

T.C.
TARIM VE ORMAN BAKANLIĞI
Tekirdağ Gıda Kontrol Laboratuvar M¼d¼rl¼Đ¼



LABORATUVARLAR ARASI KARŞILAŞTIRMA
TESTİ
SONUÇ RAPORU

Peynirde Sitrik Asit, Fosfor, Kuru Madde, Azot, Kuru Maddede Sitrik Asit, Fosfor/Azot Oranı
LAK-2501
Nisan-Mayıs 2025

GENEL BİLGİLER

LAK Çevrim Kodu ve Adı: LAK-2501 / Peynirde Sitrik Asit, Fosfor, Kuru Madde, Azot, Kuru Maddede Sitrik Asit, Fosfor/Azot Oranı

Test Materyali Gönderim Tarihi: 06/05/2025

Katılımcı Analiz Sonucu Son Bildirim Tarihi: 16/05/2025

Rapor Yayın Tarihi: 30/05/2025

Raporu Hazırlayan: Tuğrul YILMAZ
Katkı ve Mineral Birim Sorumlusu
Gıda Mühendisi

LAK Çevrim Koordinatörü: Mehmet ÖZKAN
Müdür Yardımcısı
Gıda Yüksek Mühendisi

Raporu Onaylayan: Dr.İbrahim Halil BAKIR
MÜDÜR

LAK Düzenleyici: Tekirdağ Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü
Çınarlı Mahallesi Hükümet Caddesi No:212
Süleymanpaşa/TEKİRDAĞ
Tel : (0282) 261 95 77 - (0282) 261 14 85
Faks : (0282) 263 35 24
e-posta : tekirdag.gidalab@tarimorman.gov.tr
Web : <https://gidalab.tarimorman.gov.tr/tekirdag>

İÇİNDEKİLER

GENEL BİLGİLER	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iii
1. GİRİŞ	1
2. GİZLİLİK	1
3. TEST MATERYALİ	1
3.1.HAZIRLAMA	1
3.2.HOMOJENLİK VE KARARLILIK	2
3.3.DAĞITIM	5
4. SONUÇLAR	5
5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRİLMESİ	5
5.1.ATANMIŞ DEĞER	5
5.2.LAK STANDART SAPMASI	5
5.3.PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ	6
5.4.KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI	6
6. GÖZLEMLER VE DEĞERLENDİRMELER	10
7. REFERANSLAR	11
 TABLOLAR	
Tablo 1. Parametre/Sonuç Bildiren Katılımcı Sayısı	iii
Tablo 2. LAK Testi Sonuçları Özeti	iii
Tablo 3. Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme	2
Tablo 4. Kararlılık değerlendirmesine ait özet bilgi tablosu	3
Tablo 5. Özet Değerlendirme	6
Tablo 6. Katılımcı sonuçları ve z-skorları	7
 ŞEKİLLER	
Şekil 1. Sitrik Asit için z-Skorları Histogramı	8
Şekil 2. Kuru Madde için z-Skorları Histogramı	8
Şekil 3. Kuru Madde Sitrik Asit için z-Skorları Histogramı	8
Şekil 4. Fosfor için z-Skorları Histogramı	9
Şekil 5. Azot için z-Skorları Histogramı	9
Şekil 6. Fosfor/Azot Oranı için z-Skorları Histogramı	9

ÖZET

LAK için başvuruda bulunan 13 katılımcıya, 06/05/2025 tarihinde ‘KATILIMCI BİLGİLENDİRME FORMU’ ile birlikte 250 g LAK test materyali (peynir) gönderilmiştir. Katılımcılardan test materyalinde yer alan sitrik asit (mg/kg), fosfor (mg/kg), kuru madde (%), azot(%), kuru maddede sitrik asit(%) ve fosfor/azot oranı için sonuç bildirmeleri istenmiştir.

Sonuç bildirilen parametreler Tablo 1. de verilmektedir.

