



**BALDA $\delta^{13}\text{C}$ İZOTOP TAYİNİ
YETERLİLİK TESTİ RAPORU**

**TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ
REFERANS MALZEMELER LABORATUVARI**

Rapor No: KAR-G3RM-590.2014.02

Koordinatör: Dr. Fatma AKÇADAĞ

**23 Aralık 2014
Gebze/KOCAELİ**

Bu yeterlilik testi çalışması “ISO/IEC 17043: 2010 Conformity Assessment - General Requirements for Proficiency Testing” standardına uygun olarak TÜBİTAK UME Referans Malzemeler Laboratuvarı tarafından düzenlenmektedir.

Yazışma adresi

TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME)
Referans Malzemeler Laboratuvarı
P.K. 54 41470 Gebze KOCAELİ
T (262) 679 50 00 F (262) 679 50 01
www.ume.tubitak.gov.tr

Koordinatör

Dr. Fatma AKÇADAĞ
e-posta: ume.yeterliliktesti@tubitak.gov.tr

Teknik Komite

Fatma AKÇADAĞ ve Adnan ŞİMŞEK

Referans Malzemeler Laboratuvarı Sorumlusu
Dr. Alper İŞLEYEN



İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	4
2. ÇALIŞMANIN AMACI	5
3. TEST ÖRNEĞİ VE ÇALIŞMA PROGRAMI.....	5
4. KULLANILAN METOTLAR	5
5. ANALİZ SONUÇLARININ RAPORLANMASI	6
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	6
7. KAYNAKLAR.....	9
8. EK-1 HOMOJENLİK TESTİ SONUÇLARI	10

TABLolar

Tablo 1. Balda $\delta^{13}\text{C}$ oranı tayini sonuçları, z-skorları ve katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar/cihazlar	7
Tablo 3. Balda $\delta^{13}\text{C}$ oranı tayini z-skoru dağılımları	8
Tablo 4. Sonuçların dağılımı.....	8
Tablo 5. Bal homojenlik testi sonuçları	11

ŞEKİLLER

Şekil 1. Bal1 tayini z-skorları	8
Şekil 2. Bal2 tayini z-skorları	8

1. GİRİŞ

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde (Tebliğ No: 2012/58) “bal, bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürünü” olarak tanımlanmıştır.

Bu Tebliğ kapsamında piyasaya sunulan veya insan tüketimi amacıyla herhangi bir gıda maddesinde bileşen olarak kullanılan bala gıda katkı maddeleri de dâhil olmak üzere dışarıdan hiçbir madde katılamaz. Balın doğal bileşiminde bulunmayan organik ve/veya inorganik maddelerden ari olması gerekir. Fırıncılık balı dışında bal; bala ait olmayan yabancı tat ve kokuda, fermentasyonu başlamış, asitliği yapay olarak değiştirilmiş veya içerdiği doğal enzimleri parçalayacak ya da önemli düzeyde inaktive edecek şekilde ısıtılamaz. Filtre edilmiş bal ile ilgili hükümler saklı kalmak kaydıyla yabancı organik veya inorganik maddelerin ayrılması sırasında kaçınılmaz olan kayıplar dışında baldan polen veya diğer bala özgü bileşenler uzaklaştırılmaz.

Balın tadı ve aroması, balın menşesine ve üretildikleri bitkinin türüne bağlı olarak değişmekle birlikte, bal kendine ait doğal koku ve tada sahip olmalıdır. Yabancı koku ve tat içeremez. Gerçek balı sahtesinden ayırmak ancak analiz edilerek tespit edilebilir. Yapılan ölçümlerin doğruluğu ve güvenilirliği büyük önem taşımaktadır.

Laboratuvar yeterlilik testleri, test ve ölçüm yapan laboratuvarların performansının belirlenmesinde önemli bir araçtır ve laboratuvarın kendi performansını diğer laboratuvarlarla karşılaştırma olanağı sağlar. TÜBİTAK UME Kimya Grubu Laboratuvarları yeterlilik testlerinin önemini göz önüne alarak laboratuvarlarda yapılan ölçümlerin performansını belirlemek amacıyla yeterlilik testi çalışmaları düzenlemektedir. Balda $\delta^{13}\text{C}$ oranı Tayini ile ilgili yeterlilik testleri düzenlenmesine ilk kez 2014 yılında başlanmıştır.

Bu dönem düzenlenen çalışmada, çalışmaya katılmayı bildiren 3 laboratuvara numuneler 14 Ekim 2014 tarihinde kargo ile gönderilmiş ve laboratuvarlardan analiz sonuçlarını 14 Kasım 2014 tarihine kadar göndermeleri istenmiştir.

