

# ANALÝZA POTRAVIN A PŘÍRODNÍCH PRODUKTŮ



ÚSTAV CHEMIE A ANALÝZY POTRAVIN, VŠCHT

Jana Hajšlová  
jana.hajslova@vscht.cz

---

---

---

---

---

---

---

---

## Obsah

- UPLATNĚNÍ ZNALOSTÍ V OBLASTI AP
- SPECIFICKÉ ASPEKTY ANALÝZY POTRAVIN A PŘÍRODNÍCH MATERIÁLŮ
- ZDROJ ANALYTICKÝCH METOD
- SCREENINGOVÉ METODY
- FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ METODY
- KNIHY V OBLASTI ANALÝZY POTRAVIN
- STRATEGIE OPTIMALIZACE PRACOVNÍCH CHARAKTERISTIK ANALYTICKÝCH METOD
  - PRACOVNÍ CHARAKTERISTIKY ANALYTICKÉ METODY
  - VÝBĚR, VÝVOJ A HODNOCENÍ METOD
  - PRACOVNÍ CHARAKTERISTIKY CHARAKTERISTIKY ZÍSKANÉ VALIDACÍ
- CO JE „NEJISTOTA“ ?
- MEZILABORATORNÍ POROVNÁNÍ

---

---

---

---

---

---

---

---

## KNIHY V OBLASTI ANALÝZY POTRAVIN

- (i) **Food Analysis, Theory and Practice**, 3rd edition (Y. Pomeranz, C.E. Clifton eds.) Chapman & Hall, 1994
- (ii) **Food Analysis**, 3rd edition (S. S. Nielsen ed.) Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004
- (iii) **Handbook of Food Analysis, Physical Characterization and Nutrients Analysis**, 2nd edition (L.M.L. Nollet ed.) Marcel Dekker Inc., 2004
- (iv) **Handbook of Food Analytical Chemistry, Water, Proteins, Enzymes, Lipids, and Carbohydrates**, Ronald E. Wrolstad, 2005

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/bookhome/109880499>

---

---

---

---

---

---

---

---

## Strategie optimalizace pracovních charakteristik analytických metod



---

---

---

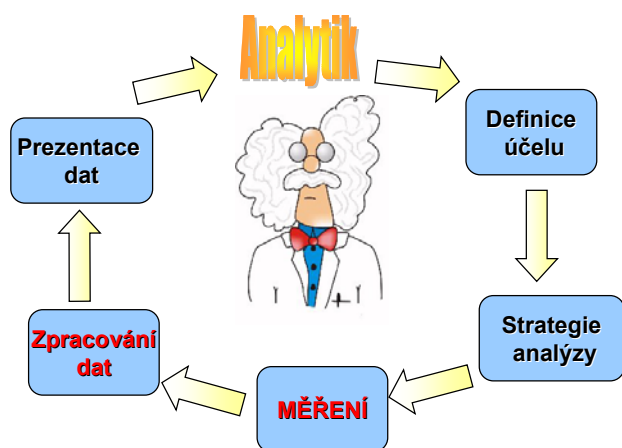
---

---

---

---

---



---

---

---

---

---

---

---

---

### PRACOVNÍ CHARAKTERISTIKY ANALYTICKÉ METODY

(výkonnostní parametry)

**Skutečné:** reálně laboratoří dosahované - zjišťují se se [ ] metody a expertním posouzením



**Žádané:** cílové - požadavky zákazníka, právního předpisu, normy či jiné specifikace



---

---

---

---

---

---

---

---

## Výběr, vývoj a hodnocení metod

**Kvalimetrie 9. Vhodnost analytických metod pro daný účel** (laboratorní příručka pro validaci metod a související činnosti), Ed. M. Suchánek, EURACHEM ČR, Praha 1999



**COMMISSION DECISION 2002/657/EC implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results.**

[http://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2002/l\\_221/l\\_22120020817en00080036.pdf](http://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2002/l_221/l_22120020817en00080036.pdf)

## PRACOVNÍ CHARAKTERISTIKY CHARAKTERISTIKY ZÍSKANÉ VALIDACÍ:

### 1. PŘESNOST:

- opakovatelnost, reprodukovatelnost (často jako RSD, %)
- správnost (zpravidla výtěžnost)

### 2. SPECIFIČNOST, SELEKTIVITA:

- specifická metoda - zcela oproštěna od vlivu matrice
- selektivní metoda - výsledky ovlivňuje složení matrice resp. vzorku (interference, cross-reactivity,...)

