

REZULTATI MEĐULABORATORIJSKOG ISPITIVANJA STOČNE HRANE U HRVATSKOJ 2004. GODINE

RESULTS OF INTERLABORATORY FEEDSTUFF TESTING IN CROATIA IN 2004

Jasminka Škudar Sablek, Vlasta Brlek, Helena Jelovčić, Vanja Novosel

Stručni članak
UDK: 636.085.1.
Primljeno: 10. svibanj 2005.

SAŽETAK

U međulaboratorijskom ispitivanju koje je organizirano 2004. god. sudjelovalo je 13 laboratorija iz Hrvatske koji imaju iskustva u ispitivanju stočne hrane.

Rađene su analize na vlagu, sirovi pepeo, sirovu mast, sirove bjelančevine i sirovu vlakninu u dva uzorka – početna krmna smjesa za tov pilića (uzorak 1) i lucerna (uzorak 2).

Organizirano je međulaboratorijsko ispitivanje i rezultati su interpretirani (Z-vrijednost) prema međunarodno preporučenim smjernicama.

Većina laboratorija postigla je zadovoljavajuće rezultate.

Ključne riječi: interlaboratorijsko ispitivanje, stočna hrana, z-vrijednost

UVOD

Prema zahtjevima norme HRN EN ISO/IEC 17025:2000 ispitni laboratoriji su obvezni sudjelovati u međulaboratorijskim ispitivanjima (inter-laboratory proficiency-testing program). Rezultati dobiveni ovakvim ispitivanjima, odličan su pokazatelj kompetentnosti rada laboratorija i služe kao smjernica akreditacijskoj ustanovi, korisnicima usluga laboratorija i samom laboratoriju.

Laboratorij Croatiakontrola, kao prvi akreditirani laboratorij u Hrvatskoj prema, HRN EN ISO/IEC 17025:2000, iz područja analiza stočne hrane, sukladno zahtjevu navedene norme, sudjeluje u nekoliko međunarodnih međulaboratorijskih ispitivanja te je želio i imao obvezu da takvo ispitivanje organizira i provede u Hrvatskoj.

Međulaboratorijsko ispitivanje organizirano je prema "International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories", objavljenom u AOAC International i IUPAC (IHPPTAL, 1993).

Uspješnost ispitivanja provedenih u laboratorijima koji su sudjelovali u ispitivanju, ocijenjena je prema izračunu Z-vrijednosti (Z-score).

Slično ispitivanje provedeno je 1986. godine (Witner i sur., 1986), ali je primjenjivan drugačiji model statističke obrade i interpretacije rezultata.

Jasminka Škudar Sablek, dipl. ing. bioteh.; Vlasta Brlek, Helena Jelovčić, Vanja Novosel, Euroinspekt Croatiakontrola d.o.o., Zagreb, Hrvatska - Croatia.

MATERIJAL I METODE

1. Priprema uzoraka

Predmet ispitivanja bila su dva različita uzorka – UZORAK 1 - početna krmna smjesa za tov pilića i UZORAK 2 - lucerna. Ovakav odabir uzoraka uzet je upravo zbog različitosti u njihovom kemijskom sastavu.

Uzorci su pripremljeni prema normi HRN ISO 6498/2001 i samljeveni.

Homogenost samih uzoraka provjerena je u laboratoriju Croatiakontrola uporabom statističke metode - analize varijance (IHPPTAL, 1993) i oba uzorka pokazala su da su primjenjivi za međulaboratorijsko ispitivanje.

Tako pripremljeni uzorci pakirani su u PVC-vrećice, označeni i odaslani zajedno s obrascem sudionicima međulaboratorijskog ispitivanja.

Svaki laboratorij dobio je svoju oznaku koja štiti njegov identitet.

2. Laboratorij i sudionici

Pozivu za sudjelovanje odazvalo se 13 laboratorija koji se bave analitikom stočne hrane i koji imaju dobro praktično iskustvo u određivanju sastojaka stočne hrane.

