



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



YETERLİLİK TESTİ SONUÇ RAPORU

Yemde (Öğütülmüş Buğday) Pestisit Aranması
UGRL YT Raporu- PES024
Ocak-Mart 2025

GENEL BİLGİLER

YT Çevrim Kodu ve Adı: PES024 – Yemde (Öğütülmüş Buğday) Pestisit Aranması

Test Materyali Gönderim Tarihi: 07/01/2025

Katılımcı Analiz Sonucu Son Bildirim Tarihi: 28/01/2025

Rapor Yayın Tarihi: 07/03/2025

Raporu Hazırlayan(lar):

Dr. Burcu BAYRAM
Pestisit

Fazıl DİLER
Pestisit

Çevrim Koordinatörü:

Dr. Burcu BAYRAM
Pestisit

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	5
1. GİRİŞ.....	7
2. GİZLİLİK	7
3. TEST MATERYALİ	8
3.1. HAZIRLAMA	8
3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK	8
3.3. DAĞITIM.....	12
4. SONUÇLAR	12
5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ	13
5.1. ATANMIŞ DEĞER	13
5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI	13
5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME.....	13
5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI	14
6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	22
7. GÖZLEMLER.....	22
8. REFERANSLAR.....	23

TABLolar

Tablo 1. Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti	6
Tablo 2a. Homojenlik Testi Verileri ve İstatistiksel Değerlendirme (2,4-DDD; 2,4-DDT; Dieldr .	9
Tablo 2b. Homojenlik Testi Verileri ve İstatistiksel Değerlendirme (Endosulfan sulfate; Hepta ...	9
Tablo 3a. Kararlılık Testi Verileri ve Değerlendirme (2,4-DDD; 2,4-DDT; Dieldrin)	11
Tablo 3b. Kararlılık Testi Verileri ve Değerlendirme(Endosulfan sulfate; Heptachlor exo-epoxi .	11
Tablo 4. $ z \leq 2$ Aralığında Yer Alan z-Skoru Sayısı ve Yüzdesi	14
Tablo 5. Analitler İçin Özet İstatistik Değerlendirmesi	15
Tablo 6. Analitler İçin Atanmış Değerler ve Yeterlilik Standart Sapmaları	15
Tablo 7a. Katılımcı Sonuçları ve z-Skorları (2,4-DDD; 2,4-DDT; Dieldrin)	16
Tablo 7b. Katılımcı Sonuçları ve z-Skorları (Endosulfan sulfate; Heptachlor exo-; HCH-beta)	17
Tablo 8. Katılımcı Yorumları	22
Tablo 9. Katılımcı Metot Bilgileri	22
Tablo 10. Yanlış Negatif Sonuç Veren Katılımcılar	22
Tablo 11. Yanlış Pozitif Sonuç Veren Katılımcılar	23

ŞEKİLLER

Şekil 1. z-Skorları Histogramı (2,4-DDD; 2,4-DDT)	19
Şekil 2. z-Skorları Histogramı (Dieldrin; Endosulfan sulfate)	20
Şekil 3. z-Skorları Histogramı (Heptachlor Exo-epoxide; HCH-beta)	21

ÖZET

Yemde (Öğütülmüş Buğday) Pestisit Aranması Yeterlilik Testi organizasyonunda TS EN ISO/IEC 17043¹ standardı esas alındı.

- Çevrim için başvuruda bulunan 30 katılımcıya 07/01/2025 tarihinde ‘Katılımcı Bilgilendirme Formu’ ile birlikte blank ve test materyali (öğütülmüş buğday) gönderildi. Katılımcılardan 23 adet pestisit yer aldığı hedef liste içerisinde test materyalinde yer alan pestisitleri bulmaları ve miktarsal olarak sonuç bildirmeleri istendi.
- Katılımcı analiz sonuçları, yeterlilik test materyali ve blank materyal kargoları gönderildikten sonra iletilen bilgilendirme e-posta ekinde yer alan **“PES024-Yeterlilik Testi Analiz Sonuç Bildirim Formu”** ile toplandı. Katılımcıların tamamı analiz sonucu bildirdi.
- PES024- Yemde (Öğütülmüş Buğday) Pestisit Aranması Yeterlilik Testi çevrimindeki Test Materyali şu pestisitleri içermektedir: 2,4-DDD; 2,4-DDT; Dieldrin; Endosulfan sulfate; Heptachlor exo-epoxide; Hexachlorocyclohexane beta (HCH-beta).
- Homojenlik testi sonuçları, hazırlanan yeterlilik test materyalindeki 6 adet etken maddenin yeterli homojenliğe sahip olduğunu gösterdi.
- Kararlılık testi sonuçları, hazırlanan yeterlilik test materyalindeki 6 adet etken maddenin çevrim süresi sonuna kadar yeterince kararlı olduğunu gösterdi.
- ISO 13528 Standardına² uygun olarak, test materyalinde yer alan her bir pestisit için atanmış değer (X_{pt}), katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar üzerinden sağlam (robust) istatistiksel yöntemler ile belirlenen uzlaşma değeri (consensus value) olarak belirlendi. Kaba hatalar istatistiksel değerlendirmeye alınmamıştır.
- Yeterlilik standart sapması (σ_{pt}), AB yeterlilik testlerinden elde edilen ve GKGM talimatı³ ile tüm laboratuvarlar tarafından raporlamada kullanılan ortalama relatif standart sapma değeri olan 0,25 kullanılarak hesaplandı.
- Her bir katılımcı için z-skoru, atanmış değer (X_{pt}) ve yeterlilik standart sapması (σ_{pt}) kullanılarak hesaplandı. Eğer $|z| \leq 2$ ise, sonuç uygun olarak değerlendirildi.
- Yemde (Öğütülmüş Buğday) Pestisit Aranması Yeterlilik Testi sonuçları özeti **Tablo 1**’de verilmektedir.

Tablo 1. Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti

Analit	Atanmış değer (x_{pt}) (mg/kg)	z-skoru hesaplanan katılımcı sayısı	$ z \leq 2$ skor sayısı	% $ z \leq 2$
2,4-DDD	0.04377	30	28	93.3
2,4-DDT	0.03708	30	24	80.0
Dieldrin	0.08360	30	28	93.3
Endosulfan sulfate	0.05860	30	26	86.7
Heptachlor exo-epoxide	0.08541	30	27	90.0
HCH- beta	0.09043	30	28	93.3

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’ne gizli olarak bildirilmektedir.

