

**BADANIA BIEGŁOŚCI LABORATORIÓW AKREDYTOWANYCH  
W ZAKRESIE ANALITYKI CHEMICZNEJ PRZETWORÓW  
MIĘSNYCH PRZEPROWADZONE W PIWET-PIB  
W 2008 ROKU (TURA 2)**

**Mirosław Michalski, Katarzyna Grądział**

Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy,  
al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy,  
e-mail: mmichal@piwet.pulawy.pl

**Streszczenie**

Celem badań było określenie biegłości laboratoriów chemicznych badających żywność pochodzenia zwierzęcego za pomocą międzylaboratoryjnych badań porównawczych w zakresie oznaczania azotanów, azotynów, NaCl, azotu (białko), wody, tłuszczu, fosforu, popiołu, hydroksyprolina, skrobi i pH. Osiągnięte rezultaty oceniono na podstawie obliczonego wskaźnika „z”. Spośród nadesłanych 314 wyników oznaczeń, 278 wyników posiada wskaźnik  $|z| \leq 2$  co świadczy o uzyskaniu wyników zadawalających. Z kolei dla 36 wyników wskaźnik „z” wynosi powyżej 2, a więc otrzymane wyniki są wątpliwymi i niezadawalającymi.

**Słowa kluczowe:** chemia żywności, badania międzylaboratoryjne, współczynnik „z”

**PROFICIENCY TESTING OF ACCREDITED LABORATORIES IN RANGE OF  
ANALYTIC CHEMISTRY OF MEAT PRODUCTS CONDUCTED IN NATIONAL  
VETERINARY RESEARCH INSTITUTE  
IN PUŁAWY IN 2008, ROUND 2.**

**Summary**

The aim of investigations was qualification of technical competency of chemical laboratories analysing the food of the animal origin by interlaboratory test/proficiency testing (PT). Analysis of nitrates, nitrites, NaCl, nitrogen (proteins), water, fat, phosphorus, ash, hydroksyprolina, starch and pH were investigated. It reached results were estimated on z-score. From among received 314 results of analysis, coefficient 278 scores possesses  $|z| \leq 2$ , satisfactory results. In 36 cases calculated z-score were above 2, and so this results of this analysis are questionable and unsatisfactory results

**Key words:** food chemistry, proficiency testing, z-score

## **WSTĘP**

Ważnym elementem zewnętrznych procedur zapewniania jakości badań w każdym laboratorium są badania międzylaboratoryjne. Zasada tych badań polega na niezależnej analizie identycznych próbek przez kilku użytkowników/ laboratoriów/analytyków w porównywalnych warunkach. Na podstawie otrzymanych wyników analiz z poszczególnych laboratoriów i analytyków można ocenić pracę danego laboratorium. Dodatkowo zbierane są informacje o precyzji i prawidłowości przyjętej procedury analitycznej. Informacje te mogą być przydatne przy ocenie pracowni analitycznej lub poszczególnych pracowników wykonujących analizy. Uzyskane dane mogą być wykorzystane np. przy planowaniu działań korygujących. Uczestnictwo w takich badaniach stanowi często warunek uznania wiarygodności metod analitycznych stosowanych w laboratorium. Podstawowym dążeniem metrologii jest takie ujednoczenie sposobu działania narzędzi aby dawały taki sam wynik w granicach wyznaczonych niepewności pomiarów. Wyniki analiz powinny być wiarygodne z podaniem określonej uprzednio niepewności pomiaru. Harmonizację wyników pomiarów chemicznych zapewnia walidacja metod analitycznych, niepewność pomiaru lub analizy, spójność pomiarowa, certyfikowane materiały odniesienia i udział w badaniach biegłości (PT). W przypadku braku materiałów odniesienia lub certyfikowanych materiałów odniesienia udział w PT jest jedyną metodą potwierdzającą kompetencje techniczne laboratorium [Bajdunik B. 2008, Buckle 2001, Matras 2010, Michalski 2010].

