

Körvizsgálati adatok újszerű értékelése és annak tanulságai az élelmiszerek legfontosabb paramétereinek meghatározásában*

Nagy Edit

Magyar Szabványügyi Hivatal, ISO/TC 34 Titkárság, Budapest

Érkezett: 1991. február 18.

Az élelmiszerek legfontosabb összetevői a fehérje, zsír és a szénhidrátok. Az előbbiek meghatározása direkt módon, sok évtizede ismert klasszikus módszerekkel történik, míg az utóbbiak értékét számítással nyerik. A számításhoz szükség van a szárazanyagtartalom, hamutartalom és az un. rosttartalom ismeretére, melyeknek meghatározására szintén rendelkezésre állnak általánosan elfogadott módszerek. E módszerek pontosságának ellenőrzésére az elmúlt évtizedek során számos körvizsgálatot végeztek. Ezeknek az összegyűjtésére, és átfogó értékelésére vállalkoztak W. Horwitz és társai, akik független körvizsgálati eredmények alapján tanulmányozták, hogy valójában hogyan viszonylik egymáshoz az élelmiszeralitikában leggyakrabban alkalmazott eljárások megbízhatósága. Munkájukat az tette szükségessé, hogy a FAO/WHO Élelmiszerkódex (Codex Alimentarius) Deklarációs (Labelling) Bizottsága összeállítja azon paraméterek a mérési módsszereit, melyeket a Bizottság kötelezően deklarálандónak minősített. Természetesen ahhoz, hogy eldöntsük, megfelel-e az adott élelmiszer a címkén deklarált értéknek, a vizsgálati módszeren kívül a mintavétel hibáját és egyéb tényezőket is ismerni kell. W. Horwitz és szerzőtársai a *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* c. folyóirat 1990 szeptember-októberi számában megjelent cikkükben az élelmiszervizsgálatok hibájának analitikai komponensét kívánták felmérni, és eközben számos értékes megállapítást tettek az egyes módszerek alkalmazhatóságával kapcsolatban is. Újszerű megközelítési módjuk érdeklődésre tarthat számot a magyar szakemberek körében is, ezért a cikket kivonatossan az alábbiakban ismertetjük.

A szerzők közel 800 olyan körvizsgálati eredményt elemeztek számítógépes módszerrel, melyeket az AOAC (Amerikai Hatósági Vegyészek Szervezete), az ISO (Nemzetközi Szabványügyi Szervezet) és az IDF (Nemzetközi Tejipari Szövetség), valamint az APA (Hatósági Analitikusok Szervezete) publikáltak az elmúlt évtizedekben. Valamennyi körvizsgálatnál az eredeti mérési eredményekből indultak ki, és azokat egységes módszer szerint értékelték. A vizsgált paramétert, a mátrixot, a koncentrációt, a résztvevő és a kieső laboratóriumok számát, a laboratóriumon belüli, és a laboratóriumok közti relatív standard deviációk értékeit és az irodalmi hivatkozást táblázatosan közlik.

* W. Horwitz, R. Albert, M.J. Deutsch: Precision Parameters of Methods of Analysis Required for Nutrition Labelling. Part I. Major Nutrients (J. Assoc. Off. Anal. Chem. 73. 5. 661-668; 1990) c. cikke alapján.

A nagyszámú eredmény értékelése alapján kitűnt, hogy a standard deviációk, illetve az ISO-ban általánosan használatos* ismételhetőségi és reprodukálhatósági értékek megoszlása hagyományos úton nem jellemezhető. Ezért új értékelési módot vezettek be: a módszer pontosságát a koncentráció függvényében fejezték ki, az alábbi ún. Horwitz egyenlet szerint:

$$RSD_R = 2 \exp(1 - 0,5 \lg C)$$

ahol RSD_R a laboratóriumok közötti számított standard deviációt jelenti, C pedig a decimális koncentrációt. Az így számított RSD_R -értéket elosztották a körvizsgálatból nyert valódi, laboratóriumok közötti standard deviáció értékével, és egy arányszámot kaptak (HORRAT, Horwitz-féle arányszám). Úgy találták, hogy ha ez az érték egy adott módszer esetében sorozatosan 1 felett van, illetve a 2-t eléri, akkor a módszert pontossági szempontból nem lehet elfogadni.

