

DLA
Dienstleistung
Lebensmittel
Analytik GbR

Auswertungs-Bericht
Laborvergleichsuntersuchung

DLA 43/2016

**16-O-Methylcafestol in 3
Röstkaffeemischungen**

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.....	4
2.2 Untersuchung.....	4
2.3 Ergebnisübermittlung.....	4
3. Auswertung.....	5
3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert).....	5
3.2 Standardabweichung.....	5
3.3 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer.....	5
3.4 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung).....	5
3.4.1 Allgemeines Modell nach Horwitz.....	6
3.4.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	6
3.4.3 Werte aus Erkenntnissen	6
3.5 z-Score.....	7
3.6 z'-Score.....	7
3.7 Präzision und Variationskoeffizient (VK).....	8
3.8 Quotient	8
3.9 Standardunsicherheit.....	8
4. Ergebnisse.....	9
4.1 16-O-Methylcafestol (16-O-MC) in Probe A (mg/kg).....	11
4.2 16-O-Methylcafestol in Probe B (mg/kg).....	14
4.3 16-O-Methylcafestol in Probe C (mg/kg).....	17
5. Dokumentation.....	20
5.1 Primärdaten.....	20
5.1.1 16-O-Methylcafestol.....	20
5.1.2 Kahweol (1.2-Dehydrocafestol).....	20
5.1.3 Cafestol.....	20
5.2 Homogenität.....	21
5.2.1 Homogenitätsuntersuchung vor der LVU.....	21
5.2.3 Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und der betreffenden Einzel-Messwerte.....	22
5.3 Analytische Methoden.....	23
5.3.1 16-O-Methylcafestol, Kahweol u. Cafestol.....	23
6. Verzeichnis der teilnehmenden Institute.....	24
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	25

1. Einleitung

Die Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen (LVU) ist ein unverzichtbarer Baustein für das Qualitäts-Management-System eines jeden, mit der Untersuchung von Lebensmitteln, Futtermitteln, Kosmetik 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 zur Validität der durchgeführten Untersuchungsmethode.

Das Ziel von DLA ist es, LVU für ausgesuchte Parameter in praxis-relevanten Konzentrationen anzubieten.

Durchführung und Auswertung der vorliegenden Laborvergleichsuntersuchung erfolgten nach den technischen Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17043 (2010) und DIN ISO 13528-2009.

2. Durchführung

2.1 Untersuchungsmaterial

Bei dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um drei Röstkaffeemischungen mit unterschiedlichen Anteilen an Arabica/ Robusta:

Mischung A (7,5 % Robusta):

Zutat	Anteil
Röstkaffee 100% Robusta	7,5 %
Röstkaffee 100% Arabica	91,9 %
NaCl	0,6 %

Mischung B (15 % + unbekannter Anteil Robusta):

Zutat	Anteil
Röstkaffee 100% Robusta	15,0 %
Röstkaffee aus dem Handel „Klassisch Auslese“, keine Angabe zur Kaffee-Sorte	84,2 %
NaCl	0,8 %

Mischung C (20 % Robusta)*:

Zutat	Anteil
Röstkaffee aus dem Handel „Espresso“, Zutaten: 20% Robusta/ 80% Arabica	100 %

* Angabe auf der Verpackung

Den Proben A und B wurde 0,6 % bzw. 0,8% Kochsalz (NaCl) für die Bestimmung der Homogenität vor dem homogenisieren zugemischt.

1 kg des jeweiligen Materials wurde homogenisiert, in Portionen zu ca. 20 g lichtgeschützt abgepackt und auf Homogenität getestet. Die Portionen wurden chronologisch nummeriert.

2.1.1 Homogenität

NaCl wurde vor dem Homogenisieren dem Ansatz zugesetzt. Die Homogenitäts-Untersuchung erfolgte in den Proben A und B nach VDLUFA iii, 10.8.2 mittels ICP-OES. Mit einer Standardabweichung zwischen den Proben von jeweils 4,8 % kann die Homogenität als hinreichend gesichert angesehen werden, siehe unter Dokumentation.

In der Dokumentation sind die Portionsnummern graphisch den Messwerten von 16-O-Methylcafestol für Mischung A und B gegenübergestellt. Es ist keinerlei Instituts-unabhängige Tendenz in den Messergebnissen erkennbar, die Inhomogenität nahelegen könnte.

2.2 Untersuchung

An jedes teilnehmende Institut wurden in der 4. Woche 2016 je eine Portion Untersuchungsmaterial der Proben A, B und C verschickt. Das Untersuchungsverfahren wurde freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 11. März 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.

Abgefragt und dokumentiert wurden Einzelergebnisse von 16-O-Methylcafestol und Kahweol, Angaben zur Wiederfindung und Stichpunkte zur durchgeführten Methode. Weitere Ergebnisse werden in der Dokumentation angegeben.