3. TEST MATERYALİ

3.1. HAZIRLAMA

PES024 Çevrimine ait Yeterlilik Test Materyalinin (YTM) hazırlanması amacıyla yaklaşık 8.5 kg buğday temin edildi. Yığın materyal hedef listede yer alan pestisit kalıntıları bakımından analiz edildi. Endosulfane alpha, Endosulfane beta, Endosulfane sulfate, HCH alpha, HCH beta ve HCH-gamma için 0,005 mg/kg; diğerleri için 0,010 mg/kg raporlama limitine göre hedef listede yer alan herhangi bir pestisit kalıntısı olmadığı tespit edildi.

Blank Hazırlık: Yığın materyalin yaklaşık 3.2 kg'ı blank için ayrılıp blender ile öğütüldü. Öğütülen materyal elekten geçirildikten sonra alüminyum kilitli poşetlere her biri en az 100 g olacak şekilde tartılıp paketlenildi.

Yeterlilik Test Materyali Hazırlık: Yığın buğday materyalinin kalan 5.3 kg'ına, 6 farklı pestisiti (2,4-DDD; 2,4-DDT; Dieldrin; Endosulfan sulfate; Heptachlor exo-epoxide; HCH-beta) içeren çözelti, spreyleme yöntemi ile sürekli karıştırılarak ilave edildi. Blender ile öğütülen yığın materyal elekten geçirildi. Daha sonra paletli karıştırıcı kullanılarak homojen hale gelene kadar karıştırıldı. En az 100 g olacak şekilde alüminyum kilitli poşetlere tartımı yapılan yeterlilik test materyali paketlenildi.

Hazırlanan blank ve test materyalleri katılımcılara gönderilecekleri güne kadar uygun şartlarda (-18°C) muhafaza edildi.

3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK

“Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliği”⁴ nde belirtildiği üzere %12 rutubet içeren yeme göre düzeltme yapılması gerektiğinden, homojenlik ve kararlılık numunelerinin kuru madde içeriği, Resmî Gazete Sayı: 29955⁵ e göre belirlendi ve bu numunelerin sonuçları %88 kuru madde (%12 nem) içeren yeme göre düzeltildi.

Yeterlilik test materyali ISO 13528 Standardı² esas alınarak homojenlik için test edildi. Yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün bilgisayar ortamında rastgele sayılar oluşturularak tüm yeterlilik test materyalleri içinden rastgele seçilen 12 numune, iki tekrarlı olarak analiz edildi. Analizler GC-MS/MS cihazı ile gerçekleştirildi. Homojenlik testi örnekleri tekrarlanabilirlik koşulları altında, tek seferde, cihazda tamamen rastgele bir sıra ile analiz edildi. YTM' nin yeterli homojenliğe sahip olduğu gösterildi.

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 geçirildi ve yapılan kontrollerde verilerin uygun olduğu görüldü. Görsel değerlendirmenin ardından homojenlik verileri aykırı değerler açısından Cochran testi ile değerlendirildi ve herhangi bir aykırı değer olmadığı tespit edildi. İstatistiksel değerlendirmede $s_s \leq 0,3\sigma_{pt}$ koşulunun sağlanması

homojenliğin yeterli olduğunu göstermektedir. σ_{pt} hesaplanmasında, AB yeterlilik testlerinden elde edilen ve GKGM talimatı³ ile tüm laboratuvarlar tarafından raporlamada kullanılan ortalama relatif standart sapma değeri olan 0,25 kullanıldı. σ_{pt} değeri, 0,25 relatif standart sapma değerinin atanmış değer ile çarpılması sonucu elde edildi. Homojenlik testinden elde edilen veriler atanmış değer hesaplanmasında kullanılmadı. Homojenlik testi verilerinin istatistiksel değerlendirmesi **Tablo 2a ve 2b**'de verilmektedir.

Tablo 2a. Homojenlik Testi Verileri ve İstatistiksel Değerlendirme (2,4-DDD; 2,4-DDT; Dieldrin)

	2,4-DDD (mg/kg)	2,4-DDT (mg/kg)	Dieldrin (mg/kg)
n	24	24	24
Ortalama	0.060315702	0.036020007	0.124963176
Std. Sapma	0.002286021	0.011205621	0.006745571
σ_{pt}	0.04377	0.03708	0.0836
Kritik değer (0,3σ_{pt})	0.013131	0.011124	0.02508
s_w (örnek-içi std. sapma)	0.002286021	0.011205621	0.006745571
s_x (örnek ort. std. sapması)	0.002119892	0.00912796	0.007162895
s_s (örnekler-arası std.sapma)	0.001371494	0.004531742	0.005343753
DEĞERLENDİRME			
ss ≤ 0,3 σ_{pt}	GEÇER	GEÇER	GEÇER

Tablo 2b. Homojenlik Testi Verileri ve İstatistiksel Değerlendirme (Endosulfan sulfate; Heptachlor exo-epoxide; HCH-beta)

	Endosulfan sulfate (mg/kg)	Heptachlor exo-epoxide (mg/kg)	HCH-beta (mg/kg)
n	24	24	24
Ortalama	0.045196096	0.114858096	0.065582546
Std. Sapma	0.008592513	0.006875034	0.003021456
σ_{pt}	0.0586	0.08541	0.09043
Kritik değer (0,3σ_{pt})	0.01758	0.025623	0.027129
s_w (örnek-içi std. sapma)	0.008592513	0.006875034	0.003021456
s_x (örnek ort. std. sapması)	0.006195783	0.00558507	0.003115166
s_s (örnekler-arası std.sapma)	0.001213295	0.002749539	0.002267082
DEĞERLENDİRME			
ss ≤ 0,3 σ_{pt}	GEÇER	GEÇER	GEÇER

Yeterlilik test materyalinin kararlılığı, ISO 13528 Standardı² esas alınarak, çevrim süresi boyunca test materyalinin maruz kalacağı koşullara göre test edildi. Yeterlilik çevrimi sırasında farklı zamanlarda, üçer örnek iki tekrarlı olacak şekilde analiz edilerek, elde edilen sonuçların ortalaması ($\bar{y}$)

ile YTM (Yeterlilik Test Materyali) gönderim günü yapılan üç örneğe ait iki tekrarlı analiz sonuçları ortalaması ($\bar{x}$) arasındaki farka bakılarak, $|y_1 - y_X| \leq 0,3\sigma_{pt} + 2\sqrt{u^2(y_1) + u^2(y_X)}$ koşuluna uygunluk değerlendirildi.