E kritérium szerint a vizsgált meghatározások közül egyedül a Kjeldahl-féle fehérjeteralom meghatározás elfogadható. A nedvességtartalom / szárazanyag-tartalom, zsírtartalom és hamutartalom vizsgálatok csak 1 - 5 g/100g koncentráció-határ felett fogadhatók el azzal a feltétellel, hogy a módszer által előírt bemérés elég nagy ahhoz, hogy min. 50 mg mérhető maradékot vagy súlyvesztést kapjunk. Az egyes szénhidrátok és a rosttartalom meghatározásának értékelése nem várt gyenge eredményt adott. A főbb összetevőkre vonatkozó adatokat külön-külön részletesen értékelték.

Nedvességtartalom / szárazanyag-tartalom

155 körvizsgálatot elemeztek, ebből 133 a nedvesség-, 22 pedig a szárazanyag-tartalom meghatározására irányult. Ebből elhagytak 45 olyan körvizsgálatot, melyekben zsírok és olajok 1 % alatti nedvességtartalmát határozták meg, és mind a gravimetriás, mind pedig a térfogat (Karl Fischer vagy desztillációs) módszerek kiugróan magas HORRAT értékeket adtak. Cukorvizsgálatok értékelése arra vezetett, hogy a szárított mintán mérhető súlyvesztésnek min. 50 mg-nak kell lennie ahhoz, hogy elfogadható pontosságot kapjunk. A végül értékelt 110 körvizsgálat gabona és gabonatermékek, valamint tejtermékek nedvesség-, ill. szárazanyag-tartalmának meghatározását öleli fel. Általánosságban 15 % nedvesség-tartalom felett valamennyi módszerváltozat elfogadható, és csupán a pontossági adatok alapján nem lehet egyik módszert a másik fölé, még kevésbé egyik hasonló eljárás-változatot a másik fölé helyezni. A gravimetriás módszerek - az élelmiszervizsgálati szabványok gyakorlatilag mindig 100 °C körüli súlyvesztés mérését írják elő - vizsgálati paramétereinek (szárítási hőmérséklet, szárítási és hű-

* lásd ISO 5725: 1986 Vizsgálati módszerek pontossága - Szabványos vizsgálati módszer ismételhetőségének és reprodukálhatóságának meghatározása laboratóriumi körvizsgálatokkal

tési idő, szárítóanyag minősége stb.) szabványosítására az elmúlt évtizedben nagy gondot fordítottak. Azonban éppen a módszer egyszerűsége miatt az analitikusok nem tulajdonítottak jelentőséget annak, hogy az előírásokat pontosan betartsák. Nem egységesítették a különböző laboratóriumok mérési feltételeit, mint a pl. a hőmérők kalibrálása, a levegőáram sebessége a hőforrás, ill. a minta fölött stb. Az analitikusok gyakran beérik a laboratóriumon belüli jó ismételtelhetőségi értékekkel, mivel az empirikus nedvességtartalom meghatározást nem lehet abszolút módszerekkel ellenőrizni. Az abszolút módszernek tekinthető Karl Fischer eljárás nem alkalmazható összehasonlítási alapként, egyrészt mert az un. szárítási veszteség nemcsak vizet, hanem más illóanyagokat is magában foglal, másrészt pedig azért, mert a Karl Fischer titrálásnál az igen kis bemérés miatt a lokális mintavételi hiba megnő. Bár számos más, un. másodlagos nedvességtartalom meghatározási módszer áll rendelkezésére, ezeket a klasszikus, súlyvesztéséget mérő eljárásokra kalibrálják, így a végeredményt a másodlagos és a referencia módszer véletlen és szisztematikus hibája egyaránt terheli. Ez azt sugallja, hogy az Élelmiszerkódex (Codex Alimentarius) válassza a nedvességtartalom/szárazanyagtartalom deklarált értékeinek ellenőrzésére a legegyszerűbb módszereket, megkövetelve a vizsgálati körülményekre vonatkozó előírások szigorú betartását.

