

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ
ΔΟΚΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΕΩΝ. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ
ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΦΟΙΤΗΤΡΙΑ
ΛΙΑΡΟΥ ΖΑΧΑΡΟΥΛΑ του ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ
Τεχνολόγος Ιατρικών Εργαστηρίων
Αλεξάνδρειου Τεχνολογικού Ιδρύματος Θεσσαλονίκης**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΤΣΙΡΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ**

ΛΑΡΙΣΑ, 2015

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

- 1. ΤΣΙΡΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (Επιβλέπων)**
- 2. ΤΣΑΚΑΛΩΦ ΑΝΔΡΕΑΣ (Μέλος)**
- 3. ΛΙΑΠΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ (Μέλος)**

Την εργασία μου αυτή, την αφιερώνω στους γονείς και τον σύζυγό μου, κυρίως για την ψυχολογική υποστήριξη που μου πρόσφεραν !

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία αυτή γίνεται στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας με τίτλο Εφαρμοσμένη Δημόσια Υγεία και Περιβαλλοντική Υγιεινή με τίτλο « Συστήματα Διασφάλισης Ποιότητας στα εργαστήρια Δοκιμών και Διακριβώσεων. Ανασκόπηση και εφαρμογή τους στην ανάλυση υπολειμμάτων ».

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η παρουσίαση των συστημάτων Διασφάλισης Ποιότητας και η βελτίωση των διαδικασιών, ώστε να εξασφαλίζεται η συνεχόμενη καταλληλότητα, η επάρκεια και η αποτελεσματικότητα στα εργαστήρια Δοκιμών με ιδιαίτερη στόχευση στις δοκιμές που αφορούν τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών ουσιών σε τρόφιμα.

Στο πρώτο και δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην έννοια της Ποιότητας και πώς αυτή εξασφαλίζεται, θα αναλυθούν όροι όπως Διαπίστευση και Πιστοποίηση αλλά και η αναγκαιότητα των διεθνών προτύπων. Στο τρίτο και τέταρτο κεφάλαιο περιγράφονται και συζητούνται τα πρότυπα ISO 17025 και ISO 15189 και οι γενικές απαιτήσεις για την ικανότητα των εργαστηρίων δοκιμών, ενώ το πέμπτο κεφάλαιο αναφέρεται στον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών και στις απαιτήσεις και στις ιδιαιτερότητες της εφαρμογής των προτύπων στην ανάλυση φυτικών υποστρωμάτων.

ABSTRACT

This work is part of the postgraduate program of the University of Thessaly entitled Applied Public Health and Environmental Hygiene on "quality assurance system in testing and calibration laboratories. Review and implement them in the residue analysis."

The purpose of this work is to present the quality assurance systems and to improve the procedures into ensure the suitability, adequacy and effectiveness of the testing laboratories, particularly targeting tests relating to the residues analysis of pesticides in foods..

The first and second chapter is devoted to the concept of quality and how it is ensured, and terms like Accreditation and Certification as well as the necessity of international standards were analyzed. The third and fourth chapter describes and discusses the standards ISO 17025 and ISO 15189 and the general requirements for the competence of testing laboratories. The fifth chapter deals with the requirements and specificities of the analytical methods the determination of pesticides residues in plant substrates ..

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1, Ποιότητα

1.1 Ανάγκη για Ποιότητα	σελ. 8
1.2 Τι είναι Ποιότητα	σελ. 8
1.3 Έννοιες και Ορισμοί	σελ. 9
1.4 Χαρακτηριστικά και διαστάσεις της Ποιότητας	σελ. 12
1.5 Διαχείριση της Ποιότητας	σελ.12

Κεφάλαιο 2, Διαπίστευση – Πιστοποίηση

2.1 Διαπίστευση	σελ. 14
2.2 ΕΣΥΔ (Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης)	σελ.15
2.3 Πιστοποίηση	σελ. 18
2.4 Πρότυπο ΕΛΟΤ ENISO 9001	σελ.18

Κεφάλαιο 3, Εργαστήρια Δοκιμών και Διακριβώσεις

3.1 Τι είναι εργαστήρια δοκιμών και διακριβώσεις	σελ.21
3.2 Απαιτήσεις του ΕΣΥΔ	σελ.22
3.3 Διακρίβωση και Ιχνηλασιμότητα Μετρήσεων	σελ.22
3.4 Παροχή Επίσημης Διαβεβαίωσης Ιχνηλασιμότητας	σελ.23
3.5 Εσωτερικές και Εξωτερικές Διακριβώσεις	σελ.24
3.5.1 Πιστοποιητικά διακρίβωσης για εξωτερικές διακριβώσεις	σελ.24
3.5.2 Εσωτερικές διακριβώσεις εξοπλισμού δοκιμών	σελ.24
3.5.3 Ιχνηλασιμότητα σε σχέση με πρότυπα μετρήσεων εκτός Ελλάδος	σελ.25
3.6 Ελληνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας	σελ.26

Κεφάλαιο 4, ISO 17025 – ISO 15189

4.1 ISO 17025	σελ.28
4.1.1 Προτεινόμενες ενέργειες που πρέπει να κάνει ένα εργαστήριο ώστε να διαπιστευτεί σύμφωνα με το πρότυπο ISO /IEC 17025	σελ.30
4.1.1.1 Ανθρώπινος Παράγοντας	σελ.30
4.1.1.2 Ανεξαρτησία, Αμεροληψία	σελ.31
4.1.1.3 Χώροι και Συνθήκες	σελ.31

4.1.1.4 Μέθοδοι Δοκιμών και Διακριβώσεων	σελ.31
4.1.1.5 Εξοπλισμός	σελ.32
4.1.1.6 Ιχνηλασιμότητα	σελ.32
4.1.1.7 Δειγματοληψία	σελ.32
4.1.1.8 Χειρισμός αντικειμένων δοκιμών και διακρίβωσης	σελ.33
4.1.1.9 Έκδοση Πιστοποιητικών Δοκιμών	σελ.33
4.1.2 Χαρακτηριστικά των μεθόδων που θα πρέπει να ακολουθούνται	σελ.33
4.1.3 Ποιοτικός έλεγχος	σελ.43
4.1.4 Οδηγία της EURACHEM για ISO/IEC 17025:2005	σελ.45
4.2 ISO 15189	σελ.46
4.3 GLP (GoodLaboratoryPractice) ΟρθήΕργαστηριακήΠρακτική	σελ.51
4.3.1 Αρχές Ορθής Εργαστηριακής Πρακτικής	σελ.51

Κεφάλαιο 5. Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα και Ανάλυση

Υπολειμμάτων

5.1 Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα	σελ.53
5.2 Έκθεση μέσω διατροφής	σελ.55
5.3 Τι είναι Υπόλειμμα	σελ.56
5.4 Τι προβλήματα μπορεί να προκαλέσουν τα Υπολείμματα Φυτοφαρ/κων	σελ.58
5.5 Μέθοδοι Προσδιορισμού Υπολειμμάτων	σελ.62
5.6 Εργαστήρια Αναφοράς	σελ.64
5.7 Μέθοδος QuEChERS	σελ.71
5.7.1 Διαφορές μεθόδου QuEChERS με άλλες MRMs	σελ. 79
5.7.2 Επιπτώσεις της μεθόδου QuEChERS	σελ.80
5.7.3 Πλεονεκτήματα της μεθόδου QuEChERS	σελ.80

Συμπεράσματα και Συζήτηση

σελ.81

Βιβλιογραφία

σελ.83

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Ανάγκη για ποιότητα

Η ανάγκη για ποιότητα σε προϊόντα και υπηρεσίες έχει γίνει μεγάλη πριν από αρκετές δεκαετίες . Η αύξηση του ανταγωνισμού, το πλήθος των αγαθών που κατακλύζουν τους καταναλωτές έχουν κάνει επιτακτική την ανάγκη ενός τρόπου διαχωρισμού των προϊόντων ώστε να κατηγοριοποιηθούν σε βαθμίδες, από αυτό που είναι καλό, στο καλύτερο. Ο καταναλωτής καθώς βομβαρδίζεται καθημερινά από διάφορες υπηρεσίες και αγαθά έχει γίνει πιο δύσκολος και απαιτητικός στις επιλογές του. Υπάρχει αύξηση στο βιοτικό επίπεδο, οπότε σαν αποτέλεσμα έχουμε και την αναζήτηση και χρήση υψηλών επιπέδων προϊόντων. Τα καλά προϊόντα και υπηρεσίες εκτοπίζουν τα λιγότερο καλά, αφού οι καταναλωτές είναι διατεθειμένοι να δαπανήσουν περισσότερα χρήματα για κάτι που είναι αξιόπιστο και ποιοτικό.

1.2 Τι είναι Ποιότητα.

Η ποιότητα αναφέρεται στο σύνολο των χαρακτηριστικών ενός προϊόντος ή υπηρεσίας , που έχουν σχέση με την ικανότητα του να ικανοποιεί τις σαφείς ανάγκες αλλά και τις σιωπηρές απαιτήσεις, μιας συγκεκριμένης αγοράς, προς την οποία απευθύνεται ή για την οποία κατασκευάστηκε.

Η έννοια της ποιότητας δεν περιορίζεται μόνο στην ποιότητα του προϊόντος ή της υπηρεσίας, αλλά επεκτείνεται και στην ποιότητα της επιχείρησης που το προσφέρει. Έτσι δημιουργείται η έννοια της Ολικής Ποιότητας, που έχει σαν βασικό σκοπό να μεγιστοποιεί την αποτελεσματικότητα των επιχειρήσεων και ελαχιστοποιεί το κόστος τους.

Έχουν δοθεί πολλοί ορισμοί για το τι είναι Ποιότητα που αφορά προϊόντα και υπηρεσίες όπως κάποιους από τους οποίους δίνονται παρακάτω, για παράδειγμα , σύμφωνα με:

- ✓ Το ISO 9000, Ποιότητα είναι ο βαθμός στο οποίο ένα σύνολο εγγενών χαρακτηριστικών πληροί τις απαιτήσεις.
- ✓ Τον PhilipCrosby, Ποιότητα είναι η συμμόρφωση με τις απαιτήσεις. (Crosby, 1984)

- ✓ Τον Joseph Juran, Η καταλληλότητα προς χρήση, η οποία καθορίζεται από τον πελάτη. (Juran, 1988)
- ✓ Τον Genichi Taguchi, Ποιότητα είναι η ομοιογένεια γύρω από έναν επιθυμητό στόχο. (Bendell, 1989)
- ✓ DemingEdwards, ο οποίος επικεντρώνεται στην αποτελεσματική παραγωγή της ποιότητας που αναμένει η αγορά. Συσχέτισε την ποιότητα και τη διαχείριση. (Deming, 1988)

1.3 Έννοιες και Ορισμοί

Για την καλύτερη κατανόηση της ποιότητας, υπάρχουν κάποιες έννοιες οι οποίες ορίζονται από το πρότυπο ISO 9000 όπου και αναγράφονται παρακάτω.

Πρότυπο. Καλείται μια τεχνική προδιαγραφή ή άλλο έγγραφο προσιτό στο κοινό το οποίο έχει συνταχθεί με την συνεργασία και τη γενική αποδοχή όλων των ενδιαφερομένων μερών. Έχει βασιστεί στα αποτελέσματα της επιστήμης, της τεχνολογίας και της εμπειρίας και στοχεύει στο βέλτιστο όφελος υπέρ της κοινότητας στο σύνολο της και το οποίο έχει εγκριθεί από επιλεγμένο οργανισμό σε εθνικό , περιφερειακό ή και διεθνές επίπεδο.

Πιστοποίηση. Η διαδικασία κατά την οποία ένας ανεξάρτητος και αναγνωρισμένος φορέας επιβεβαιώνει ότι ένα προϊόν, μια διαδικασία ή μια υπηρεσία πληρούν συγκεκριμένα πρότυπα.

Διαπίστευση. Η διαδικασία κατά την οποία ένας εξουσιοδοτημένος φορέας χορηγεί επίσημη αναγνώριση για την ικανότητα ενός άλλου φορέα ή ατόμου να εκτελεί συγκεκριμένα καθήκοντα. Τα καθήκοντα αυτά αφορούν τον έλεγχο της συμμόρφωση των προϊόντων ή διαδικασιών με βάση κάποιες συγκεκριμένες προδιαγραφές.

Διαχείριση Ποιότητας. Οι συντονισμένες δραστηριότητες για την διεύθυνση και τον έλεγχο ενός οργανισμού σε θέματα ποιότητας. Οι δραστηριότητες αυτές πηγάζουν μεν από την ανώτερη διοίκηση αλλά αποτελούν δε ευθύνη όλων των επιπέδων της διοίκησης.

Σύστημα Διαχείρισης Ποιότητας. Το σύνολο των αλληλοσχετιζόμενων ή αλληλεπιδρώντων στοιχείων ονομάζεται σύστημα. Προκειμένου να τεθεί σε εφαρμογή η διαχείριση της ποιότητας πρέπει να τεθεί σε εφαρμογή ένα επίσημο σύστημα που να καθορίζει με λεπτομέρεια τα βήματα που ο κάθε ένας μέσα στον οργανισμό οφείλει να ακολουθεί όσο αφορά σε θέματα ποιότητας. Ένα τέτοιο σύστημα ονομάζεται σύστημα διαχείρισης ποιότητας.

Αντικειμενικός σκοπός. Η διοίκηση θέτει στα διάφορα επίπεδα του οργανισμού τους αντικειμενικούς σκοπούς ποιότητας. Οι αντικειμενικοί σκοποί πρέπει να είναι ποσοτικοί και μετρήσιμοι.

Πολιτική ποιότητας. Η αποστολή του οργανισμού. Η κατεύθυνση ενός οργανισμού και το σύνολο των προθέσεων σε θέματα ποιότητας όπως αυτές εκφράζονται επίσημα από την ανώτερη διοίκηση.

Σχεδιασμός ποιότητας. Το μέρος της διαχείρισης της ποιότητας το οποίο εστιάζεται στον καθορισμό των αντικειμενικών σκοπών για την ποιότητα, των αναγκαίων λειτουργικών διεργασιών και των συναφών πόρων με σκοπό την εκπλήρωση των αντικειμενικών σκοπών για την ποιότητα.

Έλεγχος της ποιότητας. Το μέρος της διαχείρισης της ποιότητας το οποίο εστιάζεται στην ικανοποίηση των απαιτήσεων για την ποιότητα. Με τον έλεγχο της ποιότητας εξασφαλίζεται ότι οι απαιτήσεις της ποιότητας εκπληρώνονται όπου απαιτήση νοείται ως η ανάγκη ή η προσδοκία η οποία διατυπώνεται ρητά ή υπονοείται ή είναι υποχρεωτική.

Διασφάλιση της ποιότητας. Το μέρος της διαχείρισης της ποιότητας το οποίο εστιάζεται αφενός στην επίτευξη των στόχων του οργανισμού και αφετέρου στην ικανοποίηση των αναγκών των πελατών.

Η **διασφάλιση της Ποιότητας** σε ένα εργαστήριο γίνεται από διάφορους φορείς, κρατικούς και ιδιωτικούς, ώστε να είναι αναγνωρισμένο και ικανό να διενεργεί συγκεκριμένες **αναλύσεις / δοκιμές / διακριβώσεις** και να αποτελεί απόδειξη της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων του. Στόχος είναι η μείωση της πιθανότητας

εμφάνισης σφαλμάτων τόσο στη διενέργεια των αναλύσεων / δοκιμών / διακριβώσεων και στην απόκτηση εμπιστοσύνης.

Βελτίωση της ποιότητας. Το μέρος της διαχείρισης της ποιότητας το οποίο εστιάζεται στον τομέα της αύξησης της ικανοποίησης των απαιτήσεων για την ποιότητα. Η βελτίωση για την ποιότητα εστιάζεται από την διοίκηση προκειμένου να βελτιωθούν οι επιμέρους διεργασίες με απώτερο σκοπό την αύξηση της αποτελεσματικότητας και της αποδοτικότητας του οργανισμού.

Εργασιακό περιβάλλον. Το σύνολο των συνθηκών υπό τις οποίες επιτελείται η εργασία.

Επιθεώρηση ποιότητας. Η συστηματική και τεκμηριωμένη διεργασία για την λήψη αποδεικτικού υλικού και η αντικειμενική αξιολόγηση αυτού με σκοπό τον προσδιορισμό του βαθμού στον οποίο πληρούνται συμφωνηθέντα κριτήρια. Υπάρχουν διάφοροι τύποι επιθεώρησης, όπως είναι :

- ✓ η επιθεώρηση προϊόντος, όπου εξασφαλίζεται η συμμόρφωση έναντι καθορισμένων απαιτήσεων και προδιαγραφών του προϊόντος,
- ✓ η επιθεώρηση συστήματος, είναι η επιθεώρηση κατά την οποία προσδιορίζονται τα εισερχόμενα και τα εξερχόμενα κάθε διεργασίας και αξιολογείται η αποδοτικότητα των ελέγχων που έχουν καθιερωθεί για την επιβεβαίωση της αποτελεσματικότητας της κατά την παραγωγή του προϊόντος ή της υπηρεσίας. Σκοπός της επιθεώρησης είναι η αξιολόγηση της συμμόρφωσης ενός συστήματος ποιότητας σε εφαρμογή έναντι συγκεκριμένων απαιτήσεων όπως π.χ αυτών του προτύπου ISO 9001.

1.4 Χαρακτηριστικά και διαστάσεις της Ποιότητας

Η ποιότητα ενός προϊόντος συνδέεται με κάποια χαρακτηριστικά ή αλλιώς διαστάσεις της ποιότητας οι οποίες είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι τα εξής:

- ✓ **Η Επίδοση.** Οι βασικές λειτουργίες που ικανοποιούν τις βασικές ανάγκες των καταναλωτών
- ✓ **Ιδιαίτερα Χαρακτηριστικά.** Είναι αυτά που συνοδεύουν τα βασικά χαρακτηριστικά και είναι συνήθως αντικειμενικά μετρήσιμα
- ✓ **Η Αξιοπιστία.** Ο βαθμός του κατά πόσο ένα προϊόν λειτουργεί σύμφωνα με τις προδιαγραφές κατά τη διάρκεια μιας προκαθορισμένης χρονικής περιόδου.
- ✓ **Συμμόρφωση προς τις προδιαγραφές.** Ο βαθμός δηλαδή στον οποίο ένα προϊόν ή μια υπηρεσία συμφωνεί με τα υπάρχοντα πρότυπα με τα οποία σχεδιάστηκε.
- ✓ **Διάρκεια.** Ο μέσος χρόνος ζωής ενός προϊόντος έως τη χρονική στιγμή που απαιτείται αντικατάσταση του
- ✓ **Συντήρηση.** Ο βαθμός εξυπηρέτησης του καταναλωτή μετά την πώληση σε συνάρτηση με την ταχύτητα και την ποιότητα της συντήρησης.
- ✓ **Φήμη.** Αποτελεί μη ορατή ιδιότητα των προϊόντων ή των υπηρεσιών που συνήθως αποτελεί σημαντικό παράγοντα διαμόρφωσης της αντιλαμβανόμενης ποιότητας.

1.5 Διαχείριση Ποιότητας

Διαχείριση ποιότητας είναι το σύνολο των προγραμματισμένων ή συστηματικών ενεργειών ή διαδικασιών που είναι απαραίτητες για να εξασφαλίσουν ότι ένα προϊόν ή υπηρεσία θα πληροί ορισμένες προδιαγραφές.

Ένα **Σύστημα Διαχείρισης Ποιότητας** αποσκοπεί στο να ενοποιήσει όλα τα στοιχεία που επηρεάζουν την ποιότητα ενός προϊόντος ή μιας υπηρεσίας, που προσφέρει μια επιχείρηση. Κάθε Σύστημα Διαχείρισης Ποιότητας αποτελεί ουσιαστικά ένα Σύστημα Διοίκησης που στοχεύει στην συνεχή βελτίωση των επιχειρησιακών δραστηριοτήτων που καθορίζουν την ποιότητα των παρεχομένων υπηρεσιών και προϊόντων της επιχείρησης, με απώτερο σκοπό την προαγωγή της ικανοποίησης των πελατών της επιχείρησης.

Η μέθοδος των συστημάτων ποιότητας επικεντρώνει την προσοχή στον έλεγχο της παραγωγικής διαδικασίας και όχι μόνο στο αποτέλεσμα της, σε αντίθεση με την προσέγγιση του, εκ των υστέρων, ελέγχου. Συνέπεια της προσέγγισης αυτής είναι ότι ο έλεγχος είναι δυνατόν να επεκταθεί πέρα από τις παραγωγικές διαδικασίες και να περιλάβει το σύνολο των διαδικασιών της επιχείρησης που επηρεάζουν την ποιότητα όπως την λήψη παραγγελιών, τις προμήθειες κλπ. Σε ένα Σύστημα Ποιότητας λαμβάνεται επίσης υπόψη η καταλληλότητα της οργανωτικής δομής της εταιρίας, οι υπευθυνότητες, οι μέθοδοι και οι πόροι που χρειάζονται κατά την άσκηση της διαχείρισης ποιότητας.

Οι βασικοί στόχοι ενός Συστήματος Διαχείρισης Ποιότητας είναι:

- ✓ Προσανατολισμός στον πελάτη με επανεξέταση των αναγκών των πελατών μέσα από το διάλογο, ενημέρωση για νέα προϊόντα ή υπηρεσίες, διαβεβαίωση του οργανισμού ότι γνωρίζει τις ανάγκες των πελατών και σωστές ενέργειες όταν η εξυπηρέτηση δεν καλύπτει τις προσδοκίες.
- ✓ Συνεχής βελτίωση προϊόντων, υπηρεσιών, εργασιακού περιβάλλοντος, εκπαίδευσης προσωπικού και διαδικασιών διαχείρισης και παραγωγής.
- ✓ Ελάττωση ζημιών με μείωση σκάρτων προϊόντων επαναλαμβανόμενων εργασιών και μη απαραίτητων διαδικασιών.

Ένα αποτελεσματικό Σύστημα Διαχείρισης Ποιότητας, πέρα από θέσπιση κανόνων και προδιαγραφών, είναι ικανό με ειδικά εργαλεία να εντοπίζει προβλήματα και να προχωρά στην επίλυση τους στοχεύοντας την αιτία που τα δημιούργησε και όχι τα αποτελέσματα που επέφεραν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Διαπίστευση – Πιστοποίηση

2.1 Διαπίστευση

Όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο Διαπίστευση είναι διαδικασία κατά την οποία ένας εξουσιοδοτημένος φορέας χορηγεί επίσημη αναγνώριση για την ικανότητα ενός άλλου φορέα ή ατόμου να εκτελεί συγκεκριμένα καθήκοντα. Τα καθήκοντα αυτά αφορούν τον έλεγχο της συμμόρφωση των προϊόντων ή διαδικασιών με βάση κάποιες συγκεκριμένες προδιαγραφές.

Σύμφωνα με τον Εθνικό φορέα Διαπίστευσης της Μεγάλης Βρετανίας UKAS (United Kingdom Accreditation Service), **Διαπίστευση** είναι η επίσημη, ενός τρίτου φορέα αναγνώριση της αρμοδιότητας για την εκτέλεση ειδικών καθηκόντων [.http://www.ukas.com/aboutaccreditation/What is Accreditation/What is Accreditation.asp](http://www.ukas.com/aboutaccreditation/What_is_Accreditation/What_is_Accreditation.asp) Παρέχει ένα μέσο ώστε να αναγνωριστεί αποδεδειγμένα ένας αρμόδιος εκτιμητής, όπου η επιλογή ενός σώματος εργαστηρίου ή επιθεώρησης ή πιστοποίησης να είναι μια συνειδητή επιλογή. Διαπίστευση κατά τον UKAS σημαίνει ότι ο αξιολογητής μπορεί να αποδείξει στον πελάτη του ότι υπήρξε επιτυχής στην ικανοποίηση των απαιτήσεων των διεθνών προτύπων διαπίστευσης. (www.ukas.com)

Η διαπίστευση επιτυγχάνεται σε 2 φάσεις. Αρχικά, πρέπει το εργαστήριο να ικανοποιεί συγκεκριμένες απαιτήσεις, όπως αυτές προδιαγράφονται από το διεθνές πρότυπο ISO 17025. Στη συνέχεια ένας ανεξάρτητος φορέας πρέπει να αξιολογήσει κατά πόσο το εργαστήριο ικανοποιεί τις παραπάνω απαιτήσεις και να χορηγήσει τη διαπίστευση. Ο ανεξάρτητος αυτός φορέας ονομάζεται φορέας διαπίστευσης και στην Ελλάδα είναι το Ε.ΣΥΔ. (Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης). www.esyd.gr. Η διαπίστευση παρέχεται μόνο από κρατικό φορέα.

Η Διαπίστευση μεθόδου δοκιμών γίνεται με επί τόπου αξιολόγηση του υποψήφιου φορέα από ομάδα αξιολογητών και εμπειρογνομόνων σύμφωνα με βάση τις απαιτήσεις του προτύπου ISO 17025.

Αυτό που προσφέρει η διαπίστευση σε ένα εργαστήριο είναι τα εξής:

1. Διευκολύνει την εφαρμογή ενός αποτελεσματικού συστήματος ποιότητας

2. Προσδίδει αυτοπεποίθηση στους χρήστες στην διεξαγωγή της εργασίας τους.
3. Προσδίδει εθνική και διεθνή αναγνώριση για το επίπεδο της παρεχόμενης εργασίας
4. Βοηθάει στο εργαστήριο να υποστηρίξει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του σε περίπτωση δικαστικών διενέξεων.
5. Μειώνει το κόστος της παρεχόμενης εργασίας εφόσον δεν χρειάζεται επανάληψη των μετρήσεων λόγω αμφιβολιών.
6. Αυξάνει την πελατεία του εργαστηρίου, κυρίως στον ιδιωτικό τομέα.
7. Εναρμονίζει το εργαστήριο με νομοθετικές απαιτήσεις

2.2 ΕΣΥΔ (Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης)

Το Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης είναι μια ανώνυμη εταιρεία που σκοπός της είναι η υλοποίηση, η εφαρμογή και η διαχείριση του Εθνικού Συστήματος Διαπίστευσης. Αποτελεί τον επίσημο τεχνικό σύμβουλο του κράτους σε θέματα διαπίστευσης και εκπροσωπεί τη χώρα σε διεθνείς οργανισμούς αρμόδιους για τα θέματα αυτά. Κάθε χώρα έχει τον δικό της φορέα διαπίστευσης όπως για παράδειγμα η Μεγάλη Βρετανία έχει σαν επίσημο φορέα διαπίστευσης τον UKAS (United Kingdom Accreditation Service).