### 3. CITLIVOST:

- směrnice kalibrační přímky  $(R_2 - R_1) / (C_2 - C_1)$  = velikost změny měřeného analytického signálu při změně koncentrace analytu

## pracovní charakteristiky (pokračování):

### 4. MEZ DETEKCE a MEZ STANOVITELNOSTI:

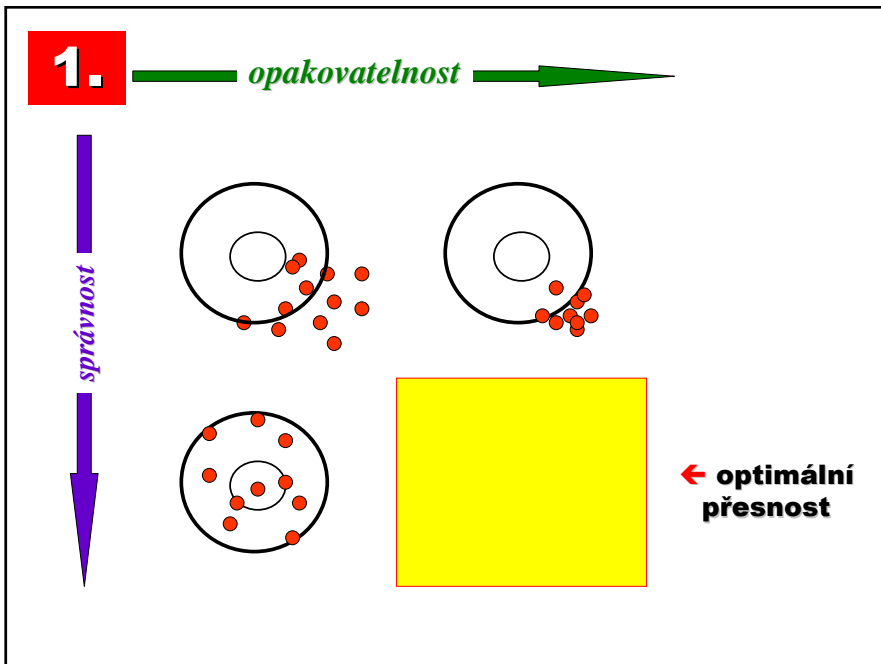
- LOD** - množství analytu jež lze ještě spolehlivě prokázat
- LOQ** - množství analytu, které lze s definovanou přesností ještě stanovit, často jde o nejnižší bod kalibrační křivky

### 5. PRACOVNÍ ROZSAH a LINEARITA:

- koncentračním rozsah, v rámci kterého lze měřit / kalibrovat
- rozsah v rámci kterého je kalibrační závislost lineární

### 6. ROBUSTNOST (ruggedness, robustness):

- kritérium vyjadřující vliv malých změn při realizaci standardního operačního postupu (SOP) na pracovní charakteristiky dané metody




