



PAŃSTWOWY INSTYTUT WETERYNARYJNY  
– PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY  
KRAJOWE LABORATORIUM REFERENCYJNE

Zakładu Farmakologii i Toksykologii

**Sprawozdanie końcowe nr PIWet-PT2024/ZFT/5**  
z badań biegłości w zakresie:

*„Oznaczanie pierwiastków toksycznych  
w mięśniach wieprzowych”*  
Runda nr PIWet-PT2024/ZFT/5

WYKONANIE

Pracownia Farmakologii i Toksykologii

10

Warszawa, dnia 10 września 2024 r.

Puławy, wrzesień 2024

**Organizator:**

Krajowe Laboratorium Referencyjne dla pozostałości chemicznych w żywności i paszach  
w zakresie oznaczania pierwiastków toksycznych

Zakład Farmakologii i Toksykologii,

Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach

Al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy

Tel. 81 889 3146, [zft@piwet.pulawy.pl](mailto:zft@piwet.pulawy.pl)

**Koordynator:**

dr inż. Agnieszka Nawrocka

[agnieszka.nawrocka@piwet.pulawy.pl](mailto:agnieszka.nawrocka@piwet.pulawy.pl)

**Sporządził:**

dr inż. Agnieszka Nawrocka

16.09.24 A. Nawrocka

Data i podpis

**Zatwierdził:**

prof. dr hab. Piotr Jedziniak

Kierownik Zakładu Farmakologii i Toksykologii

KIEROWNIK  
Zakładu Farmakologii i Toksykologii

Prof. dr hab. Piotr Jedziniak

16.09.2024

Data i podpis

**Nazwa uczestnika:** Zakład Higieny Weterynaryjnej w Białymstoku, Zakład Higieny Weterynaryjnej w Gdańsku, Zakład Higieny Weterynaryjnej w Katowicach, Zakład Higieny Weterynaryjnej w Poznaniu, Zakład Higieny Weterynaryjnej w Warszawie, Zakład Higieny Weterynaryjnej we Wrocławiu, Zakład Farmakologii i Toksykologii PIWet-PIB w Puławach

**Kod:** 3, 6, 8, 11, 384, 504, 513

## SPIS TREŚCI

1. WSTĘP
2. ORGANIZACJA BADAŃ
3. OBIEKT PT/ILC
  - 3.1. Przygotowanie
  - 3.2. Jednorodność
  - 3.3. Stabilność
  - 3.4. Dystrybucja
4. METODY BADAŃ
5. ANALIZA STATYSTYCZNA WYNIKÓW
  - 5.1. Wartość przypisana
  - 5.2. Odchylenie standardowe do celów badania biegłości
  - 5.3. Kryterium oceny
6. WYNIKI BADAŃ
7. WNIOSKI I ZALECENIA
8. LITERATURA
9. ZAŁĄCZNIKI
  - Załącznik Nr 1 - Wyniki badań jednorodności i stabilności materiału testowego
  - Załącznik Nr 2 - Wykaz metod stosowanych w badaniach biegłości
  - Załącznik Nr 3 - Wyniki badań. Ocena statystyczna i prezentacja graficzna
  - Załącznik Nr 4 - Wykaz uczestników
  - Załącznik Nr 5- Ocena kompetencji uczestniczących laboratoriów

## 1. WSTĘP

Celem organizowanych badań biegłości przez porównania międzylaboratoryjne była ocena laboratoriów w zakresie oznaczania pierwiastków toksycznych w mięśniach wieprzowych.

Pierwiastki toksyczne takie jak: ołów, kadm, rtęć i arsen jako substancje szkodliwe, stały się jednym z podstawowych elementów programu urzędowych badań kontrolnych pozostałości chemicznych w żywności pochodzenia zwierzęcego i paszach. Badanie zawartości tych pierwiastków w mięśniach wieprzowych jest integralną częścią kontroli żywności stanowiąc zabezpieczenie dla zdrowia konsumenta.

W ramach urzędowych badań kontrolnych żywności pochodzenia zwierzęcego prowadzonych w Polsce analizowane są następujące pierwiastki toksyczne: ołów, kadm, rtęć i arsen. Badania te realizowane są w Zakładzie Farmakologii i Toksykologii Państwowego Instytutu Weterynaryjnego - Państwowego Instytutu Badawczego (PIWet-PIB) w Puławach oraz w Zakładach Higieny Weterynaryjnej (ZHW) w Białymstoku, Gdańsku, Katowicach, Krakowie, Poznaniu, Warszawie i Wrocławiu.

