

DLA
Dienstleistung
Lebensmittel
Analytik GbR

Auswertungs-Bericht
Laborvergleichsuntersuchung

DLA 14/2016

Lactose und Fructose

**in „lactosefreiem“ Lebensmittel
(Brotbackmischung)**

Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR
Waldemar-Bonsels-Weg 170
22926 Ahrensburg, Germany

proficiency-testing@dla-lvu.de
www.dla-lvu.de

Koordinator der LVU:
Dr. Matthias Besler

Inhalt / Content

1. Einleitung.....	3
2. Durchführung.....	3
2.1 Untersuchungsmaterial.....	3
2.1.1 Homogenität.....	4
2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung.....	5
2.3 Ergebnisübermittlung.....	5
3. Auswertung.....	6
3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert).....	6
3.2 Robuste Standardabweichung.....	6
3.3 Wiederholstandardabweichung.....	6
3.4 Vergleichsstandardabweichung.....	7
3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer.....	7
3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung).....	8
3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz.....	9
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	9
3.6.3 Werte aus Erkenntnissen	10
3.7 z-Score.....	12
3.8 z'-Score.....	13
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	13
3.10 Quotient S^*/opt	14
3.11 Standardunsicherheit.....	14
3.12 Wiederfindungsraten: Dotierung.....	14
4. Ergebnisse.....	15
4.1 Fructose.....	16
4.1.1 Fructose Probe A (in mg/100g).....	16
4.1.2 Fructose Probe B (in mg/100g).....	19
4.1.3 Fructose Dotierungsmaterialprobe (in g/100g).....	23
4.2 Lactose.....	26
4.2.1 Qualitative Auswertung Probe A und Probe B.....	26
4.2.2 Lactose Probe B (in mg/100g).....	27
4.2.3 Lactose Dotierungsmaterialprobe (in g/100g).....	30
4.2.4 Wiederfindungsraten für Lactose.....	33
4.3 Galactose.....	34
4.3.1 Galactose Probe A (in mg/100g).....	34
4.3.2 Galactose Probe B (in mg/100g).....	36
4.3.3 Galactose Dotierungsmaterialprobe (in g/100g).....	38
5. Dokumentation.....	39
5.1 Primärdaten.....	39
5.2 Homogenität.....	48
5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung.....	48
5.2.2 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben.....	49
5.2.3 Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und der betreffenden Einzel-Messwerte.....	50
5.3 Analytische Methoden.....	53
6. Verzeichnis der teilnehmenden Institute.....	56
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	57

1. Einleitung

Die Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen (LVU) ist ein unverzichtbarer Baustein für das Qualitäts-Management-System eines jeden, mit der Untersuchung von Lebensmitteln, Futtermitteln, kosmetischen Mitteln und Bedarfsgegenständen befassten Labors. Die Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen ermöglicht den teilnehmenden Instituten die eigene analytische Kompetenz unter realen Bedingungen nachzuweisen. Gleichzeitig erhalten sie wertvolle Daten für die erforderliche Verifizierung oder Validierung der durchgeführten Untersuchungsmethode [1, 5].

Das Ziel von DLA ist es, LVU für ausgesuchte Parameter in praxisrelevanten Konzentrationen und Matrices anzubieten.

Durchführung und Auswertung der vorliegenden Laborvergleichsuntersuchung erfolgten nach den technischen Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17043 (2010) und DIN ISO 13528-2009 bzw. ISO 13528-2015 [2, 3].

2. Durchführung

2.1 Untersuchungsmaterial

Zur Untersuchung wurden zwei LVU-Proben für den Nachweis von Lactose/Galactose und Fructose sowie eine Dotierungsmaterialprobe zur Verfügung gestellt. Die Dotierungsmaterialprobe enthält die betreffenden Analyten im Bereich von 1-10 % und wurde der dotierten LVU-Probe zugesetzt. Die Untersuchungsergebnisse der Dotierungsmaterialprobe sollen im Vergleich zur dotierten LVU-Probe die Möglichkeit geben, die Nachweisbarkeit der Analyten ohne und mit Einfluss der Lebensmittelmatrix bzw. -prozessierung zu charakterisieren.

Bei dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um eine handelsübliche lactosefreie Brotbackmischung. Die Grundzusammensetzung war für beide Proben A und B gleich (s. Tabelle 1). Probe B wurde als weitere Zutat das Dotierungsmaterial zugesetzt, das Lactose und Fructose enthält. Diese Zucker wurden zuvor jeweils gemahlen und gesiebt (mesh 400 µm). Die Zusammensetzung der Dotierungsmaterialprobe und die entsprechenden Gehalte der Analyten in Probe B sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Vor dem Homogenisieren wurden Microtracer-Partikel für die Überprüfung der Mischungshomogenität zugegeben. Nach dem Homogenisieren wurden Aliquote für die Microtracer-Analyse entnommen (s. 2.1.1).

Anschließend wurden die Proben zu Portionen von ca. 25 g in metallisierte PET-Folienbeutel abgefüllt und chronologisch nummeriert.

Tabelle 1: Zusammensetzung der DLA-Proben

Zutaten	Probe A	Probe B
Backmischung Bauernbrot Zutaten: Weizenmehl 75%, Roggenmehl 20%, iodiertes Salz, Hefe, Glucose, Gerstenmalz, Mehlbehandlungsmittel: Ascorbinsäure	100 g/100g	96,5 g/100g
Dotierungsmaterialprobe	-	3,49 g/100g

Tabelle 2: Zugesezte Mengen Lactose und Fructose

Zutaten	Dotierungsmaterialprobe	Probe B
Kartoffelmehl	88,6 %	3,09 %
Lactose	4,21 %	147 mg/100g
Fructose	7,16 %	250 mg/100g *

* Probe B enthält zusätzlich Fructose aus der Matrix Brotbackmischung

2.1.1 Homogenität

Die **Mischungshomogenität vor der Abfüllung** wurde in 8-fach Bestimmung mittels **Microtracer-Analyse** untersucht. Es handelt sich um eine normierte Methode, die Bestandteil des internationalen GMP-Zertifizierungssystems für Futtermittel ist [14]. Vor der Mischung werden mit Farbstoff beschichtete Eisenpartikel in μm -Größe zur Probe gegeben und die Partikelzahl wird nach der Homogenisierung in entnommenen Aliquoten bestimmt. Die Bewertung der Mischungshomogenität erfolgt auf Grundlage der Poissonverteilung anhand des chi-Quadrat-Tests. Eine Wahrscheinlichkeit von $\geq 5\%$ ist gleichzusetzen mit einer guten homogenen Mischung und von $\geq 25\%$ mit einer exzellenten Mischung [14, 15]. Die Microtracer-Analyse der vorliegenden LVU-Proben Dotierungsmaterialprobe und Probe B hat eine Wahrscheinlichkeit von 99% bzw. 89% ergeben. Die Partikel-Ergebnisse wurden zusätzlich in Konzentrationen umgerechnet, statistisch als Normalverteilung ausgewertet und mit der Standardabweichung nach Horwitz verglichen. Es wurden HorRat-Werte von 0,5 bzw. 0,9 erhalten. Die Ergebnisse der Microtracer-Analyse sind in der Dokumentation angegeben.

Die **Homogenität der abgefüllten nummerierten DLA-Proben** (Dotierungsmaterialprobe und Probe B) wurde anhand von 5 fach Bestimmungen von Lactose mittels enzymatischem UV-Test (ASU §64 L 48.01-4) geprüft. Die Wiederholstandardabweichungen liegen mit 0,56 % und 1,2% im Bereich der Wiederholstandardabweichungen vergleichbarer Methoden (z.B. ASU §64 L 48.02-7 für Glucose und Fructose in Zwieback). Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung sind in der Dokumentation angegeben.

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung S_r der Doppelbestimmungen der Teilnehmer** konnte nicht als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen werden, weil jeweils nur ein Ergebnis pro Teilnehmer abgefragt wurde.

Desweiteren wurde die Homogenität anhand der **Trendlinien-Funktion der Teilnehmerergebnisse für die chronologisch abgefüllten Einzel-Proben** charakterisiert. Die maximalen Abweichungen der Trendlinie vom Mittelwert lagen für die Dotierungsmaterialprobe, Probe A und Probe B im Bereich von bis ca. 30% der Zielstandardabweichungen σ_{pt}' (s. 5.2 Homogenität) und können daher als niedrig betrachtet werden.

Falls die Kriterien für eine ausreichende Homogenität des Probenmaterials bezüglich eines Parameters nicht erfüllt sind, werden die Auswirkungen auf die Zielstandardabweichung geprüft und ggf. erfolgt die Bewertung der Ergebnisse der Teilnehmer mittels z'-Score unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes (s. 3.8 und 3.11) [3].

2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jedes teilnehmende Institut wurden in der 15. Woche 2016 zwei Portionen Untersuchungsmaterial verschickt. Das Untersuchungsverfahren wurde freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 27. Mai 2016.

Mit dem Proben-Anschreiben wurden den Teilnehmern u.a. nachstehende Informationen mitgeteilt:

Hinweise zur Analyse:

Bei den beiden Mustern handelt es sich um zwei unterschiedliche Proben einer "laktosefreien" Brotbackmischung, Probe A und Probe B, mit möglichen Gehalten an Lactose, Galactose und/oder Fructose.

Zusätzlich wird eine „Dotierungsmaterialprobe“ zur Verfügung gestellt, die zur Dotierung der Positivprobe (A oder B) verwendet wurde und Lactose und Fructose mit einem Gehalt von 3-15% in Kartoffelmehl als Trägermaterial enthält. Die Dotierungsmaterialprobe soll wie eine normale Probe ggf. mit entsprechender Verdünnung untersucht werden.

Die Materialien wurden auf Homogenität getestet. Zum Nachweis oder zur Bestimmung der genannten Analyten können alle geeigneten Methoden eingesetzt werden. Generell empfehlen wir vor der Analyse, insbesondere bei kleinen Analyseneinwaagen, eine repräsentative Probenmenge entsprechend guter Laborpraxis zu homogenisieren.

2.3 Ergebnisübermittlung

Die Ergebnisabgabe erfolgte einheitlich mittels an die teilnehmenden Labore übergebenen Übermittlungstabellen (per eMail).

Zur statistischen Auswertung kamen die als abschließendes Ergebnis der nummerierten Proben angegebenen Gehalte der Analyten.

Abgefragt und dokumentiert wurden Einzelergebnisse, Angaben zur Wiederfindung und Stichpunkte zur durchgeführten Methode.

Von den 21 Teilnehmern haben 20 Teilnehmer mindestens ein Ergebnis abgegeben. Ein Teilnehmer hat keine und ein Teilnehmer verspätet Ergebnisse eingesandt.

3. Auswertung

3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert)

Für die Auswertung wurde als zugewiesener Wert (X_{pt}) der **robuste Mittelwert** der eingesandten Ergebnisse verwendet („Konsenswert der Teilnehmer“). Die Berechnung erfolgt nach Algorithmus A gemäß Anhang C der ISO 13528 [3].

Voraussetzung ist, dass die Mehrzahl der Ergebnisse der teilnehmenden Laboratorien einer Normalverteilung unterliegen bzw. unimodal und symmetrisch verteilt sind. Hierzu erfolgt eine Prüfung der Verteilung u.a. anhand der Kern-Dichte-Schätzung [3, 12].

Falls Hinweise für Quellen von höherer Variabilität, wie z.B. eine bimodale Verteilung der Ergebnisse, vorliegen, werden Ursachen dafür gesucht. In Frage kommt häufig die Verwendung unterschiedlicher Untersuchungsmethoden. Ist dies der Fall, werden nach Möglichkeit getrennte Auswertungen mit eigenen zugewiesenen Werten (X_{pti}) vorgenommen.

Die statistische Auswertung erfolgt für alle Parameter, für die mindestens 7 Werte vorliegen.

Die tatsächlichen Messergebnisse sind anzugeben. Einzelergebnisse die außerhalb des angegebenen Messbereiches eines teilnehmenden Labors liegen (z.B. mit der Angabe > 25 mg/kg oder $< 2,5$ mg/kg) oder die Angabe „0“ werden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt [3].

3.2 Robuste Standardabweichung

Zum Vergleich mit der Zielstandardabweichung σ_{pt} (Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) wird die robuste Standardabweichung (S^*) der eingesandten Ergebnisse verwendet. Die Berechnung erfolgt nach Algorithmus A gemäß Anhang C der ISO 13528 [3].

3.3 Wiederholstandardabweichung

Die Wiederholstandardabweichung S_r basiert auf den laborinternen Standardabweichungen der (ausreißerfreien) Einzelergebnisse der Teilnehmer, die jeweils unter Wiederholbedingungen, d.h. Analysen an derselben Probe von demselben Bearbeiter mit demselben Gerät im gleichen Labor innerhalb kurzer Zeit, ermittelt wurden. Sie charakterisiert die mittlere Streuung der Ergebnisse innerhalb der Laboratorien [3] und wird von DLA als Hinweis für die Homogenität des Untersuchungsmaterials herangezogen.

Sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, erfolgt die Berechnung der Wiederholstandardabweichung S_r , auch als Standardabweichung innerhalb der Laboratorien S_w bezeichnet, nach: [3, 4].

Die relative Wiederholstandardabweichung in Prozent des Mittelwerts ist als Variationskoeffizient VK_r bei den statistischen Kenndaten im Ergebnisteil mit angegeben, sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen.

3.4 Vergleichsstandabweichung

Die Vergleichsstandabweichung S_R stellt eine laborübergreifende Schätzung der Standardabweichung für die Bestimmung des jeweiligen Parameters anhand der (ausreißerfreien) Einzelergebnisse der Teilnehmer dar. Sie berücksichtigt sowohl die Wiederholstandardabweichung als auch die Standardabweichung zwischen den Laboratorien. Vergleichsstandardabweichungen von LVUs können von Vergleichsstandabweichungen von RVs abweichen, da die beteiligten Laboratorien bei LVUs i.d.R. unterschiedliche interne Bedingungen und Methoden zur Bestimmung der Messwerte benutzen. In der vorliegenden Auswertung bezieht sich die Angabe der Vergleichsstandardabweichung daher nicht auf eine spezifische Messmethode, sondern charakterisiert annähernd die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Laboratorien untereinander. Vorausgesetzt der Einfluss von Homogenität und Stabilität des Probenmaterials sind zu vernachlässigen.

Sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, erfolgt die Berechnung der Vergleichsstandabweichung S_R nach: [3, 4].

Die relative Vergleichsstandardabweichung in Prozent des Mittelwerts ist als Variationskoeffizient VK_R bei den statistischen Kenndaten im Ergebnisteil mit angegeben, sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, und die Bedeutung unter 3.9 näher erläutert.

3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer

Ergebnisse können vorab von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden, wenn offensichtliche grobe Fehler, wie z. B. falsche Einheiten, Dezimalstellen oder Angaben für einen falschen Prüfgegenstand vorliegen [2]. Alle Ergebnisse sollen mit mindestens 2 signifikanten Dezimalstellen angegeben werden. Die Angabe von 3 Dezimalstellen ist i.d.R. ausreichend.

Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Verfahren erhalten wurden und zu einer erhöhten Variabilität und/oder zu einer bi- oder mehrmodalen Verteilung der Ergebnisse führen, werden separat behandelt oder, wenn dafür zu wenige Ergebnisse vorliegen, ausgeschlossen. Hierfür erfolgt die Prüfung der Ergebnisse anhand der Kern-Dichte-Schätzung [3, 12].

Auf Ausreißer wird mittels robuster Statistik geprüft: Ergebnisse, die um mehr als das Dreifache der robusten Standardabweichung vom robusten Mittelwert abweichen, werden als Ausreißer eingestuft [3]. Ermittelte Ausreißer werden informativ genannt sofern gleichzeitig der z-Score des Teilnehmers < -2 oder > 2 ist. Aufgrund der Anwendung der robusten Statistik werden Ausreißer nicht ausgeschlossen, sofern keine anderen Gründe vorliegen [3].

