

Analitikai eredmények értelmezése tejre és tejtermékekre a közös piaci szabályozás keretében

Molnár Pál

Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 2000. január 8.

A tej és tejtermékek az Európai Unió közös piaci szervezetében a különböző módon támogatott termékek körébe tartozik. A 2721/95 (EC) számú rendelet, amely az EK Hivatalos Lapja L/283 számában (1995. november 25. 7. old.) jelent meg, határozza meg a tej és tejtermékek érintett körét. Mivel a támogatások kifizetése és más pénzügyi intézkedések szoros összefüggésben állnak a kémiai, fizikai és mikrobiológiai, valamint érzékszervi vizsgálatok eredményeivel a Bizottság irányelveket adott ki az analitikai vizsgálati eredmények értelmezéséhez és alkalmazásához a közös piaci szervezet keretében [1]. A közlemény szerzője - a szakértői munkacsoport egyetlen nem tagállami résztvevője - aktívan közreműködött az ismertetésre kerülő irányelvek kidolgozásában.

Az irányelvek a tagállamok illetékes hatóságai részére szolgálnak alapul tej és tejtermékek vizsgálati eredményeinek értelmezéséhez és alkalmazásához a támogatás odaítélésénél.

1. A rutin módszerek során kapott eredmények ellenőrzése, amelyek megközelítik a rendeletekben rögzített határértékeket

Ha m_0 valamely rendeletben rögzített határérték, akkor a döntési limit(ek):

$$s = m_0,$$

ha $R_{\text{Rout}} / R_{\text{Ref}}$ eltér 1-től, akkor

$$s = m_0 - ((R_{\text{Rout}} / R_{\text{Ref}}) - 1) \cdot \text{CrD}_{95}$$

R_{Rout} : a rutin módszer reprodukálhatósági határértéke

R_{Ref} : a referencia módszer reprodukálhatósági határértéke

CrD_{95} : a referencia módszer kritikus eltérése

Ha ugyanazon feltételek mellett m_0 az alacsonyabb határérték, akkor a döntési limit az alábbi képlet segítségével határozható meg:

$$s = m_0 + ((R_{\text{Rout}} / R_{\text{Ref}}) - 1) \cdot \text{CrD}_{95}$$

Ahol m_0 a magasabb határérték, ott a döntési limitet meghaladó, valamely rutin módszerrel kapott végeredményt helyettesíteni kell a referencia módszer alapján kiszámított végeredménnyel. Az így kapott

végeredménynek legalább ugyanannyi elemzésen / mintán kell alapulnia, mint a rutin módszer végeredményének.

Ahol m_0 az alacsonyabb határérték, ott a rutin módszerrel meghatározott végeredmény esetében ugyanezt az eljárást kell alkalmazni.

A fenti eljárás akkor alkalmazható, ha nincsenek kimutatható mátrix hatások. A mátrix hatások a következő módon mutathatók ki: a kalibráláshoz felhasznált minden egyes mintára meg kell határozni a referencia, illetve a rutin módszer által kapott eredmények közötti (w_i) különbséget. A következő képlet alapján kiszámított szórást

$$s = \sqrt{\left(\sum w_i^2\right) / 2m} \quad m: \text{ a kalibráláshoz felhasznált minták száma}$$

össze kell hasonlítani a referencia és a rutin módszer ismételtetőségi szórásának számtani átlagával:

$$s_r = \sqrt{\left(s_{r(ref)}^2 + s_{r(rout)}^2\right) / 2}$$

Nem zárható ki a mátrix effektus, ha

$$s^2 / s_r^2 > \text{Chi}_{f; 1-\alpha}^2$$

$f = m-1$ (f: szabadságfok) $\alpha =$ hibaráta (szignifikancia szint); $\alpha: 0,05$

2. Az analízis eredményei érvényességének vizsgálata - Belső minőségellenőrzés

Bármely laboratóriumi vizsgálat eredményeinek érvényessége a következő feltételek teljesülésétől függ:

- Rendelkezik-e a vizsgálatot végző laboratórium megfelelő minőségbiztosítási rendszerrel?
- A minőségügyi rendszer magában foglal-e egy belső minőségellenőrzési eljárást?
- A kapott eredmények megfelelnek-e a belső minőségellenőrzési eljárás által előírt elfogadhatósági kritériumoknak?