---

---

---

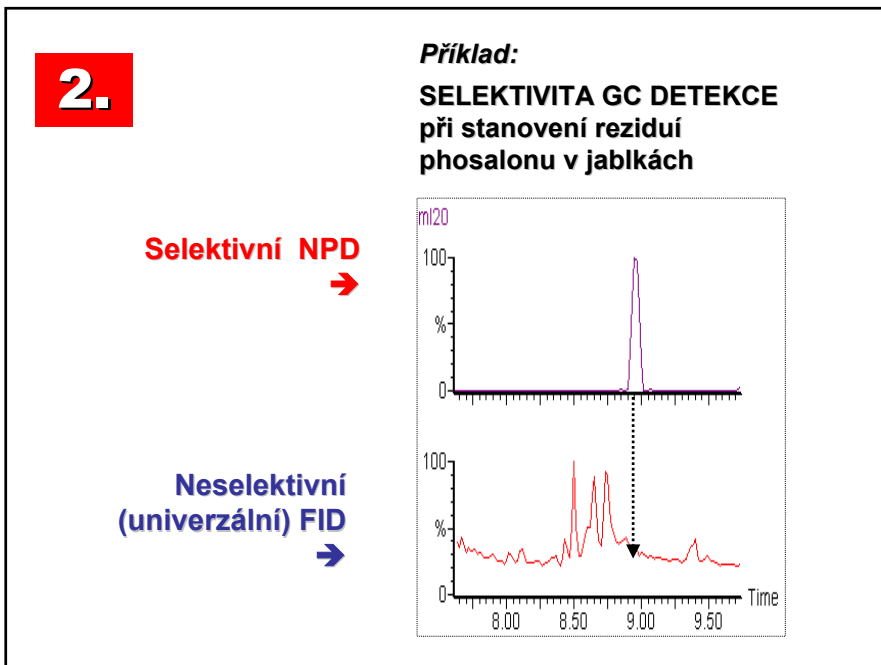
---

---

---

---

---




---

---

---

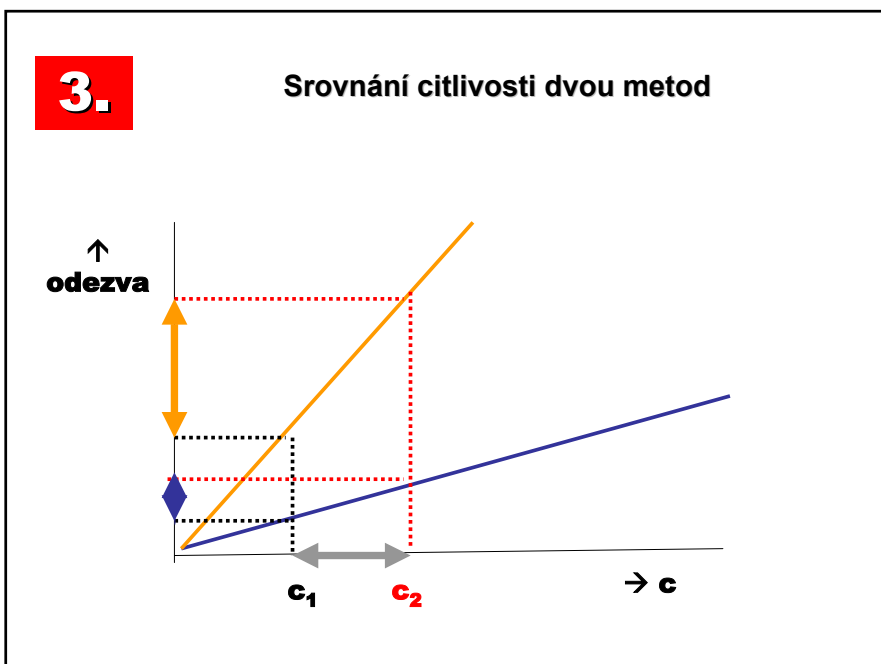
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

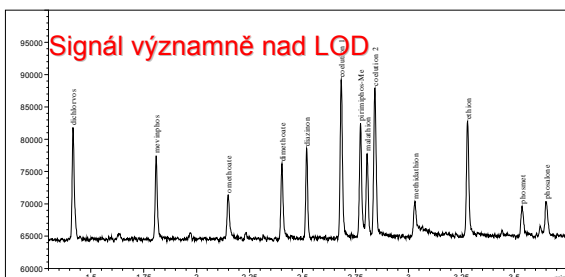
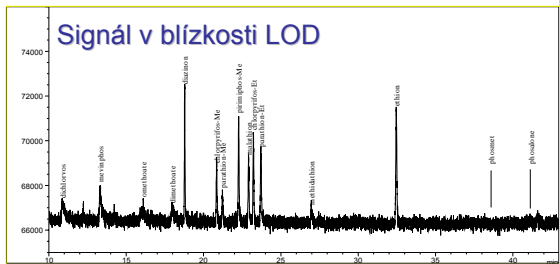
---

---

# 4.

Příklad:

