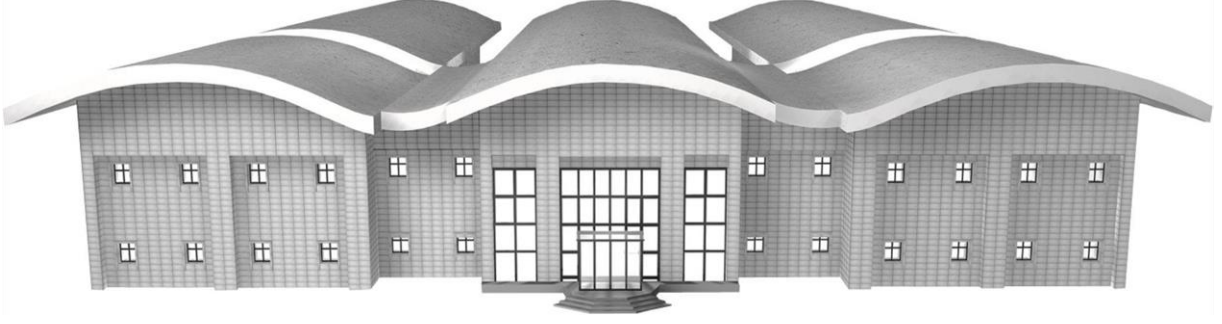




T.C.
TARIM VE ORMAN BAKANLIĞI
Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü



YETERLİLİK TESTİ SONUÇ RAPORU

Dioksinler Toplamı
Dioksinler ve Dioksin Benzeri PCB'ler
Toplamı, İndikatör PCB'ler Toplamı

UGRL YT Raporu- DIO003

2022

GENEL BİLGİLER

YT Çevrim Kodu ve Adı: DIO003 Dioksinler Toplamı Dioksinler ve Dioksin Benzeri PCB'ler Toplamı, İndikatör PCB'ler Toplamı

Test Materyali Gönderim Tarihi: 22/11/2022

Katılımcı Analiz Sonucu Son Bildirim Tarihi: 23/12/2022

Rapor Yayın Tarihi: 23/01/2023

Raporu Hazırlayan(lar):

Devrim KILIÇ
Doç. Dr. Gül ÇELİK ÇAKIROĞULLARI
Hatice YAĞLI
Rind Kürşat AKTAŞ
Dr. Kübra ŞAHİN ÖZKAN

Çevrim Koordinatörü:

Devrim KILIÇ
Dioksin Bölüm Sorumlusu

YT Koordinatörü:

Dr. M. Alp ÇETİNKAYA
Yeterlilik Testi Bölüm Sorumlusu

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	
1. GİRİŞ.....	6
2. GİZLİLİK.....	6
3. TEST MATERYALİ	7
4. SONUÇLAR.....	8
5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ	8
6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	19
7. GÖZLEMLER.....	19
8. REFERANSLAR	20

TABLolar

Tablo 1. DIO003 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

ŞEKİLLER

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

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

Şekil 3. OCDF için z-skor histogramı

Şekil 4. TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ için z-skor histogramı

Şekil 5. TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ için z-skor histogramı

ÖZET

Laboratuvar Müdürlüğümüz tarafından “Lysin Sülfatta Dioksin ve PCB” yeterlilik test çevrimi 13 özel laboratuvarın başvurusu ve 13’ünün de sonuç bildirimini ile düzenlenmiştir.

Dioksin ve PCB içeriklerinin analiz edilmesi amacıyla DIO003 kodlu lysin sülfatta dioksin ve PCB yeterlilik testi materyali başvuruda bulunan katılımcılara 22/11/2022 tarihinde gönderilmiştir. Sonuçlar 23/12/2022 tarihine kadar bildirilmiştir.

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

Tablo 1. DİO003 Yeterlilik Testi Özet Sonuçlar				
Analit	Atanmış Değer (X _{PT})	z≤2 Skor Sayısı	Toplam Skor Sayısı	% z≤2
2,3,7,8-TCDF	17,47714	-	13	-
1,2,3,7,8-PeCDF	9,32915	-	13	-
2,3,4,7,8-PeCDF	5,01996	-	13	-
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4,43571	11	13	84,6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,31165	-	13	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,50123	-	13	-
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,99053	10	13	76,9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,66016	-	13	-
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,46691	-	13	-
OCDF	0,50856	10	13	76,9
2,3,7,8-TCDD	0,0719	-	13	-
1,2,3,7,8-PeCDD	0,03869	-	13	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,0392	-	13	-
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,02282	-	13	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,01583	-	13	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,08762	-	13	-
OCDD	0,1798	-	13	-
PCB81	0,15417	-	13	-
PCB77	1,13607	-	13	-
PCB126	0,21138	-	13	-
PCB169	0,1673	-	13	-
PCB 123	0,49092	-	13	-
PCB 118	9,10082	-	13	-
PCB 114	0,92883	-	13	-
PCB 105	5,83928	-	13	-
PCB 167	0,85389	-	13	-
PCB 156	0,73411	-	13	-
PCB 157	0,35121	-	13	-
PCB 189	0,37087	-	13	-
PCB 028	0,03064	-	13	-
PCB 052	0,02217	-	13	-
PCB 101	0,01073	-	13	-
PCB 153	0,00623	-	13	-
PCB 138	0,00579	-	13	-
PCB 180	0,00168	-	13	-
TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ ng/kg % 88 KM (ub)	4,62271	11	13	84,6
TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ ng/kg % 88 KM (ub)	4,64519	11	13	84,6
TOPLAM I-PCB (ICES 6) ng/g % 88 KM (ub)	0,08021	-	13	-