A minőségbiztosítási rendszer, melynek jellegére nincs formális előírás, magában foglalja a szervezeti struktúrát, a felelősségi köröket, az alkalmazott módszereket, eljárásokat és folyamatokat, valamint az erőforrásokat. Ezen belül kellő részletességgel kell meghatározni a belső minőségellenőrzés (IQC) eljárását, amihez a kontroll anyagot ugyanannak vagy részlegesen ugyanannak az eljárásnak vetik alá, mint a vizsgálati mintát.

Kontroll anyagként a következők jöhetnek számításba:

- tanúsított (és vásárlás útján beszerzett) referencia anyag,
- saját laboratóriumi referencia anyag,

- szakértők által validált anyag,
- erre a célra előkészített („kalibrált”) anyag.

Az IQC kiépítésének folyamata

A laboratóriumnak „A belső minőség ellenőrzés harmonizált irányelvei az analitikai laboratóriumokban” elnevezésű IUPAC dokumentumban leírt eljárás szerint célszerű létrehoznia az IQC-t.

Az IQC-ban előírtak szerint a kontroll anyagokat elhelyezik a vizsgálandó minták közé. A kontroll anyagoknak kémiai összetételüket tekintve hasonlónak kell lenniük a vizsgálati mintákhoz, beleértve a megfelelő stabilitást is a szükséges időintervallumban. Lényeges elvárás, hogy az ellenőrző analízis céljára használt kontroll anyagok legyenek megfelelő módon oszthatók kisebb adagokba és a vizsgált jellemző koncentrációja legyen az analizált minta várható koncentráció-tartományán belül.

A kontroll anyagot legalább egy alkalommal minden analitikai folyamatba be kell vonni, majd a hosszú távú értékelés érdekében a kapott értékeket egy ellenőrző grafikonon kell vezetni. Emellett az analitikai folyamat során a laboratóriumnak periódikus időközönként igazolnia kell az ismételhetőségi feltételeknek való megfelelést is. Ez a követelmény a kontroll és/vagy a vizsgált anyagok páros összehasonlító (duplikált) elemzésével teljesíthető. Az említett analízisek eredményeit össze kell hasonlítani a publikált ismételhetőségi határértékekkel, valamint a belső pontossági (precíziós) adatokkal.

Kontroll anyagok használata esetén az azok köztes elemzésére kapott értékeket – megfelelő kontrollhatárokkal – fel kell tüntetni egy Shewhart diagramon (ISO 8258 (1991)). A beavatkozási (akciós) határok helye: $\bar{x} \pm 3s_t$, ahol s_t a teljes szórás, a figyelmeztető határértékek pedig $\bar{x} \pm 2s_t$ -nél helyezkednek el.

A teljes szórás:

$$s_t = \sqrt{\frac{s_b^2 + s_w^2}{n}}$$

s_b	=	köztes (külső) szórás
s_w	=	folyamaton belüli (belső) szórás
n	=	a meghatározások száma

Azokban az esetekben, amikor – pl. a stabilitás hiánya miatt – nem használnak kontroll anyagokat, legalább az egyik vizsgálati anyagot minden sorozatban rejtett párhuzamosként kell vizsgálni.

Az ugyanazon sorozaton belüli párhuzamosok közötti abszolút különbséget grafikonon kell ábrázolni. Ha a koncentráció széles skálán mozog, az ellenőrző vizsgálatok során kis és nagy koncentrációjú anyagokat egyaránt be kell iktatni.

Ha a vizsgált anyagok koncentrációja igen változó, a laboratóriumnak összhangot kell teremtenie a pontosság (precízió) és a koncentrációk szintje között. Amennyiben a pontosság arányos a szinttel, akkor a soron következő kontrollt a relatív pontosság (vagyis a középérték százalékában kifejezett abszolút különbség) alapján kell elvégezni.

Az analitikai rendszer nincs kontroll alatt,

- a) ha az aktuális érték kívül esik a beavatkozási határokon;
- b) ha az aktuális érték és az azt megelőző érték kívül esik ugyan a figyelmeztető jellegű tűréshatárokon, de még a beavatkozási határokon belül marad;
- c) kontroll anyagok használata esetén, ha 9 egymást követő érték a középvonalnak ugyanarra az oldalára esik.

Ha a rendszer a fenti kritériumok alapján nincs kézben tartva, akkor a laboratóriumban a következő válaszlépéseket kell tenni:

- a) az analízis leállítása és korrekciós lépések beiktatása;
- b) az adott sorozat eredményeinek figyelmen kívül hagyása és a vizsgálati anyagok elemzésének megismétlése.