Hamutartalom

59 körvizsgálatot elemeztek, ezek közül 10 esetben haladta meg a HORRAT-érték az elfogadhatósági határt. Kitűnt, hogy alacsony hamutartalmú anyagoknál csak akkor érhető el jó pontosság, ha a bemérést kellően nagyra választják ahhoz, hogy a visszamérendő hamu min. 50 mg legyen. Ha ez a feltétel teljesül 0,2 g/100g-tól 35 g/100g hamutartalomig elfogadható pontossági értékeket kapunk.

Rosttartalom

E címszó alatt elemzik a detergens rost, nyersrost, diétás rost és nem-keményítő típusú poliszacharidok meghatározására vonatkozó körvizsgálatokat. 12 tanulmánnyal foglalkoztak, melyek összesen 107 vizsgálati eredményt öleltek fel. Ezek a körvizsgálatok szerény eredményt adtak, a HORRAT-érték csak két esetben esett a kritikus kettes érték alá.

A gyenge pontosságra - mely főként az alacsony rosttartalmú mátrixok esetén jelentkezik, és lényegében független attól, hogy empirikus gravimetriás vagy egyéb módszereket alkalmaztak - többféle magyarázat adható.

1. Rostvizsgálathoz nehéz homogén mintát előállítani, mert az őrölt rostrészecskék hajlamosak a fajtázódásra.
2. A meghatározások több lépésből állnak, és számos korrekciót kell alkalmazni. Minden lépés egy lehetséges manuális hiba forrás, és minden korrekció hozzájárul a bias értékhez és a véletlen hibához.

3. A fentiekhez hozzájárul, hogy valamennyi rostmeghatározási módszer 1-2 g-os beméréseket alkalmaz. A gravimetriás módszereknél ez arra vezet, hogy 50 mg alatti súlykülönbségeket mérnek, és e kis mennyiségeket vetik alá erős kémiai behatásoknak. Ha a rostot ezután kémiai osztályozása vagy diétás hatása miatt még tovább differenciálják, ez még kisebb mennyiségek tömegméréséhez vezet. Bár nagyobb bemérések javíthatják a pontosságot, ezek kezelése nehezebb és szűrésük hosszadalmas.
4. A rost-jellegű komponensek kémiai szempontból nem jól definiáltak, ezért a módszerek szükségszerűen empirikusak. Ez metodikai és belső minőségbiztosítási problémákat vet fel, melyek magas laboratóriumok közötti szórásértékben nyilvánulnak meg.

Az irodalom a rostra és frakcióira nézve ellentmondó definíciókat közöl kémiai, táplálkozástani vagy fiziológiai szempontokra alapozva, melyek analitikailag nem követhetők. Ehhez járul, hogy alacsony rosttartalmak (1-2 g/100g alatt) esetén a pontosság olyan gyenge, hogy lehetetlen különbséget tenni egyik vagy másik módszer javára, még különleges statisztikai számítások alapján sem.

Megjegyzendő, hogy bár a rost-eredmények laboratóriumok közti szórása a többi vizsgált paraméterhez képest viszonylag magas, a deklaráció szempontjából ennek sok esetben nincs gyakorlati jelentősége, mivel a 3g/100g alatti rosttartalomnak általában nincs élettani fontossága. Az alacsony rosttartalmak deklarálását megfelelően pontos vizsgálati módszer hiánya miatt egyelőre nem is szabad megengedni.