GC stanovení reziduí pesticidů v jahodách za různých podmínek




---

---

---

---

---

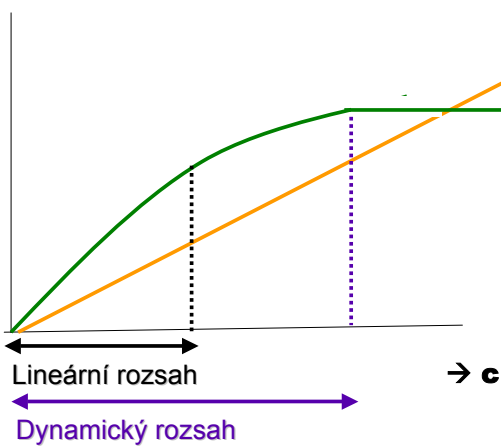
---

---

---

# 5.

↑  
odezva




---

---

---

---

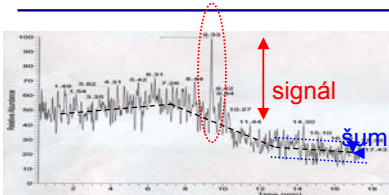
---

---

---

---

## Mez detekce: kvalita rozhodnutí ?



		Skutečnost	
		přítomen	nepřítomen
Rozhodnutí	detekován	Správné rozhodnutí	<b>Falešně Pozitivní (chyba I. druhu)</b>
	nedetekován	<b>Falešně Negativní (chyba II. druhu)</b>	Správné rozhodnutí

---

---

---

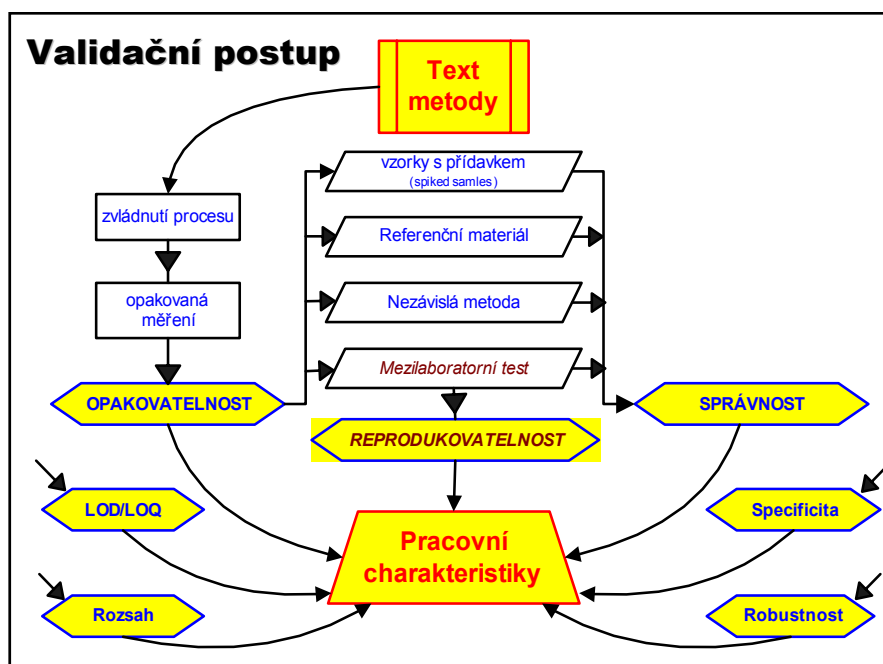
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

### Validační kritéria - opakovatelnost

EC document SANCO/3030/99 rev.4 11/07/00 includes a table relating expected RSD values with analyte concentration.

Table 2: Suggested maximum RSD as a function of analyte concentration.

Analyte (%)	Analyte ratio	Unit	RSD (%)
100	1	100%	1.34
10	10 <sup>-1</sup>	10%	1.89
1	10 <sup>-2</sup>	1%	2.68
0.1	10 <sup>-3</sup>	0.1%	3.79
0.01	10 <sup>-4</sup>	100 ppm	5.36
0.001	10 <sup>-5</sup>	10 ppm	7.58
0.0001	10 <sup>-6</sup>	1 ppm	10.72
0.00001	10 <sup>-7</sup>	100 ppb	15.16
0.000001	10 <sup>-8</sup>	10 ppb	21.44
0.0000001	10 <sup>-9</sup>	1 ppb	30.32

These RSD are based on the modified Horwitz equation which suggests that:

$$RSD < 2^{(1 - 0.5 \log C)} \times 0.67$$

---

---

---

---

---

---

---

---

### Validační kritéria - shodnost a správnost

**AOAC/FAO/IAEA/IUPAC:**  
*Guidelines for single-laboratory validation of analytical methods for trace-level concentrations of organic chemicals.*

Table 2. Within Laboratory Method Validation Criteria for Analysis of pesticide residues and veterinary drugs<sup>1</sup>