Kararlılık kontrolü için; YTM gönderim günü, YTM kargo iletim günü ve YT son sonuç bildirim tarihinde olmak üzere toplam üç farklı zamanda deneyler gerçekleştirildi. Bu deneylerden kargo iletim günü gerçekleştirilen deneyde analiz edilen örnekler, yeterlilik test materyallerinin kargoya verildiği gün oda sıcaklığına çıkartılarak kargonun teslim edilmesi için geçen en uzun süre boyunca oda sıcaklığında bekletilen örneklerdir. Bunun dışındaki örnekler -18 °C’de muhafaza edildi ve kararlılık testinin yapılacağı gün oda sıcaklığına getirilerek analiz edildi. Kararlılık testlerinde analiz edilen örnekler, tekrarlanabilirlik koşulları altında, tek seferde ve cihazlarda tamamen rastgele bir sıra ile analiz edildi.

ISO 13528 Standardı² uyarınca gerçekleştirilen kararlılık testlerine ait veriler ve istatistiksel değerlendirme **Tablo 3a ve 3b**’de verilmektedir. Kararlılık testi sonuçları, hazırlanan yeterlilik test materyalindeki 6 adet etken maddenin (2,4-DDD; 2,4-DDT; Dieldrin; Endosulfan sulfate; Heptachlor exo-epoxide; HCH-beta) çevrim süresi sonuna kadar yeterince kararlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3a. Kararlılık Testi Verileri ve Değerlendirme (2,4-DDD; 2,4-DDT; Dieldrin)

PARAMETRE	2,4-DDD			2,4-DDT			Dieldrin		
	t1 (kontrol)	t2	t3	t1 (kontrol)	t2	t3	t1 (kontrol)	t2	t3
Sıcaklık (~ °C)	-	20	-18	-	20	-18	-	20	-18
Süre (gün)	-	3	21	-	3	21	-	3	21
n	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Ortalama	0.05483772	0.04289296	0.0571019	0.039285	0.03359287	0.04239794	0.11923508	0.0930945	0.12668334
Std.Sapma	0.00471713	0.00142996	0.00703253	0.00625573	0.0051348	0.0054177	0.00501171	0.00434449	0.01132681
y1 - yX	-	0.01194476	0.00226418	-	0.00569212	0.00311295	-	0.02614058	0.00744826
Farkın belirsizliği $2\sqrt{u^2(y1) + u^2(yX)}$	-	0.0040246	0.00691413	-	0.00660809	0.00675701	-	0.00541553	0.01011316
Genişletilmiş Kabul Ölçütü	-	0.0171556	0.02004513	-	0.01773209	0.01788101	-	0.03049553	0.03519316
y1 - yX $\leq 0,3\sigma_{pt} + 2\sqrt{u^2(y1) + u^2(yX)}$?	-	GEÇER	GEÇER	-	GEÇER	GEÇER	-	GEÇER	GEÇER

Tablo 3b. Kararlılık Testi Verileri ve Değerlendirme (Endosulfan sulfate; Heptachlor exo-epoxide; HCH-beta)

PARAMETRE	Endosulfan sulfate			Heptachlor exo-epoxide			HCH-beta		
	t1 (kontrol)	t2	t3	t1 (kontrol)	t2	t3	t1 (kontrol)	t2	t3
Sıcaklık (~ °C)	-	20	-18	-	20	-18	-	20	-18
Süre (gün)	-	3	21	-	3	21	-	3	21
n	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Ortalama	0.0360217	0.03347376	0.04857977	0.10793609	0.08324881	0.11118696	0.05719199	0.04531749	0.06324081
Std.Sapma	0.0064951	0.0018407	0.0050898	0.00509797	0.00229384	0.01434828	0.0041516	0.00167157	0.00773655
y1 - yX	-	0.00254795	0.01255807	-	0.02468728	0.00325087	-	0.0118745	0.00604882
Farkın belirsizliği $2\sqrt{u^2(y1) + u^2(yX)}$	-	0.00551208	0.00673758	-	0.00456443	0.01243282	-	0.00365422	0.00716891
Genişletilmiş Kabul Ölçütü	-	0.02309208	0.02431758	-	0.03018743	0.03805582	-	0.03078322	0.03429791
y1 - yX $\leq 0,3\sigma_{pt} + 2\sqrt{u^2(y1) + u^2(yX)}$?	-	GEÇER	GEÇER	-	GEÇER	GEÇER	-	GEÇER	GEÇER

3.3. DAĞITIM

Yeterlilik test materyali ve blank materyal, 07/01/2025 tarihinde katılımcı laboratuvarlara kargo yolu ile eş zamanlı gönderildi. Katılımcı laboratuvar kodları, yeterlilik test materyali ile birlikte gönderilen “**KATILIMCI BİLGİLENDİRME FORMU**” aracılığı ile katılımcılara iletildi. Katılımcılardan “**KATILIMCI BİLGİLENDİRME FORMU**” nun sonunda yer alan ve 23 adet pestisit içeren hedef liste içerisinde test materyalinde yer alan pestisitleri bulmaları ve miktarsal olarak sonuç bildirmeleri istendi.

4. SONUÇLAR

Katılımcıların yeterlilik test materyali ve blank materyal kargoları gönderildikten sonra iletilen bilgilendirme e-posta ekinde yer alan “**PES024-Yeterlilik Testi Analiz Sonuç Bildirim Formu**” nu, elektronik ortamda doldurduktan sonra başvuru formlarında belirttikleri kurum veya yetkili kişi e-posta adreslerini kullanarak ugrl.pestisit.yt@gmail.com ve burcu.bayram@tarimorman.gov.tr adreslerinin her ikisine de göndermeleri istendi.

Ayrıca katılımcılardan aşağıda belirtilen uyarılara dikkat etmeleri istendi:

- Test materyali, verilen hedef listedeki herhangi bir/birden fazla pestisiti içerebilir. Tek analit için düzenlenen çevrimlerde aranılan analit yeterlilik materyalinde mutlaka yer almaktadır.
- Sonuçlar "**mg/kg**" cinsinden, **kuru madde düzeltmesi** yapılarak, virgülden sonra üç haneli olacak şekilde ve geri kazanım düzeltmesi yapılmadan verilmelidir. Analiz edilen ancak test materyalinde tespit edilemeyen pestisitler için bu bölüme "**Tespit Edilemedi**" ifadesi yazılmalıdır. Bu bölümü boş bırakırsanız "**Analiz Edilmedi**" olarak değerlendirilecektir.
- Kullandığınız cihaz ve teknik, listede yoksa "Diğer"i seçerek, "Tablo 2. Ekleme İstedikleriniz" kısmına yazınız.
- Ekleme istediğiniz yorum, görüş vb. bilgileri "Tablo 2. Ekleme İstedikleriniz" kısmına yazınız.

Yeterlilik testine katılım başvurusu yapan 30 laboratuvarın 30 tanesi (% 100) analiz sonucu bildirdi.