Szénhidrátartalom

E csoportba tartoznak a következő komponensek: dextrán, diszacharidok, fruktóz, glükóz, szukróz, redukáló cukrok, összes kémiai cukor, triszacharidok.

Az ide vonatkozó körvizsgálatok száma viszonylag alacsony. 6 tanulmány állt rendelkezésre, mely 91 minta körvizsgálatát írta le folyadékkromatográfiás, ill. kémiai redukációs módszerekkel. A körvizsgálati eredmények nagy szórást mutattak, ami a vizsgált minták heterogén voltának is betudható.

Zsírartalom

E megnevezés alatt vizsgálták a nyers zsír, közvetlen zsír, éteres extrakt, illetve összes lipidek meghatározására irányuló körvizsgálatokat. 107 körvizsgálatot elemeztek.

Legtöbb olyan mintánál, ahol a HORRAT érték magasnak adódott, a zsírkoncentráció 3g/100g alatt volt. Három olyan vizsgálatosorozat volt, ahol magas zsírartalmú, speciális módszereket igénylő halkészítményeket vizsgáltak, és

kiugróan magas RSD_R -értékeket kaptak. 7 olyan vizsgálatsorozat eredményeit, mely sajtok zsírtartalmának meghatározására irányult, szárazanyagtartalomra vonatkoztatták, ezek a szárazanyagtartalom-meghatározás szórásértékeit is magukban foglalják.

Az élelmiszerek és takarmányok esetében általánosan használatos módszerek 1-2 g-os beméréseket írnak elő. Olyan termék esetében, mely 100 g-ként 2 g zsírt tartalmaz, ez azt jelenti, hogy végül mintegy 40 mg súlynövekedést kell mérni egy kb. ezerszer nagyobb súlyú bemérőedényben. Ilyen körülmények közt laboratóriumok közti nagy pontosságot nem lehet elérni. Ha a zsírtartalom meghatározását csak az összes energiatartalom kiszámítása érdekében végzik, ilyen alacsony zsírtartalomnál az eltéréseknek nincs gyakorlati jelentősége. Ha azonban nagyobb hitelességre van szükség, pl. szabványokban vagy címkén deklarált értékek betartásának ellenőrzésénél, az analitikai módszernek elő kell írnia az extrahált zsír legkisebb mérhető mennyiségét. Ha megfelelő mennyiségű zsír áll rendelkezésre, a pontossági paraméterek kiválóak.

A gabonafélék zsírvizsgálati eredményeinek elemzésénél több olyan körvizsgálatot is értékelték, melyeket még a negyvenes években végeztek el. Ezek a minta fajtájától és az alkalmazott eljárástól függetlenül magas szórást mutattak; gyakorlatilag 3g/100g koncentráció alatt nem sikerült hiteles eredményeket kapni. Ezt inkább a nem egységesített berendezések használatának, mintsem a vizsgált minták anyagi tulajdonságának tudták be. Mindemellett a vizsgálati eredmények értékelését az is zavarta, hogy különböző előszárítási és szárítási módszereket és különböző oldószereket használtak.

Még az utolsó, 1983-ból származó tanulmány is néhány esetben igen magas HORRAT értékeket adott. Ennek a problémának a következő forrásai lehetnek:

1. Alacsony zsírtartalom mellett kis beméréseket alkalmaztak, és ez kis zsírmennyiségek visszaméréséhez vezetett.
2. Halkészítmények és halliszt esetében speciális metodikai problémák lépnek fel, és ezért az alkalmazott módszerek nem egységesek.
3. Nem fordítottak kellő gondot a körvizsgálati minták megfelelő homogenizálására (jól homogenizálható termékeknél, mint tej vagy kolbászhus, kevesebb a szórásból adódó probléma).

