

DLA
Dienstleistung
Lebensmittel
Analytik GbR

Auswertungs-Bericht
Laborvergleichsuntersuchung

DLA 26/2016

Patulin in Apfelsaft

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

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

Koordinator der LVU:
Dr. Gerhard Wichmann

Inhalt / Content

| | |
|--|----|
| 1. Einleitung..... | 3 |
| 2. Durchführung..... | 3 |
| 2.1 Untersuchungsmaterial..... | 3 |
| 2.1.1 Homogenität..... | 3 |
| 2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung..... | 4 |
| 2.3 Ergebnisübermittlung..... | 4 |
| 3. Auswertung..... | 5 |
| 3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert)..... | 5 |
| 3.2 Robuste Standardabweichung..... | 5 |
| 3.3 Wiederholstandardabweichung..... | 5 |
| 3.4 Vergleichsstandardabweichung..... | 6 |
| 3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer..... | 6 |
| 3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)..... | 6 |
| 3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz..... | 7 |
| 3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision..... | 7 |
| 3.6.3 Werte aus Erkenntnissen | 8 |
| 3.7 z-Score..... | 8 |
| 3.8 z'-Score..... | 9 |
| 3.8.1 Warn- und Eingriffssignale..... | 9 |
| 3.9 Variationskoeffizient (VK)..... | 10 |
| 3.10 Quotient S^*/opt | 10 |
| 3.11 Standardunsicherheit..... | 10 |
| 4. Ergebnisse..... | 11 |
| 4.1 Patulin in $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 12 |
| 5. Dokumentation..... | 15 |
| 5.1 Primärdaten..... | 15 |
| 5.1.1 Patulin..... | 15 |
| 5.2 Homogenität..... | 16 |
| 5.2.1 Homogenitätsuntersuchung vor der LVU..... | 16 |
| 5.2.2 Wiederholstandardabweichung der Doppelbestimmungen der Teilnehmer..... | 16 |
| 5.2.3 Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und der betreffenden Einzel-Messwerte..... | 17 |
| 5.3 Analytische Methoden..... | 18 |
| 5.3.1 Patulin..... | 18 |
| 6. Verzeichnis der teilnehmenden Institute..... | 19 |
| 7. Verzeichnis relevanter Literatur..... | 20 |

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

Bei dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um handelsüblichen klaren Apfelsaft eines regionalen Anbieters, gemischt mit einem Apfelsaft mit natürlichem, erhöhtem Patulin-Gehalt. Zur Konservierung wurde Kaliumsorbat und Essigessenz hinzugegeben. Ca. 3 kg des Materials wurden homogenisiert, in Portionen zu ca. 50 ml lichtgeschützt abgepackt und auf Homogenität getestet. Die Portionen wurden chronologisch nummeriert.

2.1.1 Homogenität

Vor der LVU wurde Sorbinsäure für die Bestimmung der Homogenität im Prüfmaterial analysiert. Die fünffach Bestimmung erfolgte mittels HPLC/UV modifiziert nach ASU §64 LFGB L 00.00-9. Die Standardabweichung zwischen den Ergebnissen lag bei $< 1,0$ %. Das Ergebnis ist vergleichbar mit den Präzisionsdaten der ASU §64 LFGB L 48.03-2 [16]. Die Homogenität kann als hinreichend gesichert angesehen werden. Die Ergebnisse sind in der Dokumentation angegeben.

Die Berechnung der Wiederholstandardabweichung der Teilnehmer für Patulin wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Sie ist vergleichbar mit der Wiederholstandardabweichung der ASU §64 LFGB L 48.03-2 [16]. Die Wiederholstandardabweichung der Teilnehmer ist in der Dokumentation und bei den Kennzahlen (4.1) angegeben.

In der Dokumentation sind zudem die Portionsnummern graphisch den Messwerten der Teilnehmer für Patulin gegenübergestellt. Es ist keinerlei Instituts-unabhängige Tendenz in den Messergebnissen erkennbar, die Inhomogenitäten nahelegen könnte.