Katılımcı laboratuvar, test materyalinde var olan bir pestisiti analiz etmiş ancak tespit edememiş ise, bildirdiği ölçüm limiti (LOQ) -2,0 z-skoruna karşılık gelen değerden düşük olduğu takdirde; o laboratuvara ait sonuç, laboratuvar tarafından bildirilen ölçüm limiti (LOQ) olarak değerlendirilmekte ve buna göre z-skoru hesaplanmaktadır.

Katılımcı laboratuvar, test materyalinde var olan bir pestisiti analiz etmiş ancak tespit edememiş ise, bildirdiği ölçüm limiti (LOQ) -2,0 z-skoruna karşılık gelen değerden yüksek olduğu takdirde; o laboratuvara ait sonuç < LOQ olarak değerlendirilmekte ve z-skoru hesaplanmamaktadır.

Katılımcı laboratuvar, test materyalinde var olan bir pestisiti analiz etmiş ancak tespit edememiş ve ölçüm limiti (LOQ) değerini de bildirmemiş ise, bu durumda sonucun < LOQ olup olmadığına dair değerlendirme yapılamayacağından, o laboratuvara ait sonuç sıfır olarak değerlendirilmekte ve buna göre z-skoru hesaplanmaktadır.

5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ

5.1. ATANMIŞ DEĞER

Test materyalinde yer alan her bir pestisit için sağlam ortalama ve sağlam standart sapma UGRL-Stat istatistik programı kullanılarak ISO 13528 standardındaki Q/Hampel yöntemiyle belirlendi. Sağlam ortalama, atanmış değer (x_{pt}) olarak alındı ve standart belirsizliği $u(x_{pt})$ sağlam standart sapma ile hesaplandı.^{2,6} Atanmış değer in standart belirsizliği aşağıda belirtilen formüle göre hesaplandı.

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

s*: Sağlam (robust) standart sapma

p: Katılımcılardan gelen geçerli sonuç sayısı

5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI

Yeterlilik standart sapması (σ_{pt}) hesaplanmasında, AB yeterlilik testlerinden elde edilen ve GKGM talimatı³ ile tüm laboratuvarlar tarafından raporlamada kullanılan ortalama relatif standart sapma değeri olan 0,25 kullanıldı. Tüm pestisitler için σ_{pt} aşağıda belirtilen formülle hesaplandı:

$$\sigma_{pt} = 0,25 \cdot x_{pt}$$

x_{pt} : Atanmış değer

5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME

Her bir katılımcının performansı ISO 13528 Standardı² ile uyumlu olarak z-skoru cinsinden ifade edildi.

$$Z = \frac{X_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

X_i : Katılımcı sonucu

x_{pt} : Atanmış değer

σ_{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.⁶

$|z| \leq 2$ Uygun

$|z| > 2$ Uygun Değil

5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI

Her bir analit için $|z| \leq 2$ aralığında yer alan skorların sayısı ve yüzdesi **Tablo 4**’te, özet istatistik değerlendirmesi **Tablo 5**’te, atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları **Tablo 6**’da verilmektedir. Katılımcıların “**PES024- Yeterlilik Testi Analiz Sonuç Bildirim Formu**” aracılığı ile bildirdikleri sonuçlar ve bu sonuçlar üzerinden hesaplanan z-skorumları **Tablo 7a ve 7b**’de özetlenmekte ve **Şekil 1-3** arasında histogram ile gösterilmektedir. Katılımcı laboratuvarlar tarafından bildirilen yorumlar **Tablo 8**’de verilmektedir.

Tablo 4. $|z| \leq 2$ Aralığında Yer Alan z-Skoru Sayısı ve Yüzdesi

Analit	z-skoru hesaplanan katılımcı sayısı	$ z \leq 2$ skor sayısı	% $ z \leq 2$
2,4-DDD	30	28	93.3
2,4-DDT	30	24	80.0
Dieldrin	30	28	93.3
Endosulfan sulfate	30	26	86.7
Heptachlor exo-epoxide	30	27	90.0
HCH-beta	30	28	93.3

Tablo 5. Analitler İçin Özet İstatistik Değerlendirmesi

	2,4-DDD	2,4-DDT	Dieldrin	Endosulfan sulfate	Heptachlor exo-epoxide	HCH-beta
z-skoru hesaplanan katılımcı sayısı	30	30	30	30	30	30
Sonuç aralığı (mg/kg)	0.024-0.059	0.015-0.049	0.046-0.111	0.041-0.079	0.043-0.128	0.051-0.127
Sonuçların ortancası (mg/kg)	0.043	0.0375	0.0825	0.0595	0.083	0.091
Sonuçların ortalaması (mg/kg)	0.0433	0.036	0.0827	0.0586	0.0857	0.0895
Atanmış değer(mg/kg)	0.04377	0.03708	0.08360	0.05860	0.08541	0.09043
Sağlam standart sapma (mg/kg)	0.00645	0.00589	0.01554	0.01026	0.01172	0.01415
 z ≤ 2 sonuç sayısı	28	24	28	26	27	28
 z > 2 sonuç sayısı	2	6	2	4	3	2

Tablo 6. Analitler İçin Atanmış Değerler ve Yeterlilik Standart Sapmaları

Analit	Veri sayısı (n)	Atanmış değer (x_{pt}) (mg/kg)	Belirsizlik ($u(x_{pt})$)	Yeterlilik standart sapması (σ_{pt}) (mg/kg)
2,4-DDD	28	0.04377	0.0015	0.0109
2,4-DDT	26	0.03708	0.0014	0.0093
Dieldrin	28	0.08360	0.0037	0.0209
Endosulfan sulfate	26	0.05860	0.0025	0.0146
Heptachlor exo-epoxide	27	0.08541	0.0028	0.0214
HCH-beta	28	0.09043	0.0033	0.0226

Tablo 7a. Katılımcı Sonuçları ve z-Skorları (2,4-DDD; 2,4-DDT; Dieldrin)

