

ОПЫТ ПРОВЕДЕНИЯ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЙ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Л.И.Горяева, Л.К.Удинцева, Е.М.Зенькова

Уральский НИИ метрологии, 620219, Екатеринбург, Красноармейская, 4

Описаны межлабораторные сравнительные испытания по определению содержания токсичных элементов в государственном стандартном образце состава сухого молока среди 14 лабораторий, аккредитованных в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров) на техническую компетентность в проведении испытаний продовольственного сырья и пищевых продуктов по показателям безопасности.

Горяева Людмила Ивановна – старший научный сотрудник Уральского НИИ метрологии, кандидат химических наук. Область научных интересов: метрологическое обеспечение химического анализа, разработка стандартных образцов и методов их аттестации, аккредитация аналитических лабораторий, разработка методов и средств экспериментальной проверки технической компетентности. Автор 40-ти печатных работ.

Удинцева Людмила Климентьевна – ведущий инженер Уральского НИИ метрологии. Область научных интересов: аккредитация аналитических лабораторий, методы испытаний продовольственного сырья и пищевой продукции по показателям безопасности. Автор 12-ти печатных работ.

Зенькова Елена Михайловна – инженер Уральского НИИ метрологии. Область научных интересов: аккредитация аналитических лабораторий, методы испытаний продовольственного сырья и пищевой продукции по показателям безопасности. Автор 5-ти печатных работ.

Введенная в России с 1 января 1993 г. Система обязательной сертификации продовольственного сырья и пищевой продукции к настоящему времени имеет четко сформированную организационную структуру и насчитывает несколько сотен аккредитованных испытательных лабораторий, осуществляющих испытания в соответствии с ПР 50.3.004-96 «Правила проведения сертификации пищевых продуктов и продовольственного сырья». Свыше 350 подобных лабораторий аккредитованы в Системе аккредитации аналитических лабораторий (СААЛ). Одним из основных критериев аккредитации в этой системе является экспериментальное подтверждение установленного уровня точности результатов испытаний – проверка технической компетентности лаборатории. С учетом того, что крайне незначительный срок хранения большей части пищевых продуктов ограничивает возможности проведения их повторного контроля в случаях возникновения разногласий, для лабораторий, выполняющих сертификационные испытания пищевых продуктов, проверка технической компетентности приобретает особое значение.

Уральский НИИ метрологии (УНИИМ) в качестве научно-методического центра СААЛ проводит постоянную работу по выбору средств и методов проверки технической компетентности лабораторий как на стадии аккредитации, так и при инспекционном контроле за их деятельностью.

Наличие большого числа испытательных лабораторий пищевых продуктов и продовольственного сырья, область аккредитации которых вклю-

чает одинаковые объекты и показатели, приводит к необходимости оптимизации процесса проверки технической компетентности этих лабораторий.

Анализ опыта деятельности различных организаций как в России, так и за рубежом, в частности, Организации по пищевой продукции и продовольственному сырью при ООН (FAO), показывает, что наиболее рациональным методом проверки технической компетентности испытательных лабораторий являются межлабораторные сравнительные испытания. Корректно спланированный межлабораторный эксперимент, как правило, позволяет не только оценить достоверность результатов, полученных в каждой отдельной лаборатории, но и дает наглядное представление о реальной точности метода испытаний в целом.

Наиболее рациональным средством для проверки технической компетентности лабораторий, позволяющим проследить правильность выполнения всей процедуры испытаний и оценить точность получаемых результатов, являются стандартные образцы. Общие требования к выбору стандартных образцов для контроля точности результатов испытаний и к значениям их метрологических характеристик сформулированы в разработанной специалистами УНИИМ рекомендации МИ 2375-96 «Образцы для контроля точности результатов испытаний показателей безопасности пищевой продукции и продовольственного сырья. Общие положения». При проведении межлабораторных сравнительных испытаний наряду с утвержденными стандартными образцами могут быть использованы специально приготовленные контрольные образцы, материал которых является достаточно стабильным и однородным. Это обстоятельство является особенно удобным, учитывая, что в настоящее время в России номенклатура государственных СО состава пищевых продуктов, предназначенных непосредственно для контроля точности результатов испытаний, включает всего 14 типов.