Falls Teilnehmer mehrere Ergebnisse für denselben Parameter abgegeben haben, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, wurden diese Ergebnisse mit derselben Auswertenummer mit einem Buchstaben als Suffix unter Angabe der jeweiligen Methode ausgewertet.

Von den 10 Teilnehmern haben alle Teilnehmer fristgerecht ihre Ergebnisse abgegeben. Ein Institut reichte zwei mit unterschiedlichen Methoden erhaltene Ergebnisse für jede Kaffee-Mischung ein.

3. Auswertung

3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert)

Für die Auswertung wurde als zugewiesener Wert (X) der **robuste Mittelwert** der eingesandten Ergebnisse verwendet (6).

Eine Prüfung der Verteilung der eingesandten Ergebnisse ergab keine Hinweise für unvorhergesehene Quellen von Variabilität, wie z.B. eine bimodale Verteilung der Ergebnisse (s. 4.1 - 4.3: Ergebnisse: Kern-Dichte Verteilung).

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

Die tatsächlichen Messergebnisse wurden herangezogen. 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. Wenn ein negatives Ergebnis beobachtet wird, muss der tatsächliche negative Wert angegeben werden (6).

3.2 Standardabweichung

Zum Vergleich mit der Zielstandardabweichung wird ebenfalls die robuste Standardabweichung der Ergebnisse (S*) berechnet (6).

3.3 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 (1/6).

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 (13).

Auf Ausreißer wird mittels Mandel's-h-Statistik Signifikanz-Niveau 95% geprüft (5). 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.

3.4 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

Die Zielstandardabweichung des zugewiesenen Wertes (= Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) wird nach unten dargestellten, unterschiedlichen Verfahren bestimmt.

3.4.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

Die relative Zielstandardabweichung in % des zugewiesenen Wertes wird i.d.R. nach folgender Gleichung (Horwitz) berechnet

$$\sigma_{(\%) } = 2^{(1-0,51\log X)}$$

hieraus wird die Zielstandardabweichung berechnet

$$\sigma = X * \sigma_{(\%) } / 100.$$

3.4.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichsstandardabweichung σ_R und der Wiederholstandardabweichung σ_r eines Versuchs zur Präzision einer Methode (Ringversuch oder LVU) wird die Standardabweichung zwischen Laboratorien σ_L berechnet:

$$\sigma_L = \sqrt{(\sigma_R^2 - \sigma_r^2)} .$$

Aus den obigen Größen und der Anzahl der Wiederholmessungen n der laufenden Vergleichsuntersuchung wird nun die Zielstandardabweichung berechnet:

$$\sigma = \sqrt{(\sigma_L^2 + (\sigma_r^2/n))} .$$

Da von fast allen teilnehmenden Instituten die Untersuchungen nach ASU §64 LFGB L 46.02-4 (bzw. DIN 10779/2011) durchgeführt wurden, wurden die dort angegebenen Präzisionsdaten verwendet.

Für die anschließenden Tabellen wurde mit der Zielstandardabweichung nach der ASU § 64 LFGB L 46.02-4 ausgewertet. Aus den Präzisionsdaten der ASU §64 LFGB L 46.02-4 für die quantitative Bestimmung mit HPLC (Anteil Robusta = 20%) lagen die Wiederholstandardabweichungen σ_r für die Bestimmung von 16-O-Methylcafestol bei 4,5% und die Vergleichsstandardabweichungen σ_R bei 11,6% für die Röstkaffee-Mischungen.

Die Zielstandardabweichung nach Horwitz wird zusätzlich rein informativ in der Auswertung angegeben.

3.4.3 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 (6).

3.5 z-Score

Der z-Score wird herangezogen zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Institute. Er besagt um welches Vielfache der Zielstandardabweichung ($\hat{\sigma}$) das Ergebnis (x) des betreffenden teilnehmenden Instituts vom zugewiesenen Wert (X) abweicht (6).

Die Berechnung erfolgt nach

$$z = (x - X) / \hat{\sigma} ;$$

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

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

Gemäß der Norm DIN ISO 13528:2009 (6) wird empfohlen, dass ein Ergebnis, das einen z-Wert $> 3,0$ oder $< -3,0$ ergibt, als „Eingriffssignal“ zu werten ist. 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 (z. B. anhand einer Fehler- bzw. Ursachenanalyse durch Prüfung auf Übertragungs- bzw. Berechnungsfehler, Richtigkeit und Präzision) und, falls notwendig, muss auf die Probleme durch angemessene Korrekturmaßnahmen reagiert werden (6).

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 13528:2009 nur Gültigkeit sofern ≥ 10 Ergebnisse vorliegen (6).