Tablo 1. Parametre/Sonuç Bildiren Katılımcı Sayısı

Parametre	Sonuç Bildiren Katılımcı Sayısı
Sitrik Asit	13
Fosfor	9
Kuru Madde	12
Azot	10
Kuru Maddede Sitrik Asit	12
Fosfor/Azot Oranı	9

Kantitatif olarak sonuç bildirilen parametreler için atanmış değer (X_{pt}) olarak, Tekirdağ GKLM tarafından gerçekleştirilen homojenlik testi ortalaması kullanılmıştır. LAK standart sapması (σ_{pt}), uygun Horwitz eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Her bir katılımcı için z-skoru; atanmış değer (X_{pt}) ve LAK standart sapması (σ_{pt}) kullanılarak hesaplanmıştır. Eğer $|z| \leq 2$ ise, sonuç uygun olarak değerlendirilmiştir. LAK testi sonuçlarının özeti Tablo 2. de verilmektedir.

Tablo 2. LAK Testi Sonuçları Özeti

Parametre	Atanmış Değer	$ z \leq 2$ Skor Sayısı	Toplam Skor Sayısı	% $ z \leq 2$
Sitrik Asit	4227,90	10	13	77
Fosfor	5106,27	7	9	78
Kuru Madde	53,59	12	12	100
Azot	3,61	10	10	100
Kuru Maddede Sitrik Asit	0,789	9	12	75
Fosfor/Azot Oranı	0,1416	6	9	67

1. GİRİŞ

Bu laboratuvarlar arası karşılaştırma testi (LAK) Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğümüzün 21/04/2025 tarih ve E-62617062-560-18952879 sayılı yazısı gereğince düzenlemiştir.

Taze Kaşar peynirinde eritme tuzlarının tespiti için Bakanlığımızca belirlenmiş olan karar limitlerinin tamamını temsil edecek analizler LAK testi kapsamında değerlendirilmiştir.

2. GİZLİLİK

Gizlilik ilkesi doğrultusunda katılımcılar ve sonuçları ile ilgili bilgiler hiçbir koşul altında üçüncü taraflarla paylaşılmamaktadır.

Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından LAK 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 T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Tekirdağ Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'ne aittir.

3. TEST MATERYALİ

3.1. HAZIRLAMA

LAK test materyalinin hazırlanmasında 18,5 kg peynir kullanılmıştır. Temin edilen peynir “Doğal Kontamine Materyal” olarak kullanılmıştır. Hazırlanan test materyali, vakumlu ambalaj poşetine en az 250’şer g olacak şekilde aktarılmıştır. Numuneler katılımcılara gönderilecekleri güne kadar +4 °C sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK

LAK test materyali ISO 13528:2015 Standardı esas alınarak homojenlik için test edilmiştir. LAK test materyalinden rastgele seçilen 12 numune, iki tekrarlı olarak analiz edilmiştir. Sitrik asit analizleri HPLC-DAD, fosfor analizleri ICP-MS cihazları ile gerçekleştirilmiş ve homojenlik testi örnekleri tekrarlanabilirlik koşulları altında analiz edilmiştir.

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 değerin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Homojenlik verileri ve istatiksel değerlendirme Tablo 3’de verilmektedir.

Tablo 3. Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme

Homojenlik Testi Özeti	Sitrik Asit mg/kg	Fosfor mg/kg	Kuru Madde %	Azot %	Kuru Maddede Sitrik Asit %	Fosfor/Azot Oranı
n	11	12	11	12	11	12
Ortalama	4227,90	5106,27	53,59	3,61	0,789	0,1416
σ_{pt} (Horwitz, $\sigma_{pt}=0,02c^{0,8495/mr}$)	192,50	225,98	1,18	0,12	0,0327	0,0076
$0,3 \times \sigma_{pt}$ (Kritik Değer)	57,75	67,79	0,35	0,04	0,0098	0,0023
s_x (örnek ort. std. sapması)	32,05	56,92	0,17	0,01	0,0064	0,0020
s_w (örnek-içi std. sapma)	50,96	77,76	0,09	0,01	0,0099	0,0024
s_s (örnekler-arası std.sapma)	0	14,72	0,15	0,01	0	0,0010
$s_s \leq 0,3\sigma_{pt}$	GEÇER	GEÇER	GEÇER	GEÇER	GEÇER	GEÇER