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada gıda laboratuvarlarında yapılan balda $\delta^{13}\text{C}$ oranı tayinlerinde laboratuvarların performanslarının belirlenmesi ve laboratuvarların kendi performanslarını geliştirmeye yönelik katkı sağlaması amaçlanmıştır.

3. TEST ÖRNEĞİ VE ÇALIŞMA PROGRAMI

Çalışmanın amacı, organizatörler, çalışmaya katılım koşulları, test örneği hakkında bilgi, çalışma programı, tayin edilecek parametreler, kullanılacak metotlar, sonuçların raporlanması ve çalışmanın gizliliği ile ilgili esasları içeren çalışma protokolü <http://www.ume.tubitak.gov.tr/tr/lak/kimya-grubu-laboratuvarlari-yeterlilik-testi-listesi> adresinde yayınlanmıştır. Katılımcı laboratuvarlardan, çalışmalarını bu protokole uygun olarak yürütmeleri istenmiştir. Protokol katılımcılara e-posta ile de gönderilmiştir.

Test örneği olarak, sertifikalı referans malzeme olarak sertifikasyonu çalışmaları sürdürülen $\delta^{13}\text{C}$ izotop oranları farklı olan iki bal örneği kullanılmıştır. Test örnekleri yaklaşık 4 saat karıştırılarak homojen hale gelmesi sağlanır. Her biri yaklaşık 2 g olan iki farklı test örneği önceden temizlenmiş 4 ml'lik amber şişelerde paketlenerek çalışmaya katılmayı bildiren 3 laboratuvara 14 Ekim 2014 tarihinde kargo ile gönderilmiştir.

Çalışma sonuçlarının takibi için her bir laboratuvara ayrı bir numara verilmiştir. Laboratuvarların test örneğini analiz ederek sonuçları 14 Kasım 2014 tarihine kadar göndermeleri istenmiştir.

4. KULLANILAN METOTLAR

Laboratuvarların test metodu olarak laboratuvarlarında rutin analizlerde uyguladıkları metotları kullanarak test örneğini analiz etmeleri istenmiştir. Analizlerin rutin olarak bu analizleri yapan kişi(ler) tarafından yapılması ve özel bir işlem uygulanmaması önerilmektedir.

Bu çalışmaya katılan laboratuvarların analizlerde kullandıklarını bildirdikleri metotlar/cihazlar Tablo 1'de verilmiştir.

5. ANALİZ SONUÇLARININ RAPORLANMASI

Çalışmanın amacı, organizatörler, çalışmaya katılım koşulları, test örneği hakkında bilgi, çalışma programı, tayin edilecek parametreler, kullanılacak metotlar, sonuçların raporlanması ve çalışmanın gizliliği ile ilgili esasları içeren çalışma protokolü <http://www.ume.tubitak.gov.tr/tr/lak/kimya-grubu-laboratuvarlari-yeterlilik-testi-listesi> adresinde yayınlanmıştır. Katılımcı laboratuvarlardan, çalışmalarını bu protokole uygun olarak yürütmeleri istenmiştir.

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, numune hazırlanması, kararlılık ve homojenlik testleri ve referans değerlerin belirlenmesi çalışmaları TÜBİTAK UME Kimya Grubu Organik Kimya Laboratuvarı tarafından yapılmıştır. Standart sapma değerleri ise referans değerlerin % 1,5'i alınak belirlenmiştir.

Katılımcı laboratuvarların z-skoru değerleri eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$z = \frac{x - X}{\sigma} \quad (1)$$

Burada,

X : referans değer

x : katılımcı laboratuvar sonucu

σ : Yeterlilik testi değerlendirmesi için standart sapma

$|z| \leq 2,0$ ise analiz uygundur.

$2,0 < |z| < 3,0$ ise arası kabul edilebilir, ancak problemin irdelenmesi gerekir.

