



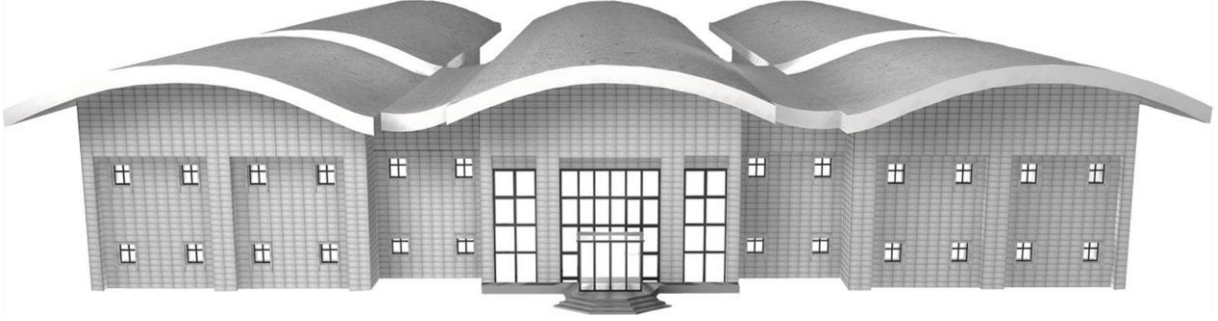
T.C.
TARIM VE ORMAN BAKANLIĞI
Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü



AB-0015-YT

UGRL YT
Raporu
KOB013

Yayın Tarihi
07/25



YETERLİLİK TESTİ SONUÇ RAPORU

Pekmezde Fruktoz, Glukoz, Sakaroz, Maltoz, Rafinoz Analizi
UGRL YT Raporu – KOB013
Mayıs-Temmuz 2025

GENEL BİLGİLER

YT Çevrim Kodu ve Adı:	KOB013-Pekmezde Fruktoz, Glukoz, Sakaroz, Maltoz, Rafinoz Analizi		
Test Materyali Gönderim Tarihi:	13/05/2025		
Katılımcı Analiz Sonucu Son Bildirim Tarihi:	12/06/2025		
Rapor Yayın Tarihi:	04/07/2025		
Raporu Hazırlayan(lar):	Gülsüm YILDIRIM Katkı, Orijin Tespiti, Taklit ve Tağşiş Bölümü	Engin ACAR Katkı, Orijin Tespiti, Taklit ve Tağşiş Bölümü	Dr.Özge Ç.AÇAR Katkı, Orijin Tespiti, Taklit ve Tağşiş Bölümü
Çevrim Koordinatörü:	Dr. Özge ÇETİNKAYA AÇAR Katkı, Orijin Tespiti, Taklit ve Tağşiş Bölümü		
YT Koordinatörü:	Dr. M. Alp ÇETİNKAYA Yeterlilik Testi Bölümü		
Raporu Onaylayan:	Dr.Berrin ŞENÖZ MÜDÜR Kurum içi elektronik imza ile onaylanmıştır		
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	8
4. SONUÇLAR.....	9
5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ.....	9
5.1. ATANMIŞ DEĞER	9
5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI.....	10
5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME	10
5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI	11
6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	20
7. GÖZLEMLER	24
8. REFERANSLAR	25

TABLolar

Tablo 1. Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti.....	4
Tablo 2. Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme.....	7
Tablo 3. Kararlılık testi verileri ve değerlendirme	8
Tablo 4. Özet istatistik değerlendirmesi, atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları, uygun ve uygun olmayan z-skoru sayıları	11
Tablo 5. Katılımcı yorumları	12
Tablo 6. Katılımcı sonuçları ve z-skorları	13
Tablo 7. Katılımcı analiz bilgileri.....	20

ŞEKİLLER

Şekil 1. Fruktoz için z-Skorları Histogramı.....	15
Şekil 2. Glukoz için z-Skorları Histogramı.....	16
Şekil 2. Sakaroz için z-Skorları Histogramı.....	17
Şekil 4. Maltoz için z-Skorları Histogramı... ..	18
Şekil 5. Rafinoz için z-Skorları Histogramı.....	19

ÖZET

- Çevrim için başvuruda bulunan 44 katılımcıya, 13/05/2025 tarihinde ‘**KATILIMCI BİLGİLENDİRME FORMU**’ ile birlikte 50 g yeterlilik test materyali (pekmez) gönderilmiştir. Katılımcılardan test materyalinde yer alan Fruktoz, Glukoz, Sakaroz, Maltoz ve Rafinoz için miktarsal olarak sonuç bildirmeleri istenmiştir. 44 katılımcının tamamı sonuç bildirmiştir.
- Atanmış değer (X_{pt}) olarak Fruktoz, Glukoz, Sakaroz ve Maltoz için, katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar üzerinden sağlam (robust) istatistiksel yöntemler ile belirlenen uzlaşşı değeri (consensus value) kullanılmıştır. Rafinoz için katılımcılar tarafından bildirilen sonuç sayısı az olduğundan, **YETERLİLİK TESTLERİ GENEL PROTOKOLÜ** uyarınca atanmış değer olarak bildirilen sonuçların ortancası alınmıştır.
- Yeterlilik standart sapması (σ_{pt}) olarak, Fruktoz, Glukoz, Sakaroz ve Maltoz için katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar üzerinden sağlam (robust) istatistiksel yöntemler ile belirlenen sağlam (robust) standart sapma değeri kullanılmıştır. Rafinoz için bildirilen sonuç sayısı az olduğundan yeterlilik standart sapmasının belirlenmesinde ölçeklenmiş ortanca mutlak sapması (MADe) kullanılmıştır.
- Katılımcının performanslarının değerlendirilmesinde her bir analit için atanmış değer belirsizliği ($u(X_{pt})$) dikkate alınarak, performans z-skoru ya da z' skoru cinsinden ifade edilmiştir. Atanmış değer belirsizliğinin düşük olduğu fruktoz, glukoz, sakaroz ve maltoz için belirsizlik ihmal edilerek z skoru hesaplanırken, belirsizliğin yüksek olduğu rafinoz için belirsizlik performans skoru hesabına dahil edilerek z' skoru hesaplanmıştır. Eğer $|z| \leq 2$ ya da $|z'| \leq 2$ ise, sonuç uygun olarak değerlendirilmiştir.
- Pekmezde Fruktoz, Glukoz, Sakaroz, Maltoz, Rafinoz Analizi Yeterlilik Testi sonuçları özeti Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti

Analit	Atanmış değer (X_{pt}) (%)	$ z \leq 2$ skor sayısı	Toplam skor sayısı	% $ z \leq 2$
Fruktoz	26,72	42	44	95
Glukoz	28,13	41	44	93
Sakaroz	1,06	27	29	93
Maltoz	1,55	26	32	81
Rafinoz	0,58	3	4	75

1. GİRİŞ

Yeterlilik testleri “TS EN ISO/IEC 17043 Uygunluk Değerlendirmesi-Yeterlilik Testi Sağlayıcılarının Yetkinliği İçin Genel Gereklilikler” 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 yönetmeliğe tabi 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 tarafından istenildiği durumda gizli olarak bildirilmektedir.

Katılımcı yasal otoriteye, akreditasyon kuruluşlarına ve müşterilerine sunmak üzere raporda yayınlanan kendine ait bilgileri kullanabilir. Bunun dışında, raporda yer alan bilgiler, veriler ve grafikler hiçbir şekilde akademik yayın, reklam vb. amaçlarla kullanılamaz. Bu bilgilerin kullanım hakkı Tarım ve Orman Bakanlığı, Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü’ne aittir.