3.6 z'-Score

Der z'-Score kann zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Institute herangezogen werden, wenn die Standardunsicherheit berücksichtigt werden muss (s. 3.8). Der z'-Score drückt das Verhältnis der Abweichung des Ergebnisses (x) des betreffenden teilnehmenden Instituts vom zugewiesenen Wert (X) zur Wurzel aus der Quadratsumme von Zielstandardabweichung ($\hat{\sigma}$) und Standardunsicherheit (U_x) aus (6).

Die Berechnung erfolgt nach

$$z' = (x - X) / \sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2}$$

Im Folgenden haben wir den Ausdruck im Nenner $\sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2}$ als Zielstandardabweichung $\hat{\sigma}'$ definiert.

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

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

3.7 Präzision und Variationskoeffizient (V_K)

Die Präzision beschreibt die zufällige Abweichung von Werten um den Mittelwert. Die wird als Standardabweichung S^* oder als Variationskoeffizient V_K (relative Standardabweichung) angegeben.

Der Variationskoeffizient (V_K) errechnet sich aus der Standardabweichung S^* und dem Mittelwert:

$$V_K = \frac{S^* * 100}{\bar{x}}$$

Der V_K wird darüber zum Nachweis der Variabilität herangezogen. Je höher der V_K ist, umso größer ist die Streuung. Im Gegensatz zur Standardabweichung als ein Maß für die absolute Variabilität gibt die V_K die relative Variabilität innerhalb eines Datenbereichs an.

Ein V_K von mehr als 50% deutet auf eine „starke Inhomogenität der statistischen Masse“ hin.

3.8 Quotient $\frac{S^x}{\hat{\sigma}}$

In Anlehnung an den Horrat-Wert kann die Bewertung einer Laborvergleichsuntersuchung als aussagekräftig gelten, wenn der Quotient von robuster Standardabweichung und Zielstandardabweichung 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 (11).

3.9 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 (u_x) wird für die vorliegende LVU wie folgt berechnet (6).

$$u_x = 1,25 * S^x / \sqrt{(p)}$$

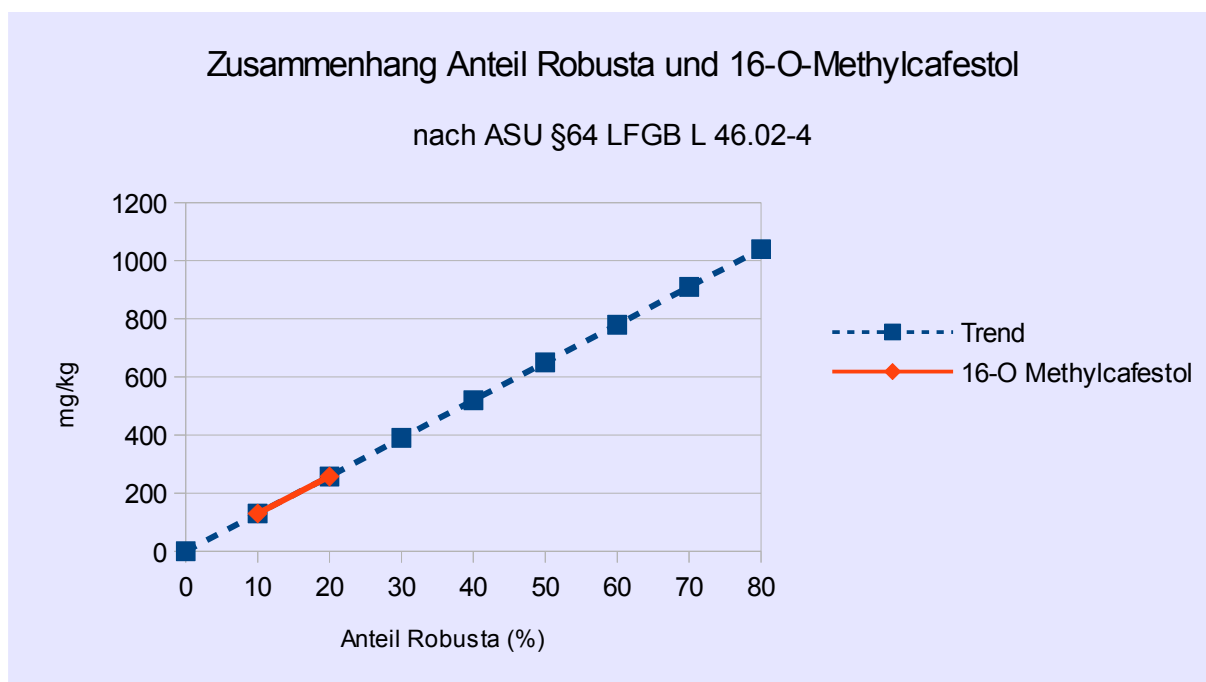
Ist $u_x \leq 0,3 * \hat{\sigma}$ muss die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes nicht berücksichtigt werden (6). Ein deutliches Überschreiten des Wertes von 0,3 ist ein Hinweis darauf, dass die Zielstandardabweichung ggf. zu gering für die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes gewählt wurde.

