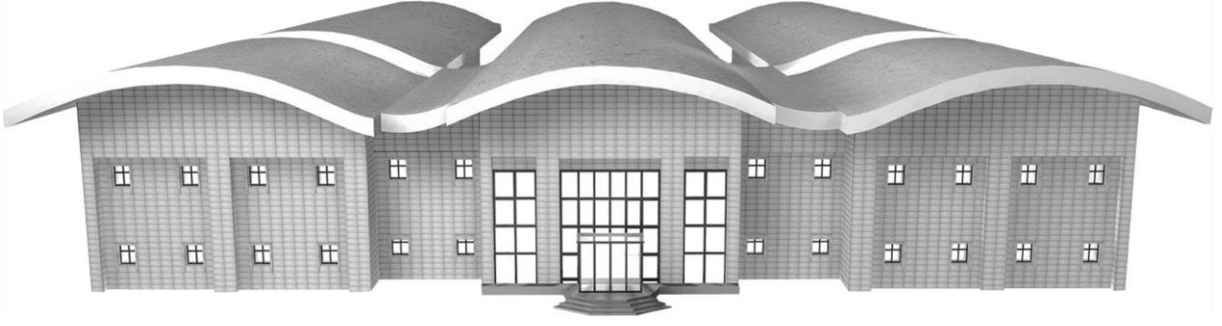




T.C.
TARIM VE ORMAN BAKANLIĞI
Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü



YETERLİLİK TESTİ SONUÇ RAPORU

Mısır Ununda Fumonisinlerin Saptanması
UGRL YT Raporu-TOK017
Mart-Nisan 2023

GENEL BİLGİLER

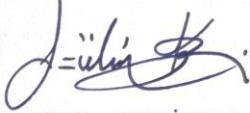
YT Çevrim Kodu ve Adı: TOK017 Mısır Ununda Fumonisinlerin Saptanması

Test Materyali Gönderim Tarihi: 07/03/2023

Katılımcı Analiz Sonucu Son Bildirim Tarihi: 24/03/2023

Rapor Yayın Tarihi: 26/04/2023

Raporu Hazırlayan(lar):


Dr. Gülin ÇETİNKAYA
Mikotoksin Bölümü


Dr. M. Alp ÇETİNKAYA
Mikotoksin Bölümü

Çevrim Koordinatörü:


Dr. M. Alp ÇETİNKAYA
Mikotoksin 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	4
1. GİRİŞ	5
2. GİZLİLİK	5
3. TEST MATERYALİ	6
3.1. HAZIRLAMA	6
3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK	6
3.3. DAĞITIM	7
4. SONUÇLAR	7
5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ	8
5.1. ATANMIŞ DEĞER	8
5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI	8
5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME	8
5.4. ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİ BİLEŞENLERİNİN TOPLANMASI	10
5.5. KATILIMCI SONUÇLARI VE SKORLAR	10
5.5.1. z-skorları	10
5.5.2. zeta-skorları	15
5.5.3. Fumonisin Toplamları için Ölçüm Belirsizliği	19
5.5.4. LoQ (Tayin Limiti)	21
5.5.5. Sonuçların Uygunluğunun Değerlendirilmesi	22
6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	26
7. GÖZLEMLER	28
8. REFERANSLAR	28

TABLolar

Tablo 1. Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti	4
Tablo 2. Homojenlik değerlendirmesine ait özet bilgi tablosu	6
Tablo 3. Kararlılık değerlendirmesine ait özet bilgi tablosu	7
Tablo 4. Özet istatistik değerlendirmesi	11
Tablo 5. Katılımcı sonuçları ve z-skorları (FB ₁ , FB ₂ ve FB ₁ +FB ₂)	12
Tablo 6. Fumonisin B1 zeta-skoru ve Ölçüm Belirsizliği Değerlendirmesi	15
Tablo 7. Fumonisin B2 zeta-skoru ve Ölçüm Belirsizliği Değerlendirmesi	17
Tablo 8. Toplam (FB ₁ +FB ₂) için bildirilen ve olması gereken ölçüm belirsizlikleri	20
Tablo 9. Toplam fumonisin (FB ₁ +FB ₂) sonucu için katılımcıların uygunluk değerlendirmeleri	23
Tablo 10. Katılımcıların beyan ettikleri metod bilgilerine ait özet grafikler	26

ŞEKİLLER

Şekil 1. Katılımcıların z-skoru ve zeta-skoru yüzde (%) başarımları	11
Şekil 2. Fumonisin B1 z-skorları	13
Şekil 3. Fumonisin B2 z-skorları	14
Şekil 4. Fumonisin Toplamları z-skorları	14
Şekil 5. Maksimum limit ve ölçüm belirsizliğinin etkisi	23

ÖZET

Laboratuvar Müdürlüğümüz (UGRL) tarafından ülkemiz genelinde dokuzu (9) kamu ve otuz altısı (36) özel laboratuvar olmak üzere toplam kırk beş (45) laboratuvarın katılımı ile “Mısır Ununda Fumonisinlerin Saptanması” yeterlilik test çevrimi düzenlenmiştir.

TOK017 kodlu yeterlilik testi materyali mısır ununda fumonisin B1 (FB₁) ve fumonisin B2 (FB₂) içeriğinin analiz edilmesi amacıyla 07/03/2023 tarihinde katılımcılara gönderilmiştir.

Tüm katılımcılardan tespit ettikleri fumonisin miktarlarının geri kazanım yüzdelere göre düzeltilmiş sonuçları, geri kazanım yüzdeleri, ölçüm limitleri (LoQ) ve ölçüm belirsizlikleri istenmiştir.

Gönderilen sonuçlar uygun istatistiksel yöntemlerle değerlendirilmiş ve atanmış değer hesaplanarak katılımcıların performansı z-skorları belirlenerek ortaya konmuştur. Katılımcıların sonuçlarına uygun olarak hesaplanmış oldukları ölçüm belirsizliklerinden zeta-skoru performansları da belirlenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti

Analit	Atanmış Değer (x _{pt}) µg/kg	Toplam z-skor sayısı	z ≤ 2 skor sayısı	% z ≤ 2	Toplam zeta-skor sayısı	ζ ≤ 2 skor sayısı	% ζ ≤ 2
FUM B1	1161,2	44	44	100	43	39	91
FUM B2	277,4	44	44	100	43	33	77
Toplam FUM	1445,0	44	44	100	43	35	81

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 materyalinin (YTM) hazırlanması amacıyla temin edilen mısır unu materyallerinin içerik tespiti yapıldıktan sonra doğal kontamine ve temiz numuneler istenen düzeyin sağlanması amacı ile karıştırıldı. Karışımın partikül büyüklüğü 0,5 mikron düzeyine değirmen ve eleklerle getirilerek, toz karıştırıcıda homojen hale getirildi. Alüminyum kilitli poşetlere her biri yaklaşık 120 gram olacak şekilde aktarılarak etiketlendi ve kaplar sıra ile numaralandırıldı. Numuneler gönderilecekleri güne kadar buzdolabında ($\sim +4^{\circ}\text{C}$ 'de) saklandı.

3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK

Homojenliğin doğrulanması için, bilgisayar ortamında rastgele sayılar oluşturularak tüm yeterlilik test materyalleri içinden 10 adet rastgele seçim yapıldı ve buzdolabında saklanan yeterlilik test materyallerinden belirlenen 10 tanesi oda sıcaklığına getirilerek tekrarlanabilirlik koşulları altında bağımsız şekilde çift tekrarlı analiz yapıldı. Homojenlik, ISO 13528'e göre değerlendirildi [1]. Test materyalinin yeterli homojenliğe sahip olduğu gösterildi. Homojenliğe ait özet bilgi Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. Homojenlik değerlendirmesine ait özet bilgi tablosu

HOMOJENLİK ÖZETİ	FB ₁	FB ₂
n	20	20
Ortalama	1081,0	191,8
Std. Sapma	29,2	6,5
σ_{pt}	181,6	53,8
Kritik değer ($0,3\sigma_{pt}$)	54,5	16,1
s_w (örnek-içi std. sapma)	29,2	6,5
s_x (örnek ort. std. sapması)	19,7	3,3
s_s (örnekler-arası std.sapma)	0,0	0,0
DEĞERLENDİRME		
$s_s \leq 0,3 \sigma_{pt}$	GEÇER	GEÇER

Kararlılık çalışmasında kargo gönderiminden önce ölçümü yapılan homojenlik numunelerine ait sonuçlar referans kontrol değeri (t_1) olarak kullanıldı. Kararlılık kontrolünde kargo ve mevsim koşullarını temsil etmesi açısından oda sıcaklığında ($\sim 21^{\circ}\text{C}$) 5 gün süreli kararlılığın tespiti için derin buzdolabın sıcaklığında ($\sim +4^{\circ}\text{C}$) bekletilen 6 adet YTM çıkartıldı. 3 adedi (t_2) belirtilen sürenin sonunda tekrarlanabilirlik koşulları altında çift tekrarlı olacak şekilde çalışıldı. Kalan 3 adet YTM tekrar buzdolabına kaldırıldı (t_4) ve sonuç son bildirim tarihinden hemen sonra buzdolabında bekleyen 3 farklı YTM daha seçilerek (t_3) bir arada tekrarlanabilirlik koşulları altında çalışıldı. Kargo koşullarının temsili için analiz edilen YTM sonuçları (y_2), buzdolabında bekletilen YTM'lerden seçilen numunelerin

sonuçları (y3) ve önce kargo koşullarında bekletilip tekrar buzdolabında bekletilen YTM sonuçları (y4), referans değer olan homojenlik testi sonuçları (y1) ile ISO 13528 B.5.2’de belirtilen istatistiksel yöntemler kullanılarak karşılaştırıldı [1]. Karşılaştırma sonuçlarına göre YTM’lerin yeterince kararlı olduğu gösterildi. Kararlılığa ait özet bilgi Tablo 3’te verilmektedir.