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 Müdürlüğünün Görev Yetki ve Sorumlulukları ile Çalışma Usul ve Esaslarına Dair Yönetmelik” Laboratuvarın oluşumu ve faaliyet alanları başlıklı 5’inci madde 2’inci fıkra e bendi hükmüne dayanarak laboratuvarlar arası karşılaştırma/yeterlilik testleri düzenler.

“Gıda Kontrol Laboratuvarları Yönetmeliği”nin kontroller başlıklı 28’ inci maddesi 1’ inci fıkrası hükmü gereği laboratuvarların yeterlilik testlerine katılımı zorunlu kılınmıştır.

UGRL tarafından düzenlenen yeterlilik testlerinin programının planlanması, performans değerlendirilmesi ve nihai rapor yetkisi aşamaları haricinde deney programının çeşitli kısımları taşeronla verilebilir.

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 doğal kontamine lysin sülfat kullanılmıştır.. 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			
ISO 13528'e göre	Toplam PCDD/F	Toplam PCDD/F&DL-PCB	Toplam İnd. PCB
n	20	20	20
Ortalama	3,076255047	3,160072785	0,064772868
Std. Sapma	0,245999775	0,238685157	0,010371389
σ_{pt}	0,6934	0,6968	0,0012
Kritik değer ($0,3\sigma_{pt}$)	0,20802	0,20904	0,00036
s_w (örnek-içi std. sapma)	0,245999775	0,238685157	0,010371389
s_x (örnek ort. std. sapması)	0,145886926	0,158013767	0,003717351
$ss \leq 0,3 \sigma_{pt}$	GEÇER	GEÇER	GEÇER

Yeterlilik test materyali olarak hazırlanan numune 2019 yılında analiz ettiğimiz doğal kontamine numunedir. Homojenlik çalışmalarında daha önce tespit edilen seviyelerde bulaşı tespit edilmesi 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 bildirimi istenmiştir. Bir laboratuvarın sorun bildirimini üzerine söz konusu laboratuvara tekrar numune gönderilmiştir.

4. SONUÇLAR

Katılımcılardan yeterlilik test materyalini yem olarak analiz etmeleri ve bulunan sonuçları ölçüm belirsizliklerini de dikkate alarak mevzuata göre değerlendirmeleri istenmiştir. 13 katılımcının 13'ü de sonuç bildirmiştir.

Her bir katılımcı için, sonuçlar, bildirilen LOQ ve KM değerleri dikkate alınarak tarafımızca da hesaplanmıştır. Atanmış değerlerin hesaplanması ve 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.

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

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).

$$z = (x_i - x_{pt}) / \sigma_{pt}$$

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.

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

5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI

Her bir analit için hesaplanan 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. İndikatör PCB’ler için sonuçların birbirinden çok farklı olması sebebiyle z skor belirlenememiştir.

Katılımcıların her bir dioksin ve furan bileşeni için bildirdiği değerler ve bu bileşenler için hesaplanan z skorları Tablo 6 ve Tablo 7’de verilmiştir. Bildirilen sonuçların birbirinden çok farklı olması sebebiyle çoğu bileşende z skor hesaplanamamıştır.

Katılımcıların her bir PCB bileşeni için bildirdiği değerler Tablo 8’de verilmiştir. Bildirilen sonuçların birbirinden çok farklı olması sebebiyle hiçbir PCB bileşeninde z skor hesaplanamamıştır.

