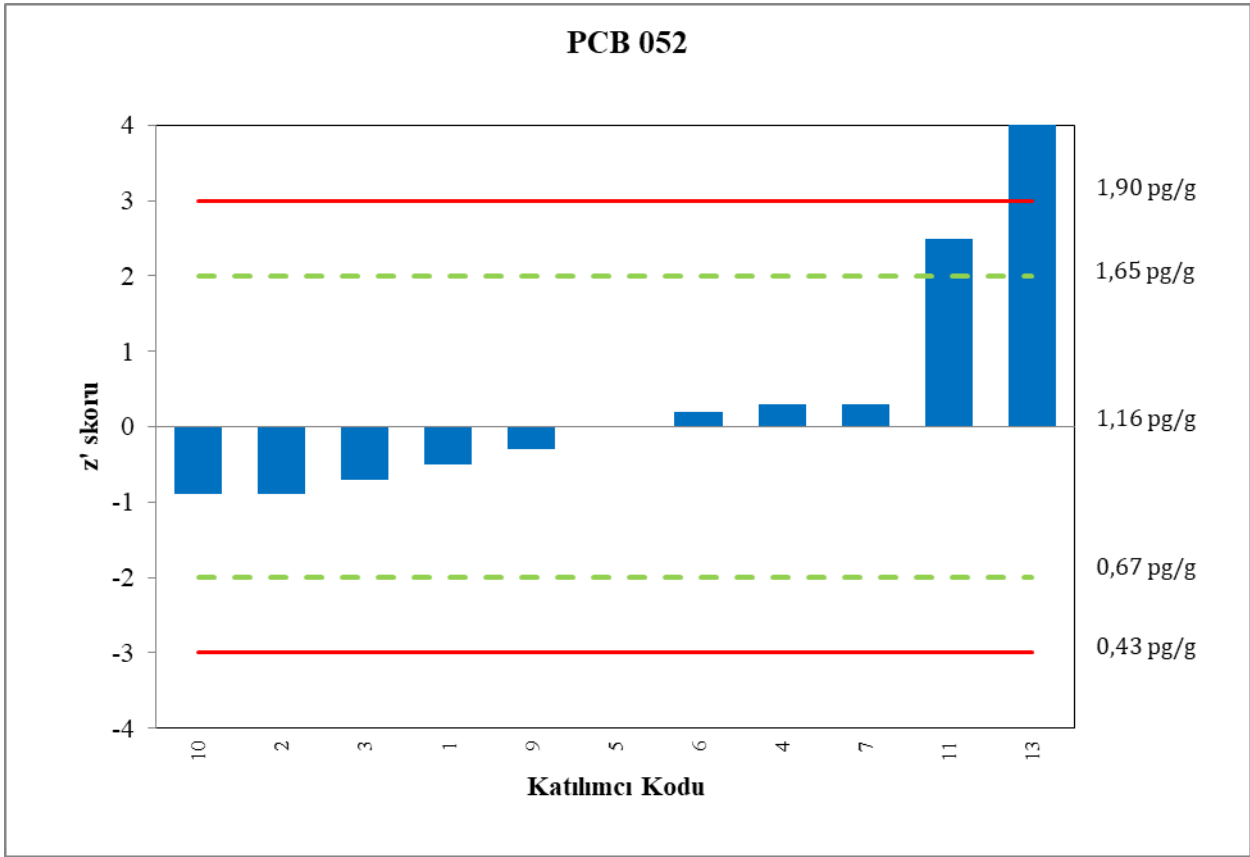
Şekil 28. PCB 157 için z-skor histogramı



