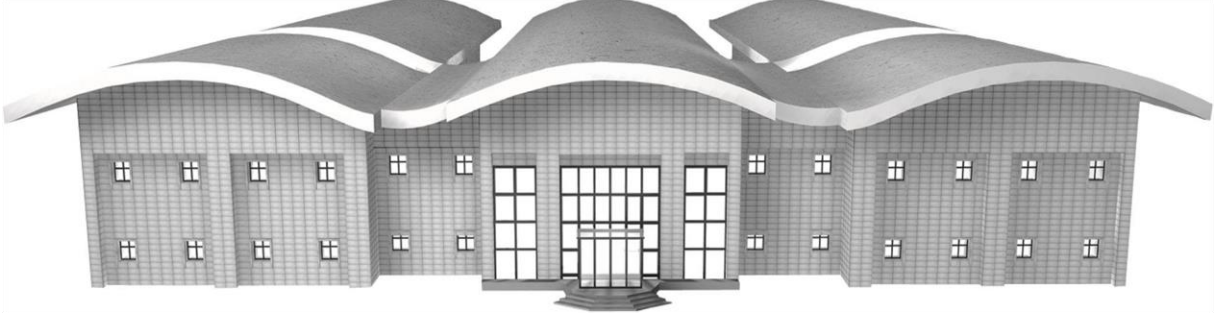




**T.C.**  
**TARIM VE ORMAN BAKANLIĞI**  
**Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü**



# **YETERLİLİK TESTİ**

## **SONUÇ RAPORU**

**Elma Suyunda Sorbik Asit ve Benzoik Asit Analizi**  
**UGRL YT Raporu- KOB001**  
**Ekim-Aralık 2019**

**GENEL BİLGİLER**

**YT Çevrim Kodu ve Adı:** KOB001-Elma Suyunda Sorbik Asit ve Benzoik Asit Analizi

**Test Materyali Gönderim Tarihi:** 15/10/2019

**Katılımcı Analiz Sonucu Son Bildirim Tarihi:** 15/11/2019

**Rapor Yayın Tarihi:** 09/12/2019

**Raporu Hazırlayan(lar):**

  
Dr.Suna  
DOKUMACI  
Katki, Tağşiş,  
Orijin Bel.Bölümü

  
Dr.Evrim Bantı  
SAĞLAM  
Katki, Tağşiş,  
Orijin Bel.Bölümü

  
Mustafa  
TÜRKASLAN  
Katki, Tağşiş,  
Orijin Bel.Bölümü

  
Dr.Özge C.  
AÇAR  
Katki, Tağşiş,  
Orijin Bel.Bölümü

**Çevrim Koordinatörü:**

  
Dr.Özge ÇETİNKAYA AÇAR  
Katki, Tağşiş, Orijin Belirleme Bölümü

**YT Koordinatörü:**

  
Dr.M.Alp ÇETİNKAYA  
Yeterlilik Testi Birim Sorumlusu

**Tel.:** 0312 327 41 81 / 1149 (dahili)

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

**Raporu Onaylayan:**

  
Leyla YALÇINKAYA  
MÜDÜR V.

**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 .....	5
1. GİRİŞ .....	6
2. GİZLİLİK .....	6
3. TEST MATERYALİ .....	7
3.1. HAZIRLAMA .....	7
3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK .....	7
3.3. DAĞITIM .....	11
4. SONUÇLAR .....	11
5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ .....	12
5.1. ATANMIŞ DEĞER .....	12
5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI .....	12
5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME .....	12
5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI .....	13
6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ .....	18
7. GÖZLEMLER .....	21
8. REFERANSLAR .....	22

**TABLolar**

Tablo 1. Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti.....	5
Tablo 2. Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme.....	8
Tablo 3. Kararlılık testi verileri ve değerlendirme .....	9
Tablo 4. Kararlılık testi verileri ve F-testi ile değerlendirme.....	10
Tablo 5. Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi.....	13
Tablo 6. Atanmış değerler ve yeterlilik standart Sapmaları.....	13
Tablo 7. $ z  \leq 2$ aralığında yer alan z-skoru sayısı ve yüzdesi.....	13
Tablo 8. Katılımcı sonuçları ve z-skorları .....	14
Tablo 9. Katılımcı yorumları.....	15
Tablo 10. Katılımcı analiz bilgileri.....	18

**ŞEKİLLER**

Şekil 1. Sorbik Asit için z-Skorları Histogramı.....	16
Şekil 2. Benzoik Asit için z-Skorları Histogramı.....	17

**ÖZET**

Elma Suyunda Sorbik Asit ve Benzoik Asit Analizi Yeterlilik Testi organizasyonunda TS EN ISO/IEC 17043<sup>1</sup> esas alınmıştır.