Tablo 3. Kararlılık değerlendirmesine ait özet bilgi tablosu

PARAMETRE	FB ₁				FB ₂			
	t1 (kontrol)	t2	t3	t4	t1 (kontrol)	t2	t3	t4
Sıcaklık (~ °C)	-	21°C	4°C	4°C/21°C	-	21°C	4°C	4°C/21°C
Süre (gün)	-	5	23	23	-	5	23	23
n	20	6	4	4	20	6	4	4
Ortalama	1081,0	1059,0	1058,4	1059,1	191,8	203,7	188,0	191,7
Std.Sapma	29,2	24,0	15,7	12,3	6,5	2,6	1,8	1,9
y1 - yX	-	22,0	22,6	21,9	-	11,9	3,7	0,1
y1 - yX ≤ 0,3σ _{pt} ?	-	GEÇER	GEÇER	GEÇER	-	GEÇER	GEÇER	GEÇER

3.3. DAĞITIM

Buzdolabında bulunan mısır unu YT materyalleri 07/03/2023 tarihinde havalı zarflara konularak başvuran 45 katılımcıya aynı anda gönderildi. Test materyali ile birlikte katılımcı laboratuvar kodunun da bulunduğu ‘**KATILIMCI BİLGİLENDİRME FORMU**’ katılımcılara iletildi.

4. SONUÇLAR

TOK017 mısır unu yeterlilik test materyalinde;

- FB₁ ve FB₂ düzeyini tespit etmeleri,
- Toplam fumonisin (FB₁ + FB₂) değerini ve ölçüm belirsizliğini hesaplamaları,
- Geri kazanıma göre düzeltilmiş sonuç (µg/kg),
- Geri kazanım yüzdesi (%),
- LoQ değerleri (µg/kg),
- Genişletilmiş ölçüm belirsizliği (± µg/kg) (k=2) değerleri
- Mevzuata göre sonuçları değerlendirmeleri katılımcılardan istenmiştir.

Bu sonuçları “**YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU**”na kaydetmeleri istenmiştir.

Başvuruda bulunan kırk beş (45) katılımcının kırk dördü (44) tarafından YTM sonucu tarafımıza iletilmiştir. Bir katılımcı tarafından sonuç iletilmemiş ve toplamda kırk dört (44) katılımcı sonucundan atanmış değer hesaplanarak performans değerlendirmesi yapılmıştır.

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, geri kazanımı bildirilmeyen sonuçların tespiti, tanımlayıcı istatistik, normal dağılıma uygunluk (Shapiro-Wilk genişletilmiş test) değerlendirmesi yanında görsel inceleme (QQ-plot, Kernel Density Plot) yapılmıştır. Bu değerlendirmelerin sonrasında uygun olan sonuçlardan sağlam ortalama ve sağlam standart sapma hesaplanmıştır.

5.1. ATANMIŞ DEĞER

Sağlam ortalama ve sağlam standart sapma UGRL-Stat istatistik programı kullanılarak ISO 13528 standardındaki Q/Hampel yöntemiyle belirlenmiştir [1]. Sağlam ortalama atanmış değer (x_{pt}) olarak alınmış ve standart belirsizliği $u(x_{pt})$ sağlam standart sapma ile hesaplanmıştır [1, 2]. Atanmış değer ve standart 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}) genel model olan Thompson tarafından modifiye edilmiş Horwitz yöntemi ile hesaplanmıştır. Konsantrasyonu 120 ppb'den yüksek analitler için kullanılan aşağıdaki eşitlik ile σ_{pt} hesaplanmıştır [3].

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

c : atanmış değer konsantrasyonu (birimsiz konsantrasyon 1 ppb = 10^{-9})

5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME

5.3.1. z-skoru

Her bir katılımcının performansı ISO 13528'e göre z-skoru cinsinden ifade edilmektedir [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 yorumlanmaktadır [4]:

$$|z| \leq 2 \quad \text{Uygun sonuç}$$

$$2 < |z| \quad \text{Uygun olmayan sonuç}$$

5.3.2. zeta-skoru

Her bir katılımcının performansı ISO 13528'e göre zeta-skoru cinsinden ifade edilmektedir [1].

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

x_i : katılımcı tarafından raporlanan ölçüm sonucu

x_{pt} : atanmış değer

$u(x_i)$: katılımcı sonucunun standart belirsizliği

$u(x_{pt})$: atanmış değer x_{pt} 'nin standart belirsizliği

Katılımcıların atanmış değerden sapmalarını bildirdikleri ölçüm belirsizliği yardımıyla değerlendirilen zeta skoru aşağıdaki gibi yorumlanmaktadır [4]:

$$|\zeta| \leq 2 \quad \text{Uygun sonuç}$$

$$2 < |\zeta| \quad \text{Uygun olmayan sonuç}$$

Katılımcı sonuçlarının belirsizliklerinin değerlendirilmesinde, maksimum belirsizlik (u_{mak}) ve minimum belirsizlik (u_{min}) değerleri kullanılmıştır. ISO 13528'e göre, bir üst sınır olan u_{mak} 'un, katılımcıların sonuçlarından elde edilen sağlam standart sapmasının 1,5 katından fazla olmaması gerekmektedir. $u(x_{pt}) < 0,3\sigma_{pt}$ koşulu sağlandığında ve yeterli homojenlik ve kararlılık gösterildiyse, katılımcı sonucunun bundan daha küçük bir belirsizliğe sahip olmaması beklenmektedir. Bu nedenle, $u(x_{pt})$, u_{min} adı verilen bir alt sınır olarak kullanılabilir. u_{min} ve u_{mak} , anormal belirsizlikleri tanımlamak için kullanılan sınırlar olup; katılımcılar için bilgilendirme amaçlı yapılmıştır [1].

$$u_{min} : u(x_i) < u(x_{pt})$$

$$u_{mak} : 1,5 \times s^*$$

$$u(x_i) : \text{katılımcı sonucunun standart belirsizliği}$$

$$u(x_{pt}) : \text{atanmış değer } x_{pt} \text{'nin standart belirsizliği}$$

$$s^* : \text{katılımcı sonuçlarından elde edilen sağlam standart sapma}$$

5.4. ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİ BİLEŞENLERİNİN TOPLANMASI

TGK Bulaşanlar Yönetmeliği ile fumonisin analizi sonuçları değerlendirilirken FB₁ ve FB₂ toplamları şeklinde uygunluk değerlendirmesi yapılmaktadır. Toplam fumonisin sonucu için analiz neticesinde çıkan FB₁ ve FB₂ toplanırken, bu uygulama ölçüm belirsizliği için geçerli değildir. Toplam fumonisin ölçüm belirsizliği FB₁ ve FB₂ belirsizliklerin toplanması ile hesaplanmaz. Ayrıca validasyon/verifikasyon raporlarında da toplam fumonisin için metod performans parametreleri hesaplanarak da ölçüm belirsizliği bulunması yanlış bir uygulamadır. Toplam fumonisin belirsizliği, analiz neticesinde elde edilen her bir fumonisin sonucunun (C) belirsizliklerinin (U) hesaplanması ve bu belirsizliklerin kareleri toplamı çıkan sonucun karekökünün alınması yani belirsizliklerin birleştirilmesi ile hesaplanmalıdır [5, 6]. (U: k=2 Genişletilmiş belirsizliktir)

$$U(\text{Toplam Fumonisin}) = \sqrt{U(\text{FB1})^2 + U(\text{FB2})^2}$$

5.5. KATILIMCI SONUÇLARI VE SKORLAR

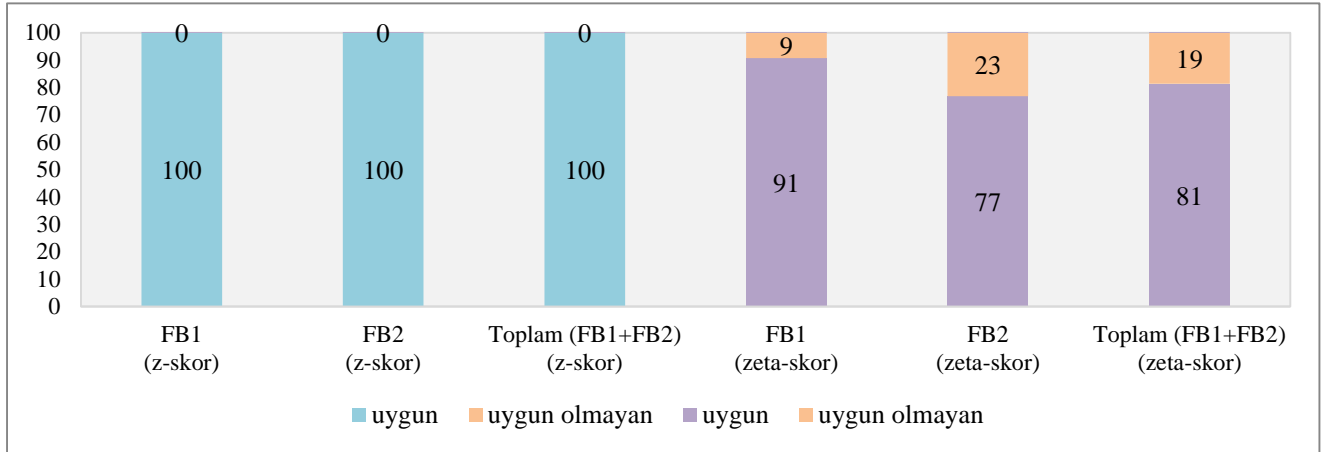
TOK017 kodlu Mısır Ununda Fumonisinlerin saptanması yeterlilik testi için bildirilen sonuçlardan performans değerlendirilmesi yapılmış ve z-skorları hesaplanmıştır. Ölçüm belirsizliği performans değerlendirilmesi de yapılmış olup, zeta-skorları hesaplanmıştır. Hesaplanan zeta skorları, katılımcılara bilgilendirme amaçlı verilmiştir.

5.5.1. z-skorları

Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi, atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları Tablo 4’te, katılımcıların z-skoru ve zeta-skoru yüzde başarımları Şekil 1’de verilmektedir. Katılımcıların ‘**YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU**’ ile beyan ettikleri sonuçlar, z-skorları ile birlikte Tablo 5’te özetlenmektedir ve Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4’te histogram ile gösterilmektedir.

