



**INSTITUT ZA
PREHRAMBENE
TEHNOLOGIJE
U NOVOM SADU**



Izveštaj o rezultatima međulaboratorijskog
poređenja

Odabrani pokazatelji kvaliteta čokolade

Jun 2015. godine

Organizator međulaboratorijskog poređenja:
NAUČNI INSTITUT ZA PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE U NOVOM SADU
Bulevar cara Lazara 1
21 000 Novi Sad
Telefon/faks: (+ 381 21) 450-725; 450-728; 450-730
[web: www.fins.uns.ac.rs](http://www.fins.uns.ac.rs)
Kontakt osoba:
Dr Milica Pojić
Tel: (+ 381 21) 485 3782
[e-mail: medjulab@fins.uns.ac.rs](mailto:medjulab@fins.uns.ac.rs)

1 Uvod

Po svojoj definiciji međulaboratorijska poređenja predstavljaju organizaciju, izvođenje i vrednovanje ispitivanja nad istim ili sličnim predmetima ispitivanja od strane dve ili višelaboratorija, a u skladu sa prethodno utvrđenim uslovima. Takođe, ona se koriste i za utvrđivanje sposobnosti laboratorija za ispitivanje ili merenje (tzv. proficiency testing). Učešće međulaboratorijskim poređenjima pruža laboratorijama objektivnan način za ocenjivanje i prikazivanje pouzdanosti podataka do kojih dolaze, poređenjem rezultata ispitivanja i merenja iz dve ili više laboratorija.

Ciljevi međulaboratorijskih poređenja mogu biti :

- 1) utvrđivanje sposobnosti pojedinačnih laboratorija za obavljanje određenih ispitivanja i merenja, kao i za praćenje stalne sposobnosti laboratorija za ispitivanje;
- 2) uočavanje problema u laboratorijama, kao i iniciranje aktivnosti za njihovo prevazilaženje, kao što su npr. individualne sposobnosti zaposlenih ili etaloniranje instrumenata;
- 3) uspostavljanje efektivnosti i uporedivosti novih metoda ispitivanja ili merenja, slično kao i za praćenje novouspostavljenih metoda;
- 4) obezbeđivanje dodatnog poverenja kod korisnika usluga laboratorije;
- 5) utvrđivanje razlika među laboratorijama;
- 6) utvrđivanje karakteristika neke metode;
- 7) dodeljivanje vrednosti referentnim materijalima (RMs), kao i za ocenjivanje njihove pogodnosti za korišćenje u određenim procedurama ispitivanja ili merenja.

Sprovođenje i učešće u međulaboratorijskim poređenjima, kao i sam učinak laboratorije u istim predstavlja važan dokaz kod ocene tehničke kompetentnosti laboratorije od strane akreditacionih tela, uz napomenu da je veoma važno razlikovati vrednovanje kompetentnosti laboratorije ocenom njenog ukupnog rada u odnosu na prethodno utvrđene zahteve, i vrednovanje rezultata učešća laboratorije u međulaboratorijskom poređenju, što se može smatrati samo informacijom o tehničkoj kompetenciji laboratorije za ispitivanje u jednom jedinom trenutku, pod specifičnim uslovima nekog ispitivanja (ili više ispitivanja), u okviru jedne, određene šeme.

1.1 Statističke metode za obradu dobijenih rezultata

Cilj primenjenih statističkih postupaka je da se rezultati prikažu i ocene na jednostavan i transparentan način koji omogućava laboratorijama učesnicama, kao i drugim zainteresovanim stranama jednostavno razmatranje. Prilikom statističke obrade rezultata dobijenih u međulaboratorijskom poređenju treba razmotriti:

- preciznost i istinitost dobijenih rezultata,
- razlike između laboratorija učesnica na željenom nivou poverenja,
- broj laboratorija učesnica,
- broj uzoraka za ispitivanje i broj ponovljenih ispitivanja na svakom uzorku,
- procenu dodeljene vrednosti,
- procenu nekonzistentnih vrednosti.

Vrednovanje rezultata laboratorija učesnica sastoji se iz:

- 1) određivanja dodeljene vrednosti,
- 2) primene statističkih metoda za ocenu sposobnosti, i

3) vrednovanja sposobnosti laboratorija.