3. A laboratóriumon belüli ismételhetőség meghatározása

Az Európai Bizottság rendeleteiben megfogalmazott célokra elfogadott vizsgáló laboratóriumoknak meg kell határozni saját „ismételhetőségüket”. Ismert ismételhetőséggel rendelkező, publikált és validált módszerek alkalmazása esetén a laboratóriumon belül is lehetőség szerint ugyanazt az értéket kell alkalmazni. Ha olyan validált módszereket alkalmaznak, melyekre az ismételhetőséget és az összehasonlíthatóságot (reprodukálhatóságot) körvizsgálatokkal határozták meg, célszerű a kapott reprodukálhatóságot évente legalább egyszer felülvizsgálni.

3.1 A laboratóriumon belüli kontroll anyagok kiválasztása és az ismételhetőség meghatározása

A laboratóriumon belüli pontossági adatokat a kontroll anyagok és/vagy a vizsgálati minták ismételt elemzése útján kaphatjuk meg. Ehhez lehetőség szerint mindig tanúsított referencia anyagokat (CRMs) is alkalmazunk. A kijelölt kontroll anyagokat a vonatkozó ismételhetőségi feltételek mellett egy sorozatban kell vizsgálni a megfelelő tanúsított referencia anyagokkal véletlenszerű elrendezés (randomizáció) mellett. Vannak más eljárások is, amelyek "kalibrált" kontroll anyagok használatán alapulnak.

A kontroll anyag kiválasztását követően a laboratórium az adott anyagra vonatkozóan megállapítja a folyamaton belüli és a köztes (folyamatok közötti) pontossági (precíziós) határértékeket.

A folyamaton belüli pontosság megállapításának minimum követelményét jelenti a kontroll anyag 12 párhuzamos analízise. Ezeket a párhuzamos vizsgálatokat az előírt ismételhetőségi feltételek mellett (tehát azonos műszer, azonos vegyszerek stb.) kell végrehajtani. A kontroll anyag párhuzamos vizsgálatát véletlenszerűen iktatjuk be a vizsgálati folyamatba. A párhuzamos vizsgálatokat lehetőleg eltérő napokon kell végrehajtani egy olyan ésszerű időtartamon belül, amely lehetővé teszi az egyes sorozatok közötti variációk, továbbá a normál eltérések (pl. vegyszerek, újra kalibrált műszerek), valamint az egyes személyek által feltételezhető befolyás felismerését.

Figyelembe kell venni, hogy a folyamatok közötti variáció szempontjából nem teljesen reprezentatív adatok alkalmazása túlságosan szigorú korlátok felállítása következtében az analízis szükségtelen számú megisméltléséhez vezethet. Ha azonban egy laboratórium precíziós adatai túlságosan pontatlanok, akkor könnyen lehetetlené válhat a referencia módszerek pontossági és reprodukálhatósági értékeinek teljesítése, és a társ-laboratóriumokkal való összehasonlításban nagy eltérésekhez jutunk.

3.1.1. Folyamaton belüli pontosság kontroll anyag használata esetén

A legalább 12 ismétlésből származó adatokat először a Cochran-féle variancia analízisnek kell alávetni, ami lehetővé teszi az ismétlések maximális száma négyzetének összehasonlítását a négyzetes eltérések összegével.

$$C = \frac{d^2_{\max}}{\sum_{i=1}^p d_i^2}$$

ahol d_i = az ismétlések közötti különbség.

A Cochran-féle kritérium, C értékét össze kell hasonlítani a táblázatos értékekkel [2-6]. Ha egy érték kieső, az eredményt további vizsgálatnak kell alávetni annak kiderítésére, hogy technikai vagy számítási jellegű hibáról van-e szó, a vizsgálat során következett-e be a hiba, vagy esetleg rossz minta került elemzésre. Ha technikai hibával nem magyarázható a gyanús eredmény, akkor azt valódi statisztikai szórásnak kell tekinteni. Ha erre azonban nincs kielégítő magyarázat, akkor azt az átlagértékkel kell helyettesítenie.

Ha a laboratórium meg van győződve arról, hogy az adatok mentesek a kieső értékektől, akkor a laboratóriumon belüli szórás (s_w) a következők szerint számítható ki:

Az összes p párhuzamos valamennyi x_{i1} , x_{i2} párjának összege és azok különbsége:

$$s_i = x_{i1} + x_{i2} \text{ és } d_i = x_{i2} - x_{i1}.$$

Az s_i és d_i értékek összegzése:

$$A = \sum_{i=1}^p s_i \qquad B = \sum_{i=1}^p d_i^2 \qquad C = \sum_{i=1}^p s_i^2$$

A laboratóriumon belüli szórás becslése:

$$s_w = \sqrt{\frac{B}{2p}}$$

A laboratóriumon belüli ismételhetőség: $2,8 s_w$.