3. TEST MATERYALİ

3.1. HAZIRLAMA

Yeterlilik test materyalinin hazırlanmasında 3 kg üzüm pekmezi kullanılmıştır. Temin edilen üzüm pekmezi analiz edilerek yaklaşık % 27 Fruktoz, % 28 glukoz tespit edilmiş olup, % 0.5 ölçüm limiti ile sakaroz ve maltoz, % 0,1 ölçüm limiti ile rafinoz tespit edilmemiştir. Temin edilen üzüm pekmesine fruktoz ve glukoz için herhangi bir ilave spike yapılmamış olup; son üründe yaklaşık % 1 oranında sakaroz, % 1,5 oranında maltoz ve % 0,45 oranında rafinoz olacak şekilde miks standart çözeltisi (spike çözeltisi) hazırlanarak spike yapılmıştır. Spike sonrası homojenizatör kullanılarak homojenize edilen test materyali, yeterlilik test materyali kaplarına en az 50'şer g olacak şekilde aktarılmıştır. Numuneler katılımcılara gönderilecekleri güne kadar oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK

Yeterlilik test materyali ISO 13528:2015 Standardı¹ esas alınarak homojenlik için test edilmiştir. Yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün rastgele seçilen 12 numune, iki tekrarlı olarak analiz edilmiştir. Analizler HPLC-RID 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 açılarından kontrol edilmek üzere grafiğe geçirilmiş ve yapılan kontrollerde verilerin uygun olduğu görülmüştür. Görsel değerlendirmenin ardından homojenlik verileri aykırı değerler açısından Cochran testi ile değerlendirilmiştir. İstatiksel değerlendirmede $s_s \leq 0,3\sigma_{pt}$ koşulunun sağlanması homojenliğin yeterli olduğunu göstermiştir. σ_{pt} hesaplanmasında uygun Horwitz eşitliği kullanılmıştır. Homojenlik testinden elde edilen veriler atanmış değerlerin hesaplanmasında kullanılmamıştır.

Homojenlik verileri ve istatiksel değerlendirme Tablo 2’de verilmektedir.

AB-0015-YT
UGRL YT Raporu KOB013
Yayın Tarihi 07/25

Tablo 2. Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme

Sıra no	Fruktoz (%)		Glukoz (%)		Sakaroz (%)		Maltoz (%)		Rafinoz (%)	
	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2
1	27,06	27,22	29,05	28,99	0,87	0,89	1,52	1,57	0,44	0,42
2	26,98	27,32	28,90	28,64	0,85	0,82	1,57	1,40	0,46	0,39
3	27,18	27,33	28,76	29,09	0,85	0,79	1,33	1,43	0,46	0,38
4	27,17	27,32	28,87	28,90	0,81	0,82	1,38	1,57	0,46	0,41
5	27,11	27,35	28,74	29,17	0,85	0,81	1,38	1,41	0,40	0,45
6	26,91	27,40	28,40	28,78	0,83	0,80	1,41	1,48	0,45	0,37
7	27,24	27,18	28,62	28,58	0,80	0,79	1,39	1,53	0,42	0,40
8	27,21	27,01	28,77	28,48	0,86	0,91	1,44	1,37	0,40	0,42
9	27,35	27,44	28,77	28,89	0,80	0,89	1,40	1,50	0,41	0,39
10	27,17	26,91	28,58	28,50	0,87	0,82	1,44	1,38	0,44	0,43
11	27,33	27,21	28,86	28,77	0,77	0,87	1,45	1,44	0,42	0,44
12	27,22	27,20	28,78	29,00	0,80	0,82	1,39	1,47	0,44	0,42
Ortalama	27,20		28,79		0,83		1,44		0,42	
σ_{pt} (Horwitz)	0,52		0,54		0,03		0,05		0,02	
0,3 x σ_{pt} (kritik değer)	0,156		0,161		0,010		0,016		0,006	
s_x (örnek ort. std. sapması)	0,160		0,167		0,036		0,073		0,032	
s_w (örnek-İçi std. sapma)	0,091		0,161		0,027		0,045		0,012	
s_s (örnekler-arası std.sapma)	0		0,109		0,010		0		0	
$s_s \leq 0,3 \sigma_{pt}$	GEÇER		GEÇER		GEÇER		GEÇER		GEÇER	

Yeterlilik test materyalinin kararlılığı, ISO 13528 Standardı² esas alınarak, çevrim süresi boyunca test materyalinin maruz kalacağı koşullara göre test edilmiştir. Kararlılık kontrolünde; yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün gerçekleştirilen homojenlik testi sonuçları referans kontrol değeri (t1 (kontrol)) olarak alınarak, yeterlilik testi son sonuç bildirim tarihi sonrasında (t2) deneyler gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testleri, oda sıcaklığında muhafaza edilen yeterlilik test materyallerinden her seferinde 3 örneğin ikişer tekrar analiz edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testlerinde analiz edilen örnekler, tekrarlanabilirlik koşulları altında, tek seferde ve cihazda tamamen rastgele bir sıra ile analiz edilmiştir.

ISO 13528 Standardı² uyarınca gerçekleştirilen kararlılık testlerinde, homojenlik testi verilerinden elde edilen analiz sonuçları ortalaması (y_1) ile, yeterlilik testi son sonuç bildirim tarihi sonrası iki tekrarlı olarak analiz edilen üçer örnekten elde edilen sonuçların ortalaması (y_2) arasındaki farka bakılmış ve $|y_1 - y_2| \leq 0,3\sigma_{pt}$ koşuluna uygunluk değerlendirilmiştir. σ_{pt} değeri olarak homojenlik testinde belirlenen değer kullanılmıştır. ISO 13528 Standardı² uyarınca gerçekleştirilen bu kararlılık testlerine ait veriler ve istatistiksel değerlendirme Tablo 3'te verilmektedir. Gerçekleştirilen kararlılık testi sonuçları, hazırlanan yeterlilik testi materyalinin tüm analitler için çevrim süresi sonuna kadar yeterince kararlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3. Kararlılık testi verileri ve değerlendirme

	Fruktoz (%)		Glukoz (%)		Sakaroz (%)		Maltoz (%)		Rafinoz (%)	
	t1 (kontrol)	t2	t1 (kontrol)	t2	t1 (kontrol)	t2	t1 (kontrol)	t2	t1 (kontrol)	t2
Sıcaklık	Oda sıcaklığı		Oda sıcaklığı		Oda sıcaklığı		Oda sıcaklığı		Oda sıcaklığı	
Süre (gün)	-	36	-	36	-	36	-	36	-	36
n	24	6	24	6	24	6	24	6	24	6
Ortalama	27,20	27,11	28,79	28,63	0,83	0,83	1,44	1,45	0,42	0,42
Std.Sapma	0,16	0,33	0,17	0,22	0,03	0,04	0,07	0,04	0,03	0,05
0,3σ_{pt}	0,156		0,161		0,010		0,016		0,006	
 y1 - yX 	0,094		0,154		0,003		0,008		0,003	
 y1 - yX ≤ 0,3σ_{pt} ?	GEÇER		GEÇER		GEÇER		GEÇER		GEÇER	

3.3. DAĞITIM

Yeterlilik test materyali (pekmez), 13/05/2025 tarihinde katılımcı laboratuvarlara kargo yolu ile eş zamanlı olarak gönderilmiştir. Katılımcı laboratuvar kodları, yeterlilik test materyali ile birlikte gönderilen '**KATILIMCI BİLGİLENDİRME FORMU**' aracılığı ile katılımcılara iletilmiştir.

4. SONUÇLAR

Katılımcılardan kendilerine gönderilen KOB013 kodlu çevrime özgü **‘YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU’**nu kullanarak, test materyalinde yer alan fruktoz, glukoz, sakaroz, maltoz ve rafinoz 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 adresine 12/06/2025 tarihine kadar gönderilmesi istenmiştir.