3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

Die Zielstandardabweichung des zugewiesenen Wertes σ_{pt} (= Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) kann nach unten dargestellten, unterschiedlichen Verfahren bestimmt werden.

Sofern ein akzeptabler Quotient S^*/σ_{pt} vorliegt, wird für die Eignungsbeurteilung bevorzugt die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz verwendet, da diese in der Regel für Auswertungen von Laborvergleichsuntersuchungen, bei denen von den Teilnehmern unterschiedliche Analysemethoden eingesetzt werden, geeignet ist. Die Zielstandardabweichung aus der Auswertung von Präzisionsdaten eines Versuchs leitet sich dagegen aus Ringversuchen mit vorgegebener Analysemethode ab.

In Fällen, in denen beide o.g. Modelle ungeeignet sind, wird die Zielstandardabweichung anhand von Werten aus Erkenntnissen nach 3.6.3 ermittelt.

Zur Information werden, sofern verfügbar, jeweils die z-Scores beider Modelle in der Auswertung angegeben.

Zur Bewertung der Ergebnisse wurde in der vorliegenden LVU für Lactose in der Dotierungsmaterialprobe sowie für Fructose und Galactose die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.4.1) verwendet.

Zur Bewertung der Ergebnisse für Lactose in Probe B wurde die Zielstandardabweichung der Auswertung eines Versuchs zur Präzision (s. 3.4.2) verwendet (ASU §64 Methoden: 17), weil dadurch in diesem Fall ein größerer Zielbereich als nach dem allgemeinen Modell nach Horwitz (inklusive z'-Score) vorgegeben wird.

Zusätzlich wurde für alle Analyten die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.6).

3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

Anhand der in zahlreichen LVUs für unterschiedliche Parameter und Analysemethoden erhaltenen statistischen Kenndaten hat Horwitz ein allgemeines Modell für die Schätzung der Vergleichsstandardabweichung σ_R abgeleitet [6]. Später wurde das Modell von Thompson für bestimmte Konzentrationsbereiche modifiziert [10]. Die Vergleichsstandardabweichung σ_R kann als relative Zielstandardabweichung σ_{pt} in % des zugewiesenen Wertes verwendet werden und nach untenstehenden Gleichungen berechnet werden [3]. Dabei wird für die Konzentration c der zugewiesene Wert X_{pt} eingesetzt.

Gleichungen	Konzentrationsbereiche	entspricht
$\sigma_R = 0,22c$	$c < 1,2 \times 10^{-7}$	$< 120 \mu\text{g/kg}$
$\sigma_R = 0,02c^{0,8495}$	$1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138$	$\geq 120 \mu\text{g/kg}$
$\sigma_R = 0,01c^{0,5}$	$c > 0,138$	$> 13,8 \text{ g/100g}$

mit c = Massenanteil des Analyten (als relative Größe, z.B. $1 \text{ mg/kg} = 1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ kg/kg}$)

3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichsstandardabweichung σ_R und der Wiederholstandardabweichung σ_r eines Versuchs zur Präzision einer Methode (Ringversuch oder LVU) kann unter Berücksichtigung der Anzahl der Wiederholmessungen m der Teilnehmer in der vorliegenden Vergleichsuntersuchung die Zielstandardabweichung σ_{pt} abgeleitet werden [3]:

$$\sigma_{pt} = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 (m-1/m)}$$

Die in Tabelle 3 angegebenen relativen Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relativen Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) wurden in Ringversuchen mittels der angegebenen Methoden ermittelt.

Die dort gekennzeichneten resultierenden Zielstandardabweichungen σ_{pt} wurden zur Bewertung der Ergebnisse herangezogen bzw. zur Information zusätzlich bei den Kennzahlen angegebenen.

Tabelle 3: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [16-21]

Parameter	Matrix	Mittel-werte	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
Fructose	Zwieback	7,0%	1,59%	2,59%	2,59% ¹	ASU §64 L 48.02.07-1
Lactose	Säuglingsnahrung	28,7%	1,66%	3,33%	3,33%	ASU §64 L 48.02.07-1
Lactose	"lactosefreie" entrahmte Milch	0,13%	20 %	30 %	30 %	ASU §64 L 01.00-17
Lactose	"lactosefreie" Milch (3 Proben)	0,0282% 0,0804% 0,1257%	6,74% 1,71% 6,25%	10,86% 3,95% 7,33%	10,86% ¹ 3,95% 7,33% ¹	ASU §64 L 01.00-90
Lactose	Milch	4,55%	0,48%	1,01%	1,01%	ISO 22662
Lactose	Sahne	3,04%	0,66%	4,41%	4,41%	ISO 22662
Lactose	Milchpulver	44,5%	0,30%	2,36%	2,36%	ISO 22662

¹ in der Auswertung (s. Abschnitt 4) verwendete Werte, bei Lactose als Mittelwert (9,10%)

3.6.3 Werte aus Erkenntnissen

Die Zielstandardabweichung kann für die Eignungsbeurteilung auf einen Wert festgesetzt werden, der dem Leistungsfähigkeitsniveau entspricht, das der Koordinator für ein wünschenswertes Ziel für die teilnehmenden Laboratorien hält [3].

In der vorliegenden LVU wurden die Zielstandardabweichungen gemäß 3.6.1 bzw. 3.6.2 unter Verwendung des z'-Scores als geeignet angesehen.

Die Teilnehmer-Ergebnisse der vorliegenden LVU liegen im üblichen Rahmen der Ergebnisse der Vorjahre. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Daten der jeweils mit Fructose bzw. Lactose dotierten LVU-Proben. Die Variationskoeffizienten liegen zwischen etwa 5 und 40%. Lactose wurde immer mit einem erweiterten Zielbereich ausgewertet (seit 2014 mit z'-Score).

Tabelle 4: Kenndaten der aktuellen LVU (dunkelgrau unterlegt) von Fructose und Lactose im Vergleich zu den vorangegangenen LVUs ab 2013 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Parameter	Matrix	rob. Mittelwert [mg/100g]	rob. SD (S*) [mg/100g]	rel. SD (VK _{S*}) [%]	Quotient S*/σ _{pt'}	DLA-Bericht
Fructose	Kekse	288	119	41,3	(9,0)*	DLA 8/2013 (Probe B)
Fructose	Knäcke- brot	657	30,7	4,7	1,1*	DLA 8/2014 (Probe B)
Fructose	Kekse	1130	122	10,8	1,7	DLA 9/2015 (Probe B)
Fructose	Brotback- mischung	880 660	105 187	11,9 28,3	1,6 2,1	DLA 14/2016 (Probe B)**
Lactose	Kekse	142	37,1	26,1	(4,9)*	DLA 8/2013 (Probe A)
Lactose	Knäcke- brot	269	56,6	21,1	2,5	DLA 8/2014 (Probe B)
Lactose	Kekse	116	37,3	32,2	2,8	DLA 9/2015 (Probe B)
Lactose	Brotback- mischung	154	26,7	17,3	1,6	DLA 14/2016 (Probe B)

* mit Zielstandardabweichung σ_{pt}

** Angaben für enzymatische (1. Zeile) und andere Methoden (2. Zeile)

3.7 z-Score

Der z-Score wird herangezogen zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore. Er besagt um welches Vielfache der Zielstandardabweichung (σ_{pt}) das Ergebnis (x_i) des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert (x_{pt}) abweicht [3].

Die Berechnung erfolgt nach:

$$z_i = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}}$$

Die Anforderungen an die Analytik gelten im Allgemeinen als erfüllt, wenn

$$-2 \leq z \leq 2 .$$

3.7.1 Warn- und Eingriffssignale

Gemäß der ISO 13528 für statistische Verfahren für Eignungsprüfungen wird empfohlen, dass ein Ergebnis, das einen z-Wert $> 3,0$ oder $< -3,0$ ergibt, als „Eingriffssignal“ zu werten ist [3]. Gleichermaßen ist ein z-Wert $> 2,0$ oder $< -2,0$ als „Warnsignal“ zu beurteilen. Ein einzelnes „Eingriffssignal“ oder aber „Warnsignale“ bei zwei aufeinander folgenden LVU-Runden sind als Beleg dafür zu werten, dass eine Anomalie aufgetreten ist, die untersucht werden muss. Eine Fehler- bzw. Ursachenanalyse kann durch Prüfung des Analysenablaufs inkl. Verständnis und Umsetzung der Messung durch das Personal, Einzelheiten des Messablaufs, Kalibrierung von Geräten und Zusammensetzung von Reagenzien, Übertragungs- bzw. Berechnungsfehler, Richtigkeit und Präzision sowie Einsatz von Referenzmaterial durchgeführt werden. Falls notwendig, muss auf die Probleme durch angemessene Korrekturmaßnahmen reagiert werden [3].

DLA stellt in den z-Score-Abbildungen die Grenzen für die Warn- und Eingriffssignale als gelbe bzw. rote Linien dar. Die jeweiligen Werte haben gemäß ISO 13528 nur Gültigkeit sofern ≥ 10 Ergebnisse vorliegen [3].

3.8 z'-Score

Der z'-Score kann u.a. zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore herangezogen werden, wenn die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes berücksichtigt werden muss (s. 3.8). Der z'-Score drückt das Verhältnis der Abweichung des Ergebnisses (x_i) des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert zur Wurzel aus der Quadratsumme von Zielstandardabweichung (σ_{pt}) und Standardunsicherheit ($U(x_{pt})$) aus [3].

Die Berechnung erfolgt nach:

$$z'_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u_{(x_{pt})}^2}}$$

Sofern eine Bewertung der Ergebnisse mittels z'-Score erfolgt, haben wir im Folgenden den Ausdruck im Nenner als Zielstandardabweichung σ_{pt}' definiert.

Die Anforderungen an die Analytik gelten im Allgemeinen als erfüllt, wenn

$$-2 \leq z' \leq 2 .$$

Zu Warn- und Eingriffssignalen siehe 3.7.1.

3.9 Variationskoeffizient (VK_R)

Der Variationskoeffizient (VK_R) der Vergleichspräzision (= relative Vergleichsstandardabweichung) errechnet sich aus der Vergleichsstandardabweichung S_R und dem Mittelwert [4, 13]:

$$VK_R = \frac{S_R * 100}{\bar{x}}$$

Im Gegensatz zur Standardabweichung als ein Maß für die absolute Variabilität gibt der VK_R die relative Variabilität innerhalb eines Datenbereichs an. Während ein niedriger VK_R von z.B. < 5-10% als Beleg für einen homogenen Ergebnissatz gelten kann, deutet ein VK_R von mehr als 50% auf eine „starke Inhomogenität der statistischen Masse“ hin, sodass die Eignung für bestimmte Anwendungszwecke wie die Beurteilung von Höchstwertüberschreitungen oder die Leistungsbeurteilung der teilnehmenden Laboratorien ggf. nicht mehr gegeben sein kann [3].

3.10 Quotient S^*/σ_{pt}

In Anlehnung an den HorRat-Wert kann die Bewertung einer Laborvergleichsuntersuchung als aussagekräftig gelten, wenn der Quotient von robuster Standardabweichung S^* und Zielstandardabweichung σ_{pt} nicht über 2 liegt. Ein über 2 liegender Wert bedeutet, dass die Präzision nicht zufriedenstellend ist, d.h., dass die Präzision aus analytischen Gründen zu variabel ist oder die festgestellte Variation höher ist als für die angewandte Methode geschätzt wurde. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse nicht gewährleistet [3].

3.11 Standardunsicherheit

Jeder zugewiesene Wert ist mit einer Standardunsicherheit behaftet, die von der Analysenmethode, Unterschieden der eingesetzten Analysenmethoden, dem Probenmaterial und der Anzahl der Teilnehmer (P) einer LVU beeinflusst wird. Die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes ($U_{(x_{pt})}$) wird für die vorliegende LVU wie folgt berechnet [3]:

$$u_{(x_{pt})} = 1,25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

Ist $U_{(x_{pt})} \leq 0,3 \sigma_{pt}$ muss die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes nicht berücksichtigt werden [3]. Ein deutliches Überschreiten des Wertes von 0,3 ist ein Hinweis darauf, dass die Zielstandardabweichung ggf. zu gering für die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes gewählt wurde.

Der Quotient $U_{(x_{pt})}/\sigma_{pt}$ ist in den Kenndaten angegeben.

3.12 Wiederfindungsraten: Dotierung

Für die Ergebnisse von Dotierungsmaterialprobe und dotierter Probe werden Wiederfindungsraten in Bezug auf die zugesetzte Menge Lactose von DLA berechnet. Die Bezugswerte ergeben sich aus den unter 2.1 Untersuchungsmaterial in Tabelle 1 angegebenen Gehalten. Als Akzeptanzbereich AB für die Bewertung der Teilnehmerergebnisse wurde in Anlehnung an veröffentlichte Methoden ein Bereich von 85 - 115% für die Wiederfindungsraten (15-19).

Für die Lactose-Ergebnisse der Dotierungsmaterialprobe und der dotierten Probe wurden anhand der bekannten Zusammensetzung Wiederfindungsraten berechnet und zur Information angegeben. Hierbei erfolgte keine statistische Auswertung. Die angegebenen Wiederfindungsraten dienen ausschließlich einer Einschätzung von Matrix- und/oder Prozessierungseinflüssen.

4. Ergebnisse

Alle folgenden Tabellen sind anonymisiert. Den teilnehmenden Instituten wird mit dem Versand dieser Auswertung ihre individuelle Auswertenummer mitgeteilt.

In der oberen Tabelle sind die Kenndaten aufgeführt:

Kenndaten
Anzahl der Messergebnisse
Anzahl der Ausreißer
Mittelwert
Median
Robuster Mittelwert (X_{pt})
Robuste Standardabweichung (S^*)
<i>Zielkenndaten:</i>
Zielstandardabweichung σ_{pt} oder σ_{pt}'
Zielstandardabweichung zur Information
untere Grenze des Zielbereichs ($X_{pt} - 2\sigma_{pt}$) *
obere Grenze des Zielbereichs ($X_{pt} + 2\sigma_{pt}$) *
Quotient S^*/σ_{pt} oder S^*/σ_{pt}'
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$
Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}$ oder $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$
<i>Ergebnisse im Zielbereich</i>
<i>Prozent im Zielbereich</i>

* Zielbereich berechnet mit z-Score oder z'-Score

In der unteren Tabelle sind die Einzelergebnisse der teilnehmenden Labore aufgeführt:

Auswertenummer	Parameter [Einheit / Unit]	Abweichung	z-Score σ_{pt}	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation			Remark

4.1 Fructose

4.1.1 Fructose Probe A (in mg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	669
Median	551
Robuster Mittelwert (X_{pt})	578
Robuste Standardabweichung (S^*)	205
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	75,5
Zielstandardabweichung (zur Information)	15,0
Untere Grenze des Zielbereichs	427
Obere Grenze des Zielbereichs	729
Quotient S^*/σ_{pt}'	2,7
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$	71,2
Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$	0,94
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	62%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität. Es wurde unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag über 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich der Vorjahres LVUs (vgl. 3.6.3), aber höher als Werte von etablierten, genormten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2). Der Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$ ist mit 0,94 ebenfalls erhöht. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist eingeschränkt.

62% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

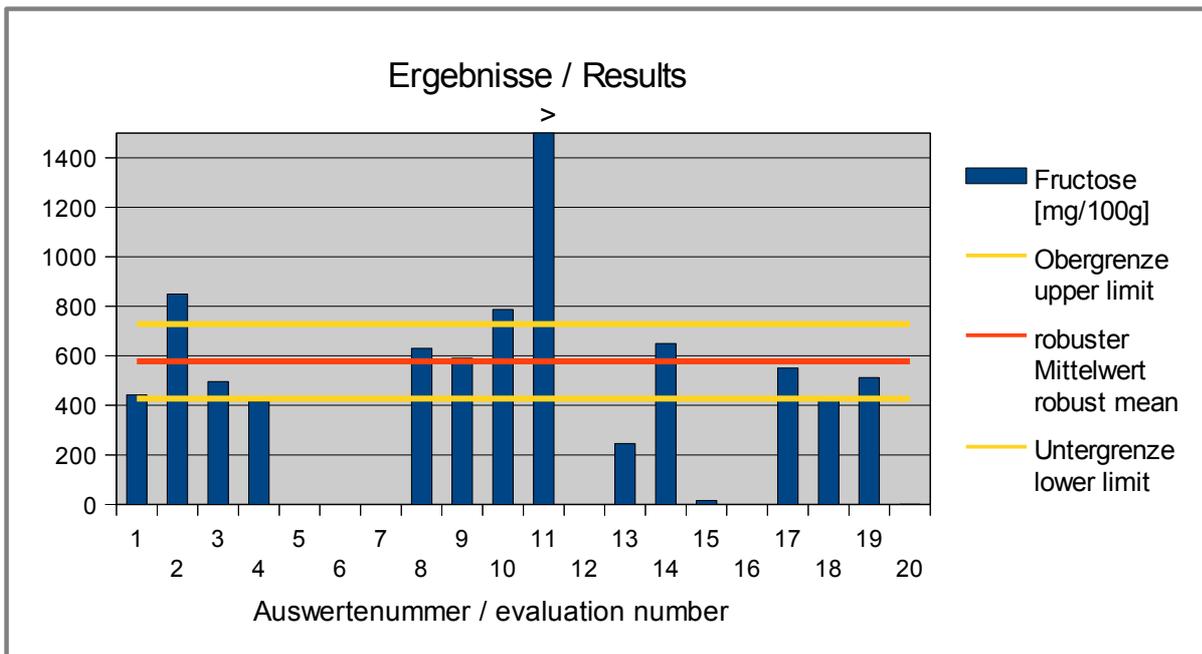


Abb. 1: Ergebnisse Fructose
Fig. 1: Results total fructose

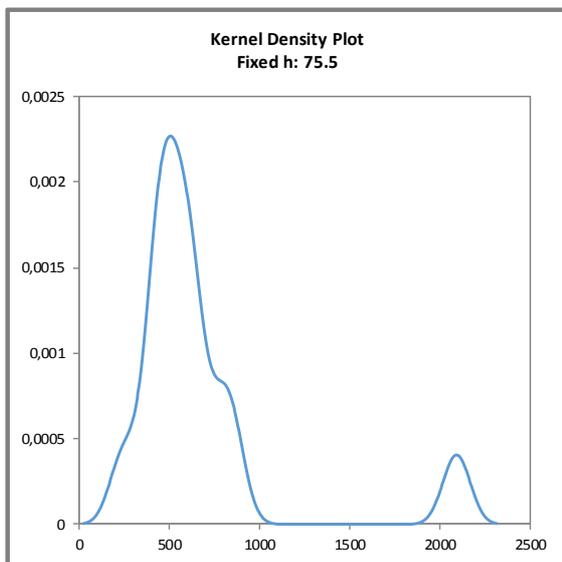


Abb. 2: Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse für Fructose Probe A (mit $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Fig. 2: Kernel density plot of fructose results sample A (with $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine Normalverteilung der Ergebnisse mit zwei Schultern bei ca. 250 mg/100g und 800 mg/100g. Der Peak bei etwa 2000 mg/100g wird von einem Ausreißer verursacht (s. Abb. 2).

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Fructose [mg/100g]	Abweichung [mg/100g]	z'-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/100g]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	442	-136	-1,8	-9,1	
2	850	272	3,6	18,2	
3	496	-82	-1,1	-5,5	
4	417	-161	-2,1	-10,7	
8	630	52	0,7	3,5	
9	590,7	13	0,2	0,9	
10	787	209	2,8	14,0	
11	2090	1512	20,0	101,1	Ausreisser / Outlier
13	246,1	-332	-4,4	-22,2	
14	650	72	1,0	4,8	
15	15,8	*			
17	551	-27	-0,4	-1,8	
18	430	-148	-2,0	-9,9	
19	512,05	-66	-0,9	-4,4	
20	0,8	*			

* vorab ausgeschlossen

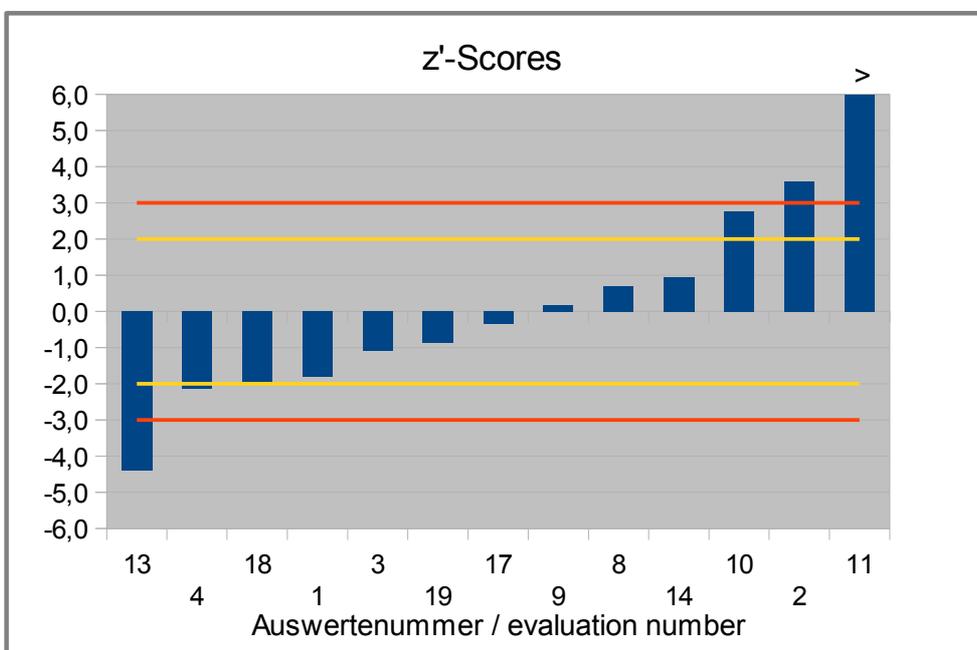


Abb. 3: z'-Scores Fructose

Fig. 3: z'-Scores total fructose

4.1.2 Fructose Probe B (in mg/100g)**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	Alle Meth.	Enzymatik	Andere
Anzahl der Messergebnisse	14	6	8
Anzahl der Ausreißer	1	1	0
Mittelwert	903	1210	670
Median	789	870	649
Robuster Mittelwert (X_{pt})	768	880	660
Robuste Standardabweichung (S^*)	200	105	187
<i>Zielkenndaten:</i>			
Zielstandardabweichung σ_{pt}'		64,5	87,1
Zielstandardabweichung (zur Information)		22,8	17,1
Untere Grenze des Zielbereichs		751	486
Obere Grenze des Zielbereichs		1010	834
Quotient S^*/σ_{pt}'		1,6	2,1
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$		53,5	82,5
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$		0,83	0,95
Ergebnisse im Zielbereich		5	6
Prozent im Zielbereich		83%	75%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Ergebnisse aller Methoden zeigten eine erhöhte Variabilität mit einer zweigipfelig liegenden Verteilung (s. Abb. 5 Kern-Dichte-Schätzung). Aus diesem Grund wurde auf die gemeinsame statistische Auswertung aller Methoden verzichtet und getrennt nach enzymatischen Methoden und anderen Methoden ausgewertet.

Die Zielstandardabweichungen wurden nach dem Modell nach Horwitz berechnet.

Es wurde jeweils unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z' -Score ausgewertet. Die Quotienten S^*/σ_{pt}' lagen bei 1,6 bzw. 2,1. Die robusten Standardabweichungen liegen im Bereich der Vorjahres LVUs (vgl. 3.6.3), aber höher als Werte von etablierten, genormten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2). Die Quotienten $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$ sind mit 0,83 bzw. 0,95 ebenfalls erhöht. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse über alle Methoden ist eingeschränkt.

83% bzw. 75% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

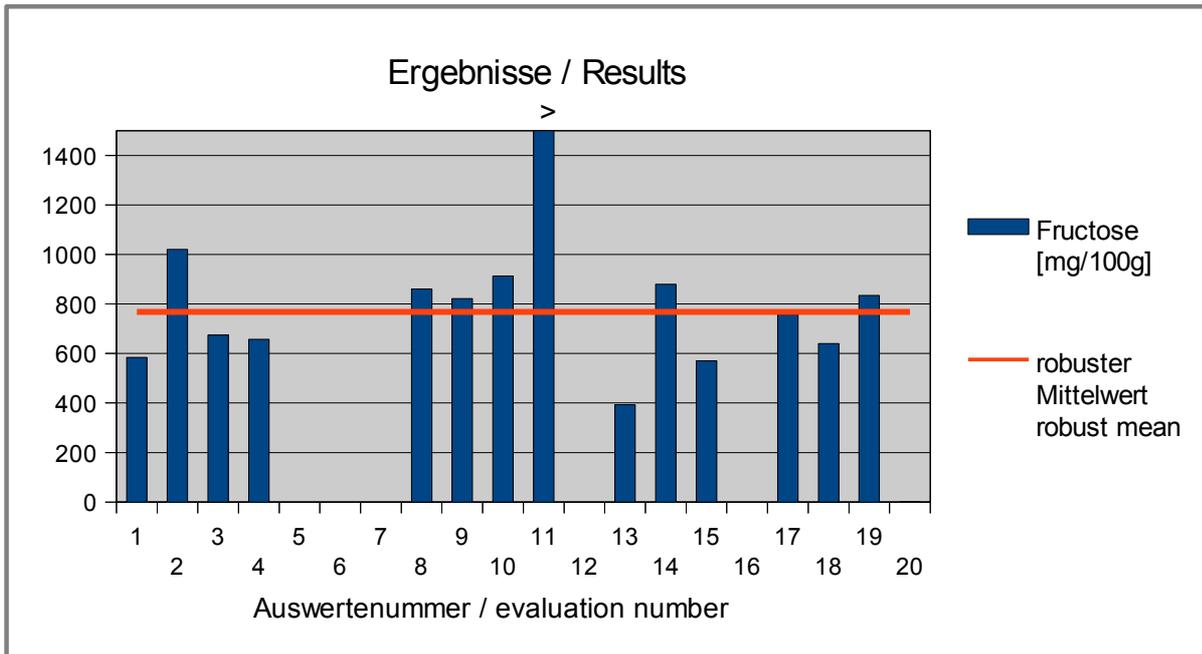


Abb. 4: Ergebnisse Fructose - alle Methoden

Fig. 4: Results total fructose - all methods

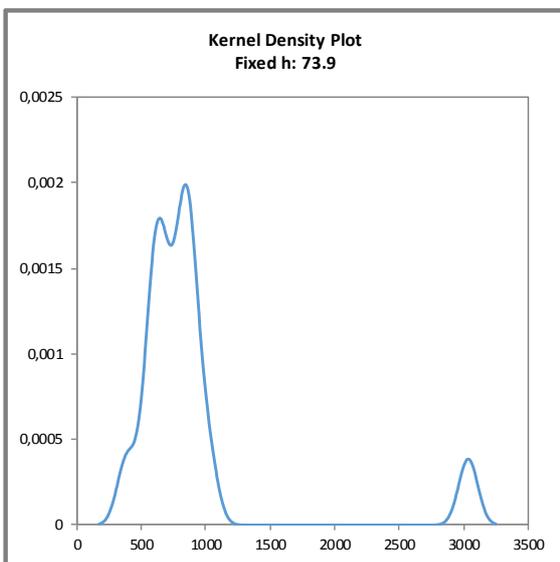


Abb. 5: Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse aller Methoden für Fructose Probe B (mit $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Fig. 5: Kernel density plot of fructose results of all methods sample B (with $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse aller Methoden zeigt Verteilung mit zwei Gipfeln mit einer leichten Schulter bei ca. 400 mg/100g. Der Peak bei etwa 3000 mg/100g wird von einem Ausreißer verursacht (s. Abb. 5).

**Ergebnisse der Teilnehmer - enzymatische Methoden:
Results of Participants - Enzyme Methods:**

Auswertenummer	Fructose [mg/100g]	Abweichung [mg/100g]	z'-Score (σ _{pt'})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/100g]			Remark
8	860	-20	-0,3	-0,9	
10	913	33	0,5	1,4	
11	3030	2150	33,4	94,3	Ausreisser / Outlier
14	880	0	0,0	0,0	
17	757	-123	-1,9	-5,4	
19	834,6	-45	-0,7	-2,0	

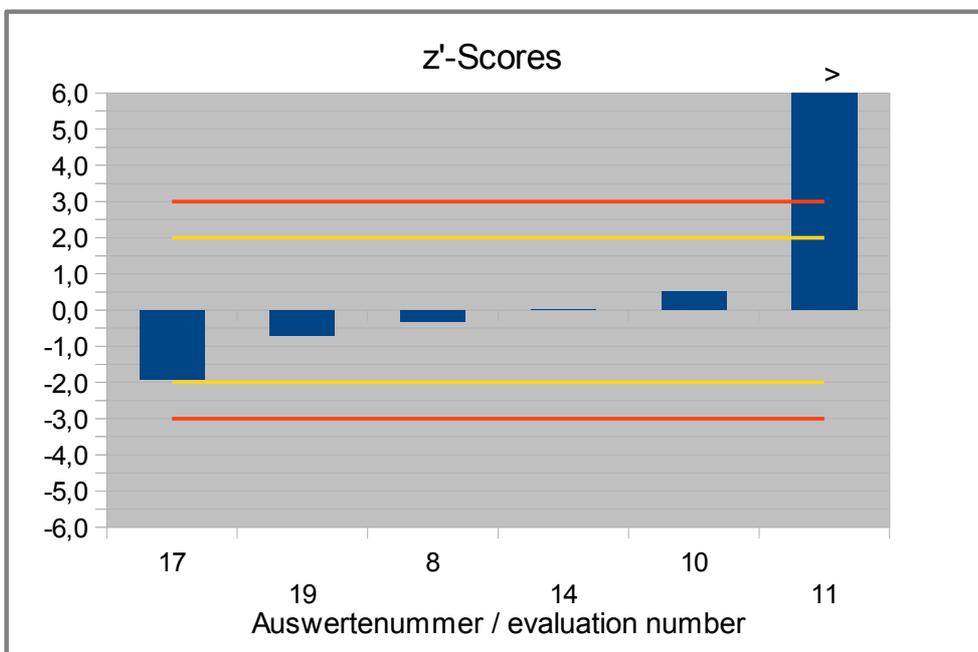


Abb. 6: z'-Scores Fructose - enzymatische Methoden

Fig. 6: z'-Scores total fructose - enzyme methods

Ergebnisse der Teilnehmer - andere Methoden (IC, HPLC, GC):
Results of Participants - other Methods (IC, HPLC, GC):

Auswertenummer	Fructose [mg/100g]	Abweichung [mg/100g]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/100g]			Remark
1	584	-76	-0,9	-4,4	
2	1020	360	4,1	21,1	
3	675	15	0,2	0,9	
4	657	-3	0,0	-0,2	
9	821,9	162	1,9	9,5	
13	392,6	-267	-3,1	-15,6	
15	570	-90	-1,0	-5,3	
18	640	-20	-0,2	-1,2	
20	1,03	*			