Der Quotient $u_x / \hat{\sigma}$ 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.

Aus der ASU §64 LFGB L 46.02-4 (13) bzw. DIN 10779 (März 2011), an dessen Ringversuch 8 Laboratorien teilgenommen haben, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der 16-O-Methylcafestol-Konzentration und dem Robusta-Anteil im Arabica-Röstkaffe:



In der oberen Tabelle sind die Kenndaten aufgeführt:

Kenndaten
Anzahl der Messergebnisse
Anzahl der Ausreißer
Mittelwert
Median
Robuster Mittelwert (\bar{X})
Robuste Standardabweichung (S^*)
<i>Zielkenndaten:</i>
Zielstandardabweichung $\hat{\sigma}$
Zielstandardabweichung zur Information
untere Grenze des Zielbereichs ($\bar{X} - 2 \hat{\sigma}$)
obere Grenze des Zielbereichs ($\bar{X} + 2 \hat{\sigma}$)
Variationskoeffizient (V_K) in %
Quotient $S^*/\hat{\sigma}$ oder $S^*/\hat{\sigma}$
Standardunsicherheit u_x
Quotient $u_x/\hat{\sigma}$
Ergebnisse im Zielbereich
Prozent im Zielbereich

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

Auswertenummer	Parameter [Einheit / Unit]	Abweichung	z-Score $\hat{\sigma}$	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation			Remark

4.1 16-O-Methylcafestol (16-O-MC) in Probe A (mg/kg)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	104
Median	110
Robuster Mittelwert (X)	104
Robuste Standardabweichung (S [*])	21,6
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung ASU ($\hat{\sigma}$)	11,4
Zielstandardabweichung nach Horwitz (zur Information)	8,28
Untere Grenze des Zielbereichs	81,4
Obere Grenze des Zielbereichs	127
Variationskoeffizient (V _k) in %	20,7
Quotient S [*] / $\hat{\sigma}$	1,9
Standardunsicherheit u _x	8,1
Quotient u _x / $\hat{\sigma}$	0,72
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	73

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach ASU § LFGB L 46.02-4 berechnet.

Die Auswertungen der Ergebnisse zeigten eine akzeptable Variabilität der Ergebnisse. Der Quotient S^{*}/ $\hat{\sigma}$ lag unter 2,0. Der Quotient u_x/ $\hat{\sigma}$ liegt mit 0,72 über 0,3.

Die robuste Standardabweichung zeigt eine erhöhte Variabilität der Messergebnisse. Sie liegt relativ hoch im Vergleich zu erzielten Vergleichsstandardabweichungen der ASU § 64 LFGB L 46.02-4.

Bei Probe A handelte es sich um eine Röstkaffee-Mischung mit einem Robusta-Anteil von 7,5 %.

Aus dem robusten Mittelwert und den angegebenen Werten in der ASU § 64 LFGB L 46.02-4 lässt sich ein Anteil von Robusta-Kaffee von 8,0 % errechnen.