УНИИМ провел работу по выбору оптимальных тест-объектов пищевой продукции и продовольственного сырья, которые могут быть использованы в качестве исходного материала для приготовления контрольных образцов для межлабораторных сравнительных испытаний. При выборе тест-объектов, предназначенных для проведения испытаний по определению различных показателей безопасности, учитывались следующие факторы:

распространенность испытаний (наличие достаточно большого числа аккредитованных лабораторий, проводящих испытания пищевой продукции на данный показатель);

типичность материала для соответствующей группы однородной продукции;

наличие возможностей для изменения естественного уровня содержания контролируемого пока-

зателя без изменения материала объекта анализа и его структуры;

наличие возможностей для установления метрологических характеристик контрольного образца (в тех случаях, когда эти характеристики должны быть установлены заранее);

наличие возможностей для достижения требуемого уровня однородности материала;

достаточная для проведения межлабораторных испытаний временная стабильность;

легкость и безопасность транспортировки.

В качестве тест-объектов по различным группам пищевых продуктов и для различных показателей безопасности были выбраны в основном дисперсные пищевые продукты (мука, крахмал, сухое молоко, сухие напитки и т.п.). В частности, одним из наиболее рациональных тест-объектов для проверки технической компетентности лабораторий, проводящих сертификационные испытания продовольственного сырья и пищевых продуктов на содержание токсичных элементов (свинца, кадмия, меди, ртути, мышьяка, цинка и олова), было признано сухое обезжиренное молоко по ГОСТ 10970.

В 1997 г. УНИИМ совместно с Институтом питания РАМН разработал государственный стандартный образец состава молока сухого обезжиренного (ГСО 7356-97), аттестованный на содержание 7 токсичных элементов.

Процедура приготовления исходного материала стандартного образца включала следующие этапы:

1) Партия сухого молока по ГОСТ 10970-87 была предварительно проанализирована на фоновое (нативное) содержание токсичных элементов атомно-абсорбционным методом;

2) Навеску сухого молока перемешивали с дистиллированной водой в соотношении (1:9) до полного восстановления молока;

3) К полученному раствору добавляли растворы солей токсичных элементов в количестве, обеспечивающем желаемый уровень их концентраций в сухом веществе, и перемешивали для обеспечения однородного распределения;

4) Полученный раствор лиофилизировали и перемешивали на шаровой мельнице;

5) Материал был расфасован порциями по 100 г в пакеты из фольги, соответствующие требованиям ГОСТ 23651, и герметично запаян.

Аттестация стандартного образца была выполнена по результатам межлабораторного эксперимента, в котором принимали участие (в зависимости от показателя) от 15 до 20 аккредитованных лабораторий Минздрава России, Госстандарта, Российской академии наук и др. Аттестованные значения содержаний токсичных элементов в материале СО составляют от 0.5 до 1.5 от уровня предельно допустимых концентраций для сухого молока. Погреш-

ность установления аттестованных значений не превышает 1/3 от погрешности методик испытаний, что позволяет не учитывать ее при назначении нормативов контроля точности. Срок годности экземпляров каждой партии СО составляет один год.

По результатам разработки ГСО предназначен для контроля точности определений содержания токсичных элементов в пищевых продуктах при проведении анализа по ГОСТ 26927, ГОСТ 26930 - ГОСТ 26935, Методическим указаниям МУ № 01-19/47-11 ГКСЭН, Методическим указаниям № 5178-90 МЗ СССР, а также по другим методикам анализа, допускаемым к применению при сертификационных испытаниях пищевых продуктов.

В конце 1997 г. ГСО состава сухого молока был использован при проведении межлабораторных сравнительных испытаний по определению содер-

жаний токсичных элементов в сухом молоке среди 14 лабораторий, аккредитованных в СААТ на техническую компетентность в проведении испытаний пищевых продуктов, в том числе для целей обязательной сертификации. В числе участников эксперимента - лаборатории агропромышленного комплекса, Минздрава, Госстандарта и Минвуза России, а также лаборатории промышленных предприятий. При испытаниях были использованы различные способы минерализации проб, а также различные методы измерений (фотометрия, атомная абсорбция, инверсионная вольтамперометрия, полярография). Все методики испытаний допущены к применению Системой обязательной сертификации продовольственного сырья и пищевой продукции. Результаты испытаний, полученные лабораториями, представлены в таблице 1 с указанием погрешности.