Η πρωταρχική δραστηριότητα του ΕΣΥΔ είναι να χορηγεί πιστοποιητικά διαπίστευσης σε φορείς πιστοποίησης, φορείς επιθεώρησης και ελέγχου, σε περιβαλλοντικούς επαληθευτές, σε εργαστήρια δοκιμών που έχουν την έδρα τους ή υποκαταστήματά τους στην Ελλάδα ή στην αλλοδαπή. Με τη διαπίστευση που παρέχει ο ΕΣΥΔ πιστοποιείται ότι οι διαπιστευμένοι φορείς δύνανται να πιστοποιήσουν με τη σειρά τους με επάρκεια και αμεροληψία ότι συγκεκριμένες επιχειρήσεις τηρούν συγκεκριμένα πρότυπα, είτε εθνικά (πρότυπα ΕΛΟΤ Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης), ευρωπαϊκά (πρότυπα EN) ή διεθνή (πρότυπα ISO).

Το ΕΣΥΔ παρέχει υπηρεσίες διαπίστευσης σε :

- 1. Εργαστήρια Δοκιμών και Διακριβώσεων, όπως για παράδειγμα:**

Εργαστήρια Δοκιμών

- ✓ Δοκιμές σε δομικά υλικά
- ✓ Δοκιμές σε μεταλλικές κατασκευές
- ✓ Φυσικές δοκιμές
- ✓ Μικροβιολογικές δοκιμές
- ✓ Χημικές δοκιμές σε τρόφιμα, νερό και απόβλητα
- ✓ Μετρήσεις ανέμου
- ✓ Ηλεκτρικές δοκιμές

Εργαστήρια Διακριβώσεων

- ✓ Ηλεκτρικές μετρήσεις
 - ✓ Διαστατικές μετρήσεις
 - ✓ Μετρήσεις πίεσης
 - ✓ Μετρήσεις Δύναμης και Ροπής
 - ✓ Μετρήσεις Θερμοκρασίας – Σχετικής Υγρασίας
 - ✓ Μετρήσεις Μάζας, όγκου και Πυκνότητας
 - ✓ Μετρήσεις Ροής
2. Κλινικά Εργαστήρια.
 3. Διοργανωτές Διεργαστηριακών Συγκρίσεων
 4. Φορείς Πιστοποίησης Προϊόντων
 5. Φορείς Πιστοποίησης Συστημάτων Διαχείρισης της Ποιότητας
 6. Φορείς Πιστοποίησης Συστημάτων Διαχείρισης της Ασφάλειας των Τροφίμων
 7. Φορείς Πιστοποίησης Συστημάτων Περιβαλλοντικής Διαχείρισης
 8. Περιβαλλοντικοί Επαληθευτές (σύμφωνα με τον κανονισμό EMAS)
 9. Φορείς Πιστοποίησης Προσώπων
 10. Φορείς Πιστοποίησης Βιολογικών Τροφίμων
 11. Φορείς Πιστοποίησης Συστημάτων Υγείας και Ασφάλειας στην Εργασία
 12. Φορείς Ελέγχου Προϊόντων, Διεργασιών ή Εγκαταστάσεων
 13. Κέντρα Τεχνικού Ελέγχου Οχημάτων (ΚΤΕΟ)
 14. Φορείς Επαλήθευσης Εκπομπών Αερίων Θερμοκηπίου
(www.esyd.gr)

Σύμφωνα με τον ΕΣΥΔ τα οφέλη από τη διαπίστευση είναι τα εξής:

- ✓ Αναβάθμιση των ήδη διαπιστευμένων εργαστηρίων και φορέων πιστοποίησης λόγω των πραγματοποιούμενων διορθωτικών αλλαγών κατά τη διάρκεια της αξιολόγησης. Η διαδικασία αυτή είναι συνεχής και δυναμική λόγω των συστηματικών ελέγχων που διενεργεί το ΕΣΥΔ και μετά την απόκτηση πιστοποιητικού διαπίστευσης.
- ✓ Δημιουργία ενός ισχυρού κλίματος εμπιστοσύνης στην αγορά. Οι ενέργειες που έγιναν και οδήγησαν στη διαπίστευση ενός εργαστηρίου ή φορέα πιστοποίησης συστήματος διαχείρισης της ποιότητας αποτελούν το εχέγγυο της ποιότητας και της ασφάλειας των προϊόντων και υπηρεσιών των οργανισμών.
- ✓ Υποστήριξη των μηχανισμών εποπτείας της αγοράς. Το δίκτυο που αποτελείται από διαπιστευμένους οργανισμούς της αγοράς ασκεί εποπτεία στην ίδια την αγορά. Δεν αναγνωρίζει σαν μέλη του όλες εκείνες τις επιχειρήσεις που δεν συμμορφώνονται τα κριτήρια τα οποία έχει θέσει το ΕΣΥΔ.
- ✓ Ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας των διαπιστευμένων φορέων και εργαστηρίων καθώς και της οικονομίας γενικότερα. Η τεράστια παροχή προϊόντων και υπηρεσιών από διάφορους οργανισμούς και επιχειρήσεις οδηγεί στην επιλογή μέρους από αυτών οι οποίοι θα ικανοποιούν συγκεκριμένα αυστηρά κριτήρια. Παράγοντες όπως ποιότητα και ταχεία εξυπηρέτηση καθορίζουν την ελκυστικότητα και ανταγωνιστικότητα των προϊόντων και υπηρεσιών τόσο στις τοπικές όσο και στην παγκόσμια αγορά. Η διαπίστευση καθορίζει αυστηρά την ποιότητα στις διαδικασίες γεγονός που τονίζει και ενισχύει την ανταγωνιστικότητα των διαπιστευμένων φορέων. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τον ευρύτερο χαρακτήρα των πιστοποιητικών ποιότητας στην παγκόσμια αγορά, αποτελούν δυνατά σημεία που ενισχύουν περαιτέρω την ανταγωνιστικότητα της οικονομίας.

Η διαφορά μεταξύ διαπίστευσης και πιστοποίησης είναι ότι στη διαπίστευση το εργαστήριο πρέπει όχι μόνο να εγκαθιδρύσει και να εφαρμόζει σύστημα ποιότητας σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου, αλλά παράλληλα να αποδείξει και την τεχνική του ικανότητα, σε αντίθεση η πιστοποίηση (κατά ISO κατά κανόνα) δεν έχει πια πεδίο εφαρμογής παρά μόνο στις περιπτώσεις που το εργαστήριο εντάσσεται σε έναν ευρύτερο φορέα που έχει πιστοποιηθεί κατά ISO 9000.

2.3 Πιστοποίηση

Η **Πιστοποίηση της ποιότητας** γίνεται με την χρήση Εθνικώς και Διεθνώς Αποδεκτών Προτύπων, εγγράφων δηλαδή τα οποία έχουν εκδοθεί από αναγνωρισμένο φορέα και περιέχουν, για κοινή και επαναλαμβανόμενη χρήση, κανόνες, κατευθυντήριες οδηγίες και τεχνικές προδιαγραφές, οι οποίες εξασφαλίζουν ότι προϊόντα, υλικά, διαδικασίες ή υπηρεσίες ανταποκρίνονται στο σκοπό για τον οποίο προορίζονται.

Η πιστοποίηση της ποιότητας επιδιώκεται τόσο από την πλευρά των προμηθευτών όσο και των πελατών, και συμβάλλει στην ασφάλεια και υγεία του καταναλωτή καθώς και την προστασία του περιβάλλοντος.

Σε μια αγορά που η προσφορά προϊόντων και υπηρεσιών ολοένα και αυξάνει τόσο από την άποψη του αριθμού των προμηθευτών, όσο και από την άποψη της προσφερόμενης ποικιλίας, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη για αντικειμενική αξιολόγηση και πιστοποίηση, για μεν τα προϊόντα ως προς το επίπεδο της ποιότητάς τους, για δε την παραγωγική διαδικασία ως προς τη διασφάλιση της ποιότητάς αυτής.

2.4 Πρότυπο ΕΛΟΤ EN ISO 9001

Ο Διεθνής οργανισμός τυποποίησης (ISO) είναι ένα παγκόσμιο δίκτυο που εντοπίζει τις απαιτήσεις των κυβερνήσεων, των επιχειρήσεων και της κοινωνίας, τις αναπτύσσει σε πρότυπα σε συνεργασία με τους χρήστες, ψηφίζονται από τα ενδιαφερόμενα κράτη μέσω διαφανειών διαδικασιών και τα αποδίδει σε παγκόσμια χρήση. (<http://qualityinlab.blogspot.gr/2010/12/blog-post.html>)

Αποτελείται από εθνικούς φορείς (στην Ελλάδα είναι ο ΕΛΟΤ) (<http://www.elot.gr/>) 149 κρατών όλου του κόσμου, έχει κεντρική γραμματεία και 3000 Τεχνικές Επιτροπές οι οποίες επεξεργάζονται τα πρότυπα και 50000 εμπειρογνώμονες που στελεχώνουν αυτές τις Επιτροπές. Έχει παράγει περίπου 15000 πρότυπα.

Το πρότυπο ΕΛΟΤ EN ISO 9001 είναι το πλέον διαδεδομένο παγκοσμίως πρότυπο διαχείρισης της ποιότητας, το οποίο θέτει τις απαιτήσεις για την ανάπτυξη και εφαρμογή ενός αποτελεσματικού Συστήματος Διαχείρισης της Ποιότητας. Το Διεθνές Πρότυπο ISO 9001 καθορίζει τις απαιτήσεις για ένα σύστημα διαχείρισης ποιότητας στις περιπτώσεις όπου ένας οργανισμός:

α) χρειάζεται να αποδείξει την ικανότητά του να παρέχει με συνέπεια προϊόν το οποίο ικανοποιεί τις απαιτήσεις των πελατών, καθώς επίσης και τις εφαρμόσιμες κανονιστικές απαιτήσεις και

β) σκοπεύει να αυξήσει την ικανοποίηση των πελατών μέσω της αποτελεσματικής εφαρμογής του συστήματος, συμπεριλαμβάνοντας διεργασίες για τη διαρκή βελτίωση του συστήματος και για τη διασφάλιση της συμμόρφωσης με τις απαιτήσεις των πελατών, καθώς επίσης και με τις εφαρμόσιμες κανονιστικές απαιτήσεις.

Οι απαιτήσεις του προτύπου αφορούν άμεσα στον τρόπο με τον οποίο μια επιχείρηση πραγματοποιεί τις δραστηριότητες και έμμεσα στο αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων αυτών. Οι απαιτήσεις του προτύπου δίνουν περισσότερη βάση στις διαδικασίες που ακολουθούνται παρά στο παραγόμενο προϊόν, με την ιδέα ότι ο τρόπος με τον οποίο εκτελούνται οι διαδικασίες αυτές επηρεάζει το προϊόν. Εντούτοις καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται από οργανισμούς που εφαρμόζουν το πρότυπο σε όλες και όχι σε μεμονωμένες θέσεις ή δραστηριότητες.

Οι απαιτήσεις που θέτει το πρότυπο ISO 9001 σχετικά με τον σχεδιασμό και την εφαρμογή ενός Συστήματος Διαχείρισης Ποιότητας σε μια επιχείρηση, συνοψίζονται ως εξής:

- Σύστημα Διαχείρισης Ποιότητας.
- Τεκμηρίωση Συστήματος Διαχείρισης Ποιότητας.
- Ευθύνη της Διοίκησης.
- Διαχείριση Πόρων.
- Υλοποίηση του Προϊόντος (ή της Υπηρεσίας).
 - Μέτρηση, Ανάλυση και Βελτίωση.

Ο ΕΛΟΤ διαθέτει εργαστήρια δοκιμών τα οποία έχουν διαπιστευτεί από το ΕΣΥΔ, Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης τα οποία είναι τα εξής:

- ✓ Εργαστήριο χαμηλής τάσης(ηλεκτρικών οικιακών συσκευών, φωτιστικών, ρευματοδοτών και ρευματοληπτών).
- ✓ Εργαστήριο Ηλεκτρικών Καλωδίων.
- ✓ Εργαστήριο Παιδικών Παιχνιδιών και Παιγνιδοτόπων.
- ✓ Εργαστήριο Πολυμερών και Ελαστικών
(<http://qualityinlab.blogspot.gr/2010/12/blog-post.html>)

Ο ΕΛΟΤ έχει δραστηριότητες όπως είναι η τυποποίηση και η εκπαίδευση.

Τυποποίηση

Η Τυποποίηση είναι η διαδικασία μέσω της οποίας δημιουργούνται τα πρότυπα. Πρότυπα εκπονούνται για δραστηριότητες, διεργασίες και προϊόντα. Τα προϊόντα μπορεί να είναι υλικά (π.χ. βιομηχανικά προϊόντα), άυλα (π.χ. υπηρεσίες, λογισμικό) ή συνδυασμός αυτών. Ο ΕΛΟΤ είναι ο μοναδικός στην Ελλάδα φορέας που είναι υπεύθυνος για την εκπόνηση, έγκριση, έκδοση και διάθεση των Ελληνικών Προτύπων, όπου η εκπόνηση τους γίνεται από Τεχνικές Επιτροπές και Ομάδες Εργασίας του ΕΛΟΤ στις οποίες εκπροσωπούνται οι ενδιαφερόμενοι φορείς του Δημόσιου και του Ιδιωτικού Τομέα, επιδιώκοντας την επίτευξη της μέγιστης δυνατής συναίνεσης μεταξύ τους. <http://www.elot.gr/>

Η ένταξη και ενεργός συμμετοχή του ΕΛΟΤ στις ευρωπαϊκές και διεθνείς διαδικασίες Τυποποίησης και τους Οργανισμούς που τις διαχειρίζονται (ISO&IEC, CEN, CENELEC, ETSI, EOTA για την Ευρωπαϊκή Τυποποίηση) προσδίδουν στα Ελληνικά Πρότυπα το απαραίτητο διεθνές κύρος και αναγνώριση. Επιπλέον, με τη συμμετοχή του ΕΛΟΤ στους Οργανισμούς αυτούς, παρέχεται η δυνατότητα διατύπωσης και στήριξης των ελληνικών θέσεων, ενώ μέσω της υιοθέτησης των Διεθνών και Ευρωπαϊκών Προτύπων ως Ελληνικών, επιτυγχάνεται η απαιτούμενη συμβατότητα και μεταφέρεται πολύτιμη τεχνογνωσία. <http://www.cen.eu/>

Εκπαίδευση

Ο ΕΛΟΤ παρέχει πληροφόρηση είτε ηλεκτρονικά μέσω του διαδικτύου είτε μέσω επικοινωνίας με τις υπηρεσίες του, για θέματα Τυποποίησης, Πιστοποίησης, Δοκιμών, Ποιότητας καθώς και κοινοτικής νομοθεσίας.

Διοργανώνει εκπαιδευτικά σεμινάρια είτε ανοικτά προς το κοινό ή ενδοεπιχειρησιακά σύμφωνα με απαιτήσεις που καθορίζονται από επιχειρήσεις, φορείς, οργανισμούς, κλπ. Η θεματολογία των σεμιναρίων αυτών σχετίζεται με την Τυποποίηση, την Πιστοποίηση, τις Δοκιμές, την Ποιότητα και συναφή με αυτές αντικείμενα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ3

Εργαστήρια Δοκιμών και Διακρίβώσεων

3.1 Τι είναι Εργαστήρια Δοκιμών και Διακρίβώσεων

Πρακτική των εργαστηρίων σε διάφορους τομείς διακρίβωσης είναι η διακρίβωση των οργάνων εργασίας τους με όργανα μεγαλύτερης ακρίβειας ή με πρότυπα τα οποία στη συνέχεια ελέγχονται και πάλι σε μια ή περισσότερες διαδικασίες διακρίβωσης, με εθνικά πρότυπα, όπως εκείνα που τηρούνται σε ένα Εθνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας. Αυτή η ικανότητα συσχετισμού μετρήσεων με τα κατάλληλα πρότυπα μετρήσεων, ακολουθώντας μια αδιάσπαστη αλυσίδα διακρίβωσης, αναφέρεται ως ιχνηλασιμότητα μετρήσεων. Το εθνικό δίκτυο εργαστηρίων, έχοντας στην κορυφή του ένα Εθνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας, το οποίο καθιστά δυνατή την επίτευξη της ιχνηλασιμότητας μετρήσεων, αποτελεί το εθνικό σύστημα μετρήσεων μιας χώρας. <http://www.eim.gr/>

Τα εργαστήρια που υποβάλλουν αίτηση για διαπίστευση, πρέπει να ικανοποιούν τις απαιτήσεις του ΕΣΥΔ πριν τους χορηγηθεί διαπίστευση.

Σύμφωνα με το Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης (ΕΣΥΔ) τα εργαστήρια δοκιμών και διακρίβωσης θα πρέπει να καταδεικνύουν την επίδοσή τους συμμετέχοντας σε κατάλληλα προγράμματα δοκιμών ικανότητας μέσω διεργαστηριακών συγκριτικών δοκιμών, τα οποία διοργανώνονται κυρίως από την EA (EA – European Accreditation) (<http://www.european-accreditation.org/>), αλλά και από άλλους φορείς, οι οποίοι θα πρέπει να διαθέτουν διαπίστευση κατά 17043.

Την Ευρωπαϊκή Συνεργασία για την Διαπίστευση (EA) έχουν ιδρύσει οι Ευρωπαϊκοί φορείς Διαπίστευσης και κύριος στόχος της είναι η επίδειξη της ισοδύναμης λειτουργίας των μελών της. Τα μέλη της EA είναι εθνικά αναγνωρισμένοι φορείς των κρατών μελών και των υποψηφίων μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Ζώνης. Τα μέλη της EA απαιτείται να λειτουργούν σύμφωνα με τα ίδια κριτήρια όπως περιγράφονται στη σειρά προτύπων Διαπίστευσης και τις σχετικές Οδηγίες ISO/ IEC. Για τον ίδιο λόγο, οι Φορείς Διαπίστευσης συμμετέχουν σε μία Πολυμερή Συμφωνία, ακολουθώντας ισότιμες αξιολογήσεις μεταξύ των μελών της EA. Το ΕΣΥΔ είναι ένα από τα ιδρυτικά μέλη της EA.

3.2 Απαιτήσεις του ΕΣΥΔ

- 3.2.1** Όλες οι μετρήσεις των οποίων η ακρίβεια μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ακρίβεια ή την εγκυρότητα των εν λόγω διακρίβώσεων ή δοκιμών, πρέπει να είναι ιχνηλάσιμες, μέσω μιας αδιάσπαστης αλυσίδας διακρίβώσεων, ως προς τα εθνικά ή διεθνή πρότυπα μετρήσεων ή σε σχέση με ένα πιστοποιημένο υλικό αναφοράς.
- 3.2.2** Η κάθε διακρίβωση στην αλυσίδα ιχνηλασιμότητας διεξάγεται σύμφωνα με τις κατάλληλες τεχνικές απαιτήσεις, οι οποίες μπορεί να είναι περισσότερο ή λιγότερο αυστηρές ανάλογα με την κάθε περίπτωση.
- 3.2.3** Τα εργαστήρια παρέχουν επίσημη τεκμηριωμένη διαβεβαίωση ότι οι πιο πάνω απαιτήσεις έχουν ικανοποιηθεί, αυτό συνήθως γίνεται με τη διενέργεια διακρίβωσης του εξοπλισμού μετρήσεων και δοκιμών, καθώς και των προτύπων μετρήσεων, από ένα εργαστήριο του Ελληνικού εθνικού συστήματος μετρήσεων ή από το εθνικό σύστημα μετρήσεων μιας χώρας η οποία έχει υπογράψει την Πολυμερή Συμφωνία της Ευρωπαϊκής Συνεργασίας για τη Διαπίστευση.
- 3.2.4** Όλα τα πιστοποιητικά διακρίβωσης τα οποία εκδίδονται από ένα διαπιστευμένο εργαστήριο περιέχουν μια δήλωση σχετικά με την ιχνηλασιμότητα των μετρήσεων, τα επίπεδα αβεβαιότητας και εμπιστοσύνης. www.esyd.gr

3.3 Διακρίβωση και Ιχνηλασιμότητα Μετρήσεων

Η ιχνηλασιμότητα των μετρήσεων είναι απαραίτητη προκειμένου να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα των διαφόρων μετρήσεων και να έχει κάποιο νόημα ο προσδιορισμός της αβεβαιότητας των μετρήσεων. Το ΕΣΥΔ απαιτεί όπως όλες οι μετρήσεις που είναι αναγκαίες για τη σωστή διενέργεια μιας διακρίβωσης ή δοκιμής να είναι ιχνηλάσιμες. Όπου η έννοια της ιχνηλασιμότητας είναι εφαρμόσιμη στην πράξη, στα εθνικά ή διεθνή υλικά αναφοράς. Η χρήση υλικών αναφοράς (Reference Material RM) δεν θεωρείται κατά τεκμήριο, ιχνηλάσιμη, ωστόσο η χρήση ενός πιστοποιημένου υλικού αναφοράς (Certified Reference Material CRM), διασφαλίζει (εξ ορισμού) την

ιχνηλασιμότητα στις αντίστοιχες μονάδες του SI(Διεθνές Σύστημα Μονάδων). Αυτή η απαίτηση ιχνηλασιμότητας ισχύει για οποιεσδήποτε μετρήσεις που ενδέχεται να επηρεάσουν σημαντικά το αποτέλεσμα της διακρίβωσης ή της δοκιμής ή την εγκυρότητα του, συμπεριλαμβανομένων και επικουρικών ή δευτερευουσών μετρήσεων.

Η απαίτηση της ιχνηλασιμότητας προκειμένου να πετύχει το σκοπό της πρέπει όχι μόνο να υπάρχει μια αδιάσπαστη αλυσίδα διακρίβωσης, αλλά η κάθε διακρίβωση να διενεργείται με τεχνικώς σωστό και ασφαλή τρόπο. Το προσωπικό, ο εξοπλισμός, τα υλικά αναφοράς, το περιβάλλον και οι διαδικασίες που εμπλέκονται στη διακρίβωση πρέπει να είναι κατάλληλα και επαρκή για το συγκεκριμένο έργο και να ελέγχονται.(http://www.esyd.gr/pweb/s/20/files/kanonismoi/kritiriaOdigies/KO2_KRI TE13.pdf)

Είναι αναγκαίο οι διακρίβώσεις να διενεργούνται σύμφωνα με αρκετά αυστηρές τεχνικές απαιτήσεις, σε όλα τα στάδια της αλυσίδας διακρίβωσης.

Για πιο απλά είδη μετρήσεων (όπου η ακρίβεια δεν επηρεάζει σημαντικά το αποτέλεσμα ή την εγκυρότητα του), οι τεχνικές απαιτήσεις στο κατώτερο άκρο της ιχνηλασιμότητας μπορεί να μην είναι τόσο αυστηρές.

Το ΕΣΥΔ παρέχει ειδικές Κατευθυντήριες Οδηγίες σχετικά με τι είναι ορθό για μεμονωμένες περιπτώσεις όταν είναι αναγκαίο.

3.4 Παροχή Επίσημης Διαβεβαίωσης Ιχνηλασιμότητας

Τα αποτελέσματα των διακρίβωσης και δοκιμών πρέπει να είναι αξιόπιστα, πρέπει να υπάρχει μια επίσημη διασφάλιση ότι ικανοποιούνται οι όροι οι οποίοι υπάρχουν. Έτσι οι μετρήσεις θα πρέπει να είναι ιχνηλάσιμες στα εθνικά πρότυπα ή εθνικά/διεθνή υλικά αναφοράς, μέσω μιας αλυσίδας διακρίβωσης, χρησιμοποιώντας συνήθως ένα εργαστήριο του εθνικού συστήματος μετρήσεων. Επίσης θα πρέπει να έχουν ικανοποιηθεί οι κατάλληλες τεχνικές απαιτήσεις για κάθε διακρίβωση στην αλυσίδα ιχνηλασιμότητας.

3.5 Εσωτερικές και εξωτερικές διακρίβωσεις

3.5.1 Πιστοποιητικά διακρίβωσης για εξωτερικές διακρίβωσεις

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου ένα εργαστήριο απαιτεί από εξωτερικούς φορείς την ιχνηλασιμότητα για το δικό του εξοπλισμό δοκιμών ή τα δικά του πρότυπα αναφοράς και τότε το πιστοποιητικό διακρίβωσης πρέπει να είναι τέτοιου είδους ώστε να παρέχει τη διασφάλιση αυτής της ιχνηλασιμότητας. Ένα πιστοποιητικό διακρίβωσης το οποίο δεν φέρει το λογότυπο του Ε.ΣΥ.Δ ή το λογότυπο άλλου Φορέα Διαπίστευσης μέλους της σχετικής συμφωνίας αμοιβαίας αναγνώρισης, το Εργαστήριο Δοκιμών πρέπει να ζητάει και να θέτει στη διάθεση του Ε.ΣΥ.Δ το Πιστοποιητικό Διακρίβωσης της προτύπου συσκευής με την οποία πραγματοποιήθηκε η εν λόγω διακρίβωση. Εάν τα εν λόγω στοιχεία δεν διατίθενται στο Ε.ΣΥ.Δ τότε κανένα αποδεικτικό δεν γίνεται αποδεκτό. <http://www.ukas.com/about-accreditation/What is Accreditation/What is Accreditation.asp>

Επισημαίνεται ότι, ένα εργαστήριο διακρίβωσης, το οποίο έχει λάβει διαπίστευση από το ΕΣΥΔ, πρέπει να εκδίδει μόνο πιστοποιητικά διακρίβωσης που φέρουν το λογότυπο του Ε.ΣΥ.Δ για τις μετρήσεις, οι οποίες εμπίπτουν στο πεδίο διαπιστευμένων ικανοτήτων του. Το ΕΣΥΔ επίσης αποδέχεται Πιστοποιητικά Διακρίβωσης που έχουν εκδοθεί από Εθνικό Φορέα Μετρολογίας. <http://www.eim.gr/>

3.5.2 Εσωτερικές διακρίβωσεις εξοπλισμού δοκιμών

Στις περιπτώσεις όπου η διακρίβωση του εξοπλισμού δοκιμών είναι από τεχνικής άποψης απλή, τα εργαστήρια δοκιμών δύνανται να διακρίβωσουν το δικό τους εξοπλισμό δοκιμών, με την προϋπόθεση ότι είναι σε θέση να αποδείξουν την ικανότητα τους και να δείξουν ότι η διακρίβωση διενεργείται σύμφωνα με τις απαιτήσεις του Προτύπου ΕΛΟΤ EN ISO/IEC 17025. Πρέπει να χρησιμοποιούν τα κατάλληλα πρότυπα μετρήσεων και η διαδικασία πρέπει να τεκμηριώνεται εγγράφως. Στις περιπτώσεις όπου το εργαστήριο πρέπει να χρησιμοποιήσει ως πρότυπο μετρήσεων ένα υλικό αναφοράς, πρέπει να εξασφαλίσει ότι το υλικό έχει παραχθεί και χαρακτηρισθεί με τεχνικώς έγκυρο τρόπο. Το πιστοποιητικό πρέπει, όπου είναι δυνατόν, να παρέχει απόδειξη ιχνηλασιμότητας σε εθνικά ή διεθνή πρότυπα μετρήσεων ή σε εθνικά ή διεθνή πρότυπα υλικά αναφοράς.