Agronomski fakultet, Zagreb - Zavod za hranidbu životinja

Koka d.d. - PC Industrija mesa / Laboratorij

Podravka d.d. - Kontrola kakvoće

Veterinarski zavod Križevci - Odjel za kemiju

Veterinarska stanica Čakovec - PJ Bioinstitut

Centar za peradarstvo

Inspecto d.o.o., Đakovo

Veterinarski zavod Vinkovci

Poljoprivredni institut Osijek - Agrokemijski laboratorij

Žito d.o.o., Osijek - Laboratorij Donji Miholjac

Veterinarski zavod Rijeka

Veterinarski zavod Split

Euroinspekt Croatiakontrola d.o.o., Zagreb

3. Ispitivanje uzoraka

U odaslanim uzorcima bilo je potrebno napraviti analize na pet osnovnih kemijskih sastojaka stočne hrane i to udio: vlage, sirovog pepela, sirove masti, sirovih bjelančevina i sirovih vlakana.

U obrascu koji je poslan s uzorcima u laboratorije bile su navedene međunarodne metode, prihvaćene i u Hrvatskoj od Zavoda za normizaciju i mjeriteljstvo, prema kojima se svaka pojedina analiza treba provesti.

- HRN ISO 6496/2001 - Određivanje vode i udjela drugih hlapivih tvari
- HRN ISO 6492/2001 - Određivanje udjela mast
- HRN ISO 5984/2002 - Određivanje pepela
- HRN ISO 5983/1999 - Određivanje količine dušika i izračunavanje količine sirovih bjelančevina – Kjeldahlova metoda
- HRN ISO 6865/2001 – Određivanje udjela sirovih vlakana – Metoda s intremedijarnom filtracijom

Laboratoriji su iskazivali rezultate analiza kroz dva paralelna mjerenja, a kao rezultat za statističku obradu, uzeta je srednja vrijednost.

4. Statistička obrada

Podaci su obrađivani kroz izračun medijana, eliminaciju rezultata – "outliers - rezultati koji su zbog ekstremnih vrijednosti izbačeni iz statističke obrade" i izračun z-vrijednosti ("Z score"). "Z score" analiza međunarodno je prihvaćena statistička metoda koju primjenjuju akreditirana tijela u međulaboratorijskim usporednim programima (IHPPTAL, 1993). To je broj koji prikazuje položaj pojedinačnih rezultata u normalnoj distribuciji, a prihvatljiva Z vrijednost je od – 2 do + 2.

4a) Izračun medijana i izračun "outliers-a"

Medijan se izračunava za svaki parametar ispitivanja posebno, uzimajući u obzir sve rezultate. Medijan se upotrebljava umjesto srednje vrijednosti, kako bi se izbjegao utjecaj ekstremnih rezultata.

Eliminacija "outliers-a" provodi se u dva stupnja. U prvom stupnju izbacuju se rezultati koji ne zadovoljavaju eliminacijski kriterij i označeni su "***".

Zatim se ponovno izračuna medijan (bez rezultata koji su izbačeni u prvom stupnju) i MAD te se prema istom kriteriju eliminiraju rezultati označeni "**".

4b) Izračun medijana i Medijana apsolutne devijacije (MAD)

Ako je broj obrađenih rezultata (n) poredanih uzlazno neparan, medijan je sredina n-tog reda tj. $(n+1)/2$. Ako je broj rezultata paran, median je sredina dvije srednje vrijednosti, tj. od vrijednosti $n/2$ i $(n+2)/2$.

Medijan apsolutne devijacije računa se tako da se prvo izračunati medijan oduzme od vrijednosti svakog obrađenog rezultata i te se devijacije prikazu kao apsolutne vrijednosti. Potom se medijan apsolutne devijacije računa isto kao medijan pojedinačnih rezultata.