Concentration	Repeatability		Reproducibility		Trueness <sup>2</sup> Range of mean % recovery
	CV <sub>A</sub> % <sup>3</sup>	CV <sub>L</sub> % <sup>4</sup>	CV <sub>A</sub> % <sup>3</sup>	CV <sub>L</sub> % <sup>4</sup>	
≤1 µg/kg	35	36	53	54	50–120
> 1 µg/kg ≤ 0.01 mg/kg	30	32	45	46	60–120
> 0.01 mg/kg ≤ 0.1 mg/kg	20	22	32	34	70–120
> 0.1 mg/kg ≤ 1 mg/kg	15	18	23	25	70–110
> 1 mg/kg	10	14	16	19	70–110

Report of the AOAC/FAO/IAEA/IUPAC Expert Consultation on Single-laboratory validation of Analytical Methods for Trace-level

---

---

---

---

---

---

---

---

### Příklad prezentace pracovních charakteristik

Simon R., Palme S., Anklam E.: Single-laboratory validation of a GC/MS method for quantitation of 15 European priority PAHs in spiked smoke flavourings. *J. Chromatogr. A*, 1103 (2006) 307-313

Method parameters for 15 SCF PAHs in PSC

	Analytical range (µg/kg)		LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Recovery over the range (%)	Within day repeatability		Between days repeatability	
						Mean SD (µg/kg)	Mean RSD (%)	Mean SD (µg/kg)	Mean RSD (%)
BaA	10	35	0.2	0.9	97-101	0.1	1.2	0.2	1.6
CPP	10	35	0.3	0.9	95-103	0.3	3.5	1.2	11
CHR	5	35	0.2	0.9	90-101	0.1	0.9	0.3	3.0
SMC	5	35	0.2	0.7	93-102	0.1	1.1	0.3	3.0
BbF	10	35	0.2	0.8	92-96	0.1	0.8	1.0	9.3
BjF	5	35	0.3	0.9	90-99	0.3	2.4	0.4	3.6
BkF	5	35	0.3	0.9	90-99	0.3	2.4	0.4	3.6
BaP	5	35	0.1	0.5	88-100	0.1	0.7	0.7	7.0
IcP	5	35	0.4	1	90-98	0.2	1.6	0.4	4.4
DhA	10	35	0.3	1	96-99	0.2	1.6	0.7	6.3
BgP	10	35	0.3	1	96-100	0.1	1.2	0.4	3.3
DIP	10	35	0.6	2	100-102	1	15	1.5	18
DeP	10	35	0.5	2	91-97	1	14	1.3	16
DiP	10	35	0.8	3	72-85	1	17	1.3	20
DhP	10	35	1	4	69-83	1	20	1.6	30

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Co je „NEJISTOTA“ ?

...POCHYBNOST O PLATNOSTI VÝSLEDKU MĚŘENÍ...

„What we observe is not nature itself, but nature exposed to our method of questioning.“

*Werner Heisenberg*

„Pravdivou hodnotu (parametru) můžeme vidět jen prostřednictvím analytického procesu; ale obraz je to nejasný a chvěje se...  
..já...“

---

---

---

---

---

---

---

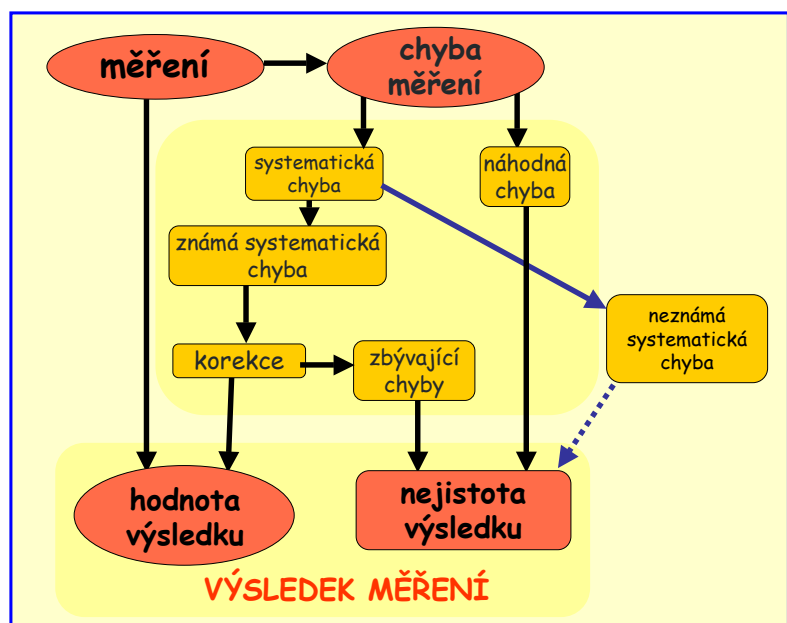
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