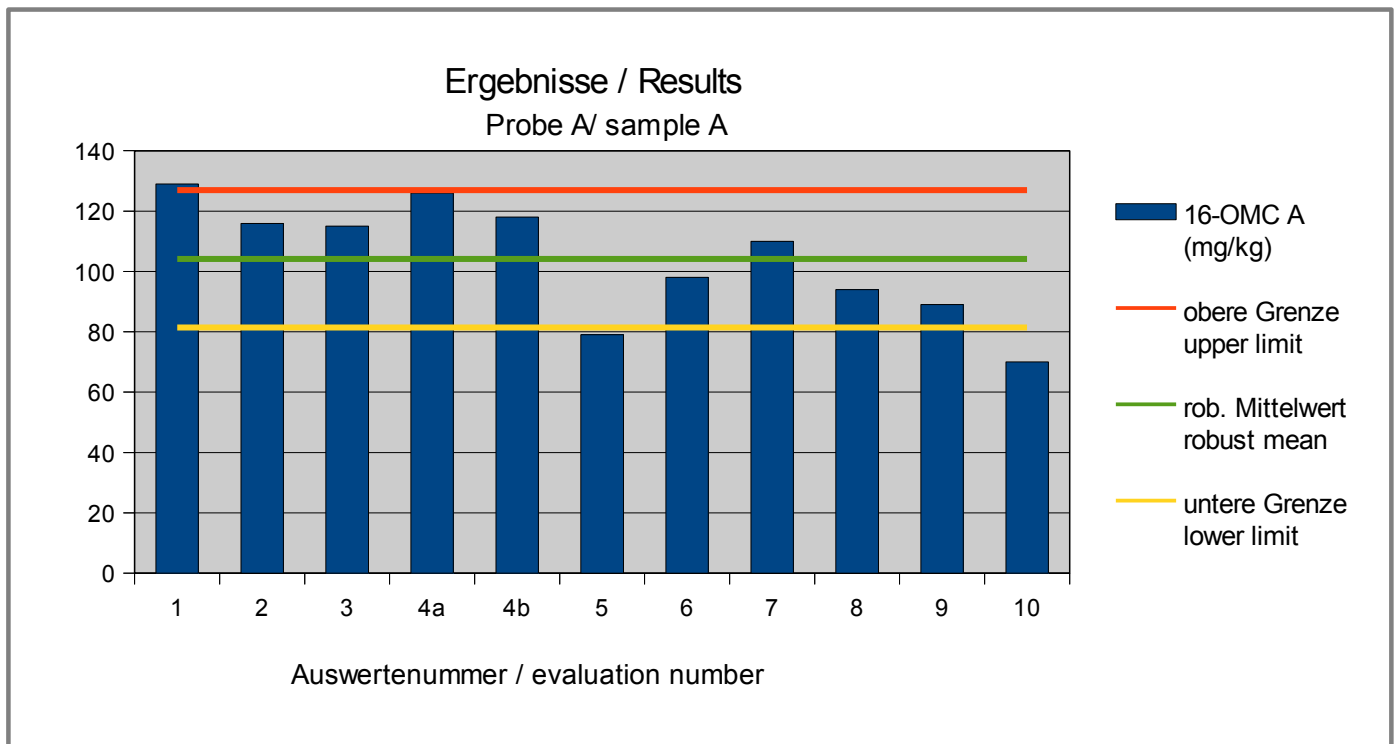


Abb. 1: Ergebnisse 16-O-MC, Probe A

Fig. 1: Results 16-O-MC, sample A

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

Auswertenummer Evaluation number	16-OMC A (mg/kg)	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score $\hat{\sigma}$	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	129	24,9	2,2	3,0	
2	116	11,8	1,0	1,4	
3	115	10,9	1,0	1,3	
4a	126	21,9	1,9	2,6	
4b	118	13,9	1,2	1,7	
5	79	-25,1	-2,2	-3,0	
6	98	-6,15	-0,5	-0,7	
7	110	5,85	0,5	0,7	
8	94	-10,1	-0,9	-1,2	
9	89	-15,1	-1,3	-1,8	
10	70	-34,1	-3,0	-4,1	