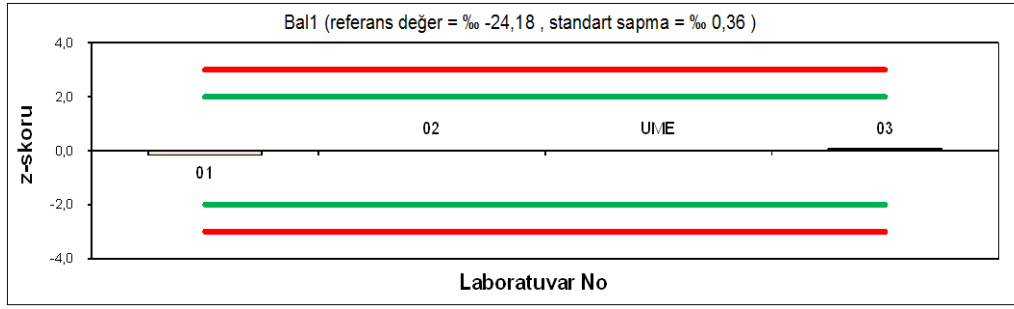
$|z| \geq 3,0$ ise analiz kabul edilemez, düzeltici faaliyet uygulanmalıdır.

Laboratuvar sonuçları Tablo 1'de, z-skorlarının grafiksel değişimleri ise Şekil 1 ve 2'de verilmiştir.

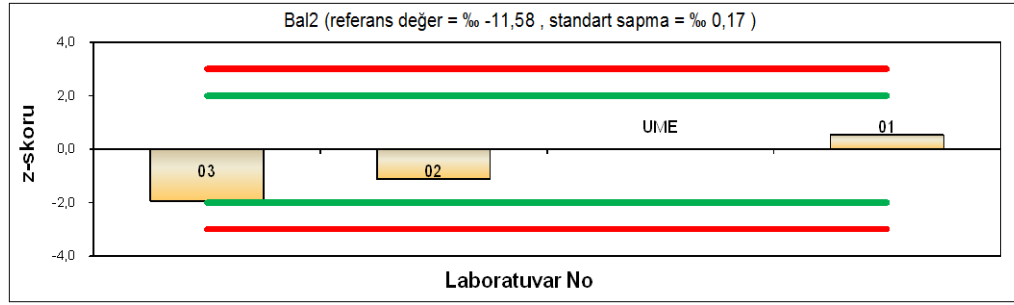
Tablo 2'de z-skoru dağılımları, Tablo 3'te ise sonuçların dağılımları verilmiştir.

Tablo 1. Balda $\delta^{13}\text{C}$ oranı tayini sonuçları, z-skorum ve katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar/cihazlar

Lab. No	Bal1					Bal2				
	Referans değeri = ‰ -24,18					Referans değeri = ‰ -11,58				
	Standart sapma = ‰ 0,36					Standart sapma = ‰ 0,17				
	Sonuç	s	z-skoru	Kullanılan Metotlar	Kullanılan Cihazlar	Sonuç	s	z-skoru	Kullanılan Metotlar	Kullanılan Cihazlar
01	-24,24	0,03	-0,2	AOAC 998.12	EA-IRMS	-11,49	0,07	0,5	AOAC 998.12	EA-IRMS
02	-24,18	0,09	0,0	AOAC 998.12	EA-IRMS	-11,77	0,01	-1,1	AOAC 998.12	EA-IRMS
03	-24,15	0,27	0,1	AOAC 998.12	IRMS	-11,91	0,286	-1,9	AOAC 998.12	IRMS
UME	-24,18	0,01	0,0	AOAC 998.12, 2013	EA-IRMS	-11,58	0,004	0,0	EA-IRMS	EA-IRMS



Şekil 1. Bal1 tayini z-skorumları



Şekil 2. Bal2 tayini z-skorumları

Tablo 2. Balda $\delta^{13}\text{C}$ oranı tayini z-skorum dağılımları

z-skorum	$ z \leq 2,0$		$2,0 < z < 3,0$		$ z \geq 3,0$		Laboratuvar Sayısı
	Laboratuvar Sayısı	%	Laboratuvar Sayısı	%	Laboratuvar Sayısı	%	
Bal1	4	100	-	-	-	-	4
Bal2	4	100	-	-	-	-	4

Tablo 3. Sonuçların dağılımı

	Bal1	Bal2
Katılımcı sayısı (n)	4	4
Ortanca (‰)	-24,18	-11,68
Ortalama değeri (‰)	-24,19	-11,69
Referans değeri (‰)	-24,18	-11,58
Standart sapma (‰)	0,36	0,17
Maksimum değeri (‰)	-24,15	-11,49
Minimum değeri (‰)	-24,24	-11,91
Dağılım aralığı (Maks-Min) (‰)	0,09	0,42