Eliminacija pojedinih rezultata provodi se prema kriteriju:

$$|X - \text{medijan}| / (f \cdot \text{MAD}) > 2$$

tj. ako je apsolutna vrijednost razlike dobivenog rezultata i medijana podijeljena sa umnoškom faktora f i MAD-a (medijana apsolutne devijacije) veća od 2, rezultat se smatra "outlier"-om pri čemu se eliminacija može provesti jedino ukoliko ima više od 7 obrađenih rezultata.

Faktor f računa se prema formuli:

$$f = (0.772 + 1.604/n) \cdot t$$

t – aproksimacija kritičnih vrijednosti Studentove razdiobe dobivenih kao rezultat rješenja Horner-ovog pravila za $\alpha=0.5$ i dani broj stupnjeva slobode ($v=n-1$). (Doerffel i Eckschlanger, 1988)

$$t = 1.960 + (1/v) \cdot \{2.350 + (1/v) \cdot [3.226 + (1/v) \cdot (0.621 + (1/v) \cdot 4.549)]\} \text{ (Doerffel i Eckschlanger, 1988)}$$

4c) Izračun Z-vrijednosti

Izračun Z-vrijednosti moguće je izvesti samo ako imamo više od osam obrađenih rezultata.

Z-vrijednost definira se kao razlika između dobivenog rezultata i srednje vrijednosti (dobivene nakon eliminacije "outlier"-a) podijeljene sa standardnom devijacijom (izračunanom nakon eliminacije "outlier"-a).

$$Z\text{-vrijednost} = (X - X_{ap}) / S_d$$

gdje je:

X - dobiveni rezultat

X_{ap} - srednja vrijednost svih rezultata bez "outlier"-a (tj. bez rezultata označenih sa "*" i "**")

S_d - standardna devijacija (korijen zbroja kvadrata devijacija od prosjeka podijeljen s n-1) računana nakon uklanjanja "outlier"-a

4d) Analiza proračuna Z-vrijednosti

$|Z\text{-vrijednost}| \leq 1$ – rezultat izvrstan

$1 < |Z\text{-vrijednost}| \leq 2$ – rezultat zadovoljavajući

$2 < |Z\text{-vrijednost}| \leq 3$ – rezultat upitan

$|Z\text{-vrijednost}| > 3$ – nezadovoljavajući rezultat

Rezultati koji imaju Z-vrijednosti od 0 do 2, u području su koje obuhvaća 95% podataka po normalnoj distribuciji, odnosno nalaze se u intervalu $(X_{ap} \pm 2S_d)$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Z-vrijednost za laboratorije koji su sudjelovali u međulaboratorijskom ispitivanju prikazana je Tablicama 1 i 2 te Slikama 1-5.

Treba napomenuti da manji broj sudionika ne obavlja analize po HRN ISO normama, ali su i takvi rezultati uzeti u statističku obradu.

Zadovoljavajuću Z-rijednost za analizu krmne smjese ima:

10 laboratorija u analizi vlage; 11 u analizi sirovog pepela; 9 u analizi sirove masti i 11 u analizi sirove vlaknine (Tablica 1).

Zadovoljavajuću Z vrijednost za analizu lucerne ima 12 laboratorija u analizi vlage, sirovog pepela i sirove masti; 11 u analizi sirovih proteina i svih 13 laboratorija u analizi sirovih vlakana (Tablica 2).

Tablica 1. Z-vrijednost za uzorak krmne smjese
Table 1. Z-score for the sample of feed mixture

Ispitivani parametar Tested parameter	X_{ap}	S_d	$Z \leq 1$	Z 1-2	Z 2-3	$Z > 3$	Br. lab. sa zadovoljavajućim Z No of labs with satisfactory Z
Vlaga - Moisture %	11,41	0,40	7	3	2	1	10
Pepeo - Ash %	3,90	0,14	6	5	0	2	11
Bjelančevina - Protein %	17,13	0,04	3	4	0	6	7
Mast - Fat %	2,72	0,17	7	2	2	2	9
Vlaknina - Fibres %	3,70	0,35	9	2	2	0	11