LAK test materyalinin kararlılığı, ISO 13528 Standardı esas alınarak, çevrim süresi boyunca test materyalinin maruz kalacağı koşullara göre test edilmiştir. Kararlılık kontrolünde; LAK test materyalinin hazırlandığı gün gerçekleştirilen homojenlik testi sonuçları referans

kontrol değeri (t1 (kontrol) olarak alınmıştır. 6 adet test materyali kargo şartlarını temsil etmesi için katılımcılara gönderilen koşullarda (buz aküsü ve kuru buz ile köpük kutu içerisinde) oda koşullarında bekletilmiştir. Bu grup içerisinde rastgele 3 tanesi seçilmiş ve katılımcılara kargonun ulaştığı son gün kararlılık için test edilmiştir (t2). Kalan 3 adet numune LAK test sonucu son bildirim tarihine kadar +4 °C de muhafaza edilmiş ve son bildirim gününde test edilmiştir (t3). Ayrıca test materyalinin hazırlandığı günden itibaren +4 °C de muhafaza edilen 3 adet numune de kararlılık için test edilmiştir (t4). Toplamda dört farklı zaman ve koşulda deneyler gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testleri, test materyallerinden her seferinde 3 örneğin ikiye tekrar analiz edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testlerinde analiz edilen örnekler, tekrarlanabilirlik koşulları altında, tek seferde analiz edilmiştir. Kararlılığa ait özet bilgi Tablo 4'te verilmektedir.

Tablo 4. Kararlılık değerlendirmesine ait özet bilgi tablosu

PARAMETRE	Sitrik Asit mg/kg				Fosfor mg/kg			
Kararlılık Testi Özeti	t1 (kontrol)	t2	t3	t4	t1 (kontrol)	t2	t3	t4
Sıcaklık	4 °C	4-11 °C	4-11-4 °C	4 °C	4 °C	4-11 °C	4-11-4 °C	4 °C
Süre (gün)	-	4	4+7	11	-	4	4+7	11
n	24	6	6	6	24	6	6	6
Ortalama	4227,90	4219,42	4199,30	4212,85	5106,27	5139,67	5119,26	5141,03
0,3 x σ_{pt}	57,75				67,79			
Iy1-yXI		8,48	28,60	15,05		33,39	12,99	34,76
y1 - yX ≤ 0,3 σ_{pt}		GEÇER	GEÇER	GEÇER		GEÇER	GEÇER	GEÇER

Tablo 4. Kararlılık değerlendirmesine ait özet bilgi tablosu (devam)

PARAMETRE	Kuru Madde %				Azot %			
Kararlılık Testi Özeti	t1 (kontrol)	t2	t3	t4	t1 (kontrol)	t2	t3	t4
Sıcaklık	4 °C	4-11 °C	4-11-4 °C	4 °C	4 °C	4-11 °C	4-11-4 °C	4 °C
Süre (gün)	-	4	4+7	11	-	4	4+7	11
n	24	6	6	6	24	6	6	6
Ortalama	53,59	53,82	53,80	53,82	3,607	3,630	3,637	3,634
$0,3 \times \sigma_{pt}$	0,35				0,036			
Iy1-yXI		0,23	0,22	0,23		0,023	0,031	0,027
$ y1 - yX \leq 0,3\sigma_{pt}$		GEÇER	GEÇER	GEÇER		GEÇER	GEÇER	GEÇER

Tablo 4. Kararlılık değerlendirmesine ait özet bilgi tablosu (devam)

PARAMETRE	Kuru Maddede Sitrik Asit %				Fosfor/Azot Oranı %			
Kararlılık Testi Özeti	t1 (kontrol)	t2	t3	t4	t1 (kontrol)	t2	t3	t4
Sıcaklık	4 °C	4-11 °C	4-11-4 °C	4 °C	4 °C	4-11 °C	4-11-4 °C	4 °C
Süre (gün)	-	4	4+7	11	-	4	4+7	11
n	24	6	6	6	24	6	6	6
Ortalama	0,789	0,784	0,781	0,783	0,142	0,142	0,141	0,142
$0,3 \times \sigma_{pt}$	0,0098				0,0023			
Iy1-yXI		0,0050	0,0085	0,0062		0,00002	0,00084	0,00007
$ y1 - yX \leq 0,3\sigma_{pt}$		GEÇER	GEÇER	GEÇER		GEÇER	GEÇER	GEÇER