Rezultate dobijene u međulaboratorijskom poređenju potrebno je transformisati u statističke veličine radi njihove lakše interpretacije i omogućavanja poređenja. Cilj transformisanja podataka je merenje odstupanja rezultata dobijenih u pojedinačnoj laboratoriji-učesnici od dodeljene vrednosti.

Za statističku obradu rezultata dobijenih u međulaboratorijskom poređenju često se koriste mere varijacije (standardna devijacija, koeficijent varijacije ili relativna standardna devijacija, procenti, medijana apsolutne devijacije i sl.). Takođe, u slučaju kvantitativnih rezultata, rezultati dobijeni u međulaboratorijskom poređenju se transformišu u:

- Razliku između rezultata laboratorije učesnice (x) i dodeljene vrednosti (X), odn. ($x - X$), koja se naziva procena bias-a laboratorije;
- Procentnu razliku, $\frac{x - X}{X} \times 100$;
- Procenat ili rang;
- tzv. z-rezultat, $z = \frac{x - X}{s}$ gde je s standardna devijacija.

1.1.1 Interpretacija z-rezultata

Osnovna ideja tzv. z-rezultata je da omogući poređenje rezultata dobijenih u međulaboratorijskom poređenju, bez obzira na koncentraciju sastojka od interesa, prirodu predmeta ispitivanja, kao i fizički princip koji se nalazi u osnovi merenja.

- Z-rezultat od 0 ukazuje na savršen rezultat, što predstavlja redak slučaj čak i za najkompetentije laboratorije;
- približno 95 % z-rezultata nalaziće se između -2 i +2. Predznak z-rezultata(-/+) ukazuje na negativno ili pozitivno odstupanje u odnosu na dodeljenu vrednost. Z-rezultati koji se nalaze u ovom opsegu smatraju se prihvatljivim ili zadovoljavajućim.
- Z-rezultat izvan opsega -3 do +3 smatra se neuobičajenim i ukazuje na potrebu iznalaženja uzroka odstupanja i njegovom otklanjanju. Rezultati u ovom opsegu smatraju se neprihvatljivim ili nezadovoljavajućim, i svakako zahtevaju preispitivanje.
- Z-rezultat u opsegu -2 do -3, kao i u opsegu 2 do 3 može se očekivati u 5 % slučajeva, i smatra se sumnjivim.

1.1.2 Određivanje dodeljene vrednosti

Dodeljene vrednosti treba da budu utvrđene tako da je na osnovu njih omogućeno korektno vrednovanje rezultata laboratorija učesnica.

Dodeljena vrednost može se odrediti na osnovu:

- rezultata ispitivanja dobijenih u referentnoj laboratoriji,
- certifikovanih vrednosti kod upotrebe certifikovanih referentnih materijala,
- konsenzusne vrednosti iz ekspertskih laboratorija,
- konsenzusne vrednosti iz laboratorija-učesnica.

2 Međulaboratorijsko poređenje odabranih pokazatelja kvaliteta čokolade

Predmet ispitivanja: NAJLEPŠE ŽELJE čokolada sa 75% kakao delova.

Ispitivanja:

- Sadržaj ukupnih alkaloida izraženih kao teobromin,
- Sadržaj suvih i bezmasnih kakao delova,
- Sadržaj masti.