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 11. Woche 2016 zwei Portionen Untersuchungsmaterial verschickt. Das Untersuchungsverfahren wurde freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 29. April 2016.

2.3 Ergebnisübermittlung

Die Ergebnisabgabe erfolgte einheitlich mittels, an die teilnehmenden Institute übergebenen, Übermittlungstabellen (per eMail). Zur statistischen Auswertung kamen die abschließend für die nummerierten Proben angegebenen Gehalte der Analyten. Für die Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung wurden auch die Einzelwerte der Doppelbestimmungen herangezogen.

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

Von den 12 Teilnehmern haben 10 Teilnehmer ihre Ergebnisse fristgerecht abgegeben. Ein Teilnehmer hat die Ergebnisse nach Rücksprache mit DLA verspätet abgegeben und ein Teilnehmer hat keine Ergebnisse eingereicht.

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.

Die Berechnung der Wiederholstandardabweichung S_r erfolgt nach: [3, 4].

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 S_r als auch die Standardabweichung innerhalb den Laboratorien S_w . Vergleichsstandardabweichungen von LVUs können von Vergleichsstandabweichungen von Ringversuchen (RV) 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.

Die Berechnung der Vergleichsstandabweichung S_R erfolgt nach: [3, 4].

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) wird nach unten dargestellt, unterschiedlichen Verfahren bestimmt.

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 Analysenmethoden eingesetzt werden, geeignet ist. Die

Zielstandardabweichung aus der Auswertung von Präzisionsdaten eines Versuchs leitet sich dagegen aus Ringversuchen mit vorgegebener Analysenmethode 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.

3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

Anhand der in zahlreichen LVUs für unterschiedliche Parameter und Analysenmethoden erhaltenen statistischen Kenndaten hat Horwitz ein allgemeines Modell für die Schätzung der Vergleichsstandardabweichung S_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. $1 \text{ mg/kg} = 1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ kg/kg}$)

Für die anschließende Tabelle für Patulin wurde mit der Zielstandardabweichung nach Horwitz / Thompson [6 , 10] ausgewertet.

3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichsstandardabweichung σ_R und der Wiederholstandardabweichung S_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 1 angegebenen relativen Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relativen Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) wurden in Ringversuchen mittels der angegebenen Methoden ermittelt.

Tabelle 1: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) für Patulin gemäß Auswertungen von Versuchen zur Präzision [15, 16]

| Parameter | Matrix | Mittelwert | RSD_r | RSD_R | Methode/ Literatur |
|-----------|------------------|------------|---------|---------|--------------------|
| Patulin | Trüber Apfelsaft | 26 µg/l | 14% | 33% | HPLC/15 |
| Patulin | Trüber Apfelsaft | 69 µg/l | 6% | 14% | HPLC/15 |
| Patulin | Trüber Apfelsaft | 106 µg/l | 10% | 12% | HPLC/15 |
| Patulin | Klarer Apfelsaft | 26 µg/l | 14% | 33% | HPLC/15 |
| Patulin | Klarer Apfelsaft | 54 µg/l | 11% | 25% | HPLC/15 |
| Patulin | Klarer Apfelsaft | 128µg/l | 8% | 11% | HPLC/15 |
| Patulin | Apfelsaft | 10,7µg/kg | 12,1% | 24,3% | HPLC/16 |

Aus den mittleren Präzisionsdaten ($RSD_r = 10\%$; $RSD_R = 22\%$) wird eine relative Zielstandardabweichung von 20,8 % erhalten.

Diese Zielstandardabweichung wird zusätzlich bei den Kennzahlen angegeben.

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 wurde die Auswertung nach dem Model nach Horwitz/Thompson gewählt.

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

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

3.8 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

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

3.8.1 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].

3.9 Variationskoeffizient (V_K)

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

$$V_{K,R} = \frac{S_R * 100}{\bar{X}}$$

Im Gegensatz zur Standardabweichung als ein Maß für die absolute Variabilität gibt der V_K die relative Variabilität innerhalb eines Datenbereichs an. Während ein niedriger V_K von z.B. < 5-10% als Beleg für einen homogenen Ergebnissatz gelten kann, deutet ein V_K 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.