Amennyiben referencia módszert használnak, a laboratóriumon belüli ismételhetőséget össze kell hasonlítani a publikált ismételhetőséggel. Ha a laboratórium nem tud eleget tenni a referencia módszer követelményének, akkor alaposan ki kell vizsgálni az okokat. A kapott értékek így átmeneti (provizórikus) jellegűek, amelyek későbbi felülvizsgálatra szorulnak.

3.1.2. A laboratóriumon belüli pontosság meghatározása kontroll anyag nélkül

A laboratórium dönthet úgy, hogy a laboratóriumon belüli pontosságot a reprezentatív minták legalább 12 páros összehasonlító analízise útján határozza meg. Olyan esetekben, amikor pl. instabilitás miatt nem lehetséges a kontroll anyagok használata, a párhuzamos adatok így hasznosíthatók.

Ha az analízis az értékek viszonylag keskeny sávjára terjed ki, akkor egyetlen érték alkalmazható valamennyi mintára. Ha azonban az eredmények köre sokkal szélesebb, pl. nagyságrendi eltérések is vannak,

akkor a laboratóriumoknak meg kell fontolniuk a relatív szórás fogalmának bevezetését és számítását.

Ebben az esetben az adatokat alá kell vetni a Cochran-féle elemzésnek. Ha a laboratórium meggyőződött arról, hogy az adatok között nincs kieső érték, akkor a laboratóriumon belüli szórást és pontossági határértéket az előző fejezetben leírtak szerint lehet kiszámítani.

A laboratóriumon belüli szórás (s_w) segítségével ellenőrző grafikonokat célszerű szerkeszteni. A felállított határértékek átmeneti (provizórikus) jellegűek, amelyek felülvizsgálatra szorulnak.

3.2. A laboratóriumon belüli pontosság meghatározása

Ehhez kiszámítjuk minden egyes mintapár átlagértékét ($s_i/2$), majd a Grubbs-féle tesztet alkalmazzuk [2-6]. A kieső értékek elutasítása, illetve elfogadása tekintetében a 3.1.1. fejezetben leírt kritériumok az irányadók. A kieső értékeket a laboratóriumnak megfelelő átlagértékekkel kell helyettesítenie.

Ha a laboratórium meggyőződött arról, hogy az adatok között nincs kieső érték, akkor a folyamatok közötti szórás (s_b) a következő képlettel számítható:

$$s_b = \sqrt{\frac{1}{4(p-1)} \left(C - \frac{p-1}{p} B - \frac{A^2}{p} \right)}$$

Ha a négyzetgyök jel alatti kifejezés negatív, akkor $s_b=0$.

A teljes szórás (s_t) felhasználható az n meghatározás átlagát reprezentáló ellenőrző grafikonok megszerkesztéséhez. Ezek a határértékek átmeneti (provizórikus) jellegűek, amelyek minden esetben felülvizsgálatra szorulnak.

3.3 A becsült határértékek felülvizsgálata

A fentiek szerinti határértékek (limitek) kiinduló becsléseknek tekintendők és mint ilyenek, megfelelő elővigyázatossággal kezelendők, mielőtt egy tétel eredményeinek elutasítására használnák azokat.

A laboratóriumon belüli elfogadható pontosság alapján becsült határértékek (lásd: 3.1.2.) felülvizsgálata érdekében a vizsgált mintákból további párhuzamos adatokra van szükség. A felülvizsgálat időpontja nagymértékben függ az elemzések gyakoriságától. Irányelvként az elfogadható el, hogy az adatokat minden további 10 párhuzamos mérés után

felül kell vizsgálni. Ezt követően valamennyi adatot alá kell vetni a Cochran-féle tesztnek, majd a kiindulási határértékeket ismételten meg kell határozni az esetlegesen módosuló szórás alapján.

Valamennyi adatot alá kell vetni a Grubbs-féle tesztnek annak megállapítására, hogy vannak-e kieső értékek. Az új adatokra támaszkodva ismételten meg kell határozni az átlagot és a szórást. Az ebben a fázisban felmerülő további – pl. a reagensek időbeli változására vonatkozó – problémák tisztázása céljából a laboratóriumnak Cusum diagramot kell alkalmaznia (BS S700: (1984) és az 5480. számú módosítás (1987)). Meg kell vizsgálni minden olyan adatot, ami kívül esik a Cusum „V-mask” határokon. A Cusum technika felhasználásával az új határértékeket (átlag és szórás) rendszeresen ellenőrizni kell. Minden, a kontroll anyag érvényességét kétségbe vonó jelzést igen alaposan ki kell vizsgálni.