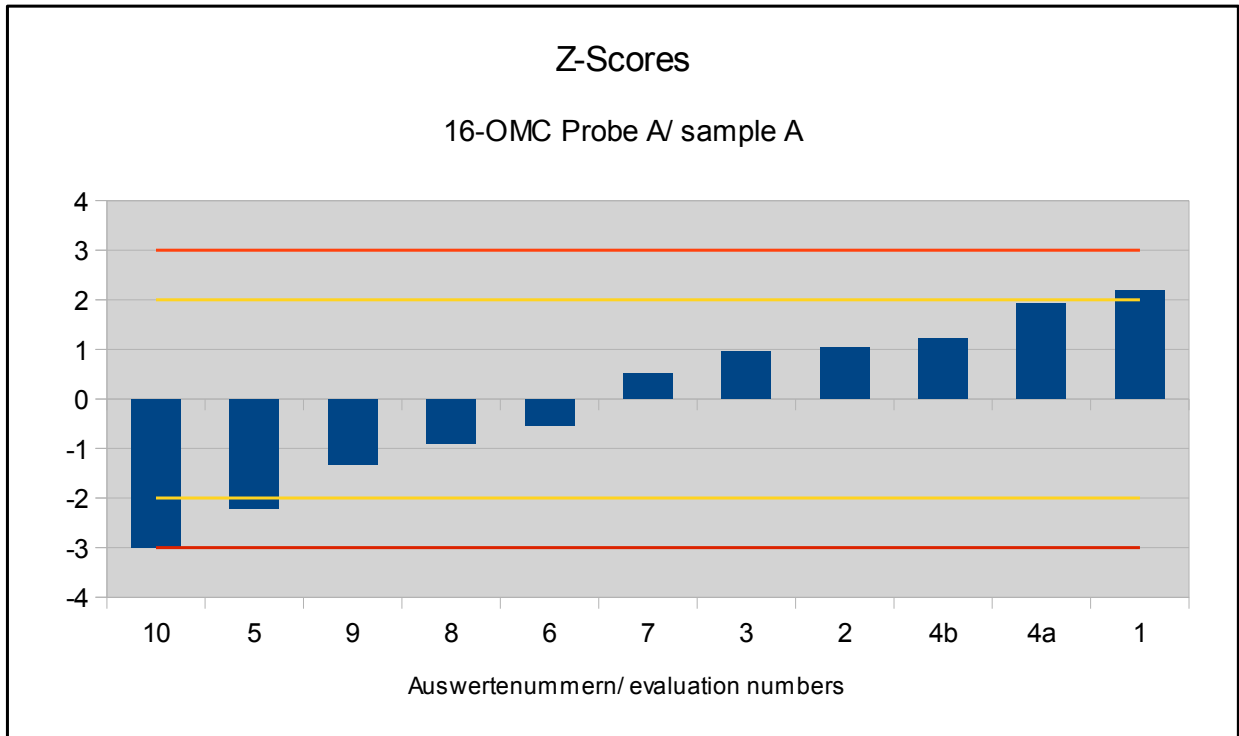


Abb. 2: Z-Scores 16-OMC Probe A
Fig. 2: Z-Scores 16-OMC sample A

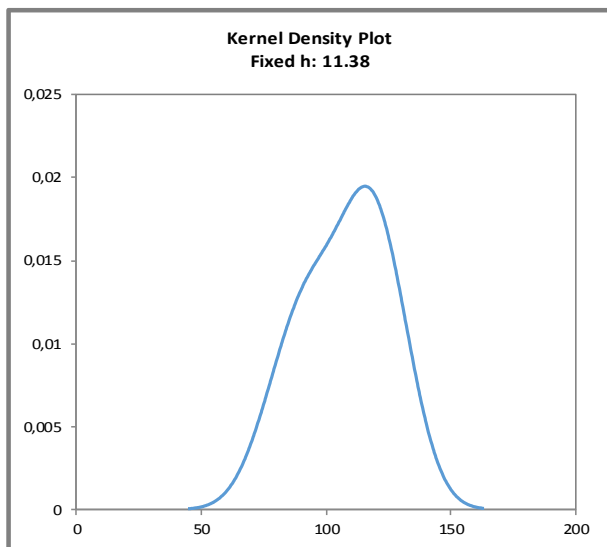


Abb. 3: Kern Dichte Plot aller Probe A-Ergebnisse (16-OMC) mit $h = \text{ASU}$ Zielstandardabweichung (11,38 mg/kg)
Fig. 3: Kernel density plot of all sample A (16-OMC) results with $h = \text{ASU}$ target standard deviation (11,38 mg/kg)

4.2 16-O-Methylcafestol in Probe B (mg/kg)

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	198
Median	200
Robuster Mittelwert (X)	200
Robuste Standardabweichung (S*)	35,6
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung ASU ($\hat{\sigma}$)	21,8
Zielstandardabweichung nach Horwitz (zur Information)	14,4
Untere Grenze des Zielbereichs	156
Obere Grenze des Zielbereichs	243
Variationskoeffizient (V_k) in %	17,8
Quotient $S^*/\hat{\sigma}$	1,6
Standardunsicherheit u_x	13,4
Quotient $u_x/\hat{\sigma}$	0,61
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	82

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach ASU § LFGB L 46.02-4 berechnet. Die Auswertungen der Ergebnisse zeigten eine akzeptable Variabilität der Ergebnisse. Der Quotient $S^*/\hat{\sigma}$ lag unter 2,0. Der Quotient $u_x/\hat{\sigma}$ liegt mit 0,61 über 0,3.

Die robuste Standardabweichung zeigt eine erhöhte Variabilität der Messergebnisse. Sie liegt relativ hoch im Vergleich zu erzielten Vergleichsstandardabweichungen der ASU § LFGB L 46.02-4.

Bei Probe B handelte es sich um eine Röstkaffee-Mischung mit einem Robusta-Anteil von 15 %.

Aus dem robusten Mittelwert und den angegebenen Werten in der ASU § 64 LFGB L 46.02-4 lässt sich ein Anteil von Robusta-Kaffee von 15,5 % errechnen.