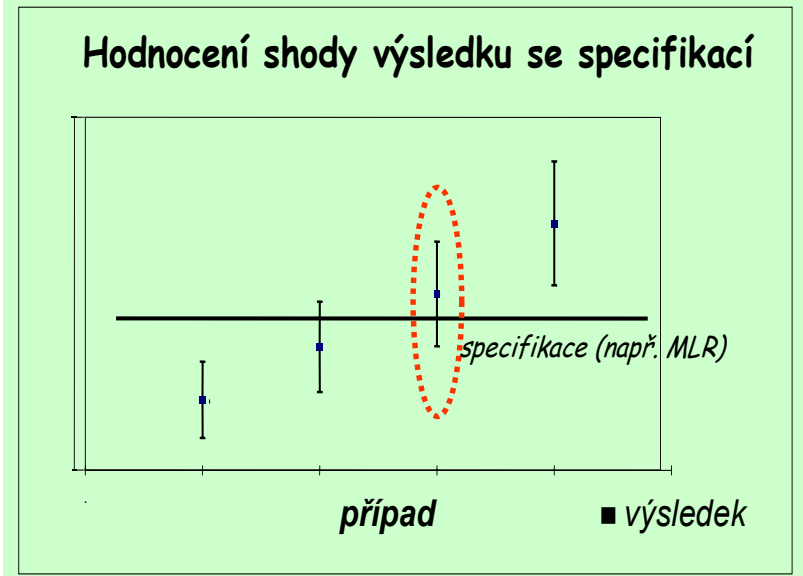
---

---

---

---

### Hodnocení shody výsledku se specifikací




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

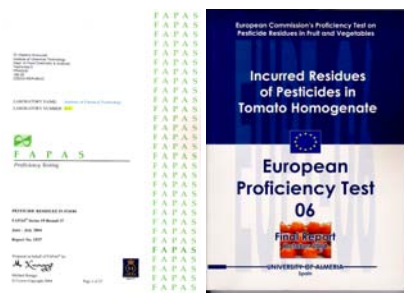
### Mezilaboratorní porovnání (FAPAS®, Proficiency Testing)

Úspěšnost laboratoře hodnocena pomocí z-score:  $z = \frac{(x - \hat{X})}{\sigma_p}$

- x... hodnota hlášená laboratoří
- $\hat{X}$ ... hodnota nejlepšího odhadu správného výsledku
- $\sigma_p$ ... cílová směrodatná odchylka (reprodukovatelnost)

$z \in <-2; +2>$

Akreditovaná laboratoř VŠCHT Praha:  
 rok 2005:  
 1 Proficiency Testing v rámci EU  
 4 mezilaboratorní testy FAPAS®




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

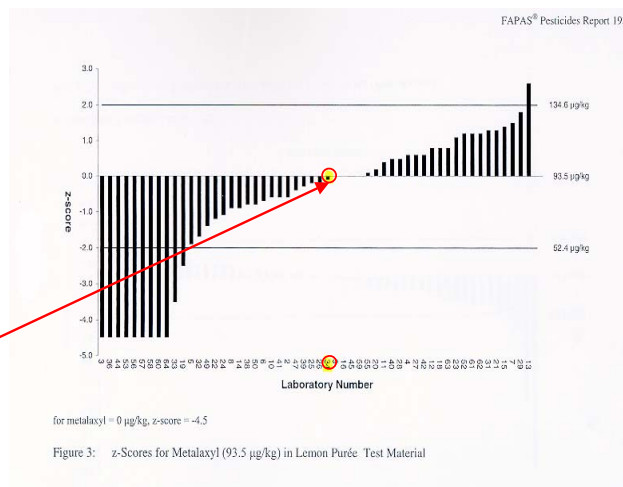
### FAPAS® Series 19, Round 37

Matrice: citronové pyrė

Analyt: metalaxyl

z-score: -0,1

Lab. Code: 034




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



## Základní předpoklady pro generaci kvalitních výsledků

- Validace metod
- Používání certifikovaných standardů
- Participace v mezilaboratorních testech



**Akreditace laboratoře  
(ISO 17025)**

<http://www.cia.cz>

<http://www.vscht.cz/zkp/>

---

---

---

---

---

---

---

---