Tablica 2. Z-vrijednost za uzorak lucerne
Table 2. Z-score for the sample of lucerne

Ispitivani parametar Tested parameter	X_{ap}	S_d	$Z \leq 1$	Z 1-2	Z 2-3	$Z > 3$	Br. lab. sa zadovoljavajućim Z No of labs with satisfactory Z
Vlaga - Moisture %	8,03	0,72	9	3	1	0	12
Pepeo - Ash %	7,69	0,22	6	6	0	1	12
Bjelančevina - Protein %	15,00	0,34	6	5	0	2	11
Mast - Fat %	1,58	0,34	8	4	0	1	12
Vlaknina - Fibres %	28,24	2,60	8	5	0	0	13

Grafički prikaz Z-vrijednosti za uzorke krmne smjese i lucerne

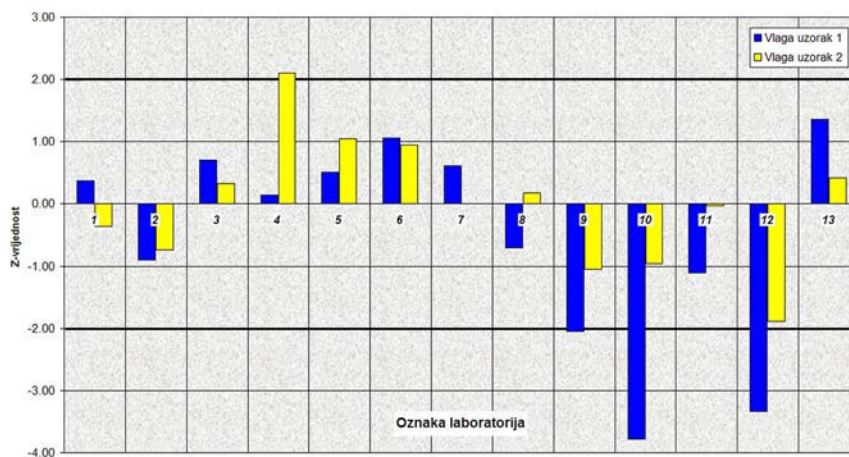
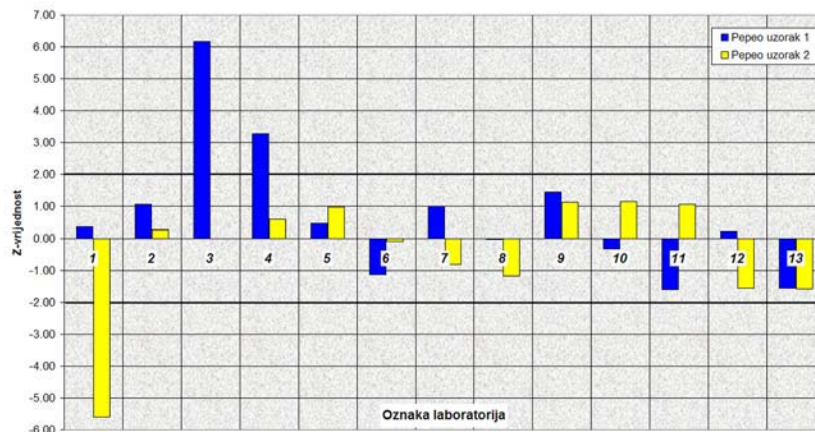
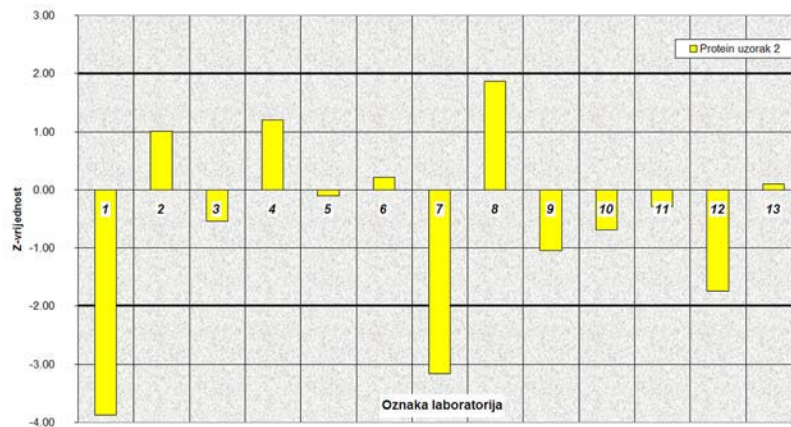