Yeterlilik testine katılım başvurusu yapan 44 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, tanımlayıcı istatistik, normal dağılıma uygunluk (Shapiro-Wilk, Lilliefors K-S testleri) değerlendirilmesi yanında görsel inceleme (QQ-plot, Kernel Density Plot) yapılmıştır. Değerlendirmeler sonucunda, fruktoz, glukoz, sakaroz ve maltoz için tüm katılımcı sonuçları üzerinden sağlam (robust) ortalama ve sağlam standart sapma hesaplanmıştır. Rafinoz için bildirilen sonuç sayısı az olduğundan (p=4), **YETERLİLİK TESTLERİ GENEL PROTOKOLÜ** uyarınca atanmış değerin belirlenmesinde ortanca değeri, yeterlilik standart sapmasının belirlenmesinde ölçeklenmiş ortanca mutlak sapması (MADe) kullanılmıştır.

5.1. ATANMIŞ DEĞER

Fruktoz, Glukoz, Sakaroz ve Maltoz için atanmış değer (X_{pt}) olarak, katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar üzerinden sağlam (robust) istatistiksel yöntem ile belirlenen uzlaş değeri (consensus value) kullanılmıştır. Sağlam ortalama ve sağlam standart sapma UGRL-Stat istatistik programı kullanılarak ISO 13528 standardına uygun olarak Q/Hampel yöntemiyle belirlenmiştir². Sağlam ortalama atanmış değer (X_{pt}) olarak alınmış ve sağlam standart sapma ile de aşağıdaki formüle göre atanmış değerin standart belirsizliği $u(X_{pt})$ hesaplanmıştır¹

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

s*: Sağlam (robust) standart sapma

p: Geçerli sonuç sayısı

Rafinoz için katılımcılar tarafından bildirilen sonuç sayısı az olduğundan (p=4), atanmış değer olarak bildirilen sonuçların ortancası alınmıştır.

5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI

Yeterlilik standart sapması (σ_{pt}) olarak, Fruktoz, Glukoz, Sakaroz ve Maltoz için katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar üzerinden sağlam (robust) istatistiksel yöntemler ile belirlenen sağlam (robust) standart sapma değeri kullanılmıştır. Rafinoz için bildirilen sonuç sayısı az olduğundan yeterlilik standart sapmasının belirlenmesinde ölçeklenmiş ortanca mutlak sapması (MADe) kullanılmıştır.

5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME

Her bir katılımcının performansının değerlendirilmesinde ISO 13528 Standardı¹ ile uyumlu olarak atanmış değerin belirsizliği ($u(X_{pt})$) dikkate alınarak, performans z-skoru ya da z' skoru cinsinden ifade edilmiştir. Fruktoz, Glukoz, Sakaroz ve Maltoz için atanmış değerin belirsizliği ($u(X_{pt})$), yeterlilik standart sapmasına (σ_{pt}) oranla ihmal edilecek kadar küçük ($u(X_{pt}) < 0,3\sigma_{pt}$) olduğundan, performans değerlendirmesinde atanmış değerin belirsizliği performans skoru (z skoru) hesabına dahil edilmemiştir. z skoru aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

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

X_i : Katılımcı sonucu

X_{pt} : Atanmış değer

σ_{pt} : Yeterlilik standart sapması

Rafinoz için atanmış değerin belirsizliği ($u(X_{pt})$), yeterlilik testi standart sapmasına (σ_{pt}) oranla ihmal edilemeyecek kadar büyük olduğundan ($0,3\sigma_{pt} < u(X_{pt}) < 0,7\sigma_{pt}$) aşağıdaki formüle göre atanmış değerin belirsizliğini de içeren z' skoru hesaplanmıştır.

$$z' = \frac{(X_i - X_{pt})}{\sqrt{[\sigma_{pt}^2 + u^2(X_{pt})]}}$$

X_i : Katılımcı sonucu

X_{pt} : Atanmış değer

σ_{pt} : Yeterlilik standart sapması

$u(X_{pt})$: Atanmış değerin belirsizliği

Katılımcı test materyalinde var olan bir analiti analiz etmiş ancak tespit edememiş ise;

- Ölçüm limiti (LOQ) -2,0 z skoruna karşılık gelen değerden düşük ise; o laboratuvara ait sonuç laboratuvar tarafından bildirilen ölçüm limiti (LOQ) olarak değerlendirilmekte ve buna göre z skoru hesaplanmaktadır.
- Ölçüm limiti (LOQ) -2,0 z skoruna karşılık gelen değerden yüksek ise; o laboratuvara ait sonuç $< LOQ$ olarak değerlendirilmekte ve z skoru hesaplanmamaktadır.
- Katılımcı laboratuvar sonuç bildirirken ölçüm limiti (LOQ) değerini bildirmemiş ise, bu durumda sonucun $< LOQ$ olup olmadığına dair değerlendirme yapılamayacağından, o laboratuvara ait sonuç sıfır olarak değerlendirilmekte ve buna göre z skoru hesaplanmaktadır.

z-skoru ya da z' skoru , yeterlilik testi standart sapması ile katılımcı sonuçlarının atanmış değerden sapmalarını kıyaslamaktadır ve aşağıdaki gibi yorumlanmaktadır.

$|z| \leq 2$ ya da $|z'| \leq 2$ Uygun

$|z| > 2$ ya da $|z'| > 2$ Uygun Değil

5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI

Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi, atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları, uygun ($|z| \leq 2$ ya da $|z'| \leq 2$ aralığında yer alan) ve uygun olmayan ($|z| > 2$ ya da $|z'| > 2$ aralığında yer alan) skorların sayısı Tablo 4'te, katılımcı laboratuvarlar tarafından bildirilen yorumlar Tablo 5'te verilmektedir. Katılımcıların '**YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU**' aracılığı ile bildirdikleri sonuçlar, z-skorları ile birlikte Tablo 6'da özetlenmektedir. Katılımcı z-skorları ayrıca Şekil 1 (Fruktoz), Şekil 2 (Glukoz), Şekil 3 (Sakaroz), Şekil 4 (Maltoz) ve Şekil 5 (Rafinoz)'te histogram ile gösterilmektedir.

Tablo 4. Özet istatistik değerlendirmesi, atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları, uygun ve uygun olmayan z-skoru sayıları

Analitler	Fruktoz (%)	Glukoz (%)	Sakaroz (%)	Maltoz (%)	Rafinoz (%)
Sonuç sayısı	44	44	29	32	4
Sonuç aralığı	24,4-28,01	26,29-32,17	0,61-1,8	0,94-2,14	0,42-1,15
Sonuçların ortalaması	26,67	28,29	1,07	1,56	0,68
Sonuçların ortancası	26,70	28,19	1,11	1,52	0,58
Atanmış değer (X_{pt})	26,72	28,13	1,06	1,55	0,58
Belirsizlik ($u(X_{pt})$)	0,137	0,181	0,069	0,029	0,093
YT standart sapması (σ_{pt})	0,726	0,959	0,295	0,130	0,133
$ z \leq 2$ ya da $ z' \leq 2$ sonuç sayısı	42	41	27	26	3
$ z > 2$ ya da $ z' > 2$ sonuç sayısı	2	3	2	6	1

Tablo 5. Katılımcı yorumları

Lab Kodu	Yorum*
3	Sakkaroz ve Maltoz LoQ değerin (%1) altında tespit edilmiştir.
10	Kullandığımız analiz metodu AOAC 977.20 dir.
25	Yeterlilik test numune miktarlarının daha fazla gönderilmesi yararlı olacaktır.
27	Sakaroz için tespit edilen analit miktarı LOQ düzeyinden düşük bulunduğu için (%0,66 olarak bulunmuştur) sonuç "Tespit Edilemedi" olarak girilmiştir.