Tablo 4. Özet istatistik değerlendirmesi

	FB ₁	FB ₂	Toplam (FB ₁ + FB ₂)
Gönderilen Sonuç Sayısı	44	44	44
Geçerli Sonuç Sayısı (x_{pt} hesaplanan)	44	44	44
Sonuç aralığı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	867,1 - 1417,1	191,9 - 372,1	1059 - 1717,7
Sonuçların ortalaması ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1159,1	278,0	1439,8
Sonuçların ortancası ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1192,6	274,2	1466,4
Atanmış değer (x_{pt}) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1161,2	277,4	1445,0
Belirsizlik ($u(x_{pt})$)	26,92	7,38	30,96
Sağlam standart sapma (s^*) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	142,83	39,15	164,29
YT std.sapma (σ_{pt}) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	181,62	53,82	218,70
Sağlam RSD (%)	12	14	11

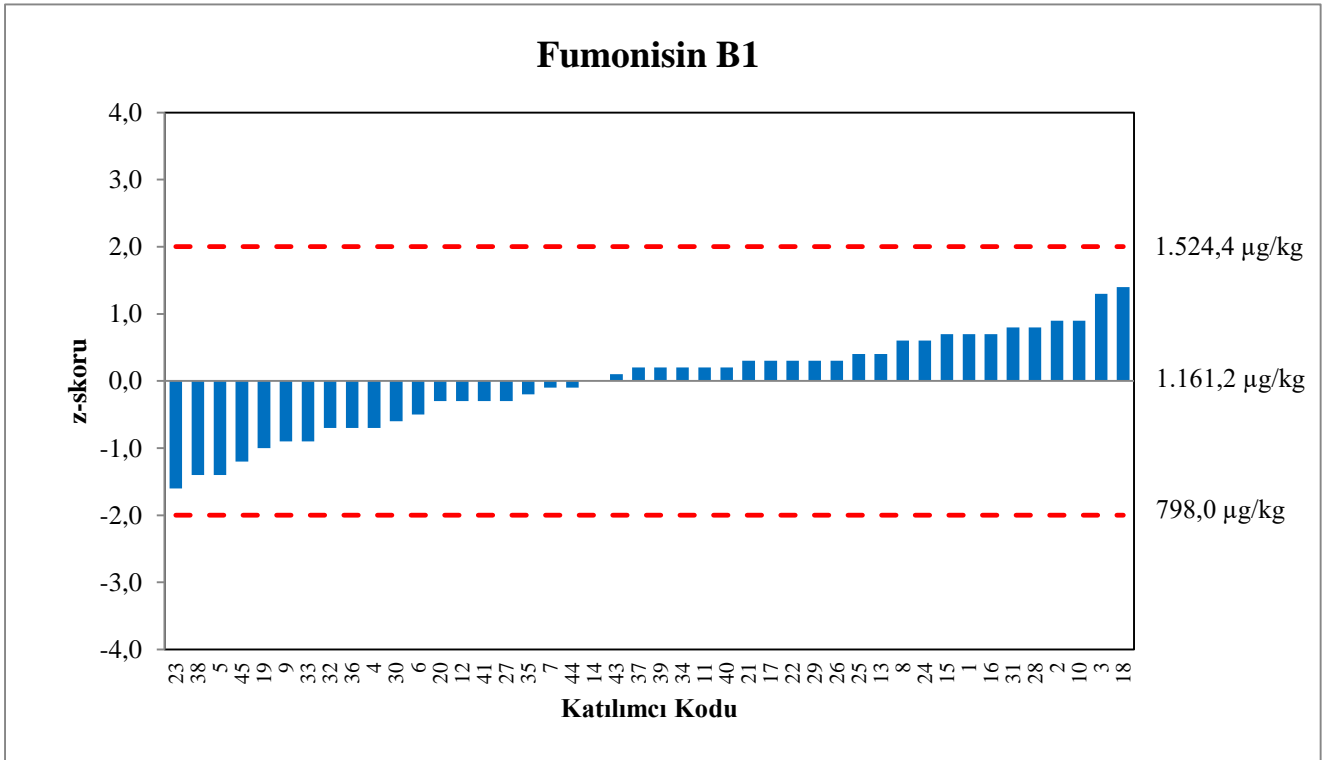
**Şekil 1.** Katılımcıların z-skoru ve zeta-skoru yüzde (%) başarımları

Tablo 5. Katılımcı sonuçları ve z-skorları (FB₁, FB₂ ve FB₁+FB₂)

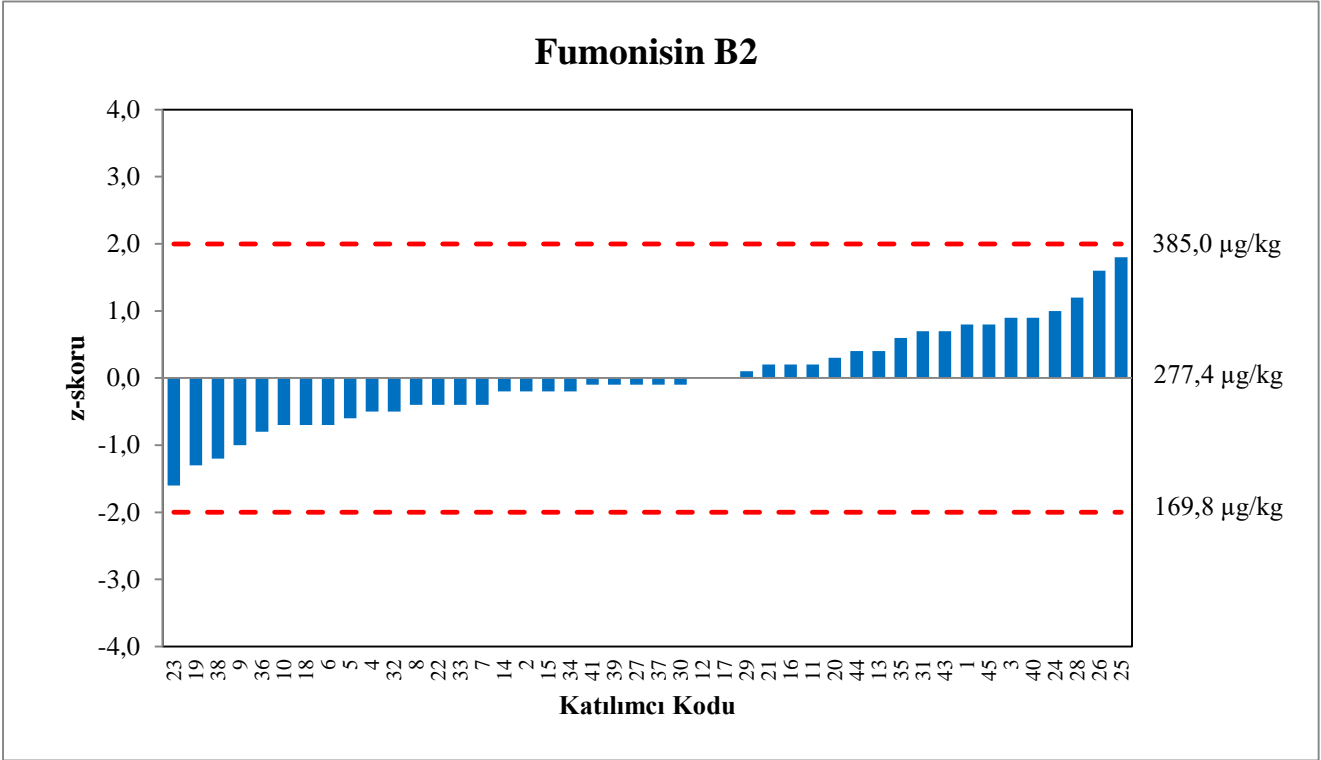
KOD	Fumonisin B1				Fumonisin B2				Toplam Fumonisin			
	Atanmış Değer	1161,2 µg/kg			Atanmış Değer	277,4 µg/kg			Atanmış Değer	1445,0 µg/kg		
	Sonuç (µg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (µg/kg)	z-skoru	Sonuç (µg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (µg/kg)	z-skoru	Sonuç (µg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (µg/kg)	z-skoru
1	1293,0	92	110	0,7	321,0	90	140	0,8	1614,0	90	110	0,8
2	1327,4	89	200	0,9	265,7	86	200	-0,2	1593,0			0,7
3	1394,2	84	233,9	1,3	323,5	87	56,3	0,9	1717,7			1,2
4	1041,3	95	60	-0,7	251,9	93	30	-0,5	1293,2			-0,7
5	912,5	89	45,4	-1,4	246,3	87	37,1	-0,6	1158,8			-1,3
6	1066,0	83	182	-0,5	240,8	87	70,4	-0,7	1306,8			-0,6
7	1136,0	92	0,3	-0,1	258,1	89	0,1	-0,4	1394,1	95	0,4	-0,2
8	1268,0	91	75	0,6	256,0	91	75	-0,4	1524,0			0,4
9	1001,1	90	50	-0,9	221,9	90	50	-1,0	1223,0			-1,0
10	1332,5	91	109,8	0,9	237,3	88	45,3	-0,7	1569,8			0,6
11	1198,0	99	100	0,2	290,0	94	100	0,2	1488,0			0,2
12	1098,5	88	250	-0,3	278,1	88	250	0,0	1376,6			-0,3
13	1229,1	87	100	0,4	300,9	91	100	0,4	1530,0			0,4
14	1164,4	108	13	0,0	264,1	106	10	-0,2	1428,5			-0,1
15	1280,0	98	10	0,7	267,5	96	10	-0,2	1547,5			0,5
16	1293,0	101	25	0,7	288,0	97	25	0,2	1581,0		25	0,6
17	1210,0	90		0,3	280,0	93		0,0	1490,0			0,2
18	1417,1	97	41,3	1,4	239,2	95	19,8	-0,7	1656,3			1,0
19	987,5	93	50	-1,0	207,4	88	15	-1,3	1198,9	92	65	-1,1
20	1098,24	91	200	-0,3	291,74	85	200	0,3	1389,98			-0,3
21	1208,6	85	100	0,3	286,7	92	30	0,2	1612,7	93	130	0,8
22	1210,8	98	75	0,3	257,3	98	75	-0,4	1468,2	98	150	0,1
23	867,1	93	2,3	-1,6	191,9	96	3	-1,6	1059,0		5,3	-1,8
24	1270,9	98	100	0,6	332,9	110	100	1,0	1603,8		100	0,7
25	1227,2	98	157,6	0,4	372,1	99	159,2	1,8	1599,3	98	157,6	0,7
26	1216,7	100	100	0,3	362,9	100	100	1,6	1579,6	100	100	0,6
27	1112,1	97	40	-0,3	274,1	98	12	-0,1	1386,2		12	-0,3
28	1306,2	93	100	0,8	343,6	96	100	1,2	1649,8		100	0,9
29	1215,3	106	50	0,3	281,9	105	50	0,1	1497,2		50	0,2
30	1060,9	90	100	-0,6	274,4	93	30	-0,1	1335,3			-0,5
31	1298,1	96	10	0,8	312,5	91	10	0,7	1610,6			0,8
32	1036,0	80	90	-0,7	252,7	73	31,9	-0,5	1288,7		31,9	-0,7
33	1002,3	95	50	-0,9	257,5	93	50	-0,4	1259,8			-0,8
34	1195,5	89	307,4	0,2	269,2	84	99,8	-0,2	1466,1	88	398,3	0,1
35	1125,6	92	100	-0,2	307,6	94	100	0,6	1433,2			-0,1
36	1040,2	100	196,6	-0,7	232,8	100	207,9	-0,8	1273,0	100	375,3	-0,8