Do oceny wyników zawartości ołowiu, kadmu i rtęci w żywności stosuje się Rozporządzenie Komisji (UE) 2023/915 z dnia 25 kwietnia 2023 r. uchylające Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. oraz Rozporządzenie Komisji (WE) nr 149/2008 z dnia 29 stycznia 2008 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, a także tzw. krajowe poziomy działania dla tych pierwiastków (m. in. arsenu), które nie są objęte wyżej wspomnianym rozporządzeniem. Wiarygodność wyników badań jest zapewniana między innymi poprzez regularny udział laboratoriów w badaniach międzylaboratoryjnych krajowych i międzynarodowych.

Zgodnie z zapisami w Ustawie o Inspekcji Weterynaryjnej (Dz. U. z 2010, nr 112, poz.744, art. 25) laboratoria urzędowe są poddawane w zakresie stosowanych metod badawczych regularnym badaniom porównawczym przeprowadzanym przez krajowe laboratorium referencyjne. Krajowe Laboratorium Referencyjne przekazuje Głównemu Lekarzowi Weterynarii informacje o uzyskanych przez laboratoria urzędowe wynikach przeprowadzonych badań porównawczych.

## 2. ORGANIZACJA BADAŃ

Zakład Farmakologii i Toksykologii Państwowego Instytutu Weterynaryjnego – Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach pełniący funkcję Krajowego Laboratorium Referencyjnego dla pozostałości chemicznych w żywności i paszach, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 20 sierpnia 2024 r. (Dz.U. 2024, poz. 1274), zobowiązany jest do organizacji badań porównawczych pomiędzy krajowymi laboratoriami urzędowymi, a następnie do zapewnienia



odpowiedniego późniejszego zastosowania takich badań porównawczych (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady 882/2004/WE oraz Ustawa o Inspekcji Weterynaryjnej z dnia 29 stycznia 2004 r.). Zakład Farmakologii i Toksykologii ma wdrożony system zarządzania wg. PN-EN ISO/IEC 17025 [1] potwierdzony certyfikatem Polskiego Centrum Akredytacji nr AB 485 i posiada akredytację w zakresie oznaczania zawartości pierwiastków toksycznych w materiale biologicznym.

Badania biegłości pt. „Oznaczanie pierwiastków toksycznych w mięśniach wieprzowych” PIWet-PT2024/ZFT/5 zostały przeprowadzone w Zakładzie Farmakologii i Toksykologii zgodnie z harmonogramem badań biegłości Krajowego Laboratorium Referencyjnego na rok 2024.

### **Działania podzlecone przez organizatora badań**

Organizator badań nie podzleca żadnych działań. Wszystkie działania związane z organizacją badań wykonywane są wyłącznie przez organizatora i w jego stałej siedzibie.

### **Oświadczenie o poufności**

Organizator badań biegłości gwarantuje zachowanie poufności danych dotyczących uczestników oraz uzyskanych przez nich wyników. Wyniki laboratoriów urzędowych przekazywane są do Głównego Lekarza Weterynarii.

## **3. OBIEKT PT/ILC**

### **3.1. Przygotowanie**

Próbki do badań (mięśnie wieprzowe) przygotował organizator badań. Materiał do badań został zhomogenizowany, wzbogacony analizowanymi pierwiastkami (Cd-0,050 mg/kg, Hg – 0,010 mg/kg i As – 0,300 mg/kg) oraz podzielony na próbki - każda w ilości około 100 g. Próbki umieszczono w plastikowych, zakręcanych pojemnikach, które dokładnie oznakowano.

### **3.2. Jednorodność**

Do badań jednorodności przygotowanego materiału pobrano losowo 10 próbek. Jednorodność próbek sprawdzono wykonując 10 podwójnych analiz metodami absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Badanie jednorodności oraz ocenę uzyskanych wyników przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie ISO 13528:2015 [2] i innych publikacjach [3, 4]. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu odpowiednich testów statystycznych (testu Cochran'a).