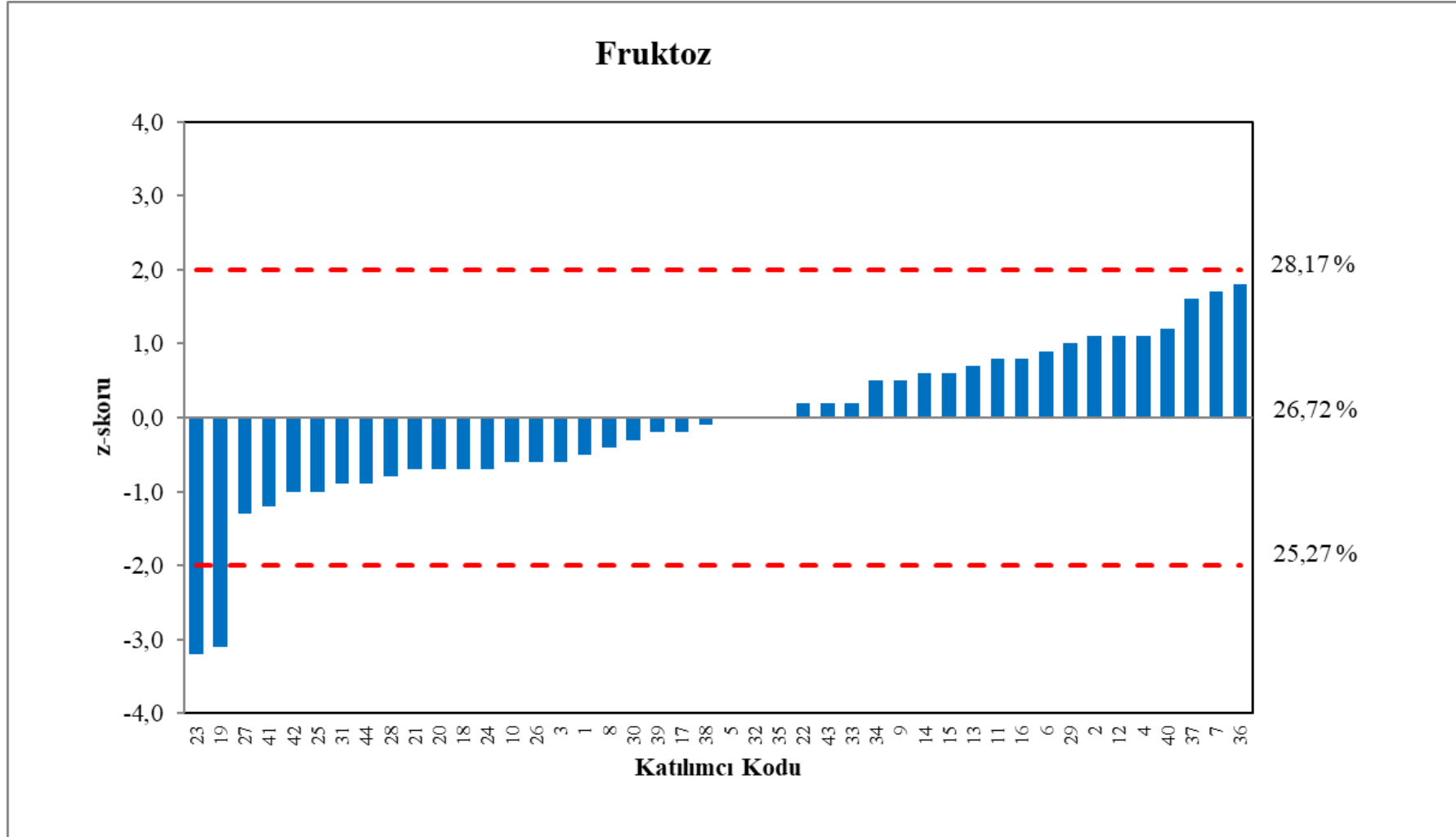
* Yorumlar, katılımcıların bildirdiği şekli ile verilmektedir.

Tablo 6. Katılımcı sonuçları ve z-skorumları ($|z| > 2$ ya da $|z'| > 2$ aralığında yer alan z-skorumları kırmızı ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir)

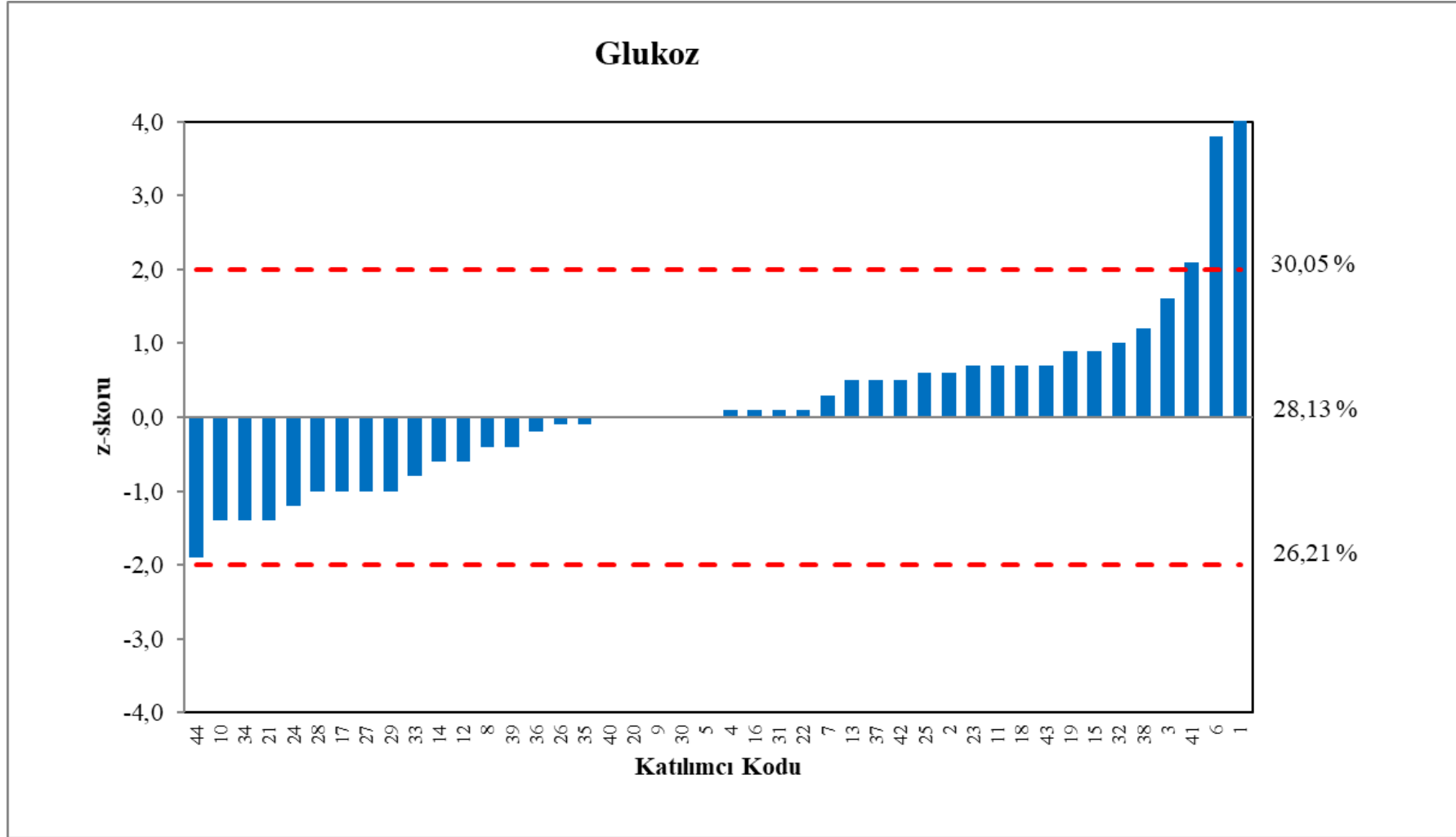
KOD	Fruktoz (%)			Glukoz (%)			Sakaroz (%)			Maltoz (%)			Rafinoz (%)		
	Atanmış Değer	26,72 %		Atanmış Değer	28,13 (%)		Atanmış Değer	1,06 (%)		Atanmış Değer	1,55 %		Atanmış Değer	0,58 %	
	Sonuç (%)	LOQ (%)	z-skoru	Sonuç (%)	LOQ (%)	z-skoru	Sonuç (%)	LOQ (%)	z-skoru	Sonuç (%)	LOQ (%)	z-skoru	Sonuç (%)	LOQ (%)	z'-skoru
01	26,38	0,1	-0,5	32,17	0,2	4,2	Tespit edilemedi	0,14	-3,1	Tespit edilemedi	0,22	-10,2	Analiz edilmedi		
02	27,51	0,2	1,1	28,72	0,3	0,6	1,11	0,3	0,2	1,4	0,5	-1,1	Analiz edilmedi		
03	26,32	1	-0,6	29,67	1	1,6	Tespit edilemedi	1	< LOQ	Tespit edilemedi	1	-4,2	Analiz edilmedi		
04	27,55	0,5	1,1	28,19	0,5	0,1	1,18	0,5	0,4	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
05	26,71	0,5	0,0	28,18	0,5	0,0	1,15	1	0,3	1,76	1	1,6	Analiz edilmedi		
06	27,37	1	0,9	31,82	1	3,8	1,31	1	0,9	Tespit edilemedi	1	-4,2	Analiz edilmedi		
07	27,99	0,2	1,7	28,39	0,2	0,3	0,9	0,2	-0,5	1,46	0,2	-0,7	1,15	0,1	3,5
08	26,44	0,99	-0,4	27,79	0,94	-0,4	0,76	0,66	-1,0	0,94	0,93	-4,7	Analiz edilmedi		
09	27,09	0,92	0,5	28,13	0,97	0,0	Tespit edilemedi	1	< LOQ	1,43	1	-0,9	Analiz edilmedi		
10	26,26	2,19	-0,6	26,78	6,32	-1,4	0,66	0,02	-1,3	1,57	0,42	0,2	Analiz edilmedi		
11	27,29	0,5	0,8	28,8	0,5	0,7	0,83	0,5	-0,8	1,45	0,5	-0,7	Analiz edilmedi		
12	27,54	0,5	1,1	27,59	0,5	-0,6	0,86	0,5	-0,7	1,55	0,5	0,0	Analiz edilmedi		
13	27,2	0,19	0,7	28,59	0,07	0,5	1,2	0,12	0,5	1,58	0,11	0,3	Analiz edilmedi		
14	27,13	1,04	0,6	27,52	0,88	-0,6	1,22	0,44	0,5	1,61	0,42	0,5	Analiz edilmedi		
15	27,13	2	0,6	28,97	2	0,9	Tespit edilemedi	2	< LOQ	Tespit edilemedi	2	<	Analiz edilmedi		
16	27,3	1	0,8	28,2	1	0,1	Tespit edilemedi	1	< LOQ	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
17	26,6	2,2	-0,2	27,2	2,4	-1,0	Tespit edilemedi	2,8	< LOQ	Tespit edilemedi	2,8	<	Analiz edilmedi		
18	26,23	0,3	-0,7	28,81	0,3	0,7	0,76	0,3	-1,0	1,71	0,3	1,2	Analiz edilmedi		
19	24,45	0,5	-3,1	28,97	0,5	0,9	1,56	0,5	1,7	2,14	0,5	4,5	Analiz edilmedi		
20	26,23	Bildirilmedi	-0,7	28,12	Bildirilmedi	0,0	0,61	Bildirilmedi	-1,5	1,66	Bildirilmedi	0,9	Analiz edilmedi		
21	26,2	0,8	-0,7	26,8	0,8	-1,4	0,9	0,8	-0,5	1,7	0,8	1,2	0,6	0,02	0,2
22	26,84	0,5	0,2	28,25	0,5	0,1	0,65	0,5	-1,4	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		