* vorab ausgeschlossen

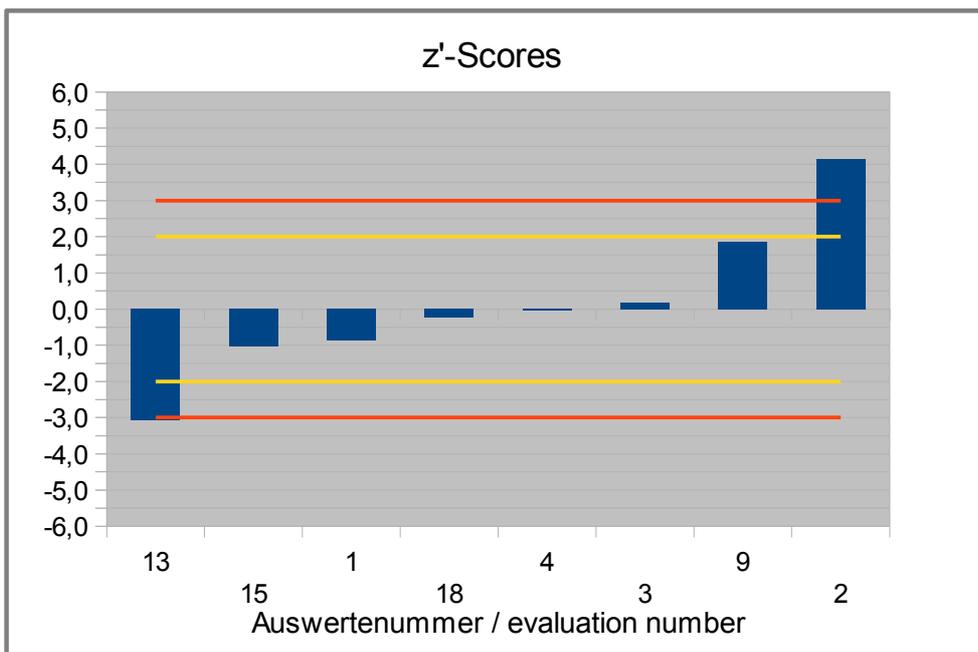


Abb. 7: z'-Scores Fructose - andere Methoden

Fig. 7: z'-Scores total fructose - other methods

4.1.3 Fructose Dotierungsmaterialprobe (in g/100g)**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	15
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	6,94
Median	7,22
Robuster Mittelwert (X_{pt})	7,16
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,788
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,332
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,167
Untere Grenze des Zielbereichs	6,50
Obere Grenze des Zielbereichs	7,82
Quotient S^*/σ_{pt}'	2,4
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,254
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,77
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	67%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität. Es wurde unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag über 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich der Vorjahres LVUs (vgl. 3.6.3), aber höher als Werte von etablierten, genormten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2). Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$ ist mit 0,77 ebenfalls erhöht. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist eingeschränkt.

67% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

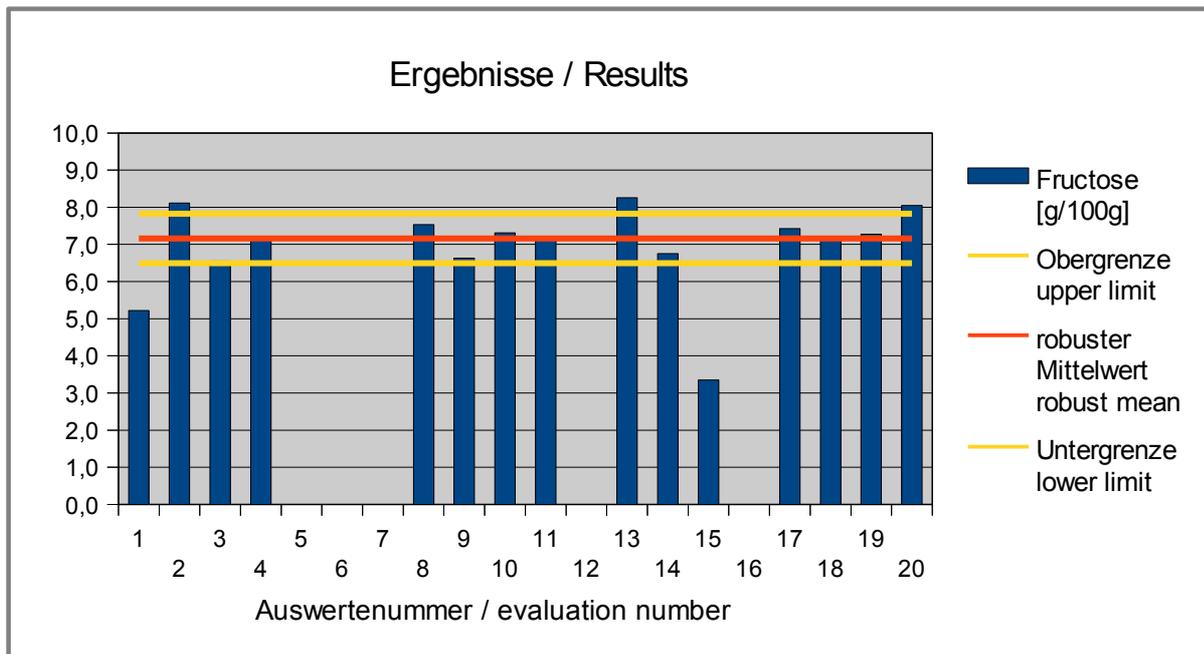


Abb. 8: Ergebnisse Fructose
Fig. 8: Results total fructose

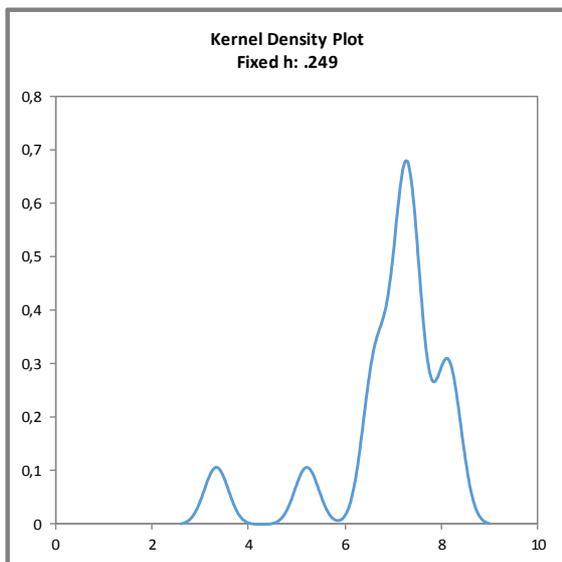


Abb. 9: Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse für Fructose Dotierungsmaterialprobe (mit $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Fig. 9: Kernel density plot of fructose results spiking material spiking sample (with $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine Normalverteilung der Ergebnisse mit zwei Schultern bei ca. 6,6 g/100g und 8,1 g/100g. Zwei Peaks bei etwa 3,4 bzw. 5,2 g/100g gehen auf Einzelwerte zurück (s. Abb. 9).

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Fructose [g/100g]	Abweichung [g/100g]	z'-Score (σ _{pt'})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [g/100g]			Remark
1	5,22	-1,941	-5,8	-11,6	
2	8,11	0,949	2,9	5,7	
3	6,55	-0,611	-1,8	-3,7	
4	7,132 *	-0,029	-0,1	-0,2	
8	7,53	0,369	1,1	2,2	
9	6,63	-0,531	-1,6	-3,2	
10	7,31	0,149	0,4	0,9	
11	7,21	0,049	0,1	0,3	
13	8,26	1,099	3,3	6,6	
14	6,75	-0,411	-1,2	-2,5	
15	3,35	-3,811	-11,5	-22,8	Ausreisser / Outlier
17	7,429	0,268	0,8	1,6	
18	7,22	0,059	0,2	0,4	
19	7,2765 *	0,115	0,3	0,7	
20	8,05	0,889	2,7	5,3	

* Einheiten von DLA korrigiert

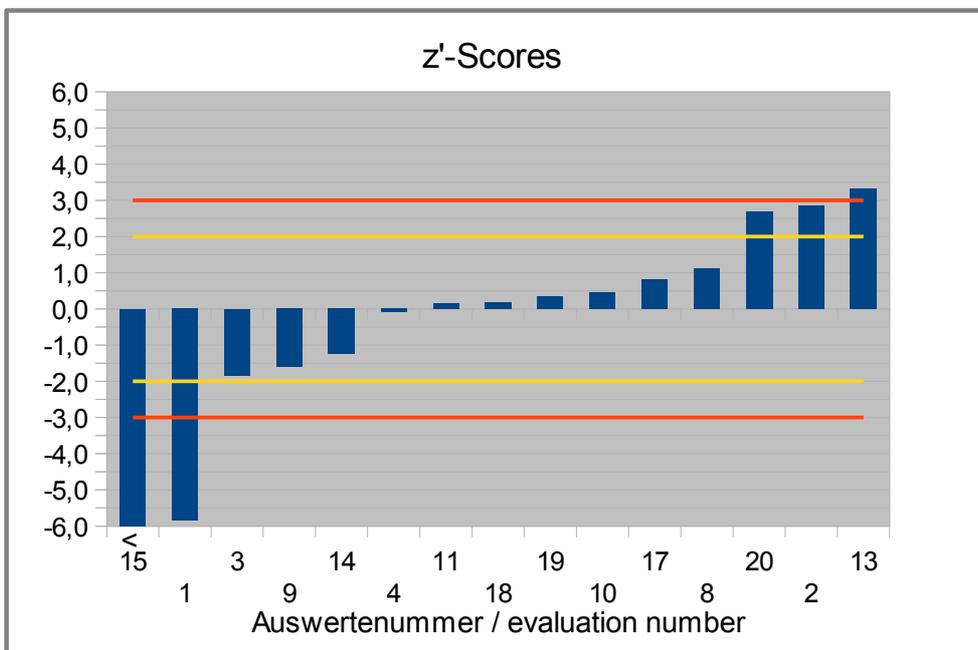


Abb. 10: z'-Scores Fructose

Fig. 10: z'-Scores total fructose

4.2 Lactose

4.2.1 Qualitative Auswertung Probe A und Probe B

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Auswertenummer	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Qualitative Bewertung	Hinweis
	pos/neg	[mg/100g]	pos/neg	[mg/100g]	Übereinstimmungen mit Konsenswerten	
1	negativ	n.n.	positiv	116	1/1 (100%)	
2	positiv	2510	positiv	2800	1/1 (100%)	
3	negativ	<	positiv	148,2	1/1 (100%)	
4	negativ	-	positiv	149	1/1 (100%)	
5	negativ	< 10	positiv	174	1/1 (100%)	
6	negativ	n.n.	positiv	146	1/1 (100%)	
7	positiv	1,6	positiv	242,8	1/1 (100%)	
8	negativ	<10	positiv	146	1/1 (100%)	
9	negativ	< 10	positiv	158,5	1/1 (100%)	
10	negativ	n.n.	positiv	145	1/1 (100%)	
11	positiv	20	positiv	430	1/1 (100%)	
12	positiv	22	positiv	159	1/1 (100%)	
13	negativ	<10	positiv	126,6	1/1 (100%)	
14	negativ	<4	positiv	134	1/1 (100%)	
15	positiv	18,6	positiv	232	1/1 (100%)	
16	negativ	<3.55	positiv	9,77	1/1 (100%)	
17	negativ	<BG	positiv	138	1/1 (100%)	
18	negativ	<5	positiv	150	1/1 (100%)	
20	negativ	<0,01	positiv	0,12	1/1 (100%)	

	Probe A		Probe B		
Anzahl positiv	5		19		
Anzahl negativ	14		0		
Prozent positiv	26		100		
Prozent negativ	74		0		
Konsenswert	keiner		positiv		

Anmerkung:

Für Probe B wurden 100% positive Ergebnisse erhalten. Ein Konsenswert von > 75% wurde für Probe A nicht erhalten. Soweit angegeben lagen für Probe A mit einer Ausnahme alle Ergebnisse < 25 mg/100g und davon 9 Ergebnisse < 10 mg/100g. 5 von 19 Teilnehmer gaben Lactose als nachweisbar in Probe A an.

4.2.2 Lactose Probe B (in mg/100g)**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	16
Anzahl der Ausreißer	2
Mittelwert	175
Median	149
Robuster Mittelwert (X_{pt})	154
Robuste Standardabweichung (S^*)	26,7
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	16,3
Zielstandardabweichung (zur Information)	8,18
Untere Grenze des Zielbereichs	122
Obere Grenze des Zielbereichs	187
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,6
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	8,33
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,51
Ergebnisse im Zielbereich	12
Prozent im Zielbereich	75%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach 3.4.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 L 01.00-90) berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität. Es wurde unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag dann unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich der Vorjahres LVUs (vgl. 3.6.3), aber höher als Werte von etablierten, genormten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2). Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$ ist mit 0,51 ebenfalls etwas erhöht. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist aufgrund der Auswertung mittels z'-Score gegeben. 75% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

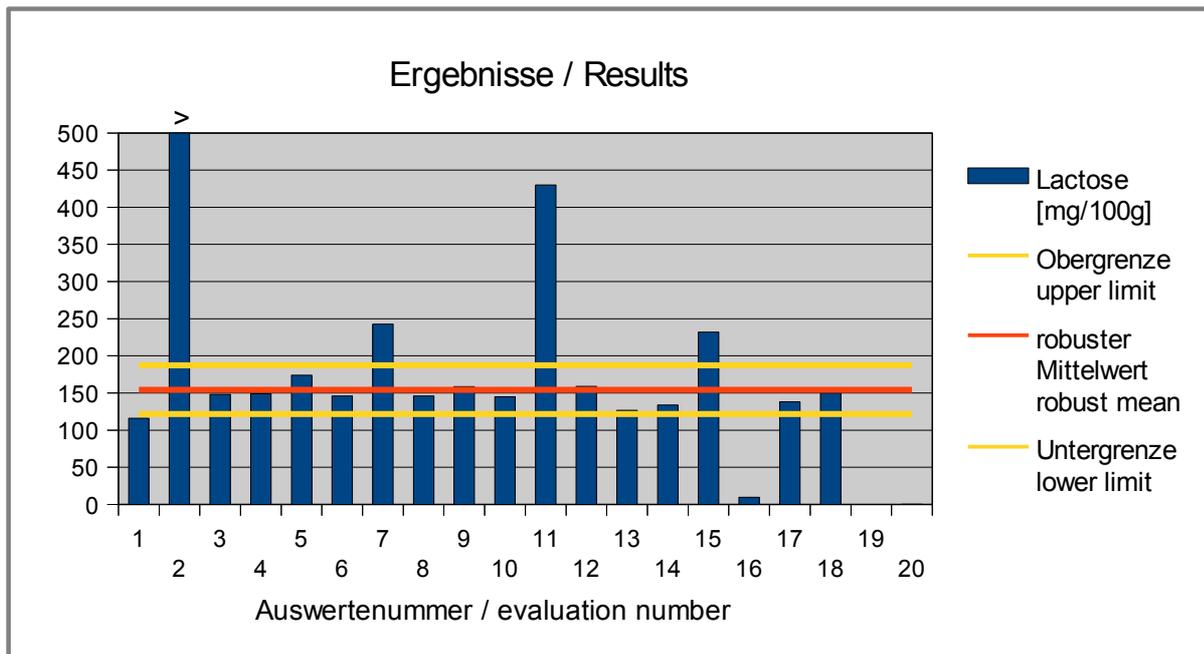


Abb. 11: Ergebnisse Lactose
Fig. 11: Results total lactose

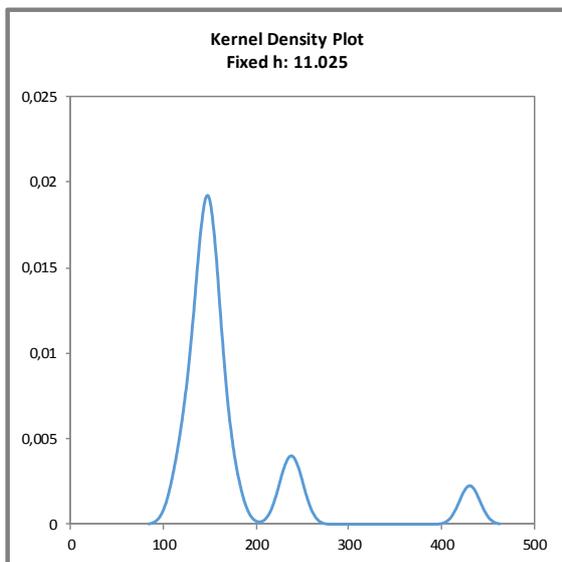


Abb. 12: Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse für Lactose Probe B (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt} ; $\sigma_{pt} = 14,7$)

Fig. 12: Kernel density plot of lactose results sample B (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt} ; $\sigma_{pt} = 14,7$)

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit zwei zusätzlichen Peaks bei ca. 240 mg/100g und 430 mg/100g, die auf drei erhöhte Werte einschließlich zwei Ausreißer zurückzuführen sind (s. Abb. 12).