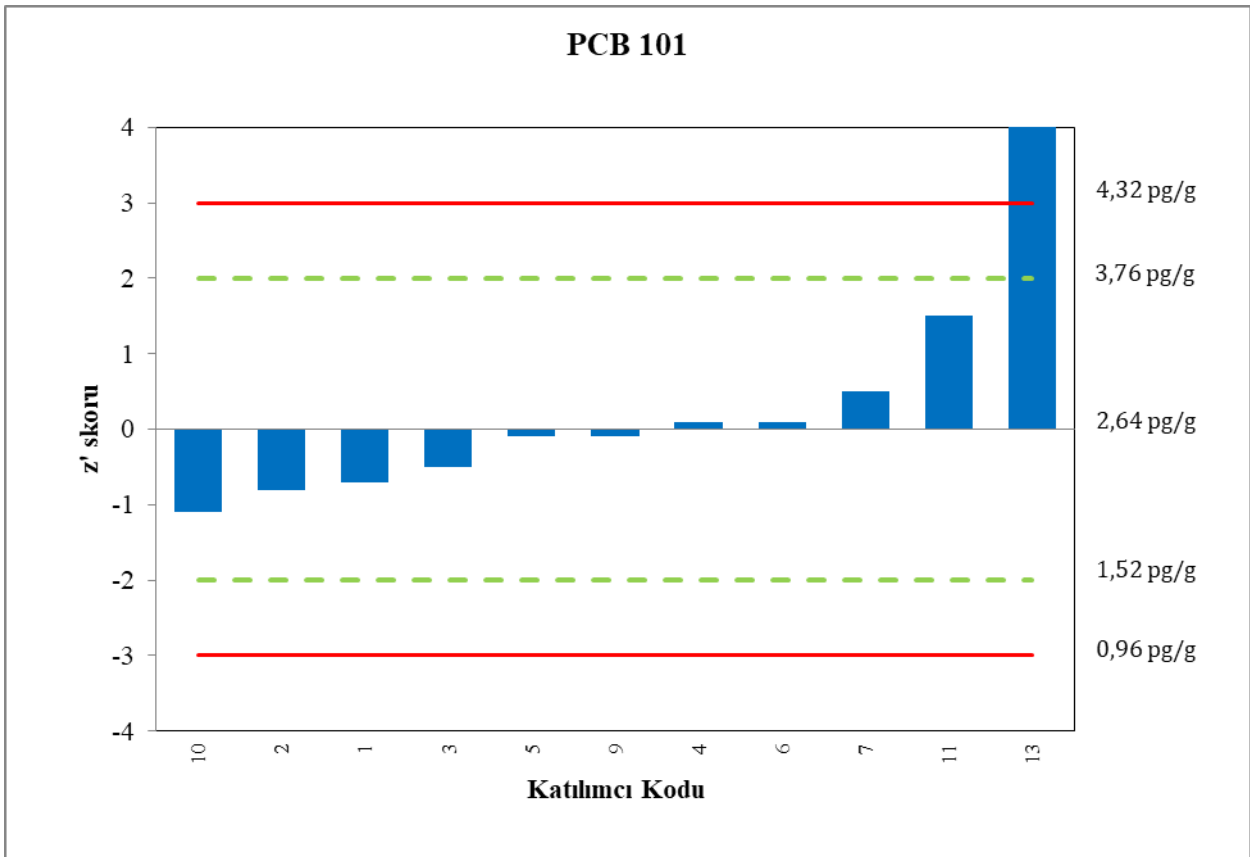
Şekil 29. PCB 189 için z-skor histogramı