3.4 Jelentés a pontossági (precíziós) adatokról

Az illetékes nemzeti hatóság és a Bizottság részére a következő információt kell szolgáltatni:

- az alkalmazott módszer,
- a folyamaton belüli szórás (s_w) és a laboratóriumon belüli pontossági határérték,
- a folyamatok közötti szórás (s_b),
- a teljes szórás (s_t),
- a pontossági értékek meghatározásához végzett vizsgálatok (analízisek) száma.

3.5 Eljárás a reprodukálhatósági értékeknek való megfelelés vizsgálatára

A reprodukálhatósági értékeknek való megfelelés oly módon ellenőrizhető, hogy – természetesen ugyanazt a mintát használva – a kapott eredményeket összehasonlítjuk egy tapasztalt laboratórium megfelelő eredményeivel. Az a laboratórium tekinthető tapasztalt laboratóriumnak, amely sikeresen vett részt a vizsgálati módszer validálásában vagy pedig egy jártassági tesztben (proficiency test). Ilyenkor mindkét laboratóriumban kétszer kell elvégezni a meghatározást, majd az eredményeket a következő képlet szerint kell kiértékelni:

$$CrD_{95}(|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|) = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}$$

CrD_{95} kritikus eltérés (P=0,95)

\bar{y}_1 az 1. laboratóriumban kapott két eredmény számtani átlaga

\bar{y}_2	a 2. laboratóriumban kapott két eredmény számtani átlaga
R	reprodukálhatósági határérték (interpolálás útján határozandó meg)
r	ismételhetőségi határérték (ha a pontosság a koncentráció szinttel együtt változik)

A kritikus eltérés túllépése esetén mindent meg kell tenni az ok felderítésére és 2 hónapon belül meg kell ismételni a felülvizsgálatot. A reprodukálhatósági határérték túllépése esetén az illetékes hatóságoknak meg kell tenniük a szükséges lépéseket.

4. A referencia módszerek validálása

Ha a vonatkozó EU előírásban megadott valamely referencia módszer nincs validálva, akkor a tagállamoknak támogatniuk kell a Bizottság erre irányuló törekvéseit. Az ideiglenes reprodukálhatóság alapvetően egy évig használható fel a reprodukálhatóság betartásának ellenőrzésére.

Egy ideiglenes (provizórikus) reprodukálhatóság (R_{prov}) a következő egyenlet segítségével számítható ki:

$$R_{prov} = \sqrt{(\bar{y}_1 - \bar{y}_2)^2 + \frac{r^2}{2}}$$

\bar{y}_1	az 1. laboratóriumban kapott két eredmény számtani átlagértéke
\bar{y}_2	a 2. laboratóriumban kapott két eredmény számtani átlagértéke
r	ismételhetőség vagy ideiglenes ismételhetőség

R_{prov} felhasználható a kritikus eltérések meghatározásához. Az R_{prov} -ot, amennyiben számított értéke kisebb mint $2r$, akkor $2r$ -ben kell meghatározni.

Amennyiben a számított érték meghaladja a $3r$ -t vagy nagyobb, mint a Horwitz-féle egyenlet [7] alapján előre becsülhető R érték kétszerese, akkor R_{prov} elfogadhatatlanul magas és nem használható a kritikus eltérés kiszámításához. A Horowitz-féle egyenlet $RSD_R (\%) = 2 \dots \dots 10$, RSD_R : reprodukálhatósági szórás, C: a tizedes törtben kifejezett koncentráció (pl.: $10\text{gr}/100\text{g} = 0,1$).

Az R_{prov} értéket évente legalább egyszer meg kell határozni a két laboratóriumban kapott eredmények alapján. Az R_{prov} középértéke használandó fel a kritikus eltérések kiszámításához. A előzőekben említett szabályok R_{prov} középértékére vonatkoznak.

A reprodukálhatósági határérték (az R érték) az alábbiak szerint számítható ki az RSD_R -ből:

$$R = 2,83 RSD_R$$

Példaként álljon itt néhány számított RSD_R érték:

Koncentráció	RSD_R (%)
1 g / 100 g	4
0,01 g / 100 g	8
1 mg / 1000 g	16

5. Az ismételhetőség és/vagy összehasonlíthatóság értékeinek túllépését jelző analitikai eredmények értékelése

Ha a validált referencia módszerek, illetve az ideiglenes pontossági (precíziós) értékek alkalmazásával az ismerhető fel, hogy valamelyik határértéket túllépték, akkor a következő eljárás segítségével állapítható meg az adott határértéktől számított kritikus eltérés.