Odchylenie standardowe wewnątrz próbek  $s_w$ :

$$s_w = \sqrt{\sum_{t=1}^g w_t^2 / (2g)}$$

Odchylenie standardowe między próbkami  $s_s$ :

$$s_s = \max(0, \sqrt{s_w^2 - (s_w^2/2)})$$

Obiekty ILC uznano za wystarczająco jednorodne, po spełnieniu poniższego warunku:

$$s_s \leq 0,3 \sigma_{pt} \text{ lub } s_s \leq 0,1 \delta_E$$

gdzie:

$s_s$ - odchylenie standardowe między próbkami,  $\sigma_{pt}$ - odchylenie standardowe do oceny badań biegłości,  $\delta_E$  - błąd maksymalny dopuszczalny.

W wyniku przeprowadzonej oceny stwierdzono, że materiał testowy był jednorodny (Załącznik nr 1).

### 3.3. Stabilność

Stabilność materiału testowego badano po upływie wyznaczonego terminu zakończenia badań. Do oceny stabilności obiektów badań zastosowano kryterium zgodnie z ISO 13528:2015 [2]:

$$|c_J - c_S| \leq 0,3 \sigma_{PT}$$

gdzie:

$c_J$  - średni wynik stężenia analitu uzyskany w badaniach jednorodności materiału testowego

$c_S$  - średni wynik stężenia analitu uzyskany w badaniach stabilności materiału testowego

$\sigma_{PT}$  - odchylenie standardowe do celów badania biegłości (pkt. 5.2.)

W wyniku przeprowadzonej oceny stwierdzono, że materiał testowy był wystarczająco stabilny do czasu zakończenia badań przez wszystkich uczestników.

### 3.4. Dystrybucja

Próbki mięśni wieprzowych w stanie zamrożonym (o masie ok. 100 g każda) przekazano uczestnikom wraz ze szczegółową instrukcją postępowania zawierającą informacje o ilości i rodzaju próbek, zakresie badanych związków, zaleceniach postępowania analitycznego, formie przekazania wyników badań oraz terminie wykonania i przesyłania wyników badań.

Próbki do badań przekazano do 7 laboratoriów. Uczestnicy potwierdzili otrzymanie obiektu PT/ILC oraz akceptację stanu obiektu przed przystąpieniem do badań. Laboratoria były proszone

o wykonanie analiz metodami aktualnie stosowanymi w laboratorium i podanie średniego wyniku (w mg/kg) na załączonym formularzu do dnia 31 sierpnia 2024 roku.

Organizator zapewnił uczestnikom badań anonimowość poprzez nadanie indywidualnych kodów laboratoriom i przekazanym próbkom.

#### 4. METODY BADAŃ

Uczestnicy stosowali w badaniach metody instrumentalne oparte o techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metody badań i parametry metod przedstawiono w Załączniku Nr 2.

#### 5. ANALIZA STATYSTYCZNA WYNIKÓW

##### 5.1. Wartość przypisana

Za wartość przypisaną  $X$  przyjęto średnią ogólną wyznaczoną z wyników nadesłanych przez poszczególne laboratoria. Dla wykrycia i odrzucenia wartości odstających zastosowano test Grubbsa.

##### 5.2. Odchylenie standardowe do celów badania biegłości

W oparciu o normę ISO 13528:2015 [2] wartość odchylenia standardowego do celów badania biegłości wyliczono na podstawie modelu ogólnego odtwarzalności metody pomiarowej z równania Horwitz'a:

$$\begin{aligned}\sigma_R &= 0,22 \times c \text{ dla } c < 1,2 \times 10^{-7} \\ \sigma_R &= 0,02 \times c^{0,8495} \text{ dla } 1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \\ \sigma_R &= 0,01 \times c^{0,5} \text{ dla } c > 0,138\end{aligned}$$

gdzie:

$c$  - stężenie analitu, ułamek masowy,  $0 \leq c \leq 1$ ,  $\sigma_{PT} = \sigma_R$

##### 5.3. Kryterium oceny

Do oceny wyników badań uzyskanych przez uczestników porównania zastosowano wskaźnik  $z$ , który jest najczęściej stosowanym wskaźnikiem przez różnych organizatorów badań biegłości.

Wartości  $z_i$  obliczono oddzielnie dla każdego laboratorium zgodnie ze wzorem:

$$z_i = (x_i - X) / \sigma_{PT}$$

gdzie:

$x_i$  - wynik pomiaru uczestnika

$X$  - wartość przypisana (pkt. 5.1)

$\sigma_{PT}$  - odchylenie standardowe do oceny badania biegłości (pkt. 5.2.)

Wartości wskaźnika  $z$  zostały obliczone dla każdego laboratorium i każdego pierwiastka podano w postaci liczbowej oraz przedstawione w tabelach i w sposób graficzny na rycinach.