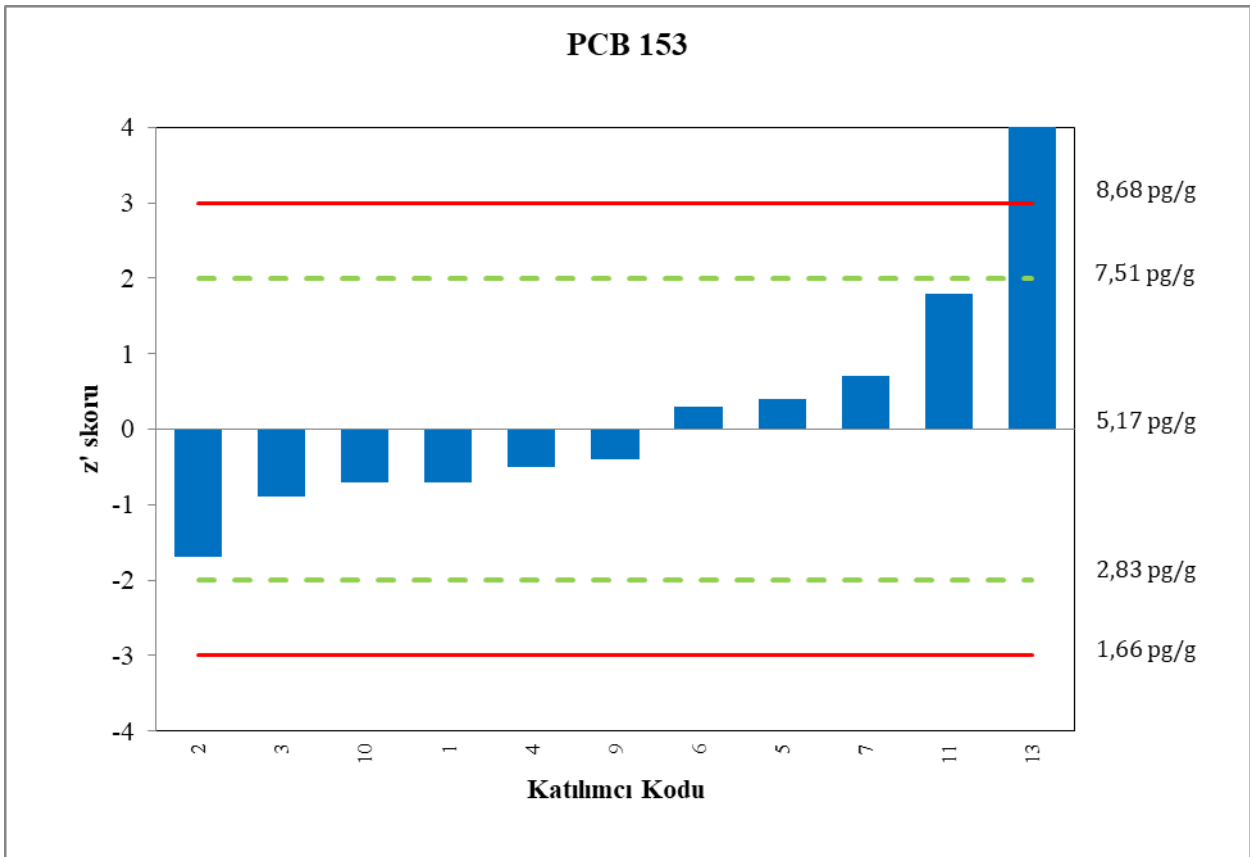
Şekil 30. PCB 028 için z-skor histogramı