- Çevrim için başvuruda bulunan 55 katılımcıya, 15/10/2019 tarihinde ‘Katılımcı Bilgilendirme Formu’ ile birlikte 100 ml test materyali (elma suyu) gönderilmiştir. Katılımcılardan test materyalinde yer alan sorbik asit ve benzoik asit için miktarsal olarak sonuç bildirmeleri istenmiştir.
- Katılımcı analiz sonuçları, <http://gidalab.tarim.gov.tr/gidareferans> adresinden erişime açılan KOB001 kodlu çevrime özgü ‘**YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU**’ ile toplanmıştır. 55 katılımcının tamamı analiz sonucu bildirmiştir.
- ISO 13528 Standardına<sup>2</sup> uygun şekilde, test materyalinde yer alan sorbik asit ve benzoik asit için atanmış değer ( $X_{pt}$ ) olarak, katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar üzerinden sağlam (robust) istatistiksel yöntemler ile belirlenen uzlaşma değeri (consensus value) kullanılmıştır.
- Yeterlilik standart sapması ( $\sigma_{pt}$ ), uygun Horwitz eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.
- Her bir katılımcı için z-skoru; atanmış değer ( $X_{pt}$ ) ve yeterlilik standart sapması ( $\sigma_{pt}$ ) kullanılarak hesaplanmıştır. Eğer  $|z| \leq 2$  ise, sonuç uygun olarak değerlendirilmiştir.
- Elma Suyunda Sorbik Asit ve Benzoik Asit Analizi Yeterlilik Testi sonuçları özeti Tablo 1’de verilmektedir.

**Tablo 1.** Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti

Analit	Atanmış değer ( $X_{pt}$ ) (mg/L)	$ z  \leq 2$ skor sayısı	Toplam skor sayısı	% $ z  \leq 2$
Sorbik asit	195	53	55	96
Benzoik asit	99	53	55	96

## 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 materyalinin hazırlanmasında 8 litre elma suyu kullanılmıştır. Temin edilen elma suyu analiz edilmiş ve 10 mg/L ölçüm limitine göre içerisinde sorbik asit ve benzoik asit tespit edilmemiştir. Elma suyuna son konsantrasyon yaklaşık 200 mg/L olacak şekilde sorbik asit, 100 mg/L olacak şekilde benzoik asit içeren miks standart çözeltisi (spike çözeltisi) katılarak, elma suyu iyice karıştırılmak suretiyle homojenize edilmiştir. Daha sonra hazırlanan test materyali, yeterlilik test materyali şişelerine en az 100'er ml olacak şekilde aktarılarak numaralandırılmış ve numuneler katılımcılara gönderilecekleri güne kadar +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

#### 3.2.HOMOJENLİK VE KARARLILIK

Yeterlilik test materyali ISO 13528:2015 Standardı<sup>1</sup> esas alınarak homojenlik için test edilmiştir. Yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün rastgele seçilen 12 numune, iki tekrarlı olarak analiz edilmiştir. Analizler HPLC-DAD 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 değerlendirilmiş ve herhangi bir aykırı değer olmadığı tespit edilmiştir. İstatiksel değerlendirmede  $s_s \leq 0,3\sigma_{pt}$  koşulunun sağlanması homojenliğin yeterli olduğunu göstermiştir.  $\sigma_{pt}$  hesaplanmasında, uygun Horwitz eşitliği kullanılmıştır. Homojenlik testinden elde edilen veriler atanmış değer hesaplanmasında kullanılmamıştır.

Homojenlik verileri ve istatiksel değerlendirme Tablo 2'de verilmektedir.

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

Sıra no	Sorbik asit (mg/L)		Benzoik asit (mg/L)	
	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2
1	207	216	109	113
2	208	207	113	111
3	208	215	111	112
4	208	205	112	114
5	210	209	113	113
6	209	209	113	112
7	213	209	117	112
8	206	206	111	110
9	215	212	115	112
10	203	207	123	113
11	204	208	110	112
12	208	211	112	112
<b>Ortalama</b>	209		113	
$\sigma_{pt}$ (Horwitz, $\sigma_{pt}=0,02c^{0,8495}/mr$ )	15		9	
<b>0,3 x <math>\sigma_{pt}</math> (kritik değer)</b>	<b>4,5</b>		<b>2,7</b>	
$s_x$ (örnek ort. std. sapması)	2,7		2,0	
$s_w$ (örnek-içi std. sapma)	2,9		2,6	
$s_s$ (örnekler-arası std.sapma)	<b>1,7</b>		<b>0,8</b>	
$s_s \leq 0,3 \sigma_{pt}$	<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>	

Yeterlilik test materyalinin kararlılığı, ISO 13528 Standardı<sup>2</sup> esas alınarak, çevrim süresi boyunca test materyalinin maruz kalacağı koşullara göre test edilmiştir. Kararlılık kontrolü için; yeterlilik test materyali gönderimi öncesi, yeterlilik test materyali kargo iletim günü, yeterlilik testi çevrimi ortası ve yeterlilik testi son sonuç bildirim tarihi sonrası olmak üzere toplam dört farklı zamanda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden kargo iletim günü gerçekleştirilen deneyde analiz edilen örnekler, yeterlilik test materyallerinin kargoya verildiği gün oda sıcaklığına çıkarılarak kargonun teslim edilmesi için geçen en uzun süre boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş örneklerdir. Bunun dışındaki örnekler +4 °C’de muhafaza edilmiş ve kararlılık testi yapılacağı gün oda sıcaklığına çıkarılarak analiz edilmiştir. Kararlılık testlerinde 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, yukarıda belirtilen zamanlarda iki tekrarlı olarak analiz edilen üçer örnekten elde edilen sonuçların ortalaması ( $\bar{y}$ ) ile homojenlik testi verilerinden seçilen üç örneğe ait iki tekrarlı analiz sonuçları ortalaması ( $\bar{x}$ ) arasındaki farka bakılmış ve  $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0,3\sigma_{pt}$  koşuluna uygunluk değerlendirilmiştir.  $\sigma_{pt}$  değeri olarak homojenlik testinde belirlenen değer kullanılmıştır. ISO 13528 Standardı<sup>2</sup> uyarınca gerçekleştirilen bu kararlılık testlerine ait veriler ve istatistiksel değerlendirme Tablo 3’te verilmektedir.