Tablo 5. Katılımcı sonuçları ve z-skorları (FB₁, FB₂ ve FB₁+FB₂)

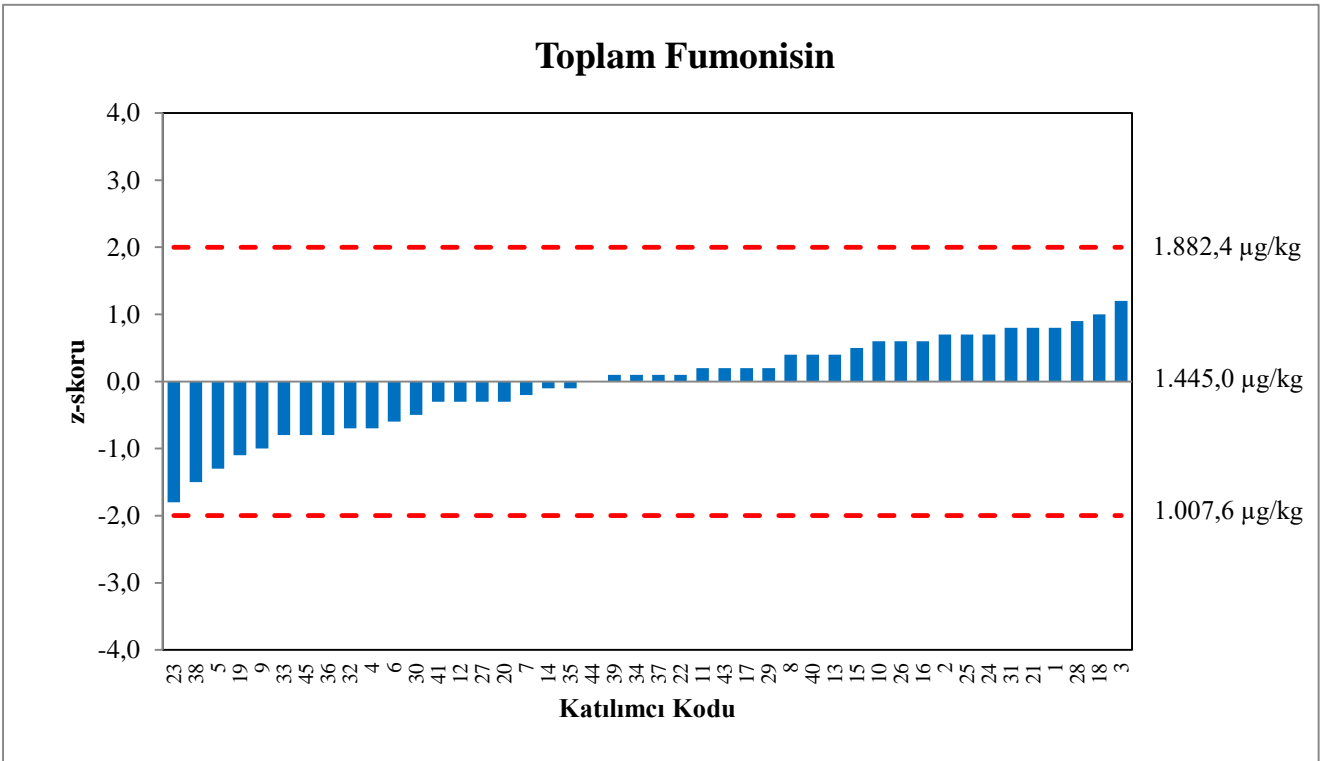
KOD	Fumonisin B1				Fumonisin B2				Toplam Fumonisin			
	Atanmış Değer	1161,2 µg/kg			Atanmış Değer	277,4 µg/kg			Atanmış Değer	1445,0 µg/kg		
	Sonuç (µg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (µg/kg)	z-skoru	Sonuç (µg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (µg/kg)	z-skoru	Sonuç (µg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (µg/kg)	z-skoru
37	1192,4	92	83,6	0,2	274,3	80	26,7	-0,1	1466,7			0,1
38	909,8	88,3	39,7	-1,4	213,5	93,7	19,2	-1,2	1123,3			-1,5
39	1192,8	88	238,5	0,2	272,9	94	71,6	-0,1	1461,5	89	299,8	0,1
40	1203,8	100	50	0,2	326,1	95	50	0,9	1529,9			0,4
41	1100,0	103	150	-0,3	270,0	103	40	-0,1	1370,0			-0,3
42	SONUÇ BİLDİRMEDİ				SONUÇ BİLDİRMEDİ				SONUÇ BİLDİRMEDİ			
43	1173,1	95	247,7	0,1	315,5	104	243,8	0,7	1488,6			0,2
44	1138,2	100	109,7	-0,1	298,8	102	126,6	0,4	1437,0			0,0
45	950,2	95	200	-1,2	322,2	95	200	0,8	1272,4			-0,8



Şekil 2. Fumonisin B1 z-skorları



Şekil 3. Fumonisin B2 z-skorumları



Şekil 4. Fumonisin Toplamları z-skorumları

5.5.2. zeta-skorları

TOK017 kodlu Mısır ununda Fumonisinlerin Saptanması yeterlilik testinde, katılımcılardan geri kazanım yüzdesine göre düzeltilmiş sonuçları için ölçüm belirsizliği istenmiş ve ölçüm belirsizliği performans değerlendirmesi yapılarak zeta skorları hesaplanmıştır. Fumonisinlere ait ölçüm belirsizliği sonuçları, hesaplanan z-skorları ve zeta-skorları, hesaplanan belirsizlik oranları, standart ölçüm belirsizlikleri, u_{\min} ve u_{\max} değerleri ile birlikte uygun olmayan sonuçların değerlendirilmesi Fumonisin B1 için Tablo 6'da, Fumonisin B2 için Tablo 7'de verilmektedir.

Tablo 6. Fumonisin B1 zeta-skoru ve Ölçüm Belirsizliği Değerlendirmesi

FUMONİSİN B1 (Atanmış değer = 1161,2 µg/kg)									
KOD	Sonuç (µg/kg)	Ölçüm Belirsizliği (Ö.B.) (± µg/kg)	Belirsizlik oranı %	Standart Ö.B. $u(x_i)$	z skor	zeta skor	$u(x_i) < u_{\min}$ ($u_{\min}= 26,9$)	$u(x_i) > u_{\max}$ ($u_{\max}= 214,2$)	Değerlendirme
1	1293,00	143,00	11,06	71,50	0,7	1,7	HAYIR	HAYIR	
2	1327,40	305,30	23,00	152,65	0,9	1,1	HAYIR	HAYIR	
3	1394,20	320,70	23,00	160,35	1,3	1,4	HAYIR	HAYIR	
4	1041,30	104,10	10,00	52,05	-0,7	-2,0	HAYIR	HAYIR	
5	912,50	231,80	25,40	115,90	-1,4	-2,1	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden saptasının fazla olduğunu göstermektedir
6	1066,00	186,10	17,46	93,05	-0,5	-1,0	HAYIR	HAYIR	
7	1136,00	397,60	35,00	198,80	-0,1	-0,1	HAYIR	HAYIR	
8	1268,00	336,00	26,50	168,00	0,6	0,6	HAYIR	HAYIR	
9	1001,10	178,20	17,80	89,10	-0,9	-1,7	HAYIR	HAYIR	
10	1332,50	0,20	0,02	0,10	0,9	6,4	EVET	HAYIR	Katılımcının bildirdiği belirsizlik çok düşüktür. Geçerli bir belirsizlik bildirilmemiştir. Ölçüm belirsizliği raporunda belirsizlik hesabının yeniden gözden geçirilmesi gereklidir.
11	1198,00	275,50	23,00	137,75	0,2	0,3	HAYIR	HAYIR	
12	1098,50	285,60	26,00	142,80	-0,3	-0,4	HAYIR	HAYIR	
13	1229,10	189,30	15,40	94,65	0,4	0,7	HAYIR	HAYIR	
14	1164,40	267,30	22,96	133,65	0,0	0,0	HAYIR	HAYIR	
15	1280,00	273,90	21,40	136,95	0,7	0,9	HAYIR	HAYIR	
16	1293,00	194,00	15,00	97,00	0,7	1,3	HAYIR	HAYIR	
17	DEĞERLENDİRME YAPILMAMIŞTIR								
18	1417,10	263,80	18,62	131,90	1,4	1,9	HAYIR	HAYIR	
19	987,50	186,90	18,93	93,45	-1,0	-1,8	HAYIR	HAYIR	
20	1098,24	307,51	28,00	153,76	-0,3	-0,4	HAYIR	HAYIR	
21	1208,60	265,90	22,00	132,95	0,3	0,3	HAYIR	HAYIR	
22	1210,80	265,20	21,90	132,60	0,3	0,4	HAYIR	HAYIR	