Tablo 6. Katılımcı sonuçları ve z-skorumları (devam) ($|z| > 2$ ya da $|z'| > 2$ aralığında yer alan z-skorumları kırmızı ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir)

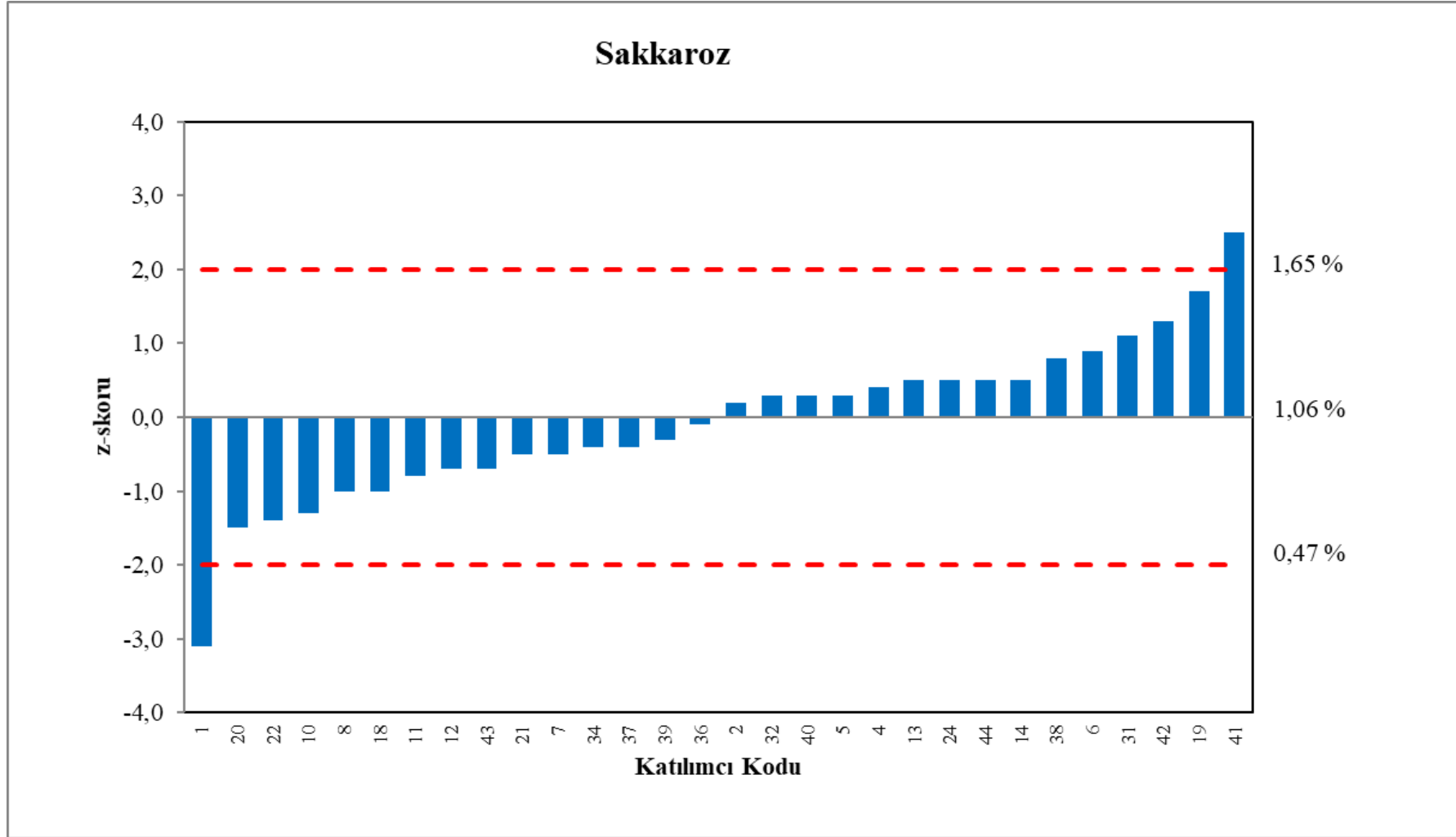
KOD	Fruktoz (%)			Glukoz (%)			Sakaroz (%)			Maltoz (%)			Rafinoz (%)		
	Atanmış Değer			Atanmış Değer			Atanmış Değer			Atanmış Değer			Atanmış Değer		
	26,72 %			28,13 (%)			1,06 (%)			1,55 %			0,58 %		
	Sonuç (%)	LOQ (%)	z-skoru	Sonuç (%)	LOQ (%)	z-skoru	Sonuç (%)	LOQ (%)	z-skoru	Sonuç (%)	LOQ (%)	z-skoru	Sonuç (%)	LOQ (%)	z'-skoru
23	24,4	4	-3,2	28,76	3	0,7	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
24	26,24	0,44	-0,7	26,97	0,53	-1,2	1,21	0,38	0,5	1,42	0,52	-1,0	Analiz edilmedi		
25	26,01	0,783	-1,0	28,69	0,798	0,6	Tespit edilemedi	0,773	< LOQ	1,76	0,78	1,6	Analiz edilmedi		
26	26,28	5	-0,6	28,03	5	-0,1	Tespit edilemedi	1	< LOQ	1,61	1	0,5	Analiz edilmedi		
27	25,81	0,8	-1,3	27,21	0,8	-1,0	Tespit edilemedi	0,8	< LOQ	1,64	0,8	0,7	Analiz edilmedi		
28	26,14	0,91	-0,8	27,2	0,96	-1,0	Tespit edilemedi	0,9	< LOQ	1,43	0,89	-0,9	Analiz edilmedi		
29	27,43	2	1,0	27,22	2	-1,0	Tespit edilemedi	2	< LOQ	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
30	26,52	1	-0,3	28,14	1	0,0	Tespit edilemedi	1	< LOQ	1,48	1	-0,5	Analiz edilmedi		
31	26,04	4,21	-0,9	28,23	4,43	0,1	1,39	0,81	1,1	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
32	26,72	1	0,0	29,07	1	1,0	1,14	1	0,3	1,45	1	-0,7	Analiz edilmedi		
33	26,89	2,51	0,2	27,34	2,67	-0,8	Tespit edilemedi	2,52	< LOQ	Tespit edilemedi	2,61	< LOQ	Analiz edilmedi		
34	27,07	0,17	0,5	26,79	0,15	-1,4	0,95	0,09	-0,4	1,58	0,1	0,3	Analiz edilmedi		
35	26,74	0,47	0,0	28,07	0,8	-0,1	Tespit edilemedi	0,98	< LOQ	1,64	0,72	0,7	Analiz edilmedi		
36	28,01	0,9	1,8	27,9	0,9	-0,2	1,03	0,9	-0,1	1,48	0,9	-0,5	Analiz edilmedi		
37	27,89	0,86	1,6	28,63	0,84	0,5	0,95	0,86	-0,4	1,45	0,85	-0,7	Analiz edilmedi		
38	26,68	1	-0,1	29,24	1	1,2	1,29	1	0,8	1,48	1	-0,5	Analiz edilmedi		
39	26,55	0,5	-0,2	27,79	0,5	-0,4	0,97	0,1	-0,3	1,41	0,1	-1,1	Analiz edilmedi		
40	27,57	1,5	1,2	28,1	1,5	0,0	1,15	1,5	0,3	1,75	1,5	1,6	Analiz edilmedi		
41	25,84	0,15	-1,2	30,17	0,49	2,1	1,8	0,45	2,5	2,03	0,11	3,7	0,55	0,016	-0,2
42	25,97	0,032	-1,0	28,65	0,031	0,5	1,43	0,019	1,3	1,44	0,031	-0,8	Analiz edilmedi		
43	26,84	0,5	0,2	28,81	0,5	0,7	0,86	0,5	-0,7	1,49	0,5	-0,4	0,42	0,1	-1,0
44	26,1	1	-0,9	26,29	1	-1,9	1,22	1	0,5	1,42	1	-1,0	Analiz edilmedi		