Z skoru hesaplanabilen 3 bileşenin her birinin; ayrıca Toplam PCDD/F, Toplam PCDD/F ve DL-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	17,47714	1,9618	2,6216	13
1,2,3,7,8-PeCDF	9,32915	1,0309	1,3994	13
2,3,4,7,8-PeCDF	5,01996	0,8694	0,753	13
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4,43571	0,4231	0,6654	13
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,31165	0,2115	0,1967	13
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,50123	0,0928	0,0752	13
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,99053	0,1308	0,2986	13
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,66016	0,1086	0,099	13
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,46691	0,0615	0,07	13
OCDF	0,50856	0,0464	0,0763	13
2,3,7,8-TCDD	0,0719	0,0256	0,0108	13
1,2,3,7,8-PeCDD	0,03869	0,0114	0,0058	13
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,0392	0,0135	0,0059	13
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,02282	0,0083	0,0034	13
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,01583	0,0055	0,0024	13
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,08762	0,0307	0,0131	13
OCDD	0,1798	0,0446	0,027	13
PCB81	0,15417	0,0496	0,0231	13
PCB77	1,13607	0,3168	0,1704	13
PCB126	0,21138	0,0326	0,0317	13
PCB169	0,1673	0,0393	0,0251	13
PCB 123	0,49092	0,1939	0,0736	13
PCB 118	9,10082	2,0542	1,3651	13
PCB 114	0,92883	0,2862	0,1393	13
PCB 105	5,83928	1,1386	0,8759	13
PCB 167	0,85389	0,259	0,1281	13
PCB 156	0,73411	0,2277	0,1101	13
PCB 157	0,35121	0,11	0,0527	13
PCB 189	0,37087	0,1054	0,0556	13
PCB 028	0,03064	0,0059	0,0046	13
PCB 052	0,02217	0,0033	0,0033	13
PCB 101	0,01073	0,0021	0,0016	13
PCB 153	0,00623	0,0016	0,0009	13
PCB 138	0,00579	0,002	0,0009	13
PCB 180	0,00168	0,0006	0,0003	13
TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ (ng TEQ/kg %88 KM'de) UB bildirilen	4,62271	0,2719	0,6934	13
TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ (ng TEQ/kg %88 KM'de) UB bildirilen	4,64519	0,277	0,6968	13
TOPLAM I-PCB (ICES 6) ($\mu\text{g/kg}$ %88 KM'de) UB bildirilen	0,08021	0,0126	0,012	13

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	5,19	5,195850449	5,22	5,221825589	0,11	0,107755102
2	4,96	4,951613031	4,98	4,97581949	0,1	0,097072165
3	5,44	11,363922	5,48	11,48866456	0,14	0,009187
4	4,83	4,815756543	4,86	4,839629259	0,09	0,092345679
5	5,07	5,069723238	5,09	5,096968989	0,088	0,088565138
6	3,93	3,923116832	3,98	3,963942195	0,06	0,062538071
7	4,96	4,957724444	5	5,004045115	0,08	0,076248726
8	4,21	4,213577895	4,23	4,234213956	0,06	0,059684853
9	0,62	0,102432807	0,64	0,104844553	0,51	0,385336049
10	1,5	1,675134538	1,52	1,690418332	0,05	0,053596041
11	4,12	4,120887389	4,14	4,13801451	0,06	0,057352342
12	5,1	5,10759981	5,14	5,146403041	0,08	0,080292037
13	3,3	3,300435519	3,32	3,317915438	0,05	0,044806517

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 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	0,8	-	0,8	-	-	-
2	0,5	-	0,4	-	-	-
3	1,1	-	1,1	-	-	-
4	0,3	-	0,3	-	-	-
5	0,6	-	0,6	-	-	-
6	-0,9	-	-0,9	-	-	-
7	0,5	-	0,5	-	-	-
8	-0,6	-	-0,6	-	-	-
9	-5,4	-	-5,3	-	-	-
10	-4,2	-	-4,2	-	-	-
11	-0,7	-	-0,7	-	-	-
12	0,6	-	0,7	-	-	-
13	-1,8	-	-1,8	-	-	-

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	23,73	12,54	6,17	5,56	1,82	0,74	2,2	0,85	0,71	0,57	0,09	0,04	0,04	0,02	0,01	0,12	0,39
2	22,99	10,71	5,61	5,62	1,96	0,54	2,09	0,95	0,6	0,56	0,09	0,02	0,03	0,03	0,01	0,1	0,2
3	13,48	5,19	3,14	3,57	0,53	2,88	3,08	0,32	1,93	1,31	0,58	5,36	14,86	2,61	1,53	4,8	4,43
4	20,69	12,34	5,71	5,6	1,88	0,51	2,16	0,88	0,51	0,52	0,09	0,04	0,03	0,03	0,01	0,09	0,22
5	18,85	9,57	8,59	4,38	1,18	0,36	1,92	0,53	0,51	0,53	0,044	0,0464	0,058	0,055	0,058	0,0408	0,074
6	18,14	10,67	4,48	4,73	1,5	0,7	1,97	0,94	0,53	0,52	0,004	0	0,009	0,011	0,012	0,1	0,2
7	19	11,2	6,77	5,07	1,98	0,75	2,01	1	0,57	0,56	0,098	0,129	0,11	0,122	0,106	0,19	0,56
8	18,2341	11,1633	4,781	4,4503	1,4449	0,6148	1,6865	0,6511	0,391	0,4284	0,2013	0,0291	0,02	0,006275	0,005567	0,002658	0,2103
9	0,15	0,04	0,22	0,07	0,01	0,011	0,03	0,01	0,011	0,009	0,004	0,013	0,009	0,009	0,009	0,009	0,01
10	4,46	2,82	2,88	0,97	0,45	0,12	0,45	0,17	0,1	0,11	0,03	0,02	0,018	0,028	0,03	0,006	0,04
11	17,43	10,62	4,64	4,23	1,44	0,53	1,94	0,81	0,44	0,69	0,13	0,129	0,185	0,196	0,198	0,126	0,229
12	21,7	8,83	7,43	4,76	1,17	0,51	1,93	0,51	0,5	0,57	0,06	0,03	0,07	0,011	0,012	0,207	0,049
13	14,63	8,34	3,8	3,78	1,3	0,54	1,59	0,76	0,44	0,44	0,04	0,05	0,02	0,02	0,02	0,06	0,18