Tablo 6. Fumonisin B1 zeta-skoru ve Ölçüm Belirsizliği Değerlendirmesi

FUMONİSİN B1 (Atanmış değer = 1161,2 µg/kg)									
KOD	Sonuç (µg/kg)	Ölçüm Belirsizliği (Ö.B.) (± µg/kg)	Belirsizlik oranı %	Standart Ö.B. u(x _i)	z skor	zeta skor	u(x _i) < u _{min} (u _{min} = 26,9)	u(x _i) > u _{max} (u _{max} = 214,2)	Değerlendirme
23	867,10	138,70	16,00	69,35	-1,6	-4,0	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir
24	1270,90	112,70	8,87	56,35	0,6	1,8	HAYIR	HAYIR	
25	1227,20	219,70	17,90	109,85	0,4	0,6	HAYIR	HAYIR	
26	1216,70	101,60	8,35	50,80	0,3	1,0	HAYIR	HAYIR	
27	1112,10	95,60	8,60	47,80	-0,3	-0,9	HAYIR	HAYIR	
28	1306,20	255,40	19,55	127,70	0,8	1,1	HAYIR	HAYIR	
29	1215,30	162,90	13,40	81,45	0,3	0,6	HAYIR	HAYIR	
30	1060,90	191,00	18,00	95,50	-0,6	-1,0	HAYIR	HAYIR	
31	1298,10	172,60	13,30	86,30	0,8	1,5	HAYIR	HAYIR	
32	1036,00	207,20	20,00	103,60	-0,7	-1,2	HAYIR	HAYIR	
33	1002,30	270,60	27,00	135,30	-0,9	-1,2	HAYIR	HAYIR	
34	1195,50	267,80	22,40	133,90	0,2	0,3	HAYIR	HAYIR	
35	1125,60	181,10	16,09	90,55	-0,2	-0,4	HAYIR	HAYIR	
36	1040,20	63,40	6,09	31,70	-0,7	-2,9	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir
37	1192,40	400,70	33,60	200,35	0,2	0,2	HAYIR	HAYIR	
38	909,80	288,40	31,70	144,20	-1,4	-1,7	HAYIR	HAYIR	
39	1192,80	255,30	21,40	127,65	0,2	0,2	HAYIR	HAYIR	
40	1203,80	183,60	15,25	91,80	0,2	0,4	HAYIR	HAYIR	
41	1100,00	151,80	13,80	75,90	-0,3	-0,8	HAYIR	HAYIR	
42	DEĞERLENDİRME YAPILMAMIŞTIR								
43	1173,10	155,10	13,22	77,55	0,1	0,1	HAYIR	HAYIR	
44	1138,20	199,50	17,53	99,75	-0,1	-0,2	HAYIR	HAYIR	
45	950,20	253,70	26,70	126,85	-1,2	-1,6	HAYIR	HAYIR	

Tablo 7. Fumonisin B2 zeta-skoru ve Ölçüm Belirsizliği Değerlendirmesi

FUMONİSİN B2 (Atanmış değer = 277,4 µg/kg)									
KOD	Sonuç (µg/kg)	Ölçüm Belirsizliği (Ö.B.) (± µg/kg)	Belirsizlik oranı %	Standart Ö.B. u(x _i)	z skor	zeta skor	u(x _i) < u _{min} (u _{min} = 7,4)	u(x _i) > u _{max} (u _{max} = 58,7)	Değerlendirme
1	321,00	37,00	11,53	18,50	0,8	2,2	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir
2	265,70	74,40	28,00	37,20	-0,2	-0,3	HAYIR	HAYIR	
3	323,50	55,00	17,00	27,50	0,9	1,6	HAYIR	HAYIR	
4	251,90	57,90	22,99	28,95	-0,5	-0,9	HAYIR	HAYIR	
5	246,30	62,10	25,21	31,05	-0,6	-1,0	HAYIR	HAYIR	
6	240,80	44,20	18,36	22,10	-0,7	-1,6	HAYIR	HAYIR	
7	258,10	74,80	28,98	37,40	-0,4	-0,5	HAYIR	HAYIR	
8	256,00	65,00	25,39	32,50	-0,4	-0,6	HAYIR	HAYIR	
9	221,90	45,30	20,41	22,65	-1,0	-2,3	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir
10	237,30	0,10	0,04	0,05	-0,7	-5,4	EVET	HAYIR	Katılımcının bildirdiği belirsizlik çok düşüktür. Geçerli bir belirsizlik bildirilmemiştir. Ölçüm belirsizliği raporunda belirsizlik hesabının yeniden gözden geçirilmesi gereklidir.
11	290,00	60,90	21,00	30,45	0,2	0,4	HAYIR	HAYIR	
12	278,10	61,20	22,01	30,60	0,0	0,0	HAYIR	HAYIR	
13	300,90	59,00	19,61	29,50	0,4	0,8	HAYIR	HAYIR	
14	264,10	63,40	24,01	31,70	-0,2	-0,4	HAYIR	HAYIR	
15	267,50	82,90	30,99	41,45	-0,2	-0,2	HAYIR	HAYIR	
16	288,00	55,00	19,10	27,50	0,2	0,4	HAYIR	HAYIR	
17	DEĞERLENDİRME YAPILMAMIŞTIR								
18	239,20	51,1	21,38	25,57	-0,7	-1,4	HAYIR	HAYIR	
19	207,40	54,10	26,08	27,05	-1,3	-2,5	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir
20	291,74	105,03	36,00	52,52	0,3	0,3	HAYIR	HAYIR	
21	286,70	83,10	28,99	41,55	0,2	0,2	HAYIR	HAYIR	
22	257,30	49,70	19,32	24,85	-0,4	-0,8	HAYIR	HAYIR	
23	191,90	48,00	25,01	24,00	-1,6	-3,4	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir
24	332,90	20,80	6,25	10,40	1,0	4,4	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış

Tablo 7. Fumonisin B2 zeta-skoru ve Ölçüm Belirsizliği Değerlendirmesi

FUMONİSİN B2 (Atanmış değer = 277,4 µg/kg)									
KOD	Sonuç (µg/kg)	Ölçüm Belirsizliği (Ö.B.) (± µg/kg)	Belirsizlik oranı %	Standart Ö.B. u(x _i)	z skor	zeta skor	u(x _i) < u _{min} (u _{min} = 7,4)	u(x _i) > u _{max} (u _{max} = 58,7)	Değerlendirme
									değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir
25	372,10	65,00	17,47	32,50	1,8	2,8	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir
26	362,90	31,60	8,71	15,80	1,6	4,9	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir
27	274,10	22,50	8,21	11,25	-0,1	-0,2	HAYIR	HAYIR	
28	343,60	64,70	18,83	32,35	1,2	2,0	HAYIR	HAYIR	
29	281,90	72,40	25,68	36,20	0,1	0,1	HAYIR	HAYIR	
30	274,40	60,40	22,01	30,20	-0,1	-0,1	HAYIR	HAYIR	
31	312,50	43,60	13,95	21,80	0,7	1,5	HAYIR	HAYIR	
32	252,70	60,60	23,98	30,30	-0,5	-0,8	HAYIR	HAYIR	
33	257,50	69,50	26,99	34,75	-0,4	-0,6	HAYIR	HAYIR	
34	269,20	82,40	30,61	41,20	-0,2	-0,2	HAYIR	HAYIR	
35	307,60	53,30	17,33	26,65	0,6	1,1	HAYIR	HAYIR	
36	232,80	14,20	6,10	7,10	-0,8	-4,4	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir
37	274,30	117,90	42,98	58,95	-0,1	-0,1	HAYIR	HAYIR	
38	213,50	72,20	33,82	36,10	-1,2	-1,7	HAYIR	HAYIR	
39	272,90	59,50	21,80	29,75	-0,1	-0,1	HAYIR	HAYIR	
40	326,10	69,90	21,44	34,95	0,9	1,4	HAYIR	HAYIR	
41	270,00	54,00	20,00	27,00	-0,1	-0,3	HAYIR	HAYIR	
42	DEĞERLENDİRME YAPILMAMIŞTIR								
43	315,50	39,70	12,58	19,85	0,7	1,8	HAYIR	HAYIR	
44	298,80	40,40	13,52	20,20	0,4	1,0	HAYIR	HAYIR	
45	322,20	7,60	2,36	3,80	0,8	5,4	HAYIR	HAYIR	Raporlanan sonuç uygun z-skoru aralığında yer alsa da, uygun olmayan zeta-skoru katılımcının bildirdiği belirsizliğe göre sonucun atanmış değerden sapmasının fazla olduğunu göstermektedir

5.5.3. Fumonisinlerin Toplamı (FB₁+FB₂) için Ölçüm Belirsizliği

TOK017 kodlu yeterlilik testi analiz sonuç bildirim formunda “*Ölçüm belirsizliği, sonuç raporlanırken genişletilmiş (k=2) ölçüm belirsizliği oranının (% U) beyan edilen sonuca (C) göre hesaplanması ile (C ± C x U) elde edilmelidir*” açıklaması ile tespit edilen her bir analit ve fumonisinlerin toplamı (FB₁ + FB₂) için belirledikleri ölçüm belirsizlikleri (µg/kg) katılımcılardan istenmiştir. Katılımcılardan gelen toplam fumonisin belirsizlik hesapları incelenmiş ve değerlendirme yapılmıştır. Katılımcılardan gelen toplam belirsizlik hesabı ve her bir analitin sonucuna göre belirsizlikleri Tablo 8’ de görülmektedir. Tabloda katılımcıların hesaplaması gereken toplam fumonisin belirsizliği de yer almaktadır.

Fumonisinlerin toplamı için ölçüm belirsizliğinin doğru hesaplama yöntemi madde 5.4’de açıklanmıştır. Katılımcıların bildirdiği belirsizlikler incelendiğinde, bir kısmının farklı yaklaşımlar kullandığı görülmektedir. Bu yaklaşımlar incelenerek bunların sebepleri ve kullanımlarından kaynaklanabilecek olası hatalar aşağıda verilmektedir.

1) Metot geçerli kılma/doğrulama raporunda FB₁ ve FB₂ analitlerinin yanında fumonisin toplamı da bir analit gibi değerlendirilip performans özellikleri hesaplanmaktadır. Buna bağlı olarak da ölçüm belirsizliği raporunda fumonisin toplamına ait ölçüm belirsizliği hesabı bulunmaktadır. Numune geldiğinde toplam fumonisin sonucu için ölçüm belirsizliği raporunda kullanılan belirsizlik oranından belirsizlik bildirilmektedir. Olası hatalar 2 örnekle açıklanmaktadır:

Örnek 1	Numune sonucu (µg/kg)	Ö.B. raporundaki belirsizlik oranı	Sonuç ± ÖB (µg/kg)	Toplam için olması gereken
FB1	1000,0	%20	1000,0 ± 200	-
FB2	300,0	%15	300,0 ± 45	-
Toplamları	1300,0	%18	1300,0 ± 234	1300,0 ± 205 (madde 5.4’e göre)

Örnek 2	Numune sonucu (µg/kg)	Ö.B. raporundaki belirsizlik oranı	Sonuç ± ÖB (µg/kg)	Toplam için olması gereken
FB1	1000,0	%20	1000,0 ± 200	-
FB2	0,0	%15	0,0 ± 0	-
Toplamları	1000,0	%18	1000,0 ± 180	1000,0 ± 200

Fumonisinlerin toplamı ayrı bir analit gibi düşünülüp validasyon ve ölçüm belirsizliği raporlarına dahil edilmesi sonucunda belirsizliğin farklı çıkması ve/veya numune sonucunda olmayan analitin etkisinin toplam belirsizliğe dahil edilerek yanlış hesaplama hataları ortaya çıkmaktadır.