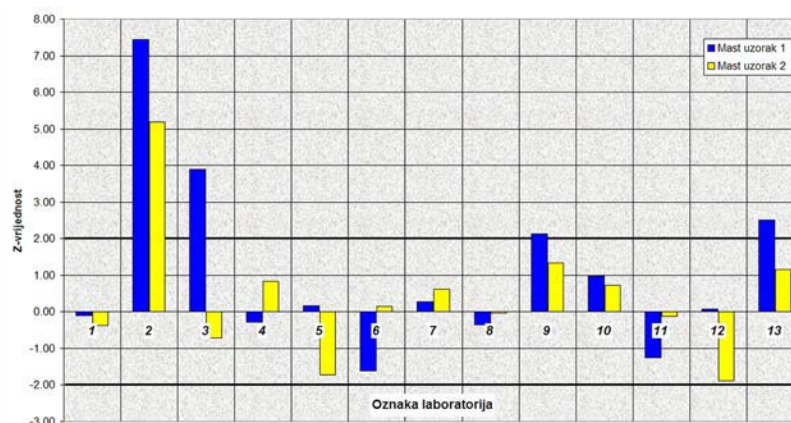
Figure 1. Z-score for the share of moisture in samples
Slika 1. Prikaz Z-vrijednosti za udio vlage u uzorcima



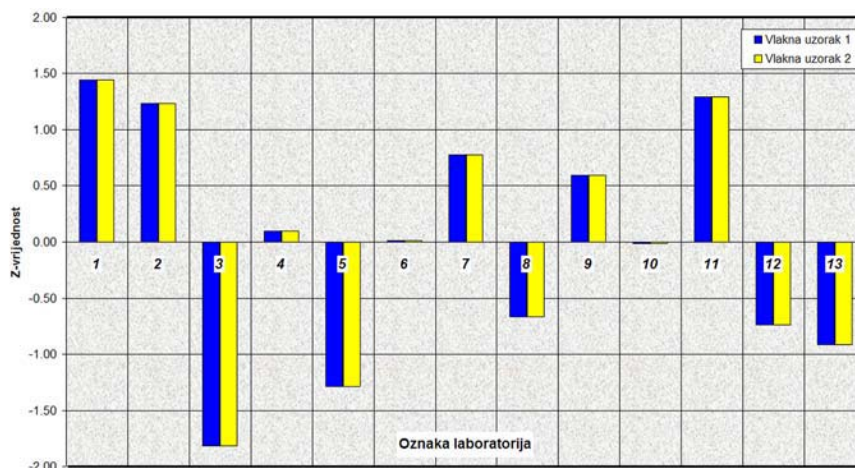
Slika 2. Prikaz Z-vrijednosti za udio sirovog pepela u uzorcima
 Figure 2. Z-score for "the share of raw ash in samples"



Slika 3. Prikaz Z-vrijednosti za udio sirovih bjelančevina u uzorcima
 Figure 3. Z-score for the share of raw proteins in samples



Slika 4. Prikaz Z-vrijednosti za udio sirove masti u uzorcima
 Figure 4. Z-score for the share of raw fat in samples



Slika 5. Prikaz Z-vrijednosti za udio sirove vlaknine u uzorcima

Figure 5. Z-score for the share of raw fibres in samples

Iz grafičkih prikaza moguće je vidjeti postoji li kakva sistemski greška u analizi u pojedinom laboratoriju (npr. lab. br. 2 u analizi masti ima sistemsku grešku jer je Z-vrijednost veća od 3 za oba uzorka) za koje je potrebno ispitati uzroke i pokušati ih otkloniti.