UGRL YT Raporu-DİO003

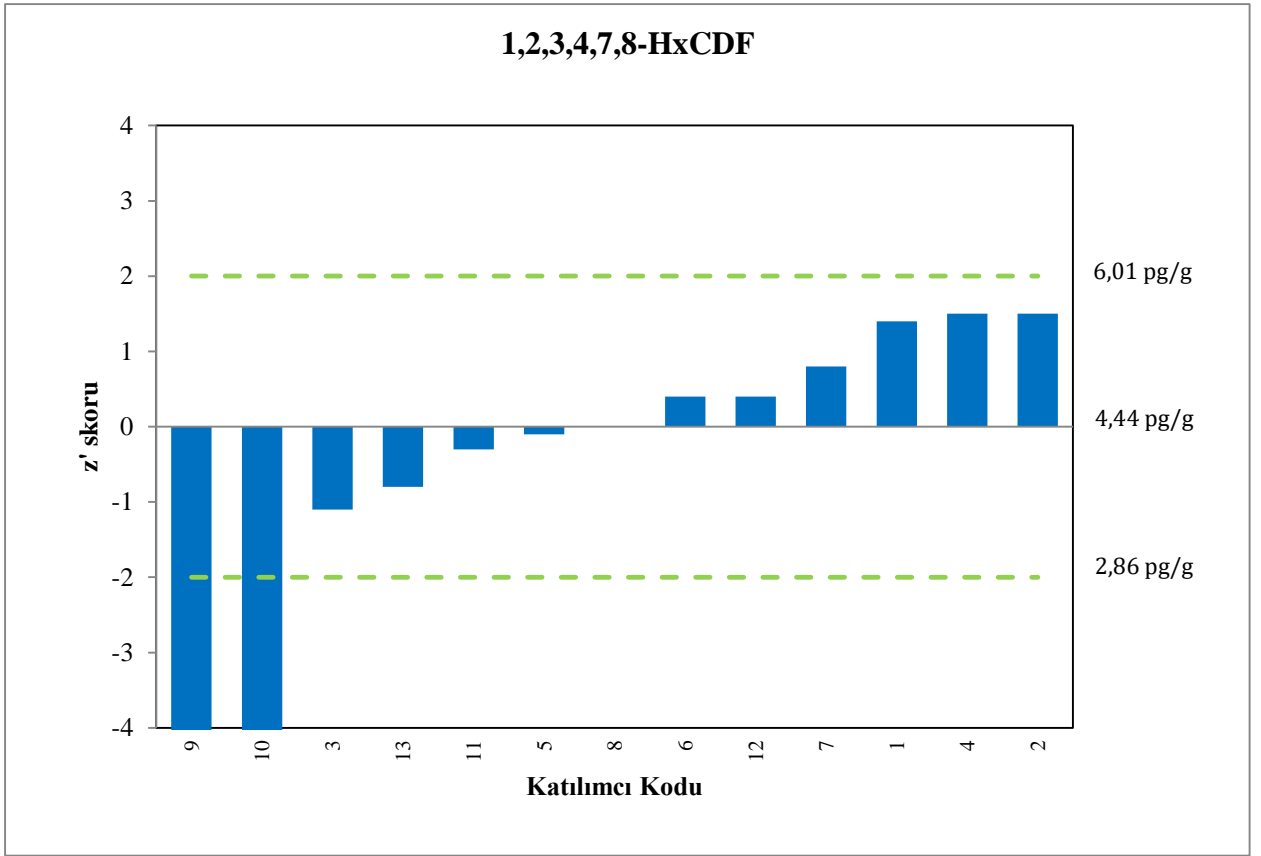
Tablo 7. PCDD/F için z'-skorları

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	OCD D
1	-	-	-	1,4	-	-	0,6	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	1,5	-	-	0,3	-	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-1,1	-	-	3,3	-	-	9,0	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	1,5	-	-	0,5	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-0,1	-	-	-0,2	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	0,4	-	-	-0,1	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	0,8	-	-	0,1	-	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	0,0	-	-	-0,9	-	-	-0,9	-	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-5,5	-	-	-6,0	-	-	-5,6	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-4,4	-	-	-4,7	-	-	-4,5	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-0,3	-	-	-0,2	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	0,4	-	-	-0,2	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-0,8	-	-	-1,2	-	-	-0,8	-	-	-	-	-	-	-