Celem badań było określenie biegłości laboratoriów chemicznych badających żywność pochodzenia zwierzęcego za pomocą międzylaboratoryjnych badań porównawczych w zakresie oznaczanych analitów. Próbkę stanowiła wędlina przygotowana przez Państwowy Instytut Weterynaryjny-Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Higieny Żywności Pochodzenia Zwierzęcego, we współpracy z ZMs „Duda” w Sosnowcu.

## **MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

Każdemu z uczestników została przekazana próbka wędliny w postaci mielonki wieprzowej w folii poliamidowej, zaklipsowanej, łącznie z instrukcją transportu. Próbka była umieszczona w pojemniku styropianowym z wkładem mroźniczym. W próbce należało oznaczyć przynajmniej jeden z parametrów takich jak: azotan sodu, azotyn sodu, woda, tłuszcz, sól, fosfor ogólny, białko, popiół, hydroksyprolinę, skrobię. Termin wykonania analiz został wyznaczony przez organizatora.

Oceniono jednorodność materiału na podstawie badania 5 losowo wybranych próbek z partii przeznaczonych do badania, stosując kryterium jednorodności  $S_s \leq 0,3\sigma$ . Jednorodność

materiału została oceniona na podstawie wyników oznaczenia azotynu i azotanu sodu. Badanie próbek potwierdziło jednorodność materiału. Obliczenia statystyczne wykonano zgodnie z ISO/DIS 13528 [Myszewski 2006]. W badaniu biegłości uczestniczyło 29 laboratoriów. Każde z laboratorium posiadało akredytację na oznaczanie co najmniej jednego analitu. Numery kodowe znane były tylko danemu laboratorium i organizatorowi badań. Uczestnicy badań międzylaboratoryjnych stosowali metody znormalizowane lub takie, które stosują na co dzień w praktyce laboratoryjnej. Metody wykorzystywane do oznaczenia poszczególnych analitów:

- azotany i azotyny - PN-A-82114:1974 ; PN-EN 12014-3:2006 oraz własne procedury badawcze.
- chlorek sodu - metoda Mohra lub Volhard'a wg PN i potencjometryczna
- azot - PN-A-04018:1975+Az3:2002 lub o własne procedury badawcze.
- woda - PN-ISO 1442:2000
- tłuszcz - metoda Soxhleta i Gerbera
- popiół - PN-ISO 936:2000
- hydroksyprolina - PN-ISO 3496:2000
- fosfor - PN-A-82060:1999, PN-ISO 13730:1999+Ap1:2004, PN-ISO 2294: 1999, analizator FOSS.

Wyniki badania zostały dostarczone w terminie wyznaczonym przez organizatora na odpowiednich formularzach zaprojektowanych przez organizatora.

Dla wyznaczenia wartości odniesienia wykorzystano algorytm A (PN-ISO 57255:2000). Wyznaczenia dokonano w oparciu o wyniki laboratoriów uczestniczących w badaniach porównawczych. Procedurę odrzucenia wyników odbiegających oraz obliczenia wartości odniesienia wykonano wg ISO/DIS 13528:2005. Do oceny danych ilościowych zastosowano wskaźnik „z” (z-score).

$$z = \frac{x - X^*}{s^*} \quad (1)$$

gdzie

$s^*$  - odchylenie standardowe wartości odniesienia odliczona wg. (2)

$X^*$  - „wartość odniesienia wyznaczona metodą iteracji”

$x$  - wynik uzyskany przez uczestnika

$$s^* = 1.134 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i^* - X^*)^2}{n-1}} \quad (2)$$

$X^*$  - „wartość odniesienia wyznaczona metodą iteracji”

$x^*$  - wynik uzyskany w trakcie iteracji

n- liczba wyników

Osiągnięte rezultaty oceniono na podstawie wskaźnika „z”. Ponieważ rezultat otrzymany przez laboratorium może być większy lub mniejszy od „wartości odniesienia”, wartość wskaźnika „z” może przybierać wartości dodatnie lub ujemne. Ujemna wartość świadczy o tym że laboratorium wykryło mniejszy poziom analitu niż wynosi „wartość prawdziwa”. Wartość dodatnia wskaźnika „z” wskazuje że laboratorium oznaczyło wyższy poziom analitu niż wynosi „wartość odniesienia” [Buckle 2001]. Przyjmuje się następujące kryteria oceny laboratoriów na podstawie badań biegłości.