Lab Kodu	Rutubet (%)	2,4-DDD				2,4-DDT				Dieldrin			
		Atanmış Değer	0,04377 mg/kg			Atanmış Değer	0,03708 mg/kg			Atanmış Değer	0,08360 mg/kg		
		Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*	Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*	Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*
1	11.34	0.0442	-	0.01	0.0	Tespit Edilemedi	-	0.01	-2.9	0.0758	-	0.01	-0.4
2	10.8	0.055	85	0.005	1.0	0.034	102	0.005	-0.3	0.077	92	0.005	-0.3
3	11.3	0.024	98	0.01	-1.8	Tespit Edilemedi	-	0.01	-2.9	0.055	92	0.01	-1.4
4	10.7	0.039	88	0.004	-0.4	0.039	115	0.004	0.2	0.079	111	0.005	-0.2
5	8.25	0.051	94	0.01	0.7	0.037	84	0.01	0.0	0.094	72	0.01	0.5
6	10.6	0.045	-	0.01	0.1	0.04	-	0.01	0.3	0.098	-	0.01	0.7
7	10.9	0.04	94	0.008	-0.3	0.042	97	0.008	0.5	0.071	103	0.01	-0.6
8	10.8	0.059	70-120	0.01	1.4	0.049	70-120	0.01	1.3	0.111	70-120	0.01	1.3
9	11.34	Tespit Edilemedi	100	0.01	-3.1	0.038	108	0.01	0.1	0.107	103	0.01	1.1
10	11.57	0.043	-	0.01	-0.1	0.042	-	0.01	0.5	0.078	-	0.01	-0.3
11	11.25	0.046	102	0.0091	0.2	0.038	105	0.0091	0.1	0.046	97	0.0091	-1.8
12	11	0.042	88	0.01	-0.2	0.046	91	0.01	1.0	0.083	78	0.01	0.0
13	11	0.048	-	10	0.4	0.04	-	10	0.3	0.079	-	10	-0.2
14	11.2	0.029	-	0.01	-1.4	0.017	-	0.01	-2.2	0.05	-	0.01	-1.6
15	11.25	0.037	99	0.01	-0.6	0.032	95	0.01	-0.5	0.085	98	0.01	0.1
16	10.83	0.043	-	0.005	-0.1	0.032	-	0.005	-0.5	0.081	-	0.005	-0.1
17	10.9	0.043	50	0.01	-0.1	0.032	50	0.01	-0.5	0.088	50	0.01	0.2
18	11.23	0.043	-	0.01	-0.1	0.032	-	0.01	-0.5	0.094	-	0.01	0.5
19	10.19	0.03	-	0.01	-1.3	0.035	-	0.01	-0.2	0.065	-	0.01	-0.9
20	11.28	0.048	117	0.003	0.4	0.038	87	0.006	0.1	0.097	109	0.005	0.6
21	-	0.049	-	0.01	0.5	0.015	-	0.01	-2.4	Tespit Edilemedi	-	0.01	-3.5
22	11.2	0.045	-	0.005	0.1	0.041	-	0.005	0.4	0.081	-	0.005	-0.1

Lab Kodu	Rutubet (%)	2,4-DDD				2,4-DDT				Dieldrin			
		Atanmış Değer	0,04377 mg/kg			Atanmış Değer	0,03708 mg/kg			Atanmış Değer	0,08360 mg/kg		
		Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*	Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*	Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*
23	11.28	0.043	-	0.005	-0.1	0.036	-	0.005	-0.1	0.082	-	0.01	-0.1
24	10.64	0.046	73	0.01	0.2	0.036	83	0.01	-0.1	0.084	76	0.005	0.0
25	10.74	0.038	99	0.01	-0.5	0.041	87	0.01	0.4	0.093	84	0.01	0.4
26	11.57	0.042	88	0.01	-0.2	0.033	81	0.01	-0.4	0.087	90	0.01	0.2
27	10.5	0.041	93	0.01	-0.3	0.03	98	0.01	-0.8	0.106	94	0.01	1.1
28	10.85	0.048	85	0.01	0.4	Tespit Edilemedi	-	0.01	-2.9	0.071	85	0.01	-0.6
29	12	0.0524	116	0.01	0.8	0.041	87	0.01	0.4	0.097	111	0.01	0.6
30	10.02	40.66	100	0.01	3726.3	28.86	100	0.01	3099.2	79.45	100	0.006	3797.4

* |z| > 2 aralığında yer alan z-skorumları pembe ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir.

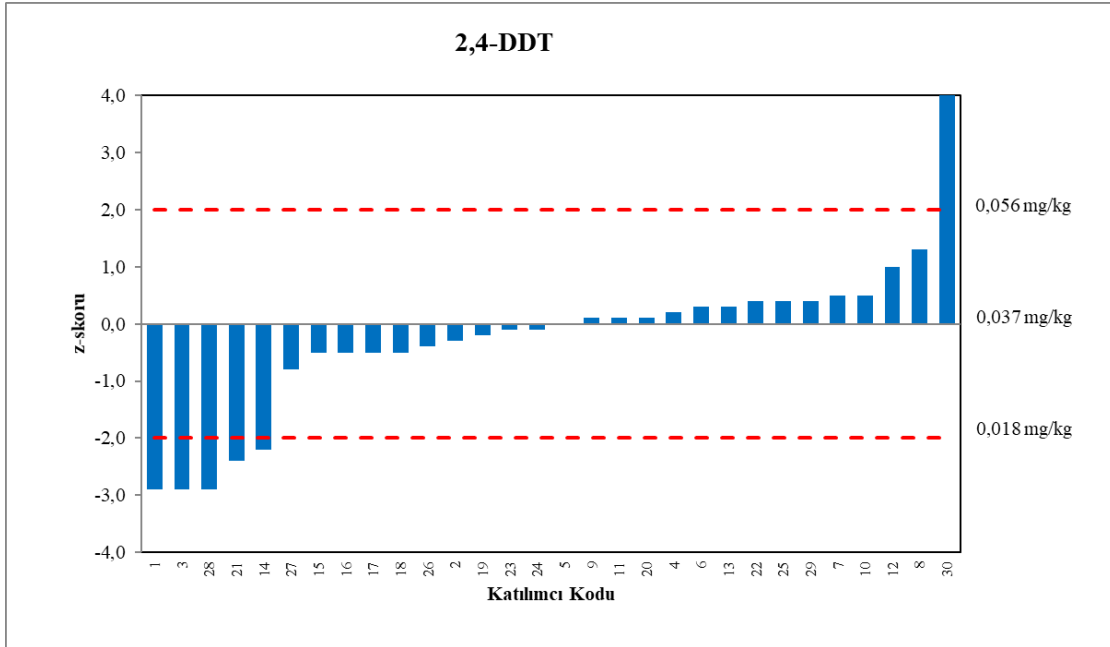
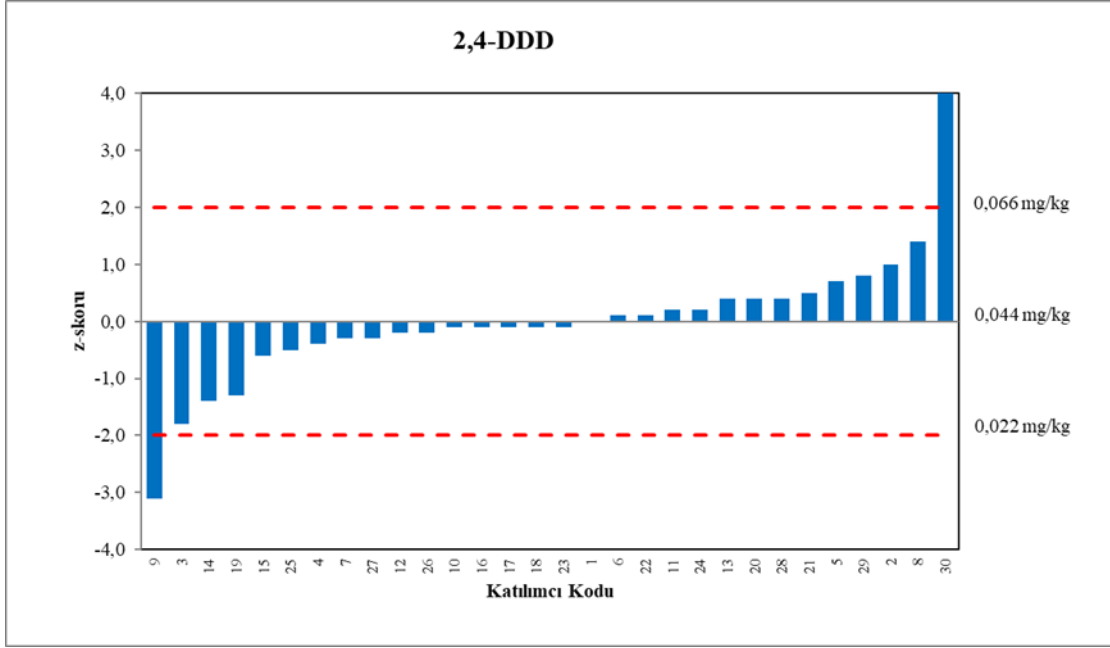
Tablo 7b. Katılımcı Sonuçları ve z-Skorları (Endosulfan sulfate; Heptachlor exo-epoxide; HCH-beta)