NAPOMENA: Izveštajem o rezultatima međulaboratorijskog poređenja odabranih pokazatelja kvaliteta čokolade obuhvaćen je i sadržaj ukupnih alkaloida izraženih kao % teobromina. Naime, većina laboratorija učesnica ovog međulaboratorijskog poređenja je za ispitivanje sadržaja suvih i bezmasnih kakao delova koristila metod iz Pravilnika o metodama uzimanja uzoraka i metodama vršenja hemijskih i fizičkih analiza kakao-zrna, kakao proizvoda, proizvoda sličnih čokoladi, bombonskih proizvoda, krem-proizvoda, keksa i proizvoda srodnih keksu (Sl. list SFRJ 41/87), metod 17 - *Određivanje kakao-delova u kakao-proizvodima (preko količine ukupnih alkaloida)* koji zahteva podatke o ukupnim alkaloidima u uzorku kakao mase, količini kakao-maslaca u uzorku kakao mase i količini vode u uzorku kakao-mase. Kako ovi podaci nisu bili dostupni laboratorijama-učesnicama, za proračun suvih i bezmasnih kakao delova laboratorije-učesnice su koristile iskustvene podatke, koje koriste u rutinskom radu, kada nisu u mogućnosti da ispitaju potrebne parametre u sirovinama od kojih se proizvodi čokolada. Napominjemo i to da sirovine za proizvodnju čokolade za ispitivanje potrebnih parametara u rutinskom radu laboratorije nisu uvek dostupne (npr. prilikom ispitivanja uzoraka čokolade koji se uvoze). Kako je organizator poređenja uvideo da postoji velika varijabilnost u rezultatima za sadržaj suvih i bezmasnih kakao delova, i kako su prvobitno saopšteni rezultati ukazivali na neusaglašenost proizvoda koji je bio predmet ispitivanja sa deklariranim vrednostima, što sa tehnološkog aspekta ne odgovara stvarnosti, od laboratorija učesnica su naknadno prikupljeni podaci o korišćenim parametrima za izračunavanje sadržaja suvih i bezmasnih kakao delova, koji su takođe ukazali na postojanje velike varijabilnosti (Poglavlje 3.2). Kako bi se prevazišla ova situacija Organizator poređenja je bio slobodan da u skladu sa tehnološkim principima proizvodnje crne čokolade usvoji parametre za izračunavanje sadržaja suvih i bezmasnih kakao delova i to:

Sadržaj ukupnih alkaloida u kakao masi izraženih kao % teobromina (T_m)= 0,90%

Količina kakao maslaca u uzorku kakao mase (m)= 54,0%

Sadržaj vode u kakao masi (v)= 1,0%

I na osnovu njih i prikupljenih rezultata za sadržaj ukupnih alkaloida izraženih kao % teobromina (T_s) preračuna pojedinačne rezultate laboratorija-učesnica za sadržaj suvih i bezmasnih kakao delova (SBKD), korišćenjem formule:

$$SBKD = \frac{T_s}{T_m} (100 - m - v)$$

Laboratorije učesnice: Učešće u međulaboratorijskom poređenju odabranih pokazatelja kvaliteta čokolade je prijavilo ukupno 14 laboratorija.

Laboratorije učesnice	
Alfa lab	Aleksandrovac
Laboratorija Knjaz Miloš	Arandjelovac
Jugoinspekt	Beograd
Rea Lab	Beograd
SP Laboratorija	Bečej
Zavod za javno zdravlje Timok	Zaječar
Zavod za javno zdravlje	Kraljevo
Institut za javno zdravlje	Niš
FINSLab	Novi Sad
Institut za zaštitu na radu	Novi Sad
Institut za javno zdravlje Vojvodine	Novi Sad
Jugoinspekt	Novi Sad
Eko lab	Padinska Skela
Zavod za javno zdravlje	Šabac

**redosled u tabeli ne odgovara redosledu šifriranja laboratorija*

U tabeli je dat prikaz broja laboratorija koje su prijavile svoje učešće u međulaboratorijskom poređenju prema odabranim metodama:

Metoda	Broj laboratorija
Sadržaj ukupnih alkaloida kao % teobromina	9
Sadržaj suvih i bezmasnih kakao delova	10
Sadržaj masti	11

Dodeljena vrednost: Za sve metode obuhvaćene međulaboratorijskim poređenjem dodeljena vrednost određena je konsenzusom na nivou laboratorija-učesnica.

Statističke metode: Vrednovanje sposobnosti laboratorija izvršeno je na osnovu z-rezultata, izračunata je standardna devijacija reproduktivnosti, kao i proširena merna nesigurnost koja proizilazi iz rezultata međulaboratorijskog poređenja.