2) Laboratuvara gelen numunenin analizi sonucunda tespit edilen FB₁ ve FB₂ analitlerinin belirsizliği hesaplandıktan sonra hepsi toplanarak fumonisin toplamına ait belirsizlik hesaplanır. Olası hata için örnek:

Örnek 3	Numune sonucu (µg/kg)	Ö.B. raporundaki belirsizlik oranı	Sonuç ± ÖB (µg/kg)	Toplam için olması gereken
FB1	1000,0	%20	1000,0 ± 200	-
FB2	300,0	%15	300,0 ± 45	-
Toplamları	1300,0	-	1300,0 ± 245	1300,0 ± 205 (madde 5.4'e göre)

Madde 5.4'de belirtilen yaklaşımı uygulamak katılımcıların toplam belirsizliği doğru hesaplamalarını sağlaması yanında katılımcılar arasında farklı ölçüm belirsizliği hesaplamalarının önlenmesi ve birliktelik sağlanması açısından da önemlidir.

Tablo 8'de yirmi dört (24) katılımcının fumonisinlerin toplamına ait ölçüm belirsizliğini doğru hesapladığı görülmektedir. Yanlış hesaplama yöntemi kullanan katılımcıların bildirdiği belirsizlik kırmızı ile işaretlenmiştir.

Tablo 8. Toplam (FB1+FB2) için bildirilen ve olması gereken ölçüm belirsizlikleri

KOD	Sonuç (µg/kg)	Katılımcının Bildirdiği Toplam Ölçüm Belirsizliği (Ö.B.) (± µg/kg)	Bildirilen FB1 Ö.B. (± µg/kg)	Bildirilen FB2 Ö.B. (± µg/kg)	Bildirilen belirsizliklere göre olması gereken Toplam Ö.B. (± µg/kg)
1	1614,00	148,00	143,00	37,00	148
2	1593,00	314,20	305,30	74,40	314
3	1717,70	325,40	320,70	55,00	325
4	1293,20	119,20	104,10	57,90	119
5	1158,80	239,90	231,80	62,10	240
6	1306,80	191,30	186,10	44,20	191
7	1394,10	446,10	397,60	74,80	405
8	1524,00	342,00	336,00	65,00	342
9	1223,00	222,60	178,20	45,30	184
10	1569,80	0,30	0,20	0,10	0,20
11	1488,00	282,20	275,50	60,90	282
12	1376,60	292,10	285,60	61,20	292
13	1530,00	198,30	189,30	59,00	198
14	1428,50	331,20	267,30	63,40	275
15	1547,50	249,10	273,90	82,90	286
16	1581,00	269,00	194,00	55,00	202
17	DEĞERLENDİRME YAPILMAMIŞTIR				
18	1656,30	268,70	263,80	51,14	269
19	1198,90	386,40	186,90	54,10	195
20	1389,98	324,95	307,51	105,03	325
21	1612,70	258,00	265,90	83,10	279

Tablo 8. Toplam (FB1+FB2) için bildirilen ve olması gereken ölçüm belirsizlikleri

KOD	Sonuç (µg/kg)	Katılımcının Bildirdiği Toplam Ölçüm Belirsizliği (Ö.B.) (± µg/kg)	Bildirilen FB1 Ö.B. (± µg/kg)	Bildirilen FB2 Ö.B. (± µg/kg)	Bildirilen belirsizliklere göre olması gereken Toplam Ö.B. (± µg/kg)
22	1468,20	262,80	265,20	49,70	270
23	1059,00	146,80	138,70	48,00	147
24	1603,80	176,40	112,70	20,80	115
25	1599,30	400,10	219,70	65,00	229
26	1579,60	106,40	101,60	31,60	106
27	1386,20	0,1	95,60	22,50	98
28	1649,80	263,40	255,40	64,70	264
29	1497,20	235,30	162,90	72,40	178
30	1335,30	200,30	191,00	60,40	200
31	1610,60	178,00	172,60	43,60	178
32	1288,70	215,90	207,20	60,60	216
33	1259,80	340,10	270,60	69,50	279
34	1466,10	312,30	267,80	82,40	280
35	1433,20	188,80	181,10	53,30	189
36	1273,00	77,70	63,40	14,20	65
37	1466,70	417,70	400,70	117,90	418
38	1123,30	297,30	288,40	72,20	297
39	1461,50	315,70	255,30	59,50	262
40	1529,90	253,50	183,60	69,90	197
41	1370,00	161,10	151,80	54,00	161
42	DEĞERLENDİRME YAPILMAMIŞTIR				
43	1488,60	160,10	155,10	39,70	160
44	1437,00	203,60	199,50	40,40	204
45	1272,40	261,30	253,70	7,60	254

5.5.4. LoQ (Tayin Limiti)

TOK017 kodlu yeterlilik testi analiz sonuç bildirim formunda kullanılan analiz metodunda her bir analite ait tayin limiti (LoQ – Limit of Quantification) de istenmiştir. Numune raporlamalarında LoQ altında bulunan değerler rapora “Tespit edilemedi” şeklinde raporlanmaktadır. Bu nedenle katılımcıların da YT sonuçlarını raporlandırırken sonuçları LoQ değerinden küçükse sonuçlarını <LoQ veya “Tespit Edilemedi” şeklinde raporlamaları ve LoQ değerini sayısal olarak ifade etmeleri beklenmektedir.

TSE CEN/TR 16059 Gıda Analizleri - Mikotoksinlerin Belirlenmesinde Tek Bir Laboratuvar İçin Valide Edilmiş Analiz Yöntemlerinin Performans Kriterleri standardında LoQ değerinin düzeyi

konusunda açıklamalar bulunmaktadır. Belirlenmiş olan yasal limitlerin aşılmamasını sağlamak için kontrol laboratuvarlarının uygun analiz metotlarına sahip olması gerekliliği göz önüne alındığında, bu metotların, yasal limitlerin önemli ölçüde altında olan LoQ değerine sahip olması gerekmektedir. Bunun için standartta maksimum limit $\geq 100 \mu\text{g/kg}$ ise LoQ validasyon düzeyi maksimum limitin en fazla 1/5'i, maksimum limit $< 100 \mu\text{g/kg}$ ise LoQ validasyon düzeyi maksimum limitin en fazla 2/5'i olarak çalışılmalıdır ancak bu koşul toplamları şeklinde raporlanan analitler için uygulanmaz denmektedir. Bu nedenle toplamları şeklinde raporlanan mikotoksinler için her bileşenin LoQ düzeyi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\text{LoQ} \leq L/2n$$

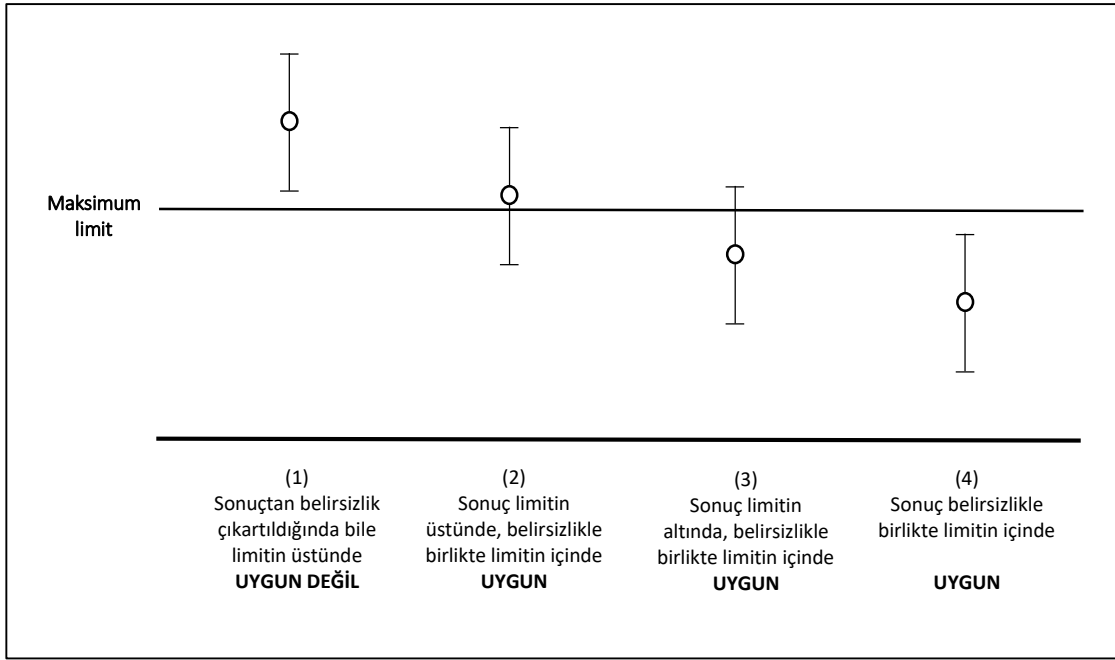
Burada L yasal limit, n ise limiti oluşturan bileşenlerin sayısıdır. Örneğin mısır unu için fumonisin toplamlarına ($\text{FB}_1 + \text{FB}_2$) ait limit $1000 \mu\text{g/kg}$ ve toplamı oluşturan bileşen sayısı da 2'dir (FB_1 ve FB_2). Bu nedenle her bileşen için LoQ değeri $1000 / (2 \times 2) = 250 \mu\text{g/kg}$ veya altında olmalıdır [7].

5.5.5. Sonuçların Uygunluğunun Değerlendirilmesi

TOK017 yeterlilik testi analiz sonuç bildirim formunda katılımcılardan yeterlilik test materyalinin analizinden elde ettikleri sonuçların uygunluğunu TGK Bulaşanlar Yönetmeliğine göre değerlendirmeleri istenmiştir.