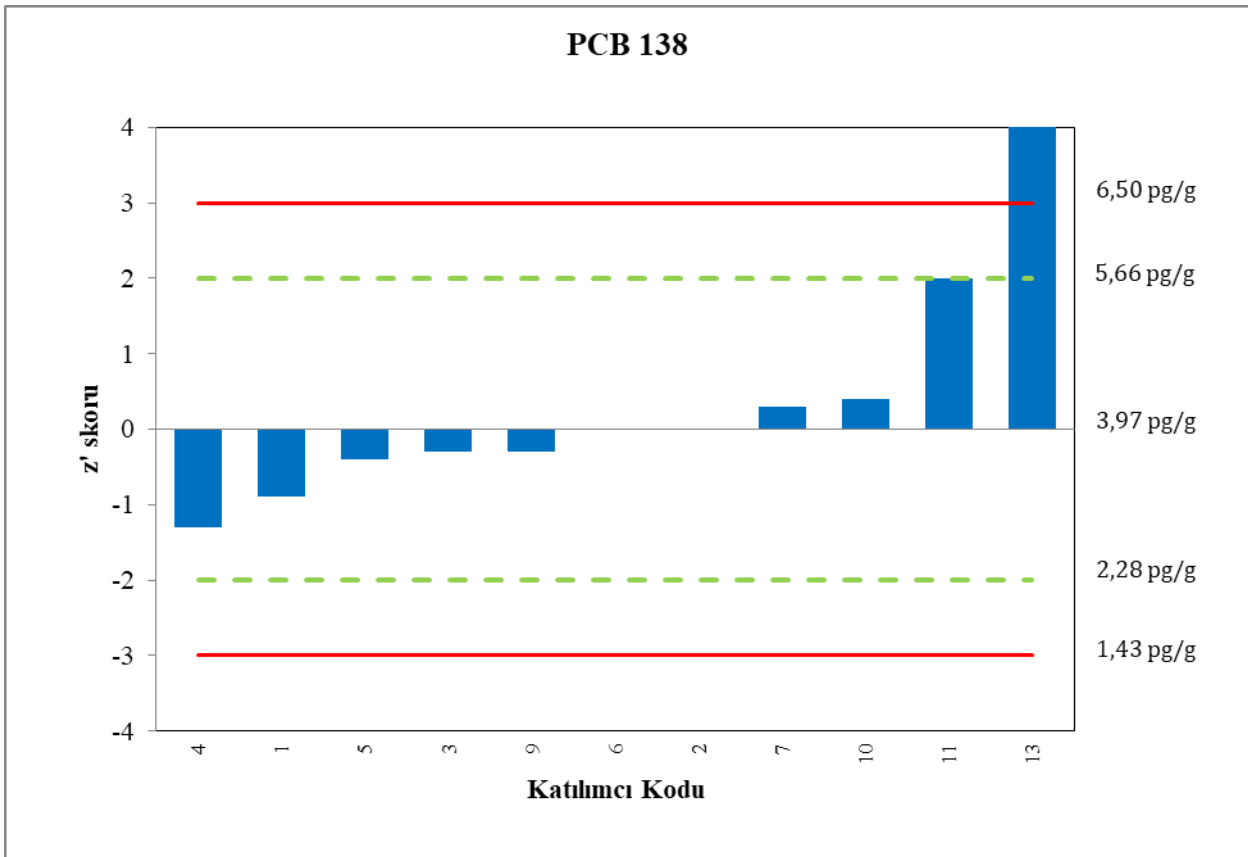
Şekil 31. PCB 052 için z-skor histogramı



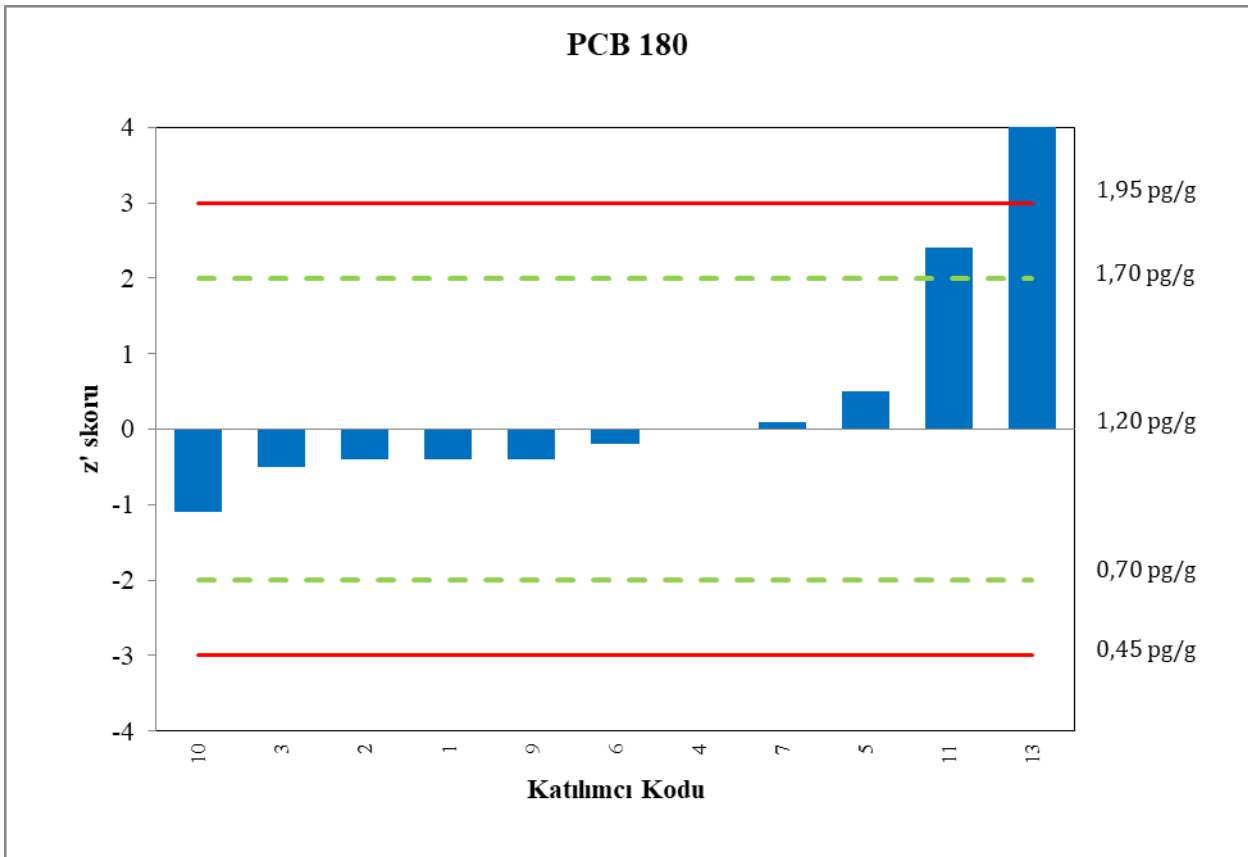
Şekil 32. PCB 101 için z-skor histogramı