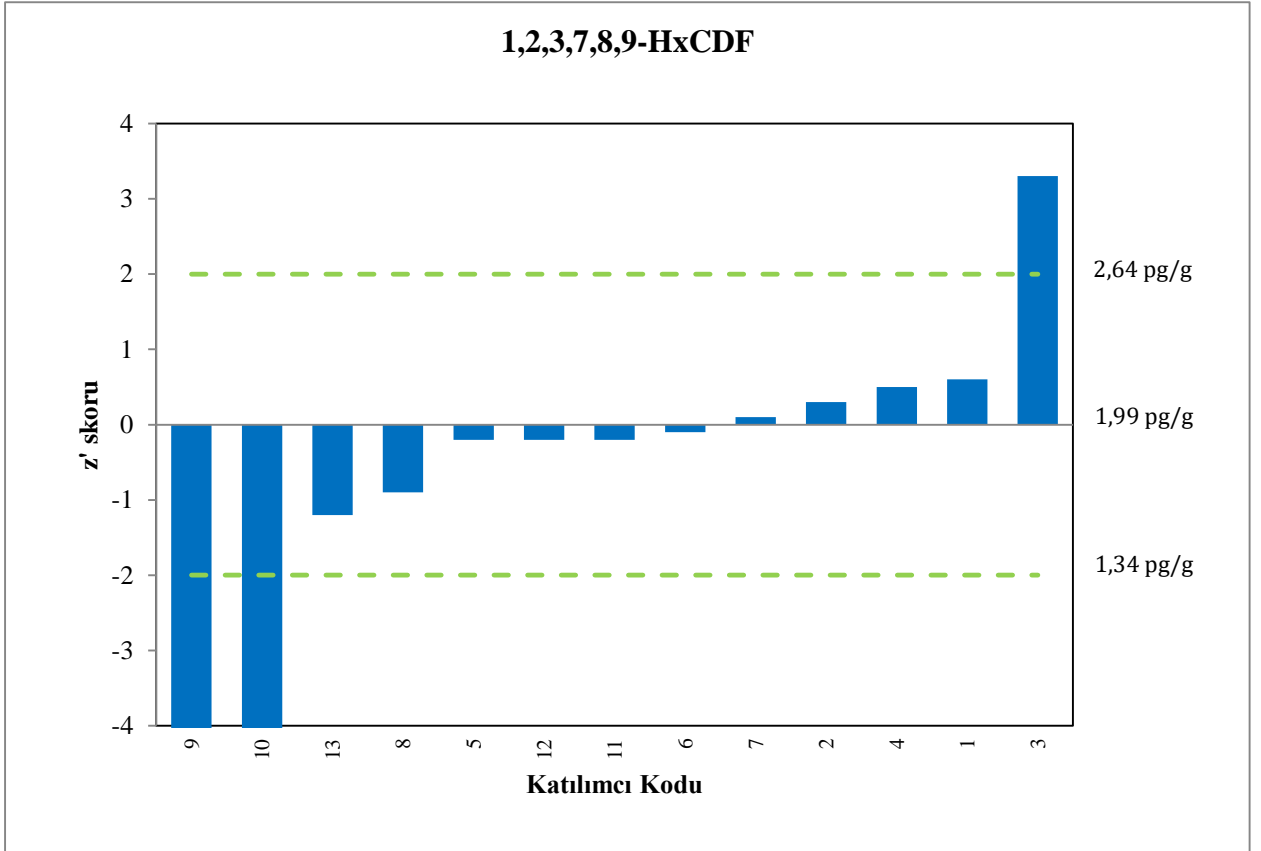
UGRL YT Raporu-DİO003

Tablo 8. PCB'ler için Katılımcı Sonuçları

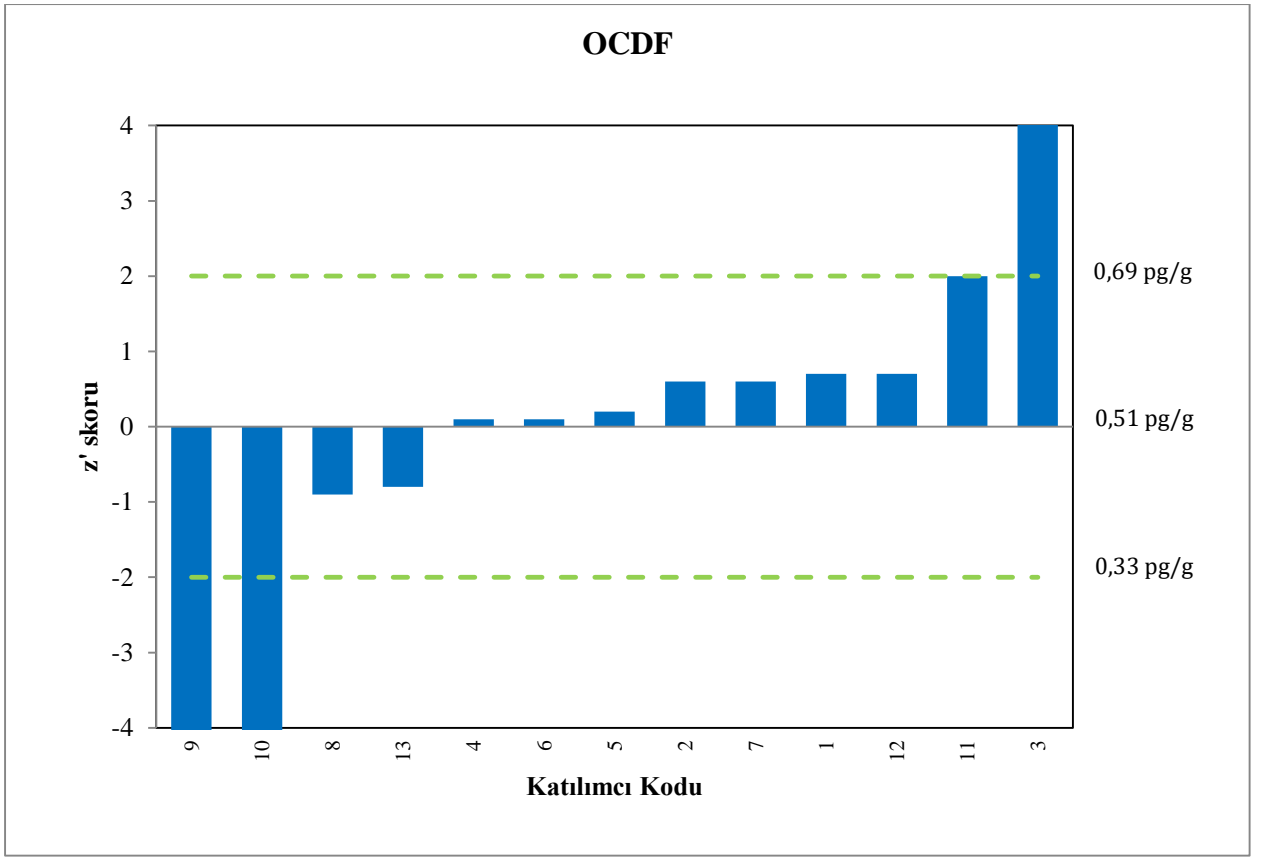
Kat. Kodu	Dioksin-benzeri PCBler												İndikatör PCBler					
	PCB81	PCB77	PCB126	PCB169	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 189	PCB 028	PCB 052	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
1	0,25	1,98	0,2	0,25	2,942	14,22	2,48	8,16	2,63	2,99	1,98	3,06	0,05	0,03	0,02	0,01	0,01	0
2	0,22	0,62	0,19	0,22	0,834	15,02	1,1	10,91	1,75	1,24	0,56	0,39	0,038	0,027	0,017	0,01	0,012	0,003
3	0,8	2,5	0,855	1,29	0,042	0,83	0,04	0,75	0,05	0,02	0,01	0,01	0,00304	0,00263	0,00265	0,00049	0,00037	0,000007
4	0,2	0,62	0,19	0,21	0,43	16,62	1,04	10,44	1,1	1,23	0,39	0,3	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,002
5	0,0284	0,1597	0,22	0,26	0,209	10,97	0,222	6,1	0,1897	0,251	0,1299	0,2061	0,04233	0,02722	0,01129	0,00712	0,00708	0,00369