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^*) |
| Wiederholstandardabweichung (S_r) |
| Vergleichsstandardabweichung (S_R) |
| Zielkenndaten: |
| Zielstandardabweichung σ_{pt} oder σ_{pt}' |
| Zielstandardabweichung zur Information |
| untere Grenze des Zielbereichs ($X_{pt} - 2\sigma_{pt}$) oder ($X_{pt} - 2\sigma_{pt}'$)* |
| obere Grenze des Zielbereichs ($X_{pt} + 2\sigma_{pt}$) oder ($X_{pt} + 2\sigma_{pt}'$)* |
| Variationskoeffizient ($V_{R,R}$) in % |
| Quotient S^*/σ_{pt} oder S^*/σ_{pt}' |
| Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$ |
| Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}$ oder $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$ |
| Ergebnisse im Zielbereich |
| Prozent im Zielbereich |

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

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

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

4.1 Patulin in µg/kg**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

| | |
|---|------|
| Kenndaten | |
| Anzahl der Messergebnisse | 11 |
| Anzahl der Ausreißer | 0 |
| Mittelwert | 90,9 |
| Median | 100 |
| Robuster Mittelwert (X_{pt}) | 91,4 |
| Robuste Standardabweichung (S^*) | 26,0 |
| Wiederholstandardabweichung (S_r) | 5,61 |
| Vergleichsstandardabweichung (S_R) | 27,9 |
| Zielkenndaten: | |
| Zielstandardabweichung Horwitz/ Thompson (σ_{pt}) | 20,1 |
| Zielstandardabweichung nach ASU (zur Information) | 19,0 |
| Untere Grenze des Zielbereichs | 51,2 |
| Obere Grenze des Zielbereichs | 132 |
| Variationskoeffizient ($V_{R,R}$) in % | 30,5 |
| Quotient S^*/σ_{pt} | 1,3 |
| Standardunsicherheit $u(X_{pt})$ | 9,8 |
| Quotient $u(X_{pt})/\sigma_{pt}$ | 0,49 |
| Ergebnisse im Zielbereich | 10 |
| Prozent im Zielbereich | 91 |

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach Horwitz/Thompson berechnet.

Die Auswertungen der Ergebnisse zeigten eine akzeptable Variabilität der Ergebnisse, insbesondere da die Untersuchungen mit unterschiedlichen Methoden (HPLC, LC-MS) durchgeführt wurden. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Der Quotient $u(X_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,49 über 0,3, ist aber aufgrund der unterschiedlichen Methoden zu akzeptieren.

Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von etablierten Werten für die Vergleichsstandardabweichung der eingesetzten Bestimmungsmethoden. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