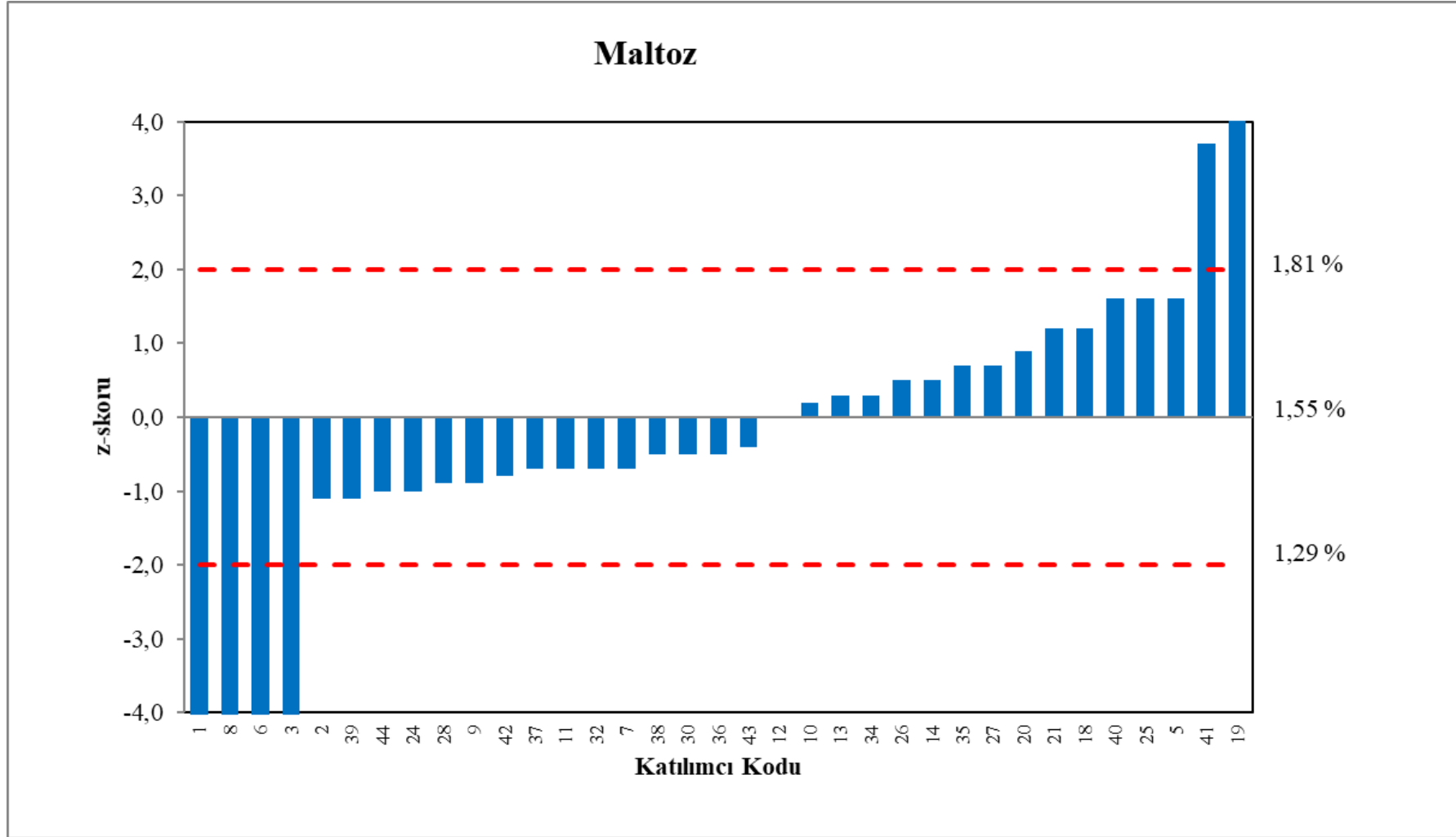
Şekil 1. Fruktoz için z-Skorları Histogramı