6	0,23	1,37	0,4	0,17	0,522	5,88	0,666	4,19	0,447	0,514	0,443	0,357	0,03	0,02	0,01	0,01	0	0
7	0,47	2,73	0,42	0,29	0,44	7,72	0,412	7,48	0,28	0,308	0,3	0,494	0,04	0,03	0,007	0,003	0,004	0,001
8	0,2	1,7926	0,1892	0,1046	0,235803	11,1876	0,217087	4,1271	0,4734	0,3352	0,134211	0,220664	0,0310034	0,0196576	0,0077514	0,0026771	0,0046905	0,000178545
9	0,02	0,02	0,015	0,013	3,33	3,383	3,438	3,315	3,3	3,3	3,242	3,135	0,1	0,08	0,07	0,06	0,06	0,06
10	0,07	0,38	0,12	0,09	0,27	5,41	0,29	3,23	0,58	0,48	0,325	0,482	0,02249	0,01089	0,0071	0,00558	0,00441	0,00245
11	0,138	0,81	0,15	0,11	3,137	7,17	2,779	4,99	1,147	1,077	1,169	1,528	0,023	0,023	0,007	0,004	0,004	0,003
12	0,015	1,62	0,37	0,16	0,751	11,6	0,909	6,68	0,81	0,81	0,314	0,558	0,0339	0,0244	0,0103	0,00784	0,00895	0,00284
13	0,11	0,39	0,15	0,13	1,11	8,3	0,71	5,52	0,53	0,72	0,43	0,48	0,015	0,016	0,009	0,004	0,004	0,002