Interpretacja wartości wskaźnika z:

- $|z| \leq 2$  - wynik zadowalający,
- $2 < |z| < 3$  - wynik wątpliwy (ostrzegawczy),
- $|z| \geq 3$  - wynik niezadowalający, niespełniający kryterium biegłości.

## 6. WYNIKI BADAŃ

W porównaniu międzylaboratoryjnym oznaczania ołowiu, kadmu, rtęci i arsenu w mięśniach wieprzowych uczestniczyło 7 laboratoriów i wszystkie nadesłały wyniki badań. Wyniki badań wraz z oceną statystyczną zestawiono w Tabeli 3, natomiast prezentację graficzną przedstawiono na rycinach 1-4. Wszystkie laboratoria biorące udział w badaniach uzyskały zadowalające wyniki oznaczeń zawartości ołowiu, kadmu, rtęci i arsenu w mięśniach wieprzowych (wartości wskaźnika z mieściły się w zakresie od -2 do +2).

Ocenę wyników przedstawiono w załączniku Nr 5. Wszystkie laboratoria uczestniczące w badaniach oznaczania pierwiastków toksycznych w mięśniach wieprzowych uzyskały 100% wyników zadowalających.

## 7. WNIOSKI I ZALECENIA

Laboratoria o kodach 3, 6, 8, 11, 384, 504 i 513 w rundzie nr PIWet-PT2024/ZFT/5 uzyskały pozytywny wynik badań porównawczych tzn. pozytywny wynik badań biegłości (PT), tym samym potwierdziły kompetencje do wykonywania badań w zakresie oznaczania zawartości pierwiastków toksycznych w żywności zwierzęcego pochodzenia w ramach realizacji Krajowego Programu Kontroli Pozostałości.

## 8. LITERATURA

1. PN-EN ISO/IEC 17025: 2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”
2. Norma ISO 13528:2015(E) „Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons”.
3. Thompson M., Ellison S.L., Wood R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. Pure Appl. Chem. 2006, 78, 145-196.
4. Norma PN-EN ISO/IEC 17043: 2011 Ocena zgodności - Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości (ISO/IEC 17043:2010)

## 9. ZAŁĄCZNIKI



**Załącznik Nr 1**  
**Wyniki badań jednorodności materiału testowego**

Tabela1 Wyniki badań jednorodności

Pierwiastek	X, mg/kg, n = 20	$\sigma_{PT}$	Wartość kontrolna, 0,3 $\sigma_{PT}$	Wynik
Ołów	0,007	0,0015	0,0005	materiał jednorodny
Kadm	0,051	0,0113	0,0034	materiał jednorodny
Rtęć	0,011	0,0025	0,0007	materiał jednorodny
Arsen	0,268	0,0065	0,0020	materiał jednorodny

$\sigma_{PT}$  – odchylenie standardowe dla oceny biegłości,  
X – średnia ogólna

**Załącznik Nr 2**  
**Wykaz metod stosowanych w badaniach biegłości**

Tabela 2. Metody oznaczania stosowane przez laboratoria w badaniach pierwiastków toksycznych w mięśniach wieprzowych

Kod laboratorium	Pierwiastek			
	Ołów	Kadm	Rtęć	Arsen
384	ETAAS	ETAAS	DMA	HGAAS
11	ETAAS	ETAAS	DMA	HGAAS
6	ETAAS	ETAAS	DMA	HGAAS
504a	ETAAS	ETAAS	DMA	HGAAS
504b	FAAS	-	-	-
8	ETAAS	ETAAS	CVAAS	HGAAS
513	FAAS	FAAS	DMA	ETAAS
3	GFAAS	GFAAS	DMA	HGAAS

DMA - analizator rtęci (atomowa spektrometria absorpcyjna z techniką amalgamacji)

FAAS - płomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna

GFAAS/ETAAS - bezpłomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna

HGAAS - atomowa spektrometria absorpcyjna z generacją wodorków

Załącznik Nr 3

Wyniki badań. Ocena statystyczna i prezentacja graficzna

Tabela 3. Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków toksycznych w mięśniach wieprzowych