Таблица 1

Результаты определений содержания токсичных элементов (в мг/кг) в стандартном образце состава сухого молока, полученные при межлабораторных сравнительных испытаниях

| Номер лаборатории | Pb | Cd | Cu | Hg | As | Zn | Sn |
|------------------------|-----------|-------------|-----------|---------------|-------------|---------|----------|
| 1 | 2.6 ± 0.4 | 0.16 ± 0.04 | 2.5 ± 0.5 | 0.040 ± 0.020 | 0.25 ± 0.08 | 37 ± 9 | 248 ± 20 |
| 2 | 2.3 ± 0.3 | 0.12 ± 0.05 | 4.0 ± 1.1 | 0.025 ± 0.004 | 0.36 ± 0.13 | 43 ± 12 | - |
| 3 | 2.3 ± 0.3 | 0.29 ± 0.12 | 4.4 ± 1.3 | - | - | 47 ± 14 | - |
| 4 | 2.7 ± 1.1 | 0.19 ± 0.06 | 3.0 ± 0.9 | 0.030 ± 0.005 | - | 39 ± 11 | - |
| 5 | - | 0.15 ± 0.05 | 4.3 ± 1.2 | 0.030 ± 0.005 | 0.43 ± 0.16 | 45 ± 13 | - |
| 6 | 2.0 ± 0.9 | 0.12 ± 0.05 | 3.8 ± 1.1 | 0.030 ± 0.005 | 0.45 ± 0.17 | 40 ± 11 | 260 ± 78 |
| 7 | 2.2 ± 0.3 | 0.15 ± 0.06 | 4.9 ± 1.3 | 0.028 ± 0.010 | 0.39 ± 0.14 | 46 ± 13 | - |
| 8 | 2.1 ± 0.3 | 0.14 ± 0.05 | 3.9 ± 1.1 | 0.029 ± 0.005 | - | 46 ± 13 | 282 ± 85 |
| 9 | 1.8 ± 0.3 | 0.20 ± 0.07 | 4.0 ± 1.2 | - | - | 30 ± 9 | 147 ± 44 |
| 10 | 1.6 ± 0.3 | 0.03 ± 0.02 | 3.3 ± 1.0 | 0.038 ± 0.016 | 0.24 ± 0.09 | 18 ± 6 | 390 ± 80 |
| 11 | 2.1 ± 0.4 | 0.11 ± 0.03 | 4.2 ± 0.8 | - | 0.39 ± 0.11 | 46 ± 11 | 274 ± 22 |
| 12 | 2.0 ± 0.9 | 0.18 ± 0.08 | 5.0 ± 1.4 | - | - | 39 ± 11 | - |
| 13 | 5.0 ± 0.3 | 0.30 ± 0.10 | 5.0 ± 1.3 | 0.030 ± 0.005 | 0.37 ± 0.14 | 40 ± 11 | 50 ± 15 |
| 14 | - | - | 5.2 ± 1.4 | - | 0.41 ± 0.15 | - | 54 ± 16 |
| Аттестованное значение | 2.2 | 0.11 | 4.0 | 0.030 | 0.40 | 43 | 273 |

Обработка результатов эксперимента для каждой из лабораторий-участников была выполнена по МИ 2417-97 «ГСИ. Оценка качества работы испытательной лаборатории продовольственного сырья и пищевых продуктов. Методика внешнего контроля точности результатов испытаний». В соответствии с этой рекомендацией для каждого показателя был рассчитан Z-индекс:

$$Z = (X - X_{\text{co}}) / \Delta,$$

где X - результат испытаний (содержание определяемого компонента в образце), полученный лабораторией;

X_{co} - аттестованное значение стандартного образца;

Δ - погрешность результата испытаний.

Расчитанные значения Z-индексов приведены в таблице 2. Качество испытаний по контролируемому показателю признавали удовлетворительным, если Z-индекс не превышает 2, и неудов-

летворительным, если Z-индекс превышает 3. В том случае, если значение Z-индекса находится между 2 и 3, качество испытаний является сомнительным. Для испытательной лаборатории значение Z-

индекса, превышающее 2, означает, что по данному показателю должен быть ужесточен оперативный контроль точности испытаний.