Ha az analitikai eredmény arra utal, hogy egy határértéket túllépték, akkor – a következő eljárás alkalmazásával – ki kell számítani a két vagy több eredmény számtani átlagát:

- Ha az analitikai vizsgálat csupán egyetlen mérést reprezentál, akkor – az ismételhetőség feltételeinek megfelelően – újabb vizsgálatot kell elvégezni. Amennyiben a két mérés nem végezhető el az ismételhetőség feltételeinek megfelelően, akkor egy újabb párhuzamos mérést kell végezni az ismételhetőség feltételei mellett és az így kapott eredményeket kell felhasználni a kritikus eltérés értékelésére.
- Ki kell számítani az ismételhetőség feltételei mellett kapott eredmények számtani átlaga és a határérték közötti eltérés abszolút értékét. Ha ez nagyobb a kritikus eltérésnél, akkor a kapott eredmény nem felel meg a követelményeknek.

A kritikus eltérés a következő képlet segítségével határozható meg:

$$CrD_{95}(|\bar{y} - m_0|) = \frac{0,84}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \frac{n-1}{n}}$$

\bar{y} = a kapott eredmények számtani átlaga

m_0 = határérték (limit)

n = az elemzések / minták száma

Ha a pontosság a koncentrációértékek szerint változik, akkor szükséges lehet r és R értékének interpolációs meghatározása. Normál körülmények között egy adott minta végső eredményének a limit betartását kell jelezni. A végeredmények az m_0 és az $m_0 + CrD_{95}(|\bar{y} - m_0|)$ között találhatóak, ha a limit egy felső határérték; az m_0 és az

$m_0 - CrD_{95}(|\bar{y} - m_0|)$ között található, ha a limit egy alsó határérték; ilyen esetek azonban csak kivételesen fordulnak elő.

Ilyen végeredmények a jelzett intervallumokon belül csak akkor fogadhatók el, ha a tételenként vizsgált 5 mintában legfeljebb egyszer fordulnak elő. Ha a tételenként vizsgált minták száma nem éri el az 5-öt, a jelzett intervallumon belül 1 eredmény akkor is elfogadható. Ha azonban ugyanaz az előállító a tételeket rendszeresen küldi, akkor figyelembe kell venni azt a szabályt, hogy minden 5 vizsgált mintából csak 1 olyan eredmény fogadható el, amely az említett intervallumok egyikébe esik.

- Ha az x végeredmény kiszámítása az $x = y_1 \pm y_2$ képletnek megfelelően történt (pl. a vaj zsírtartalmának meghatározásakor: víz + zsírmentes szárazanyag) – ahol y_1 és y_2 az egyik vizsgálat végeredményei –, akkor az x végeredmények r_x és R_x általános ismételhetőségi és reprodukálhatósági határértékei a következők szerint számíthatók ki:

$$r_x = \sqrt{r_1^2 + r_2^2} \qquad R_x = \sqrt{R_1^2 + R_2^2}$$

ahol r_1 és r_2 az y_1 és az y_2 ismételhetőségi határértékei, R_1 és R_2 pedig az y_1 és az y_2 reprodukálhatósági határértékei.

Az 1. és a 2. pontban elmondottak értelmében x -et össze kell hasonlítani m_0 -al. A kritikus eltérés meghatározása a következő képlet segítségével történik:

$$CrD_{95}(|x - m_0|) = \frac{0,84}{\sqrt{2}} \sqrt{R_x^2 - r_x^2 \frac{n-1}{n}}$$

ahol x a kapott x_i eredmények számtani átlaga.

- Ha a végeredményt a következő képlet szerint számítják ki:

$$x = \frac{y_1}{y_2} \quad (\text{pl. zsírtartalom sajtok szárazanyagában}),$$

ahol y_1 és y_2 az egyik elemzés végeredményei, akkor az általános ismételhetőség és reprodukálhatóság határértékei (r_x és R_x) a következők szerint határozhatók meg:

$$r_x = \mu_x \sqrt{r_{*1}^2 + r_{*2}^2} \qquad R_x = \mu_x \sqrt{R_{*1}^2 + R_{*2}^2}$$

$\mu_x = \mu_1 / \mu_2$; μ_1 : az y_1 határ- vagy elvárt értéke (pl. zsír)