Όταν διενεργούνται διακρίβωσεις εντός του εργαστηρίου, οι αξιολογητές του Ε.ΣΥ.Δ θα επιδιώξουν διασφάλιση της εσωτερικής ιχνηλασιμότητας του εργαστηρίου

εξετάζοντας το σύστημα διακρίβωσης του εργαστηρίου και την ικανότητα του εργαστηρίου να εκτελεί τις κατάλληλες μετρήσεις.

3.5.3 Ιχνηλασιμότητα σε σχέση με πρότυπα μετρήσεων εκτός Ελλάδος

Απαίτηση από το ΕΣΥΔ είναι τα εργαστήρια να αποδεικνύουν την ιχνηλασιμότητα των μετρήσεων τους στα ελληνικά εθνικά πρότυπα μετρήσεων και στα εθνικά πρότυπα μετρήσεων άλλων χωρών.

Για ορισμένες διακριβώσεις, η ιχνηλασιμότητα ίσως πρέπει να επιτευχθεί με κάποιο πρότυπο μετρήσεως εκτός Ελλάδας. Έτσι το ΕΣΥΔ κατά κανόνα παρέχει συμβουλές επί των προτύπων τα οποία μπορούν να αναγνωριστούν, συνήθως είναι πρότυπα τα οποία διατηρούνται σε άλλα εθνικά εργαστήρια προτύπων ή πρότυπα που παρέχονται από εργαστήρια τα οποία έχουν διαπιστευτεί από υπογράφοντες την Πολυμερή Συμφωνία της ΕΑ (European Accreditation)

Για ορισμένες μετρήσεις δοκιμών, η ιχνηλασιμότητα στα εθνικά πρότυπα μετρήσεων άλλων χωρών είναι επίσης αποδεκτή. Για παράδειγμα όταν πραγματοποιούνται συγκεκριμένες δοκιμές ή είδη δοκιμών σύμφωνα με μια τεχνική προδιαγραφή η οποία απαιτεί ιχνηλασιμότητα ως προς τα εθνικά πρότυπα μετρήσεων της χώρας στην οποία έχει δημοσιευτεί η προδιαγραφή.

Όταν ένα εργαστήριο δοκιμών επιλέξει την εδραίωση της ιχνηλασιμότητας των μετρήσεων του ως προς ένα εθνικό πρότυπο μετρήσεων που τηρείται εκτός Ελλάδας, τα εργαστήρια διακρίβωσης της εν λόγω χώρας πιθανόν να συμμετέχουν στην αλυσίδα ιχνηλασιμότητας. Πρέπει να δοθεί επαρκής διασφάλιση σε ότι αφορά τις διακριβώσεις που διενεργούν τα εργαστήρια αυτά. Τα πιστοποιητικά διακρίβωσης που εκδίδονται από ένα εργαστήριο διακρίβωσης εκτός Ελλάδας, μπορεί να θεωρηθούν ότι παρέχουν την αναγκαία διασφάλιση, αν επιτευχθεί συμφωνία αναγνώρισης σε μια συμφωνία αναγνώρισης αυτών των πιστοποιητικών από το ΕΣΥΔ. Για παράδειγμα, οι συμμετέχοντες στην Πολυμερή Συμφωνία της ΕΑ για εργαστήρια διακρίβωσης, προσφέρουν όλοι υπηρεσίες διακρίβωσης, των οποίων τα πιστοποιητικά υπό κανονικές συνθήκες γίνονται αποδεκτά από το ΕΣΥΔ.

www.esyd.gr/pweb/s/20/files/kanonismoi/kritiriaOdigies/KO2_KRITE13.pdf

3.6 Ελληνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας

Το ΕΙΜ, ο Εθνικός Φορέας Μετρολογίας της Ελλάδος, παρέχει υπηρεσίες στα πλαίσια επίτευξης των σκοπών λειτουργίας του, όπως αυτοί αποτυπώνονται στο Καταστατικό του και νόμο της Ελληνικής Πολιτείας (Ν.2231/94). <http://www.eim.gr/>
Οι υπηρεσίες καθορίζονται υπό αυστηρές προϋποθέσεις και απαιτήσεις τεχνικής επάρκειας, ποιότητας, αξιοπιστίας και διαφάνειας, σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα, συμφωνίες και υποχρεώσεις που διέπουν τη λειτουργία του.

Στόχοι των παρεχόμενων υπηρεσιών είναι:

- Η υποστήριξη του μετρολογικού συστήματος της χώρας με την εξασφάλιση της απαραίτητης ιχνηλασιμότητας των μετρήσεων στα εθνικά πρότυπα της Ελλάδος που τηρούνται στα εργαστήρια του ΕΙΜ.
- Η υποστήριξη του μετρολογικού συστήματος της χώρας με την μεταφορά εξειδικευμένης τεχνογνωσίας και μετρολογικής γνώσης για την αποτελεσματική και αξιόπιστη λειτουργία του προς όφελος της ανταγωνιστικότητας, της ανάπτυξης και της κοινωνίας.
- Η κάλυψη εξειδικευμένων μετρολογικών αναγκών κατά προτεραιότητα στο υψηλότερο επίπεδο τεχνικής επάρκειας και ακρίβειας.
- Η διάδοση της μετρολογίας και της επιστήμης των μετρήσεων.
- Η συμβολή στην ποιότητα και στη συνεχή της βελτίωση.

Οι προσφερόμενες υπηρεσίες του ΕΙΜ καθορίζονται από το Ν.2231/94 και είναι οργανωμένες σε αυτές τις κατηγορίες:

1. Υπηρεσίες διακρίβωσης μετρολογικού εξοπλισμού.
2. Υπηρεσίες μετρήσεων για την έγκριση τύπου εξοπλισμού μετρήσεων.
3. Υπηρεσίες μετρολογικής υποστήριξης.

Κάθε μία από τις ανωτέρω κατηγορίες περιλαμβάνει επιμέρους ομάδες και είδη υπηρεσιών, οι οποίες περιγράφονται στις επόμενες ενότητες του Καταλόγου Υπηρεσιών.

Η εκτέλεση των παρεχόμενων υπηρεσιών καλύπτεται από το σύστημα διαχείρισης ποιότητας και λειτουργίας του ΕΙΜ, το οποίο ικανοποιεί τις απαιτήσεις των προτύπων ISO 17025, ISO 9001:2000 και της Νομοθεσίας που διέπει τη λειτουργία του

Υπηρεσίες Διακρίβωσης Μετρολογικού Εξοπλισμού

1. Εργαστήριο Μάζας
2. Εργαστήριο Ροής
3. Εργαστήριο Όγκου
4. Εργαστήριο Πίεσης
5. Εργαστήριο Θερμοκρασίας-Υγρασίας
6. Εργαστήριο Διαστατικών μετρήσεων
7. Εργαστήριο Χαμηλών Συχνοτήτων
8. Εργαστήριο Χρόνου – Συχνότητας
9. Εργαστήριο Υψηλών Συχνοτήτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ISO 17025 – ISO 15189

4.1 ISO 17025

Το ISO /IEC 17025 καθώς και τα παράγωγα του (ISO 15189) είναι πρότυπα που καθορίζουν συγκεκριμένες απαιτήσεις που καλύπτονται από τα εργαστήρια που επιθυμούν να πετύχουν παραγωγή ικανών και αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Αυτές οι απαιτήσεις αναπτύχθηκαν από εμπειρογνώμονες από όλο τον κόσμο τα τελευταία 30 χρόνια.

Το ISO/IEC 17025:2005 μπορεί να εφαρμοσθεί από όλα τα εργαστήρια (ιδιωτικού ή δημοσίου χαρακτήρα) ανεξάρτητα από το μέγεθος και τον αριθμό των εργαζομένων, το είδος των δοκιμών ή των διακριβώσεων που εκτελούν αλλά και το σκοπό που εξυπηρετούν (εργαστήρια πρώτου, δεύτερου ή τρίτου μέρους).

www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=39883

Οι Προϋποθέσεις-Απαιτήσεις ενός εργαστηρίου για διαπίστευση είναι απαιτήσεις ως προς τη Διοίκηση και Τεχνικές απαιτήσεις
Απαιτήσεις για τη Διοίκηση

1. Οργάνωση εργαστηρίου

Το εργαστήριο πρέπει να είναι μια οντότητα που μπορεί να θεωρηθεί ως νομικά υπεύθυνη, είναι υπεύθυνο για τη διεξαγωγή δοκιμών, σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο και τις ανάγκες των πελατών και πρέπει να είναι αμερόληπτο, έναντι πολιτικών και συμφερόντων που μπορούν να μειώσουν το κύρος του. Πρέπει να είναι εχέμυθος προς τα αποτελέσματα και να καθορίζει τις αρμοδιότητες του προσωπικού

- Να έχει κατάλληλο διοικητικό και τεχνικό προσωπικό για την εφαρμογή, συντήρηση και βελτίωση του συστήματος διαχείρισης, ανεξάρτητα από τα άλλα καθήκοντά του.
- Να καθορίσει δείκτες βελτίωσης.
- Να έχει διαδικασίες που να εξασφαλίζουν την αμεροληψία του προσωπικού.
- Να εξασφαλίζει εχεμύθεια των αποτελεσμάτων.
- Να καθορίζει τις αρμοδιότητες του προσωπικού.
- Να έχει υπεύθυνο ποιότητας.

- Να έχει τεχνικό υπεύθυνο.

2. Σύστημα διαχείρισης ποιότητας.

Πολιτική του εργαστηρίου ως προς την ποιότητα, τους σκοπούς λειτουργίας, την εμπλοκή του προσωπικού στο σύστημα, τη συνεχή βελτίωση.

3. Έλεγχος Εγγράφων

Έλεγχος περιεχομένου, διανομής και αναθεωρήσεων των εγγράφων που σχετίζονται με το Σύστημα Διαχείρισης Ποιότητας.

4. Έλεγχος αρχείων.

Διαχείριση Αρχείων Ποιότητας: Συλλογή, Έλεγχος πρόσβασης, συμπλήρωσης, αρχειοθέτησης, αποθήκευσης.

5. Ανασκόπηση.

Αξιολόγηση της αποτελεσματικής λειτουργίας του Συστήματος Διαχείρισης Ποιότητας. Έλεγχος αποτελεσματικότητας, Έγκαιρη Διάγνωση προβλημάτων, συνεχής βελτίωση.

6. Παραγγελία πελάτη – Υπεργολαβία δοκιμών και διακριβώσεων.

Έλεγχος παραγγελίας πελάτη, σαφείς απαιτήσεις και μέσα στις δυνατότητες του εργαστηρίου. Υπεργολαβία , Ενημέρωση πελάτη, Σημαντικό κριτήριο είναι η Διαπίστευση.

7. Προμήθεια Αγαθών και Υπηρεσιών

Έλεγχος προμηθειών, Υλικών, Υπηρεσιών, Κατάλογος και Αξιολόγηση προμηθευτών ώστε να πληρούν κατάλληλα κριτήρια π.χ Πιστοποιητικό ISO9001

8. Εξυπηρέτηση πελατών – Παράπονα.

Εξασφάλιση εμπιστευτικότητας, άμεση συνεννόηση με τον πελάτη.
Αξιολόγηση του εργαστηρίου από τον πελάτη με τη χρήση ερωτηματολογίων
Βελτίωση, συμμόρφωση ως προς τα παράπονα

9. Έλεγχος μη συμμορφούμενης εργασίας δοκιμών ή /και διακριβώσεων.

Πρέπει να υπάρχει πολιτική για μη συμμορφούμενες εργασίες, ικανότητα αξιολόγησης, άμεση διορθωτική ενέργεια και ενημέρωση πελάτη

10. Εσωτερικές Επιθεωρήσεις

Γίνεται από έμπειρο-εξειδικευμένο προσωπικό. Επιβεβαίωση ότι το σύστημα λειτουργεί σωστά, Έλεγχος τήρησης αρχείων, διαδικασιών, Οδηγιών εργασίας.

11. Αποκλίσεις – Διορθωτικές – Προληπτικές ενέργειες

Στόχος είναι η συνεχής βελτίωση της ποιότητας.

Αποκλίσεις μπορούν να εντοπιστούν από όλες τις προηγούμενες διαδικασίες

Πρέπει να γίνουν, σύνταξη αναφορών και διορθωτικές ενέργειες και επίσης

Ενημέρωση του πελάτη. (<http://www.eurachem.org/>)

Τεχνικές απαιτήσεις

1. Προσωπικό
2. Εξοπλισμός
3. Περιβάλλον
4. Ασφάλεια
5. Μέθοδοι Δοκιμών
6. Ιχνηλασιμότητα Μετρήσεων

4.1.1 Προτεινόμενες ενέργειες που πρέπει να κάνει ένα εργαστήριο ώστε να διαπιστευτεί σύμφωνα με το πρότυπο ISO /IEC 17025

4.1.1.1 Ανθρώπινος παράγοντας . Το ISO /IEC 17025 απαιτεί την εξασφάλιση της τεχνικής ικανότητας του προσωπικού και ιδιαίτερα εκείνου που εμπλέκεται στις δοκιμές ή διακριβώσεις για τις οποίες το εργαστήριο θέλει να διαπιστευτεί. Ως εκ τούτου το εργαστήριο θα πρέπει να διαθέτει τεχνικά επαρκή προσωπικό, παράγοντας που αποδεικνύεται είτε με διάφορες εκπαιδεύσεις στις συγκεκριμένες δοκιμές από εξωτερικό φορέα ή εσωτερικές εκπαιδεύσεις από ήδη καταρτισμένο τεχνικά προσωπικό. Επίσης πέρα από την απόδειξη της τεχνικής επάρκειας θα πρέπει να διαθέτει και την ανάλογη διαδικασία εκπαίδευσης του προσωπικού. Η διαδικασία αυτή

θα πρέπει να αναφέρει τόσο τον κόπο εκπαίδευσης από εξωτερικό φορέα όσο και τον τρόπο των εσωτερικών εκπαιδεύσεων καθώς και την επίβλεψη του εκπαιδευόμενου προσωπικού

4.1.1.2 Ανεξαρτησία, Αμεροληψία Το εργαστήριο θα πρέπει να διαθέτει πολιτική και διαδικασία που αφορά την αμεροληψία, ανεξαρτησία και ακεραιότητα του, ώστε να εξασφαλίζεται η προστασία του εργαστηρίου έναντι εμπορικών, οικονομικών ή άλλων πιέσεων που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα του εργαστηρίου.

4.1.1.3 Χώροι και συνθήκες Το εργαστήριο πρέπει να εξασφαλίσει τις κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες για την διενέργεια των δοκιμών, οι οποίες θα πρέπει να αναφέρονται και σε σχετική διαδικασία. Ειδικότερα θα πρέπει να αναφέρεται κατά περίπτωση παράμετροι όπως, θερμοκρασία, υγρασία, δονήσεις, ακτινοβολίες, σκόνη πίεση, θόρυβος κ.α. Επίσης αυτοί οι παράμετροι θα πρέπει να καταγράφονται σε ένα είδος αρχείο, ακόμα και ηλεκτρονικό ώστε να είναι άμεσα προσβάσιμο από το προσωπικό αλλά και από τους αξιολογητές του φορέα διαπίστευσης. Ακόμη θα πρέπει να υπάρχει αναφορά σε σχετική διαδικασία, για τις απαραίτητες ενέργειες που θα πρέπει να γίνουν όταν οι παράμετροι αυτές είναι εκτός των προδιαγραφών που αναφέρονται στη σχετική δοκιμή (π.χ σε περίπτωση ανόδου της θερμοκρασίας πέραν του επιτρεπτού ορίου η δοκιμή αναστέλλεται ως όρου η θερμοκρασία βρεθεί και πάλι εντός ορίων κ.α). Τέλος θα πρέπει το εργαστήριο που πρόκειται να διαπιστευτεί να διαχωρίσει τις δραστηριότητες του. Δηλαδή δεν θα πρέπει να εμπλέκονται οι διαπιστευμένες δραστηριότητες του εργαστηρίου με άλλες που δεν έχουν να κάνουν με τη διαπίστευση.

4.1.1.4 Μέθοδοι Δοκιμών και Διακριβώσεων Το εργαστήριο θα πρέπει να έχει καταγεγραμμένες μεθόδους (διαδικασίες) δοκιμών. Σε περίπτωση που αυτές οι μέθοδοι βασίζονται σε κάποιο πρότυπο , εθνικό ή διεθνές, θα πρέπει να γίνεται σαφής αναφορά σε αυτό και επιβάλλεται περιορισμένη έστω επικύρωση της μεθόδου, ενώ σε περίπτωση που συμβούν οποιοσδήποτε τροποποιήσεις απαιτείται πλήρης διαδικασία επικύρωσης. Επίσης, σε περίπτωση που δεν χρησιμοποιούνται πρότυπες μέθοδοι (δηλαδή μέθοδοι που δεν βασίζονται σε διεθνή ή εθνικά πρότυπα ή σε άλλες επικυρωμένες μεθόδους) είναι απαραίτητο να γίνεται επικύρωση των μεθόδων αυτών. Μερικοί τρόποι για τη διασφάλιση της ποιότητας των αποτελεσμάτων είναι κυρίως οι διεργαστηριακές συγκρίσεις και η χρήση υλικών αναφοράς κ.α. Επίσης είναι απαραίτητο να γίνεται η τεκμηρίωση των μεθόδων, δηλαδή να γίνεται αναλυτική

παρουσίαση τους και όχι απλώς να αναφέρονται σε κάποιο πρότυπο ή επικυρωμένη μέθοδο. Ορισμένα πράγματα που θα πρέπει να αναφέρονται είναι η δειγματοληψία εφόσον είναι δυνατόν, τεχνικές οδηγίες εκτέλεσης δοκιμών, οδηγίες χρήσης εξοπλισμού, κ.α. Σε κάθε μέθοδο δοκιμής θα πρέπει επίσης να γίνεται αναλυτική παρουσίαση της εκτίμησης της αβεβαιότητας των μετρήσεων, όπως επίσης και ο έλεγχος των δεδομένων. Αυτό επιτυγχάνεται με τον έλεγχο της μεταφοράς δεδομένων, την τεκμηρίωση και επικύρωση λογισμικών, την προστασία των παραγόμενων δεδομένων κ.α.

4.1.1.5Εξοπλισμός Το πρότυπο ISO /IEC 17025 προϋποθέτει και την ύπαρξη του κατάλληλου εξοπλισμού για την διεκπεραίωση μιας μεθόδου δοκιμής. Ως εκ τούτου απαιτείται από το εργαστήριο να διαθέτει το κατάλληλο εξοπλισμό, η χρήση του οποίου να γίνεται από εξουσιοδοτημένο προσωπικό. Το εξουσιοδοτημένο προσωπικό μπορεί να αναφέρεται στη διαδικασία (μέθοδο) δοκιμής. Επίσης, θα πρέπει να υπάρχει και το κατάλληλο αρχείο για την κατάσταση του εξοπλισμού όπως στοιχεία ταυτότητας, απαιτήσεις και ιστορικό διακρίβωσης, εγχειρίδια κ.α. Ο εξοπλισμός θα πρέπει να σημαίνεται κατάλληλα και να υπάρχει σήμανση κατάστασης διακρίβωσης.

4.1.1.6Ιχνηλασιμότητα Όσο αφορά την ιχνηλασιμότητα, ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται από διαπιστευμένη μέθοδο, θα πρέπει να διακρίβώνεται σε διαπιστευμένα εργαστήρια ή σε εθνικά ή διεθνή ινστιτούτα μετρολογίας εφόσον δεν υπάρχει αντίρρηση από τον φορέα διαπίστευσης. Η εξασφάλιση της ιχνηλασιμότητας θα πρέπει να γίνεται ως προς το Διεθνές Σύστημα Μονάδων (SI) και εφόσον αυτό δεν είναι εφικτό η ιχνηλασιμότητα να διασφαλίζεται μέσω πιστοποιημένων πρότυπων υλικών αναφοράς ή διεργαστηριακών συγκρίσεων (διεργαστηριακή σύγκριση είναι η οργάνωση, η εκτέλεση και η αξιολόγηση μίας δοκιμής / διακρίβωσης επί του αυτού ή ομοειδούς υπό δοκιμή / διακρίβωση αντικειμένου, από δύο ή περισσότερα εργαστήρια, σύμφωνα με προκαθορισμένες συνθήκες).

(BertoniOlivares, etal, 2012)

4.1.1.7Δειγματοληψία Το εργαστήριο θα πρέπει να διαθέτει διαδικασίες δειγματοληψίας. Οι διαδικασίες αυτές θα πρέπει να είναι βασισμένες σε πρότυπα και στατιστικές μεθόδους. Θα πρέπει να γίνεται καταγραφή των δεδομένων δειγματοληψίας καθώς και των περιβαλλοντικών συνθηκών.

4.1.1.8Χειρισμός αντικειμένων δοκιμής και διακρίβωσης. Το εργαστήριο θα πρέπει να έχει διαδικασίες μεταφοράς, παραλαβής και χειρισμού, καθώς και κατάλληλες εγκαταστάσεις αποθήκευσης και προετοιμασίας των αντικειμένων.

4.1.1.9 Εκδοση Πιστοποιητικών δοκιμών . Τα εκδιδόμενα πιστοποιητικά δοκιμών θα πρέπει να καλύπτουν επακριβώς τις απαιτήσεις του ISO /IEC 17025. Το πιστοποιητικό πρέπει να περιλαμβάνει όλες τις σχετικές πληροφορίες που απαιτούνται για την ισχύ και εφαρμογή των αποτελεσμάτων.

Το ISO /IEC 17025 πέραν της απόδειξης της τεχνικής ικανότητας ενός εργαστηρίου λειτουργεί προστατευτικά για κάθε επιχείρηση. Ειδικότερα διασφαλίζονται:

- Η ακρίβεια των μετρήσεων
- Οι περιβαλλοντικές συνθήκες και οι εργαστηριακές εγκαταστάσεις διεξαγωγής των διακρίβώσεων, καθόσον οι μεταβολές τους κατά τη διάρκεια των μετρήσεων λαμβάνονται υπόψη.
- Η διαθεσιμότητα και η καταλληλότητα των προτύπων συσκευών που χρησιμοποιούνται στις διακρίβώσεις.
- Η εγκυρότητα των διαδικασιών διακρίβωσης και υπολογισμού της διευρυμένης αβεβαιότητας της μέτρησης.
- Ο συσχετισμός ακρίβειας των μετρήσεων (traceability) σε Εθνικά Πρότυπα, μέσω μιας αδιάσπαστης αλυσίδας διαδοχικών διακρίβώσεων.
- Η αδιαμφισβήτητη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων μέτρησης και των πιστοποιητικών διακρίβωσης. Τα εκδιδόμενα πιστοποιητικά διακρίβωσης φέρουν το λογότυπο του Φορέα Διαπίστευσης.
- Η συμμετοχή σε διεργαστηριακές συγκρίσεις
- Οι μελέτες ικανότητας βέλτιστης μέτρησης.

(http://www.watermicro.gr/wp-content/uploads/poiotikos-elegxos_vantarakis.pdf)

4.1.2 Χαρακτηριστικά και διαδικασία επικύρωσης των αναλυτικών μεθόδων που θα πρέπει να ακολουθούνται

Επικύρωση μεθόδου είναι η επιβεβαίωση μέσω εξέτασης και παροχής αντικειμενικών αποδείξεων, ότι ικανοποιούνται οι ιδιαίτερες απαιτήσεις για σκοπούμενη χρήση. Τα εργαστήρια πρέπει να επικυρώνουν τις μεθόδους τις οποίες αναπτύσσουν , τις πρότυπες μεθόδους όταν δεν εφαρμόζονται για τον σκοπό που αναπτύχθηκαν και τις τροποποιημένες πρότυπες μεθόδους, έτσι ώστε να επιβεβαιώνεται ότι η μέθοδος είναι κατάλληλη για το σκοπό που θα χρησιμοποιηθεί.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά ποιότητας μιας μεθόδου ανάλυσης είναι η εκτίμηση της ορθότητας και της πιστότητας, η μελέτη της γραμμικότητας, ο υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, η αξιολόγηση της ευαισθησίας, της εκλεκτικότητας και της εξειδίκευσης, καθώς επίσης και η εκτίμηση της αβεβαιότητας

Εκτίμηση ορθότητας (trueness)

Η ορθότητα αναφέρεται στη διαφορά (σφάλμα) μεταξύ της μέσης τιμής μιας σειράς μετρήσεων και της αληθούς τιμής της μετρούμενης ποσότητας. Αφορά στο συστηματικό σφάλμα και αντιστοιχεί στον κλασσικό όρο προκατάληψη (bias). Η αληθής τιμή μπορεί να ληφθεί από το αποτέλεσμα μιας άλλης μεθόδου γνωστής ορθότητας και ακρίβειας μετά από προσθήκη σε ειδικά εμβολιασμένο δείγμα, ή και από υλικό αναφοράς γνωστής ή γενικά αποδεκτής σύνθεσης.

Ο πιο απλός τρόπος εκτίμησης της ορθότητας είναι με πειράματα ανάκτησης, δηλαδή τον προσδιορισμό της ανάκτησης εφαρμόζοντας τη μέθοδο σε δείγματα μάρτυρα, τα οποία δεν περιέχουν τον αναλύτη και τα οποία έχουν εμβολιαστεί τεχνητά με γνωστές συγκεντρώσεις του αναλύτη. Χρησιμοποιούνται διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης εμβολιασμού ώστε να καλύπτουν την υπό μελέτη περιοχή. Συνήθως ένα σημαντικό επίπεδο εμβολιασμού είναι το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) limit of quantification και ένα άλλο το μέγιστο όριο υπολείμματος (MRL) maximum residue limit. Για κάθε τάξη μεγέθους επιπέδου εμβολιασμού απαιτούνται 2 έως 3 επίπεδα μελέτης. Οι εμβολιασμοί σε κάθε επίπεδο γίνονται σε ορισμένες επαναλήψεις (5 έως 6) και υπολογίζεται η μέση τιμή των ανακτήσεων και η σχετική τυπική απόκλιση τους. Σε περιπτώσεις όπου δεν είναι δυνατή η ανεύρεση μάρτυρα ή αν ο μάρτυρας περιέχει παρεμποδίζουσες κορυφές, το μικρότερο επίπεδο εμβολιασμού πρέπει να είναι τουλάχιστον 5 φορές μεγαλύτερο από το επίπεδο των παρεμποδίζουσών κορυφών. (BertoniOlivares, etal, 2012)

Εκτίμηση πιστότητας (precision)

Η εκτίμηση της πιστότητας αναφέρεται στην εγγύτητα των αποτελεσμάτων ανεξαρτήτων εφαρμογών της μεθόδου υπό καθορισμένες συνθήκες. Η πιστότητα εκτιμάται με την επαναληψιμότητα, η οποία είναι το μέτρο της διασποράς μιας σειράς μετρήσεων μεταξύ τους και εκφράζεται με κάποιο στατιστικό μέτρο της διασποράς π.χ με την τυπική απόκλιση (s) ή με τη σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) ή συντελεστή

μεταβλητότητας (CV%) που είναι καθαρός αριθμός. Η πιστότητα έχει άλλη μια συνιστώσα, την αναπαραγωγικότητα.