Таблица 2

Результаты обработки экспериментальных данных, полученных при межлабораторных сравнительных испытаниях

| № лаб. | Z-индексы | | | | | | | SSZ | h ₁ | h ₂ | Вывод |
|--------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|----------------|----------------|----------|
| | Pb | Cd | Cu | Hg | As | Zn | Sn | | | | |
| 1 | 2.0 | 2.5 | 6.0 | 1.0 | 3.8 | 1.3 | 2.5 | 69.6 | 14.1 | 24.3 | Неудовл. |
| 2 | 0.7 | 0.4 | 0 | 2.5 | 0.6 | 0 | - | 7.3 | 12.6 | 22.5 | Удовл. |
| 3 | 0.7 | 3.0 | 0.6 | - | - | 0.6 | - | 10.2 | 9.5 | 18.5 | Допуст. |
| 4 | 0.9 | 2.7 | 2.2 | 0 | - | 0.7 | - | 13.4 | 11.1 | 20.5 | Допуст. |
| 5 | - | 1.6 | 0.5 | 0 | 0.4 | 0.3 | - | 3.1 | 11.1 | 20.5 | Удовл. |
| 6 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0 | 0.6 | 0.5 | 0.3 | 1.2 | 14.1 | 24.3 | Удовл. |
| 7 | 0 | 1.3 | 1.4 | 0.4 | 0.1 | 0.5 | - | 4.1 | 12.6 | 22.5 | Удовл. |
| 8 | 0.7 | 1.2 | 0.2 | 0.4 | - | 0.5 | 0.2 | 2.4 | 12.6 | 22.5 | Удовл. |
| 9 | 2.7 | 2.6 | 0 | - | - | 2.9 | 5.7 | 55.0 | 11.1 | 20.5 | Неудовл. |
| 10 | 4.0 | 8.0 | 1.4 | 1.0 | 3.6 | 8.3 | 2.9 | 173 | 14.1 | 24.3 | Неудовл. |
| 11 | 0.5 | 0 | 0.5 | - | 0.2 | 0.5 | 0.1 | 0.8 | 12.6 | 22.5 | Удовл. |
| 12 | 0.4 | 1.8 | 1.4 | - | - | 0.7 | - | 5.8 | 9.5 | 18.5 | Удовл. |
| 13 | 19 | 3.8 | 1.5 | 0 | 0.4 | 0.5 | 30 | 1278 | 14.1 | 24.3 | Неудовл. |
| 14 | - | - | 1.7 | - | 0.1 | - | 27 | 732 | 7.8 | 16.3 | Неудовл. |

Кроме того, в соответствии с МИ 2417-97 для каждой лаборатории-участника было оценено качество проведения испытаний по определению содержания токсичных элементов в пищевых продуктах и продовольственном сырье в целом. Для этого рассчитывали сумму квадратов всех Z-индексов каждой лаборатории:

$$SSZ = \sum Z^2$$

Величину SSZ сравнивали с критическими значениями h₁ и h₂, которые зависят от количества Z-индексов. Полученные результаты представлены в таблице 2. Качество работы лаборатории признавали удовлетворительным, если значение SSZ меньше, чем h₁. Качество работы лаборатории является допустимым, если SSZ меньше, чем h₂. Если SSZ превышает h₂, лаборатория работает неудовлетворительно.

По результатам проведенного эксперимента 7 (50 %) лабораторий-участников получили достоверные результаты испытаний по всем определяемым компонентам, 2 лаборатории (14 %) имеют допустимое качество работы по определению ток-

сичных элементов в пищевых продуктах и 5 лабораторий (36 %) не подтвердили свою техническую компетентность. Анализ материалов аккредитации и инспекционного контроля за деятельностью лабораторий-участников межлабораторного эксперимента показал, что удовлетворительный уровень качества работы показали лаборатории, не имеющие замечаний по организации оперативного внутрилабораторного контроля точности испытаний.

Проведенные межлабораторные сравнительные испытания позволили в короткий срок проверить реальный уровень точности определения содержания токсичных элементов в достаточно большом количестве лабораторий, выявили лаборатории, нуждающиеся в проведении дополнительных мероприятий по внутрилабораторному контролю точности испытаний для одного или нескольких токсичных элементов, а также в дополнительной проверке со стороны органа по аккредитации. Полученные результаты будут учтены при проведении инспекционного контроля за деятельностью лабораторий-участников, а также использованы для планирования последующих межлабораторных испытаний.