**Tablo 3.** Kararlılık testi verileri ve değerlendirme (ISO 13528)

	Sorbik asit (mg/L)							Benzoik asit (mg/L)						
	Tekrar_1	Tekrar_2	ort	$ \bar{x} - \bar{y} $	$\sigma_{pt}$	kritik değer ( $0.3\sigma_{pt}$ )	$ \bar{x} - \bar{y}  \leq 0,3\sigma_{pt}$	Tekrar_1	Tekrar_2	ort	$ \bar{x} - \bar{y} $	$\sigma_{pt}$	kritik değer ( $0.3\sigma_{pt}$ )	$ \bar{x} - \bar{y}  \leq 0,3\sigma_{pt}$
YTM	206	206						109	113					
Hazırlama Günü	203	207	206	---	---	---	---	111	110	111	---	---	---	---
	204	208						110	112					
YTM	198	198						107	106					
Gönderimi Öncesi	202	202	202	<b>3,3</b>	15	<b>4,5</b>	<b>GEÇER</b>	109	109	110	<b>1,2</b>	9	<b>2,7</b>	<b>GEÇER</b>
	205	209						112	115					
YTM Kargo İletim Günü (maksimum)	205	205						113	112					
	202	204	204	<b>1,3</b>	15	<b>4,5</b>	<b>GEÇER</b>	109	110	112	<b>0,7</b>	9	<b>2,7</b>	<b>GEÇER</b>
	205	205						111	114					
YT Çevrimi Ortası	204	203						112	110					
	204	209	207	<b>0,8</b>	15	<b>4,5</b>	<b>GEÇER</b>	110	112	111	<b>0,5</b>	9	<b>2,7</b>	<b>GEÇER</b>
	206	213						110	114					
Sonuç Son Bildirim	203	209						110	113					
	204	208	206	<b>0,2</b>	15	<b>4,5</b>	<b>GEÇER</b>	111	114	112	<b>0,7</b>	9	<b>2,7</b>	<b>GEÇER</b>
Tarihi Sonrası	201	208						109	112					

Kararlılık testi verileri ayrıca F-testi ile de değerlendirilerek, çevrim süresi boyunca aktif madde konsantrasyonu bakımından kararlılık testi örnekleri arasında oluşan farkın istatistiksel olarak önemli olup olmadığı kontrol edilmiştir. Varyans analizinin kontrol ve karşıt hipotezleri şöyledir:

$H_0$ : Aktif madde konsantrasyonu bakımından kararlılık testi örnekleri arasındaki fark tesadüften ileri gelmektedir ve sıfır kabul edilebilir.

$H_1$ : En az iki örneğin, aktif madde konsantrasyonu bakımından aralarındaki fark tesadüften ileri gelmemektedir.

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, F değerlerinin  $F_{kritik}$  değerlerinden küçük olduğu görülmüştür, dolayısıyla  $H_0$  hipotezi kabul edilir. Aktif madde konsantrasyonu bakımından kararlılık testi örnekleri arasındaki fark tesadüften ileri gelmektedir ve sıfır kabul edilebilir.

Gerçekleştirilen kararlılık testi sonuçları, hazırlanan yeterlilik testi materyalinin çevrim süresi sonuna kadar yeterince kararlı olduğunu göstermektedir.

Kararlılık testi verilerinin F-testi ile değerlendirme sonuçları Tablo 4'te verilmektedir.

**Tablo 4.** Kararlılık testi verileri ve F-testi ile değerlendirme (Sorbik asit)

Sorbik asit (mg/L)						
	YTM Hazırlama Günü	YTM Gönderimi Öncesi	YTM Kargo İletim Günü (maksimum)	YT Çevrimi Ortası	Sonuç Son Bildirim Tarihi Sonrası	
	206	198	205	204	203	
	206	198	205	203	209	
	203	202	202	204	204	
	207	202	204	209	208	
	204	205	205	206	201	
	208	209	205	213	208	
Toplam	1234	1214	1226	1239	1233	
Ortalama	206	202	204	207	206	205
Varyans	3,5	17,9	1,5	14,7	10,7	48,2

Varyasyonun Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F kritik
Gruplar arası	62,466667	4	15,61666667	1,619986169	0,20038447	2,75871047
Grup içi	241	25	9,64			
Toplam	303,4666667	29				
<b><math>F &lt; F_{kritik}</math> ?</b>	<b>GEÇER</b>					

**Tablo 4 (devamı).** Kararlılık testi verileri ve F-testi ile değerlendirme (Benzoik asit)

Chlordane, trans- (mg/kg)						
	YTM Hazırlama Günü	YTM Gönderimi Öncesi	YTM Kargo İletim Günü (maksimum)	YT Çevrimi Ortası	Sonuç Son Bildirim Tarihi Sonrası	
	109	107	113	112	110	
	113	106	112	110	113	
	111	109	109	110	111	
	110	109	110	112	114	
	110	112	111	110	109	
	112	115	114	114	112	
Toplam	665	658	669	668	669	
Ortalama	111	110	112	111	112	111
Varyans	2,2	11,1	3,5	2,7	3,5	22,9