Ενδοεργαστηριακή επανάληψη είναι το μέτρο της διασποράς των αποτελεσμάτων διαδοχικών ελέγχων στο ίδιο δείγμα που εκτελούνται κάτω από τις ίδιες συνθήκες, δηλαδή ίδια μέθοδος ελέγχου, ίδιος αναλυτής, ίδια συσκευή, ίδιο εργαστήριο και βραχύ χρονικό διάστημα. Οι αποδεκτές από την ΕΕ τιμές επαναληψιμότητας είναι RSD μικρότερο ή ίσο με 20%.

Αναπαραγωγικότητα είναι το μέτρο της διασποράς μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο κάτω από διαφορετικές συνθήκες δηλαδή, διαφορετικός αναλυτής ή διαφορετικές συσκευές ή σε βάθος χρόνου. Η αναπαραγωγικότητα διακρίνεται σε ενδοεργαστηριακή (ίδιο εργαστήριο), ή διεργαστηριακή (διαφορετικά εργαστήρια).

Σχετικά με την επαναληψιμότητα αναφέρονται και οι παρακάτω όροι : ενδιάμεση επαναληψιμότητα, που αναφέρεται στην επαναληψιμότητα σειράς μετρήσεων του ίδιου διαλύματος εργασίας και εκφράζει το μέτρο της διασποράς των αποτελεσμάτων του σταδίου μέτρησης της αναλυτικής παραμέτρου και η μεταξύ προσδιορισμών επαναληψιμότητα, που αναφέρεται σε σειρά προσδιορισμών διαφορετικών τμημάτων του ίδιου δείγματος στα οποία εφαρμόζονται όλα τα στάδια της αναλυτικής μεθόδου.

Μελέτη γραμμικότητας (linearity)

Η γραμμικότητα του συστήματος ανίχνευσης είναι επιθυμητή αλλά δεν αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση και δεν είναι εξασφαλισμένη σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων. Στις περιπτώσεις που ενδιαφέρει η μελέτη της γραμμικότητας ενός ανιχνευτή για μια προσδιοριζόμενη ουσία, θα πρέπει να ελέγχεται η γραμμικότητα σε 5 τουλάχιστον συγκεντρώσεις οι οποίες να καλύπτουν όλο το εύρος της περιοχής μετρήσεων της αναλυτικής μεθόδου.

Η γραμμικότητα αποδεικνύεται με εξέταση του διαγράμματος της απόκρισης του ανιχνευτή σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του αναλυτή. Τα αποτελέσματα του ελέγχου αυτού αξιολογούνται με κατάλληλες στατιστικές μεθόδους, συνήθως, με εξέταση της ευθείας παλινδρόμησης με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Ο συντελεστής συσχέτισης (correlation coefficient, r) ή ο συντελεστής προσδιορισμού (determination coefficient R^2), η τεταγμένη επί την αρχή, η κλίση της ευθείας παλινδρόμησης και το άθροισμα τετραγώνων των υπολοίπων είναι οι παράμετροι που μπορούν να εξεταστούν. Για να θεωρηθεί η γραμμική σχέση μεταξύ απόκρισης και

συγκέντρωσης στατιστικά σημαντική θα πρέπει ο συντελεστής συσχέτισης να έχει τιμές > 0.98 . Εάν δεν είναι γραμμική η συσχέτιση είναι δυνατόν να περιοριστεί η περιοχή συγκεντρώσεων, ώστε να καταστεί γραμμική.

Υπολογισμός ορίου ανίχνευσης (limit of detection, LOD).

Το όριο ανίχνευσης προσδιορίζει το ελάχιστο επίπεδο συγκέντρωσης του αναλυτή, στο οποίο αυτός μπορεί να ανιχνευθεί αξιόπιστα και εξαρτάται από τον αναλύτη, το υπόστρωμα και τον ανιχνευτή. (Alankar, et al, 2011) Για τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες προσεγγίσεις.

- Ως η συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα για την οποία ο λόγος σήμα προς θόρυβο είναι 3:1
- Ως η συγκέντρωση της ουσίας στο χαμηλότερο επίπεδο εμβολιασμού, η οποία δίνει μια απόκριση του ανιχνευτή τριπλάσια, του μέσου θορύβου της γραμμής βάσης από δείγματα του υποστρώματος που δεν περιέχουν τον αναλύτη.
- Η μέση τιμή του λευκού δείγματος συν τρεις φορές η τυπική απόκλιση του λευκού (με την ανάλυση ικανοποιητικού αριθμού τυφλών δειγμάτων και υπολογισμό της τυπικής απόκλισης των αντιστοιχών μετρήσεων).

Υπολογισμός ορίου ποσοτικοποίησης (limit of quantification, LOQ)

Το όριο ποσοτικοποίησης ορίζεται ως το ελάχιστο επίπεδο συγκέντρωσης του αναλυτή στο δείγμα το οποίο μπορεί αξιόπιστα να προσδιοριστεί ποσοτικά με αποδεκτή, δηλαδή, πιστότητα και ορθότητα. (Alankar, et al, 2011) Το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) εξαρτάται από τον αναλύτη, το υπόστρωμα και τον ανιχνευτή. Για τον προσδιορισμό του ορίου ποσοτικοποίησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι παρακάτω προσεγγίσεις:

- Η συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα για την οποία ο λόγος σήμα προς θόρυβο είναι 10:1.
- Η συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα που αντιστοιχεί στο τριπλάσιο του ορίου ανίχνευσης.
- Σύμφωνα με προσέγγιση της EPA για τον προσδιορισμό του ορίου ποσοτικοποίησης για ομάδα αναλυτών και από τουλάχιστον 7 επαναλήψεις. Το όριο ποσοτικού

προσδιορισμού προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό της τυπικής αυτής απόκλισης με την τιμή Student που για 6 βαθμούς ελευθερίας και στάθμη εμπιστοσύνης 0.95 έχει τιμή $t = 3.14$.

Αξιολόγηση της ευαισθησίας (sensitivity)

Η ευαισθησία για τις αναλύσεις υπολειμμάτων καθορίζεται από τη σχέση που έχει ορίσει η Ε.Ε., μεταξύ του ορίου ποσοτικοποίησης (LOQ) και των ανωτάτων αποδεκτών ορίων (MRLs) προκειμένου μια μέθοδος, από αυτές που προτείνονται, να θεωρείται ότι διαθέτει ικανοποιητική ευαισθησία. Η σχέση αυτή είναι :

<u>MRL (mg/Kg)</u>	<u>LOQ (mg/Kg)</u>
>0,5	0,1
0,5 – 0,05	0,1 – 0,02
<0,05	0,5 *MRL

www.eex.gr/Doclib1/THEΣΑΛΟΝΙΚΙ-KOPMAΛH.ppt

Αξιολόγηση της εκλεκτικότητας (selectivity) και της εξειδίκευσης (specificity)

Η εκλεκτικότητα μιας χρωματογραφικής μεθόδου διαχωρισμού ελέγχεται με τον παράγοντα διαχωριστικότητας R (resolution). Η εκλεκτικότητα αναφέρεται στο βαθμό στον οποίο η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει τους αναλυτές σε μίγματα ή σε υποστρώματα χωρίς παρεμποδίσεις από άλλες ενώσεις με παρόμοια συμπεριφορά. Στην ποσοτική ανάλυση ο προσδιορισμός ενός συστατικού σε μίγμα μπορεί να παρεμποδίζεται από τα άλλα συστατικά του μίγματος. Αυτό σημαίνει ότι η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι μη ειδική. Με τη χρήση μιας πλήρως ειδικής μεθόδου για ένα αναλύτη η συγκέντρωση του μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, άσχετα με την παρουσία άλλων ουσιών στο δείγμα.

http://www.esyd.gr/pweb/s/20/files/kanonismoikritiriaOdigies/KO_MIKROBIOL_9_7_08.pdf

Αξιολόγηση της ανθεκτικότητας (robustness).

Η ανθεκτικότητα δείχνει την αξιοπιστία (reliability) μιας ανάλυσης σε σχέση με προσχεδιασμένες μεταβολές στις πειραματικές παραμέτρους της μεθόδου. Αποδεικνύει δηλαδή ότι υπάρχουν διαφορές που να οφείλονται στην εμπειρία του αναλυτή, σε αντιδραστήρια, σε στήλες από διαφορετικούς προμηθευτές, και στις περιβαλλοντικές συνθήκες του εργαστηρίου. Για την αξιολόγηση μιας μεθόδου ως

προς την ανθεκτικότητα της υπολογίζονται οι ανοχές της κατά τη μεταβολή ήσσονος σημασίας (π.χ ως 15 %) των πειραματικών παραμέτρων.

Στην αέρια χρωματογραφία (GC) τυπικές μεταβολές είναι η χρήση διαφορετικής στήλης του ίδιου όμως υλικού (διαφορετικές παρτίδες, προμηθευτές), μικρές αλλαγές στη θερμοκρασία ή και στη ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου. Στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), τυπικές μεταβολές είναι η αλλαγή του pH της κινητής φάσης, η μικρή μεταβολή της σύστασης της κινητής φάσης, η χρήση διαφορετικής στήλης (διαφορετικές παρτίδες, προμηθευτές), μεταβολή της θερμοκρασίας ή και της ταχύτητας ροής κινητής φάσης.

Εκτίμηση της αβεβαιότητας

Σύμφωνα με τη EURACHEM/CITAC 2000, η αβεβαιότητα (uncertainty) ορίζεται ως η παράμετρος που συνδέεται με το αποτέλεσμα της μέτρησης και χαρακτηρίζει της διασπορά των τιμών της. Η αβεβαιότητα αναφέρεται ως τυπική αβεβαιότητα (standard uncertainty, u) και εκφράζεται ως τυπική απόκλιση. Η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα (combined standard, u_c) είναι η αβεβαιότητα που προκύπτει από το συνδυασμό των τυπικών αβεβαιοτήτων που εισάγει κάθε συνιστώσα και δίνεται ως η τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων των τυπικών αβεβαιοτήτων κάθε συνιστώσας. Η διευρυμένη αβεβαιότητα (expanded uncertainty, U) χρησιμοποιείται για να καλύψει τις απαιτήσεις των τελικών χρηστών της μέτρησης και εκφράζει ένα μεγαλύτερο διάστημα από αυτό της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας, εντός του οποίου η τιμή του μετρούμενου μεγέθους έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να υπάρξει. Η διευρυμένη αβεβαιότητα υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τη συνδυασμένη αβεβαιότητα με ένα συντελεστή κάλυψης (coverage factor), k , ο οποίος στις χημικές μετρήσεις λαμβάνει συνήθως την τιμή 2 και αντιστοιχεί σε επίπεδο εμπιστοσύνης περίπου 95%. http://www.chem.uoa.gr/MPS/Analysis_Quality/uncertainty.pdf

Τα συστατικά της αβεβαιότητας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη μέθοδο εκτίμησης τους. Η αβεβαιότητα τύπου A εκτιμάται από μια σειρά επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, χρησιμοποιώντας στατιστικές μεθόδους ενώ, η αβεβαιότητα τύπου B υπολογίζεται με άλλες τεχνικές εκτός στατιστικής, όπως δεδομένα από πιστοποιητικά διακριβώσεων, δεδομένα προηγούμενων πειραματικών μετρήσεων σε σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα, εμπειρία και οποιαδήποτε άλλη σχετική πληροφορία.. (Accreditation for Microbiological Laboratories, Eurachem Guide)

Όταν γίνεται μέτρηση της συγκέντρωσης μιας ουσίας το αποτέλεσμα αποτελεί μόνο μια εκτίμηση της αληθούς τιμής. Το αποτέλεσμα της μέτρησης αποκλίνει από την πραγματική τιμή εξαιτίας των συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων. Αυτά μπορούν να διακριθούν ως :

- Συστηματικό σφάλμα της μεθόδου (method bias)
- Συστηματικό σφάλμα του εργαστηρίου (laboratory bias).
- Σφάλμα από δείγμα (run error), το οποίο είναι τυχαίο σφάλμα οφειλόμενο μεταξύ άλλων παραγόντων και στον παράγοντα "χρόνο" και συμπεριλαμβάνεται συνήθως στην ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα ή στην ενδιάμεση επαναληψιμότητα
- Σφάλμα επαναληψιμότητας (repeatability error), το οποίο είναι τυχαίο και προέρχεται από τις επαναληπτικές αναλύσεις ενός δείγματος.

Τα τυχαία σφάλματα προσδιορίζονται με πειράματα επαναληψιμότητας και δεν μπορούν να διορθωθούν, μπορούν όμως να μειωθούν αυξάνοντας τον αριθμό των μετρήσεων. Τα συστηματικά σφάλματα είναι δυσκολότερο να ποσοτικοποιηθούν. Στα πειράματα υπολογισμού της προκατάληψης μιας μεθόδου (method bias) συγκρίνεται πάντα η μέτρηση με κάποια πρότυπη τιμή ή την τιμή μιας πρότυπης μεθόδου. Τα βήματα για την ποσοτικοποίηση των συστηματικών σφαλμάτων περιλαμβάνουν την ανάλυση πρότυπων υλικών αναφοράς που να προσομοιάζουν στο δείγμα (matrix certified reference materials, CRMs), τη σύγκριση της μεθόδου με μια πρότυπη μέθοδο και τα πειράματα ανακτήσεων.

<https://dspace.lib.ntua.gr/.../Panagiotou%20V%20-%20Diplomatiki.pdf?...>

Οι πιθανές πηγές της αβεβαιότητας που συναντώνται στις χημικές μετρήσεις προέρχονται συνήθως από τα παρακάτω στάδια της ανάλυσης :

- Δειγματοληψία (ανομοιογένεια, σφάλματα από τη στρατηγική δειγματοληψίας, αλλοίωση του δείγματος κατά τη δειγματοληψία και άλλα).
- Προκατεργασία του δείγματος (ατελής παραλαβή ή προσυγκέντρωση του προσδιοριζόμενου συστατικού, επιμόλυνση, παρεμποδίσεις, αβεβαιότητα στον ογκομετρικό εξοπλισμό και στο ζυγό, ανεπαρκής γνώση της επίδρασης των περιβαλλοντικών συνθηκών).
- Ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς και σύγκριση τους με το δείγμα (αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής, διαφορά του υλικού αναφοράς και του δείγματος).
- Βαθμονόμηση του οργάνου μέτρησης (αβεβαιότητα στις περιεκτικότητες προτύπων ουσιών και υλικών αναφοράς).

- Τελική μέτρηση (παρεμποδίσεις, συστηματικά σφάλματα χειριστή, ανεπάρκεια οργάνου για τη συγκεκριμένη μέτρηση, όπως μειωμένη διακριτική ικανότητα, αδυναμία διόρθωσης υποβάθρου κ.α.)
- Επεξεργασία αποτελεσμάτων και παρουσίαση τους (αβεβαιότητα σε τιμές σταθερών που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς, σημαντικά ψηφία, στρογγυλοποιήσεις).

Η επικύρωση της μεθόδου δίνει στοιχεία για την αβεβαιότητα που προέρχεται από:

- Την ανάλυση του δείγματος σε συνθήκες ενδοεργαστηριακής επαναληψιμότητας ή αναπαραγωγιμότητας,
- Την ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς
- Την παραγωγή της καμπύλης βαθμονόμησης.
- Τα πειράματα ανθεκτικότητας.

Σύμφωνα με τον οδηγό της EURACHEM τα στάδια εκτίμησης της αβεβαιότητας είναι :

- ο Προδιαγραφή του μετρούμενου συστατικού
- ο Ταυτοποίηση των πηγών αβεβαιότητας για κάθε παράμετρο
- ο Ποσοτικοποίηση της τυπικής αβεβαιότητας κάθε πηγής
- ο Υπολογισμός της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας
- ο Υπολογισμός της διευρυμένης τυπικής αβεβαιότητας

Σχετικά με τον υπολογισμό της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας προτείνεται ένας εύχρηστος τρόπος παρουσίασης της διαδικασίας υπολογισμού της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας $u(y)$ της εξαγόμενης εκτίμησης y του μεγέθους Y . Η μεθοδολογία συνίσταται στην κατάρτιση ενός ισοζυγίου αβεβαιοτήτων (uncertainty budget) με την μορφή πίνακα για μία μετρητική διαδικασία. Βασικός σκοπός του ισοζυγίου αβεβαιοτήτων είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων από αυτό για την μέγιστη ευαισθησία της μετρητικής μεθόδου ως προς κάποιες μεταβλητές εισόδου και κατά συνέπεια η βελτίωση της αξιοπιστίας της. Ένα παράδειγμα ισοζυγίου αβεβαιοτήτων σύμφωνα με την παραπάνω οδηγία παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Μέγεθος X_1	Εκτίμηση x_1	Αβεβαιότητα u_1	Κατανομή	Τυπική Αβεβαιότητα $u(x_1)$	Συντ. Ευαισθησίας	Συνεισφορά
X_1	x_1	s_1	Κανονική Τετραγωνική	s_1/\sqrt{n}	C_1	$C_1 \cdot u(x_1)$
X_2	x_2	a_2		$a_2/\sqrt{3}$	C_2	$C_2 \cdot u(x_2)$
X_N	x_N	a_3	Τριγωνική	$a_N/\sqrt{6}$	C_N	$C_N \cdot u(x_N)$
Y	y					$u(y)$

Η ύπαρξη ενός ισοζυγίου αβεβαιοτήτων είναι απαραίτητη για εργαστήρια διακριβώσεων και δοκιμών τα οποία επιδιώκουν διαπίστευση βάσει του προτύπου EN ISO/IEC 17025 με σκοπό την τεκμηρίωση της βέλτιστης μετρητικής τους ικανότητας για κάποιο συγκεκριμένο πεδίο εφαρμογής. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η μορφή αυτή εξυπηρετεί ιδιαίτερα στην περίπτωση που οι υπολογισμοί θα γίνουν από κάποιο υπολογιστικό φύλλο (spreadsheet), όπως για παράδειγμα του EXCEL

Οι στήλες του πίνακα αυτού περιέχουν τα παρακάτω δεδομένα:

1. **Μέγεθος:** οι μεταβλητές των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στο μετρητικό μοντέλο.
2. **Εκτίμηση:** οι αναμενόμενες τιμές των παραμέτρων του μοντέλου όπως προέκυψαν από την μετρητική διεργασία
3. **Αβεβαιότητα:** οι αντίστοιχες αβεβαιότητες των εκτιμήσεων, οι οποίες μπορεί να είναι είτε Τύπου A είτε Τύπου B.
4. **Κατανομή:** οι αντίστοιχες κατανομές πιθανοτήτων που περιγράφουν καλύτερα την αντίστοιχη παράμετρο του μοντέλου.
5. **Τυπική Αβεβαιότητα:** οι αντίστοιχες τυπικές αβεβαιότητες που έχουν υπολογιστεί από τις δύο προηγούμενες στήλες του πίνακα.
6. **Συντελεστής Ευαισθησίας:** οι παράγωγοι της μαθηματικής συνάρτησης του μετρητικού μοντέλου ως προς τις μεταβλητές του, υπολογισμένες για τις τιμές των εκτιμήσεων των μεταβλητών αυτών.
7. **Συνεισφορά:** το γινόμενο των συντελεστών ευαισθησίας με τις αντίστοιχες τυπικές αβεβαιότητες.

(<https://dspace.lib.ntua.gr/dspace2/bitstream/handle/123456789/39360/Panagiotou%20V%20-%20Diplomatiki.pdf?sequence=1>)

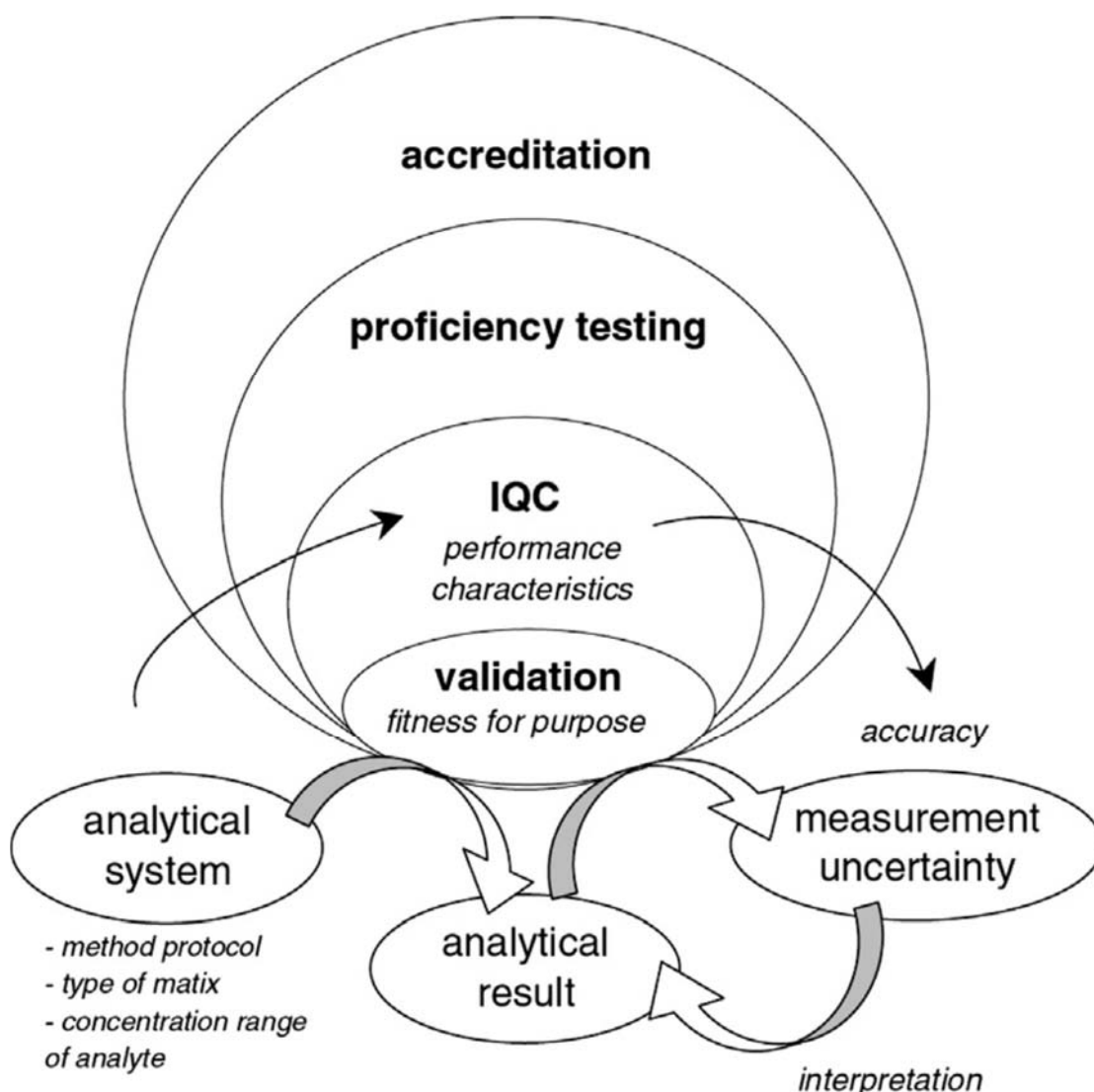
Σχετικά με τον υπολογισμό της διευρυμένης τυπικής αβεβαιότητας είναι γνωστό ότι σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζεται η ανάγκη της σύγκρισης του αποτελέσματος μιας μέτρησης με οριακές τιμές που καθορίζονται είτε από προδιαγραφές είτε από κανονιστικές απαιτήσεις και εν συνεχεία της απόφασης συμμόρφωσης ή μη με αυτές. Στην περίπτωση αυτή η εκτίμηση της αξιοπιστίας του μετρητικού αποτελέσματος εξαρτάται από το κατά πόσο αυτό βρίσκεται εντός των ορίων που έχουν τεθεί. Παρόλο που η στήριξη γίνεται στη χρήση της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας ως μία γενική παράμετρο χαρακτηρισμού της ποιότητας της μέτρησης, στην περίπτωση της τεκμηρίωσης της συμμόρφωσης η παράμετρος αυτή δεν είναι η πιο κατάλληλη δεδομένου ότι επιπλέον είναι απαραίτητος ο καθορισμός ενός εύρους στο οποίο θα εμπεριέχεται ένα μεγάλο ποσοστό (π.χ. 95%) των εξαγόμενων τιμών y , συμβατών με τις συνθήκες μέτρησης του μετρούμενου μεγέθους Y . Το εύρος αυτό είναι απαραίτητο ιδιαίτερα στην περίπτωση λήψης αποφάσεων που αφορούν την ασφάλεια, την υγεία και τις εμπορικές συναλλαγές. Για τους παραπάνω λόγους καθιερώθηκε η χρήση της αποκαλούμενης διευρυμένης αβεβαιότητας, U , η οποία δίνεται από το γινόμενο της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας $u(y)$ με ένα συντελεστή κάλυψης k , $U=k \cdot u(y)$, έτσι ώστε να ορίζεται ένα διάστημα πιθανοτήτων $[y-U, y+U]$ εκατέρωθεν της εξαγόμενης εκτίμησης y στο οποίο εμπεριέχεται το απαιτούμενο μεγάλο ποσοστό τιμών του μετρούμενου μεγέθους

http://www.citac.cc/QUAM2012_P1.pdf

4.1.3 Ποιοτικός έλεγχος είναι το σύνολο των διαδικασιών που εξασφαλίζουν την καλή απόδοση της μεθόδου

Η ποιότητα των αποτελεσμάτων των αναλύσεων ήταν πάντα στο επίκεντρο και μια από τις έννοιες ζωτικής σημασίας για τους αναλυτικούς χημικούς. Σήμερα, η εμπειρογνωμοσύνη σε σχέση με τις έννοιες αυτές έχουν εξελιχθεί σε μεγάλο βαθμό, δείχνοντας ότι πολλά σχετίζονται. Η εξέλιξη αυτή σημειώνεται στο σχήμα. 1, σύμφωνα με το οποίο ένα διεθνές πρότυπο, συνήθως ISO/IEC17025, έχει ήδη αποδειχθεί ότι καλύπτει μια σειρά από έννοιες που είναι ζωτικής σημασίας για τη διασφάλιση ποιότητας, πολλές από τις οποίες είναι στενά συνδεδεμένες. Αυτό το πρότυπο προτείνει επίσης ένα σύστημα ποιότητας για τη διασφάλιση ποιότητας στα αναλυτικά εργαστήρια, διότι ο Ποιοτικός Έλεγχος (QC) είναι ένα ζωτικό μέρος της διασφάλισης

της ποιότητας(QA), και αυτό αποδεικνύει ότι η ποσοτική αναλυτική μέθοδος είναι ικανή να δώσει αξιόπιστες μετρήσεις, έτσι ώστε το πρότυπο ISO/IEC17025 να αναφέρει επίσης τις ειδικές απαιτήσεις για τις διαδικασίες ποιοτικού ελέγχου .