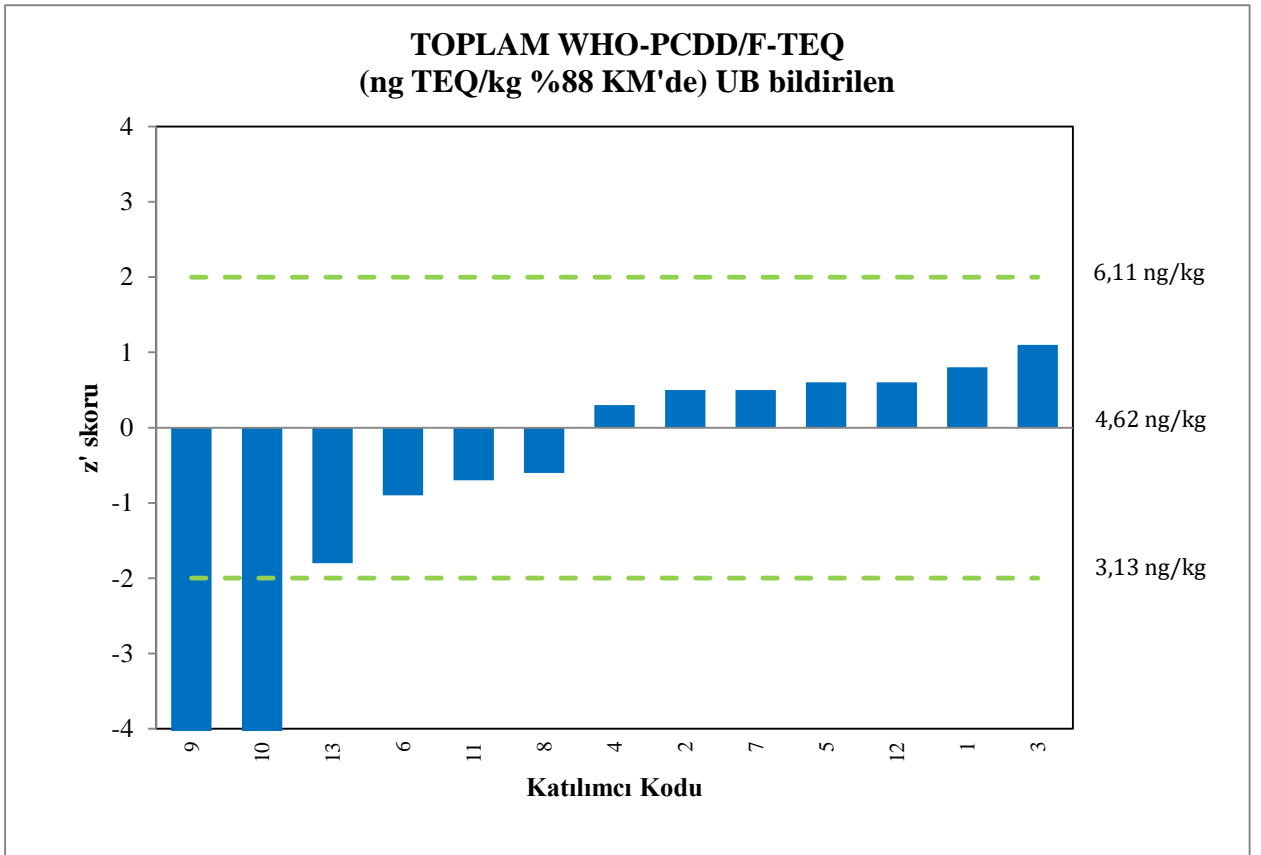
Şekil 1. 1,2,3,4,7,8-HxCDF için z'-skor histogramı