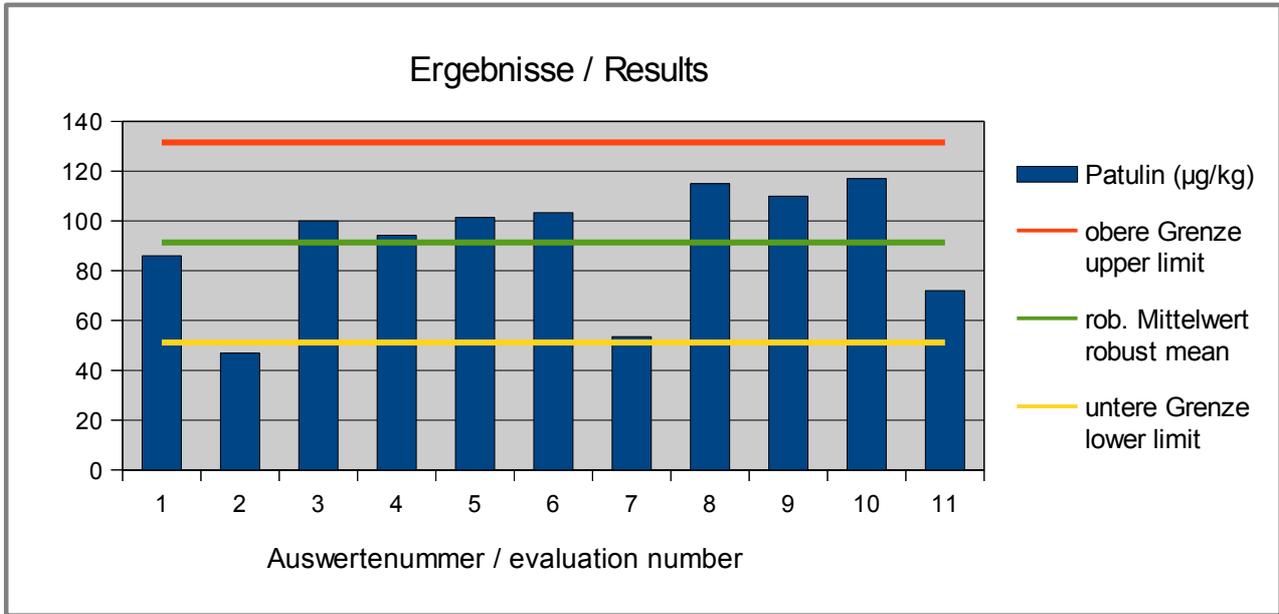


Abb. 1: Ergebnisse Patulin

Fig. 1: Results Patulin

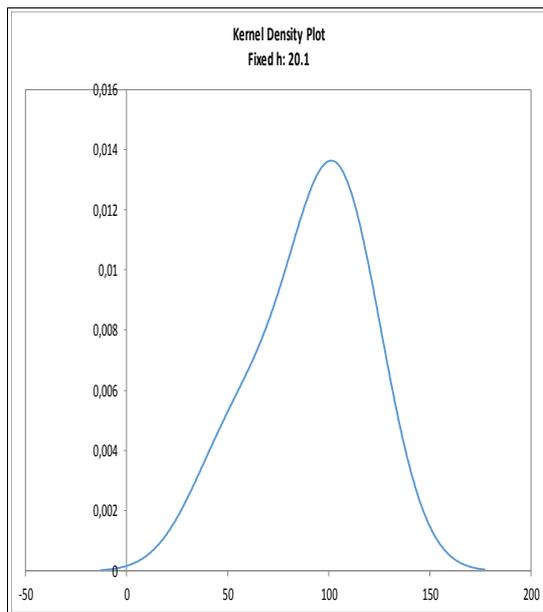


Abb. 2: Kern Dichte Plot der Ergebnisse Patulin mit $h =$ Zielstandardabweichung (20,1 µg/kg)

Fig. 2: Kernel density plot of the patulin results with $h =$ target standard deviation (20,1 µg/kg)

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine Normalverteilung der Ergebnisse (mit einer leichten Schulter bei 50 µg/kg).

**Ergebnisse der teilnehmenden Institute:
Results of Participants:**

| Auswertenummer Evaluation number | Patulin (µg/kg) | Abweichung [µg/kg] Deviation [µg/kg] | Z-Score σ_{pt} | z-Score (Info) | Hinweis Remark |
|-------------------------------------|-----------------|---|--------------------------|----------------|-------------------------------|
| 1 | 86,0 | -5,35 | -0,3 | -0,3 | |
| 2 | 46,9 | -44,5 | -2,2 | -2,1 | |
| 3 | 100 | 8,65 | 0,4 | 0,4 | |
| 4 | 94,3 | 2,92 | 0,1 | 0,1 | |
| 5 | 101 | 10,0 | 0,5 | 0,5 | |
| 6 | 103 | 11,9 | 0,6 | 0,6 | |
| 7 | 53,5 | -37,9 | -1,9 | -1,8 | Ergebnis von DLA umgerechnet* |
| 8 | 115 | 23,6 | 1,2 | 1,1 | |
| 9 | 110 | 18,6 | 0,9 | 0,9 | |
| 10 | 117 | 25,6 | 1,3 | 1,2 | |
| 11 | 72,0 | -19,4 | -1,0 | -0,9 | |

* Das Ergebnis wurde nach [17] von µg/l in µg/kg umgerechnet.