Lab Kodu	Rutubet (%)	Endosulfan sulfate				Heptachlor exo-epoxide				HCH-beta			
		Atanmış Değer	0,05860 mg/kg			Atanmış Değer	0,08541 mg/kg			Atanmış Değer	0,09043 mg/kg		
		Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*	Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*	Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*
1	11.34	Tespit Edilemedi	-	0.01	-3.3	0.0818	-	0.01	-0.2	0.107	-	0.01	0.7
2	10.8	0.06	100	0.005	0.1	0.095	100	0.005	0.4	0.093	77	0.005	0.1
3	11.3	Tespit Edilemedi	-	0.01	-3.3	Tespit Edilemedi	-	0.01	-3.5	0.052	99	0.01	-1.7
4	10.7	0.059	109	0.008	0.0	0.082	93	0.002	-0.2	0.079	113	0.004	-0.5
5	8.25	0.048	92	0.01	-0.7	0.08	98	0.01	-0.3	0.102	98	0.01	0.5
6	10.6	0.068	-	0.01	0.6	0.102	-	0.01	0.8	0.103	-	0.01	0.6
7	10.9	0.061	82	0.02	0.2	0.086	88	0.002	0.0	0.085	100	0.004	-0.2

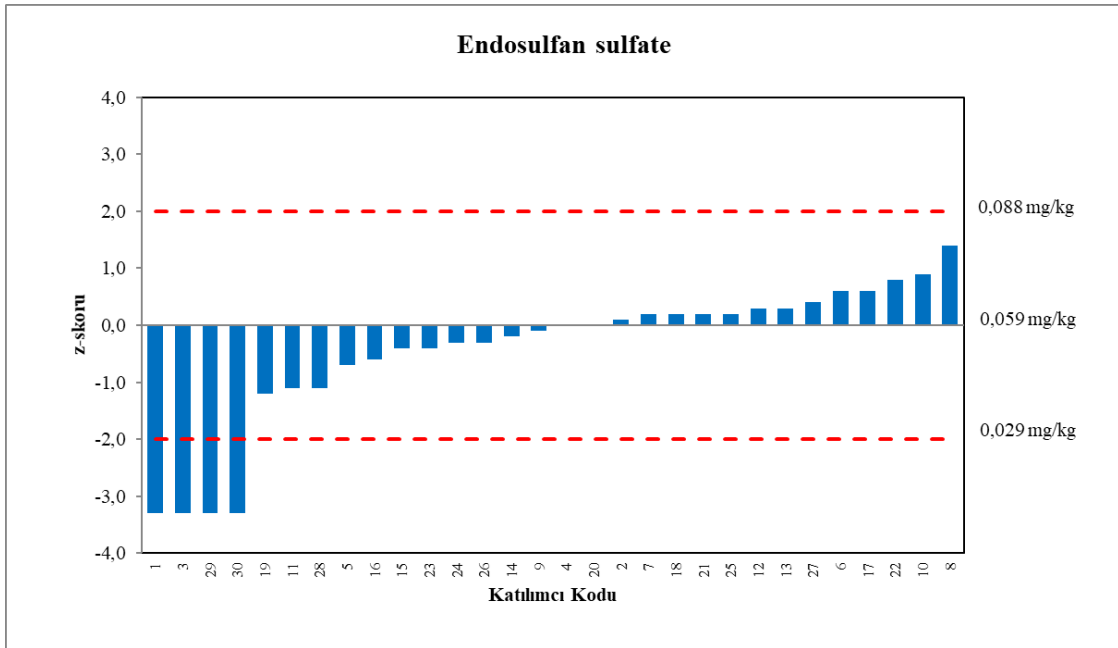
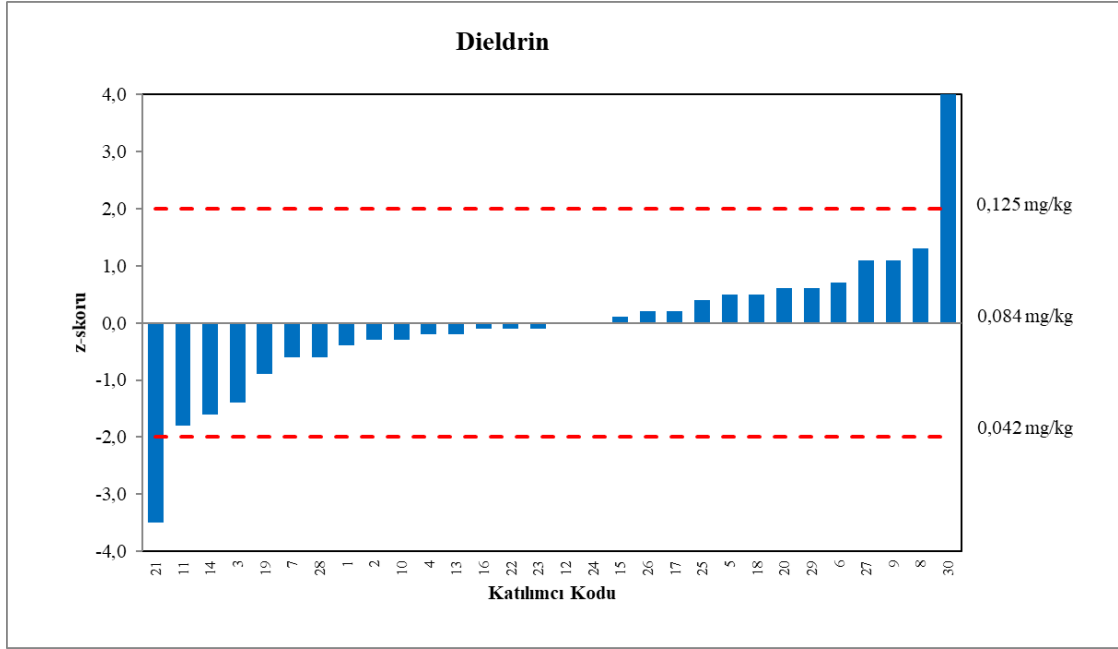
UGRL YT Raporu-PES024