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Lactose [mg/100g]	Abweichung [mg/100g]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/100g]			Remark
1	116	-38,45	-2,4	-4,7	
2	2800 *				
3	148,2	-6,25	-0,4	-0,8	
4	149	-5,45	-0,3	-0,7	
5	174	19,55	1,2	2,4	
6	146	-8,45	-0,5	-1,0	
7	242,8	88,35	5,4	10,8	Ausreisser / Outlier
8	146	-8,45	-0,5	-1,0	
9	158,5	4,05	0,2	0,5	
10	145	-9,45	-0,6	-1,2	
11	430	275,55	16,9	33,7	Ausreisser / Outlier
12	159	4,55	0,3	0,6	
13	126,6	-27,85	-1,7	-3,4	
14	134	-20,45	-1,3	-2,5	
15	232	77,55	4,7	9,5	
16	9,77 *				
17	138	-16,45	-1,0	-2,0	
18	150	-4,45	-0,3	-0,5	
20	0,12 *				

* vorab ausgeschlossen

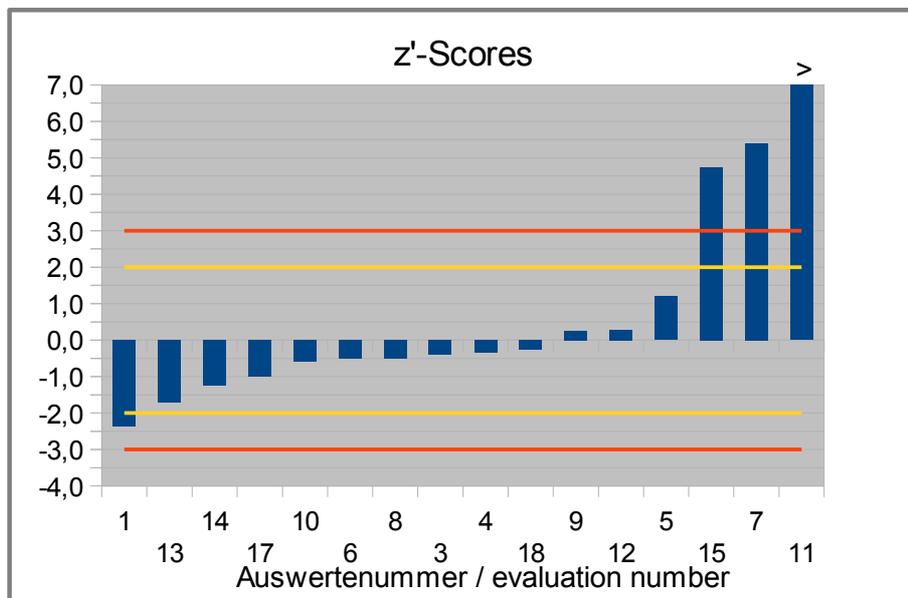


Abb. 13: z'-Scores Lactose

Fig. 13: z'-Scores total lactose

4.2.3 Lactose Dotierungsmaterialprobe (in g/100g)**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	16
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	3,96
Median	4,03
Robuster Mittelwert (X_{pt})	3,98
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,354
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,170
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,362
Untere Grenze des Zielbereichs	3,64
Obere Grenze des Zielbereichs	4,32
Quotient S^*/σ_{pt}'	2,1
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$	0,111
Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$	0,65
Ergebnisse im Zielbereich	12
Prozent im Zielbereich	75%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität. Es wurde unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag dann bei 2,1. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich der Vorjahres LVUs (vgl. 3.6.3), aber höher als Werte von etablierten, genormten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2). Der Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$ ist mit 0,65 ebenfalls erhöht. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist aufgrund der Auswertung mittels z'-Score als gegeben anzusehen.

75% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

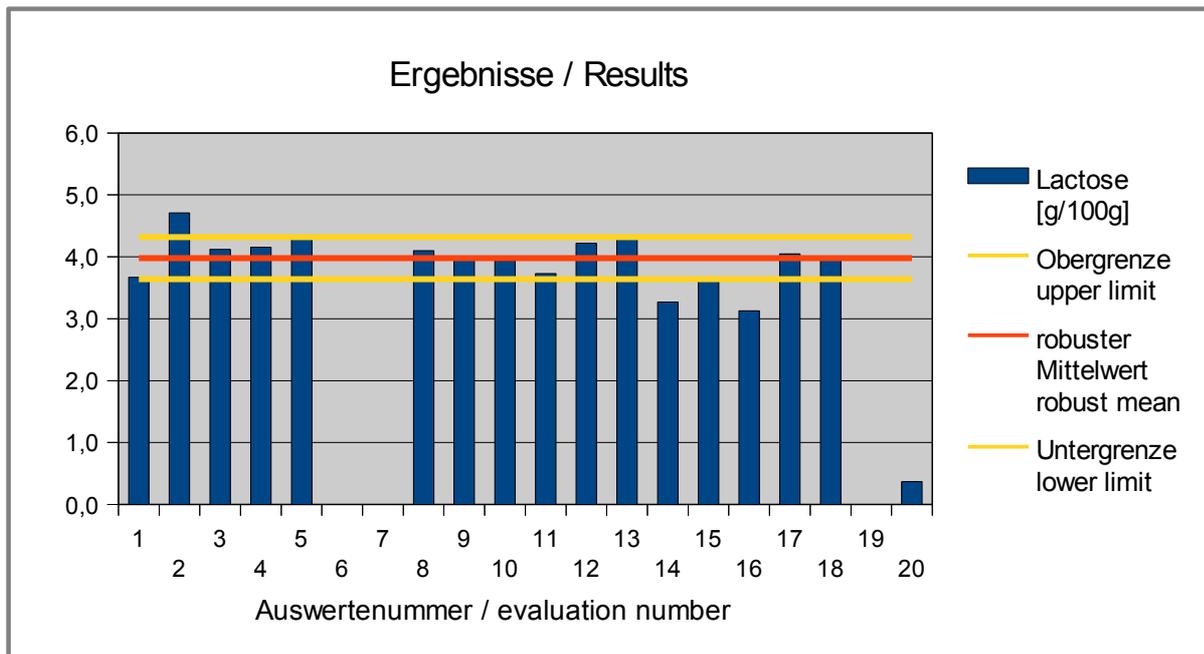


Abb. 14: Ergebnisse Lactose
Fig. 14: Results total Lactose

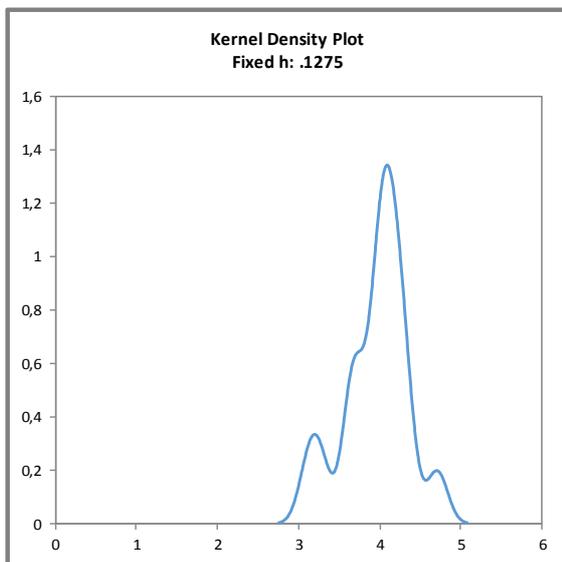


Abb. 15: Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse für Lactose Dotierungsmaterialprobe (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Fig. 15: Kernel density plot of lactose results spiking material spiking sample (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einer Schulter bei ca. 3,7 g/100g sowie zwei Peaks bei etwa 3,2 g/100g bzw. 4,7 g/100g (s. Abb. 15).

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Lactose [g/100g]	Abweichung [g/100g]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [g/100g]			Remark
1	3,67	-0,31	-1,8	-0,9	
2	4,71	0,73	4,3	2,0	
3	4,12	0,14	0,8	0,4	
4	4,155	0,18	1,0	0,5	Einheitenfehler von DLA korrigiert
5	4,3	0,32	1,9	0,9	
8	4,1	0,12	0,7	0,3	
9	3,98	0,00	0,0	0,0	
10	3,94	-0,04	-0,2	-0,1	
11	3,73	-0,25	-1,5	-0,7	
12	4,22	0,24	1,4	0,7	
13	4,32	0,34	2,0	0,9	
14	3,27	-0,71	-4,2	-2,0	
15	3,65	-0,33	-1,9	-0,9	
16	3,127	-0,85	-5,0	-2,4	
17	4,048	0,07	0,4	0,2	
18	4,01	0,03	0,2	0,1	
20	0,37	*			Einheitenfehler?

* vorab ausgeschlossen

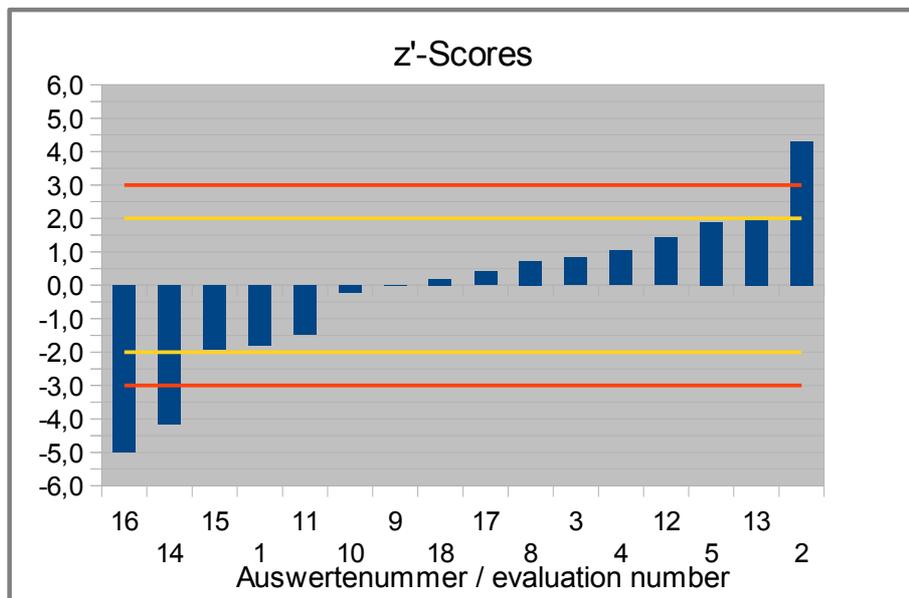


Abb. 16: z'-Scores Lactose

Fig. 16: z'-Scores total lactose

4.2.4 Wiederfindungsraten für Lactose

Nachstehend sind die von DLA berechneten Wiederfindungsraten der Teilnehmer-Ergebnisse gegenüber dem Zusatzniveau (Seite 4, Tab. 2) informativ angegeben.

Dotierungsmaterialprobe und Probe B

Auswertenummer	Dotierungsmaterial	Wiederfindungsrate	Probe B	Wiederfindungsrate	Hinweis
	[g/100g]	[%]	[mg/100g]	[%]	
1	3,67	87	116	79	
2	4,71	112	2800	1905	
3	4,12	98	148,2	101	
4	4,16	98	149	101	Dotierungsprobe: Einheitenfehler von DLA korrigiert
5	4,3	102	174	118	
6			146	99	
7			242,8	165	
8	4,1	97	146	99	
9	3,98	95	158,5	108	
10	3,94	94	145	99	
11	3,73	89	430	293	
12	4,22	100	159	108	
13	4,32	103	126,6	86	
14	3,27	78	134	91	
15	3,65	87	232	158	
16	3,13	74	9,77	7	
17	4,05	96	138	94	
18	4,01	95	150	102	
20	0,37	9	0,12	0	Einheitenfehler?

AB*	85-115 %	AB*	85-115 %
Anzahl im AB	14	Anzahl im AB	11
Prozent im AB	82	Prozent im AB	58

* Akzeptanzbereich nach 3.12

Anmerkung:

82% der Teilnehmer haben in der Dotierungsmaterialprobe eine Wiederfindungsrate im Bereich von 85-115% erhalten. Bei der mit dem Dotierungsmaterial hergestellten Backmischungs-Probe B lagen 58% der Wiederfindungsraten in diesem Bereich. Unter Berücksichtigung von möglichen Lactose-Gehalten in der Matrix im Bereich der Bestimmungsgrenzen der Methoden (vgl. 4.2.1 Probe A), kann das

Zusatzniveau von Lactose um ca. 10-25 mg erhöht sein. Daher kann die Wiederfindungsrate von Teilnehmer 5 für Probe B ebenfalls als akzeptabel angesehen werden.

4.3 Galactose

4.3.1 Galactose Probe A (in mg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Aufgrund der geringen Anzahl der vorliegenden Ergebnisse (<7) wurde keine statistische Auswertung vorgenommen.