Isti postupak potrebno je provesti i za sve vrijednosti koje se nalaze izvan područja

$$-2 < Z\text{-vrijednosti} > 2.$$

Napomena: Statistička obrada rezultata Z-vrijednosti kod UZORKA 1 – sirove bjelančevine nije primjenjiva jer su vrijednosti rezultata jako "bliske" (mala vrijednost MAD-a i standardne devijacije) pa je prilikom eliminacije ispalo 6 laboratorija, a Z-vrijednost moguće je izračunati samo za rezultate 8 i više laboratorija.

Zbog toga su na Tablici 3 prikazani rezultati analize sirovih bjelančevina za svih 13 laboratorija i izračunate Z-vrijednosti.

Tablica 3. Rezultati analize sirovih bjelančevina i Z-vrijednost (za uzorak krmne smjese)

Table 3. Results of analysis of raw proteins and Z-score (for the sample of feed mixture)

Laboratorij Laboratory	Rezultat - Result	Z-vrijednost Z-score	Laboratorij Laboratory	Rezultat - Result	Z-vrijednost Z-score
1	17,15	0,45	8	**17,71	13,65
2	17,09	-1,10	9	**16,67	-11,09
3	17,07	-1,57	10	**16,84	-6,93
4	17,13	0,05	11	**16,77	-8,71
5	17,19	1,40	12	17,18	1,04
6	**17,50	8,77	13	17,12	-0,27
7	**16,65	-11,56			

Median 1 17,12 Median 2 17,13 Xs 17,13

MAD 1 0,07 MAD 2 0,04 Sd 0,04

ZAKLJUČAK

- Na temelju izračunate Z-vrijednosti, procjenjuje se da je većina laboratorija ostvarila dobre rezultate, odnosno, da su u većini laboratorija postignuti zadovoljavajući rezultati analiza u međulaboratorijskom ispitivanju.
- Dobri postignuti rezultati u međulaboratorijskom ispitivanju mogu se tumačiti točno definiranim načinom izvođenja analiza navedenim u normama
- Više dobrih rezultata analiza bilo je u ispitivanju uzorka lucerne, nego u krmnoj smjesi, vjerojatno zbog sastava smjese, mješavine različitih sirovina i dodataka.
- Procjena dobrog rada laboratorija na temelju samo jednog ispitivanja nije vjerodostojna. Dobra procjena može se učiniti tek nakon nekoliko ispitivanja pa će Croatiakontrola PC Laboratorij i dalje nastaviti ovom aktivnošću, a od laboratorija koji se bave analitikom stočne hrane, očekujemo i dalje dobru suradnju.

LITERATURA

1. Doerffel, K., K. Eckschlanger (1988): Optimalni postup chemische anayzy, SNTL Praha, str. 266-267
2. Eurachem guide on selection, use and interpretation of PT Scheme, Edition 1.0:2000 (2000)
3. Filajdić, V., K. Kos (1986): Preciznost laboratorijskih metoda, Krmiva, Vol 28, str. 257-266
4. International Harmonised Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories (Technical Report), Pure and Applied Chemistry (1993): 65(9), 2124-2144

ZAHVALA

Zahvaljujemo svim navedenim laboratorijima na suradnji i potpori tijekom provedbe međulaboratorijskog ispitivanja.

SUMMARY

An interlaboratory study was organized in 2004 and 13 laboratories from Croatia (experienced in testing feedstuffs) participated.

Laboratories made analyses of moisture, raw ash, raw fat, raw protein and raw fiber in two samples – complete feed mixture for broilers-starter (sample no. 1) and alfalfa (lucerne) (sample no. 2).

The organization was designed and the results were interpreted (z-score) according to internationally recognized guidelines.

Most laboratories have satisfactory results.

Keywords: interlaboratory testing, feedstuff, Z-score