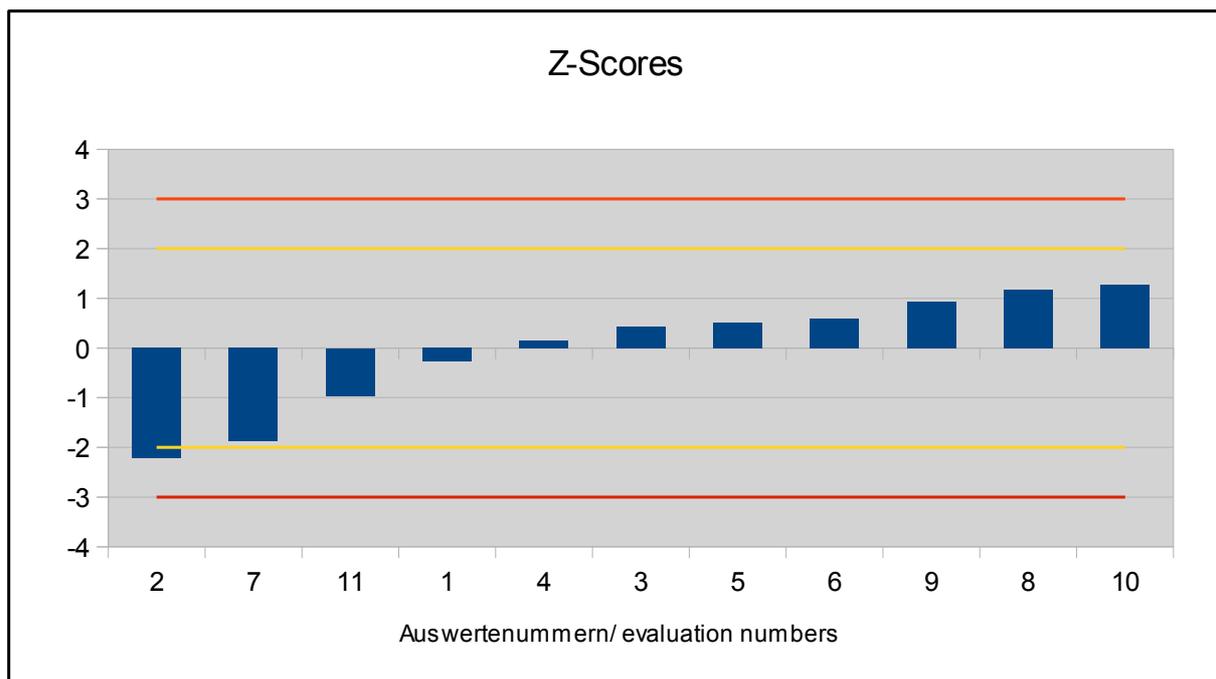


Abb. 3: Z-Scores Patulin

Fig. 3: Z-Scores Patulin

5. Dokumentation

5.1 Primärdaten

5.1.1 Patulin

| Teilnehmer/ participant | Ergebnis/ result | DLA- Probe A/ sample A | DLA-Nr Probe B/ sample B | Ergebnis Probe A/ result sample A | Ergebnis Probe B/ result sample B | Wieder- findungsrate / recovery |
|----------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------|--|--|---------------------------------------|
| | µg/kg | | | µg/kg | µg/kg | in % |
| 1 | 86 | 3 | 42 | 86 | 86 | 93 |
| 2 | 46,9 | 7 | 36 | 45,1 | 48,7 | 113 |
| 3 | 100 | 16 | 56 | 104 | 102 | 100 |
| 4 | 94,27 | 17 | 30 | | | 100 |
| 5 | 101,39 | 34 | 58 | | . | 108,04 |
| 6 | 103,3 | 5 | 28 | 104,2 | 102,4 | |
| 7 | 51,4* | 23 | 46 | 51,2* | 51,5* | 104 |
| 8 | 115 | 12 | 45 | 112 | 118 | 73 |
| 9 | 110 | 24 | 50 | 115 | 106 | 81 |
| 10 | 117 | 9 | 21 | 111,3 | 121,8 | 86,5 |
| 11 | 72 | 69 | 75 | 69 | 75 | 100 |

*Ergebnis in µg/l angegeben.