Fehérjetartalom

Az e sorozatban vizsgált komponensek közül a fehérjetartalom meghatározása bizonyult a legkielégítőbb pontosságú eljárásnak. 208 körvizsgálatot értékelték, és ezek közül csak egy esetben haladta meg a HORRAT érték a kritikus 2 értéket. A vizsgálatokat Kjeldahl módszerrel vagy annak automatizált változatával végezték.

Az eredmények összehasonlító értékelése

Kitűnt, hogy az élelmiszerkomponensek vizsgálatának laboratóriumok közötti szórása a feltételezettnél jóval nagyobb. A statisztikai paraméterek összefoglalását az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Komponens	Körvizsgálat száma	Konc. tart. g/100g	RSD _R átl. %	90 %- valószínűségi tartomány	
				RSD _R %	HORRAT
Nedvesség/száranyag	110	0,05-75	2,6	0,3-7	0,12
Hamu	46	0,2-30	3	1-6	0,314
Rost	107	0,1-90	27	4-75	2-15
Szénhidrátok	91	0,03-100	24	0,1-124	0,125
Zsír	105	3-70	4	0,5-65	0,212
Fehérje	208	1-95	1,9	0,6-3,6	0,214

Boyer és társai (Anal. Chem. 57. 454-459, 1985) számos olyan körvizsgálatot elemeztek, ahol különféle mátrixok elementáranalízisét végezték műszeres módszerekkel. Eredményeik azt mutatták, hogy az RSD_R-tartomány tipikusan 0,5-2-szerese az átlagos RSD_R-értéknek. Bár ez az elfogadhatósági kritérium nem tűnik túl szigorúnak, mégis azt kell mondanunk, hogy azt az egyes komponensek meghatározási módszerei közül egyedül a fehérjetartalom meghatározása elégíti ki további kikötések nélkül. Ha kikötjük, hogy gravimetriás módszerek csak akkor alkalmazhatók, ha a mérendő tömegek elhanyagolható hibával mérhetők (tehát 50 mg felett), akkor a nedvességtartalom/száranyagtartalom, hamu- és zsírtartalom meghatározás (valamennyi 2-5 g/100g koncentráció felett) szintén elfogadható. A rostvizsgálatok problémái jól ismertek, de meglepetést okozott a szénhidrátartalom meghatározási módszerek körvizsgálatainak gyenge eredménye.

A legtöbb adat viszonylag friss folyadékkromatográfiai tanulmányokból származik, ugyanis kevés körvizsgálati adat áll rendelkezésre klasszikus kémiai redukciós módszerrel viszonylag kis (kb. 10g/100g) szénhidrátartalmú élelmiszerek vizsgálatára. Mivel ezek a módszerek a cukor, mint termék vizsgálatára igen jól beváltak, a probléma valószínűleg a mintaelőkészítésben vagy az elválasztási lépésekben rejlik.

Feltűnő a nitrogéntartalom és a többi komponens meghatározási pontossága közti különbség, melyet az magyarázhat, hogy a nitrogéntartalom, mint olyan, jól definiált és referenciaanyagok is könnyen hozzáférhetők. A többi elsődleges tápanyagok - mint száranyagtartalom, hamu, zsír, szénhidrát és rost - nem önmagukban, hanem a vizsgálati módszer által definiáltak, bár a szénhidrátok e tekintetben átmeneti helyzetet foglalnak el; az egyes cukrok jól definiáltak, de

keverékekben ezek azonosítása nehézkes és nem is szükséges. Bár az analitikában különbséget kell tennünk a kémiai jól és kevésbé jól definiált paraméterek között, a hatósági ellenőrző munkában azonban egyértelműségekre kell törekedni. Az Egyesült Államokban számos példa mutatja, hogy azok a laboratóriumok, melyek részt vesznek oktatási és analitikai minőségszabályozási programokban, egyes területeken az átlagos körvizsgálati eredményeknél jelentősen jobb pontosságot tudnak elérni.