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	6
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	36,0
Median	15,5
Robuster Mittelwert (\bar{x}_{pt})	18,8
Robuste Standardabweichung (S^*)	18,6
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	
Zielstandardabweichung (zur Information)	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
Quotient S^*/σ_{pt}'	
Standardunsicherheit $U_{(x_{pt})}$	
Quotient $U_{(x_{pt})}/\sigma_{pt}'$	
Ergebnisse im Zielbereich	
Prozent im Zielbereich	

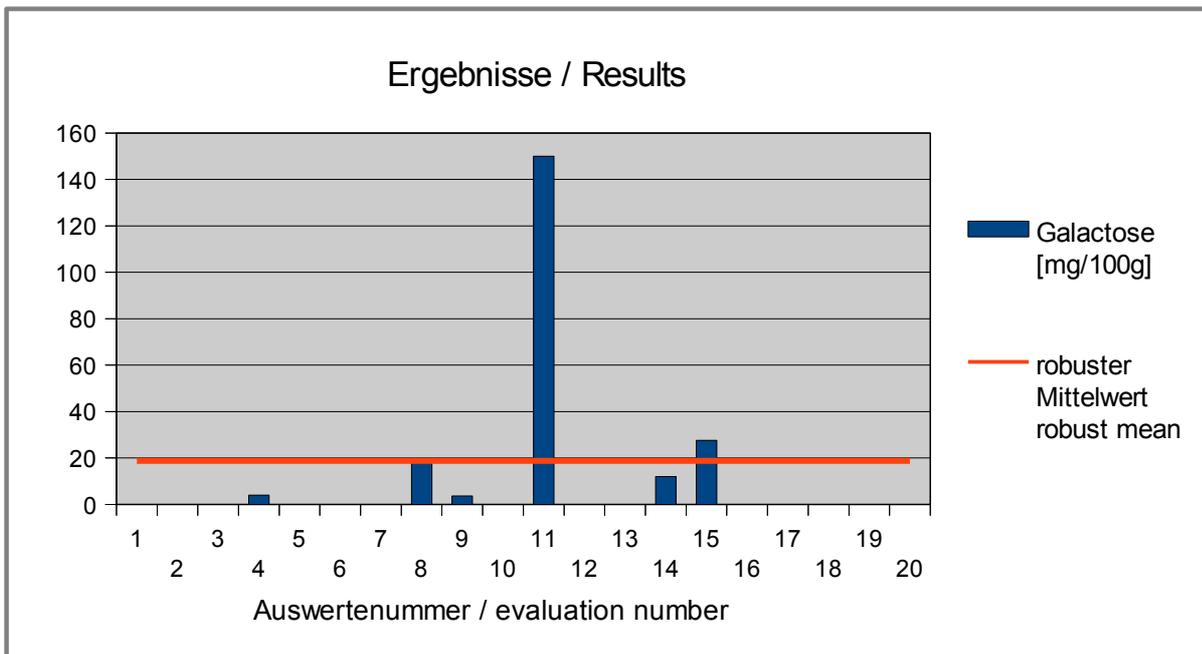


Abb. 17: Ergebnisse Galactose
 Fig. 17: Results total galactose

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Galactose [mg/100g]	Abweichung [mg/100g]	z'-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/100g]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
4	4	-14,79			
5	< 10	*			
6	n.n.	*			
8	19	0,21			
9	3,6	-15,19			
10	n.n.	*			
11	150	131,21			
14	12	-6,79			
15	27,6	8,81			
17	< BG	*			
18	< 100	*			
20	< 0,01	*			

* vorab ausgeschlossen

4.3.2 Galactose Probe B (in mg/100g)**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	24,3
Median	12,1
Robuster Mittelwert (X_{pt})	14,6
Robuste Standardabweichung (S^*)	11,9
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	5,71
Zielstandardabweichung (zur Information)	1,10
Untere Grenze des Zielbereichs	3,18
Obere Grenze des Zielbereichs	26,0
Quotient S^*/σ_{pt}'	2,1
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$	5,60
Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$	0,98
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	86%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität (aufgrund der geringen Anzahl von Ergebnissen wird keine Kerndichte dargestellt). Es wurde unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag dann bei 2,1. Die robuste Standardabweichung liegt hoch. Der Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$ ist mit 0,98 ebenfalls erhöht. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist eingeschränkt.

86% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

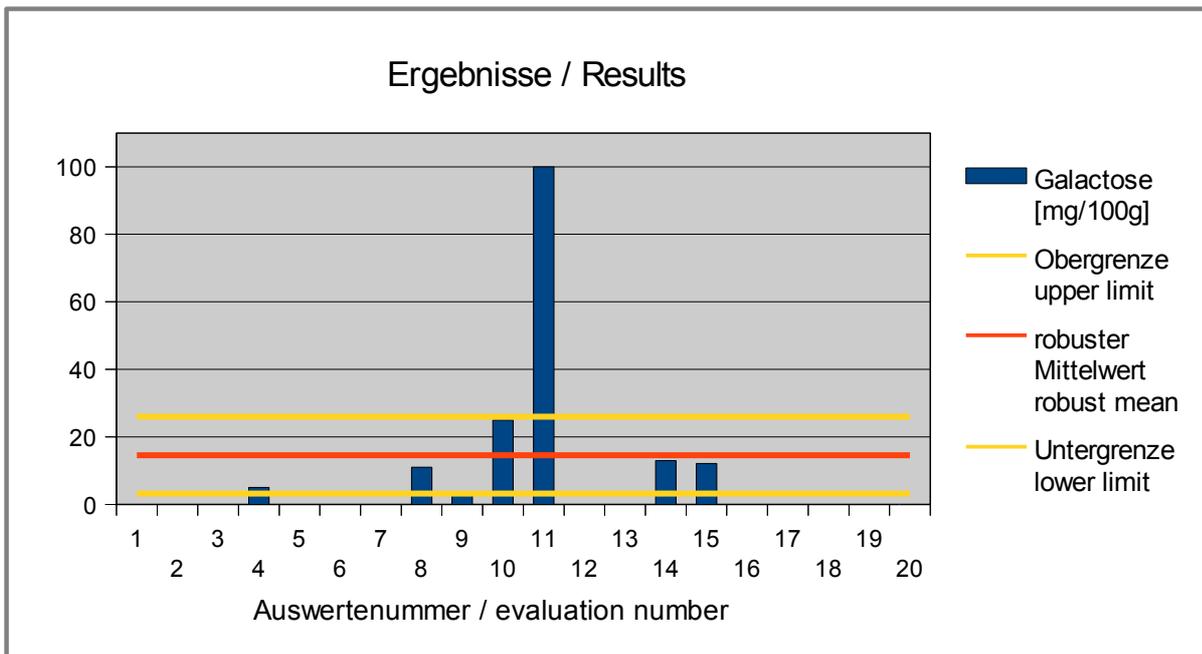


Abb. 18: Ergebnisse Galactose
 Fig. 18: Results total galactose

Ergebnisse der Teilnehmer:
 Results of Participants:

Auswertenummer	Galactose [mg/100g]	Abweichung [mg/100g]	z'-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/100g]	(σ _{pt})	(Info)	Remark
4	5	-9,59	-1,7	-8,7	
5	< 10	*			
6	n.n.	*			
8	11	-3,59	-0,6	-3,3	
9	3,7	-10,89	-1,9	-9,9	
10	25	10,41	1,8	9,4	
11	100	85,41	15,0	77,5	Ausreisser / Outlier
14	13	-1,59	-0,3	-1,4	
15	12,1	-2,49	-0,4	-2,3	
17	< BG	*			
18	< 100	*			
20	0,01	*			Einheitenfehler?

* vorab ausgeschlossen

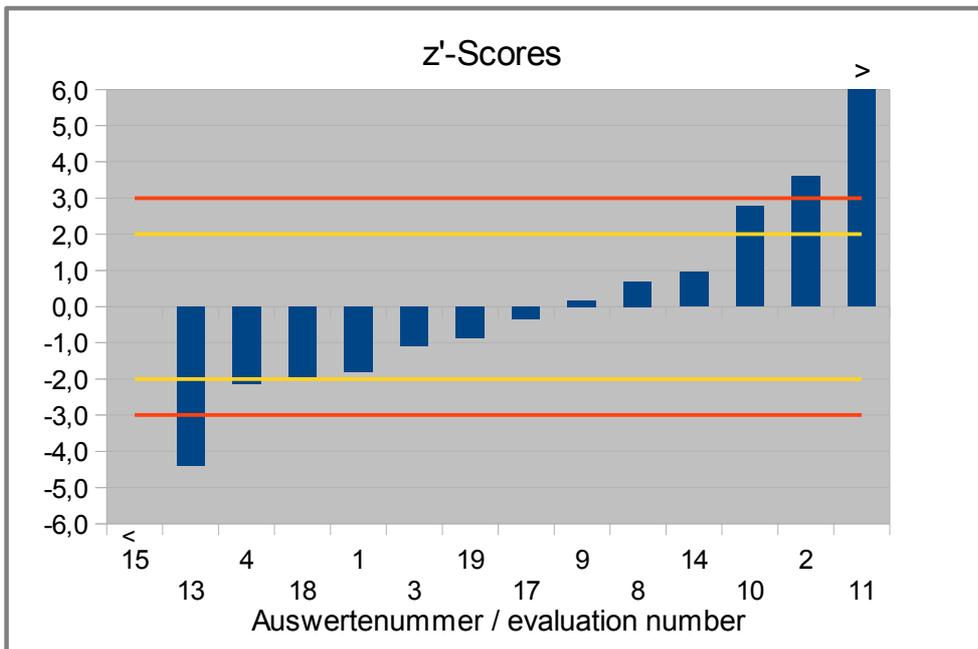


Abb. 19: z'-Scores Galactose
Fig. 19: z'-Scores total galactose

4.3.3 Galactose Dotierungsmaterialprobe (in g/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Es lagen keine positiven bzw. quantitative Ergebnis vor.
 Weitere Angaben sind der Dokumentation zu entnehmen.

5. Dokumentation

5.1 Primärdaten

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr.	Datum d. Analyse	Nachweisbar	NWG	BG	Ergebnis	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]	WF mit gleicher Matrix
Analyte	Participant	Unit	Sample-No.	Date of analysis	Detectable	LOD	LOQ	Result	Incl. RR	Recovery rate [%]	RR with same Matrix
Fructose Probe A / Sample A	1	mg/100g	12	9.+23.05.	ja	3	10	442	nein		
	2	mg/100g	57		ja			850			
	3	mg/100g	34	17/05	ja		10	496			
	4	mg/100g	2	17/5	ja			417			
	5	mg/100g	25								
	6	mg/100g	21								
	7	mg/100g	36								
	8	mg/100g	24	4.5.	ja			630			
	9	mg/100g	42	21.4.16	ja	3	10	590,7	nein		nein
	10	mg/100g	32				40	787	nein	107	ja
	11	mg/100g	14	13.05.2016	ja			2090	ja	100	nein
	12	mg/100g	9	NA							
	13	mg/100g	45				100	246,1	nein		
	14	mg/100g	54			ja		100	650	nein	
	15	mg/100g	5	27.05.	ja	5	10	15,8	nein		
	16	mg/100g	13+51								
	17	mg/100g	11	12.05.16	ja	10	30	551	nein		
	18	mg/100g	26	25/04	ja		0	430	nein		
	19	mg/100g	30	25/05	ja			512,05		101	
	20	mg/100g	48	24.06.16	ja	0,05	0,1	0,8	nein	-	-

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr.	Datum d. Analyse	Nachweisbar	NWG	BG	Ergebnis	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]	WF mit gleicher Matrix
Analyte	Participant	Unit	Sample-No.	Date of analysis	Detectable	LOD	LOQ	Result	Incl. RR	Recovery rate [%]	RR with same Matrix
Fructose Probe B / Sample B	1	mg/100g	38	9.+23.05.	ja	3	10	584	nein		
	2	mg/100g	22		ja			1020			
	3	mg/100g	52	17/05	ja		10	675			
	4	mg/100g		17/5	ja			657			
	5	mg/100g	51								
	6	mg/100g	57								
	7	mg/100g									
	8	mg/100g	3	4.5.	ja			860			
	9	mg/100g		21.4.16	ja	3	10	821,9	nein		nein
	10	mg/100g	60				40	913	nein		
	11	mg/100g	1	13.05.2016	ja			3030	ja	100	nein
	12	mg/100g		NA							
	13	mg/100g	35				100	392,6	nein		
	14	mg/100g	18			ja		100	880	nein	
	15	mg/100g	27	27.05.	ja	5	10	570	nein		
	16	mg/100g									
	17	mg/100g		12.05.16	ja	10	30	757	nein		
	18	mg/100g		25/04	ja		0	640	nein		
	19	mg/100g		25/05	ja			834,6		101	
	20	mg/100g	11	24.06.16	ja	0,05	0,1	1,03	nein		-

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr.	Datum d. Analyse	Nachweisbar	NWG	BG	Ergebnis	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]	WF mit gleicher Matrix
Analyte	Participant	Unit	Sample-No.	Date of analysis	Detectable	LOD	LOQ	Result	Incl. RR	Recovery rate [%]	RR with same Matrix
Fructose Dotierungs- materialprobe / Spiking Material Sample	1	g/100g	10	9.+23.05.	ja	0	0,01	5,22	nein		
	2	g/100g	3		ja			8,11			
	3	g/100g	26	17/05	ja		0,01	6,55			
	4	g/100g		17/5	ja			7132			
	5	g/100g	43								
	6	g/100g									
	7	g/100g									
	8	g/100g	19	4.5.	ja			7,53			
	9	g/100g		21.4.16	ja	3	10	6,63	nein		nein
	10	g/100g	17				0,4	7,31	nein		
	11	g/100g	42	13.05.2016	ja			7,21	ja	100	nein
	12	g/100g		NA							
	13	g/100g	16				0,5	8,26	nein		
	14	g/100g	36			ja		0,1	6,75	nein	-
	15	g/100g	7	27.05.	ja	5	10	3,35	nein		
	16	g/100g									
	17	g/100g		12.05.16	ja	10	30	7,43	nein		
	18	g/100g		25/04	ja		0	7,22	nein		
	19	g/100g		25/05	ja			7276,5		101	
	20	g/100g		32	24.06.16	ja	0,05	0,1	8,05	nein	-

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr.	Datum d. Analyse	Nachweisbar	NWG	BG	Ergebnis	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]	WF mit gleicher Matrix	
Analyte	Participant	Unit	Sample-No.	Date of analysis	Detectable	LOD	LOQ	Result	Incl. RR	Recovery rate [%]	RR with same Matrix	
Lactose Probe A / Sample A	1	mg/100g	12	9.+23.05.	nein	3	10	n.n.	nein			
	2	mg/100g	57		ja			2510				
	3	mg/100g	34	14/05	nein		2	<	ja	0,94	ja	
	4	mg/100g	2	17/5	nein			-				
	5	mg/100g	25	03/05	ja	2	10	< 10	nein	100	ja	
	6	mg/100g	21	17.05.2016	nein	20 mg/100g	100 mg/100g	nicht nachweisbar				
	7	mg/100g	36	19/05/2016	ja	2,96mg/L	20mg/kg	16mg/kg	nein			nein
	8	mg/100g	24	12.5.	ja			<10				
	9	mg/100g	42	21.4.16	nein	3	10	< 10	nein			nein
	10	mg/100g	32	03.05.2016	nein		40	n.n.	nein	104		ja
	11	mg/100g	14	13.05.2016	ja			20	ja	100		nein
	12	mg/100g	9	6. Mai	ja	0,6 mg/100g	1,8 mg/100g	22	ja	99,1		nein
	13	mg/100g	45				10	<10	nein			
	14	mg/100g	54	03.05. und 11.05.2016	ja		4	<4	ja	98		ja
	15	mg/100g	5	27.05.	ja	5	10	18,6	nein	96		ja
	16	mg/100g	13+51	27-Apr	nein	35.5ppm	35.5ppm	<3.55	nein			
	17	mg/100g	11	12.05.16	nein	10	30	<BG	nein			
	18	mg/100g	26	25/04	nein		0	<5	nein			es wurde dieselbe Matrix angenommen wie die Dotierungsprobe
	19	mg/100g	30									
	20	mg/100g	48	24.06.16	nein	0,01	0,01	<0,01	nein	-		-

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr.	Datum d. Analyse	Nachweisbar	NWG	BG	Ergebnis	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]	WF mit gleicher Matrix
Analyte	Participant	Unit	Sample-No.	Date of analysis	Detectable	LOD	LOQ	Result	Incl. RR	Recovery rate [%]	RR with same Matrix
Lactose Probe B / Sample B	1	mg/100g	38	9.+23.05.	ja	3	10	116	nein		
	2	mg/100g	22		ja			2800			
	3	mg/100g	52	17/05	ja		10	148,2			
	4	mg/100g	23	17/5	ja			149			
	5	mg/100g	51	03/05	ja	2	10	174	nein	83	ja
	6	mg/100g	57	17.05.2016	ja	20 mg/100g	100 mg/100g	146	nein		
	7	mg/100g	29	19/05/2016	ja	2,96mg/ L	20mg/kg	2428mg/kg	nein		nein
	8	mg/100g	3	12.5.	ja			146			
	9	mg/100g	30	21.4.16	ja	3	10	158,5	nein		nein
	10	mg/100g	60	03.05.2016			40	145	nein		
	11	mg/100g	1	13.05.2016	ja			430	ja	100	nein
	12	mg/100g	49	6. Mai	ja	0,6 mg/100g	1,8 mg/100g	159	ja	99,1	nein
	13	mg/100g	35				10	126,6	nein		
	14	mg/100g	18	03.05. und 11.05.2016	ja		4	134	ja	98	ja
	15	mg/100g	27	27.05.	ja	5	10	232	nein	96	ja
	16	mg/100g	5 + 46	27-Apr	ja	35.5ppm	35.5ppm	9,77	nein		
	17	mg/100g	44	12.05.16	ja	10	30	138	nein		
	18	mg/100g	7	25/04	ja		0	150	nein		es wurde dieselbe Matrix angenommen wie die Dotierungsprobe
	19	mg/100g	25								
	20	mg/100g	11	24.06.16	ja	0,01	0,01	0,12	nein	-	-