3 Rezultati međulaboratorijskog poređenja

3.1. Sadržaj ukupnih alkaloida kao teobromin, %

U tabeli 1 su dati rezultati određivanja sadržaja ukupnih alkaloida izraženih kao teobromin uzorku čokolade, kao i rezultati njihove statističke obrade. Dodeljena vrednost je određena konsenzusom kao srednja vrednost rezultata laboratorija-učesnica. Za ocenu osposobljenosti laboratorija-učesnica za određivanje sadržaja ukupnih alkaloida izraženih kao teobromin u čokoladi, srednje vrednosti rezultata pojedinačnih laboratorija su konvertovane u tzv. z-rezultate (Tab. 1).

Tabela 1

Rezultati određivanja sadržaja ukupnih alkaloida izraženih kao teobromin (%) u čokoladi

Laboratorija	Srednja vrednost	Z-rezultat	Korišćen metod
2	0,74	-0,36	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
4	0,77	-0,29	EL 10305005-09
5	1,8359	2,59*	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
7	0,71	-0,45	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
12	0,962	0,23	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
14	0,781	-0,26	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
15	0,712	-0,45	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
25	0,754	-0,34	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
28	0,630	-0,67	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
DODELJENA VREDNOST			0,878
STANDARDNA DEVIJACIJA			0,095
Proširena merna nesigurnost (k=2)			0,067

*statistički outlier

Dobijene vrednosti određivanja sadržaja ukupnih alkaloida izraženih kao teobromin u uzorku čokolade su se kretale u opsegu od 0,630 (laboratorija 28) do 1,8359% (laboratorija 5) sa srednjom vrednošću od % koja ujedno predstavlja i dodeljenu vrednost u odnosu na koju su dobijene vrednosti transformisane u tzv. z-rezultate. **Rezultati dobijeni u laboratoriji označenoj šifrom 5 pokazuju pozitivno odstupanje u odnosu na dodeljenu vrednost i nalaze se u granicama koje označavaju diskutabilne rezultate ($|2| < z < |3|$).** **Primenom Grubb-ovog testa, utvrđeno je da rezultat ove laboratorije predstavlja statistički outlier (ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision of measurement methods and results, Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method), te nije uzet u obzir prilikom izračunavanja standardne devijacije reproduktivnosti.** Z-rezultati ostalih laboratorija-učesnica su u granicama koje oslikavaju njihovu dobru osposobljenost za određivanje sadržaja ukupnih alkaloida izraženih kao teobromin u uzorku čokolade. Proširena merna nesigurnost koja proizilazi iz rezultata međulaboratorijskog poređenja iznosi 0,067%.

3.2. Sadržaj suvih i bezmasnih kakao delova, %

U tabeli 2 su dati rezultati određivanja sadržaja suvih i bezmasnih kakao delova u uzorku čokolade, kao i rezultati njihove statističke obrade, na osnovu napomena datih na str. 5 ovog izveštaja¹. Dodeljena vrednost je određena konsenzusom kao srednja vrednost rezultata laboratorija-učesnica. Za ocenu osposobljenosti laboratorija-učesnica rezultati pojedinačnih laboratorija su konvertovane u z-rezultate (Tab. 2).

Tabela 2

Rezultati određivanja sadržaja suvih i bezmasnih kakao delova (%) u čokoladi

Laboratorija	Srednja vrednost	Z-rezultat	Korišćen metod
1	35,99	-0,40	DM-5.4-3M-035
2	37,17	-0,34	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
4	38,50	-0,26	EL 10305005-09
5	91,80	2,76*	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
7	35,50	-0,43	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
12	48,12	0,29	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
14	39,05	-0,23	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
15	35,60	-0,42	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
25	37,70	-0,31	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
28	31,48	-0,66	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
DODELJENA VREDNOST			43,09
STANDARDNA DEVIJACIJA			4,50
Proširena merna nesigurnost (k=2)			3,00