3.3. DAĞITIM

+4 ° C de muhafaza edilen peynir LAK materyalleri 06/05/2025 tarihinde köpük kutularda buz aküsü ve kuru buz ile başvuran 13 katılımcıya aynı anda gönderildi. Test materyali ile birlikte katılımcı laboratuvar kodunun da bulunduğu ‘**KATILIMCI BİLGİLENDİRME FORMU**’ katılımcılara iletildi.

4. SONUÇLAR

LAK-2501 peynir LAK materyalinde;

- Sitrik asit (mg/kg), fosfor (mg/kg), kuru madde (%), azot (%), kuru maddede sitrik asit (%) ve fosfor/azot oranı için sonuç bildirmeleri,
- LOQ değerini bildirmeleri;
- Sonuçlara ait genişletilmiş ölçüm belirsizliği değerlerini bildirmeleri istenmiştir.

Bu sonuçları “**LAK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU**”na kaydetmeleri ve 16/05/2025 tarihine kadar e-posta ile çevrim koordinatörüne göndermeleri istenmiştir.

5. SONUÇLARIN İSTATİKSEL DEĞERLENDİRMESİ

5.1. ATANMIŞ DEĞER

Atanmış değer ve atanmış değer standard belirsizliğinin hesaplanması için homojenlik testinden elde edilen veriler kullanıldı.

5.2. ATANMIŞ DEĞER STANDART SAPMASI

LAK standart sapması (σ_{pt}) hesaplanmasında, genel model olan Thompson tarafından modifiye edilmiş Horwitz yöntemi kullanılmıştır

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

c: Atanmış değer (X_{pt}) (boyutsuz kütle oranı cinsinden ifade edilir)

5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME

Her bir katılımcının performansının değerlendirilmesi z-skoru cinsinden ifade edilmektedir. z skoru aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

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

X_i : Katılımcı sonucu

X_{pt} : Atanmış değer

σ_{pt} : LAK standart sapması

z-skoru, LAK testi standart sapması ile katılımcı sonuçlarının atanmış değerden sapmalarını kıyaslamaktadır ve aşağıdaki gibi yorumlanmaktadır.

$|z| \leq 2$ Uygun

$|z| > 2$ Uygun Değil

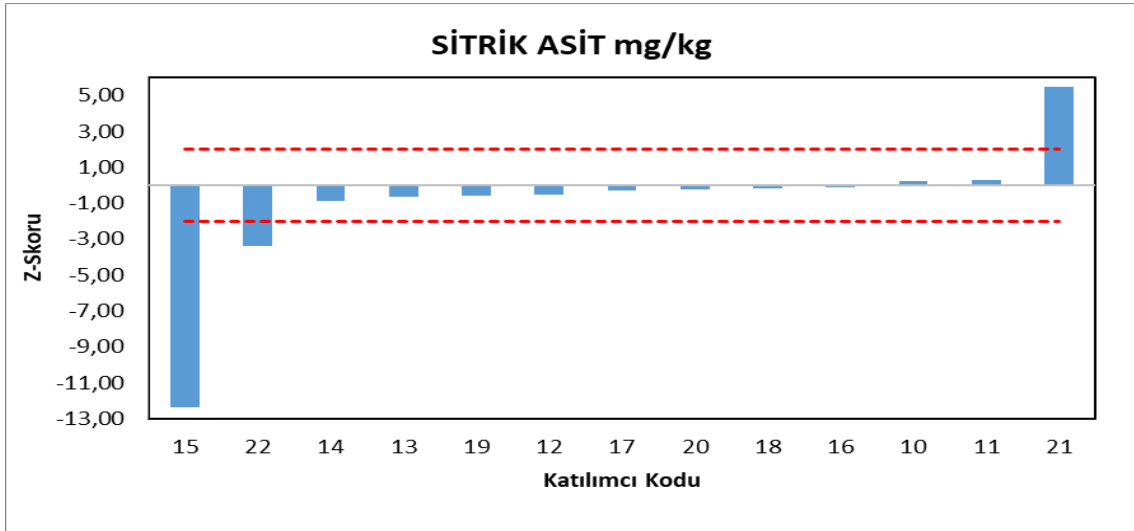
5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI

Tablo 5. Özet Değerlendirme

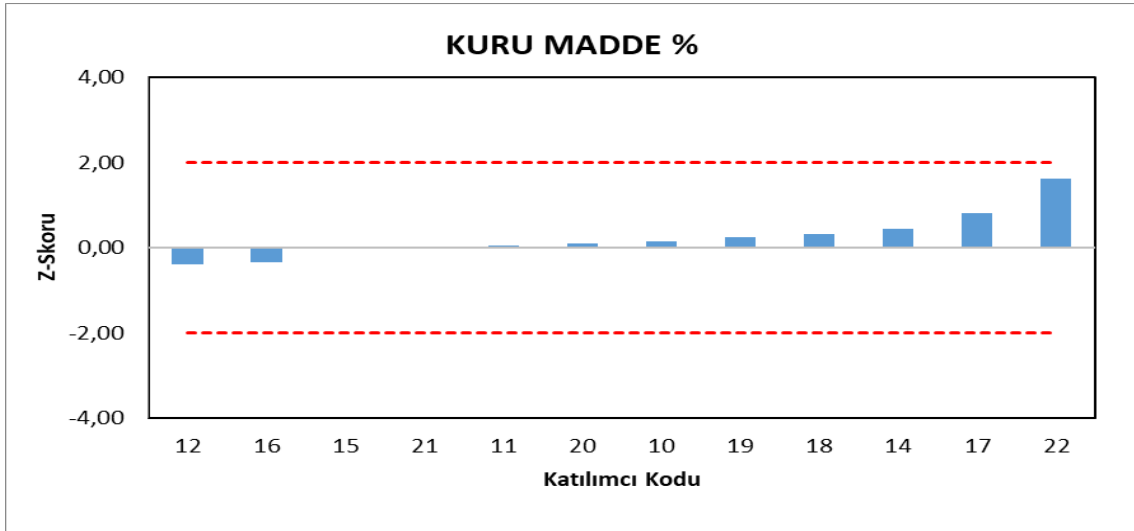
LAK-2501	Sitrik Asit mg/kg	Fosfor mg/kg	Kuru Madde %	Azot %	Kuru Maddede Sitrik Asit %	Fosfor/Azot Oranı
Sonuç Sayısı	13	9	12	10	12	9
Sonuç Aralığı	1851,05- 5286,04	4963,08- 6251	53,13-55,5	3,37-3,67	0,345-0,99	0,14-0,17
Atanmış Değer	4227,9	5106,27	53,59	3,61	0,789	0,1416
LAK Standart Sapması	192,5	225,98	1,18	0,12	0,0327	0,0076
$ z \leq 2$ sonuç sayısı	10	7	12	10	9	6
$ z > 2$ sonuç sayısı	3	2	0	0	3	3