Varyasyonun Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F kritik
Gruplar arası	14,466667	4	3,616666667	0,789665211	0,5428803	2,75871047
Grup içi	114,5	25	4,58			
Toplam	128,9666667	29				
<b><i>F &lt; F kritik ?</i></b>	<b>GEÇER</b>					

### 3.3. DAĞITIM

Yeterlilik test materyali (elma suyu), 15/10/2019 tarihinde katılımcı laboratuvarlara kargo yolu ile eş zamanlı gönderilmiştir. Katılımcı laboratuvar kodları, yeterlilik test materyali ile birlikte gönderilen ‘**KATILIMCI BİLGİLENDİRME FORMU**’ aracılığı ile katılımcılara iletilmiştir.

## 4. SONUÇLAR

Katılımcılardan <http://gidalab.tarim.gov.tr/gidareferans> adresindeki KOB001 kodlu çevrime özgü ‘**YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU**’nu kullanarak, test materyalinde yer alan sorbik asit ve benzoik asit için miktarsal olarak sonuç bildirmeleri istenmiştir. Elektronik ortamda doldurulan formun, başvuru formunda belirtilen resmi kurum veya yetkili kişi e-posta adresi üzerinden, çevrim koordinatörü e-posta adresi ile UGRL e-posta adresinin her ikisine de 15/11/2019 tarihine kadar gönderilmesi istenmiştir.

Yeterlilik testine katılım başvurusu yapan 55 laboratuvarın tamamı (% 100) analiz sonucu bildirmiştir.

## 5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ

Atanmış değerin ve yeterlilik standart sapmasının hesaplanmasında kullanılacak istatistiksel yöntem belirlenmeden önce, katılımcılar tarafından iletilen sonuçların uygunluk yönünden değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu amaçla kaba hata olup olmadığı kontrol edilmiş, normal dağılıma uygunluk (Shapiro-Wilk testi) değerlendirilmesi yanında görsel inceleme (histogram, noktasal grafik, çekirdek yoğunluk kestirimi vb.) yapılmıştır. Değerlendirmeler sonucunda, tüm katılımcı sonuçları üzerinden sağlam (robust) ortalama ve sağlam standart sapma hesaplanmıştır.

### 5.1. ATANMIŞ DEĞER

Test materyalinde yer alan her bir aktif madde için atanmış değer ( $X_{pt}$ ) olarak, katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar üzerinden sağlam (robust) istatistiksel yöntem ile belirlenen uzlaşma değeri (consensus value) kullanılmıştır. Sorbik asit ve benzoik asit sonuçları içerisinde aykırı değer oranının düşük olması sebebiyle Huber H15'e göre sağlam (robust) ortalama ve sağlam standart sapma hesaplanmıştır.<sup>3</sup>

Atanmış değerin belirsizliği aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

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

s\*: Sağlam (robust) standart sapma

p: Geçerli sonuç sayısı

### 5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI

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

$$\sigma_{pt} = 0,02 c^{0,8495}$$

c: Analit konsantrasyonu (Atanmış değer ( $X_{pt}$ )) (boyutsuz kütle oranı şeklinde ifade edilir. Örn: 1 ppm= $10^{-6}$ )

### 5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME

Her bir katılımcının performansı ISO 13528 Standardı<sup>2</sup> ile uyumlu olarak z-skoru cinsinden ifade edilmiştir.

$$z = \frac{X_i - X_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

$X_i$ : Katılımcı sonucu

$X_{pt}$ : Atanmış değer

$\sigma_{pt}$ : Yeterlilik standart sapması

z-skoru, yeterlilik testi için kabul edilmiş hedef standart sapma ile katılımcı sonuçlarının atanmış değerden sapmalarını kıyaslamaktadır ve aşağıdaki gibi yorumlanmaktadır

$$\begin{aligned} |z| \leq 2 & \quad \text{Uygun} \\ |z| > 2 & \quad \text{Uygun Değil} \end{aligned}$$

#### 5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI

Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi Tablo 5’te, atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları Tablo 6’da,  $|z| \leq 2$  aralığında yer alan skorların sayısı ve yüzdesi Tablo 7’de verilmektedir. Katılımcıların ‘**YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU**’ aracılığı ile bildirdikleri sonuçlar, z-skorumları ile birlikte Tablo 8’de özetlenmektedir ve Şekil 1 (Sorbik asit) ve Şekil 2 (Benzoik asit)’de histogram ile gösterilmektedir. Katılımcı laboratuvarlar tarafından bildirilen yorumlar Tablo 9’da verilmektedir.