**statistički outlier*

Dobijene vrednosti određivanja sadržaja suvih i bezmasnih kakao delova u uzorku čokolade su se kretale u opsegu od 31,48 (laboratorija 28) do 91,80% (laboratorija 5) sa srednjom vrednošću od 43,09%, koja predstavlja i dodeljenu vrednost u odnosu na koju su dobijene vrednosti transformisane u tzv. z-rezultate. **Rezultati dobijeni u laboratoriji označenoj šifrom 5 pokazuju pozitivno odstupanje u odnosu na dodeljenu vrednost i nalaze se u granicama koje označavaju diskutabilne rezultate ($|2| < z < |3|$). Primenom Grubb-ovog testa, utvrđeno je da rezultat ove laboratorije predstavlja statistički outlier (ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision of measurement methods and results, Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method), te nije uzet u obzir prilikom izračunavanja standardne devijacije reproduktivnosti Z-rezultati ostalih laboratorija-učesnica su u granicama koje oslikavaju njihovu dobru osposobljenost. Proširena merna nesigurnost koja proizilazi iz rezultata međulaboratorijskog poređenja iznosi 3,00%.**

¹ Korišćene vrednosti za sadržaj ukupnih alkaloida u kakao masi izraženih kao % teobromina kretale u opsegu 1,19-2,00%, vrednosti za količinu kakao maslaca u uzorku kakao mase u opsegu 37,35-54,00%, a vrednosti za sadržaj vode u kakao masi u opsegu 0,45-1,58%.

3.3 Sadržaj masti, %

U tabeli 3 su dati rezultati određivanja sadržaja masti u uzorku čokolade, kao i rezultati njihove statističke obrade. Dodeljena vrednost je određena konsenzusom kao srednja vrednost rezultata laboratorija-učesnica. Za ocenu osposobljenosti laboratorija-učesnica za određivanje sadržaja masti u čokoladi, srednje vrednosti rezultata pojedinačnih laboratorija su konvertovane u tzv. z-rezultate (Tab. 3).

Tabela 3

Rezultati određivanja sadržaja masti (%) u čokoladi

Laboratorija	Ponavljanja	Srednja vrednost	Standardna devijacija	Z-rezultat	Korišćen metod
1	38,81	38,80	0,01	1,04	AOAC 963.15
	38,79				
	38,79				
3	38,36	38,39	0,16	0,06	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
	38,57				
	38,25				
4	38,57	38,64	0,08	0,67	EL 10305005-34
	38,64				
	38,72				
5	37,33	37,35	0,06	-2,50	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
	37,3				
	37,41				
6	37,44	38,02	0,55	-0,85	Q3.H1.189
	38,53				
	38,10				
7	38,14	38,24	0,11	-0,31	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
	38,36				
	38,23				
11	38,37	38,35	0,18	-0,05	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
	38,16				
	38,52				
12	38,64	38,69	0,04	0,77	DM 0045
	38,72				
	38,70				
14	38,59	38,66	0,06	0,71	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
	38,69				
	38,70				
20	38,35	38,30	0,09	-0,17	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
	38,35				
	38,2				
28	38,63	38,64	0,29	0,65	Pravilnik Sl. list SFRJ 41/87
	38,93				
	38,35				
DODELJENA VREDNOST			38,37		
STANDARDNA DEVIJACIJA REPRODUKTIVNOSTI			0,41		
Proširena merna nesigurnost (k=2)			0,25		

Dobijene vrednosti određivanja sadržaja masti u uzorku čokolade su se kretale u opsegu od 37,35 (laboratorija 5) do 38,80% (laboratorija 1) sa srednjom vrednošću od 38,37% koja ujedno predstavlja i dodeljenu vrednost u odnosu na koju su dobijene vrednosti transformisane u tzv. z-rezultate. **Rezultati**

dobijeni u laboratoriji označenoj šifrom 5 pokazuju negativno odstupanje u odnosu na dodeljenu vrednost i nalaze se u granicama koje označavaju diskutabilne rezultate ($|2| < z < |3|$). Primenom Grubb-ovog testa, utvrđeno je da rezultat ove laboratorije ne predstavlja statistički outlier (ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision of measurement methods and results, Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method)). Z-rezultati ostalih laboratorija-učesnica su u granicama koje oslikavaju njihovu dobru osposobljenost za određivanje sadržaja masti u uzorku čokolade. Proširena merna nesigurnost koja proizilazi iz rezultata međulaboratorijskog poređenja iznosi 0,25%.