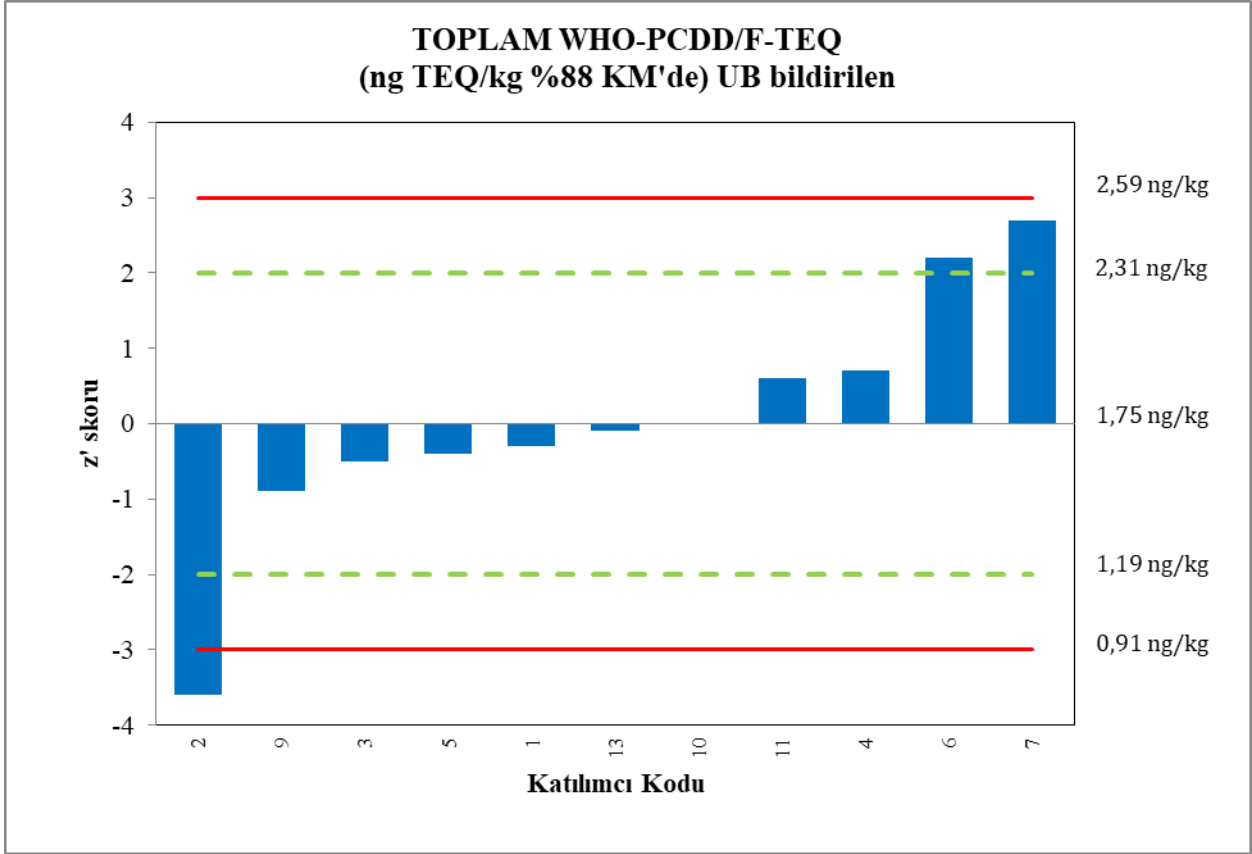
Şekil 33. PCB 153 için z-skor histogramı