$|z| \leq 2$  = „zadawalający”

$2 < |z| < 3$  = „wątpliwy”

$|z| \geq 3$  = „niezadawalający”

## WYNIKI I DYSKUSJA

Wartości wskaźnika „z” dla poszczególnych laboratoriów, analityków i oznaczanych analitów przedstawiono w tabeli 1. Wartość z-score dla większości parametrów mieściła się w zakresie  $\pm 2$ , a w nielicznych przypadkach wartość wskaźnika z przekroczyła  $\pm 3$ . Największa wartość współczynnika „z” wyniosła |7|. Spośród nadesłanych 314 wyników oznaczeń, 278 wyników posiada wskaźnik  $|z| \leq 2$  co świadczy o uzyskaniu wyników zadawalających w 88,5% analiz. Z kolei dla 36 wyników wskaźnik „z” wynosi powyżej |2|, a więc otrzymane wyniki są wątpliwymi i niezadawalającymi. Uzyskane wyniki pozwalają prawidłowo ocenić biegłość laboratoriów. Uzyskane wartości „z” w zakresie wyników wątpliwych i niezadawalających dla poszczególnych analitów przedstawiono w tabeli 2. Z tabeli wynika, że najwięcej błędów analitycznych jest popełnianych przy oznaczaniu wody (sic!), azotanów, fosforu i popiołu. Laboratoria te powinny wdrożyć działania korekcyjne/korygujące oraz zapobiegawcze i poddać się następnemu badaniu porównawczemu celem weryfikacji poprawności działań naprawczych.

Z kolei w tabeli 3 przedstawiono dla poszczególnych analitów wartość odniesienia, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności. Najwyższy współczynnik zmienności (48,51%) obliczono dla oznaczania azotynu sodu. Wskazuje to, że ta analiza jest

niewiarygodną z punktu oceny wiarygodności metody jak i oceny zdrowotnościowej produktów zawierających ten związek. Wynika to z niestabilności azotynu sodu zarówno w produkcji jak i podczas wykonywania analizy. Jednakże przy tak wysokim współczynniku zmienności aż dwa laboratoria, na 29 biorących udział w PT, uzyskało wyniki niezadowolające w zakresie oznaczania azotynu sodu. Współczynniki zmienności dla pozostałych metod analitycznych nie odbiegają od ogólnie przyjętych wartości.

### **WNIOSKI**

1. Laboratoria stosowały metody znormalizowane i własne Procedury Badawcze. Zdecydowana większość korzystała z metod znormalizowanych krajowych i międzynarodowych.
2. Uzyskanie współczynnika „z” powyżej | 2 | wymagają wdrożenia działań korekcyjnych oraz zapobiegawczych w zakresie danego analitu i poddać się następnemu badaniu porównawczemu celem weryfikacji poprawności działań naprawczych.

### **PIŚMIENNICTWO**

1. Bojdunik B. (2008). Międzynarodowe badania międzylaboratoryjne – Laboratorium, 10, 14-15
2. Buckle T. (2001). Analiza wyników analitycznych, czyli badania biegłości. *Analityka*, 1, 18-21
3. Matras T. (2010). Badania biegłości i porównania międzylaboratoryjne (PT/ILC). *Lab.*, 5, 3, 31-33
4. Michalski M. - (w druku) - Badania biegłości laboratoriów chemicznych w zakresie podstawowej chemii żywności przeprowadzone w PIWet-PIB w 2009 – *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*
5. Myszewski J.M. (2006). Techniki pomocnicze w międzylaboratoryjnych badaniach biegłości na podstawie normy ISO 13528. Panel E: Badanie biegłości. Warszawa Zetom
6. Raport nr 2/2008. (2009). Badanie biegłości laboratoriów. PIWet-PIB Puławy