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

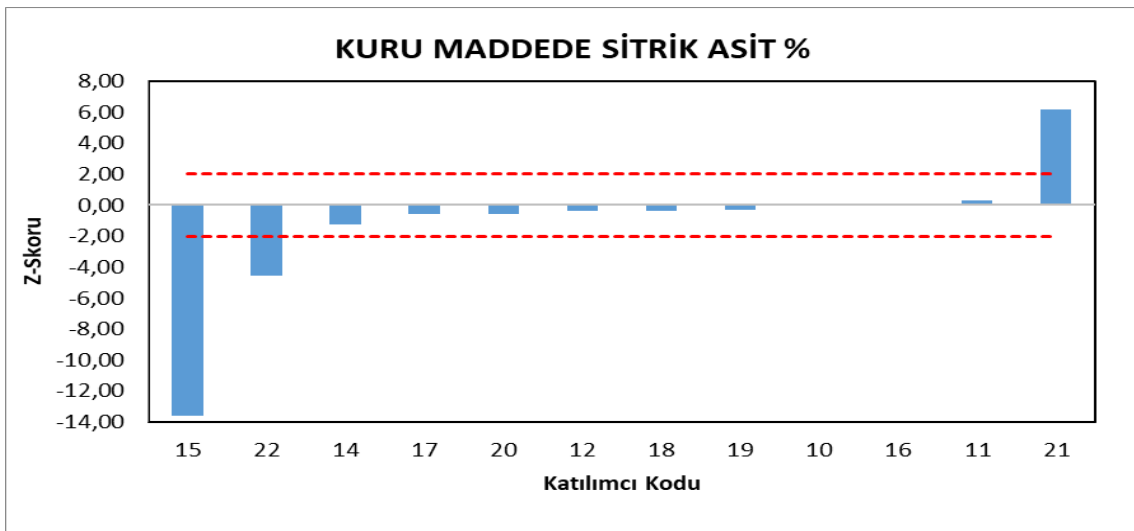
KOD	Sitrik Asit			Kuru Madde		Kuru Maddede Sitrik Asit		Fosfor			Azot			Fosfor/Azot Oranı	
	Atanmış Değer		4227,9	Atanmış Değer	53,59	Atanmış Değer	0,789	Atanmış Değer		5106,27	Atanmış Değer		3,61	Atanmış Değer	0,1416
	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (%)	z-skoru	Sonuç (%)	z-skoru	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (%)	LOQ (%)	z-skoru	Sonuç	z-skoru
10	4268,2	500	0,21	53,77	0,15	0,79	0,03	5163,6	3,33	0,25	3,62	0,05	0,08	0,143	0,19
11	4280,6		0,27	53,65	0,05	0,798	0,28	Analiz Edilmedi	-	-	Analiz Edilmedi	-		Analiz Edilmedi	-
12	4128	500	-0,52	53,13	-0,39	0,776	-0,40	Analiz Edilmedi	-	-	3,37	0,2	-2,00	Analiz Edilmedi	-
13	4103	993	-0,65	Analiz Edilmedi	-	Analiz Edilmedi	-	Analiz Edilmedi	-	-	Analiz Edilmedi	-		Analiz Edilmedi	-
14	4054,162	500	-0,90	54,1	0,43	0,749	-1,22	5149,071	-	0,19	3,54	-	-0,58	0,144	0,32
15	1851,05	125	-12,35	53,57	-0,02	0,345	-13,58	5505,05	2000	1,76	3,475	-	-1,13	0,158	2,16
16	4200	8,642	-0,14	53,19	-0,34	0,79	0,03	5189	5,6987	0,37	3,6	-	-0,08	0,14	-0,21
17	4173	500	-0,29	54,54	0,81	0,77	-0,58	5329	20	0,99	3,45	-	-1,33	0,154	1,63
18	4190,374	500	-0,19	53,955	0,31	0,777	-0,37	Analiz Edilmedi	-	-	Analiz Edilmedi	-		Analiz Edilmedi	-
19	4108,91	500	-0,62	53,87	0,24	0,78	-0,28	4963,08	5	-0,63	3,53	-	-0,67	0,14	-0,21
20	4176,5	1290	-0,27	53,7	0,09	0,77	-0,58	5085	-	-0,09	3,57	-	-0,33	0,14	-0,21
21	5286,04	554,66	5,50	53,63	0,03	0,99	6,15	5680,93	145,81	2,54	3,46	-	-1,25	0,165	3,08
22	3577	200	-3,38	55,5	1,62	0,64	-4,56	6251	50	5,07	3,67	0,03	0,50	0,17	3,74