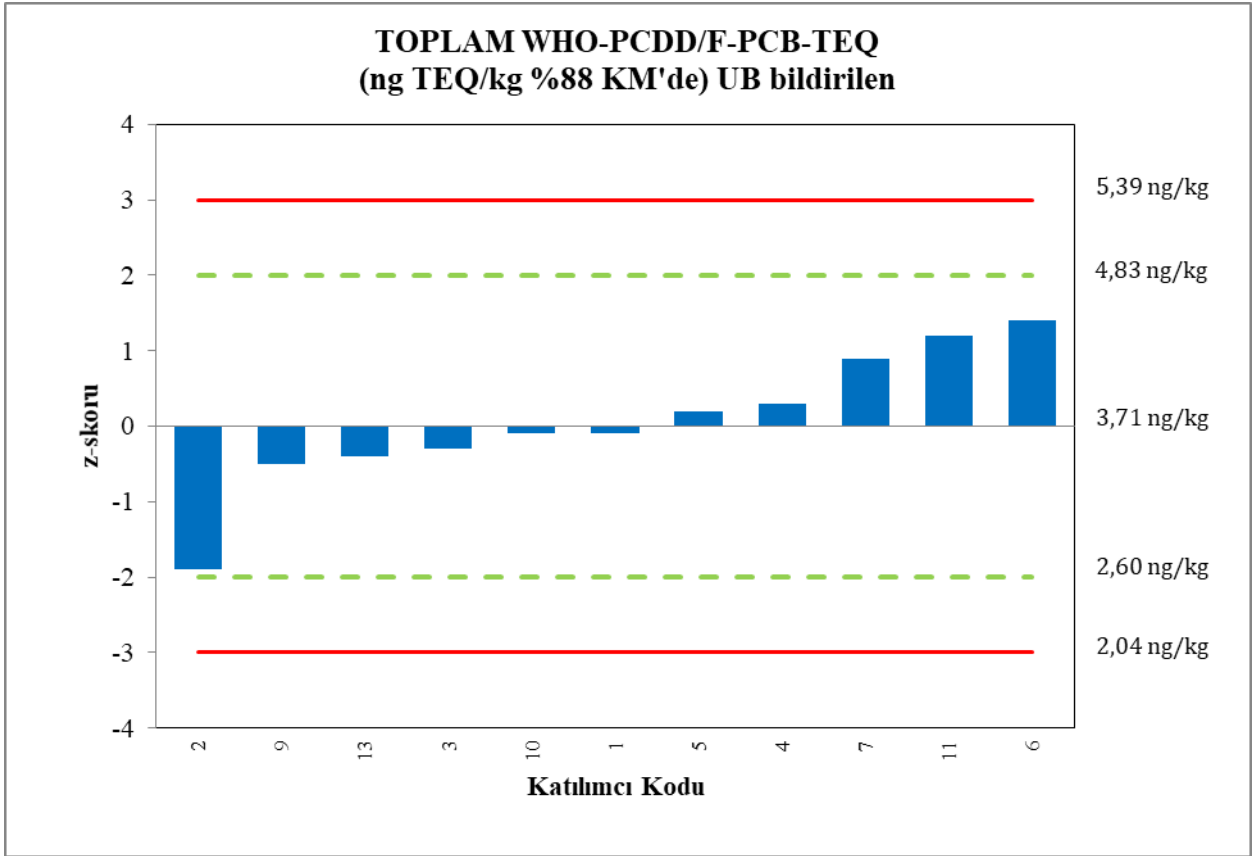
Şekil 34. PCB 138 için z-skor histogramı