TGK Gıdalardaki Mikotoksin Seviyelerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma, Numune Hazırlama ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği (Tebliğ No: 2018/10) EK 14, Madde (4) “Laboratuvar Kontrol Gereksinimleri ve Laboratuvar Tarafından Kullanılan Analiz Metotları” kısmında yer alan “Ölçüm belirsizliğinin tahmini, geri kazanımın hesaplanması ve sonuçların raporlanması” başlıklı (ç) bendine göre geri kazanım yüzdesine göre düzeltilmiş sonuç ve bu sonuca (C) ait genişletilmiş ölçüm belirsizliği (U) (%95’lik güven aralığı veren kapsama faktörü 2 kullanılarak elde edilen) hesaplanır ve raporlanır. Bildirilen sonuçtan ölçüm belirsizliğinin çıkartılmasıyla elde edilen değer (C – U) uygunluğu değerlendirmek için kullanılır (Şekil 5). Bu değer mevzuattaki maksimum seviyeden büyükse, ölçüm sonucunun mevzuatın gerektirdiğinden daha yüksek olduğu hiç şüphe olmayacak şekilde kesindir.

TGK Bulaşanlar Yönetmeliği Ek-1’inde mikotoksinlerle ilgili 2.bölümdeki tablonun 2.6.2 maddesinde “Mısır ve mısır bazlı ürünler (doğrudan insan tüketimine sunulan)” için maksimum limit fumonisinlerin toplamı ($\text{FB}_1 + \text{FB}_2$) için $1000 \mu\text{g/kg}$ olarak belirtilmektedir.



Şekil 5. Maksimum limit ve ölçüm belirsizliğinin etkisi

Katılımcıların mısır unu numunesinin analizinden elde ettikleri sonuçlara ilişkin uygunluk değerlendirmeleri ve açıklamaları Tablo 9'da verilmektedir. Katılımcıların sonuç uygunluk değerlendirmesine ilişkin açıklamaları değişiklik yapılmadan tabloda sunulmaktadır. Mevzuata göre katılımcının sonucuna ve ölçüm belirsizliğine göre yapması gereken uygunluk değerlendirmesi de tabloda görülmektedir.

Tablo 9. Toplam fumonisin (FB₁+FB₂) sonucu için katılımcıların uygunluk değerlendirmeleri

Mısır Ununda Fumonisin Toplamları (FB ₁ + FB ₂) Uygunluk Değerlendirmesi					
KOD	Sonuç (µg/kg)	Ölç.Belsz. (± µg/kg)	Katılımcının Uygunluk Değerlendirmesi	Açıklama	Mevzuata göre olması gereken
1	1614,00	148,00	UYGUN DEĞİL	GK LİMİT 1000 ppb	UYGUN DEĞİL
2	1593,00	314,20	UYGUN		UYGUN DEĞİL
3	1717,70	325,40	UYGUN DEĞİL		UYGUN DEĞİL
4	1293,20	119,20	UYGUN	Mısır unu (FB ₁ +FB ₂) limit 2000 µg/kg	UYGUN DEĞİL
5	1158,80	239,90	UYGUN DEĞİL	Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği (28157,2011)'e göre sonuç UYGUNSUZ'dur.	UYGUN
6	1306,80	191,30	UYGUN DEĞİL	2.6.2.Mısır ve mısır bazlı ürünler (doğrudan insan tüketimine sunulan) bölümünde beyan edilen maksimum 1000 µg/kg limitine göre sonuçtan belirsizlik çıkartıldığında bile limitin üstünde olduğundan UYGUN DEĞİL'dir.	UYGUN DEĞİL
7	1394,10	446,10	UYGUN	1000 ug/kg limiti olan mısır ve mısır bazlı ürünlerde Sonuç Müşteri Lehine kullanıldığında belirsizlik hesabı için içine katılarak Toplam Fumonisin 948 ug/kg olarak hesaplanmaktadır.	UYGUN

Tablo 9. Toplam fumonisin (FB₁+FB₂) sonucu için katılımcıların uygunluk değerlendirmeleri

Mısır Ununda Fumonisin Toplamları (FB ₁ + FB ₂) Uygunluk Değerlendirmesi					
KOD	Sonuç (µg/kg)	Ölç.Belsz. (± µg/kg)	Katılımcının Uygunluk Değerlendirmesi	Açıklama	Mevzuata göre olması gereken
8	1524,00	342,00	UYGUN DEĞİL	Türk Gıda Kodeksi, Bulaşanlar Yönetmeliğine (R.Gazete: 29.12.2011-28157) göre uygunluk değerlendirmesi yapılmıştır. Karar kuralı, Türk Gıda Kodeksi Gıdalardaki Mikotoksin Seviyelerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Numune Hazırlama ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğine (No: 2018/10) göre uygulanmış ve ölçüm belirsizliği eksi yönde kullanılmıştır.	UYGUN DEĞİL
9	1223,00	222,60	UYGUN DEĞİL	Elde edilen analiz sonucu bölüm 2.6.2 de belirtilen Mısır ve mısır bazlı ürünler (doğrudan insan tüketimine sunulan) Fumonisin FB ₁ + FB ₂ (µg/kg) toplamı limiti olan 1000 µg/kg' dan yüksek olduğu için uygun değildir.	UYGUN DEĞİL
10	1569,80	0,30	UYGUN DEĞİL	Bulaşanlar yönetmeliğine göre 2.6.2 maddesine göre limit 1000 µg/kg olduğundan yeterlilik testi değerlendirmesi uygun değildir.	UYGUN DEĞİL
11	1488,00	282,20	UYGUN DEĞİL	Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği (Mısır ve mısır bazlı ürünler (doğrudan insan tüketimine sunulan)'ne göre değerlendirilmiştir.	UYGUN DEĞİL
12	1376,60	292,10	UYGUN DEĞİL	TGK Bulaşanlar Yönetmeliği 2.6.2 maddesindeki limit 1000 ppb olduğundan ve bulunan sonuç bu değeri geçtiğinden uygun değildir.	UYGUN DEĞİL
13	1530,00	198,30	UYGUN DEĞİL	Sonuçlar; TGK Bulaşanlar Yönetmeliği (29.12.2011-28157/19.12.2012-28502) değerlerine göre UYGUN DEĞİLDİR.	UYGUN DEĞİL
14	1428,50	331,20	UYGUN DEĞİL	(1428,5-331,2=1097,28)	UYGUN DEĞİL
15	1547,50	249,10	UYGUN DEĞİL	Türk Gıda Kodeksi, Bulaşanlar Yönetmeliğine (R.Gazete: 29.12.2011-28157) göre uygunluk değerlendirmesi yapılmıştır. Karar kuralı, Türk Gıda Kodeksi Gıdalardaki Mikotoksin Seviyelerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Numune Hazırlama ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğine (No: 2018/10) göre uygulanmış ve ölçüm belirsizliği eksi yönde kullanılmıştır.	UYGUN DEĞİL
16	1581,00	269,00	UYGUN DEĞİL	TGK Bulaşanlar Yönetmeliği Madde 2.6.2 Mısır ve Mısır Bazlı Ürünlerde Fumonisin Toplamı(FB ₁ +FB ₂) maksimum limiti 1000 µg/kg değeri dikkate alınarak, Karar Kuralı negatif yönde uygulanmış ve elde edilen 1312 µg/kg (1581-269 µg/kg) değeri 1000 µg/kg değerinden kaldığı için uygun değil olarak değerlendirilmiştir.Formik	UYGUN DEĞİL
17	DEĞERLENDİRME YAPILMAMIŞTIR				
18	1656,30	268,70	UYGUN DEĞİL		UYGUN DEĞİL
19	1198,90	386,40	UYGUN	Bulaşanlar Yönetmenliğine göre Mısır Unu örneğinde FB ₁ +FB ₂ için maksimum izin verilen limit 1000 ppb'dır. Yeterlilik test örneğinde bulunan sonuçta (1198.9 ppb) ölçüm belirsizliği eksi yönde kullanıldığında çıkan değer (812.5 ppb) uygundur. Karar kuralı uygulanmıştır.	UYGUN
20	1389,98	324,95	UYGUN DEĞİL		UYGUN DEĞİL
21	1612,70	258,00	UYGUN DEĞİL		UYGUN DEĞİL
22	1468,20	262,80	UYGUN DEĞİL	Limit Değer Max 1000 µg/kg	UYGUN DEĞİL
23	1059,00	146,80	UYGUN	TGK Bulaşanlar Yönetmeliğine göre 2.6 Mısır ve mısır bazlı ürünler- doğrudan insan tüketimine sunulan matrikste Toplam Fumonisin parametresi için limit maximum 1000 µg/kg dir. Ölçüm belirsizliği karar kuralı eksi yönde uygulanırsa (Sonuç-Ölçüm belirsizliği), sonuç 912,9 µg/kg olarak uygun olmaktadır.	UYGUN
24	1603,80	176,40	UYGUN DEĞİL	TGK Bulaşanlar Yönetmeliği Limit: 1000 µg/kg olup, sonuç Uygun Değildir.	UYGUN DEĞİL

Tablo 9. Toplam fumonisin (FB₁+FB₂) sonucu için katılımcıların uygunluk değerlendirmeleri