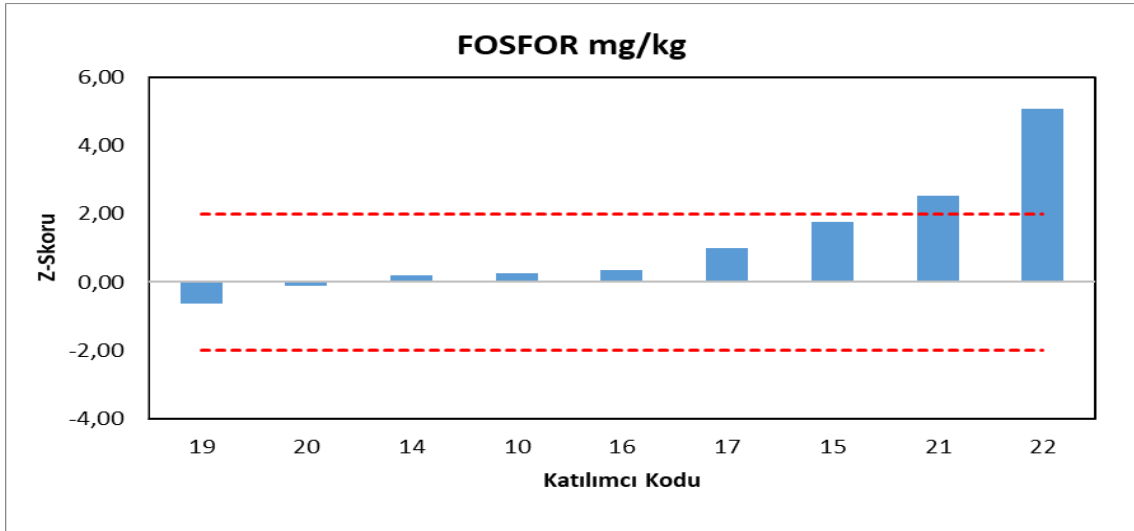
Şekil 7. Sitrik Asit için z-Skorları Histogramı



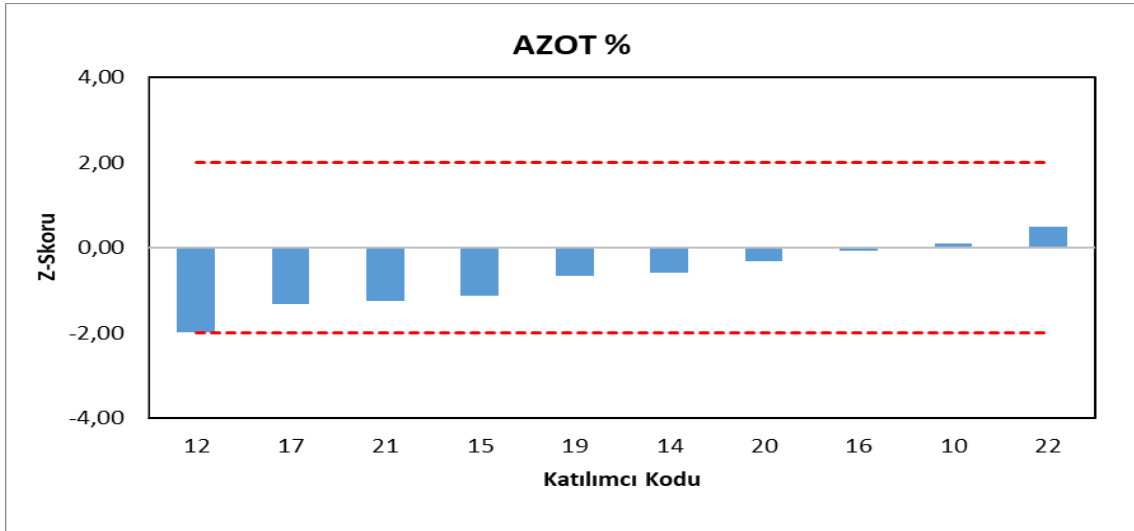
Şekil 8. Kuru Madde için z-Skorları Histogramı