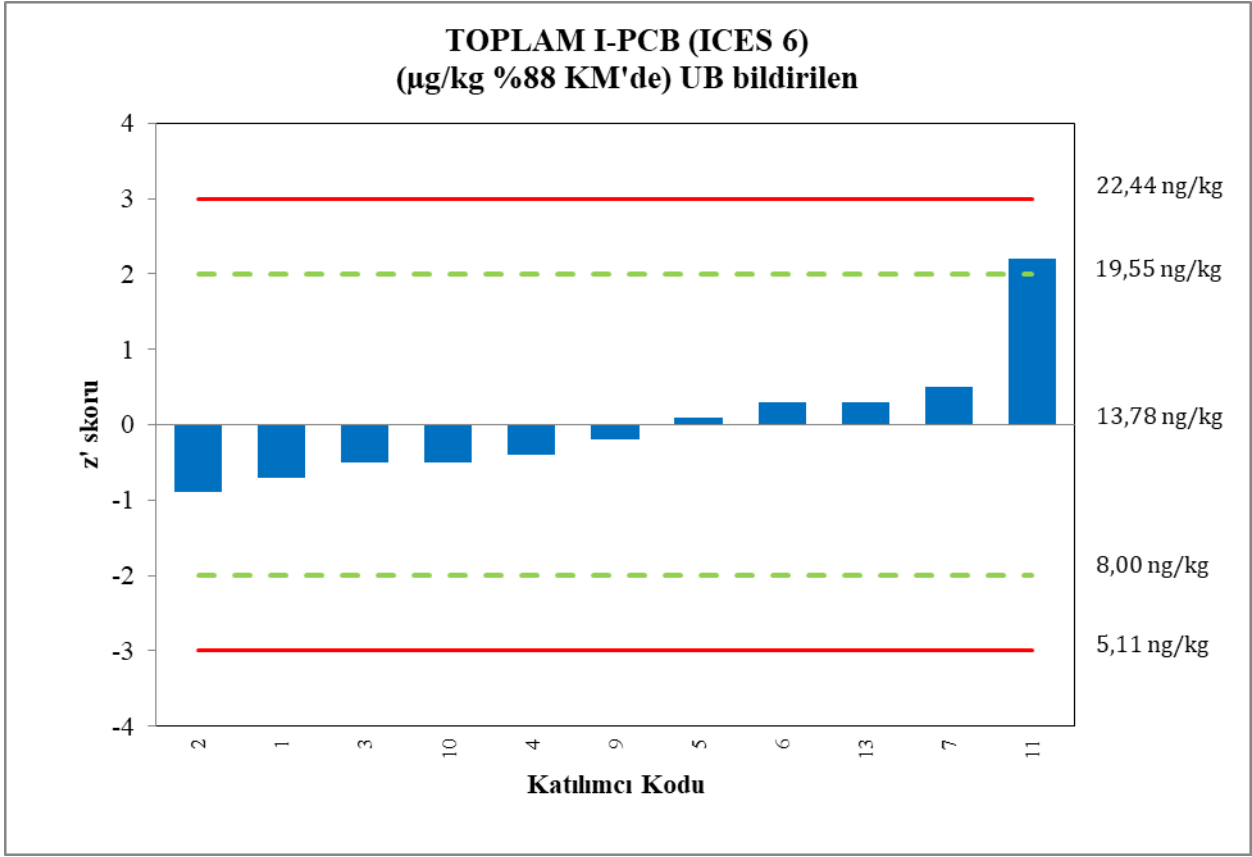
Şekil 35. PCB 180 için z-skor histogramı



Şekil 36. TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ için z-skor histogramı



Şekil 37. TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ için z-skor histogramı



Şekil 38. TOPLAM I-PCB (ICES 6) için z-skor histogramı

6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

‘YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU-DİOKSİN’ ile birlikte doldurulması istenen analiz bilgileri katılımcıların tamamı tarafından doldurularak gönderilmiştir. Katılımcıların tümünün GC-HRMS veya GC-MS/MS cihazı kullanarak doğrulama yöntemi ile sonuç verdiği; analizin başlangıç aşamasında internal standart eklediği ve çeşitli modellerde manuel ve otomatik sistemler kullanarak saflaştırma yaptıkları anlaşılmıştır.