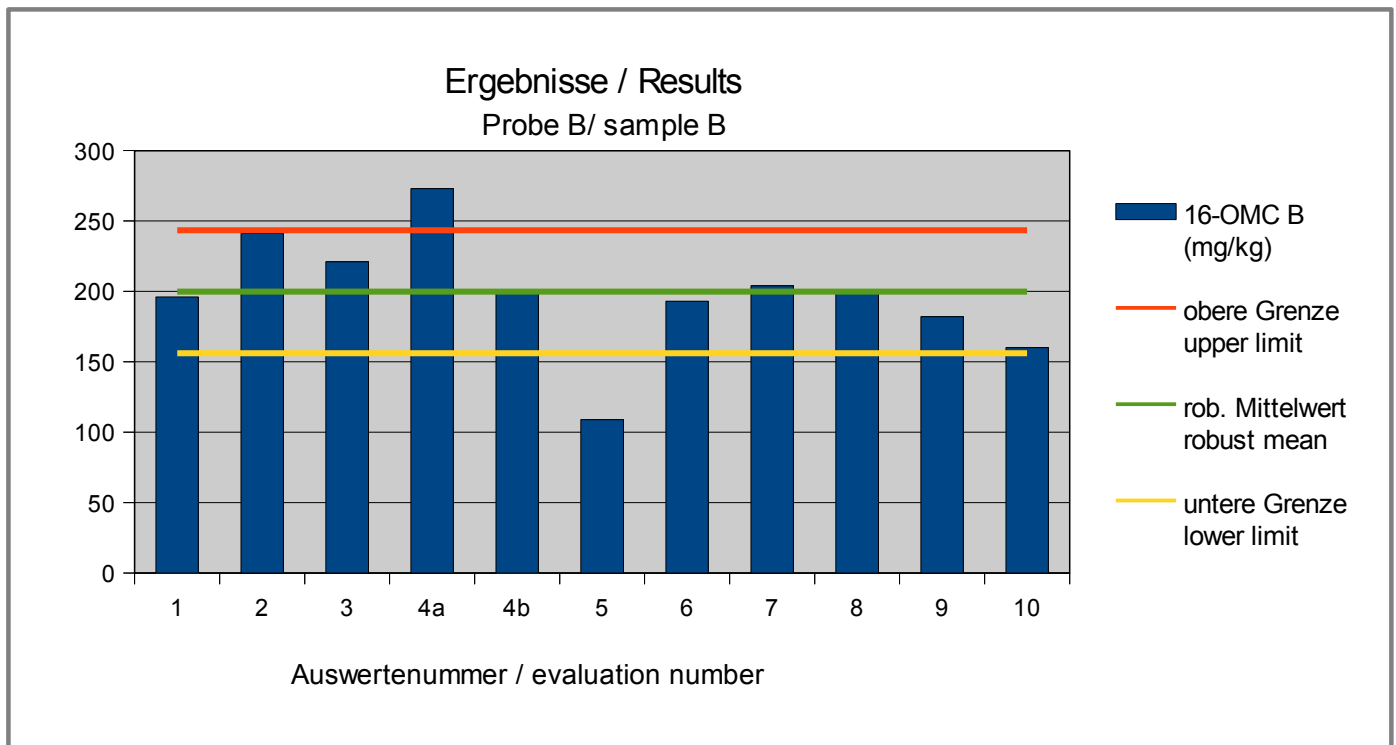


Abb. 4: Ergebnisse 16-OMC Probe B

Fig. 4: Results 16-OMC sample B

Ergebnisse der teilnehmenden Institute:

Results of Participants:

Auswertenummer	16-OMC B (mg/kg)	Abweichung [mg/kg]	z-Score $\hat{\sigma}$	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1	196	-3,80	-0,2	-0,3	
2	241	41,4	1,9	2,9	
3	221	21,2	1,0	1,5	
4a	273	73,2	3,4	5,1	
4b	201	1,20	0,1	0,1	
5	109	-90,8	-4,2	-6,3	Ausreisser / Outlier
6	193	-6,80	-0,3	-0,5	
7	204	4,20	0,2	0,3	
8	200	0,20	0,0	0,0	
9	182	-17,8	-0,8	-1,2	