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr.	Datum d. Analyse	Nachweisbar	NWG	BG	Ergebnis	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]	WF mit gleicher Matrix
Analyte	Participant	Unit	Sample-No.	Date of analysis	Detectable	LOD	LOQ	Result	Incl. RR	Recovery rate [%]	RR with same Matrix
Lactose Dotierungs- materialprobe / Spiking Material Sample	1	g/100g	10	9.+23.05.	ja	0	0,01	3,67	nein		
	2	g/100g	3		ja			4,71			
	3	g/100g	26	17/05	ja		0,01	4,12			
	4	g/100g	11	17/5	ja			4155			
	5	g/100g	43	03/05	ja	0,02	0,1	4,3	nein		
	6	g/100g	48								
	7	g/100g	40								
	8	g/100g	19	12.5.	ja			4,1			
	9	g/100g	53	21.4.16	ja	3	10	3,98	nein		nein
	10	g/100g	17	03.05.2016			1,79	3,94	nein		
	11	g/100g	42	13.05.2016	ja			3,73	ja	100	nein
	12	g/100g	22	6. Mai	ja	0,6 mg/100g	1,8 mg/100g	4,22	ja	99,1	nein
	13	g/100g	16				0,5	4,32	nein		
	14	g/100g	36	03.05. und 11.05.2016	ja		0,1	3,27	nein	-	-
	15	g/100g	7	27.05.	ja	5	10	3,65	nein	96	ja
	16	g/100g	23 + 35	27-Apr	ja	35.5ppm	35.5ppm	3,13	nein		
	17	g/100g	29	12.05.16	ja	10	30	4,05	nein		
	18	g/100g	14	25/04	ja		0	4,01	ja		nicht nachweisbar
	19	g/100g	12								
	20	g/100g	32	24.06.16	ja	0,01	0,01	0,37	nein	-	-

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr.	Datum d. Analyse	Nachweisbar	NWG	BG	Ergebnis	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]	WF mit gleicher Matrix
Analyte	Participant	Unit	Sample-No.	Date of analysis	Detectable	LOD	LOQ	Result	Incl. RR	Recovery rate [%]	RR with same Matrix
Galactose Probe A / Sample A	1	mg/100g	12								
	2	mg/100g	57								
	3	mg/100g	34								
	4	mg/100g	2	17/5	ja			4			
	5	mg/100g	25	03/05	ja	2	10	< 10	nein		
	6	mg/100g	21	17.05.2016	nein	10 mg/100g	40 mg/100g	nicht nachweisbar			
	7	mg/100g	36								
	8	mg/100g	24	12.5.	ja			19			
	9	mg/100g	42	21.4.16	ja	1	3	3,6	nein		nein
	10	mg/100g	32				20	n.n.	nein		
	11	mg/100g	14	13.05.2016	ja			150	ja	100	nein
	12	mg/100g	9	NA							
	13	mg/100g	45								
	14	mg/100g	54		ja		2	12	ja		ja
	15	mg/100g	5	27.05.	ja	5	10	27,6	nein	97	ja
	16	mg/100g	13+51								
	17	mg/100g	11	12.05.16	nein	20	60	<BG	nein		
	18	mg/100g	26	17/05	no		0	<100	ja	104	
	19	mg/100g	30								
	20	mg/100g	48	24.06.16	nein	0,01	0,01	<0,01	nein	-	-

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr.	Datum d. Analyse	Nachweisbar	NWG	BG	Ergebnis	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]	WF mit gleicher Matrix
Analyte	Participant	Unit	Sample-No.	Date of analysis	Detectable	LOD	LOQ	Result	Incl. RR	Recovery rate [%]	RR with same Matrix
Galactose Probe B / Sample B	1	mg/100g	38								
	2	mg/100g	22								
	3	mg/100g	52								
	4	mg/100g	23	17/5	ja			5			
	5	mg/100g	51	03/05	ja	2	10	< 10	nein		
	6	mg/100g	57	17.05.2016	nein	10 mg/100g	40 mg/100g	nicht nachweisbar			
	7	mg/100g	29								
	8	mg/100g	3	12.5.	ja			11			
	9	mg/100g	30	21.4.16	ja	1	3	3,7	nein		nein
	10	mg/100g	60				20	25	nein		
	11	mg/100g	1	13.05.2016	ja			100	ja	100	nein
	12	mg/100g	49	NA							
	13	mg/100g	35								
	14	mg/100g	18		ja		2	13	ja		ja
	15	mg/100g	27	27.05.	ja	5	10	12,1	nein	97	ja
	16	mg/100g	5 + 46								
	17	mg/100g	44	12.05.16	nein	20	60	<BG	nein		
	18	mg/100g	7	17/05	nein		0	<100	nein		
	19	mg/100g	25								
	20	mg/100g	11	24.06.16	ja	0,01	0,01	0,01	nein		-

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr.	Datum d. Analyse	Nachweisbar	NWG	BG	Ergebnis	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]	WF mit gleicher Matrix
Analyte	Participant	Unit	Sample-No.	Date of analysis	Detectable	LOD	LOQ	Result	Incl. RR	Recovery rate [%]	RR with same Matrix
Galactose Dotierungs- materialprobe / Spiking Material Sample	1	g/100g	10								
	2	g/100g	3								
	3	g/100g	26								
	4	g/100g	11	17/5	nein			-			
	5	g/100g	43	03/05	nein	0,02	0,1	< 0,1	nein		
	6	g/100g	48								
	7	g/100g	40								
	8	g/100g	19	12.5.	nein			<0,1			
	9	g/100g	53	21.4.16	nein	1	3	< 0,003	nein		nein
	10	g/100g	17				0,94	n.n.	nein		
	11	g/100g	42	13.05.2016	nein			<0.08	ja	100	nein
	12	g/100g	22	NA							
	13	g/100g	16								
	14	g/100g	36			ja		0,1	<0,1	nein	-
	15	g/100g	7	27.05.	nein	5	10	n.n.	nein	97	ja
	16	g/100g	23 + 35								
	17	g/100g	29	12.05.16	nein	20	60	<BG	nein		
	18	g/100g	14	17/05	nein			0	<0.1	nein	
	19	g/100g	12								
	20	g/100g	32	24.06.16	nein	0,01	0,01	<0,01	nein	-	-

5.2 Homogenität

5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung

Microtracer Homogenitätstest

DLA 14-2016 Dotierungsmaterialprobe

Gewicht Gesamtprobe	3,00	kg
Microtracer	FSS-rot lake	
Teilchengröße	75 – 300	µm
Gewicht pro Partikel	2,0	µg
Tracerzugabe	11,2	mg/kg

Analysenergebnisse:

Probe	Einwaage [g]	Partikel Anzahl	Partikel [mg/kg]
1	10,06	47	9,3
2	10,19	45	8,8
3	10,24	53	10,4
4	10,19	49	9,6
5	10,18	53	10,4
6	10,16	52	10,2
7	10,21	51	10,0
8	10,04	52	10,4

Poisson-Verteilung		
Probenanzahl	8	
Freiheitsgrad	7	
Mittelwert	50,2	Partikel
Standardabweichung	2,93	Partikel
χ^2 (CHI-Quadrat)	1,19	
Wahrscheinlichkeit	99	%
Wiederfindungsrate	89	%

Normalverteilung		
Probenanzahl	8	
Mittelwert	9,9	mg/kg
Standardabweichung	0,58	mg/kg
rel. Standardabweichung	5,8	%
Horwitz Standardabweichung	11,3	%
HorRat-Wert	0,5	
Wiederfindungsrate	89	%

Microtracer Homogenitätstest

DLA 14-2016 Probe B

Gewicht Gesamtprobe	4,01	kg
Microtracer	FSS-rot lake	
Teilchengröße	75 – 300	µm
Gewicht pro Partikel	2,0	µg
Tracerzugabe	6,7	mg/kg

Analysenergebnisse:

Probe	Einwaage [g]	Partikel Anzahl	Partikel [mg/kg]
1	10,20	43	8,4
2	10,33	34	6,6
3	10,48	34	6,5
4	10,17	42	8,3
5	10,30	39	7,6
6	10,14	40	7,9
7	10,22	40	7,8
8	10,25	44	8,6

Poisson-Verteilung		
Probenanzahl	8	
Freiheitsgrad	7	
Mittelwert	39,5	Partikel
Standardabweichung	4,08	Partikel
χ^2 (CHI-Quadrat)	2,94	
Wahrscheinlichkeit	89	%
Wiederfindungsrate	116	%

Normalverteilung		
Probenanzahl	8	
Mittelwert	7,7	mg/kg
Standardabweichung	0,79	mg/kg
rel. Standardabweichung	10,3	%
Horwitz Standardabweichung	11,8	%
HorRat-Wert	0,9	
Wiederfindungsrate	116	%

5.2.2 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben

Homogenitätsprüfung anhand der Bestimmung von Lactose (und Galactose) mittels enzymatischem UV-Test (ASU §64 L 48.01-4):

Dotierungsmaterialprobe (Lactose)

Wiederholmessungen	g/100g
1	4,07
2	4,11
3	4,09
4	4,09
5	4,13

Allgemeiner Mittelwert 4,10
 Wiederholstandardabweichung 0,0228 0,56%

Probe B (Lactose + Galactose)

Wiederholmessungen	mg/100g
1	415
2	417
3	415
4	414
5	426

Allgemeiner Mittelwert 417
 Wiederholstandardabweichung 4,93 1,2%

5.2.3 Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und der betreffenden Einzel-Messwerte

Aus der Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und den Messergebnissen lässt sich die Homogenität des chronologisch abgefüllten LVU-Materials anhand der Trendlinien-Funktion charakterisieren:

Dotierungsmaterialprobe Fructose

Probennummern: 3 - 53 (ohne Ausreißer)

Messergebnisse: 14

Trendlinienbereich: $7,19 \pm 0,0119$ g/100g ($= \pm 0,036 \times \sigma_{pt}'$)

Maximale relative Abweichung zum Mittelwert: $\pm 0,17\%$

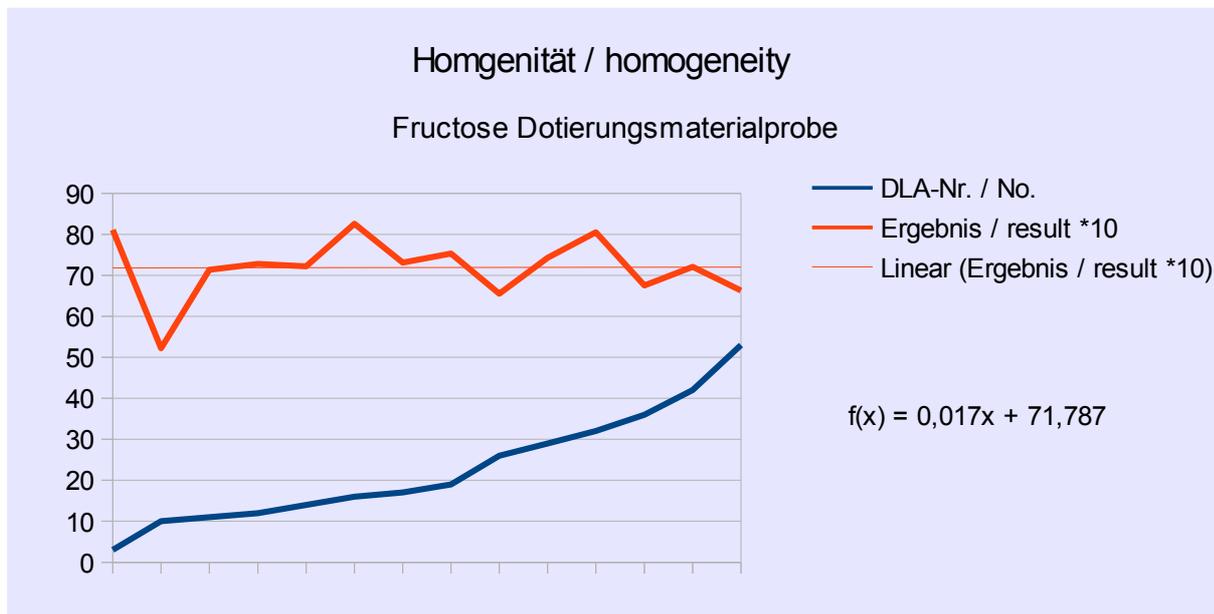


Abb. 20: Trendfunktion Probennummern / Fructose
Ergebnisse (x 10 dargestellt)

Fig. 20: trend line function sample number / fructose
results (x 10 shown)

Probe A Fructose

Probennummern: 2 - 54 (ohne Ausreißer und Nr. 57 z'-score >3)

Messergebnisse: 11

Trendlinienbereich: $521 \pm 24,0$ mg/100g ($= \pm 0,32 \times \sigma_{pt}'$)

Maximale relative Abweichung zum Mittelwert: $\pm 4,61\%$

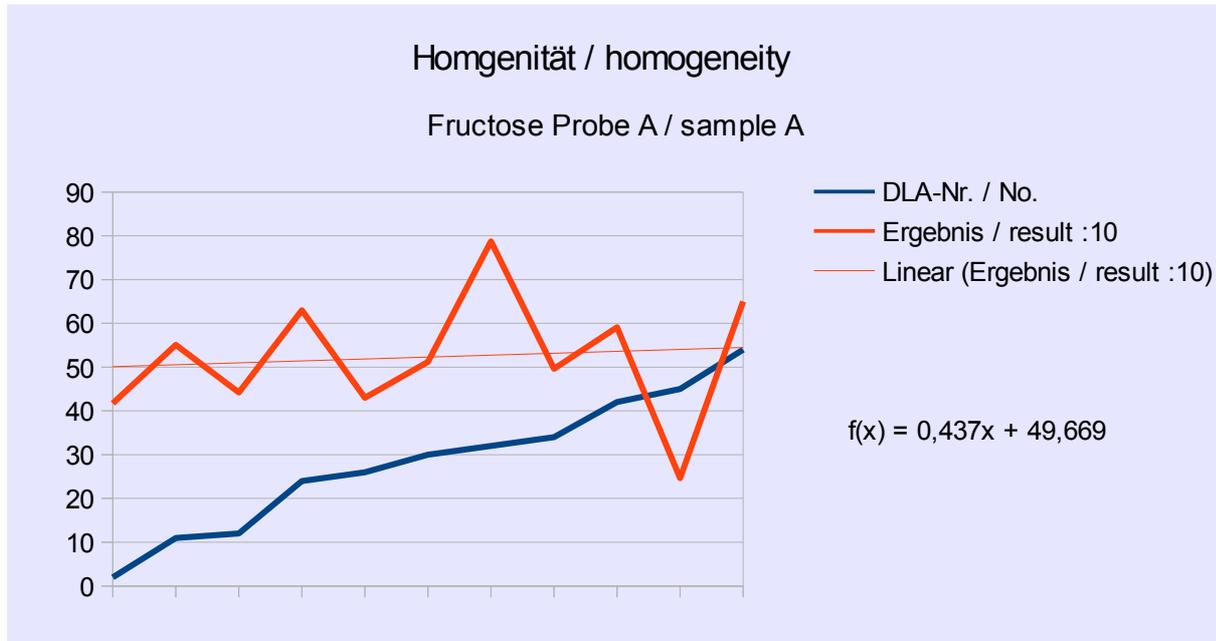


Abb. 21: Trendfunktion Probennummern / Ergebnisse Fructose (Ergebnisse 1/10 dargestellt)

Fig. 21: trend line function sample number / results fructose (results 1/10 shown)