Εικόνα 1. Διαφορετικά επίπεδα μετρήσεων Διασφάλισης Ποιότητας (QA) στην αναλυτική χημεία και στα εργαστήρια τροφίμων

(BertoniOlivares, etal, 2012)

Για την επίτευξη Διασφάλισης Ποιότητας ξεκινάμε με την επικύρωση, αποδεικνύοντας ότι η μέθοδος που εκτελείται παρέχει αποδεικτικά στοιχεία, ότι είναι κατάλληλη για τον σκοπό για τον οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί και να δείχνει τα δυνατά και τα αδύνατα σημεία της μεθοδολογίας που χρησιμοποιήθηκε. Μετά την επικύρωση, το δεύτερο βήμα οδηγεί στην μέτρηση της αβεβαιότητας, που χαρακτηρίζει τη διασπορά των τιμών ποσότητας που αποδίδονται σε μετρούμενο μέγεθος με ένα συγκεκριμένο επίπεδο εμπιστοσύνης. Στο τρίτο και τελευταίο βήμα, ο Έλεγχος

Ποιότητας αποδεικνύει ότι η μέθοδος μπορεί ακόμα να παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα με άλλα λόγια, είναι μια συνεχής επικύρωσης της μεθόδου και ο ποιοτικός έλεγχος παράγει νέα δεδομένα συνήθως για να προσαρμοστούν οι μετρήσεις αβεβαιότητας.(BertoniOlivares, etal, 2012)

Βαθμονόμηση ενός οργάνου με απλά λόγια η ρύθμιση της κλίμακάς του έτσι ώστε αυτό να έχει σωστή ένδειξη. Κάποιες φορές ένα όργανο απαιτείται να επαναβαθμονομηθεί ως αποτέλεσμα της διακρίβωσης που του έγινε, εφόσον διαπιστωθεί σημαντική απόκλιση των μετρήσεών του. Σε κάθε περίπτωση ένα όργανο πρέπει να διακριβώνεται εκ νέου μετά τη βαθμονόμησή του. (<http://qualityinlab.blogspot.gr/2011/01/blog-post.html>)

4.1.4 Οδηγία της EURACHEM για ISO/IEC 17025:2005

Το Eurachem ιδρύθηκε το 1989 και εστιάζεται στην αναλυτική χημεία και σε σχετικά ποιοτικά ζητήματα στην Ευρώπη. Το Eurachem, είναι ένα δίκτυο οργανώσεων στην Ευρώπη, που έχει ως στόχο την καθιέρωση ενός συστήματος για τη διεθνή ιχνηλασιμότητα των χημικών μετρήσεων και την προώθηση των πρακτικών καλής ποιότητας. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο, το Eurachem σε συνεργασία με την EA (European Accreditation), εκδώσαν τον Ιούλιο του 2002, την οδηγία "EURACHEM / EAGuide 04/10 – Accreditation for Microbiological Laboratories", που αφορά την διαπίστευση σύμφωνα με το πρότυπο ISO /IEC 17025 για τα μικροβιολογικά εργαστήρια. Η οδηγία δημιουργήθηκε με σκοπό την καθοδήγηση των μικροβιολογικών εργαστηρίων στη συμμόρφωση για την διαπίστευση σύμφωνα με το πρότυπο ISO /IEC 17025. Με την οδηγία αυτή δίδεται μια ερμηνεία σε διάφορες παραγράφους του προτύπου, τόσο για τα μικροβιολογικά εργαστήρια όσο και τους αξιολογητές που αξιολογούν τέτοιου είδους εργαστήρια. <http://www.eurachem.org/>

Η εφαρμογή του ISO/IEC 17025:2005 δεν απαιτεί να χρησιμοποιούνται αποκλειστικά πρότυπες μέθοδοι αλλά μπορούν να χρησιμοποιούνται και μη πρότυπες ή / και μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί από το εργαστήριο αρκεί να είναι επικυρωμένες. Το εργαστήριο έχει τη δυνατότητα να επιλέξει τους τομείς δραστηριότητας, τα προϊόντα / υλικά, τον τύπο των δοκιμών ή των διακριβώσεων και τις μετρούμενες ιδιότητες που θα περιλαμβάνονται στο σύστημα.

Βασικές προϋποθέσεις για την αποτελεσματική εφαρμογή του ISO/IEC 17025:2005 είναι η συμμετοχή σε διεργαστηριακά σχήματα, η διακρίβωση του μετρητικού εξοπλισμού και η εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων.

Η συνεργασία με εξειδικευμένο σύμβουλο είναι απαραίτητη προκειμένου να αναπτυχθεί ένα λειτουργικό και αποτελεσματικό σύστημα προσαρμοσμένο στις ανάγκες του εργαστηρίου το οποίο θα καλύπτει τις απαιτήσεις του προτύπου.

Το ISO/IEC 17025:2005 μπορεί να συνδυασθεί και με άλλα πρότυπα που πιθανόν να εφαρμόζει ή να επιδιώκει να εφαρμόσει το εργαστήριο έτσι ώστε να καθιερωθεί ένα κοινό σύστημα διαχείρισης.

4.2 ISO 15189

Τα κλινικά εργαστήρια είναι ο συνεργάτης **κλειδί** για την ασφάλεια του ασθενή, αφού το 70% των αποτελεσμάτων ενός ιατρικού εργαστηρίου επηρεάζουν την ιατρική διάγνωση.

Η ποιότητα σε ένα εργαστήριο είναι κύριος παράγοντας ο οποίος άμεσα επηρεάζει την ποιότητα της υγείας. Το κλινικό εργαστήριο στο σύνολο της έχει να παρέχει την καλύτερη φροντίδα στον ασθενή και να προωθεί όσο είναι δυνατόν την τελειότητα. (Guzeletal 2009).

Το πιο κρίσιμο σημείο για την ISO 15189 πιστοποίηση είναι ότι, απαιτεί σκληρή δουλειά και αφοσίωση σε όλα τα επίπεδα, από την ανώτατη διοίκηση μέχρι το τελευταίο πρόσωπο στο εργαστήριο. Υπάρχουν ευθύνες που πρέπει να ολοκληρωθούν από το κάθε μέλος του εργαστηρίου και όλα πρέπει να γίνουν σε αρμονία. Υπάρχει ο Κανόνας των (4P, 4 PRules: Plan, Prepare, Practice and Performance Evaluation) δηλαδή, Σχεδιασμός, Προετοιμασία, Πρακτική και Αξιολόγηση Απόδοσης. Ακολουθώντας το κανόνα των 4P, έχουμε επιτυχή εφαρμογή του ISO 15189. (Gulderen 2009)

Το ISO 15189:2007 μπορεί να εφαρμοσθεί από όλα τα εργαστήρια κλινικών δοκιμών (ιδιωτικού ή δημοσίου χαρακτήρα) που εξετάζουν ανθρώπινα δείγματα ανεξάρτητα από το μέγεθος, τον αριθμό των εργαζομένων και το είδος των δοκιμών που εκτελούν.

Σκοπός του είναι να προδιαγράψει ειδικές απαιτήσεις για την ποιότητα και την τεχνική ικανότητα των κλινικών εργαστηρίων.

Ιατρικά εργαστήρια διαπιστευμένα με το πρότυπο ISO15189:2007 (ένα συγκεκριμένο τομέα με τεχνική επάρκεια και πρότυπο σύστημα διαχείρισης) αναγνωρίζονται όταν πληρούν τις αρχές του συστήματος διαχείρισης του ISO9001:2008. (http://www.european-accreditation.org/document/iso-ilac-and-iaf--streamline_QM-requirements-for-medical-laboratories)

Οι βασικές απαιτήσεις όπως αυτές προσδιορίστηκαν από το ΕΣΥΔ (Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης), στα κριτήρια διαπίστευσης εργαστηρίων είναι τα εξής:

- Καθορισμένη νομική υπόσταση
- Αμεροληψία, Ακεραιότητα, Ανεξαρτησία
- Τεχνική Επάρκεια
- Προκαθορισμένες σχέσεις και συνεργασία με άλλους φορείς
 1. Συνεργασία με τους ασθενείς και τους ιατρούς
 2. Συνεργασία με φορείς που χορηγούν τη διαπίστευση
 3. Συνεργασία με άλλα εργαστήρια, προμηθευτές, κτλ.
- Καθήκοντα μετά τη διαπίστευση.

(http://www.esyd.gr/pweb/s/20/files/kanonismoikritiriaOdigies/KO_KLINERG.pdf)

Η μέτρηση της Αβεβαιότητας επικαλύπτεται και με άλλες μεθόδους όπως αυτές της επικύρωσης, της βαθμονόμησης (calibration) και ποιοτικού ελέγχου και διασφάλισης ποιότητας (Gulderen 2009).

Συμπεράσματα για την μέτρηση της Αβεβαιότητας μπορούν να συνοψιστούν ακολούθως:

- Μελέτη της μέτρησης της Αβεβαιότητας σε κλινικά εργαστήρια είναι σημαντικό, όχι μόνο για τα εργαστήρια, αλλά και για τους κλινικούς ιατρούς, αφού τους βοηθά να χρησιμοποιήσουν τα αποτελέσματα των εξετάσεων πιο αποτελεσματικά.
- Η αναφορά της μέτρησης της Αβεβαιότητας θα συμβάλει στη μείωση παρερμηνεία των αποτελεσμάτων από τους κλινικούς ιατρούς.
- Μέθοδοι υπολογισμού της μέτρησης της Αβεβαιότητας (MUMeasurementUncertainty) θα ποικίλουν αναλόγως τον τύπο της δοκιμής και αυτό αποφασιστεί από το ίδιο το εργαστήριο.

- ο Οι ρυθμιστικές αρχές πρέπει να υποδηλώνουν στα εργαστήρια ότι, όπου είναι αυτό διαθέσιμο, τα εργαστηριακά αποτελέσματα πρέπει να περιλαμβάνουν τις τιμές μέτρησης της Αβεβαιότητας.

Διασφάλιση ποιότητας σημαίνει τεκμηρίωση ενεργειών και αυτό γίνεται με κάποιους βασικούς κανόνες και αυτοί είναι οι εξής:

1. **Γράφουμε ότι κάνουμε**, ακολουθώντας οδηγίες και διαδικασίες
2. **Κάνουμε ότι γράφουμε**, με χρήση εγγράφων, χωρίς αυτοσχεδιασμούς
3. **Γράφουμε ότι έγινε**, με τήρηση αρχείων, αποδείξεις
4. **Επαληθεύουμε ότι έγινε**, με ελέγχους και διορθωτικές ενέργειες.

ΤΟ ISO 15189 ακολουθεί το 17025 με προσθήκη ειδικών απαιτήσεων για τα κλινικά εργαστήρια

Οι Διαφορές-Προσθήκες οι οποίες υπάρχουν είναι οι εξής:

- Απαιτήσεις για την παρακολούθηση των αναλυτών.
- Αξιολόγηση και συνεργασία των εργαστηρίων αναφοράς.
- Περιλαμβάνει οδηγίες για την ασφάλεια(προσωπικό, διάθεση αποβλήτων κλπ).
- Συμβουλευτικές πληροφορίες π.χ. Για την επιλογή των αναλύσεων.
- Παράρτημα για την διαχείριση των αποτελεσμάτων.
- Παράρτημα για θέματα ηθικής
 1. Πληροφόρηση του ασθενή
 2. Τρόπος συλλογής πληροφοριών και δειγμάτων.
 3. Χρήση δειγμάτων για άλλους σκοπούς εκτός από την παροχή ιατρικής υπηρεσίας στον ασθενή.

Απαιτήσεις επαλήθευσης και ελέγχου ποιότητας μεθόδων κλινικών δοκιμών

Για την απόδειξη της ορθής αξιόπιστης εφαρμογής των δοκιμών απαιτούνται κάποιες διαδικασίες. Αυτές είναι οι εξής:

1. **Η επαλήθευση.** Όλες οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι πρέπει να επαληθεύονται στα υπάρχοντα μηχανήματα, στο χώρο του εργαστηρίου. Η επαλήθευση

πραγματοποιείται με χρήση δειγμάτων εμπορικών ορών ελέγχου σε δύο τουλάχιστον επίπεδα συγκέντρωσης , εντός και πάνω από τα όρια αναφοράς(normal-abnormal) και εντός και κάτω από τα όρια αναφοράς(normal-subnormal), ανάλογα με τα κρίσιμα για τη λήψη ιατρικών αποφάσεων όρια της μετρούμενη παραμέτρου. Σε ειδικές περιπτώσεις απαιτείται η επαλήθευση να πραγματοποιηθεί σε τρία επίπεδα, φυσιολογικό-άνω φυσιολογικό-κάτω φυσιολογικό (normal-abnormal-subnormal). Η επαλήθευση των εφαρμοζόμενων μεθόδων για κάθε υπό διαπίστευση παράμετρο συνιστάται στην αξιολόγηση των παρακάτω αναλυτικών χαρακτηριστικών:

- Επαναληψιμότητα εντός της ίδιας ημέρας .(Τουλάχιστον δέκα μετρήσεις του δείγματος κατά τη διάρκεια της ημέρας).
- Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα. (Τουλάχιστον δέκα μετρήσεις του ίδιου δείγματος σε διαφορετικές ημέρες και με χρήση τουλάχιστον τριών διαφορετικών παρτίδων αντιδραστηρίων του αναλυτή).
- Ακρίβεια (accuracy).Υπολογίζεται εντός του εργαστηρίου με πειράματα ανάκτησης. Παρακολουθείται με τη συμμετοχή σε διεργαστηριακά προγράμματα και σχήματα δοκιμών ικανότητας.Η ακρίβεια μας δείχνει το βαθμό της απόκλισης του αποτελέσματος ενός προσδιορισμού από τη πραγματική ή αληθή τιμή (true ή correct) της ουσίας που υπάρχει στο δείγμα ή με άλλα λόγια τον βαθμό ταύτισης της προσδιοριζόμενης και της πραγματικής τιμής. Όσο πιο μικρή η απόκλιση τόσο πιο μεγάλη η ακρίβεια. Στα κλινικά εργαστήρια χρησιμοποιούνται συνήθως επικυρωμένες μέθοδοι από τις κατασκευάστριες εταιρείες. Το σφάλμα της μέτρησης μπορεί να είναι τυχαίο ($\chi_i - \bar{x}$) ή συστηματικό ($\bar{x} - \mu$). Ελλείψει συστηματικού σφάλματος η ακρίβεια εκφράζεται μόνο από το τυχαίο σφάλμα, δηλαδή το συντελεστή διακύμανσης CV (πιστότητα). Παρουσία συστηματικού σφάλματος, δηλαδή $(\bar{x} - \mu) \gg SD$, το σφάλμα αποδίδει το μέτρο της ορθότητας (trueness) της μεθόδου. Έτσι, το $(\bar{x} - \mu)$ εκφράζει την ορθότητα της μεθόδου και το $(\chi_i - \mu)$ την ακρίβεια.

Δηλαδή:

$$\text{Σφάλμα μέτρησης} = \text{Συστηματικό σφάλμα} + \text{τυχαίο σφάλμα}$$

$$(\chi_i - \mu) = (\bar{x} - \mu) + (\chi_i - \bar{x})$$

$$\text{Ακρίβεια} = \text{Ορθότητα} + \text{Πιστότητα}$$

<https://elqa.teilar.gr/2013-04-25-10-17-16/akribeia>

- Υπολογισμός Ορίου Ανίχνευσης (LOD) και του Ορίου Ποσοτικοποίησης (LOQ) όταν είναι κρίσιμα για την εξαγωγή συμπερασμάτων από την εξεταζόμενη παράμετρο.
- Καθορισμός των τιμών αναφοράς .

Εκτίμηση της Αβεβαιότητας της μεθόδου. Οι συνιστώσες της αβεβαιότητας εκτιμώνται ως:

- Τύπου Α. Από την τυπική απόκλιση δέκα τουλάχιστον μετρήσεων υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής παραγωγιμότητας σε όλα τα επίπεδα συγκέντρωσης που εξετάστηκαν κατά την επαλήθευση και από την τυπική απόκλιση (6 μετρήσεων) κάθε παραμέτρου από τα πειράματα ανάκτησης.
- Τύπου Β. Συνήθως εκτιμώνται οι πηγές αβεβαιότητας από τους χρησιμοποιούμενους βαθμονομητές του αυτόματου αναλυτή. Εφόσον πραγματοποιείται ανασύσταση του βαθμονομητή μπορεί να εκτιμηθεί και η συνεισφορά από την αβεβαιότητα χρησιμοποιούμενου ογκομετρικού εξοπλισμού.
- Η συνδυασμένη αβεβαιότητα υπολογίζεται από το νόμο διάδοσης των αβεβαιοτήτων . Για την εκτίμηση της καταλληλότητας εφαρμογής της μεθόδου από το εργαστήριο , η διευρυμένη αβεβαιότητα συγκρίνεται με τις τιμές που δίνονται από τον κατασκευαστή της συσκευής ή /και από τις τιμές που δίνονται από τη βιβλιογραφία.
- Οι μικροβιολογικές δοκιμές, ανήκουν στην κατηγορία εκείνων των δοκιμών , που δεν μπορούν να συμπεριλάβουν αυστηρούς μετρολογικούς στατιστικούς υπολογισμούς της αβεβαιότητας όπως παραπάνω. Η εκτίμηση της αβεβαιότητας θα βασιστεί σε στοιχεία επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας και κυρίως σε στοιχεία συστηματικών σφαλμάτων (Bias), όπως αυτά προσδιορίζονται από τα αποτελέσματα συγκριτικών σχημάτων δοκιμών ικανότητας.

Έλεγχος ποιότητας.

- Εσωτερικός έλεγχος ποιότητας εκτελείται καθημερινά για όλες τις εξετάσεις για τις οποίες εκτελούνται δοκιμές. Στις εξετάσεις ρουτίνας σε δύο επίπεδα

(normal-abnormal) , ενώ στις ανοσοχημικές / ανοσολογικές και σε τρίτο επίπεδο (normal-abnormal-subnormal).

Για τις μικροβιολογικές δοκιμές ο εσωτερικός έλεγχος θα πρέπει να περιλαμβάνει ειδικά υλικά αναφοράς. Το διάστημα αυτών των δοκιμών θα πρέπει να προσδιορίζεται από το είδος των εξετάσεων, τη συχνότητα εκτέλεσης τους και το καθημερινό πρόγραμμα του Εργαστηρίου .

- ο Εξωτερικός έλεγχος Ποιότητας Κλινικών Δοκιμών.

http://www.esyd.gr/pweb/s/20/files/kanonismoi/kritiriaOdigies/KO_KLINERG.pdf

GLP (Good Laboratory Practice). Ορθή Εργαστηριακή Πρακτική

Η ορθή εργαστηριακή πρακτική είναι ένα σύστημα ποιότητας που αφορά την οργανωτική διαδικασία και τις συνθήκες υπό τις οποίες οι εργαστηριακές μη κλινικές μελέτες για την ασφάλεια της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος, σχεδιάζονται, διεξάγονται, ελέγχονται, καταγράφονται, αρχειοθετούνται και παρουσιάζονται στην συντασσόμενη τελική έκθεση.

<http://www.epa.gov/compliance/monitoring/programs/fifra/glp.html>

4.3.1 Αρχές ορθής εργαστηριακής πρακτικής

Η ορθή εργαστηριακή πρακτική στηρίζεται σε κάποιες αρχές. Αυτές είναι οι εξής:

1. Οργάνωση και προσωπικό της πειραματικής μονάδας.

- ο Αρμοδιότητες της διοίκησης της πειραματικής μονάδας

Η διοίκηση της πειραματικής μονάδας οφείλει να διασφαλίζει ότι η πειραματική μονάδα τηρεί τις αρχές GLP (ΟΕΠ).

2. Η διοίκηση της πειραματικής μονάδας θα πρέπει τουλάχιστον:

- ο να διασφαλίζει την ύπαρξη δηλώσεως στην οποία αναφέρεται η ταυτότητα των ατόμων που έχουν τις διοικητικές ευθύνες εντός της πειραματικής μονάδας όπως ορίζεται από τις παρούσες αρχές ορθής εργαστηριακής πρακτικής.

- ο Να διασφαλίζει ότι η πειραματική μονάδα διαθέτει επαρκές ειδικευμένο

προσωπικό, κατάλληλες εγκαταστάσεις, εξοπλισμό και υλικά για την έγκαιρη και σωστή διεξαγωγή της μελέτης.

- Να διατηρεί ατομικό φάκελο με τα προσόντα, την επιμόρφωση, την εμπειρία και την περιγραφή των καθηκόντων καθενός από τα μέλη του επιστημονικού και τεχνικού προσωπικού.
 - Να εξασφαλίζει ότι το προσωπικό έχει κατανοήσει πλήρως την εργασία την οποία καλείται να επιτελέσει και, εφόσον απαιτείται, να φροντίζει για τη σχετική επιμόρφωση του προσωπικού.
 - Να εξασφαλίζει ότι, κατάλληλες και τεχνικά έγκυρες τυποποιημένες διαδικασίες λειτουργίες έχουν καθιερωθεί και ακολουθούνται.
 - Να εξασφαλίζει ότι διατίθεται πρόγραμμα διασφάλισης ποιότητας και κατάλληλο προσωπικό για την εφαρμογή του καθώς και ότι οι σχετικές με τη διασφάλιση της ποιότητας αρμοδιότητες ασκούνται σύμφωνα με τις παρούσες αρχές της ορθής εργαστηριακής πρακτικής.
 - Να ορίζει, πριν από την έναρξη κάθε μελέτης, ένα άτομο ως διευθυντή μελέτης το οποίο να διαθέτει κατάλληλα προσόντα, επιμόρφωση και εμπειρία. Τυχόν αντικατάσταση του διευθυντή μελέτης πρέπει να πραγματοποιείται σύμφωνα με καθιερωμένες διαδικασίες και να τεκμηριώνεται με σχετικά έγγραφα.
- Να εξασφαλίζει ότι, στην περίπτωση μελέτης που διεξάγεται σεπερισσότερους του ενός τόπους, εάν απαιτείται ορίζεται κύριοςερευνητής ο οποίος διαθέτει κατάλληλα προσόντα, επιμόρφωση και εμπειρία για την επίβλεψη της ή των φάσεων της μελέτης που του έχουνανατεθεί. Τυχόν αντικατάσταση του κυρίου ερευνητή πρέπει να πραγματοποιείται σύμφωνα με καθιερωμένες διαδικασίες και να τεκμηριώνεται με σχετικά έγγραφα.
 - Να εξασφαλίζει την τεκμηριωμένη έγκριση του σχεδίου μελέτης εκ μέρους του διευθυντή μελέτης.
 - Να εξασφαλίζει ότι ο διευθυντής μελέτης έχει θέσει στη διάθεση του επιφορτισμένου με τη διασφάλιση ποιότητας προσωπικού, το εγκριθέν σχέδιο μελέτης.
 - i. Να εξασφαλίζει την τήρηση ιστορικού αρχείου όλων των τυποποιημένων διαδικασιών λειτουργίας.
 - ii. Να εξασφαλίζει το διορισμό υπευθύνου για τη διαχείριση του ή των αρχείων
 - iii. Να εξασφαλίζει την τήρηση του βασικού χρονοδιαγράμματος.

- iv. Να εξασφαλίζει ότι οι προμήθειες που προορίζονται για την πειραματική μονάδα πληρούν τις αναγκαίες απαιτήσεις σχετικά με τη χρήση τους στην μελέτη.
- v. Να εξασφαλίζει ότι, στην περίπτωση διεξαγωγής της μελέτης σε περισσότερους από έναν τόπους δοκιμών, υφίσταται σαφής τρόπος επικοινωνίας μεταξύ του διευθυντή μελέτης, του ή των κυρίων ερευνητών, του προσωπικού του ή των προγραμμάτων διασφάλισης ποιότητας και απασχολούμενου στη μελέτη προσωπικού.
- vi. Να εξασφαλίζει τον κατάλληλο χαρακτηρισμό των ελεγχόμενων στοιχείων και των στοιχείων αναφοράς.
- vii. Να καθιερώνει διαδικασίες που να εξασφαλίζουν ότι τα συστήματα πληροφορικής είναι κατάλληλα για τον σκοπό για τον οποίο προορίζονται, ότι είναι έγκυρα και ότι λειτουργούν και συντηρούνται σύμφωνα με τις παρούσες αρχές ορθής εργαστηριακής πρακτικής.

<http://www.who.int/tdr/publications/documents/glp-handbook.pdf>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

5.1 Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα ανήκουν στα συνθετικά χημικά και χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στη γεωργία με σκοπό τους την προστασία των καλλιεργειών από ασθένειες και την καταπολέμηση των ζιζανίων, παρασίτων, τρωκτικών και άλλων οργανισμών.

Υπάρχουν διάφορα είδη φυτοπροστατευτικών προϊόντων και η κατηγοριοποίηση τους γίνεται με βάση το παράσιτο που καταπολεμούν αλλά και με βάση τη χημική σύνθεση.

Κατά το είδος του οργανισμού που καταπολεμούν μπορούν να ταξινομηθούν σε:

- ✓ Ζιζανιοκτόνα
- ✓ Εντομοκτόνα
- ✓ Μυκητοκτόνα
- ✓ Βακτηριδιοκτόνα
- ✓ Τρωκτικοκτόνα
- ✓ Νηματωδοκτόνα
- ✓ Ακαρεοκτόνα.

Από τις παραπάνω κατηγορίες οι τρεις πρώτες, δηλαδή τα ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα θα λέγαμε ότι είναι τα πιο σημαντικά από πλευράς κατανάλωσης φυτοφάρμακα, αφού αποτελούν περίπου το 95% της παγκόσμιας κατανάλωσης και γι' αυτό το λόγο θα τα δούμε πιο αναλυτικά.

Πίνακας 1 : Καταναλωθείσες ποσότητες φυτοπροστατευτικών προϊόντων (σε τόνους δραστικών ουσιών) για το έτος **2003** σε κάθε κράτος μέλος της ΕΕ.