**Tablo 5.** Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi

	Sorbik Asit	Benzoik Asit
Sonuç sayısı	55	55
Sonuç aralığı (mg/L)	106 - 211,64	65,22-201
Sonuçların ortancası (mg/L)	194	99
Sonuçların ortalaması (mg/L)	193	100
Atanmış değer (mg/L)	<b>195</b>	<b>99</b>
Sağlam standart sapma (mg/L)	6,3	4,7
$ z  \leq 2$ sonuç sayısı	53	53
$ z  > 2$ sonuç sayısı	2	2

**Tablo 6.** Atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları

Analit	Veri sayısı (n)	Atanmış değer ( $X_{pt}$ ) (mg/L)	Belirsizlik ( $u(X_{pt})$ )	Yeterlilik standart sapması ( $\sigma_{pt}$ ) (mg/L)
Sorbik asit	55	195	1,1	14
Benzoik asit	55	99	0,8	8

**Tablo 7.**  $|z| \leq 2$  aralığında yer alan z-skoru sayısı ve yüzdesi

Analit	$ z  \leq 2$ skor sayısı	Toplam skor sayısı	$ z  \leq 2$ skor yüzdesi (%)
Sorbik asit	53	55	96
Benzoik asit	53	55	96

**Tablo 8.** Katılımcı sonuçları ve z-skorları (  $|z| > 2$  aralığında yer alan z-skorları kırmızı ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir)

Lab Kodu	Sorbik Asit			Benzoik Asit		
	Atanmış Değer	195 mg/L	z-skoru	Atanmış Değer	99 mg/L	z-skoru
	Sonuç (mg/L)	LOQ (mg/L)		Sonuç (mg/L)	LOQ (mg/L)	
01	190,5	10	-0,3	105,28	10	0,8
02	196,62	15	0,1	107,4	15	1,1
03	194	15	-0,1	102	15	0,4
04	191,39	0,2	-0,3	97,94	0,2	-0,1
05	198	4	0,2	102	5,99	0,4
06	196	2	0,1	88	10	-1,3
07	196	10	0,1	100	10	0,2
08	199	1,8	0,3	96	1,61	-0,3
09	180,255	9,71	-1,0	95,288	8,14	-0,4
10	189	20	-0,4	93	20	-0,7
11	192	3	-0,2	99	3	0,0
12	192,8	10	-0,2	109,9	10	1,4
13	193	1,6	-0,1	97	1,5	-0,2
14	211,64	40,443	1,2	99,99	42,751	0,2
15	209	10	1,0	102	16	0,4
16	199	5	0,3	96	5	-0,3
17	190	24	-0,4	87	24	-1,5
18	193	20	-0,1	98	20	-0,1
19	197	1	0,1	98	1	-0,1
20	194	8,691	-0,1	101	8,531	0,3
21	192,97	5	-0,1	97,43	5	-0,2
22	199	20	0,3	100	20	0,2
23	200	32,28	0,3	105	22,85	0,8
24	196	5	0,1	96	5	-0,3
25	198	6,76	0,2	94	6,47	-0,6
26	190	10	-0,4	98	10	-0,1
27	203	2,5	0,6	100	2,5	0,2
28	188,55	5,61	-0,5	96,25	6,38	-0,3
29	201,3	11,4	0,4	102,2	12,4	0,4
30	195	7,2	0,0	94	12,35	-0,6
31	202,78	5	0,5	99,6	5	0,1
32	199	1,77	0,3	101	1,63	0,3
33	193,91	1,09	-0,1	98,42	2,11	0,0
34	106	2	<b>-6,3</b>	201	28	<b>12,9</b>
35	196,26	5,82	0,1	102,02	8,92	0,4
36	198	5	0,2	101	5	0,3
37	198	1	0,2	104	1	0,7
38	190,26	5,77	-0,3	94,24	5,82	-0,6
39	193	6,02	-0,1	102	3,2	0,4
40	190	10	-0,4	95	10	-0,5