**Tabela 1.** Wartość wskaźnika „z” dla poszczególnych laboratoriów i analizów

*z-value for laboratory and analysis*

Kod laboratorium <i>Laboratory code</i>	NaNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	NaCl (Mohr)	NaCl (Volh)	Azot <i>Nitrogen</i>	Woda <i>Water</i>	Tłuszcz <i>Fat</i>	Fosfor <i>Phosphate</i>	Popiół <i>Ash</i>	Hydroksy- prolina <i>Hydroxy- proline</i>	Skrobia <i>Starch</i>	pH
1	-0,32	-	-	1,00	0,50	0,33	0,60	-0,76	-	-	-0,03	-
2	0,05	0,02	-	-0,50	-1,00	0,20	-0,05	0,81	0,00	-0,39	-	-
3	1,71	-	-	-0,50	1,50	0,47	3,05	2,08	1,67	-	-0,91	-
3A	1,12	-	-	1,00	1,50	0,67	0,50	1,83	2,33	-	-0,91	-
4	-0,48	0,66	-0,67	-	-0,50	0,13	-2,05	-0,69	0,33	1,28	-0,21	-0,67
4A	-	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-	-	-
5	-0,35	-0,04	-0,33	-	0,50	-0,80	5,10	3,42	-7,00	-0,72	0,68	0,00
5A	-1,54	3,09	-	-	-	-	2,70	-	-	-	-	-
6	1,56	-0,63	2,00	-	1,50	1,53	-1,20	-0,43	-	0,00	-	-
7	0,67	-0,69	-0,33	-2,50	0,00	-0,33	-0,05	0,29	-0,33	0,39	-	-
8	0,05	0,47	-0,67	-	-0,50	-0,60	-0,35	-0,06	-0,67	0,11	1,26	-
8A	0,05	0,47	-	-	-	-	-	-0,47	-	-	-	-
8A1	-0,94	1,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8B	-0,16	0,63	-	-	-	-	-	-0,10	-	-	-	-
8B1	-1,09	1,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8C	-0,16	0,63	-0,67	-	-1,00	-0,07	-0,45	-0,62	0,67	-0,89	1,26	-

9	-	-	-0,33	-	0,50	-0,27	1,15	-1,57	0,00	-	-	1,50
9A	-	-	-0,33	-	0,50	-2,53	-0,90	-2,65	1,67	-	-	1,25
10	0,50	-0,95	-0,67	1,00	0,00	1,20	-0,40	-0,36	0,33	1,28	-0,06	-
11	-	-	-0,33	-	0,50	1,80	-1,95	-2,03	0,67	-3,72	-	-
12	-0,11	-0,49	0,67	0,50	0,50	-2,00	0,65	-0,05	-2,33	-0,67	-0,41	-0,75
13	-4,61	5,66	0,67	-	0,50	-2,20	1,10	0,58	-1,67	-	-	-
13A	-4,60	5,93	0,00	-	-0,50	-2,07	0,20	1,14	3,33	-	-	-
14	1,13	-2,02	-1,00	-	0,50	-0,07	-0,40	-0,88	-0,67	-0,61	-	-0,67
14A	0,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14B	-1,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14C	-1,23	-1,16	-	3,50	-	-	-	-	-	-	-	-
15	0,77	-0,33	-1,00	-	0,50	1,00	-0,30	-0,90	-0,33	-0,39	-	-
16	-0,47	-0,45	1,33	-	-1,50	1,40	1,75	-0,60	0,00	-3,17	-	-
17	-0,96	5,36	3,33	-	-2,50	4,27	-0,10	2,63	1,33	-	-	-
18	0,31	1,18	-	-	-0,50	-2,27	-0,15	1,45	-	-	-	-
19	0,95	-0,45	0,00	-	-1,50	-0,07	-0,10	0,68	-1,00	0,72	-	-
20	0,83	-0,25	0,67	-	-0,50	-2,20	-0,10	0,84	-	1,89	-	-
21	0,94	-0,03	-1,67	-	0,00	0,33	-0,95	-0,23	-1,00	0,17	-	-
22	0,50	-0,55	1,67	-	0,00	-0,13	-0,80	-0,21	-1,00	-	-	-
23	1,61	-0,29	1,17	-	-0,95	0,53	1,15	1,08	-0,60	1,50	-	-
24	-0,18	-0,20	-	-0,50	-1,00	0,47	-0,20	-0,30	1,33	0,17	-	-