Katılımcıların tümü izotop dilüsyon tekniğini kullanmıştır.

7. GÖZLEMLER

TGK belirli gıdalarda dioksinlerin, dioksin benzeri PCB’lerin ve dioksin benzeri olmayan PCB’lerin seviyesinin resmi kontrolü için numune alma, numune hazırlama ve analiz metodu kriterleri tebliği’nde (4) her bir bileşen için değil sadece toplam değerler için kriterler vardır. Aynı şekilde Yemlerde istenmeyen Maddeler Tebliği’nde (5) de sadece toplam değerler için limitler vardır. Bu sebeple, tüm bileşenler için sonuç üretilmiş olsa da temel değerlendirme toplam değerler üzerinden yapılmıştır.

Ayrıca aşağıdaki bulgular tespit edilmiştir.

- 2 kodlu katılımcının Toplam PCDD/F-DL-PCB sonucu için bildirdiği değer hesaplanan değerden farklıdır.
- 7 kodlu katılımcının Toplam PCDD/F ve Toplam PCDD/F-DL-PCB sonuçları için bildirdiği değerler hesaplanan değerlerden farklıdır.
- Guidance document on measurement uncertainty for laboratories performing PCDD/F and PCB analysis using isotope dilution mass spectrometry’ye (6) göre ölçüm belirsizliği bulunan sonuçtan çıkarıldıktan sonra maksimum limit ile karşılaştırılıp uygunluğu değerlendirilmelidir.

Tüm katılımcılar ölçüm belirsizliğini doğru şekilde değerlendirmiştir. Ancak ölçüm belirsizliği yüzde (%) olarak istenmesine rağmen 2,4 ve 7 kodlu katılımcılar hesaplanmış ölçüm belirsizliğini bildirmişlerdir.

- 13 kodlu katılımcı Toplam ICES 6 (İndikatör PCB’ler) değerini doğru birimde bildirmesine rağmen indikatör PCB bileşenlerini istenen birimde bildirmemiştir.

- 1 kodlu katılımcı kuru madde değerlendirmesini doğru yapmış olmasına rağmen kuru madde değerini bildirirken kuru madde yerine rutubet değerini (rutubet değeri olduğunu belirtmeksizin) girmiştir.
- Numunede Toplam PCDD/F için katılımcıların bildirdiği sonuçlardan elde edilen konsensüs değeri 1,75 ng/kg %88 KM'dedir. Mevzuata göre maksimum Toplam PCDD/F değeri 1,25 ng/kg %88 KM'dedir. 2 kodlu katılımcı haricindeki tüm katılımcılar ölçüm belirsizliklerini de dikkate almak kaydıyla numunenin Toplam PCDD/F açısından mevzuata göre Uygun olmadığını belirtmişlerdir. Ancak 2 kodlu katılımcı z-skorunun da dışında kaldığı Toplam PCDD/F değeri sebebiyle numuneyi Uygun olarak değerlendirmiştir.

8. REFERANSLAR

- (1) ISO 13528:2015 “Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons”
- (2) Analytical Methods Committee, Robust statistics: a method of coping with outliers, Technical brief No 6, Apr 2001.
- (3) Analytical Methods Committee, Robust Statistics – How Not To Reject Outliers, Part 1. Basic Concepts. Analyst, 1989, Vol.114, 1693 – 1697.
- (4) TGK belirli gıdalarda dioksinlerin, dioksin benzeri PCB'lerin ve dioksin benzeri olmayan PCB'lerin seviyesinin resmi kontrolü için numune alma, numune hazırlama ve analiz metodu kriterleri tebliği, Tebliğ No:2015/32 Sayı:29429
- (5) Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğ, Tebliğ No:2014/11 Resmi Gazete:19 Nisan 2014 Sayı 28977
- (6) Guidance document on measurement uncertainty for laboratories performing PCDD/F and PCB analysis using isotope dilution mass spectrometry, 2017