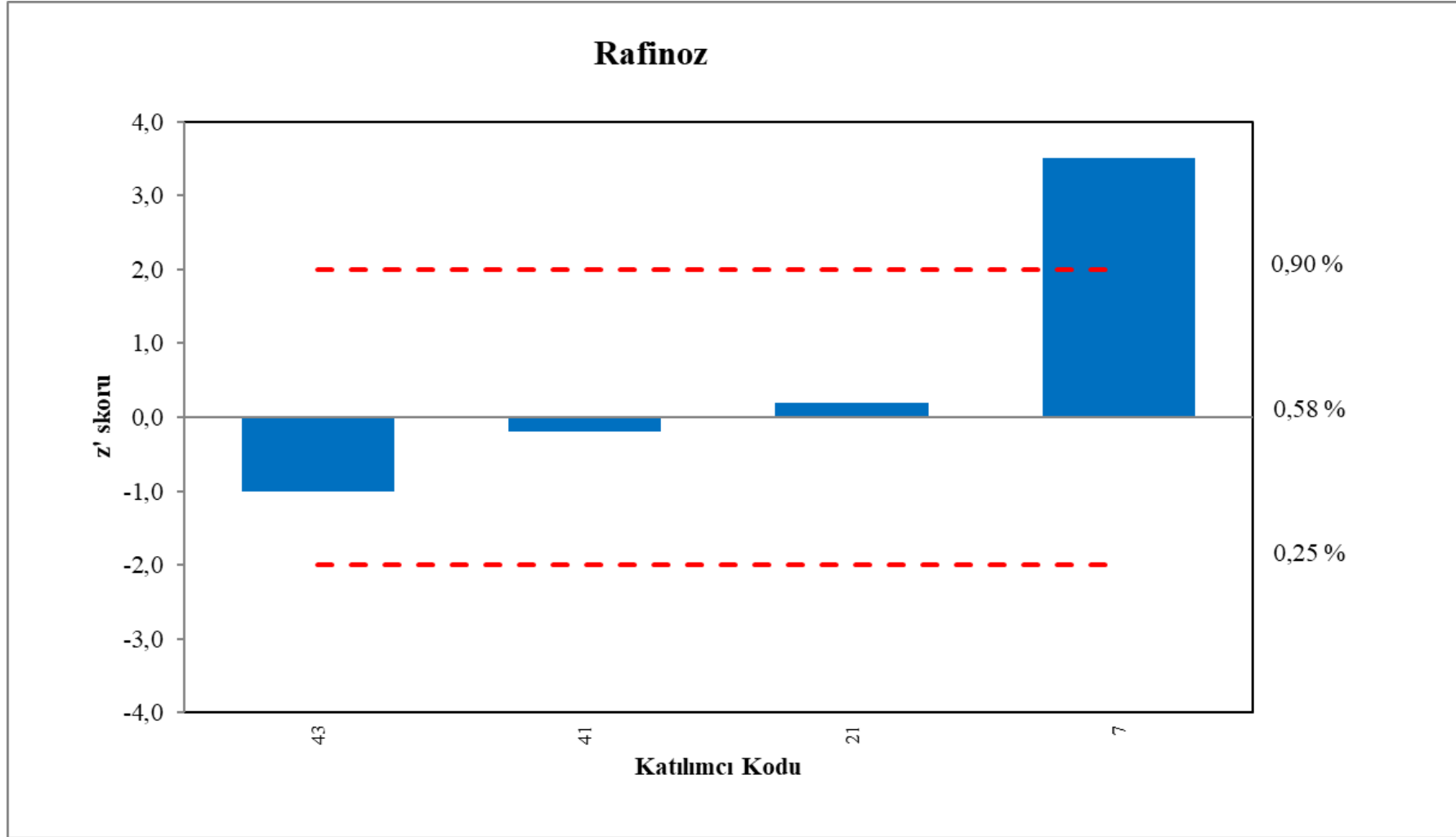
Şekil 2. Glukoz için z-Skorları Histogramı



Şekil 3. Sakkaroz için z-Skorları Histogramı



Şekil 4. Maltoz için z-Skorları Histogramı



Şekil 5. Rafinoz 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 7’de sunulmaktadır.

Tablo 7. Katılımcı analiz bilgileri

Tüm şekerler (fruktoz, glukoz, sakaroz, maltoz, rafinoz) aynı metotla analiz edilmektedir	Laboratuvar Kodu															
Evet	01	02	03	04	05	06	08	09	10	11	12	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							
Bildirilmedi	07	13	21													
Kullanılan cihaz/teknik:	Laboratuvar Kodu															
HPLC-RID	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	12	13	14	15	16	17
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	31	32	33	34
	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44						
Bildirilmedi	11	30														
Kullanılan Metodun Kaynağı (Referans Metot):	Laboratuvar Kodu															
TS 13359	09	23	25	27	32	38	41	42	43	44						
AOAC 977.20	02	03	07	10	12	14	22	28	30	39						
AOAC 980.13	13	15	26													
IHC,2009	20	24	29													
TS EN 12630	04	37														
AOAC 977.20 & AOAC 980.13	01	06														
AOAC 977.20 & AOAC 980.13 & TS 12630	19	40														
AOAC 977.20 & AOAC 980.13 & TS 12630 & TS 13359	34															
IHC & AOAC 980.13	08															
IHC & İşletme İçi Metot	16															
GB 5413.5-2010	35															
Determination of Sugars in Food Products using High Performance Liquid Chromatography	36															
İşletme İçi Metot	05															
Bildirilmedi	11	17	18	21	33											

Kullanılan Metot Akredite mi?	Laboratuvar Kodu
Evet	02 05 07 08 10 11 12 14 15 16 19 21 22 24 29 32 36 37 38 40 43 44
Hayır	01 03 04 06 09 13 17 18 20 23 25 26 27 28 30 31 33 34 35 39 41 42
Alınan numune miktarı (g):	Laboratuvar Kodu
≥1-<2	01 03 10 17 35 37 43
≥2-<5	04 13 21 23 25 32 33 34 36
≥5-<10	02 05 06 07 08 09 11 12 14 15 18 19 20 22 24 26 27 28 29 30 31 38 39 40 41 42 44
≥10	16
HPLC öncesi ekstraksiyon yöntemi:	Laboratuvar Kodu
Soğuk su ekstraksiyonu	01 02 03 05 08 10 17 18 20 21 24 25 27 28 31 32 33 36 37
Sıcak su ekstraksiyonu	04 06 12 16 22 26
Solvent ekstraksiyonu	07 11 13 14 15 19 29 34 35 38 39 40 42 43 44
Metanol:Su	09
Seyreltme	30
Yok	41
Bildirilmedi	23
İç standart kullanıldı mı?	Laboratuvar Kodu
Evet	01 41
Hayır	02 03 04 05 06 07 08 09 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 42 43 44
Kolon dolgu materyali:	Laboratuvar Kodu
NH2	02 03 05 06 07 08 09 10 12 13 14 15 16 18 19 20 21 23 24 25 29 31 32 33 34 35 36 38 39 40 41 42 43 44
Karbonhidrat kolonu	01 11 17 22 26 27 28 30
Hi-Plex Ca (Duo) 300mmx6,5mmx8µm	37
Bildirilmedi	04

Enjeksiyon hacmi (µL)	Laboratuvar Kodu
<5	09 22
≥5-<10	33 43
≥10-<25	01 02 03 04 05 07 08 10 11 12 14 15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 34 35 36 37 38 39 40 41 42 44
≥25-<50	06 13
Kolon sıcaklığı (°C)	Laboratuvar Kodu
≥20-<50	01 02 03 04 05 06 07 08 09 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 38 39 40 41 42 43 44
≥50	37
Mobil faz bileşenleri	Laboratuvar Kodu
Asetonitril:Su	01 02 03 05 06 07 08 09 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 38 39 40 41 42 44
Asetonitril:Su+%0,2 TEA	43
Kalsiyum disodyum EDTA çözeltisi	37
Bildirilmedi	04
Mobil faz izokratik mi?	Laboratuvar Kodu
Evet	01 02 05 06 07 08 09 11 12 13 14 16 17 19 21 22 23 24 25 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 38 39 41 42 43 44
Hayır(Gradient)	03 10 15 18 20 26 40
Bildirilmedi	04 37
Mobil faz izokratik mi?	Laboratuvar Kodu
Evet	26 27 29 37 38 40
Hayır	01 02 03 04 05 06 07 08 09 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 28 30 31 32 33 34 35 36 39 41 42 43 44