Lab Kodu	Rutubet (%)	Endosulfan sulfate				Heptachlor exo-epoxide				HCH-beta			
		Atanmış Değer	0,05860 mg/kg			Atanmış Değer	0,08541 mg/kg			Atanmış Değer	0,09043 mg/kg		
		Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*	Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*	Sonuç (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	LOQ (mg/kg)	z-skoru*
8	10.8	0.079	70-120	0.01	1.4	0.093	70-120	0.01	0.4	0.116	70-120	0.005	1.1
9	11.34	0.057	104	0.005	-0.1	0.128	99	0.01	2.0	0.127	104	0.005	1.6
10	11.57	0.072	-	0.01	0.9	0.097	-	0.01	0.5	0.1	-	0.01	0.4
11	11.25	0.042	110	0.0045	-1.1	0.084	112	0.0091	-0.1	0.078	106	0.0091	-0.6
12	11	0.063	85	0.01	0.3	0.083	88	0.01	-0.1	0.091	84	0.01	0.0
13	11	0.063	-	5	0.3	0.08	-	5	-0.3	100	-	5	4420.8
14	11.2	0.056	-	0.01	-0.2	0.043	-	0.01	-2.0	0.06	-	0.01	-1.3
15	11.25	0.053	95	0.01	-0.4	0.083	99	0.01	-0.1	0.091	90	0.01	0.0
16	10.83	0.05	-	0.0015	-0.6	0.079	-	0.003	-0.3	0.085	-	0.005	-0.2
17	10.9	0.068	50	0.01	0.6	0.088	50	0.01	0.1	0.093	50	0.01	0.1
18	11.23	0.062	-	0.01	0.2	0.077	-	0.01	-0.4	0.085	-	0.01	-0.2
19	10.19	0.041	-	0.002	-1.2	0.07	-	0.01	-0.7	0.075	-	0.002	-0.7
20	11.28	0.059	98	0.008	0.0	0.122	110	0.002	1.7	0.088	103	0.003	-0.1
21	-	0.062	-	0.01	0.2	0.052	-	0.01	-1.6	0.051	-	0.01	-1.7
22	11.2	0.071	-	0.001	0.8	0.105	-	0.0025	0.9	0.1	-	0.001	0.4
23	11.28	0.053	-	0.002	-0.4	0.077	-	0.007	-0.4	0.096	-	0.005	0.2
24	10.64	0.054	107	0.005	-0.3	0.091	75	0.005	0.3	0.091	78	0.005	0.0
25	10.74	0.062	118	0.01	0.2	0.098	113	0.01	0.6	0.099	94	0.01	0.4
26	11.57	0.054	76	0.01	-0.3	0.077	87	0.01	-0.4	0.089	89	0.01	-0.1
27	10.5	0.065	98	0.002	0.4	Tespit Edilemedi	-	0.01	-3.5	0.093	98	0.005	0.1
28	10.85	0.042	80	0.01	-1.1	0.079	90	0.01	-0.3	0.082	80	0.01	-0.4
29	12	Tespit Edilemedi	-	0.01	-3.3	0.08	113	0.01	-0.3	0.096	114	0.01	0.2
30	10.02	Tespit Edilemedi	-	0.01	-3.3	52.93	100	0.003	2469.4	69.14	100	0.003	3055.3