5.2 Homogenität**5.2.1 Homogenitätsuntersuchung vor der LVU**

Der Gehalt an Sorbinsäure erfolgte mittels HPLC/UV modifiziert nach ASU §64 LFGB L 15.00-9.

| Probe/ sample | Sorbinsäure/ sorbic acid | | |
|---|-----------------------------|-------------|--|
| 1 | 153 | mg/l | |
| 2 | 154 | mg/l | |
| 3 | 154 | mg/l | |
| 4 | 153 | mg/l | |
| 5 | 154 | mg/l | |
| | | | |
| Mittelwert/ mean | 153,6 | mg/l | |
| Standardabw./ standard deviation | 0,55 | 0,4% | |

5.2.2 Wiederholstandardabweichung der Doppelbestimmungen der Teilnehmer

Die Wiederholstandardabweichung wurde aus den Daten wie unter 5.1 dokumentiert berechnet, siehe auch unter Kenndaten 4.1 .
Sie beträgt 5,61 µg/kg = 5,1 % von X_{pt} (Patulin).

In der ASU L48.03-2 bzw. ASU L31.00-20 wurden für Apfelsaft relative Wiederholstandardabweichungen in vergleichbarer Größenordnung bestimmt [15, 16].

5.2.3 Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und der betreffenden Einzel-Messwerte

Aus der Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und der gemessenen Patulin-Konzentrationen lässt sich die Homogenität des Untersuchungsmaterials erkennen.