Probe B Lactose

Probennummern: 3 - 60

Messergebnisse: 14

Trendlinienbereich: $152 \pm 2,94 \text{ mg}/100\text{g}$ ($= \pm 0,20 \times \sigma_{pt'}$)

Maximale relative Abweichung zum Mittelwert: $\pm 1,93\%$

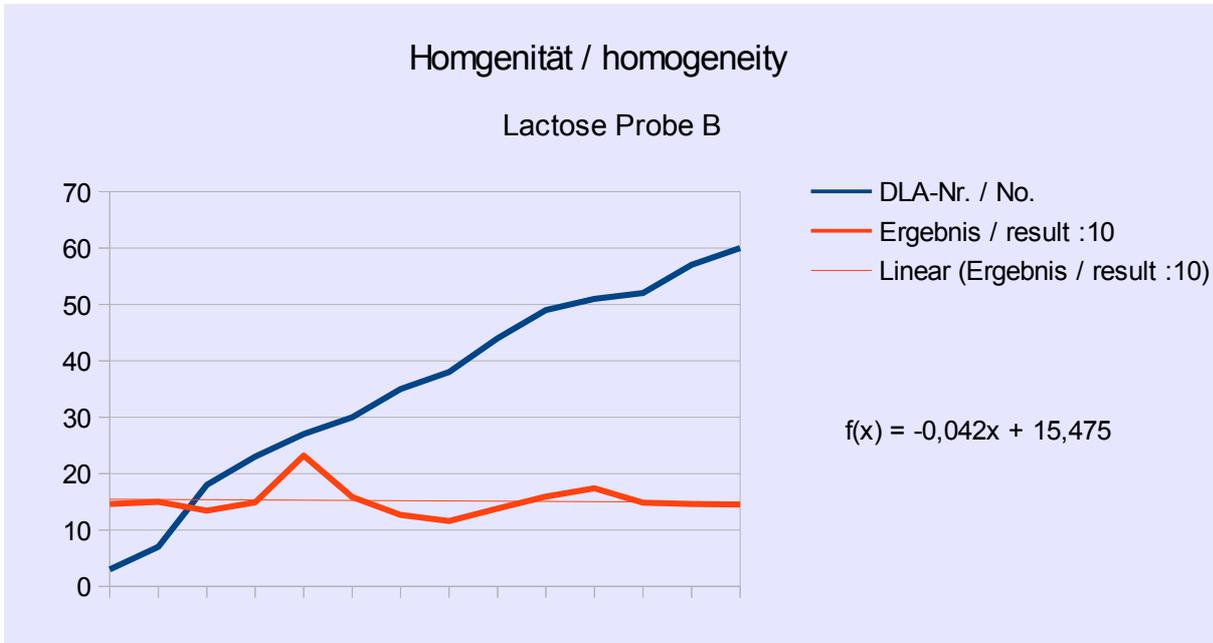


Abb. 22: Trendfunktion Probennummern / Ergebnisse Lactose (Ergebnisse 1/10 dargestellt)

Fig. 22: trend line function sample number / results lactose (results 1/10 shown)

5.3 Analytische Methoden

Angaben der Teilnehmer

Teilnehmer	Analyten	Methode ist akkreditiert	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Einwaage	Extraktion	Referenzmaterial	Sonstige Hinweise
Participant	Analytes	Method accredited	Method description	Sample Preparation	Sample weight	Extraction	Referencematerial	Further remarks
1	Fructose	ja	Ionenchromatographie	Herstellung eines wässrigen Extraktes	ca. 1 g	70°C, wässrig	Sigma Aldrich, F0127-100G	
2	Fructose	ja	HPLC					
3	Fructose	ja	IC-PAD	Probe in Wasser gelöst	2 g	Wasser	Sigma	
4	Fructose	nein	HPLC	Verdünnung und Filtration	1g/100ml	25°C, Wasser		
5	Fructose							
6	Fructose							
7	Fructose							
8	Fructose	ja	Spektrophotometrie, Enzymatik (Thermo Fisher Scientific 984302)					
9	Fructose	ja	HPAEC/PAD	Extraktion, Filtration, Verdünnung	ca. 1 g	100 ml demin. Wasser, 60°C	Merck	
10	Fructose	ja	enzymatisch, r-biopharm	wässr. Extraktion im Ultraschallbad	5 g	Carrez-Klärung	D (-) Fructose for biochemistry / Merck	
11	Fructose	ja	enzymatisch	homogenisieren	5 g	Wasser	Testkit Enzymatik	
12	Fructose							
13	Fructose	nein	Ionenchromatographie-Amperometric Pulse Detektor	Wasserextraktion				
14	Fructose	ja	enzymatisch		2 g	wässrig, 60 °C		
15	Fructose	ja	Hausmethode GC-FID	homogenisiert	5 g	50 ml Wasser, 10 min Ultraschall, Carrezklärung	Merk	
16	Fructose							
17	Fructose	ja	Enzymatik	homogenisieren	1g/10ml; Dot.probe 3g/100ml	wäßrige Extraktion	r-biopharm	
18	Fructose	ja	HPAEC-PAD	keine zusätzliche Vorbereitung	1g	Wasser, 40 °C	Eurofins	
19	Fructose	ja	Roche art.no.: 10716260035	IFU	0,5g			
20	Fructose	ja	HPAEC-PAD	Homogenisierung	1 g	60°C, 1 h Ultraschall		

Teilnehmer Participant	Analyten Analytes	Methode ist akkreditiert Method accredited	Methodenbeschreibung Method description	Probenvorbereitung Sample Preparation	Einwaage Sample weight	Extraktion Extraction	Referenzmaterial Referencematerial	Sonstige Hinweise Further remarks
1	Lactose	ja	Ionenchromatographie	Herstellung eines wässrigen Extraktes	ca. 1 g	70°C, wässrig	Sigma Aldrich, 61339-25G	
2	Lactose	ja	HPLC					
3	Lactose	ja	HPLC-MS	schütteln	2 g	Ameisensäurepuffer	Fluka	Wiederfindung mit C13-Lactose als interner Standard
4	Lactose	nein	HPLC	Verdünnung und Filtration	1g/100ml	25°C, Wasser		
5	Lactose	nein	Enzymatisch	5,0 g / 100 ml	5,0 g	70 °C / 15 Min. mit Carrez-Fällung	DLA 08/2012	
6	Lactose	ja	ASU L 17.00-7 (1983-11); mod.		5 g	wässriger Extrakt bei 70 °C	Schokolade / MUVA Kempten	
7	Lactose	nein	enzymatische Methode, modifiziert nach AOAC Methode 984.15	keine	10g	pH 6,5-8,6 und Carrez	R.30.K-LACGAR LACTOSA (INGENASA)	
8	Lactose	ja	Spektrophotometrie, Enzymatik (r-biopharm Test-Combination 10176303035)					
9	Lactose	ja	HPAEC/PAD	Extraktion, Filtration, Verdünnung	ca. 1 g	100 ml demin. Wasser, 60°C	Merck	
10	Lactose	ja	enzymatisch, r-biopharm	wässr. Extraktion im Ultraschallbad	5 g	Carrez-Klärung	Lactose-Monohydrat for biochemistry / Merck	
11	Lactose	ja	enzymatisch	homogenisieren	5 g	Wasser	Testkit Enzymatik	
12	Lactose	nein	Enzymatische Methode Boehringer/R-Biopharm Test-Kombinationskit für die quantitative Bestimmung von Lactose in allen Lebensmitteln. Validiert im NRC mit pulverisierten Getränken für Aromen (PBA), und adaptiert / validiert für Quantifizierung von Lactose in Lactose-freien Säuglingsnahrungen	Laborprobe inklusive Verpackung auf Raumtemperatur bringen, homogenisieren durch mixen. Portion der homogenisierten Probe nehmen.	4,5 g	Zugabe 60 mL dest. Wasser, Extraktion der Zucker 20 min bei 70 °C. Zugabe Carrez I Lösung, Carrez II Lösung und 0.1 M NaOH. Filtration der Lösung.	DS81 REF012 interne Referenzprobe	nein
13	Lactose	nein	Ionenchromatographie-Amperometric Pulse Detektor	Wasserextraktion				
14	Lactose	ja	enzymatisch		5 g	wässrig, 60 °C		
15	Lactose	ja	Hausmethode GC-FID	homogenisiert	5 g	50 ml Wasser, 10 min Ultraschall, Carrezklärung	Sigma	
16	Lactose	nein	Enzymatisch (R-Biopharm)		1g	70°C Wasserextraktion. Carrez 1 und 2 Clean-up		
17	Lactose	ja	Enzymatik	homogenisieren	1g/10ml; Dot.Probe 3g/100ml	wässrige Extraktion	r-biopharm	
18	Lactose	nein	HPAEC-PAD	keine zusätzliche Vorbereitung	3g	Wasser, 40 °C	keine	
19	Lactose							
20	Lactose	ja	HPAEC-PAD	Homogenisierung	1 g	60°C, 1 h Ultraschall		

Teilnehmer Participant	Analyten Analytes	Methode ist akkreditiert Method accredited	Methodenbeschreibung Method description	Probenvorbereitung Sample Preparation	Einwaage Sample weight	Extraktion Extraction	Referenzmaterial Referencematerial	Sonstige Hinweise Further remarks
1	Galactose							
2	Galactose							
3	Galactose							
4	Galactose	nein	HPLC	Verdünnung und Filtration	1g/100ml	25°C, Wasser		
5	Galactose	nein	Enzymatisch	5,0 g / 100 ml	5,0 g	70 °C / 15 Min. mit Carrez-Fällung		
6	Galactose	ja	ASU L 17.00-7 (1983-11); mod.		5 g	wässriger Extrakt bei 70 °C	Schokolade / MUVA Kempten	
7	Galactose							
8	Galactose	ja	Spektrophotometrie, Enzymatik (r-biopharm Test-Combination 10176303035)					
9	Galactose	ja	HPAEC/PAD	Extraktion, Filtration, Verdünnung	ca. 1 g	100 ml demin. Wasser, 60°C	Merck	
10	Galactose	ja	enzymatisch, r-biopharm	wässr. Extraktion im Ultraschallbad	5 g	Carrez-Klärung	D (+) Galactose for biochemistry / Merck	
11	Galactose	ja	enzymatisch	homogenisieren	5 g	Wasser	Testkit Enzymatik	
12	Galactose							
13	Galactose							
14	Galactose	ja	enzymatisch		5 g	wässrig, 60 °C		
15	Galactose	ja	Hausmethode GC-FID	homogenisiert	5 g	50 ml Wasser, 10 min Ultraschall, Carrezklärung	Fluka	
16	Galactose							
17	Galactose	ja	Enzymatik	homogenisieren	1g/10ml; Dot.Probe 3g/100ml	wäßrige Extraktion	r-biopharm	
18	Galactose	nein	HPAEC-PAD	keine zusätzliche Vorbereitung	1g	Wasser, 40 °C	Eurofins	
19	Galactose							
20	Galactose	ja	HPIEC-PAD	Homogenisierung	1 g	60°C, 1 h Ultraschall		

6. Verzeichnis der teilnehmenden Institute in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer / Participant	Ort / Town	Land / Country
		GROSSBRITANIEN
		SPANIEN
		ITALIEN
		Deutschland
		Deutschland
		SPANIEN
		NIEDERLANDE
		Deutschland
		NIEDERLANDE
		Deutschland
		SCHWEIZ
		Deutschland
		Deutschland
		GROSSBRITANIEN
		NIEDERLANDE
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland

[Die Adressdaten der Teilnehmer wurden für die allgemeine Veröffentlichung des Auswerte-Berichts nicht angegeben.]

[The address data of the participants were deleted for publication of the evaluation report.]

7. Verzeichnis relevanter Literatur

1. DIN EN ISO/IEC 17025:2005; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien / General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
2. DIN EN ISO/IEC 17043:2010; Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen / Conformity assessment - General requirements for proficiency testing
3. ISO 13528:2015 & DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche / Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
4. ASU §64 LFGB: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodvalidierung / DIN ISO 5725 series part 1, 2 and 6 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
5. Verordnung / Regulation 882/2004/EU; Verordnung über über amtliche Kontrollen zur Überprüfung der Einhaltung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts sowie der Bestimmungen über Tiergesundheit und Tierschutz / Regulation on official controls performed to ensure the verification of compliance with feed and food law, animal health and animal welfare rules
6. Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs; W. Horwitz; Analytical Chemistry, 54, 67-76 (1982)
7. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Laboratories ; J.AOAC Int., 76(4), 926 - 940 (1993)
8. A Horwitz-like funktion describes precision in proficiency test; M. Thompson, P.J. Lowthian; Analyst, 120, 271-272 (1995)
9. Protocol for the design, conduct and interpretation of method performance studies; W. Horwitz; Pure & Applied Chemistry, 67, 331-343 (1995)
10. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing; M. Thompson; Analyst, 125, 385-386 (2000)
11. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories; Pure Appl Chem, 78, 145 - 196 (2006)
12. AMC Kernel Density - Representing data distributions with kernel density estimates, amc technical brief, Editor M Thompson, Analytical Methods Committee, AMCTB No 4, Revised March 2006 and Excel Add-in Kernel.xla 1.0e by Royal Society of Chemistry
13. EURACHEM/CITAC Leitfaden, Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen (2003); Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (1999)
14. GMP+ Feed Certification scheme, Module: Feed Safety Assurance, chapter 5.7 Checking procedure for the process accuracy of compound feed with micro tracers in GMP+ BA2 Control of residues, Version: 1st of January 2015 GMP+ International B.V.
15. MTSE SOP No. 010.01 (2014): Quantitative measurement of mixing uniformity and carry-over in powder mixtures with the rotary detector technique, MTSE Micro Tracers Services Europe GmbH
16. ASU §64 LFGB L 01.00-17 (2010) / DIN 10344 : Bestimmung des Lactose- und Galactosegehaltes von Milch und Milchprodukten; Enzymatisches Verfahren / Milk and milk products - Determination of lactose and D-galactose content - Enzymatic method
17. ASU §64 LFGB L 01.00-90 Bestimmung des Lactosegehaltes in lactosereduzierter Milch und lactosereduzierten Milchprodukten in Gegenwart von Glucose; Enzymatisches Verfahren (2014)
18. ASU §64 LFGB L 17.00-7 Bestimmung von Lactose in Brot einschließlich Kleingebäck aus Brotteigen (1983)
19. ASU §64 LFGB L 48.01-4 Bestimmung von Lactose in teiladaptierter Säuglingsnahrung auf Milchbasis (1985).
20. ASU §64 LFGB L 48.02.07-1 Bestimmung von Glucose und Fructose in Kinder-Zwieback und Zwiebackmehl (1985).
21. ISO 22662:2012; Milch und Milchprodukte - Bestimmung des Lactosegehalts mit Hochleistungs-Flüssigchromatographie (Referenzverfahren) / Milk and milk products - Determination of lactose content by high-performance

- liquid chromatography (Reference method)
22. Chávez-Servín et al. (2004) Analysis of mono- and disaccharides in milk-based formulae by high-performance liquid chromatography with refractive index detection. J Chromatogr A. 1043(2):211-5
23. Morlock et al. (2014) Streamlined analysis of lactose-free dairy products. Chromatogr A. 1324:215-23

DLA 14/2016 - Lactose und Fructose

Von 21 Teilnehmer haben 20 mindestens ein Ergebnis eingereicht. Die Auswertung erfolgte hinsichtlich der Parameter Fructose, Lactose und Galactose. Die Ergebnisse wurden quantitativ ausgewertet und für Lactose zusätzlich qualitativ (Proben A und B) sowie eine Wiederfindungsbewertung für Probe B und die Dotierungsmaterialprobe angegeben. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

9 Teilnehmer haben ihren Sitz im Europäischen Ausland (Großbritannien, Italien, Niederlande, Schweiz, Spanien).