Χώρα	Ζιζανιο-κτόνα	Εντομο-κτόνα	Μυκητο-κτόνα	Φυτορυθμιστικές ουσίες	Σύνολο	Ποσοστό %
Βέλγιο (BE)+ Λουξεμβούργο (LU)	1534	462	1542	102	3640	1,7
Τσεχία (CZ)	1906	118	677	252	2953	1,3
Δανία (DK)	1809	65	635	40	2549	1,2
Γερμανία (DE)	12529	493	8106	2112	23240	10,6
Εσθονία (EE)	149	4	21	30	203	0,1
Ελλάδα (EL)	1292	883	3692	131	5997	2,7
Ισπανία (ES)	8877	6180	16664	94	31815	14,5
Γαλλία (FR)	21681	3872	33983	2217	61753	28,1
Ιρλανδία (IE)	653	6	537	43	1239	0,6
Ιταλία (IT)	5298	7072	18435	24	30828	14,0
Κύπρος (CY)	8	42	26	-	76	0,0
Λετονία (LV)	184	4	34	30	251	0,1
Λιθουανία (LT)	417	9	75	60	562	0,3
Ουγγαρία (HU)	3254	298	1450	36	5038	2,3
Μάλτα (MT)	4	0	-	-	4	0,0
Ολλανδία (NL)	2398	180	2396	56	5030	2,3
Αυστρία (AT)	704	56	737	3	1499	0,7
Πολωνία (PL)	6797	321	2587	429	10134	4,6
Πορτογαλία (PT)	1720	359	11242	0	13321	6,1
Σλοβενία (SI)	145	24	229	0	398	0,2
Σλοβακία (SK)	1020	64	326	0	1409	0,6
Φινλανδία (FI)	786	19	182	30	1017	0,5
Σουηδία (SE)	1610	48	219	17	1894	0,9
Μ.Βρετανία(UK)	9161	827	3781	1151	14920	6,8
Ε.Ε (EU-25)	83934	21404	107574	6859	219771	100.00

	(38.18%)	(9.74%)	(48.95%)	(3.12%)	(100%)	
--	----------	---------	----------	---------	--------	--

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μόλις πέντε χώρες καταναλώνουν περίπου τα ¾ των φυτοφαρμάκων, η Γαλλία, η Ισπανία, η Ιταλία, η Γερμανία και η Μεγάλη Βρετανία.

Η έκθεση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων γίνεται με διάφορους τρόπους:

- ✓ μέσω της διατροφής, από κατανάλωση τροφής και νερού με υπολείμματα φυτοπροστατευτικών .
- ✓ μέσω επαγγελματικής έκθεσης, από άτομα που ασχολούνται με τη γεωργία και χρησιμοποιούν τα προϊόντα αυτά
- ✓ μέσω της οικιακής χρήσης των προϊόντων

και ο τρόπος εισαγωγής τους στον οργανισμό μπορεί να γίνει μέσω αναπνευστικής, στοματικής και δερματικής οδού.

5.2 Έκθεση μέσω της διατροφής

Η έκθεση στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι ένα κομμάτι πολύ σημαντικό αφού η κατανάλωση υπολειμμάτων μέσω της τροφής ή του νερού φυτοφαρμάκων μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα όπως αναφέραμε και παραπάνω στην υγεία των καταναλωτών.

MRL (Maximum Residue Limits) : Σύμφωνα με το Codex Alimentarius το MRL αφορά τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση καταλοίπων φυτοπροστατευτικών που επιτρέπεται στα τρόφιμα φυτικής και ζωικής προέλευσης και εκφράζεται σε mg μιας ουσίας ανά kg βάρους σώματος φυτικού προϊόντος ή ppm (part per million) και αναφέρεται πάντα σε συγκεκριμένο ζευγάρι ουσίας και φυτικού προϊόντος. Το MRL ορίζεται με στόχο τη διευκόλυνση του εμπορίου μεταξύ των Κρατών Μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (E.E.), καθώς και μεταξύ E.E. και Τρίτων Χωρών. Το MRL δεν αποτελεί τοξικολογική παράμετρο της υπό έλεγχο ουσίας. Αντιθέτως, η ύπαρξη του εξασφαλίζει την υγεία των καταναλωτών από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. <http://www.codexalimentarius.org/>

ADI (Acceptable Daily Intake) : Είναι η μέγιστη αποδεκτή ημερήσια δόση και εκφράζεται σε mg της ουσίας ανά Kg ανθρώπινου βάρους. Η ADI μιας ουσίας υπολογίζεται με βάση τη ποσότητα της ουσίας που υπάρχει στο τρόφιμο ή στο πόσιμο

νερό, η οποία μπορεί να λαμβάνεται καθημερινά καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του ανθρώπου χωρίς να επιφέρει κίνδυνο στην ανθρώπινη υγεία.

Το όριο υπολείμματος που προκύπτει από τα πειράματα αγρού, σε συνδυασμό με την ημερήσια διατροφική κατανάλωση του συγκεκριμένου προϊόντος φυτικής προέλευσης, σε ευρωπαϊκό ή εθνικό επίπεδο, ανάλογα με τη διαθεσιμότητα των στοιχείων για ενήλικες, νήπια και παιδιά (γρ. φυτικού προϊόντος ανά ημέρα) και με τη βοήθεια συγκεκριμένων μαθηματικών διατροφικών μοντέλων, χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του βαθμού έκθεσης των καταναλωτών.

Εφόσον τα αποτελέσματα από τη χρήση των μαθηματικών διατροφικών μοντέλων είναι μικρότερα αριθμητικά από το όριο της Ημερήσιας Αποδεκτής Λήψης τροφής και της Οξείας Δόσης Αναφοράς (εφ' όσον έχει καθοριστεί), τότε αυτά ορίζονται ως MRLs.

www.fao.org/docrep/012/.../i1216e07.pdf

NOEL (No Observed Effect Level) : Η δόση στην οποία δεν παρατηρείται καμιά ανεπιθύμητη ενέργεια στον υπό εξέταση οργανισμό. Συνήθως εκφράζεται σε mg της ουσίας ανά Kg βάρους σώματος ανά ημέρα.

http://www.safeuse.gr/~esyf/docs/The_final_upoleimmata.pdf

Για να εκτιμήσουμε την έκθεση μέσω διατροφής τρεις τύποι δεδομένων απαιτούνται :

1. Τα πιθανά επίπεδα υπολειμμάτων στα τρόφιμα
2. Τη συχνότητα εμφάνισης της ουσίας στο τρόφιμο
3. Τη ποσότητα του τροφίμου που καταναλώνεται από τον πληθυσμό.

5.3 Τι είναι υπόλειμμα;

Είναι μια ή περισσότερες ουσίες, παρούσες είτε εντός είτε επί των φυτών, των προϊόντων φυτικής προέλευσης, των βρώσιμων προϊόντων ζωικής προέλευσης ή αλλού στο περιβάλλον, οι οποίες προκύπτουν από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων, περιλαμβανομένων των μεταβολιτών τους και των προϊόντων που προέρχονται από την αποικοδόμηση ή την αντίδρασή τους.

Σύμφωνα με το Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας η εκτίμηση της έκθεσης, είναι ένα βασικό στοιχείο κλειδί, της αξιολόγησης του κινδύνου που θα πρέπει να βασίζεται σε περιφερειακά, εθνικά ή ακόμα και τοπικά δεδομένα τόσο για την κατανάλωση τροφίμων όσο και η εμφάνιση κινδύνου.

Από αυτή την άποψη η εκτίμηση κινδύνου είναι διαφορετική από το χαρακτηρισμό κινδύνου, η οποία βασίζεται σε διεθνώς δημοσιευμένες πληροφορίες. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO World Health Organization) αναπτύσσει και προωθεί την εναρμόνιση των μεθοδολογιών για την εκτίμηση της έκθεσης και ενθαρρύνει την κεντρική αναφορά των εθνικών στοιχείων για να εξυπηρετήσει διεθνείς επιστημονικές συμβουλές. (http://www.who.int/foodsafety/about/Flyer_GEMS.pdf)

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει αναπτύξει ένα πρόγραμμα το Global Environment Monitoring System -Food Contamination Monitoring and Assessment Programme γνωστό ως GEMS/FOOD, σε συνεργασία με ένα δίκτυο από συνεργαζόμενα κέντρα του WHO και εθνικών οργανισμών αναγνωρισμένων από τον WHO, που βρίσκονται σε όλο τον κόσμο. Το πρόγραμμα αυτό αποτελείται από τρεις κύριους τομείς δραστηριότητας

1. Τη συλλογή δεδομένων για την εμφάνιση κινδύνου, σύνθεσης και κατανάλωσης τροφίμων, και την ανταλλαγή πληροφοριών για την ακριβή διεθνώς αξιολόγηση κινδύνου.
2. Εκπαίδευση και οικοδόμηση ικανοτήτων σε εθνικό και περιφερειακό επίπεδο για την χημική εκτίμηση της έκθεσης που βασίζεται στο Total Diet Studies http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/TDS_Beijing_2006_en.pdf.
3. Ανάπτυξη και διάδοση των κατευθυντήριων οδηγιών και συστάσεις για μεθοδολογίες αξιολόγησης της έκθεσης.

Οι προτεραιότητες της GEMS/FOOD είναι :

1. Υπολείμματα εντομοκτόνων
 - Aldrin/Dieldrin
 - DDT complex
 - Endosulfan
 - Endrin
 - Total and gamma hexachlorocyclohexane
 - Hexachlorobenzene
 - Heptachlor and epoxide

- Diazinon
 - Fenitrothion
 - Malathion
 - Parathion
 - Methyl parathion
 - DTC
2. Βαρέα Μέταλλα
 3. Βιομηχανικοί Ρυπαντές
 4. Φυσικά εμφανιζόμενες Τοξικές Ουσίες
(ftp://ftp.fao.org/es/esn/proscad/belgrade_pres3.pdf)

5.4 Τι προβλήματα μπορεί να προκαλέσουν τα Υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων

Οι κίνδυνοι που συνδέονται με τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα δεν είναι πλήρως γνωστοί λόγω των μακρόχρονων και αθροιστικών αποτελεσμάτων από την πρόσληψη τους. Πολλές από τις πληροφορίες που έχουμε είναι μετά από διάφορες μελέτες, που γίνονται σε σχέση με προβλήματα στο νευρικό, ενδοκρινικό, ανοσοποιητικό σύστημα κυρίως στα πειραματόζωα.

Σύμφωνα με την αμερικανική EPA (Environmental Protection Agency) εργαστηριακές μελέτες δείχνουν ότι τα γεωργικά φάρμακα μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα υγείας, όπως γενετικές ανωμαλίες, νευρική βλάβη, καρκίνο και άλλες επιδράσεις που μπορεί να συμβούν κατά τη διάρκεια μακράς χρονικής περιόδου. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά εξαρτώνται από το πόσο τοξικό είναι το φυτοφάρμακο και το πόσο καταναλώνεται. Τα γεωργικά φάρμακα θέτουν σε μεγαλύτερο κίνδυνο τα παιδιά. (<http://www.epa.gov/pesticides/food/risks.htm>) γιατί σε σχέση με τους ενήλικες απορροφούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων ανά μονάδα σωματικού βάρους μέσω της εισπνοής, κατάποσης και επαφής με το δέρμα. Οι χημικές ουσίες είναι μέχρι δέκα φορές περισσότερο τοξικές στα παιδιά, ανάλογα του βάρους σώματός τους και είναι πιθανότερο να έλθουν σε επαφή με ψεκασμένες επιφάνειες (παίζουν στο πάτωμα ή το έδαφος, φέρουν τα χέρια στο στόμα ή τρώνε πρόχειρες τροφές με τα χέρια). Το ανοσοποιητικό σύστημά τους είναι λιγότερο αναπτυγμένο και ο ταχύς πολλαπλασιασμός των κυττάρων κατά τη διάρκεια της παιδικής ηλικίας αυξάνει την

πιθανότητα κυτταρικών μεταλλάξεων, που μπορεί να οδηγήσουν αργότερα σε καρκίνους. Επίσης, είναι εξαιρετικά τρωτά σε κατηγορίες συνθετικών φυτοφαρμάκων που μιμούνται τις φυσιολογικές ορμόνες ή τα ένζυμα. Επειδή πολλά φυτοφάρμακα είναι βαρύτερα από τον αέρα, είναι πιθανό να υπάρχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον των παιδιών.

http://www.hjn.gr/actions/get_pdf.php?id=329

Υπάρχουν περισσότερα από 1055 ενεργά συστατικά που έχουν καταχωρηθεί ως παρασιτοκτόνα, τα οποία διαμορφώνονται σε χιλιάδες προϊόντων σκευασμάτων που είναι διαθέσιμα στην αγορά.

Η EPA (Environmental Protection Agency) διαδραματίζει έναν κρίσιμο ρόλο στην αξιολόγηση αυτών των χημικών ουσιών πριν από την εγγραφή και επαναξιολογεί τα παλαιότερα φυτοφάρμακα που κυκλοφορούν ήδη στην αγορά ώστε να διασφαλιστεί ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς να προκαλέσουν κάποιο κακό. Το ίδιο συμβαίνει και στην Ευρωπαϊκή Ένωση με αυστηρούς ελέγχους βάσει του Κανονισμού 1107/2009. Η διαδικασία που χρησιμοποιεί η EPA για την αξιολόγηση των επιπτώσεων στην υγεία από τα φυτοφάρμακα ονομάζεται Αξιολόγηση Κινδύνου (Risk Assessment). Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τέσσερα βήματα:

1. Βήμα 1^ο: Ταυτοποίηση των κινδύνων (Hazard Identification)
2. Βήμα 2^ο: Αξιολόγηση Δόσης-Αντίδρασης (Dose-Response Assessment)
3. Βήμα 3^ο: Αξιολόγηση της Έκθεσης (Exposure Assessment)
4. Βήμα 4^ο: Χαρακτηρισμός Κινδύνου (Risk Characterization)

Πρώτο Βήμα

Ταυτοποίηση των κινδύνων (Hazard Identification) – Τοξικολογία

Το πρώτο βήμα στη διαδικασία αξιολόγησης του κινδύνου είναι να εντοπιστούν οι πιθανές επιπτώσεις στην υγεία που μπορεί να προκύψουν από διαφορετικούς τύπους έκθεσης σε φυτοφάρμακα. Η EPA εκτιμά το συνολικό φάσμα των παρασιτοκτόνων ως πιθανό επιδράσεων στην υγεία

Δεύτερο Βήμα

Αξιολόγηση Δόσης – Αντίδρασης (Dose-Response Assessment)

Ο Παράκελσος, ο Ελβετός γιατρός και αλχημιστής, «πατέρας» της σύγχρονης τοξικολογίας είπε: «**Η δόση κάνει το δηλητήριο**» Με άλλα λόγια, η ποσότητα μιας ουσίας που ένα άτομο έχει εκτεθεί είναι εξίσου σημαντική με το πόσο τοξική θα

μπορούσε να είναι η χημική ουσία. Για παράδειγμα, οι μικρές δόσεις ασπιρίνης μπορεί να είναι ευεργετικές για τους ανθρώπους, αλλά και σε πολύ υψηλές δόσεις, αυτό το κοινό το φάρμακο μπορεί να είναι θανατηφόρο. Σε μερικά άτομα, ακόμα και σε πολύ χαμηλές δόσεις, η ασπιρίνη μπορεί να είναι θανατηφόρα. **Δόση** λοιπόν είναι η ποσότητα της ουσίας που όταν εισαχθεί στον οργανισμό μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση βιολογικής απόκρισης (αντίδρασης) (www.chem.uoa.gr/courses/toxikologia/Toxic_Eisagwgh.pdf).

Η σχέση δόσης με αποτέλεσμα δίνεται με:

- Απόκριση του βιολογικού συστήματος (Dose - Response)
- Θεραπευτικό αποτέλεσμα
- Τοξικό αποτέλεσμα
- Θανατηφόρο αποτέλεσμα

Τρίτο Βήμα

Αξιολόγηση της Έκθεσης (Exposure Assessment)

Οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν σε γεωργικά φάρμακα ή φυτοπροστατευτικές ουσίες με τρεις τρόπους:

1. Με εισπνοή
2. Απορρόφηση μέσω του δέρματος
3. Λήψη μέσω του στόματος

Ανάλογα με την κατάσταση, τα γεωργικά φάρμακα μπορούν να εισέλθουν στο σώμα με μια οποιαδήποτε ή όλες αυτές τις διαδρομές.

Τυπικές πηγές έκθεσης σε γεωργικά φάρμακα περιλαμβάνουν :

- Τροφή

Τα περισσότερα από τα τρόφιμα που τρώμε έχουν καλλιεργηθεί με τη χρήση φυτοφαρμάκων. Ως εκ τούτου, τα υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων μπορεί να είναι παρόντα εντός ή επί των επιφανειών των εν λόγω τροφίμων

- Σπίτι και προσωπική χρήση

Γίνεται χρήση φυτοφαρμάκων μέσα και γύρω από το σπίτι για τον έλεγχο των εντόμων, των ζιζανίων, τη μούχλα αλλά και να προστατευτούν τα κατοικίδια σας από τα παράσιτα, όπως οι ψύλλοι. Τα γεωργικά φάρμακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και

σαν αποθητικά των εντόμων τα οποία έρχονται σε άμεση επαφή με το δέρμα ή τα ρούχα.

ο Γεωργικά φάρμακα στο πόσιμο νερό

Μερικά γεωργικά φάρμακα που εφαρμόζονται σε χωράφια μπορεί να κάνουν εκπλυθούν με μικρές ποσότητες στο νερό του εδάφους ή των συστημάτων επιφανειακών υδάτων που τροφοδοτούν τα αποθέματα πόσιμου νερού.

ο Έκθεση των εργαζομένων σε γεωργικά φάρμακα

Άνθρωποι που κάνουν χρήση φυτοφαρμάκων και εργάτες στη συλλογή φρούτων και λαχανικών μπορεί να εκτεθούν λόγω της φύσης της εργασίας τους. Για να αντιμετωπίσει τους κινδύνους που αντιμετωπίζουν οι εργαζόμενοι από την επαγγελματική έκθεση η ΕΡΑ, αξιολογεί την επαγγελματική έκθεση μέσα από ένα ξεχωριστό πρόγραμμα. Όλα τα φυτοφάρμακα που έχουν καταχωρηθεί από την ΕΡΑ έχουν αποδειχθεί ασφαλή όταν γίνεται σωστή χρήση.

Τέταρτο Βήμα

Χαρακτηρισμός Κινδύνου (Risk Characterization)

Ο χαρακτηρισμός του κινδύνου είναι το τελικό βήμα για την αξιολόγηση του κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία από τα γεωργικά φάρμακα. Είναι η διαδικασία συνδυασμού των εκτιμήσεων επικινδυνότητας δόσης – απόκρισης και της έκθεσης για να περιγράψει το συνολικό κίνδυνο από ένα φυτοφάρμακο.

Ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία εξαρτάται τόσο από την τοξικότητα του παρασιτοκτόνου όσο και από την πιθανότητα του να έρθει σε επαφή με αυτό. Για παράδειγμα, εάν μια φυτοπροστατευτική ουσία είναι πολύ τοξική, αλλά η πιθανότητα να εκτεθεί κάποιος σε αυτή δεν υπάρχει τότε δεν υπάρχει κίνδυνος. Όπως επίσης εάν υπάρχει άφθονη έκθεση, αλλά η χημική ουσία είναι μη τοξική, δεν υπάρχει κίνδυνος.

Τι πρέπει να αναγράφεται σε μια ανάλυση υπολειμμάτων;

- ✓ Το όνομα της δραστικής ουσίας και των μεταβολιτών που συμμετέχουν στον ορισμό του υπολείμματος.
- ✓ Τα αποτελέσματα.
- ✓ Την έκφραση του αποτελέσματος βάσει της νομοθεσίας (μονάδας μέτρησης, π.χ, mg/kg) .
- ✓ Το όριο αναλυτικού προσδιορισμού του εργαστηρίου, ανά δραστική ουσία στη συγκεκριμένη μέθοδο.
- ✓ τη μέθοδο που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο, η οποία θα πρέπει να είναι διαπιστευμένη μέθοδος του εργαστηρίου βάσει του πεδίου διαπίστευσης του.
- ✓ Τα ζευγάρια δραστικής ουσίας-φυτικού υποστρώματος (προϊόντος) για τα οποία το εργαστήριο έχει διαπιστευτεί.
- ✓ Τα όρια της ισχύουσας νομοθεσίας (MRL της δραστικής ουσίας στο υπόστρωμα) και η πηγή τους.

http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/en/pesticide_en.pdf

5.5 Μέθοδοι Προσδιορισμού Υπολειμμάτων

Οι μέθοδοι προσδιορισμού της συγκέντρωσης των γεωργικών φαρμάκων, στοχεύουν στην επίτευξη μεθόδων αξιόπιστων, επαναλήψιμων και ακριβών αποτελεσμάτων. Δηλαδή απαιτείται η μεγαλύτερη δυνατή με όσο το δυνατόν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης (LOD, Limit of Detection) και ποσοτικοποίησης (LOQ, Limit of Quantification).

Σημαντικό πρόβλημα είναι η άρση των παρεμποδίσεων που προέρχονται από το εκάστοτε αναλυτικό υπόστρωμα (matrix effect). Για αυτό και η κάθε διαχωριστική τεχνική και αντίστοιχα αναλυτική μεθοδολογία πρέπει να παρουσιάζει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη εξειδίκευση (specificity). Όλα τα παραπάνω στοιχεία, που απαιτείται να έχει μια επικυρωμένη αναλυτική τεχνική, αναφέρονται ενδελεχώς στο Κεφάλαιο 5.

Γενικότερα, οι μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων μπορούν να διακριθούν σε δύο βασικές κατηγορίες τις εξειδικευμένες (specific ή single residue methods) και σε πολυδύναμες ή πολύ-υπολειμματικές (MRM, multi-residue methods).

1. Εξειδικευμένες μέθοδοι

Με αυτές τις μεθόδους προσδιορίζεται μόνο ένα γεωργικό φάρμακο ή/και ορισμένες συγγενείς ενώσεις-προϊόντα αποδόμησης.

2. Πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι

Είναι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για να διευκολύνουν ελέγχους ρουτίνας (monitoring) για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών γεωργικών φαρμάκων, που ανήκουν σε ίδια ομάδα ή και σε πολλές-διαφορετικές ομάδες .

Οι πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι βασίζονται κυρίως σε τεχνικές υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) και αέριας χρωματογραφίας, συνδυασμένες με απλούς ανιχνευτές μάζας (MS) ή συνδυασμένους ανιχνευτές μάζας. Ενδεικτικά στη βιβλιογραφία αναφέρονται τεχνικές GC-MS για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό γεωργικών φαρμάκων σε διάφορα υποστρώματα και καλλιέργειες (Maurice Hiemstra et al, 2007), γεωργικά φάρμακα σε φρούτα, δημητριακά (J.LTadeo, et al , 2000) και λαχανικά (M. Arienzo , et al , 2013) με LC-MS/MS , γεωργικών φαρμάκων με LC-MS/MS , γεωργικών φαρμάκων με LC-MS και 169 δραστικών φαρμάκων σε καρπούς σόγιας .(Ionara.R.Pizzutti, et al, 2009)

Σε μια αναλυτική διαδικασία, πέραν της ανάλυσης που πραγματοποιείται με κατάλληλο εξοπλισμό (Ενόργανη Χημική Ανάλυση), πολύ σημαντικό και χρονοβόρο μέρος αυτής είναι **η προκατεργασία του δείγματος**. Ουσιαστικά είναι το στάδιο στο οποίο προετοιμάζεται κατάλληλα το δείγμα για να αναλυθούν και να προσδιοριστούν οι αναλύτες στόχοι (target analytes).

Έτσι το δείγμα πρέπει να έχει ληφθεί με κατάλληλο τρόπο ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό και να μην επιμολύνεται επιπρόσθετα και υποδιαιρείται σε υπο-δείγματα προς ανάλυση. Ακολουθεί κατάλληλη διαδικασία εκχύλισης για την απομόνωση των επιθυμητών αναλυτών, η οποία και πρέπει να είναι όσον το δυνατόν πιο εκλεκτική (ως προς τις μελετούμενες ενώσεις), με σκοπό να διευκολυνθεί η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός.

Η επιτροπή Τροφίμων των Οργανισμών FAO/WHO έχει παρουσιάσει κατάλογο με τις συνιστώμενες πολυδύναμες και εξειδικευμένες μεθόδους. Τόσο οι πρώτες όσο και οι δεύτερες μέθοδοι περιλαμβάνουν σε γενικές γραμμές τα ακόλουθα στάδια:

- Προετοιμασία του δείγματος
- Εκχύλιση (extraction)
- Καθαρισμός του εκχυλίσματος (clean up)
- Πιθανή παραγωγοποίηση της αναλυόμενης ουσίας (derivatization)
- Συμπύκνωση των διαλυμάτων

- Χρωματογραφικός διαχωρισμός
- Προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ουσιών
- Ποιοτική και ποσοτική επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων (confirmation)

5.6 Εργαστήρια Αναφοράς

Εργαστήρια αναφοράς

Στις μέρες μας ο έλεγχος υπολειμμάτων στα τρόφιμα πρέπει να γίνεται από διαπιστευμένα εργαστήρια που χρησιμοποιούν προηγμένες αναλυτικές μεθόδους ώστε να επιτευχθεί μέσω των κανονισμών, το ελάχιστο ανώτερο όριο των υπολειμμάτων (MRL) .

Ο κανονισμός (ΕΚ) 882/2004 «για τη διενέργεια επισήμων ελέγχων της συμμόρφωσης προς τη νομοθεσία περί ζωοτροφών και τροφίμων και προς τους κανόνες για την υγεία και την καλή διαβίωση των ζώων» μεταξύ των άλλων προβλέπει την ύπαρξη **Ευρωπαϊκών εργαστηρίων αναφοράς** με σκοπό την εξασφάλιση υψηλής ποιότητας αναλυτικών αποτελεσμάτων. Για κάθε κοινοτικό εργαστήριο αναφοράς, τα κράτη μέλη ορίζουν τα αντίστοιχα εθνικά εργαστήρια αναφοράς.

Κοινοτικά εργαστήρια αναφοράς (EURL Community Reference Laboratories)

Τα κοινοτικά εργαστήρια αναφοράς για τις ζωοτροφές και τα τρόφιμα είναι αρμόδια για :

- Την παροχή λεπτομερειών στα εθνικά εργαστήρια αναφοράς σχετικά με αναλυτικές μεθόδους, συμπεριλαμβανομένων των μεθόδων αναφοράς.
- Το συντονισμό της εφαρμογής, από τα εθνικά εργαστήρια αναφοράς, των μεθόδων αναφοράς, οργανώνοντας ιδίως συγκριτικές δοκιμές και εξασφαλίζοντας τη δέουσα συνέχεια στις συγκριτικές αυτές δοκιμές σύμφωνα με διεθνώς αποδεκτά πρωτόκολλα, όταν υπάρχουν.
- Το συντονισμό, στο πεδίο της αρμοδιότητάς τους, των πρακτικών ρυθμίσεων που απαιτούνται για την εφαρμογή νέων αναλυτικών μεθόδων και την ενημέρωση των εθνικών εργαστηρίων αναφοράς σχετικά με τις προόδους στον τομέα αυτόν.