24A	-0,03	-0,15	-	-0,50	0,00	0,47	-0,40	0,75	0,00	0,72	-	-
25	-0,04	-1,68	0,33	-	2,00	-0,53	-0,55	-0,36	-0,33	-	0,68	-
26	0,14	-0,50	0,00	-	0,00	-0,20	-0,85	-0,21	0,00	-	-	-
27	-0,79	-1,84	-1,33	-	-1,00	-0,47	0,60	0,30	1,33	-0,39	0,26	-
28	-	-	-	-	-3,00	-0,20	1,20	-	-	-0,94	-	-
29	-	-	-1,33	-	-3,50	1,40	-1,40	-1,25	0,00	0,11	-2,12	-0,83

- nie oznaczano (*Not analysed*)



**Tabela 2.** Wyniki obliczeń statystycznych dla próbki

*Statistical evaluation for sample*

Parametr <i>Parametr</i>	NaNO <sub>3</sub> <i>(mg/kg)</i>	NaNO <sub>2</sub> <i>(mg/kg)</i>	NaCl (Mohr) <i>(%)</i>	NaCl (Volh) <i>(%)</i>	Azot Nitrogen <i>(%)</i>	Woda Water <i>(%)</i>	Tłuszcz Fat <i>(%)</i>	Fosfor phosphate <i>(mg/kg)</i>	Popiół Ash <i>(%)</i>	Skrobia Starch <i>(%)</i>	Hydroksy- prolina Hydroxy- proline <i>(%)</i>	pH
Wartość odniesienia <i>Reference value</i>	98,67	19,79	2,28	2,06	1,64	65,73	17,38	5563,57	3,4	2,11	0,307	6,68
Odchylenie standardowe <i>Standard deviation</i>	11,01	9,6	0,03	0,02	0,02	0,15	0,2	123,52	0,03	0,34	0,018	0,12
Współczynnik zmienności cv <i>Coefficient of variation cv</i>	11,16%	48,51%	1,32%	0,97%	1,22%	0,23%	1,15%	2,22%	0,88%	16,11%	5,86%	1,77%

**Tabela 3.** Liczba wyników z poszczególnych parametrów i liczba wyników dla których wartość „z” wyniosła  $|z| > 2$

*Number of results for individual parameters and for analysis with z-score exceeded |2|*

	NaNO <sub>3</sub> (mg/kg)	NaNO <sub>2</sub> (mg/kg)	NaCl (Mohr) (%)	NaCl (Volh) (%)	Azot Nitrogen (%)	Woda Water (%)	Tłuszcz Fat (%)	Fosfor phosphate (mg/kg)	Popiół Ash (%)	Skrobia Starch (%)	Hydroksy- prolina Hydroxy- proline (%)	pH
Liczba wyników ogółem <i>Total number of results</i>	<b>37</b>	<b>32</b>	<b>26</b>	<b>10</b>	<b>34</b>	<b>34</b>	<b>36</b>	<b>35</b>	<b>29</b>	<b>12</b>	<b>22</b>	<b>7</b>
Liczba wyników z $2 <  z  < 3$ <i>Number of results with <math>2 &lt;  z  &lt; 3</math></i>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
Liczba wyników $ z  \geq 3$ <i>Number of results with <math> z  \geq 3</math></i>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>0</b>