7. KAYNAKLAR

1. ISO/IEC 17043: 2010, Conformity assessment - General Requirements for Proficiency Testing
2. ISO 13528: 2005, Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons
3. ISO/IEC 17025: 2005, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories
4. Farrant, T., Practical Statistics for the Analytical Scientist, RSC, 1997
5. Lawn, R.E., Thompson, M. and Walker F, R., Proficiency Testing in Analytical Chemistry, RSC, 1997
6. Thompson, M., Ellison, S.R. and Wood, R., The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, Pure & Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, p. 145-196, 2006
7. Boyer, K.W., Horwitz, W. and Albert, R., Analytical Chemistry, 57, 454-459, 1985
8. Türk Gıda Kodeksi Tebliği
9. Balda d13C İzotop Tayini Yeterlik Testi Çalışması Protokolü, Ekim 2014

8. EK-1 HOMOJENLİK TESTİ SONUÇLARI

Her katılımcının karşılaştırılabilir yeterlilik testi numunesi almasını sağlamak için homojenlik testi yapılır. Homojenlik testi çalışması, yeterlilik testi için hazırlanan örneklerden rastgele 10 adet seçilerek ve her bir şişeden iki paralel çalışma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, balda $\delta^{13}\text{C}$ izotop oranları EA-IRMS kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Bu çalışmada ilk dönem kullanılan aynı bal kullanılmış olduğundan homojenlik çalışması tekrar yapılmamış olup birinci dönem sonuçları kullanılmıştır.

$x_{t,v}$

Burada;

t : örnek numarası ($t = 1, 2, \dots, g$)

v : tekrar sayısı ($v = 1, 2$)

$$x_{t,v} = \frac{(x_{t,1} + x_{t,2})}{2}$$
$$\bar{x}_{.v} = \sum \bar{x}_{t,v} / g$$
$$s_w = \sqrt{\sum w_t^2 / (2g)}$$

$$w_t = |x_{t,1} - x_{t,2}|$$
$$s_x = \sqrt{\sum (x_{t,v} - \bar{x}_{.v})^2 / (g-1)}$$
$$s_s = \sqrt{s_x^2 - (s_w^2 / 2)}$$

Bu denklemlerde;

$x_{t,v}$: örnek sonuçlarının ortalaması

w_t : tekrar sonuçları arasındaki fark

$\bar{x}_{.v}$: tüm sonuçların ortalaması

s_x : örnek ortalamalarının standart sapması

s_w : örnek içi standart sapma

s_s : örnekler arası standart sapmayı göstermektedir.

İstatistiksel değerlendirme sonucunda elde edilen sonuçlar ile aşağıda verilen eşitlik sağlandığında hazırlanan yeterlilik testi numunesi homojendir.

$$s_s \leq 0,3\sigma$$

Bu eşitlikte; σ : yeterlilik testi değerlendirmesi için standart sapma

Bu çalışmada tüm parametreler için $s_s \leq 0,3\sigma$ olduğu gözlenmiş olup şişeler arasında anlamlı bir farkın olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 4. Bal homojenlik testi sonuçları

Bal1 (‰)						Bal2 (‰)					
t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2
	Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2			
1	-24,12	-24,04	-24,08	0,076	0,0057	1	-11,68	-11,54	-11,611	0,141	0,0199
2	-24,20	-24,27	-24,24	0,062	0,0038	2	-11,55	-11,70	-11,626	0,146	0,0214
3	-24,14	-24,08	-24,11	0,060	0,0037	3	-11,53	-11,56	-11,545	0,036	0,0013
4	-24,17	-24,15	-24,16	0,022	0,0005	4	-11,58	-11,68	-11,628	0,095	0,0090
5	-24,24	-24,23	-24,23	0,012	0,0001	5	-11,64	-11,51	-11,579	0,131	0,0172
6	-24,25	-24,22	-24,24	0,027	0,0007	6	-11,49	-11,53	-11,508	0,044	0,0020
7	-24,08	-24,20	-24,14	0,118	0,0139	7	-11,61	-11,72	-11,663	0,114	0,0130
8	-24,19	-24,28	-24,24	0,082	0,0067	8	-11,50	-11,52	-11,508	0,015	0,0002
9	-24,25	-24,18	-24,22	0,073	0,0053	9	-11,59	-11,49	-11,538	0,103	0,0106
10	-24,03	-24,22	-24,13	0,190	0,0359	10	-11,64	-11,63	-11,634	0,018	0,0003
			$\bar{x}_v$	-24,18					$\bar{x}_v$	-11,58	
			s_x	0,061					s_x	0,06	
			s_w	0,062					s_w	0,07	
			s_s	0,042					s_s	0,028	
			σ	0,36					σ	0,17	
			$0,3\sigma$	0,108					$0,3\sigma$	0,051	
			0,042	≤	0,108				0,028	≤	0,051