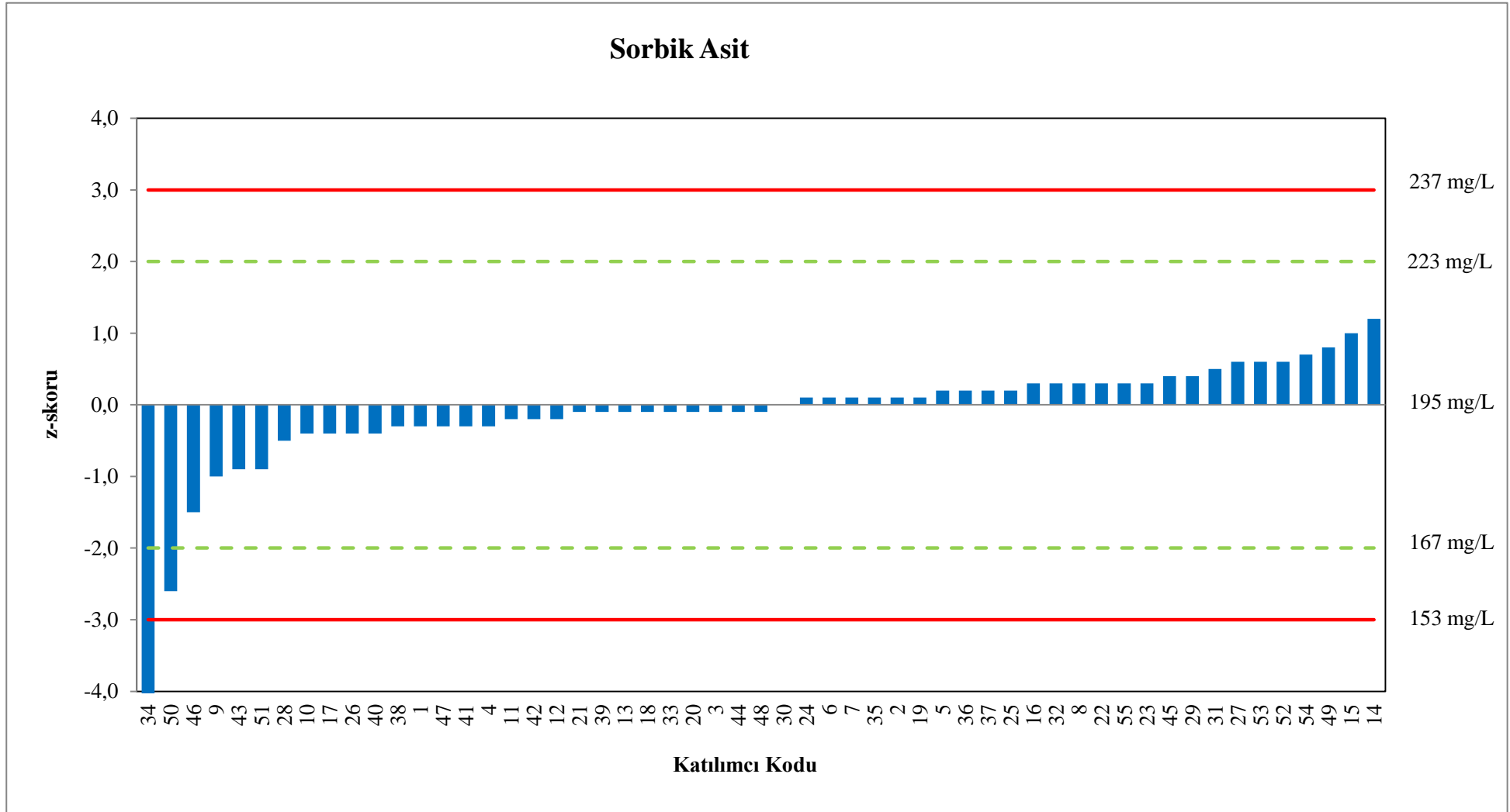
**Tablo 8 (devam).** Katılımcı sonuçları ve z-skorumları (  $|z| > 2$  aralığında yer alan z-skorumları kırmızı ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir)

Lab Kodu	Sorbik Asit			Benzoik Asit		
	Atanmış Değer		195 mg/L	Atanmış Değer		99 mg/L
	Sonuç (mg/L)	LOQ (mg/L)	z-skorum	Sonuç (mg/L)	LOQ (mg/L)	z-skorum
41	191	37	-0,3	87	36	-1,5
42	192	5	-0,2	92	5	-0,8
43	182	5	-0,9	91	5	-1,0
44	194	17,48	-0,1	98	17,55	-0,1
45	201,23	10	0,4	100,04	10	0,2
46	174,215	5,08	-1,5	65,22	8,76	<b>-4,2</b>
47	190,7	0,16	-0,3	92	0,68	-0,8
48	194	7,5	-0,1	98	7,5	-0,1
49	206	10	0,8	101	10	0,3
50	158,8152	31,653	<b>-2,6</b>	101,5393	35,482	0,4
51	182	7	-0,9	103	7	0,5
52	204	5	0,6	110	5	1,4
53	203,51	11,59	0,6	98,58	20,95	0,0
54	205	20	0,7	97	20	-0,2
55	200	50	0,3	102	50	0,4

**Tablo 9.** Katılımcı yorumları

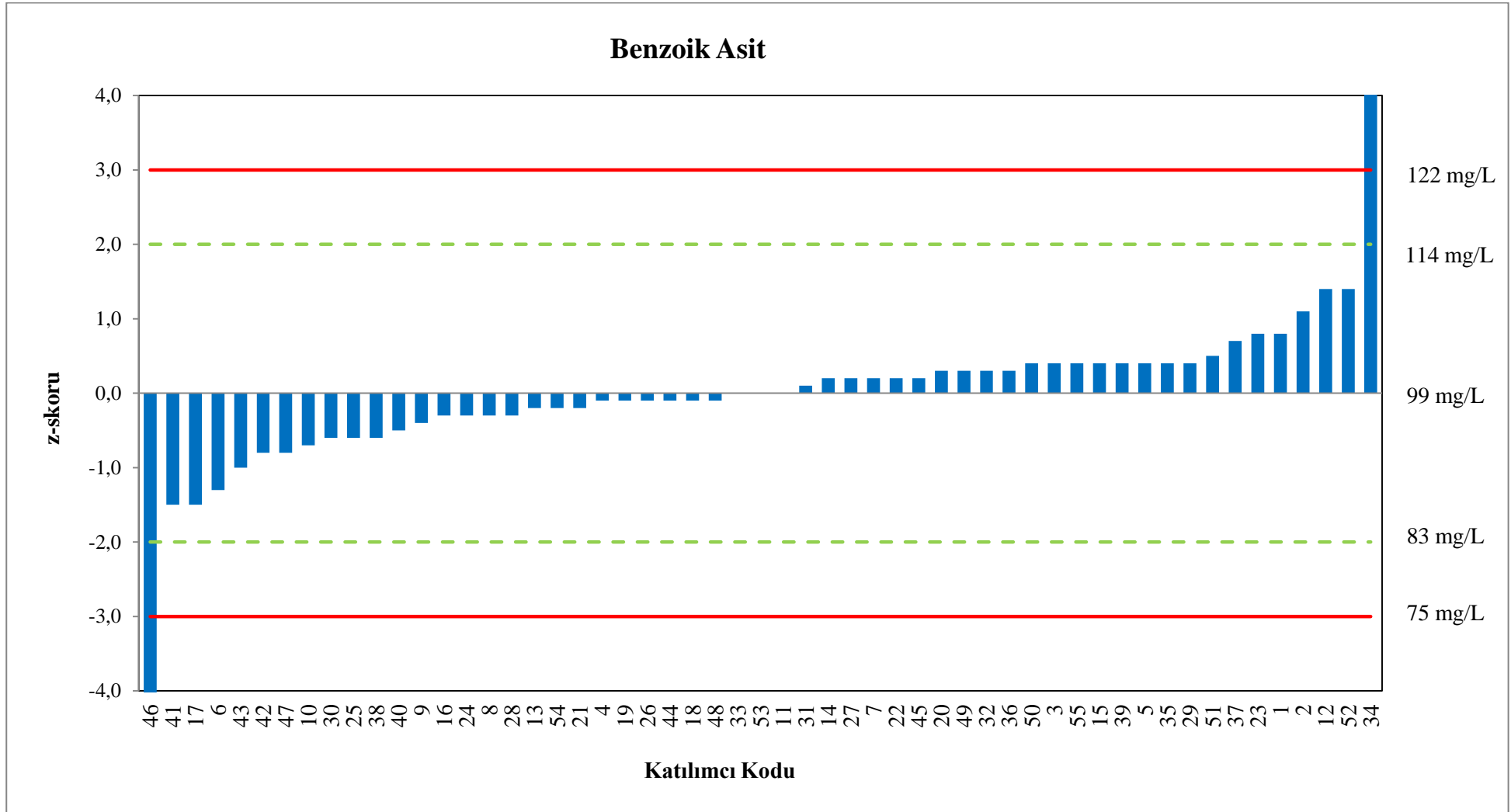
Lab Kodu	Yorum*
42	Katılımcı Kodu: 42
53	Sonuçlar % geri kazanıma göre düzeltilmiştir.