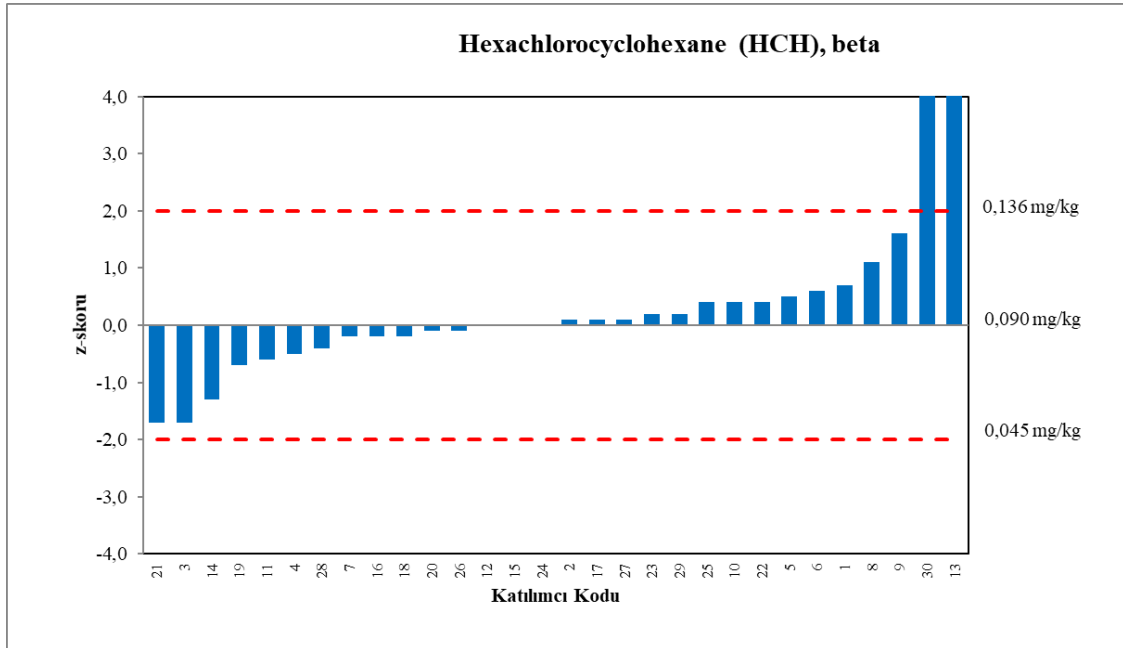
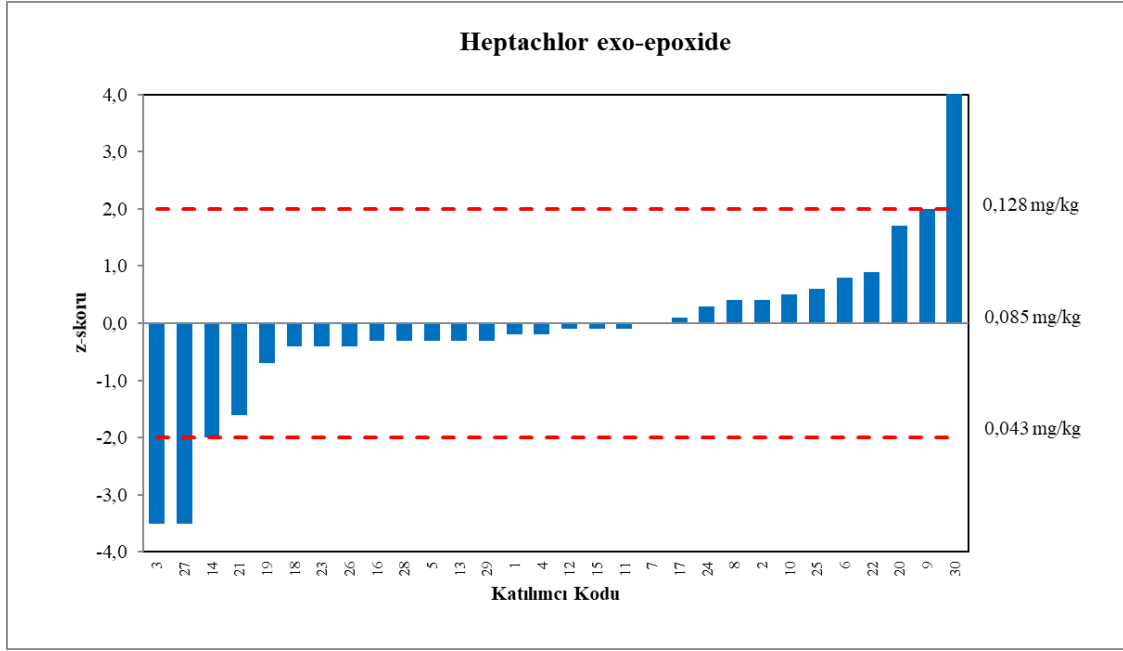
* $|z| > 2$ aralığında yer alan z-skorumları pembe ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir.



Şekil 1. z-Skorları Histogramı (2,4-DDD; 2,4-DDT)



Şekil 2. z-Skorları Histogramı (Dieldrin; Endosulfan sulfat)



Şekil 3. z-Skorları Histogramı (Heptachlor Exo-epoxide; HCH-beta)

Tablo 8. Katılımcı Yorumları

Lab Kodu	Yorum*
30	Yem kapsamı faaliyet kapsamımızda bulunmamaktadır, bu hususta değerlendirilmesini arz ederiz.

*Yorumlar, katılımcıların bildirdiği şekli ile verilmektedir.

6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

“PES024-Yeterlilik Testi Analiz Sonuç Bildirim Formu” ile birlikte gönderilen metot bilgileri katılımcıların beyanları doğrultusunda **Tablo 9**’da sunulmaktadır.

Tablo 9. Katılımcı Metot Bilgileri

Kullanılan Metodun Kaynağı	Lab Kodu
AOAC 2007.01	01 03 06 07 08 09 10 11 12 14 17 19 20 22 23 24 25 26 27 28 30
AOAC 2007.01 (Modifiye)	04 15 18
TS EN 15662	02 05 16 21 29
Diğer	13
Kullanılan Metot Akredite mi?	Lab Kodu
Evet	01 02 03 04 05 06 08 09 10 11 13 14 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27
Hayır	07 12 15 28 29 30

7. GÖZLEMLER

PES024 Yemde (Öğütülmüş) Buğdayda Pestisit Aranması Yeterlilik Testine katılan 30 katılımcının, 30 tanesi sonuç bildirdi. Bildirilen sonuçlardan hesaplanan **z-skorları % 89.4 oranında başarılı oldu ($|z| \leq 2$)**.

PES024 Yemde (Öğütülmüş Buğdayda) Pestisit Aranması Yeterlilik Testine katılan 30 katılımcıdan yanlış negatif sonuç veren katılımcılar **Tablo 10**’da yer almaktadır.

Tablo 10. Yanlış Negatif Sonuç Veren Katılımcılar

Analit	Lab Kodu
2,4-DDD	09
2,4-DDT	01 03 28
Dieldrin	21
Endosulfan sulfate	01 03 29 30
Heptachlor exo-epoxide	03 27

PES024 Yemde (Öğütülmüş Buğdayda) Pestisit Aranması Yeterlilik Testine katılan 30 katılımcıdan yanlış pozitif sonuç veren katılımcılar **Tablo 11**'de yer almaktadır.

Tablo 11. Yanlış Pozitif Sonuç Veren Katılımcılar

Analit	Lab Kodu
4,4-DDD	03 27
Heptachlor endo-epoxide	03 21 27
Oxychlordane	27

8. REFERANSLAR

- 1 TS EN ISO/IEC 17043 Uygunluk Değerlendirmesi - Yeterlilik Testi Sağlayıcılarının Yetkinliği İçin Genel Gereklilikler
- 2 ISO 13528 Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons
- 3 GKGM'nin kamu laboratuvarları için 21/08/2015 tarih 28226 sayılı; özel laboratuvarlar için 21/08/2015 tarih 28231 sayılı yazısı
- 4 Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğ (Tebliğ No: 2014/11)
- 5 Yemlerin Resmi Kontrolü için Numune Alma ve Analiz Metotlarına Dair Yönetmeliğe (Resmî Gazete Sayı :29955 / 21.01.2017)
- 6 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