Kod Laboratorium	Pierwiastek, mg/kg							
	Ołów		Kadm		Rtęć		Arsen	
	$x_i$	$z_i$	$x_i$	$z_i$	$x_i$	$z_i$	$x_i$	$z_i$
8	0,006	-0,04	0,055	-0,22	0,010	0,00	0,288	-0,29
504a	0,007	0,02	0,054	-0,31	0,010	0,00	0,297	0,24
504b	<0,010	-	-	-	-	-	-	-
3	0,006	-0,04	0,052	-0,49	0,010	0,00	0,298	0,29
11	-	-	0,052	-0,49	0,010	0,00	0,280	-0,76
6	<0,007	-	0,055	-0,22	0,011	0,40	0,298	0,29
384	0,007	0,02	0,051	-0,58	0,011	0,40	0,268	-1,47
513	<0,02	-	0,060	0,22	0,010	0,00	0,298	0,29
<b>X, mg/kg</b>	<b>0,007</b>		<b>0,058</b>		<b>0,010</b>		<b>0,293</b>	
$\sigma$	0,004		0,004		0,000		0,007	
Niepewność wart. przypisanej	0,002		0,001		0,000		0,003	
$\sigma_{PT}$	0,015		0,011		0,003		0,017	
Liczba uczestników	7		7		7		7	

Objaśnienia:

X - średnia ogólna (wartość przypisana),

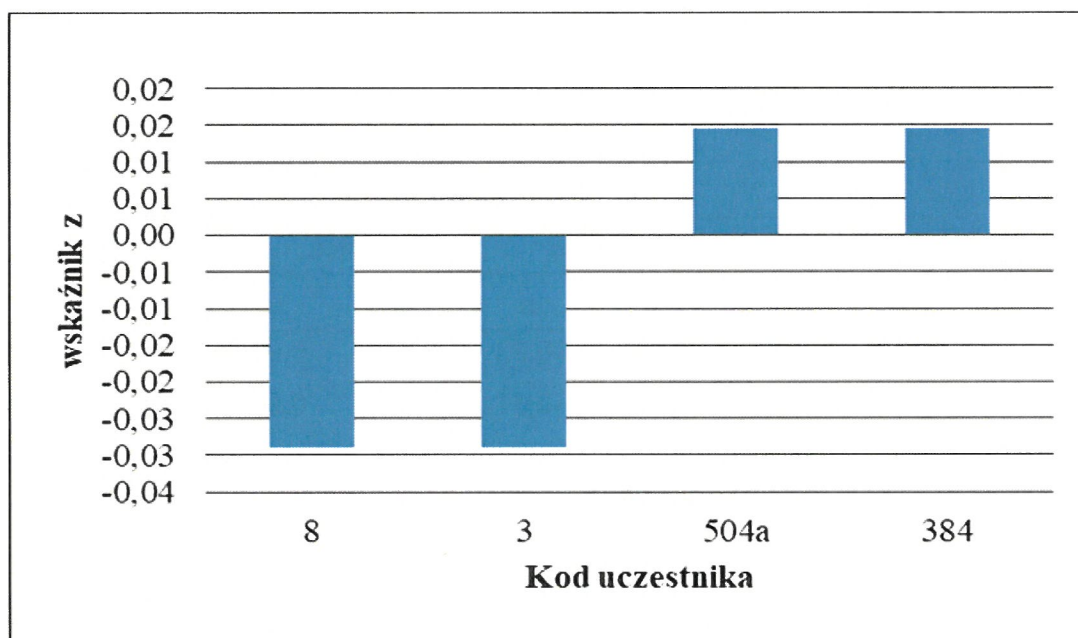
$x_i$  – wynik pomiaru uczestnika,

$\sigma$  . odchylenie standardowe,

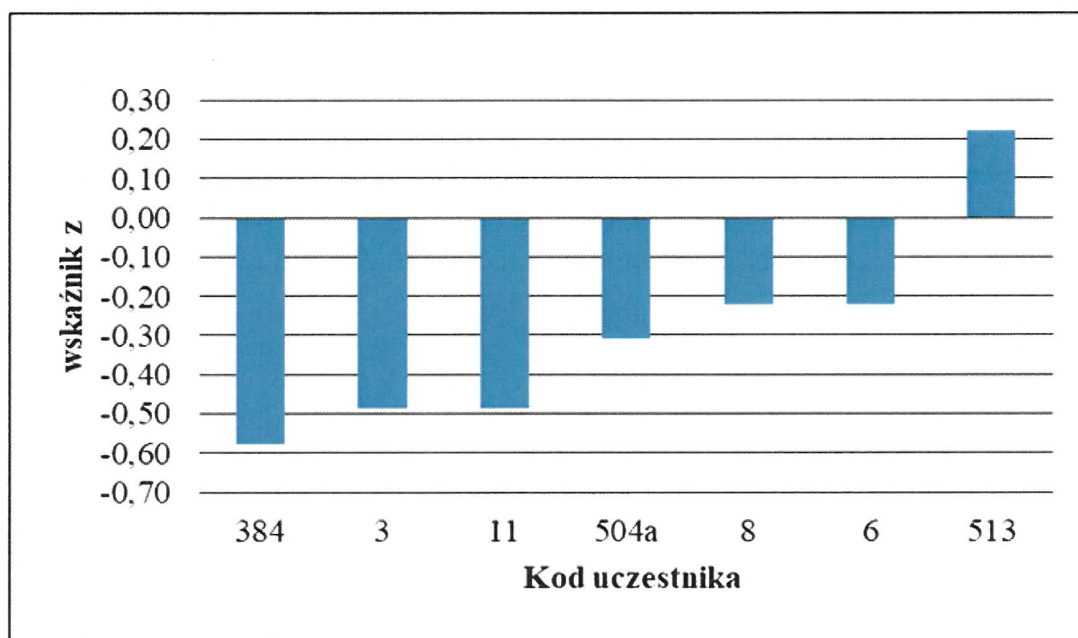
$\sigma_{PT}$  - odchylenie standardowe do oceny biegłości.

$z_i$  - wskaźnik z uczestnika

## Ryciny

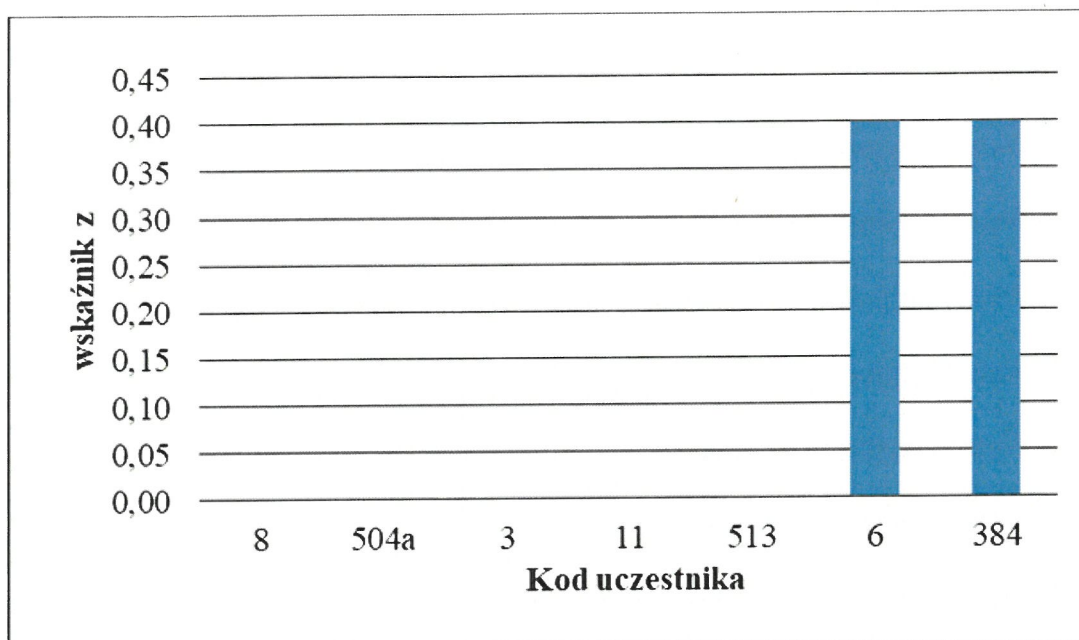


Ryc. 1. Wartości wskaźnika z uzyskane dla ołowiu w mięśniach wieprzowych (wartość przypisana – 0,007 mg/kg)