μ_2 : az y_2 határ- vagy elvárt értéke (pl. szárazanyag)

$$r_{*1} \frac{r_1}{\mu_1} \leq 0,15; \qquad r_{*2} \frac{r_2}{\mu_2} \leq 0,15$$

r_1 : y_1 ismételhetőségi határértéke,

r_2 : y_2 ismételhetőségi határértéke,

$$R_{*1} \frac{R_1}{\mu_1} \leq 0,15; \quad R_{*2} \frac{R_2}{\mu_2} \leq 0,15$$

R_1 : y_1 reprodukálhatósági határérték,

R_2 : y_2 reprodukálhatósági határérték,

Az r_x és az R_x kiszámításához megadott eljárás csak akkor alkalmazható, ha a relatív ismételhetőségi és reprodukálhatósági határértékek (r_{*1} , r_{*2} , R_{*1} és R_{*2}) kisebbek vagy egyenlők 0,15-al.

Az első két fejezet értelmében x -et össze kell hasonlítani a μ_x határértékkel. A kritikus eltérést a következő képlettel határozzák meg:

$$CrD_{95} \left(\left| \bar{x} - \mu_x \right| \right) = \frac{0,84}{\sqrt{2}} \sqrt{R_x^2 - r_x^2 \frac{n-1}{n}}$$

ahol \bar{x} az időrendi sorrendben kapott x értékek számtani átlaga. Ha például a kapott eredmények y_{11} , y_{12} , y_{21} és y_{22} , akkor ki kell számítani az y_{11} / y_{21} és az y_{12} / y_{22} számtani átlagokat.

6. Az érzékszervi bírálók teljesítőképességének értékelése és az eredmények megbízhatósága

Pontozásos módszerek használata esetén (IDF-szabvány 99B/1995) a következő eljárások alkalmazhatók [8].

6.1. Az „ismételhetőségi index” meghatározása

1 bíráló 12 hónapos időszak alatt legalább 10 véletlenszerűen kiválasztott mintapárt vizsgáljon meg, amire rendszerint különböző alkalmakkor kerül sor. Az egyedi termékjellemzőkre vonatkozó eredmények a következő képlet segítségével értékelhetők:

$$w_I = 1 + \frac{\sum (x_{i1} - x_{i2})^2}{n}, \quad \text{ahol}$$

w_I : az ismételhetőségi index

x_{i1} : az x_i mintára adott első pontszám

x_{i2} : az x_i mintára adott második pontszám

Az értékelésre kerülő mintáknak a minőség széles terjedelmét kell reprezentálniuk. Az 5 pontos skálán w_I nem lehet nagyobb, mint 1,5.

6.2. Az „eltérési index” meghatározása

Ez az index annak ellenőrzésére szolgál, hogy egy-egy bíráló ugyanazt a skálát használja-e a minőség értékeléséhez, mint a tapasztalt

bírálóbizottság. A bíráló által adott pontszámokat összehasonlítjuk a bírálóbizottság által adott pontszámok átlagával. Az adatokat a következő képlet alapján értékelik:

$$D_i = 1 + \frac{\sum [(x_{i1} - \bar{x}_{i1})^2 + (x_{i2} - \bar{x}_{i2})^2]}{2n}$$

x_{i1} ; x_{i2} : lásd: 6.1. fejezet alatt

\bar{x}_{i1} ; \bar{x}_{i2} : a bíráló bizottság által az x_i minta első, illetve második bírálatánál adott átlagos pontszám

n : a minták száma (12 hónap alatt legalább 10).

Az értékelésre kerülő mintáknak a minőség széles terjedelmét kell reprezentálniuk. D_i nem lehet nagyobb, mint 1,5 az 5 pontos skálán. Az Európai Bizottság felkérte az EU tagállamokat, hogy jelezzék a fenti eljárással kapcsolatos tapasztalatokat és az esetlegesen felmerülő nehézségeket.

6.3. Az egyes tagállamok különböző régióira, illetve a különböző tagállamokra kapott eredmények összehasonlítása

Amennyiben lehetőség van rá, évente legalább egyszer olyan tesztvizsgálatra kerüljön sor, ami lehetővé teszi a különböző régiókra kapott bírálati eredmények összehasonlítását. Jelentős eltérések esetén meg kell tenni a szükséges lépéseket az okok feltárására, és belátható időn belül összehasonlítható eredmények elérését kell kitűzni célul.