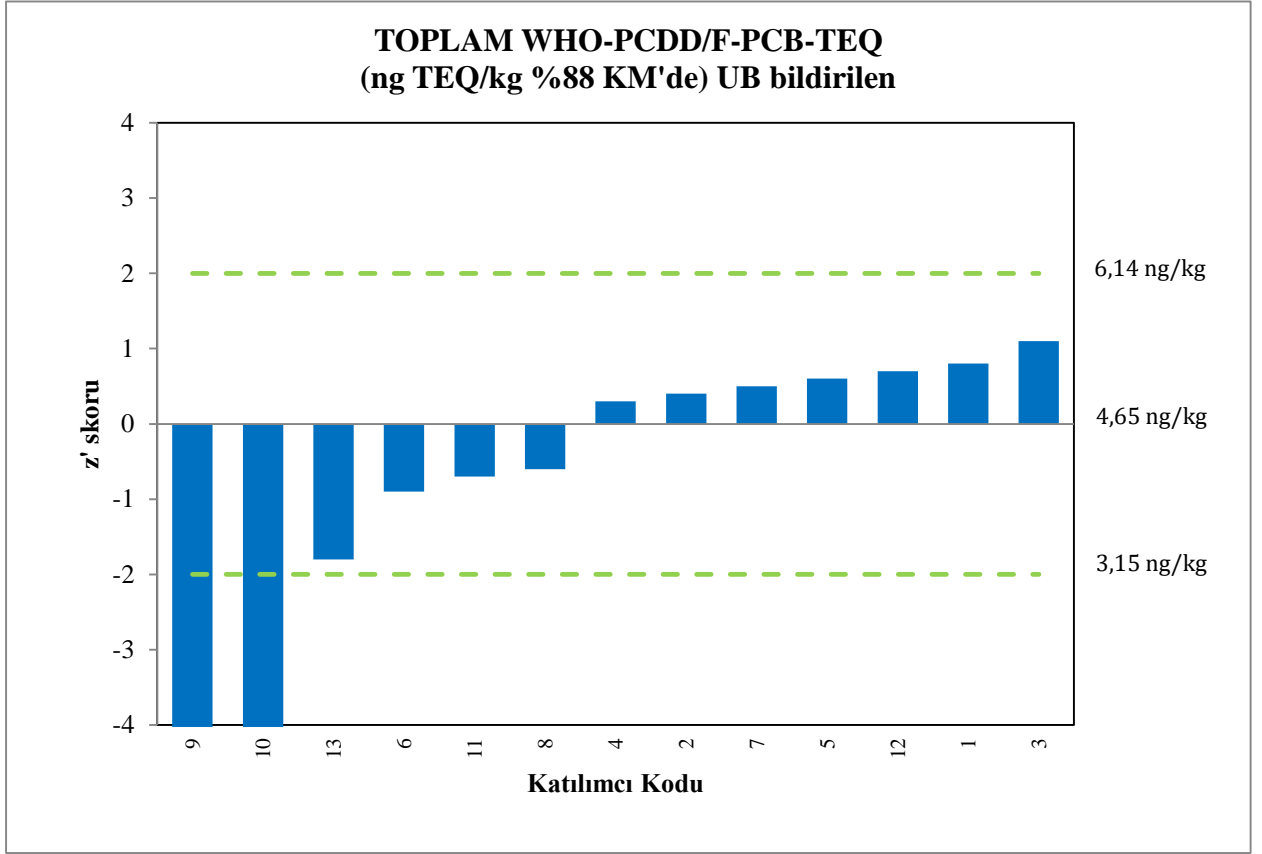
Şekil 2. 1,2,3,7,8,9-HxCDF için z'-skor histogramı



Şekil 3. OCDF için z'-skor histogramı



Şekil 4. TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ için z'-skor histogramı



Şekil 5. TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ için z'-skor histogramı

6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

‘YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU-DİOKSİN’ ile birlikte doldurulması istenen analiz bilgileri **6 kodlu katılımcı haricinde** diğer 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

Yemlerde istenmeyen Maddeler Tebliği’nde (5) her bir bileşen için değil sadece toplam değerler için limitler vardır. Bu sebeple, tüm bileşenler için sonuç üretilmiş olsa da temel değerlendirme toplam değerler üzerinden yapılmıştır.

Katılımcıların bildirdiği değerler birbirlerinden oldukça farklı olması sebebiyle 3 bileşen hariç hiçbir bileşen için ve hatta Toplam ICES 6 değeri için z veya z’ skoru üretilmemiştir. Atanmış değer ve istatistiki hesaplamalar bildirilen değerler üzerinden yapılmış olup az sayıda laboratuvarın, çok farklı sonuç bildirmeleri mevcut duruma sebebiyet vermiştir. Bildirilen sonuçlarla elde edilen atanmış değer, homojenite değerinden oldukça farklıdır.

Ayrıca aşağıdaki bulgular tespit edilmiştir.

- 3,9 ve 10 kodlu katılımcının Toplam PCDD/F ve Toplam PCDD/F-DL-PCB sonuçları için bildirdiği değerler hesaplanan değerlerden farklıdır.
- 3 ve 9 kodlu katılımcıların Toplam ICES 6 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.

9 kodlu katılımcı haricindeki tüm katılımcılar uygunluk değerlendirmesini doğru yapmıştır. 9 kodlu katılımcı uygunluk değerlendirme prosedürünü doğru yapmasına rağmen bulduğu sonuç düşük olduğu için (z skoru dışında) Uygun Olmayan numuneye Uygun sonucu bildirmiştir.

- Ölçüm belirsizliği yüzde (%) olarak istenmesine rağmen 1,3,7 ve 10 kodlu katılımcılar hesaplanmış ölçüm belirsizliğini bildirmişlerdir.

- 3,5,10 ve 12 kodlu katılımcılar 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.
- 6 kodlu katılımcı kuru madde değeri de dahil olmak üzere analiz hakkındaki soruların hiçbiri hakkında bildirimde bulunmamıştır.
- 3 ve 10 kodlu katılımcıların bildirdikleri kuru madde değerleri (%88 ve %86,89) bildirilen değerlerden (%96,7-%98,5 aralığında) farklılık göstermiştir. Bu yeterlilik testinin konusu kuru madde olmadığı için istatistiki olarak değerlendirilmemiştir.

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