\*Yorumlar, katılımcıların bildirdiği şekli ile verilmektedir.



Şekil 1. Sorbik asit için z-Skorları Histogramı





Şekil 2. Benzoik asit için z-Skorları Histogramı

## 6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

‘YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU’ ile birlikte doldurulması istenen analiz bilgileri katılımcıların tamamı tarafından doldurularak gönderilmiştir. Katılımcıların beyanları doğrultusunda bilgiler özetlenerek Tablo 10’da sunulmaktadır.

**Tablo 10.** Katılımcı analiz bilgileri

Sorbik asit ve benzoik asit aynı metotla analiz edilmektedir	Laboratuvar Kodu
Evet	01 02 03 04 05 06 08 09 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 27 28 29 30 34 35 36 37 38 39 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55
Bildirilmedi	07 26 31 32 33 40
Kullanılan Metotun Kaynağı (Referans Metot):	Laboratuvar Kodu
NMLK 124	01 02 03 04 05 06 07 08 09 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 24 25 27 28 29 30 31 33 35 36 37 38 39 42 43 44 45 46 47 48 50 51 52 53 54 55
NMKL 123	26
Food Chemistry Vol. 82	32
İşletme İçi Metot	34
KAL-SOP-312	41
AOAC Int. Vol:76 No:2	49
Bildirilmedi	10 23 40
Kullanılan Metot Akredite mi?	Laboratuvar Kodu
Evet	03 04 05 06 07 08 09 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 35 36 37 38 39 40 42 43 44 45 46 47 48 49 51 52 53 54 55
Hayır	01 02 20 34 41 50
Kullanılan cihaz/teknik:	Laboratuvar Kodu
HPLC	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55

<b>Alınan numune miktarı (g ya da ml):</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>
≥1-<5	02 05 07 08 09 16 21 24 27 28 32 34 41 43 44 46 52
≥5-<10	01 03 04 06 11 12 13 14 15 17 18 20 23 25 29 30 33 35 36 37 38 39 40 42 45 48 49 50 51 53 54 55
≥10-<20	19
≥20-<50	26 31
4,5	10
5	22 47
<b>HPLC öncesi ekstraksiyon yöntemi:</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>
Solvent ekstraksiyonu	01 02 04 05 06 07 08 09 13 16 17 18 19 23 29 30 31 32 35 36 37 39 42 43 44 45 48 50 51 52 53 54 55
Su ekstraksiyonu	03 11 49
MeOH:Su	10
Sıvı/sıvı dağılımı	12 14 20 21 22 24 25 27 28 33 38 40 41 46 47
35/65 -Su /solvent ekstraksiyonu	15
Yok	34
Bildirilmedi	26
<b>Dedektör tipi:</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>
DAD	01 02 04 05 06 07 09 11 12 13 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 28 29 30 33 35 37 38 39 40 41 42 45 46 47 48 50 51 52 55
UV	03 08 14 27 31 32 34 36 43 44 49 53 54
UV-DAD	10
<b>Kolon dolgu materyali:</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>
C18	01 02 03 04 05 06 07 08 09 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 49 50 51 52 54 55
Silika	10
SPHERISORB S5ODS2	21
ODS-3	48
Brownlee validated phenyl	53