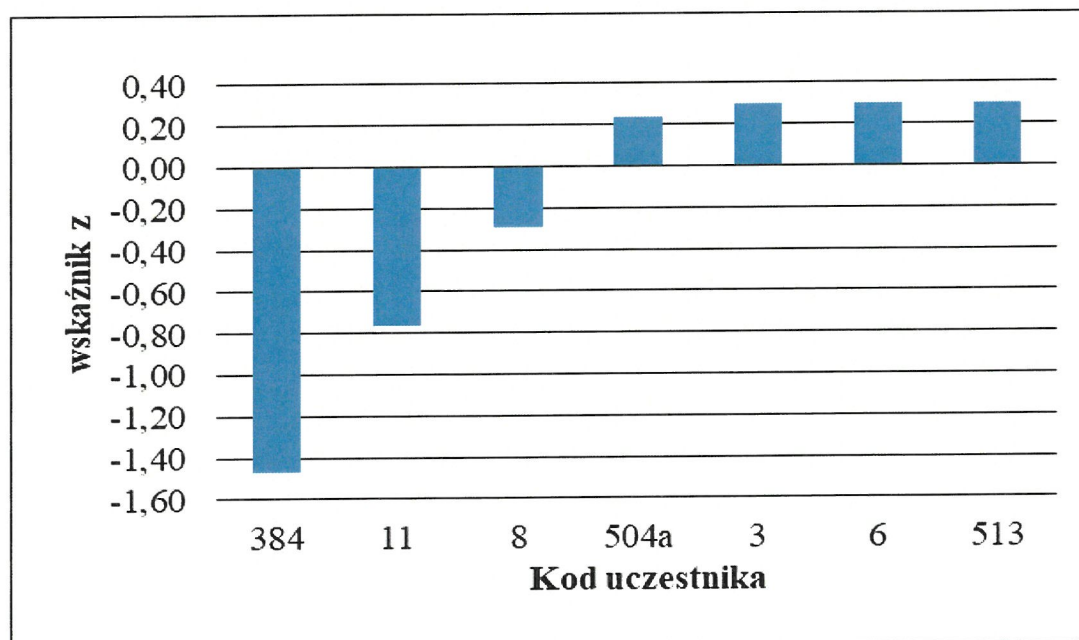


Ryc. 2. Wartości wskaźnika z dla kadmu w mięśniach wieprzowych (wartość odniesienia - 0,058 mg/kg)





Ryc. 3. Wartości wskaźnika z dla rtęci w mięśniach wieprzowych (wartość odniesienia - 0,010 mg/kg)



Ryc. 4. Wartości wskaźnika z dla arsenu w mięśniach wieprzowych (wartość odniesienia – 0,293 mg/kg)

**Załącznik Nr 4**  
**Wykaz uczestników**

Zakład Higieny Weterynaryjnej w Białymstoku

Zakład Higieny Weterynaryjnej w Gdańsku

Zakład Higieny Weterynaryjnej w Katowicach

Zakład Higieny Weterynaryjnej w Poznaniu

Zakład Higieny Weterynaryjnej w Warszawie

Zakład Higieny Weterynaryjnej we Wrocławiu

Zakład Farmakologii i Toksykologii PIWet-PIB w Puławach

## Załącznik Nr 5

### Ocena kompetencji uczestniczących laboratoriów

Ocenę kompetencji laboratoriów do wykonywania badań ołowiu, kadmu, rtęci i arsenu w mięśniach wieprzowych zestawiono w tabeli 4a i 4b. Wszystkie laboratoria uzyskały 100% wyników zadowalających.

Tabela 4. Ocena kompetencji laboratoriów uczestniczących w badaniach:

#### a) zestawienie wyników dla poszczególnych analitów

Analit	Liczba wyników zadowalających $ z  \leq 2$	Liczba wyników wątpliwych $2 <  z  < 3$	Liczba wyników niezadowalających $ z  \geq 3$	Procent wyników zadowalających (%)
ołów	7	0	0	100
kadm	7	0	0	100
rtęć	7	0	0	100
arsen	7	0	0	100

#### b) zestawienie wyników uzyskanych przez laboratoria

Kod laboratorium	Liczba wyników zadowalających $z \leq 2$	Liczba wyników wątpliwych $2 < z < 3$	Liczba wyników niezadowalających $z \geq 3$	Wyniki zadowalające (%)
384	4	0	0	100
11	4	0	0	100
6	4	0	0	100
504	4	0	0	100
8	4	0	0	100
13	4	0	0	100
3	4	0	0	100

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań poprzez porównanie międzylaboratoryjne (PIWet-PT2024/ZFT/5) można stwierdzić, że wszystkie laboratoria biorące udział w oznaczeniach pierwiastków toksycznych w przygotowanej próbce mięśni wieprzowych uzyskały zadowalający wynik badania biegłości (PT).

KONIEC RAPORTU