Kullanılan standartların markası (Fruktoz):	Laboratuvar Kodu															
Sigma/Aldrich	03	04	05	06	07	08	10	13	18	20	30	33	37			
	39	40	41	42	43	44										
Merck	11	14	21	22	23	24	26	27	28	35						
Dr.Ehrenstorfer	16	29	36	38												
Chem Services	34															
Alfa Aesar	31															
Carlo Erba	32															
AFG Bioscience	19															
Supelco	12															
Sigma/Aldrich & Merck	02															
Biolife	25															
Bildirilmedi	01	09	15	17												
Kullanılan standartların markası (Glukoz):	Laboratuvar Kodu															
Sigma/Aldrich	07	09	11	13	30	37	40	41	42	43						
Merck	01	17	19	21	22	23	24	26	27	33						
Dr.Ehrenstorfer	16	29	36	38												
HPC	32															
Sigma/Aldrich & Merck	02															
Bildirilmedi	03	04	05	06	08	10	12	14	15	18	20	25	28			
	31	34	35	39	44											
Kullanılan standartların markası (Sakaroz):	Laboratuvar Kodu															
Merck	01	21	22	24	26	27	30	33								
Sigma/Aldrich	11	37	40	41	42	43										
Dr.Ehrenstorfer	16	29	36	38												
HPC	32															
ThermoScientific	13															
Carlo Erba	19															
ChemLab	07															
Sigma/Aldrich & Merck	02															
Bildirilmedi	03	04	05	06	08	09	10	12	14	15	17	18	20			

Kullanılan standartların markası (Maltoz):	Laboratuvar Kodu
Sigma/Aldrich	07 11 32 33 37 40 41 42 43
Merck	01 19 21 24 26 27 30
Dr.Ehrenstorfer	36 38
ThermoScientific	13
Sigma/Aldrich & Merck	02
Bildirilmedi	03 04 05 06 08 09 10 12 14 15 17 18 20 25 28 34 35 39 44

Kullanılan standartların markası (Rafinoz):	Laboratuvar Kodu
Sigma/Aldrich	41 43
Dr.Ehrenstorfer	21
TRC	07

7. GÖZLEMLER

Toplam 44 katılımcı laboratuvar ile gerçekleştirilen “KOB013 Pekmezde Fruktoz, Glukoz, Sakaroz, Maltoz, Rafinoz Analizi Yeterlilik Testi Çevrimi”nde fruktoz ve glukoz için 44 katılımcının tamamı tarafından sonuç bildirilirken, sakaroz için 29, maltoz için 32 ve rafinoz için 4 katılımcı tarafından sonuç bildirilmiştir. Yeterlilik testi sonuçlarına göre; uygun performans ($|z| \leq 2$) oranları fruktoz için % 95, glukoz ve sakaroz için % 93, maltoz için % 81 ve rafinoz için % 75’tir.

Katılımcı sonuçları incelendiğinde, 44 katılımcının sonuç verdiği fruktoz ve glukoz parametrelerinde fruktoz için 2, glukoz için 3 katılımcının uygun olmayan z-skoru aldığı görülmektedir. Üründeki miktarı nispeten yüksek olan bu şekerler için yeterlilik testi başarısının yüksek olduğu görülmektedir. En fazla başarısız sonuç alınan parametre maltoz parametresi olup, bu parametrede sonuç bildiren 32 katılımcının 6 tanesinin uygun olmayan z skoru aldığı görülmektedir. Uygun olmayan bu z skorlarının 3 tanesi, katılımcıların test materyalindeki miktarı tespit etmeye yeterli LOQ değerleri olmasına rağmen materyaldeki maltozu tespit edememelerinden kaynaklanmaktadır. Maltoz için -2 z skoruna karşılık gelen konsantrasyon % 1,29 olup, bu değer altında LOQ değerleri olmasına rağmen “Tespit edilemedi” şeklinde sonuç bildiren laboratuvarlara uygun olmayan performans değerlendirmesi yapılmıştır. Benzer durum sakaroz parametresi için de geçerlidir. Bu laboratuvarların, bildirdikleri LOQ değerlerini numunede gerçekten tespit edip edemediklerini kontrol etmeleri gerekmektedir.

LOQ değeri atanmış değer altında ancak -2 z skoruna denk gelen konsantrasyonun üstünde olan laboratuvarlar için performans değerlendirmesi yapılmayıp, < LOQ değerlendirmesi yapılmıştır.

Bu durum en fazla sakaroz parametresinde ortaya çıkmıştır. Atanmış değer % 1,06 olmasına rağmen, bu değer altında LOQ bildiren 10 laboratuvar numunede sakarozu tespit edememiştir. Bu 10 laboratuvardan sadece 1 tanesi için -2 z skoruna karşılık gelen konsantrasyonun (% 0,47) altında LOQ bildirdiği için uygun olmayan performans değerlendirmesi yapılmıştır ancak diğer 9 laboratuvarın da LOQ değerlerini gözden geçirmeleri önerilmektedir. 5 laboratuvarın sakaroz parametresi için atanmış değer üzerinde LOQ değeri bildirdiği görülmektedir. Bu 5 laboratuvarın 4 tanesi “Tespit edilemedi” şeklinde sonuç bildirirken, 40 nolu laboratuvarın, % 1,5 LOQ değeri ile test materyali için % 1,15 sonuç verdiği görülmektedir. Bu sonuçla laboratuvar uygun bir z skoru almış olmasına rağmen, LOQ değerinin altında miktersal sonuç verilmesi uygun olmayıp, durumun değerlendirilmesi gerekmektedir.

Genel olarak katılımcı laboratuvarların LOQ değerleri incelendiğinde, bazı laboratuvarların sakaroz ve maltoz açısından LOQ değerlerinin pekmez numunesi analiz etmeye yeterli olmadığı görülmektedir. TKG Üzüm Pekmezi Tebliği Ek-1’e göre üzüm pekmezinde sakaroz ve maltoz için en çok % 1 limit tanımlanmaktadır. Analizin pekmez numuneleri için yapılabilir olması için, bu parametreler için LOQ değerlerinin bu limitlere eşit ya da bu limitlerin altında olması gerekir. Sakaroz parametresi açısından 15, 17, 29, 33 ve 40 kodlu katılımcıların; maltoz parametresi açısından ise 15, 17, 33 ve 40 kodlu katılımcıların LOQ değerlerinin pekmez için gereken limitleri karşılamadığı görülmektedir. Bu laboratuvarların pekmez numunesi analizi yapabilmek için LOQ değerlerini belirtilen limitlere indirmesi veya kapsamlarının “pekmez hariç” şeklinde yeniden düzenlenmesi gerekmektedir.

Katılımcılar tarafından bildirilen analiz bilgileri incelendiğinde, analizde genel olarak TS 13359, AOAC 977.20, AOAC 980.13 ve IHC metotlarının kullanıldığı ve katılımcıların tamamının analizi HPLC-RID cihazı ile gerçekleştirdiği görülmektedir. Katılımcıların % 50’si analizde akredite olduğunu bildirmiştir. Analizde farklı katılımcılar tarafından farklı marka standartlar kullanılmakla birlikte sonuçların uyumlu olması, analizde farklı marka analitik standartlardan kaynaklanan herhangi bir olumsuzluk olmadığını göstermektedir.

8. REFERANSLAR

- (1) ISO 13528:2022 “Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons”.
- (2) 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.