Enjeksiyon hacmi (µL)	Laboratuvar Kodu
≥5-<10	12 26 33 36
≥10-<25	01 02 03 04 05 06 07 08 09 13 15 16 17 18 19 20 21 23 24 27 29 30 34 35 37 38 39 40 41 42 44 45 46 48 49 50 51 52 53 54 55
≥25-<50	43
≥50-<100	11 32
≥100	14 25 28 31
20	10 22 47
Kolon sıcaklığı (°C)	Laboratuvar Kodu
≥20-<50	01 02 03 04 06 07 08 09 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 48 49 50 51 52 53 54 55
<20	05
25	10 22 47
Bildirilmedi	28
Mobil faz bileşenleri	Laboratuvar Kodu
Metanol : Asetat Buffer	01 03 04 05 06 07 08 09 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55
Bildirilmedi	02 26 40
Mobil faz izokratik mi?	Laboratuvar Kodu
Evet	01 02 03 04 05 06 07 09 11 12 13 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55
Hayır (Gradient)	8 10 14 26
Kullanılan standartların markası (Sorbik Asit):	Laboratuvar Kodu
Sigma/Aldrich	01 13 16 17 20 23 26 27 30 31 32 34 41 46 49 53
Dr.Ehrenstorfer	04 08 12 18 19 21 28 29 37 38 40 42 43 44 48 51 52 55
Supelco	03 05 06 09 11 15 22 25 45 50
Merck	07 24 33 35 47
A.AESAR	10
Acros	14
AccuStandard	36 39
A2S	54
Bildirilmedi	02

Kullanılan standartların markası (Benzoik Asit):	Laboratuvar Kodu
Sigma/Aldrich	13 16 17 23 25 26 27 31 32 34 41 46 49 53
Dr.Ehrenstorfer	08 09 12 18 19 20 21 28 29 37 38 40 42 43 44 48 51 52 55
Merck	01 07 14 24 30 33 35 47
Supelco	03 05 06 11 15 22 45 50
AccuStandard	36 39
VWR	04
A.AESAR	10
A2S	54
Bildirilmedi	02

## 7. GÖZLEMLER

55 adet kamu ve özel laboratuvarın katılımıyla gerçekleştirilen “KOB001 Elma Suyunda sorbik Asit ve Benzoik Asit Analizi Yeterlilik Testi Çevrimi” sonuçlarına göre; uygun performans ( $|z| \leq 2$ ) oranları hem sorbik asit hem benzoik asit için % 96’dır. Her iki aktif madde için de 55 katılımcıdan iki katılımcı uygun olmayan sonuç bildirmiştir. Bir katılımcının her iki aktif madde için de uygun z-skoru aralığı dışında kaldığı görülmektedir.

Katılımcılar tarafından bildirilen analiz bilgileri incelendiğinde, katılımcıların çoğunun (yaklaşık % 85) sorbik asit ve benzoik asit analizini NMKL 124 metodu ile gerçekleştirdiği görülmektedir. Katılımcıların tamamının analizi HPLC kullanılarak gerçekleştirildiği, analizde çoğunlukla DAD dedektör ve C18 kolon kullanıldığı bildirilmiştir. 55 katılımcının 49’unun (% 89) analizde akredite olduğu bilgisi iletilmiştir. Analizde farklı katılımcılar tarafından farklı marka standartlar kullanılmakla birlikte sonuçların uyumlu olması, analizde farklı marka analitik standartlardan kaynaklanan herhangi bir olumsuzluk olmadığını göstermektedir.

Sorbik asit ve benzoik asit analizi yeterlilik testinde başarı oranının yüksek olması analizde herhangi bir sıkıntı olmadığını göstermekle birlikte, laboratuvarların ölçüm limitlerinin (LOQ) birbirlerinden farklı olmasının (Tablo 8), özellikle şahit numune analizlerinde sıkıntıya yol açabilecek bir durum olduğu düşünülmektedir. TGK Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği’nde limit belirlenmiş olan ürün/ürün gruplarının analiz sonuçlarının mevzuata uygunluk değerlendirmesinde sıkıntı olmamakla birlikte, koruyucu kullanımının yasak olduğu ürünlerde (meyve suları gibi) farklı ölçüm limitleri ile yapılan analizlerde mevzuata uygunluk değerlendirmelerinde sıkıntılar çıkabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Koruyucu kullanımının yasak olduğu bir üründe 10 mg/L ölçüm limiti ile analiz yapan laboratuvarın tespit ettiği 20 mg/L’lik sonucu, 50 mg/L ölçüm limiti ile analiz yapan laboratuvar tespit edemeyecek, aynı numunenin farklı laboratuvarlarda yapılmış analizinde sonuçların

mevzuata uygunluk değerlendirmesi farklı olacaktır. Bakanlık tarafından yasaklı tüm katkı maddeleri için, tüm laboratuvarların uyum sağlayacağı ortak ölçüm limitlerinin belirlenmesinin bu tip sorunların önüne geçilmesinde önemli olduğu düşünülmektedir.

## **8. REFERANSLAR**

- 1 TS EN ISO/IEC 17043 Uygunluk Değerlendirmesi-Yeterlilik Deneyi İçin Genel Şartlar
- 2 ISO 13528 Statistical Methods For Use in Proficiency Testing By Interlaboratory Comparisons
- 3 Analytical Methods Committee, Robust statistics–how not to reject outliers. Part 1. Basic concepts, Analyst, 1989, Vol.114,1693-1697.