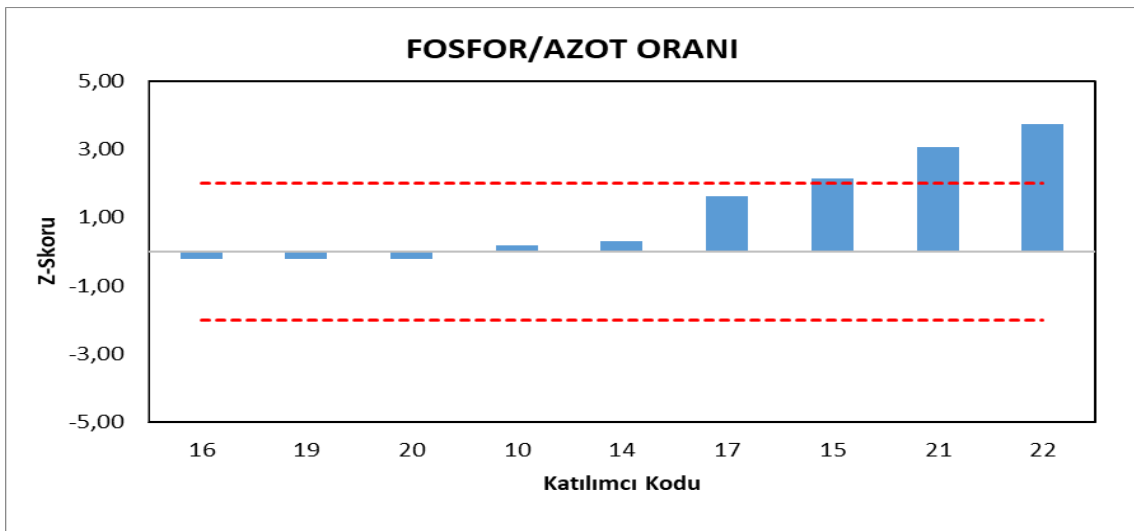
Şekil 9. Kuru Madde Sitrik Asit için z-Skorları Histogramı



Şekil 10. Fosfor için z-Skorları Histogramı



Şekil 11. Azot için z-Skorları Histogramı



Şekil 12. Fosfor/Azot Oranı için z-Skorları Histogramı

6. GÖZLEMLER VE DEĞERLENDİRMELER

6.1. SİTRİK ASİT ANALİZİ

Homojenliğin sağlanması için analize gelen numunenin tamamı etkin şekilde öğütme işlemine tabi tutulmalıdır. Üretim tekniği gereğince hazırlanmış peynir hamuru dinlendirilmek üzere bekletilir ve kabuk oluşumu görülür. Yüzey ve iç kısımlar kuru madde farklılığına neden olur ve aynı nedenle sitrik asit miktarı değişiklik gösterebilir.

Öğütme işlemine tabi tutulan peynir zaman kaybetmeden analize alınmalıdır. Öğütülmüş numunede sitrik asit ortam koşullarında ve soğuk muhafazada azalma eğilimindedir. Analiz öncesinde zaman kaybedildiyse veya sonraki günlerde öğütülmüş numune tekrar çalışılmak istenirse sitrik asit miktarı düşüş gösterecektir.

Özellikle piyasada kaşar peyniri adı ile satılan taklit ürünlerde (eritme peynirlerinde) sitrik asit HPLC kromatogramında girişim yapan pikler görülebilmektedir. Bu girişim sitrik asiti sonucunun yüksek bulunmasına neden olabilir. Bu nedenle pik üzerinde spektral tarama yapılması ve pikte girişim olup olmadığı kontrol edilmelidir. Yapılan kontrollerde girişim gözleniyorsa kolon ve metot gözden geçirilmelidir. İhtiyaç duyuluyorsa gradient akış ile ayırım iyileştirilmelidir.

6.2. FOSFOR ANALİZİ

Fosfor element uygulanan metoda bağlı olarak kararsızlık gösterebilmektedir. Eğer kararsızlık yaşıyorsa fosfor elementi ile birlikte sodyum ve kalsiyum gibi elementlerle birlikte hazırlanan standartlar ile kalibrasyon çalışması yapılması faydalı olacaktır.

7. REFERANSLAR

- 1- UGRL Yeterlilik Testleri Genel Protokolü
- 2- TS EN ISO/IEC 17043 “Uygunluk Değerlendirmesi – Yeterlilik Deneyi için Genel Şartlar”
- 3- ISO 13528 Statistical Methods For Use in Proficiency Testing By Interlaboratory Comparisons.
- 4- Yeterlilik Deneyleri ve Laboratuvarlar arası Karşılaştırma Programları Prosedürü (P704), TÜRKAK.