Következtetések

Számos élelmiszeranalitikai laboratóriumban még nem ismerték fel a folyamatos minőségbiztosító program jelentőségét. A szénhidrát vizsgálatok kivételével az élelmiszeranalitika jóformán egy évszázada nem változott és így a vizsgálati módszereket nem szabványos módon alkalmazták, még körvizsgálatok esetében sem. A sokat tanulmányozott Kjeldahl módszer kivételével az eljárások statisztikai alapon való optimalizálása sem történt meg. De talán ennél is jelentősebb az analitikusoknak az a jószándékú törekvése, hogy a vizsgálati módszert "célszerűsítsék", az előírt időket lerövidítve és a szükségtelennek ítélt lépéseket elhagyva. Másik fontos, jól ismert, de keveset emlegetett tényező abban rejlik, hogy a vizsgálat végzése közben az analitikusok nincsenek annak tudatában, hogy az előírástól való eltérések a vizsgálati eredményt ténylegesen befolyásolják.

A laboratórium vezetésének azonban szem előtt kell tartania, hogy a minőségbiztosítás egyik alapvető követelménye az empirikus módszerek előírásainak szószserinti, gondos betartása, beleértve a berendezések rendszeres kalibrációját, még akkor is, ha az egyes lépések indoklása az irodalomban esetleg már nem kerül említésre.

Az analitikai munka minőségének biztosítására hangsúlyt kell helyezni, mivel az illetékes hatóságok feltételezik, hogy az analitikai eredmények hitelesek és erre támaszkodva hoznak fontos táplálkozáspolitikai döntéseket. W. Horwitz továbbra is folytatja a különféle nemzetközi és regionális szervezetek által lefolytatott körvizsgálati eredmények gyűjtését és értékelését. Az itt ismertetett cikk egy sorozat első része, a folytatás várhatóan kiterjed majd más beltartalmi paraméterek körvizsgálatainak eredményeire is, hasznos támpontokat nyújtva mindazoknak akik élelmiszervizsgálatokkal, ill. azok minőségbiztosításával foglalkoznak.

Körvizsgálati adatok újszerű értékelése és annak tanulságai az élelmiszerek legfontosabb paramétereinek meghatározásában

Nagy Edit

A cikk ismerteti W. Horwitz és társai (J. Assoc. Off. Anal. Chem. 73. 5. 661-680; 1990) közleményét, kiemelve az amerikai szerzők által alkalmazott új matematikai-statisztikai mutató, az ún. HORRAT érték bevezetését, és a mintegy 800 különböző élelmiszereken elvégzett fehérje, zsír, nedvesség-, hamu- és rosttartalom körvizsgálat átfogó értékelését.

New assessment for the evaluation of collaborative tests and its conclusions in the determination of major nutrients

Nagy E.

The publication reviews the paper of W. Horwitz et al. (J. Assoc. Off. Anal. Chem. 73. 5. 661-680; 1990), underlining that the American authors have applied a new statistical parameter called HORRAT, and evaluated comprehensively the results of 800 collaborative tests for the determination of protein, fat, moisture, ash and fiber content in various food products.

Neuartige Bewertung von Ringversuchsdaten bei der Bestimmung der wichtigsten Parametern von Lebensmitteln

Nagy, E.

Im Artikel wird die Veröffentlichung von W. Horwitz und Mitarbeitern (J. Assoc. Off. Anal. Chem. 73. 5. 661-680; 1990) erläutert. Die Einführung der von den amerikanischen Verfassern zuerst angewandten neuen mathematisch-statistischen Kennziffer, des sog. HORRAT-Wertes wird besonders hervorgehoben. Außerdem wird die umfassende Auswertung von Ringversuchen für die Eiweiß-, Fett-, Wasser-, Asche- und Rohfasergehaltbestimmung dargestellt, die mit insgesamt etwa 800 verschiedenen Lebensmittelproben durchgeführt wurde.