- Τη διοργάνωση προγραμμάτων βασικής και προχωρημένης κατάρτισης για το προσωπικό των εθνικών εργαστηρίων αναφοράς και για εμπειρογνώμονες από αναπτυσσόμενες χώρες.
- Την παροχή επιστημονικής και τεχνικής συνδρομής στην Επιτροπή, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου τα κράτη μέλη αμφισβητούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων.
- Τη συνεργασία με εργαστήρια που είναι υπεύθυνα για την ανάλυση ζωοτροφών και τροφίμων σε τρίτες χώρες

Τα κοινοτικά εργαστήρια αναφοράς πρέπει να πληρούν τις ακόλουθες απαιτήσεις:

- Να διαθέτουν προσωπικό με τα κατάλληλα προσόντα και τη δέουσα κατάρτιση στις διαγνωστικές και αναλυτικές τεχνικές που εφαρμόζονται στον τομέα της αρμοδιότητάς τους.
- Να διαθέτουν τον εξοπλισμό και τα προϊόντα που χρειάζονται για να εκτελούν τα καθήκοντα που τους ανατίθενται
- Να διαθέτουν κατάλληλη διοικητική υποδομή
- Να εξασφαλίζουν ότι το προσωπικό τους σέβεται το εμπιστευτικό χαρακτήρα ορισμένων θεμάτων, αποτελεσμάτων ή ανακοινώσεων.
- Να διαθέτουν επαρκείς γνώσεις των διεθνών προτύπων και πρακτικών
- Να διαθέτουν, εάν χρειάζεται ενημερωμένο κατάλογο των διαθέσιμων ουσιών και αντιδραστηρίων αναφοράς καθώς και ενημερωμένο κατάλογο των κατασκευαστών και προμηθευτών των εν λόγω ουσιών και αντιδραστηρίων
- Να λαμβάνουν υπόψη τις εθνικές και κοινοτικές ερευνητικές δραστηριότητες.
- Να διαθέτουν εκπαιδευμένο προσωπικό το οποίο είναι διαθέσιμο για καταστάσεις επείγουσας ανάγκης που ανακύπτουν εντός της Κοινότητας.

Τα κοινοτικά εργαστήρια αναφοράς είναι δυνατόν να υπόκεινται σε κοινοτικούς ελέγχους προκειμένου να εξακριβώνεται η συμμόρφωσή τους προς τις απαιτήσεις του παρόντος κανονισμού. Εάν από τους ελέγχους προκύψει ότι ένα εργαστήριο δεν συμμορφώνεται προς αυτές τις απαιτήσεις ή τα καθήκοντα για τα οποία έχει οριστεί, είναι δυνατόν να λαμβάνονται τα αναγκαία μέτρα.

Εθνικά εργαστήρια αναφοράς

Τα εθνικά εργαστήρια αναφοράς, που επίσης προβλέπονται από τον ίδιο κανονισμό

- Συνεργάζονται με τα κοινοτικά εργαστήρια αναφοράς στον τομέα αρμοδιότητάς τους.
- Συντονίζουν, στον τομέα αρμοδιότητάς τους, τις δραστηριότητες των επισήμων εργαστηρίων που έχουν την ευθύνη ανάλυσης δειγμάτων.
- Οργανώνουν συγκριτικές δοκιμές, όταν χρειάζεται μεταξύ των επισήμων εθνικών εργαστηρίων και εξασφαλίζουν ότι δίνεται κατάλληλη συνέχεια στις συγκριτικές αυτές δοκιμές.
- Διασφαλίζουν την κοινοποίηση των πληροφοριών που παρέχει το κοινοτικό εργαστήριο αναφοράς στην αρμόδια αρχή και στα επίσημα εθνικά εργαστήρια.
- Παρέχουν επιστημονική και τεχνική συνδρομή στην αρμόδια αρχή για την εφαρμογή συντονισμένων σχεδίων ελέγχου.
- Είναι υπεύθυνα για την εκτέλεση άλλων ειδικών καθηκόντων, με την επιφύλαξη των υφιστάμενων πρόσθετων εθνικών καθηκόντων

Τα κράτη μέλη, μπορούν να διαθέτουν περισσότερα από ένα εθνικά εργαστήρια αναφοράς ανά κοινοτικό εργαστήριο, πρέπει όμως να διασφαλίζουν ότι τα εν λόγω εργαστήρια συνεργάζονται στενά, κατά τρόπον ώστε να εξασφαλίζεται αποτελεσματικός συντονισμός μεταξύ τους, με άλλα εθνικά εργαστήρια και με το κοινοτικό εργαστήριο αναφοράς.

Αρμόδιο για τον έλεγχο των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι το Εργαστήριο Υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων του Μπενάκειου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου (εθνικό εργαστήριο αναφοράς)

<http://www.bpi.gr/section.aspx?id=1&subid=21&subsubid=88>

Το Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο είναι Εθνικό Εργαστήριο Αναφοράς στους παρακάτω τέσσερις τομείς: (www.bpi.gr)

- Εθνικό εργαστήριο αναφοράς για τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε δημητριακά και ζωοτροφές.

- Εθνικό εργαστήριο αναφοράς για τα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων σε φρούτα και λαχανικά.
- Εθνικό εργαστήριο αναφοράς σε προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά
- Εθνικό εργαστήριο αναφοράς για μεθόδους υπολειμμάτων μεμονωμένων γεωργικών φαρμάκων (μονοϋπολειμματικές μέθοδοι SingleResidueMethodsSRM).

Εργαστήρια του Γενικού Χημείου του Κράτους που λειτουργούν ως Εθνικά Εργαστήρια Αναφοράς είναι τα εξής:

- Εθνικό εργαστήριο αναφοράς για τα γενετικώς τροποποιημένα τρόφιμα.
- Εθνικό εργαστήριο αναφοράς για τα υλικά που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα.
- Εθνικό εργαστήριο αναφοράς για τα βαρέα μέταλλα σε τρόφιμα
- Εθνικό εργαστήριο αναφοράς για τις μυκοτοξίνες
- Εθνικό εργαστήριο αναφοράς για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Διεργαστηριακές Δοκιμές

Η επάρκεια των εργαστηρίων δοκιμών αποτελεί ουσιώδες στοιχείο της διασφάλισης της ποιότητας εργαστηρίου. Με την αυξανόμενη ζήτηση για ανεξάρτητη απόδειξη της ικανότητας από ρυθμιστικούς φορείς και τους πελάτες, οι δοκιμές επάρκειας είναι σημαντικές σε όλα τα εργαστήρια δοκιμών τροφίμων για την ποιότητα και την ασφάλεια σε κάθε χώρα. Ίσως εξίσου σημαντικό με την τεχνική εκτέλεση του εργαστηρίου, ο τακτικός έλεγχος επάρκειας παρέχει ανεξάρτητη γνώμη για την ποιότητα των αναλυτικών αποτελεσμάτων, καθιστώντας τα εργαστήρια ικανά για την παρακολούθηση και την βελτίωση των επιδόσεων με την πάροδο του χρόνου.

Στόχος των διεργαστηριακών δοκιμών ελέγχου είναι η οικειοθελής αξιολόγηση των υπηρεσιών που παρέχονται από εργαστήρια δοκιμών και διακριβώσεων.

Στα πλαίσια αυτά λειτουργώντας σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου ISO/IEC 17043:2010 γίνεται ανάληψη, σχεδιασμός, παραγωγή και διανομή των ομοιογενών /σταθερών δοκιμίων σύμφωνα με το προκαθορισμένο χρονοδιάγραμμα. Οι

συμμετέχοντες προσδιορίζουν όσες από τις διαθέσιμες παραμέτρους επιθυμούν χρησιμοποιώντας αναλυτική μέθοδο της επιλογής τους και καλούνται να υποβάλλουν τα αποτελέσματά τους εντός μιας προκαθορισμένης καταληκτικής ημερομηνίας. Ο φορέας συγκεντρώνει τα αποτελέσματα, τα υποβάλλει σε επεξεργασία εφαρμόζοντας έγκυρη στατιστική μεθοδολογία και συντάσσει μια έκθεση αξιολόγησης, όπου η επίδοση των εργαστηρίων αξιολογείται συγκρίνοντας τα αποτελέσματά τους σε μια αποδιδόμενη τιμή. Η ανωνυμία των εργαστηρίων και η εμπιστευτικότητα των αποτελεσμάτων τους διασφαλίζεται με χρήση κατάλληλων κωδικών.

http://www.gcsf.gr/media/PTS_ProtocolG.pdf

Σύμφωνα με το άρθρο 28 (3) του κανονισμού 396/2005/EC , όλα τα εργαστήρια που αναλύουν δείγματα για επίσημο έλεγχο των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων υποχρεούνται να συμμετέχουν σε τεστ επάρκειας που οργανώνονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση.

Ο στόχος αυτών των τεστ (EUPTs) European Union Proficiency Tests είναι η απόκτηση πληροφοριών σχετικά με την ποιότητα, την ακρίβεια και η συγκρισιμότητα των δεδομένων για τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές που αναφέρθηκαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

Τα συμμετέχοντα εργαστήρια θα πρέπει να παρέχονται με μια αξιολόγηση των αναλυτικών επιδόσεων τους, που μπορούν να χρησιμοποιήσουν ώστε να αποδείξουν αναλυτικά τις επιδόσεις τους και να συγκρίνουν τον εαυτό τους με άλλα συμμετέχοντα εργαστήρια.

Όλα τα εργαστήρια πρέπει να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την αναλυτική μέθοδο ή μεθόδους που έχει χρησιμοποιηθεί. Μια συλλογή των πληροφοριών της μεθοδολογίας, που υποβάλλονται από όλους τους συμμετέχοντες παρουσιάζεται στο παράρτημα της τελικής έκθεσης. Όπου είναι απαραίτητο οι μέθοδοι αξιολογούνται και συζητούνται, ιδίως σε εκείνες τις περιπτώσεις όπου η κατανομή στα αποτελέσματα δεν είναι μονότροπη ή πολύ ευρεία (π.χ. $Q_n - RSD > 35\%$). Εάν δεν υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες σχετικά με τη μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε, ο Διοργανωτής διατηρεί το δικαίωμα να μην αποδεχθεί τα αναλυτικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν από τους ενδιαφερόμενους συμμετέχοντες. Η επίδοση του κάθε εργαστηρίου για τον κάθε αναλύτη στο δεδομένο υπόστρωμα αναφέρεται ως Z-score.

Z-score είναι η παράμετρος η οποία υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον ακόλουθο τύπο $z = x - \bar{X} / s$, όπου x είναι η τιμή του αναλύτη που αναφέρεται από το εργαστήριο,

όπου X είναι η καλύτερα υπολογισμένη τιμή της αληθούς συγκέντρωσης και s η τυπική απόκλιση, η εκτίμηση της διακύμανσης για κάθε φυτοφάρμακο.

www.aoac.org/imis15_prod/AOAC_Docs/LPTP/p01final.pdf

Τα αποτελέσματα θα ερμηνευτούν με τον εξής τρόπο :

Z-score ≤ 2 Αποδεκτό

Z-score $2 < z \leq 3$ Αμφίβολο

Z-score > 3 Απαράδεκτο

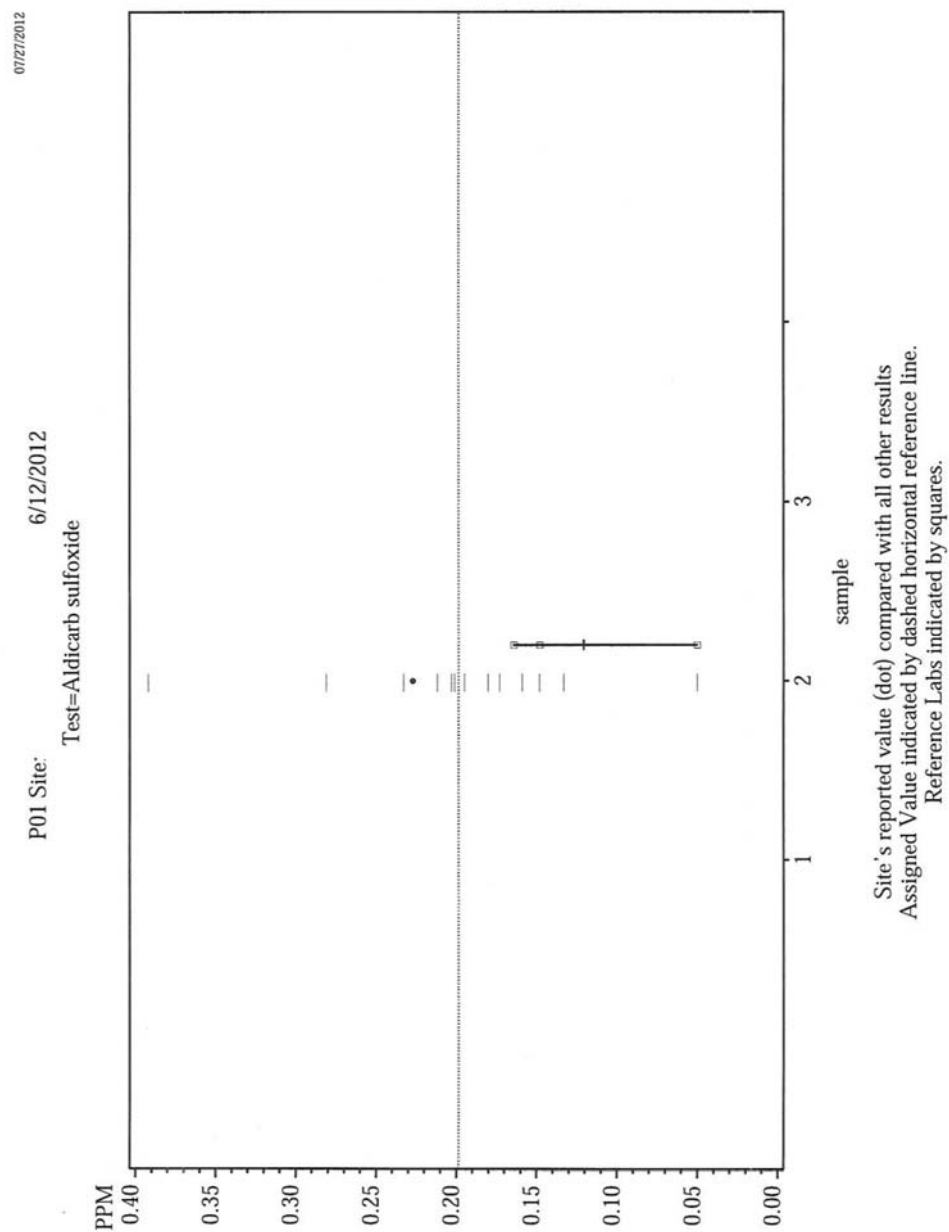
Για τα αποτελέσματα που θεωρούνται ως ψευδώς αρνητικά αποτελέσματα το z-score υπολογίζεται με βάση το όριο αναφοράς του εργαστηρίου και τότε η EUPT θα αποφασίσει κατά πόσον ή όχι θα πρέπει να εμφανίζονται στα Ιστογράμματα του z-score. (http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EUPTsGP_4Ed-May2013-Final1.pdf)

[Final1.pdf](http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EUPTsGP_4Ed-May2013-Final1.pdf))

Η κατανομή των αποτελεσμάτων παρέχει πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των αποτελεσμάτων για κάθε ένωση. Οι αποτυπώσεις αυτές απεικονίζουν τα αποτελέσματα όλων των συμμετεχόντων εργαστηρίων σε σχέση με τα εργαστήρια αναφοράς σε σχέση με την τιμή στόχου.

Η οπτικοποίηση των δεδομένων έχει υποστεί κάποιες αλλαγές σε σχέση μετά στατιστικά γραφικά για την βελτίωση της ανάγνωσης των αποτελεσμάτων. Τα δεδομένα από τα Εργαστήρια Αναφοράς εμφανίζονται ως μεμονωμένα σημεία δεδομένων χωρίς να συνδέονται με κάποια γραμμή. Η τιμή-στόχος εμφανίζεται με διακεκομμένη οριζόντια γραμμή αναφοράς. Τα εργαστήρια αναφοράς υποδεικνύονται από τετράγωνα.. Εάν ένα συστατικό περιλαμβάνεται στην ανάλυση από ένα εργαστήριο, αλλά δεν ανιχνεύθηκε, εκπροσωπείται στο γράφημα ως 0.050ppm. Εάν ένα εργαστήριο σηματοδότησε μια ένωση ως «not tested» τότε δεν περιλαμβάνεται στο γράφημα. Μόνο τα δεδομένα που έπεσαν σε τιμή z-score +/- 5 περιλαμβάνονται στις γραφικές παραστάσεις.(Πίνακας z-score).

Πίνακας 1 (Z-score)



www.aoac.org/imis15_prod/AOAC_Docs/LPTP/p01final.pdf

Τα πλεονεκτήματα του υπολογισμού του z-score είναι ότι :

- Τα αποτελέσματα μπορούν να εκφραστούν σε μια μορφή που είναι εύκολο να ερμηνευθούν και να γίνουν κατανοητά
- Μπορούν να συνοψιστούν σε γραφική μορφή πίνακα ή να απεικονίζουν τη συνολική απόδοση

- Η βαθμολογία των επιδόσεων επιτρέπει στους συμμετέχοντες να συγκρίνουν άμεσα το δικό τους αποτέλεσμα με άλλους
- Εάν εφαρμοστούν συνεπείς στατιστικές αξίες, ένα σκορ απόδοσης επιτρέπει στους συμμετέχοντες να παρακολουθούν τη δική τους απόδοση στην πάροδο του χρόνου

Είναι σημαντικό να ερμηνεύσει οποιοδήποτε σκορ επίδοσης στο πλήρες πλαίσιο των συνολικών αποτελεσμάτων και στο πλαίσιο των δικών της μέτρων ελέγχου ενός εργαστηρίου ποιότητας. (www.lgcpt.com/faq.aspx)

5.7 Μέθοδος QuEChERS

Μέχρι πριν κάποια χρόνια, τα εργαστήρια για τον προσδιορισμό των φυτοπροστατευτικών προϊόντων χρησιμοποιούσαν ως εξοπλισμό τον υγρό χρωματογράφο υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC), ούτως ώστε να ανιχνεύουν ουσίες μη πτητικές και ευαίσθητες σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και τον αέριο χρωματογράφο (Gas Liquid Chromatography, GLC) για την ανάλυση πτητικών ή μη πτητικών ενώσεων, με όρια προσδιορισμού (ανάλογα με τη μεθοδολογία, την εμπειρία του αναλυτή και το υπό ανάλυση φυτοπροστατευτικό προϊόν) συνήθως τα ppm (μέρη στο εκατομμύριο).

Εδώ και μερικά χρόνια πρακτικά αντι των εκλεκτικών ανιχνευτών των χρωματογραφικών συστημάτων γίνεται χρήση των συζευγμένων συστημάτων μάζας LC-MS-MS και GC-MS-MS (Εικόνα 2) και με τις κατάλληλες μεθοδολογίες δίνεται η δυνατότητα για ανίχνευση υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε επίπεδο πλέον ppb (parts per billion), δηλαδή μέρη στο δισεκατομμύριο.

Σήμερα πρακτικά σε μεγάλη εφαρμογή στην ανάλυση διαφόρων υποστρωμάτων για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων είναι η μέθοδος QuEChERS. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τον Michelangelo Anastassiades και τον Steven Lehotay το 2003 για να κάνει την ανάλυση ευκολότερη και φθηνότερη. Το όνομα της η μέθοδος το πήρε από τα αρχικά των επιθέτων που την χαρακτηρίζουν Q(Quick), E (Easy), Ch (Cheap), E (Effective), R (Rugged), S (Safe) δηλαδή,

Γρήγορη, Εύκολη, Φθηνή, Αποτελεσματική, Τραχύς και Ασφαλή. (Anastassiades M. , 2006).

Η μέθοδος QuEChERS αρχικά σχεδιασμένη για την ανάλυση κτηνοτροφών και κτηνοτροφικών προϊόντων στη συνέχεια βελτιστοποιήθηκε και εφαρμόστηκε στην ανάλυση των φρούτων και λαχανικών και σήμερα η QuEChERS εφαρμόζεται σε ένα ευρύ φάσμα γεωργικών προϊόντων, ενώ σε διάφορες εκδοχές της συνιστά επίσημη πρότυπη μέθοδο στην Ευρωπαϊκή Ένωση (*prEN 15662 Version 2007-10-24 Foods of Plant Origin—Determination of Pesticide Residues Using GC-MS and/or LC-MS/MS Following Acetonitrile Extraction/Partitioning and Clean-up by Dispersive SPE - QuEChERS-method*) όσο και στις ΗΠΑ (*AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate*) και στις ΗΠΑ. <http://quechers.cvua-stuttgart.de/>

Οι πρώιμες μέθοδοι ήταν δύσκολες και απαιτούσαν πολλαπλά κουραστικά βήματα, τα οποία ήταν χρονοβόρα και απαιτούσαν την χρησιμοποίηση ενός σημαντικού ποσού διαλύτη που δεν κάλυπτε πάντοτε ένα ευρύ φάσμα παρασιτοκτόνων, απαιτώντας πολλαπλές αναλύσεις δείγματος. (Anastassiades, et al, 2006)

Η μέθοδος QuEChERS επιτρέπει στον αναλυτή να εξαγάγει τα φυτοφάρμακα από ένα ομογενοποιημένο δείγμα σε λιγότερο από 30 λεπτά, χρησιμοποιώντας ελάχιστη ποσότητα διαλύτη και χωρίς τη χρήση γυάλινων υλικών.

Η μέθοδος εφαρμόζεται σε διάφορα υποστρώματα όπως:

- Ζωικά προϊόντα - κρέατα, ψάρια, κοτόπουλο, γάλα, μέλι.
- Δημητριακά και προϊόντα δημητριακών.
- Προϊόντα διατροφής – κρασιά, χυμοί, φρούτα και λαχανικά (Dasika et al 2012)

Η μέθοδος έχει υψηλή εκλεκτικότητα για τα φυτοφάρμακα σε λαχανικά που περιέχουν υψηλό ποσό χλωροφύλλης, χρωστικής ουσίας και έγχρωμες ενώσεις όπως είναι οι μελιτζάνες, το λάχανο και τα φασόλια (Lian-Kuet Chai et al, 2012)

Η επέκταση της μεθόδου QuEChERS υποδεικνύει όχι μόνο τη δυνατότητα εκχύλισης του δείγματος και τον καθαρισμό του εκχυλίσματος (clean-up) αλλά εξετάζει επίσης την ανησυχία σχετικά με τον εντοπισμό ευρύτερων ομάδων φυτοφαρμάκων, αντιβιοτικών και άλλων ενώσεων σε ολόκληρη την γραμμή προμήθειας τροφίμων.

Λόγω της ευρείας ποικιλίας των υποστρωμάτων τροφίμων, σε φρούτα και λαχανικά όπως ροδάκινα, πιπεριές, μπιζέλια, πράσινα φασόλια και λάχανο, φράουλες, λεμόνια, κρεμμύδια, τομάτα, σπανάκι αλλά και σε υψηλής περιεκτικότητας λιπαρά τροφές όπως

αυγά, γάλα, αβοκάντο, λάδι και ελιές, στα οποία γίνεται ανίχνευση και προσδιορισμός υπολειμμάτων, γεννιέται η ανάγκη απλοποίησης των διαδικασιών και αυτό επιτυγχάνεται με τον καλύτερο καθαρισμό του δείγματος πριν την τελική ανάλυση. Έτσι με την ανάγκη αυτή επινοούνται νέες βελτιωμένες εκδόσεις της μεθόδου και έτσι η μέθοδος QuEChERS αναπτύσσεται ώστε σε ένα αναλυτικό γύρο να μπορεί να επιτευχθεί ανάλυση περισσότερων υποστρωμάτων και καθαρισμός αυτών, ώστε να μπορούν να ανιχνευθούν περισσότερα μόρια γεωργικών φαρμάκων. Με την ακόλουθη χρήση χρωματογραφικών συστημάτων (υγρής ή αέριας χρωματογραφίας) έχουν επιτευχθεί ελπιδοφόρα αποτελέσματα προσδιορισμού πολλών μικρορυπαντών στα τρόφιμα, όπως των φυτοφαρμάκων, αλλά επίσης και του ακρυλαμιδίου, φαρμακευτικών προϊόντων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, κτηνιατρικών φαρμάκων σε ζωικούς ιστούς και στο γάλα, ναρκωτικών στο αίμα. (Wilkowska A. et al, 2011)

Ως παράδειγμα παρουσιάζω παρακάτω τα αναλυτικά χαρακτηριστικά μιας μεθόδου που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση - προσδιορισμό φυτοφαρμάκων στις ελιές και στο ελαιόλαδο. Οι ελιές και το ελαιόλαδο είναι δύο από τα πιο σημαντικά αγαθά που παράγονται στην περιοχή της Μεσογείου. Λόγω της σημαντικής οικονομικής σημασίας τους η χρήση φυτοφαρμάκων είναι συστηματική. Συνέπεια αυτού είναι η αναγκαία παρακολούθηση στα παραγόμενα προϊόντα των επιπέδων των υπολειμμάτων. Η χρήση μιας πολυπολειμματικής μεθόδου GC/MS και LC/MS με σύντομο στάδιο προετοιμασίας, που βασίζεται στην εξαγωγή ακετονιτριλίου και έχει επικυρωθεί σύμφωνα με τις κατευθυντήριες γραμμές της Ευρωπαϊκής Ένωσης (SANCO Doc.No.12495/2011) χρησιμοποιείται για την ανίχνευση - προσδιορισμό φυτοφαρμάκων στις ελιές και στο ελαιόλαδο. (Anagnostopoulos, et al, 2013).

Προκειμένου να αξιολογηθεί **η ορθότητα** και **η ακρίβεια** της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανάκτησης σε δύο επίπεδα 10 µg/kg και 100 µg/kg με έξι επαναλήψεις σε κάθε επίπεδο .

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα ανάκτησης ήταν ελιές και ελαιόλαδο από την αγορά, τα οποία είχαν προηγουμένως αναλυθεί ώστε να εξασφαλιστεί η απουσία των αναλυτών-στόχων της έρευνας. Υπενθυμίζεται ότι για την

ανάλυση υπολειμμάτων θεωρούνται αποδεκτές τιμές ανάκτησης από 70-120% και σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD) < 20%.