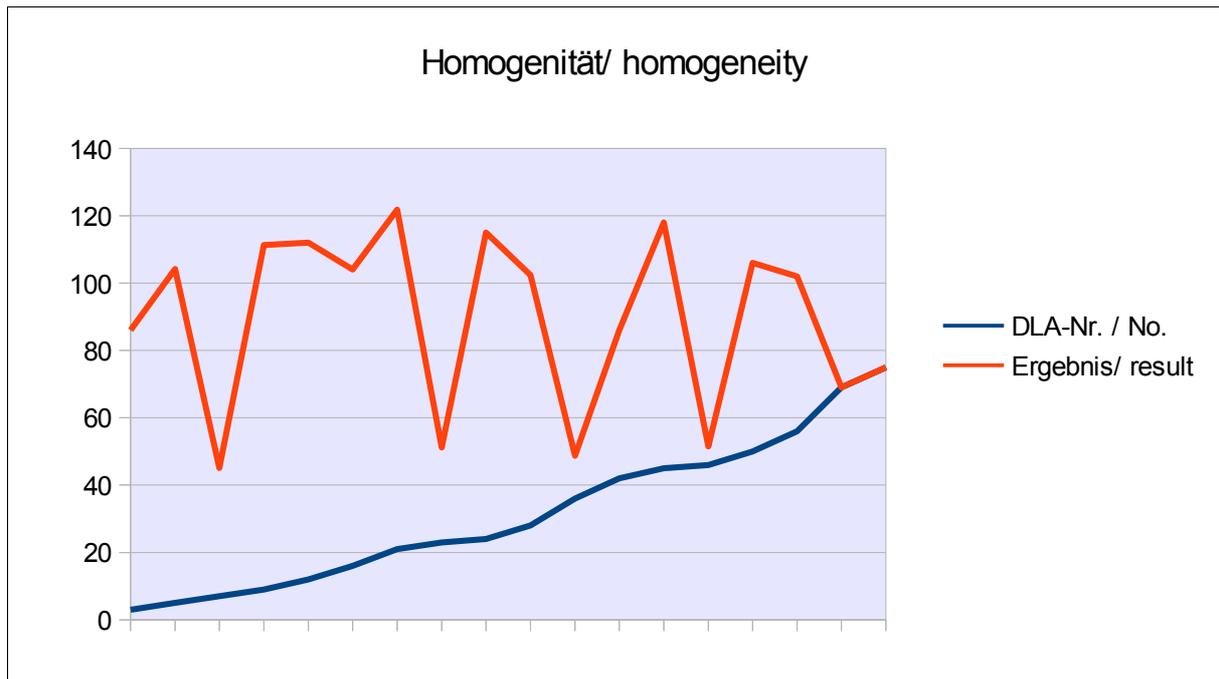


Abb. 4: Gegenüberstellung Probennummern/ Patulin-Ergebnisse

Fig. 4: Comparison of sample number/ Patulin results

5.3 Analytische Methoden

Angaben der Teilnehmer

5.3.1 Patulin

| Teilnehmer/ Participant | Methode/ method | Wiederfindung mit gleicher Matrix/ recovery with the same matrix | Akkreditiert/ accrededed | Sonstige Hinweise/ remarks |
|----------------------------|--|---|-----------------------------|---|
| | | ja / nein | ja / nein | |
| 1 | DIN EN 1417 mod. | ja | ja | |
| 2 | | ja | ja | |
| 3 | Patulin LM (LC/MS-MS) | ja | ja | WF über C13-Patulin, Eingangstemperatur 21°C |
| 4 | § 35 LMBG 31.00-20 | ja (interner Standard) | nein | |
| 5 | Bestimmung von Patulin mittels HPLC-DAD nach Aufreinigung durch Festphasenextraktion | ja | ja | WiFi eingerechnet |
| 6 | Bestimmung von Patulin mit LC-MS/MS | ja | ja | Messunsicherheit $U_{(k=2)} = 34\%$ |
| 7 | SOP Patulin; modifiziert nach ISO 8128-1 | ja | nein | Ergebnisangabe in µg/L ; Proben nach enzymatischer Vorbehandlung mit reduziertem Chemikalienansatz untersucht |
| 8 | Bestimmung von Patulin in Apfelsaft und anderen Frucht- und Gemüsesäften, auch für Säuglinge und Kleinkinder, mit HPLC (PV3065 (2014-05)) | ja (mit ähnlicher Matrix Apfelsaft) | ja | |
| 9 | nach DIN 15890, HPLC-DAD | ja | ja | |
| 10 | ASU §64 LFGB 31.00 - 20 | ja | nein | |
| 11 | LC/MS/MS nach Flüssig/Flüssig-Extraktion | ja | nein | |

6. Verzeichnis der teilnehmenden Institute in alphabetischer Reihenfolge

| Teilnehmer/ Participant | Ort/ Town | Land/ country |
|-------------------------|-----------|---------------|
| | | ÖSTERREICH |
| | | Deutschland |
| | | Deutschland |
| | | BELGIEN |
| | | Deutschland |

[Die Adressdaten der Teilnehmer wurden für die allgemeine Veröffentlichung des Auswertebereichs 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. EG-VO 401-2006 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle des Mykotoxingehalts von Lebensmitteln
15. ASU §64 LFGB L31.00-20, Bestimmung von Patulin in klarem und trübem Apfelsaft und Apfelpüree, HPLC-Verfahren mit Reinigung durch Flüssig/Flüssig-Verteilung (Dezember 2004)
16. ASU §64 LFGB L48.03-03, Bestimmung von Patulin in Fruchtsaft und Obstbrei für Säuglinge und Kleinkinder, HPLC-Verfahren mit Reinigung durch Flüssig/Flüssig-Verteilung (Februar 2014)
17. Leitsätze des Deutschen Lebensmittelbuchs für Fruchtsäfte (2002)
18. ISO 8128-1:1993 Apple juice, apple juice concentrates and drinks containing apple juice - Determination of patulin content - Part 1: Method using high-performance liquid chromatography

DLA 26/2016 - Patulin in Apfelsaft

Von den 12 Teilnehmern haben 11 die Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung erfolgte hinsichtlich des Parameters Patulin. Für Patulin lagen von 11 teilnehmenden Instituten 10 (91%) im Zielbereich. Zwei Teilnehmer haben ihren Sitz im europäischen Ausland (Österreich, Belgien).