A tagállamokat a Bizottság olyan vizsgálatok elvégzésére ösztönzi, amelyek lehetővé teszik saját bírálói által kapott eredmények összehasonlítását a szomszédos tagállamok bíráloi által kapott eredményekkel. Lényeges eltérések esetén alapos okfeltáró vizsgálatokat kell végezni a mielőbbi összehasonlítható eredmények elérése érdekében. A tagállamok az említett összehasonlítások eredményeiről évente tájékoztatják az Európai Bizottságot.

7. Vitatott analitikai eredmények esetén alkalmazható eljárás

A megbízó kérésére további elemzés is elvégezhető, feltéve, hogy a termékből rendelkezésre állnak a lepecsételt mintapárok és azok megfelelő módon vannak tárolva. Ebben az esetben át kell adni azokat a hatósági ellenőröknek.

A megbízó ezeket a mintákat egy másik olyan laboratóriumnak is megküldheti, amely akkreditált ezen hivatalos vizsgálatok elvégzésére és amellet dokumentált felhatalmazással (kompetenciával) is rendelkezik az adott vizsgálatok vonatkozásában. A kompetencia bizonyítása történhet a körvizsgálatokban, a jártassági tesztekben vagy a laboratóriumközi összehasonlító vizsgálatokban való sikeres részvétellel. A másodikként kiválasztott laboratóriumnak a referencia módszert kell alkalmaznia. A két laboratórium által kapott eredmények a következő variánsok szerint értékelhetők:

a) Mindkét laboratórium megfelel az ismételhetőségi és a reprodukálhatósági követelménynek

A két laboratórium összes vizsgálati eredményének számtani átlaga adja a végeredményt. Ennek minősítése a kritikus eltérés figyelembevételével a következő képlet alapján végezhető el:

$$CrD_{95}(|\bar{y} - m_0|) = \frac{0,84}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}$$

\bar{y} : a két laboratórium összes eredményének számtani átlaga

m_0 : határérték (limit)

R: reprodukálhatóság

r: ismételhetőség

n_1 : az 1. laboratórium eredményeinek száma

n_2 : a 2. laboratórium eredményeinek száma

Ha a végeredmény kiszámítását a következő képletek alapján végezzük el:

$$x = y_1 \pm y_2 \quad \text{vagy} \quad x = y_1 / y_2,$$

akkor R^2 és r^2 helyett R^2_x -t és r^2_x -t kell behelyettesíteni a képletbe (lásd: 5. fejezet).

b) Mindkét laboratórium teljesíti az ismételhetőséget és a reprodukálhatóságot nem veszik figyelembe

A tételt végső soron vissza kell utasítani, ha mindkét laboratórium eredményei ezt indokolják. Ellenkező esetben a szállítmányt el kell fogadni.

c) Csak az egyik laboratórium teljesíti az ismételhetőséget

A tétel elfogadhatóságáról annak a laboratóriumnak a végeredménye alapján kell dönteni, amelyik teljesíti az ismételhetőségi követelményt.

d) Egyik laboratórium sem teljesíti az ismételhetőségi követelményt és figyelembe veszik a reprodukálhatósági követelményt

A tétellel elfogadhatósága elbírálásának alapjául a két laboratórium által kapott végeredmények számtani átlaga szolgál, figyelembe véve a kritikus eltérést a) szerint.

e) Egyik laboratórium sem teljesíti az ismételhetőségi követelményt és figyelmen kívül hagyják a reprodukálhatósági követelményt

A tételt elfogadják, ha valamelyik laboratórium eredménye ezt lehetővé teszi.

f) Az eredményeket nem validált módszerek alkalmazásával kapták

A tételt elfogadják, ha valamelyik laboratórium eredménye ezt lehetővé teszi. Ha az előállító megkérdőjelezi a mintavételi eljárást, akkor a mintavételt lehetőség szerint meg kell ismételni. A második vizsgálat költségeit – ha az megerősíti az első eredményét – általában a megbízónak kell viselni.

Irodalom

- [1] Guidelines for the Interpretation of Analytical Results and the Application of Sensory Evaluation in Relation to Milk and Milk Products under the Common Market Organisation
- [2] ISO 5725-1 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 1: General principles and definitions
- [3] ISO 5725-2 (1994.12.15) Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: A basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- [4] ISO 5725-3 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 3: Intermediate measures of the precision of a measurement method
- [5] ISO 5725-4 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method
- [6] ISO 5725-6 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 6: Practical applications
- [7] Peeler, J.T. Horwitz, W. and Albert, R.: J. Ass. Off. Anal. Chem. 72 (5), 784-806 (1989)
- [8] Neumann, R. Molnár, P.: Sensorische Lebensmitteluntersuchung, Fachbuchverlag, Leipzig, 1991