Όπως προέκυψε από τα πειράματα ανάκτησης για την πλειοψηφία των αναλυτών και στα δύο επίπεδα της δοκιμής οι μέσες τιμές ανακτήσεων κυμάνθηκαν από 70,4 έως 120,2% για τις ελιές και από 69,3 έως 125,7% για το ελαιόλαδο, ενώ οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD) βρέθηκαν μικρότερες από 21,2% για τις ελιές και από 26,5% για το ελαιόλαδο. Πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανάκτησης βρέθηκε να εξαρτώνται από τις χημικές ομάδες των φυτοπροστατευτικών ουσιών.

- Για τα καρβαμιδικά, το 100% των ουσιών στις ελιές και το 95% στο ελαιόλαδο εμφάνισαν αποδεκτές ανακτήσεις μεταξύ 70 -120% , ενώ για όλες τις ουσίες οι τιμές RSD βρέθηκαν κάτω του 20% με την πλειοψηφία να κυμαίνεται μεταξύ 5-10% και για τα δύο υποστρώματα της μελέτης.
- Για τα οργανοχλωριωμένα, το 100% των αναλυτών στις ελιές και το 87,5% στο ελαιόλαδο έδωσε αποδεκτές τιμές ανακτήσεων, μεταξύ 70-120% . Όλοι οι αναλύτες έδωσαν τιμές RSD κάτω του 20%, εκτός από 1 το 2.5% των αναλυτών που εμφάνισαν τιμές άνω του 20% στο ελαιόλαδο.
- Για τα οργανοφωσφορικά, το 100% των αναλυτών στις ελιές και το 96% στο ελαιόλαδο εμφάνισε αποδεκτές τιμές ανακτήσεων, μεταξύ 70-120% , ενώ όλοι οι αναλυτές εμφάνισαν τιμές RSD κάτω του 20%. .
- Για τις τριαζόλες, το 94% των αναλυτών στις ελιές και το 87,5% στο ελαιόλαδο έδωσε αποδεκτές τιμές ανακτήσεων μεταξύ 70-120%, ενώ τα περισσότερα από τα μόρια των τριαζολών εμφάνισαν τιμές RSD και για τα δύο υποστρώματα χαμηλότερες του 20%.
- Για ουρίες, το 100% των αναλυτών στις ελιές και το 90% στο ελαιόλαδο έδωσε αποδεκτές τιμές ανακτήσεων, ενώ για τα περισσότερα μόρια της χημικής αυτής κατηγορίας οι τιμές RSD βρέθηκαν και για τα δύο υποστρώματα ικανοποιητικές με την πλειοψηφία να κυμαίνεται μεταξύ 10-15%.
- Για τα νεονικοτινοειδή, το 100% των ουσιών για τις ελιές και για το ελαιόλαδο έδωσε αποδεκτές τιμές ανακτήσεων μεταξύ 70-120%. Οι περισσότερες από τις ουσίες αυτές εμφάνισαν τιμές RSD κάτω του 20%, με την πλειοψηφία να κυμαίνεται μεταξύ 5-10% και για τα δύο υποστρώματα.

Για τη ποσοτικοποίηση οι **καμπύλες βαθμονόμησης** κατασκευάστηκαν από τις εγχύσεις προτύπων διαλυμάτων σε εκχύλισμα ελιάς και σε εκχύλισμα ελαιολάδου για να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο της επίδρασης του υποστρώματος. Η γραμμικότητα αξιολογήθηκε σε 8 συγκεντρώσεις: 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, και 300 μg/L. Καλή γραμμικότητα επιτεύχθηκε σε όλες τις περιπτώσεις με συντελεστές συσχέτισης καλύτερα από 0.990 (0,989 - 1). Για την πλειοψηφία των αναλυτών επιτυγχάνεται άριστη γραμμικότητα με τιμές υψηλότερες από 0,99. Μόνο μια μικρή μειοψηφία (0 ,5%) που αντιστοιχεί σε 2-4 αναλυτών (ανάλογα με την μήτρα) είχαν τιμές r κατώτερο από 0,95.

Ως όριο ποσοτικού προσδιορισμού (**LOQ**) ορίστηκε αφενός ως η χαμηλότερη συγκέντρωση που εξετάστηκε για την οποία η ανάκτηση και οι τιμές RSD ήταν ικανοποιητικές, σύμφωνα με τα κριτήρια που έχουν καθοριστεί για την ανάλυση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα και αφετέρου με βάση την αναλογία σήματος προς θόρυβο (S / N) μεγαλύτερη από 10. Ως εκ τούτου, ως LOQ ορίστηκε το όριο των 10μg / kg, που ήταν το χαμηλότερο επικυρωμένο επίπεδο με αποδεκτή ορθότητα και ακρίβεια. Ως **LOD** της μεθόδου ορίστηκε το επίπεδο 3 μg/kg.(Anagnostopoulos, etal, 2013)

Το εργαστήριο (Εργαστήριο Υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου) για την αξιολόγηση της αξιοπιστίας της αναφερόμενης μεθόδου (διασφάλιση ποιότητας) συμμετείχε στην Διεργαστηριακή Δοκιμή COIPT-11 σε υπόστρωμα ελαιολάδου, που διοργανώθηκε από το Ιταλικό Εθνικό Εργαστήριο Αναφοράς για τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε προϊόντα ζωικής προέλευσης και προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε λίπος (NRL-AO), σε συνεργασία με τη IOC (International Olive Council). Το υπόστρωμα της διεργαστηριακής δοκιμής ικανότητας ήταν το ελαιόλαδο. Από έναν κατάλογο στόχων 23 φυτοπροστατευτικών ουσιών το εργαστήριο προσδιόρισε με αξιοπιστία όλους τους αναλύτες που υπήρχαν στο δείγμα της δοκιμής καθώς όλες οι τιμές z-score που προέκυψαν από τη δοκιμή βρέθηκαν $-1.20 < z < 1$, με μόνο μια τιμή z-score πάνω από 0,8, επιβεβαιώνοντας την αξιοπιστία της αναφερόμενης μεθόδου (Anagnostopoulos, etal, 2013).

Οι ελιές και το ελαιόλαδο ανήκουν σε ειδική κατηγορία των υποστρωμάτων όπου στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται πιο πολύπλοκη, πολυδάπανη και χρονοβόρα αναλυτική μέθοδος για τον καθαρισμό και τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων

φυτοφαρμάκων. Σε αυτή τη μελέτη μια εύκολη, οικονομική και αξιόπιστη πολύ-υπολειμματική μέθοδος ανάλυσης για τον προσδιορισμό των πολλαπλών τάξεων φυτοφάρμακα αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε. Ο προσδιορισμός των αναλυτών πραγματοποιήθηκε σε ένα σύστημα MS/MS σε λειτουργία MRM σε συνδυασμό είτε με αέρια είτε με υγρή χρωματογραφία. Η μέθοδος παρουσίασε αποδεκτή ορθότητα, ακρίβεια και γραμμικότητα με το όριο ποσοτικοποίησης – LOQ- να καθορίζεται σε 0,01 mg / kg . Στις περισσότερες περιπτώσεις, η επίδραση του υποστρώματος βρέθηκε σημαντική και ως εκ τούτου μόνο τα πρότυπα διαλύματα σε εκχύλισμα υποστρώματος χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε για την ανάλυση 262 δειγμάτων ελιών και ελαιόλαδων από την ελληνική αγορά και το 7,25% από αυτά (19 δείγματα) βρέθηκαν θετικά στην παρουσία υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων. Από τα ευρήματα στα θετικά προέκυψε ότι ανήκουν σε 15 διαφορετικά γεωργικά φάρμακα ή μεταβολίτες τους με συχνότερο εμφανιζόμενα στην ελιά τα omethoate (8 δείγματα) και dimethoate (6 δείγματα) και στο ελαιόλαδο το chlorpyrifosethyl (6 δείγματα). Σημαντικό εύρημα επίσης ότι σε δύο δείγματα ελαιολάδου ανιχνεύτηκαν 6 και 8, αντίστοιχα, ουσίες – υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων ή μεταβολιτών τους. (Anagnostopoulos, etal, 2013).

Η προτεινόμενη ως πρότυπη μέθοδος από την ΕΕ μέθοδος QuEChERS γίνεται με την εξής διαδικασία :

1. Ζυγίζονται 10g του δείγματος (50 mL Teflon-Tube) (εικ. 1)
2. Προσθέστε 10 mL Ακετιλονιτρίλιο
3. Ανακινείται ζωηρά1 λεπτό
4. Προσθέστε 4 gMgSO₄ (θειικό μαγνήσιο) και 1gNaCl (χλωριούχο νάτριο)
5. Ανακινείται ζωηρά1 λεπτό
6. Προσθήκη ISTD (Internal Standard)-Διάλυμα
7. Ανακινήστε 30s και φυγοκέντρωση
8. Πάρτε το κλάσμα και προσθέστε MgSO₄ (θειικό μαγνήσιο) και Sorbent (s)
9. Ανακινήστε 30s και φυγοκέντρωση
10. Προσθήκη “AnalyteProtectants” και ρυθμίστε το Ph.
11. Ανάλυση με GC-MS (καιLC-MS) (AnastassiadesM. , 2006)

Διαδικασία σε εικόνες



Εικόνα 1. Ζύγιση του δείγματος



Εικόνα 2. Προσθήκη 10 mL Ακετιλονιτρίλιο



Εικόνα 3. Ζωρή ανακίνηση 1min



Εικόνα 4. Ζύγιση 4gMgSO₄ και 1gNaCl



Εικόνα 5. Προσθέτουμε στο σωλήνα



Εικόνα 6. Ζωρή ανακίνηση για 1min



Εικόνα 7. Προσθήκη ISTD



Εικόνα 8. Ανακίνηση 30s



Εικόνα 9. Φυγοκέντρηση 5min



Εικόνα 10. Διαχωρισμός των φάσεων του εκχυλίσματος



Εικόνα 11. Ζύγιση $MgSO_4$ και PSA



Εικόνα 12. Προσθήκη του εκχυλίσματος στο σωλήνα και ανακίνηση για 30s



Εικόνα 13. Φυγοκέντρηση για 30s



Εικόνα 14. Καθαρισμός του εκχυλίσματος

5.7.1 Διαφορές μεθόδου QuEChERS με άλλες MRMs.

Οι διαφορές της μεθόδου QuEChERS με τις άλλες Multiresidue Methods (MRMs) είναι ότι βρίσκει απλουστευμένες εναλλακτικές λύσεις. Οι άλλες μέθοδοι ήταν πιο χρονοβόρες, πολύπλοκες ή επιρρεπείς σε λάθη. Ενώ οι παλιές μέθοδοι κάνουν χρήση Ultra-Turrax κατά αρχική εκχύλιση, η μέθοδος QuEChERS χρησιμοποιεί την **ανάδευση**.

Επίσης οι παλιές μέθοδοι χρησιμοποιούν τη διήθηση, ενώ η QuEChERS τη **φυγοκέντρηση**.

Στις παλιές μεθόδους γίνεται πολλαπλός διαχωρισμός και απομόνωση όλου του εκχυλίσματος ενώ στη QuEChERS γίνεται **διαχωρισμός, λήψη του κλάσματος με τη χρήση εσωτερικού προτύπου ISTD**.

Μια ακόμα διαφορά είναι ότι χρησιμοποιούνται πολλά γυάλινα σκεύη, ενώ στη QuEChERS **για την εκχύλιση και το διαχωρισμό χρησιμοποιείται μόνο ένα δοχείο**. Στις προηγούμενες μεθόδους χρησιμοποιείται εξάτμιση και ανασύσταση ενώ στη QuEChERS είναι δυνατό να εφαρμοστεί η **τεχνική χρωματογραφικής έκχυσης μεγάλου όγκου ενέσεις** (large volume injection).

Στις προηγούμενες μεθόδους γίνεται ξεχωριστά παραδοσιακός καθαρισμός (cleanup) με στήλες (SPE (solid phase extraction), GPC), ενώ τώρα εκχύλιση και καθαρισμός γίνονται σε ένα δοχείο.

5.7.2 Επιπτώσεις της μεθόδου QuEChERS

- Περισσότερος Χρόνος της Ενόργανης Ανάλυσης
- Περισσότερος χρόνος για QA/QC (με επικύρωση)
- Ευρύτερο φάσμα ουσιών – αναλυτών.
- Υψηλότερη απόδοση του δείγματος
- Λιγότερη κατανάλωση διαλύτη

5.7.3 Πλεονεκτήματα της μεθόδου QuEChERS

- Γρήγορη (8 δείγματα σε λιγότερο από 30 λεπτά)
- Απλή
- Φθηνή
- Χαμηλή κατανάλωση διαλύτη
- Πρακτικά δεν χρειάζονται πολλά Γυάλινα υλικά
- Χρησιμοποιείται για ευρύ φάσμα φυτοφαρμάκων
- Απαιτείται λιγότερος χώρος στο εργαστήριο
- Πιο ευχάριστη προετοιμασία δειγμάτων

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ και ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ανάγκη για τη διασφάλιση της ποιότητας είναι γνωστή από την εποχή ακόμα των Αιγυπτίων, όπου οι ίδιοι είχαν δημιουργήσει ένα ολοκληρωμένο σύστημα μετρήσεων διακρίβωσης. Η ανάγκη αυτή με το πέρασμα των χρόνων και των απαιτήσεων ως προς την ποιότητα έχει μεγαλώσει τόσο που τα πρότυπα και οι κανόνες για τη διασφάλιση της ποιότητας έχουν θεσμοθετηθεί από διάφορους οργανισμούς, εθνικούς, ευρωπαϊκούς και διεθνείς, όπως το Ε.ΣΥ.Δ, ΕΛ.Ο.Τ, Ε.Ι.Μ και διάφορα πρότυπα ISO.

Οι μέθοδοι δοκιμών και διακριβώσεων ενός εργαστηρίου πρέπει να βασίζονται σε κάποιο πρότυπο εθνικό ή διεθνές ή κάποιο επικυρωμένο πρότυπο. Μερικοί τρόποι επικύρωσης, πέραν της ανάπτυξης και επικύρωσης μιας αναλυτικής μεθόδου ακολουθώντας κατευθυντήριες γραμμές διεθνών φορέων, όπως την οδηγία SANCO Doc.No.12495/2011της Ευρωπαϊκής Ένωσης στην περίπτωση μεθόδου για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων σε διάφορα υποστρώματα, είναι η σύγκριση με άλλες μεθόδους, η χρήση υλικών αναφοράς και οπωσδήποτε οι διεργαστηριακές δοκιμές ικανότητας του εργαστηρίου. Σε κάθε μέθοδο δοκιμής πρέπει να γίνεται εμπειριστατωμένη παρουσίαση εκτός των αναλυτικών χαρακτηριστικών της, όπως η ορθότητα, η πιστότητα, το όριο ποσοτικού προσδιορισμού της εκτίμησης, και η εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων, όπως επίσης και ο έλεγχος των δεδομένων. Αυτό επιτυγχάνεται στο σύνολό του με τον έλεγχο της μεταφοράς των δεδομένων, την τεκμηρίωση και επικύρωση των λογισμικών κ.α

Η εφαρμογή αυτών των κριτηρίων επικύρωσης των αναλυτικών μεθόδων και της ακολουθούμενης διαδικασίας στην ανάλυση υπολειμμάτων είναι κάτι το οποίο κρίνεται απαραίτητο για τη διασφάλιση της ποιότητας των μετρήσεων σε ένα πολύ ευαίσθητο χώρο καθώς τα γεωργικά προϊόντα – πρωτογενή ή μεταποιημένα- είναι βασικά στην καθημερινή διατροφή του ανθρώπου. Οι μέθοδοι ανάλυσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων υπολειμμάτων είναι βασίζονται σε ένα στάδιο επεξεργασίας του δείγματος με στόχο την παραλαβή ενός εκχυλίσματος που θα οδηγήσει με την εφαρμογή σύγχρονων αναλυτικών τεχνικών, όπως τα συζευγμένα χρωματογραφικά συστήματα με φασματογραφία μάζας - GC/MSκαι LC/MS- στο διαχωρισμό των ουσιών, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό τους προσδιορισμό. Η

πλέον συνήθης μέθοδος που αναφέρεται στην προετοιμασία του δείγματος είναι η μέθοδος QuEChERS, η οποία με διάφορες παραλλαγές εφαρμόζεται σε ένα ευρύ φάσμα γεωργικών προϊόντων, ενώ είναι η επίσημη πρότυπη μέθοδος ανάλυσης υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε γεωργικά προϊόντα τόσο στην ΕΕ (*prEN 15662 Version 2007-10-24*) όσο και στις ΗΠΑ (*AOAC Official Method 2007.01*). Η χρήση της μεθόδου QuEChERS ήρθε για να προσφέρει μία πολυπολεμιατική, γρήγορη και σχετικά οικονομική ανάλυση υπολειμμάτων.

Το πρότυπο ISO /IEC 17025 καθώς και τα παράγωγα του (ISO 15189 που εφαρμόζεται σε κλινικά εργαστήρια) είναι πρότυπα που καθορίζουν συγκεκριμένες απαιτήσεις που καλύπτονται από τα εργαστήρια που επιθυμούν να πετύχουν παραγωγή ικανών και αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Αυτές οι απαιτήσεις αναπτύχθηκαν από εμπειρογνώμονες από όλο τον κόσμο τα τελευταία 30 χρόνια. Το πρότυπο αυτό, ISO /IEC 17025, είναι αυτό που θα πρέπει να ακολουθήσει ένα εργαστήριο δοκιμών για τη διαπίστευσή του στην ικανότητα μέτρησης υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε συγκεκριμένα υποστρώματα προϊόντων φυτικής ή/και ζωικής παραγωγής ή ακόμη και σε περιβαλλοντικά δείγματα, όπως το νερό. Το ISO/IEC 17025:2005 μπορεί να εφαρμοσθεί από όλα τα εργαστήρια (ιδιωτικού ή δημοσίου χαρακτήρα) ανεξάρτητα από το μέγεθος και τον αριθμό των εργαζομένων, το είδος των δοκιμών ή των διακρίβωσης που εκτελούν αλλά και το σκοπό που εξυπηρετούν (εργαστήρια πρώτου, δεύτερου ή τρίτου μέρους).

Το ISO /IEC 17025 πέραν της απόδειξης της τεχνικής ικανότητας ενός εργαστηρίου λειτουργεί προστατευτικά για κάθε επιχείρηση καθώς επιπλέον διασφαλίζονται η ακρίβεια των μετρήσεων, οι περιβαλλοντικές συνθήκες και οι εργαστηριακές εγκαταστάσεις διεξαγωγής των δοκιμών, η εγκυρότητα των διαδικασιών διακρίβωσης και υπολογισμού της διευρυμένης αβεβαιότητας της μέτρησης, η αδιαμφισβήτητη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων μέτρησης και των πιστοποιητικών διακρίβωσης (τα εκδιδόμενα πιστοποιητικά διακρίβωσης φέρουν το λογότυπο του Φορέα Διαπίστευσης), η συμμετοχή σε διεργαστηριακές συγκρίσεις και οι μελέτες ικανότητας βέλτιστης μέτρησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <http://qualityinlab.blogspot.gr/2011/01/blog-post.html>
2. <http://qualityinlab.blogspot.gr/2011/01/iso-17025-vs-iso-15189.html>
3. <http://qualityinlab.blogspot.gr/2010/12/blog-post.html>
4. <http://www.eim.gr/>
5. www.esyd.gr
6. [http://www.ukas.com/about-accreditation/What is Accreditation/What is Accreditation.asp](http://www.ukas.com/about-accreditation/What%20is%20Accreditation/What%20is%20Accreditation.asp)
7. <http://www.cen.eu/cen/Sectors/Sectors/Food/Documents/KPaulus.pdf>
8. <http://www.elot.gr/>
9. <http://www.eurachem.org/>
10. <http://www.european-accreditation.org/>
11. [http://www.esyd.gr/pweb/s/20/files/kanonismoi/kritiriaOdigies/KO_KLINER G.pdf](http://www.esyd.gr/pweb/s/20/files/kanonismoi/kritiriaOdigies/KO_KLINER_G.pdf)
12. <http://www.who.int/tdr/publications/documents/glp-handbook.pdf>
13. [http://www.esyd.gr/pweb/s/20/files/kanonismoi/kritiriaOdigies/KO_KLINER G.pdf](http://www.esyd.gr/pweb/s/20/files/kanonismoi/kritiriaOdigies/KO_KLINER_G.pdf)
14. http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/en/pesticide_en.pdf
15. <http://www.codexalimentarius.org/>
16. <http://www.who.int/foodsafety/chem/glossary.pdf>
17. http://www.who.int/whopes/resources/SEA_CD_214.pdf
18. http://www.who.int/foodsafety/about/Flyer_GEMS.pdf
19. ftp://ftp.fao.org/es/esn/proscad/belgrade_pres3.pdf
20. http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/TDS_Beijing_2006_en.pdf
21. <http://www.epa.gov/pesticides/food/risks.htm>
22. <http://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/home.asp?LabID=100&Lang=EN>
23. <http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/fv/SANCO12495-2011.pdf>
24. <https://www.a2la.org/pt/proficiencytesting.cfm>
25. http://www.gcsf.gr/media/PTS_ProtocolG.pdf
26. <http://www.quechers.com/>
27. www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CD_AQFjAD&url=http%3A%2F%2Fusers.teiath.gr%2Famavridou%2F9277%2F

- [2052%2FISO%252017025.ppt&ei=x3SVVK7hKcb9UrCXhLgL&usg=AFQjCNGwtuSG-YtDRbnP7Fq0L034ibT5Lg&bvm=bv.82001339,d.d24\)](http://www.epa.gov/compliance/monitoring/programs/fifra/glp.html)
28. <http://www.epa.gov/compliance/monitoring/programs/fifra/glp.html>
 29. http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EUPTsGP_4Ed-May2013-Final1.pdf
 30. (www.lgcpt.com/faq.aspx)
 31. http://www.watermicro.gr/wp-content/uploads/poiotikos-elegxos_vantarakis.pdf
 32. <http://www.iso.org/iso/lome/catalogue>
 33. <http://dspace.lib.ntua.gr/dspace2/bitstream/handle/123456789/39360/Panagiotou%20V%20-%20Diplomatiki.pdf?sequence=1>
 34. <http://www.who.int/tdr/publications/documents/glp-handbook.pdf>
 35. <https://elqa.teilar.gr/2013-04-25-10-17-16/akribeia>)
 36. http://www.hjn.gr/actions/get_pdf.php?id=329
 37. www.chem.uoa.gr/courses/toxikologia/Toxic_Eisagwgh.pdf)
 38. www.aoac.org/imis15prod/AOAC_Docs/LPTP/p01final.pdf
 39. <http://www.safeuse.gr/~esyf/docs/Thefinalupoleimmata.pdf>
 40. **Alankar Shrivastava, Vipin B. Gupta** “*Methods for the determination of limit of quantitation of the analytical methods*”**Chronicles of Young Scientists** vol 2, Issue 1, Jan-Mar, 2011
 41. **Anagnostopoulos C, Miliadis G.E** “*Developments and validation of an easy multiresidue method for the determination of multiclass pesticide residues using GC-MS-MS and LC-MS/MS in olive oil and olives*”**Talanta** 112 (1-10), 2013
 42. **Anastasiades Michelangelo**, “*The QuEChERS Method – Background Information and Recent Developments*” **CVYA Stuttgart, 2006**
 43. **Anastasiades Michelangelo**, Ellen Scherbaum, Dorothea Mack, “*Implementation of the QuEChERS Method for the routine analysis of pesticide residues – Validation and Experiences*”**Chemical and Veterinary Investigation Office.**
 44. **Bendell Tony**, “*Taguchi Methods : Applications in World Industry*”, Bedford, **IFS Publications, 1989**
 45. **Bertoni Olivares Igor Renato, Fernando Antunes Lopes** “*Essential steps to providing reliable results using the Analytical Quality Assurance Cycle*”, **Trends In Analytical Chemistry**, 35,109-121, 2012

46. **Camino Sanchez, Zafra-Gomez, Ruiz-Garcia, Bernudez-Peinado, O Ballesteros, A Navalon, Jose L. Vilchez** , “*UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 accredited method for the determination of 121 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography – tandem mass spectrometry*” **Journal of food Composition and Analysis** 24, 2011
47. **Crosby P.B.**, “*Quality Without Tears*”, New York, McGraw-Hill, 1984
48. **Dasika Rohan, Siddharth Tangirala and Padmaja Naishadham** “*Pesticide residue analysis of fruits and vegetables*”, **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, 4(2), 19-28, 2012.
49. **Deming W.E.**, “*Out of crisis*”, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge Press, 1988
50. **Guzel Omer, Ebru Ilhan Guner**, “*ISO 15189 Accreditation : Requirements for quality and competence of medical laboratories, experience of a laboratory I*” **Clinical Biochemistry** 42 (2009) 274-278
51. **Gulderen Yanikkaya-Demirel** “ *ISO 15189 Accreditation Requirements for quality and competence of medical laboratories, experience of a laboratoryII :*” **Clinical Biocemistry** 42 (2009) 279-283
52. **J.L Tadeo, C. Sanchez-Brunete, R.A Perez, M.D Fernandez** “*Analysis of herbicide residues in cereals, fruits and vegetables*” **Journal of Chromatography A**, 882 (2000) 175 - 191
53. **Juran J. M** “*Quality Control Handbook*”, New York, McGraw-Hill, 1988, 5th Edition
54. **Ionara R. Pizzutti, Andre de Kok, Maurice Hiemstra, Christine Wickert, Osmar D. Prestes** “*Method of Validation and comparison of acetonitrile, and acetone extraction for the analysis of 169 pesticides in soya grain by liquid chromatography – tandem mass spectrometry*” **Journal of Chromatography A**, 1216 (2009) 4539 - 4552
55. **Lian-Kuet Chai, Nur-Dzaina Zaidel, Hans Christian Brunn Hansen** “*A rapid multi-residue method for the determination of pesticide residues in choi sum, yardlong beans ang aubergines*”, **Food Chemistry** 131, 611-616, 2012.
56. **M. Arienzo, D. Cataldo, L. Ferrara** “*Pesticide residues in fresh-cut vegetables from integrated pest management by ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry* ” **Food Control** 31 (2013) 108 - 115

57. **Maurice Hiemstra, Andre de Kok**, “*Comprehensive multi - residue method for the target analysis in pesticides in crops using liquid chromatography – tandem mass spectrometry*” **Journal of Chromatography A**, 1154 (2007) 3 - 25
58. **N.A. Vlavhos, C. Michail and D. Sotiropoulou** “*Is ISO/IEC 17025 Accreditation a Benefit or Hindrance to Testing Laboratories? The Greek Experience*” **Journal of Food Composition and Analysis** 2002 , 15747-757,
59. **Wilkowska Angelika, Marek Biziuk** “*Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology*”, *Food Chemistry* 125, 803-812, 2011.