Mısır Ununda Fumonisin Toplamları (FB ₁ + FB ₂) Uygunluk Değerlendirmesi					
KOD	Sonuç (µg/kg)	Ölç.Belsz. (± µg/kg)	Katılımcının Uygunluk Değerlendirmesi	Açıklama	Mevzuata göre olması gereken
25	1599,30	400,10	UYGUN DEĞİL	TGK Bulaşanlar Yönetmeliği Madde 2.6.2'deki limit dikkate alınmıştır.	UYGUN DEĞİL
26	1579,60	106,40	UYGUN DEĞİL	Maksimum 1000 ug/kg	UYGUN DEĞİL
27	1386,20	0,12	UYGUN DEĞİL	Uygunlu beyanı 2.6.2 (Mısır ve mısır bazlı ürünler (doğrudan insan tüketimine sunulan) (Bölüm 2.6.3 ve 2.6.4'de belirtilenler hariç)) e göre yapılmıştır	UYGUN DEĞİL
28	1649,80	263,40	UYGUN DEĞİL	TGK Bulaşanlar yönetmeliği Madde 2.6.2'deki limit dikkate alınarak geri kazanıma göre düzeltilmiş sonuç uygun değildir.	UYGUN DEĞİL
29	1497,20	235,30	UYGUN DEĞİL		UYGUN DEĞİL
30	1335,30	200,30	UYGUN DEĞİL		UYGUN DEĞİL
31	1610,60	178,00	UYGUN DEĞİL	Limit : 1000 µg/kg (TGK Bulaşanlar Yönetmeliği (2011/28157)) gereğince uygun degildir.	UYGUN DEĞİL
32	1288,70	215,90	UYGUN DEĞİL		UYGUN DEĞİL
33	1259,80	340,10	UYGUN	en çok 1000 µg/kg	UYGUN
34	1466,10	312,30	UYGUN DEĞİL	TGK Bulaşanlar Yönetmeliğine göre 2.6.2 Mısır ve mısır bazlı ürünler (doğrudan insan tüketimine sunulan) Toplam Fumonisin için limit=1000ppb olduğundan, analiz sonucu uygun değildir. Değerlendirme ölçüm belirsizliği çıkartılarak yapılmıştır.	UYGUN DEĞİL
35	1433,20	188,80	UYGUN DEĞİL	Limit 1000 ppb	UYGUN DEĞİL
36	1273,00	77,70	UYGUN DEĞİL	Karar kuralı; ölçüm sonuçları belirsizlikle genişletildiği zaman bile sınırlar dışında kaldığı için uygun değildir.	UYGUN DEĞİL
37	1466,70	417,70	UYGUN DEĞİL	TGK - Bulaşanlar Yönetmeliği'ne Göre Değerlendirilmiştir.	UYGUN DEĞİL
38	1123,30	297,30	UYGUN	TGK Bulaşanlar Yönetmeliği (2.6.2) e göre değerlendirilmiştir. Karar Kuralı Politikası gereğince analiz sonucu ölçüm belirsizliği dikkate alınarak (üretici lehine) "Uygun" olarak değerlendirilmiştir. Değerlendirmede Resmi Numune Alma Prosedürü uyarınca "Yanlış Ret Kuralı- Üretici Kuralı- Uygun Olmayan Ürünün Kabulü (Üst Sınır)" uygulanmıştır.	UYGUN
39	1461,50	315,70	UYGUN DEĞİL	Maximum limit 1000 µg/kg dır. Sonucumuz 1461,5 ± 315,7 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuç uygun değildir.	UYGUN DEĞİL
40	1529,90	253,50	UYGUN DEĞİL	Limit 1000 ug/kg . Sonuç ise 1529,9±253,5 ug/kg. Ölçüm Belirsizliği negatif olarak kullanılsa dahi, elde edilen sonuç bulaşanlar yönetmeliğinde yazılı olan limitin üzerinde olduğu için uygun değildir.	UYGUN DEĞİL
41	1370,00	161,10	UYGUN DEĞİL	TGK Bulaşanlar Yönetmeliği'nin 2.6.2. maddesine göre (FB ₁ + FB ₂) için limit 1000 µg/kg'dır	UYGUN DEĞİL
42	DEĞERLENDİRME YAPILMAMIŞTIR				
43	1488,60	160,10	UYGUN DEĞİL		UYGUN DEĞİL
44	1437,00	203,60	UYGUN DEĞİL		UYGUN DEĞİL
45	1272,40	261,30	UYGUN DEĞİL		UYGUN DEĞİL

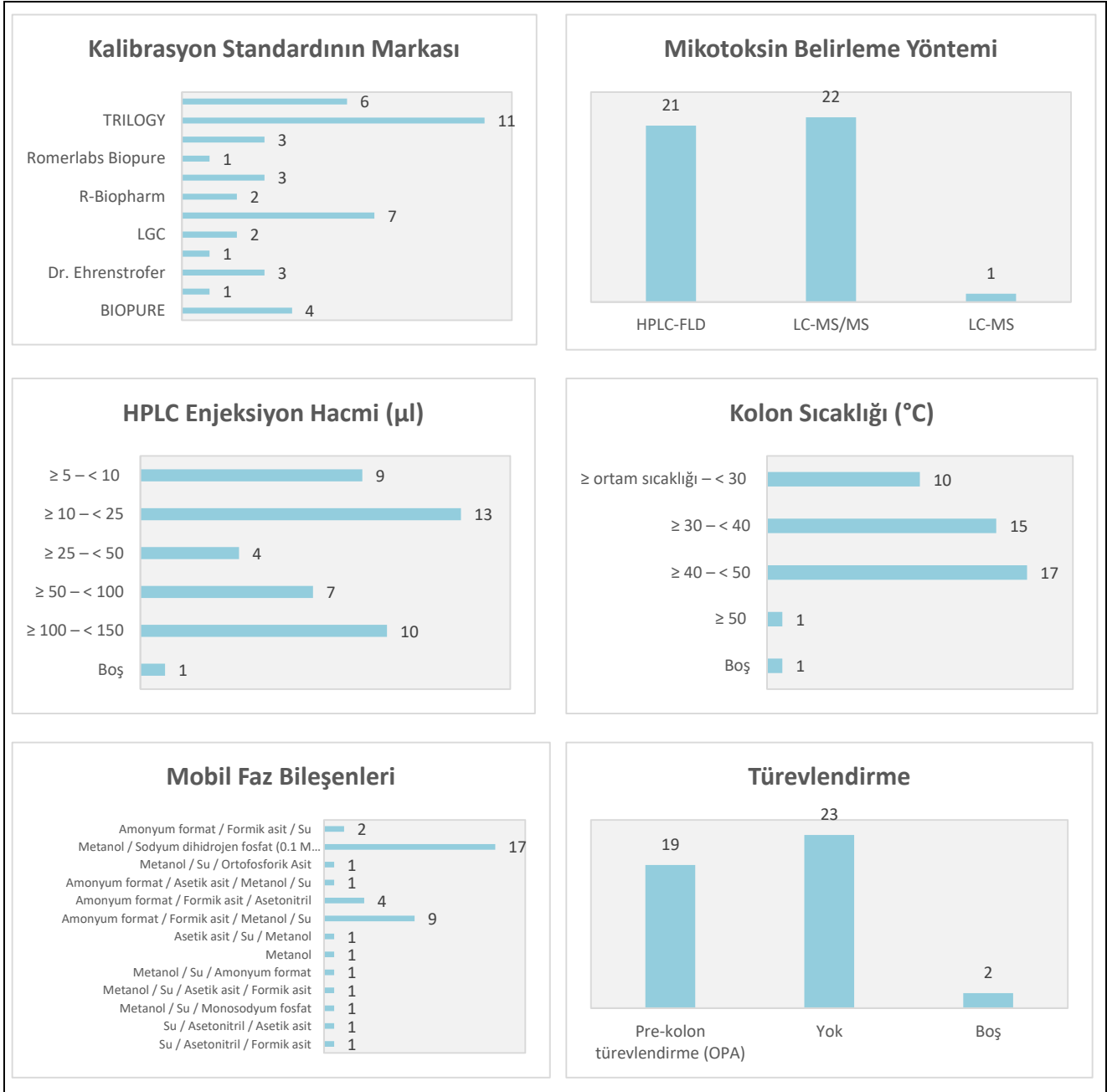
6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

‘YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU’ ile birlikte doldurulması istenen analiz bilgileri katılımcıların beyanları doğrultusunda bilgiler Tablo 10’daki grafiklerde özetlenerek gösterilmektedir.

Tablo 10. Katılımcıların beyan ettikleri metot bilgilerine ait özet grafikler



Tablo 10. Katılımcıların beyan ettikleri metot bilgilerine ait özet grafikler



7. GÖZLEMLER

Toplamda 45 kamu ve özel laboratuvarın başvurusu ile düzenlenen TOK017 kodlu Mısır Ununda Fumonisinlerin Saptanması yeterlilik testi çevriminde 44 katılımcı sonuç bildirmiştir. Katılımcıların z-skoru yönünden başarı yüzdesi (FB₁ %100, FB₂ %100, Toplam(FB₁+FB₂) %100) yüksektir. Ancak ölçüm belirsizliği yönünden incelendiğinde zeta-skoru başarı yüzdeleri (FB₁ %91, FB₂ %77) z-skoru başarı yüzdelerine göre düşüktür. Katılımcıların sadece %56'sının (22/43) toplam ölçüm belirsizliğini doğru hesaplayabildiği görülmektedir, bu nedenle raporda fumonisinlerin toplamına ilişkin belirsizliğinin doğru hesaplanmasına yönelik detaylı bilgiler sunulmuştur. Katılımcıların faydalanabilmesi için TSE CEN/TR 16059 standardına göre LoQ düzeylerinin belirlenmesine ilişkin bilgiler de raporda sunulmuştur. Katılımcılardan mevzuata göre bildirmiş oldukları sonuçlarını ölçüm belirsizlikleri de dikkate alınarak değerlendirmeleri istenmiştir. Sonuçların uygunluğunun değerlendirmesine ilişkin tablo ve açıklamalar da raporda detaylı bir şekilde bulunmaktadır.

Analiz metot bilgileri incelendiğinde katılımcıların büyük çoğunluğunun (%91) kullandığı metottan ISO/IEC 17025 standardından akredite olduğu, katılımcıların %48'inin HPLC, %52'sinin LC-MS / LC-MS/MS kullandığı görülmektedir.

8. REFERANSLAR

- (1) ISO 13528:2022 “Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons”.
- (2) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R., The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. Pure Appl. Chem., 2006. 78(1): 145–196.
- (3) Thompson, M., Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, Analyst, 2000, 125, 385-386.
- (4) TÜRKAK- P704, Yeterlilik Deneyleri ve Laboratuvarlar Arası Karşılaştırma Programları Prosedürü, Rev. No:11 -15.05.2020.
- (5) NMKL Prosedür No:5,2 Ed.2003. Estimation and expression of measurement uncertainty in chemical analysis.
- (6) Ellison, S. L. R. Including correlation effects in an improved spreadsheet calculation of combined standard uncertainties, Accred Qual Assur (2005) 10: 338–343.
- (7) TSE CEN/TR 16059 Gıda Analizleri - Mikotoksinlerin Belirlenmesinde Tek Bir Laboratuvar İçin Valide Edilmiş Analiz Yöntemlerinin Performans Kriterleri.