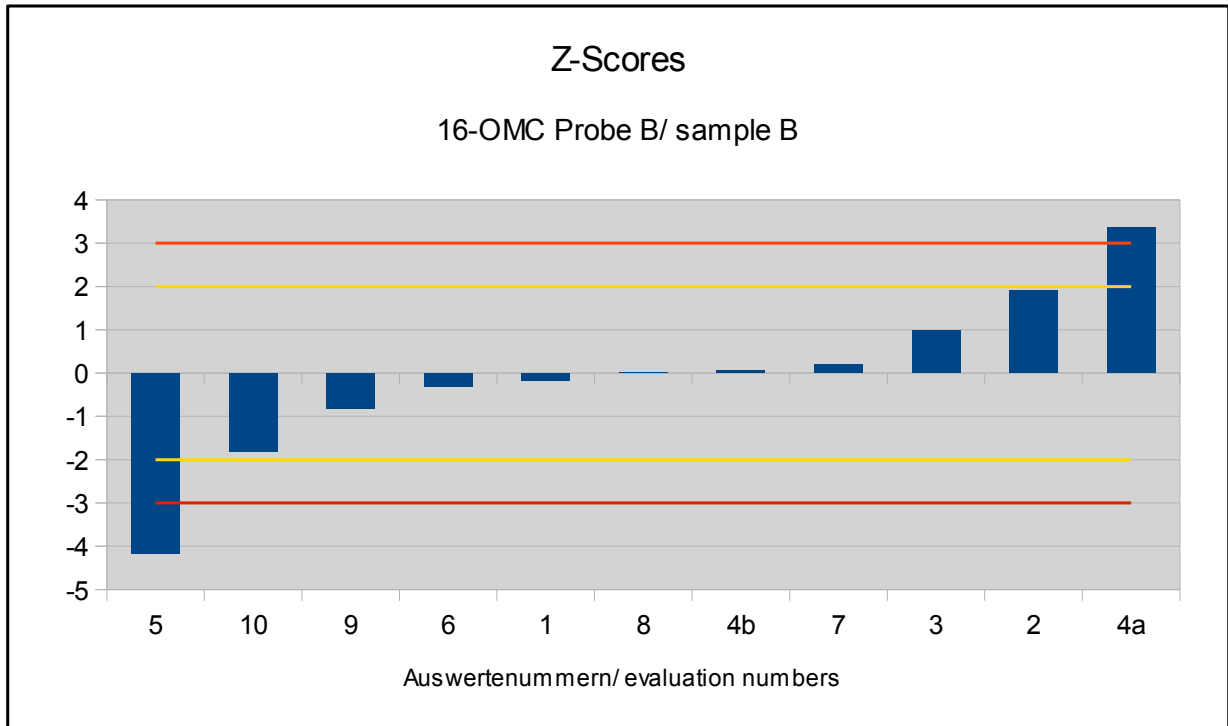


Abb. 5: Z-Scores 16-OMC Probe B

Fig. 5: Z-Scores 16-OMC sample B

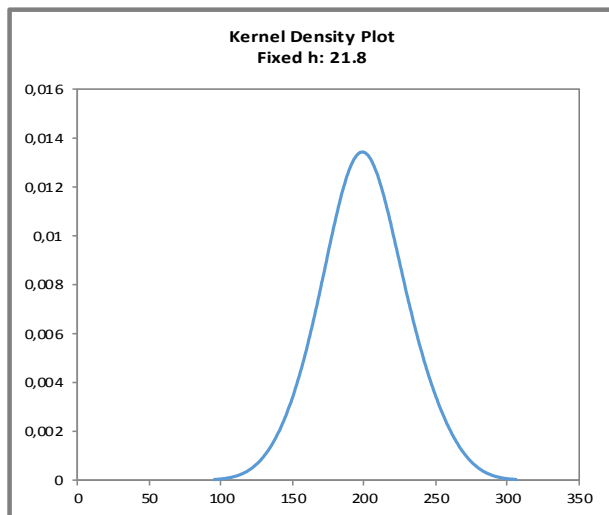


Abb. 6: Kern Dichte Plot aller Probe B-Ergebnisse (16-OMC) mit $h = \text{ASU}$ Zielstandardabweichung (21,8 mg/kg)

Fig. 6: Kernel density plot of all sample B (16-OMc) results with $h = \text{ASU}$ target standard deviation (21,8 mg/kg)

4.3 16-O-Methylcafestol in Probe C (mg/kg)

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	242
Median	250
Robuster Mittelwert (X)	247
Robuste Standardabweichung (S*)	54,9
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung ASU ($\hat{\sigma}$)	27,0
Zielstandardabweichung nach Horwitz (zur Information)	17,3
Untere Grenze des Zielbereichs	193
Obere Grenze des Zielbereichs	301
Variationskoeffizient (V_k) in %	22,2
Quotient $S^*/\hat{\sigma}$	2,0
Standardunsicherheit u_x	20,7
Quotient $u_x/\hat{\sigma}$	0,77
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	82

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach ASU § LFGB L 46.02-4 berechnet. Die Auswertungen der Ergebnisse zeigten eine akzeptable Variabilität der Ergebnisse. Der Quotient $S^*/\hat{\sigma}$ lag bei 2,0. Der Quotient $u_x/\hat{\sigma}$ liegt mit 0,77 über 0,3.

Die robuste Standardabweichung zeigt eine erhöhte Variabilität der Messergebnisse. Sie liegt relativ hoch im Vergleich zu erzielten Vergleichsstandardabweichungen der ASU § LFGB L 46.02-4.

Bei Probe C handelte es sich um eine Probe Röstkaffee aus dem Handel, angegeben wurde ein Anteil von 20% Robusta.

Aus dem robusten Mittelwert und den angegebenen Werten in der ASU § 64 LFGB L 46.02-4 lässt sich ein Anteil von Robusta-Kaffee von 19,2 % errechnen.

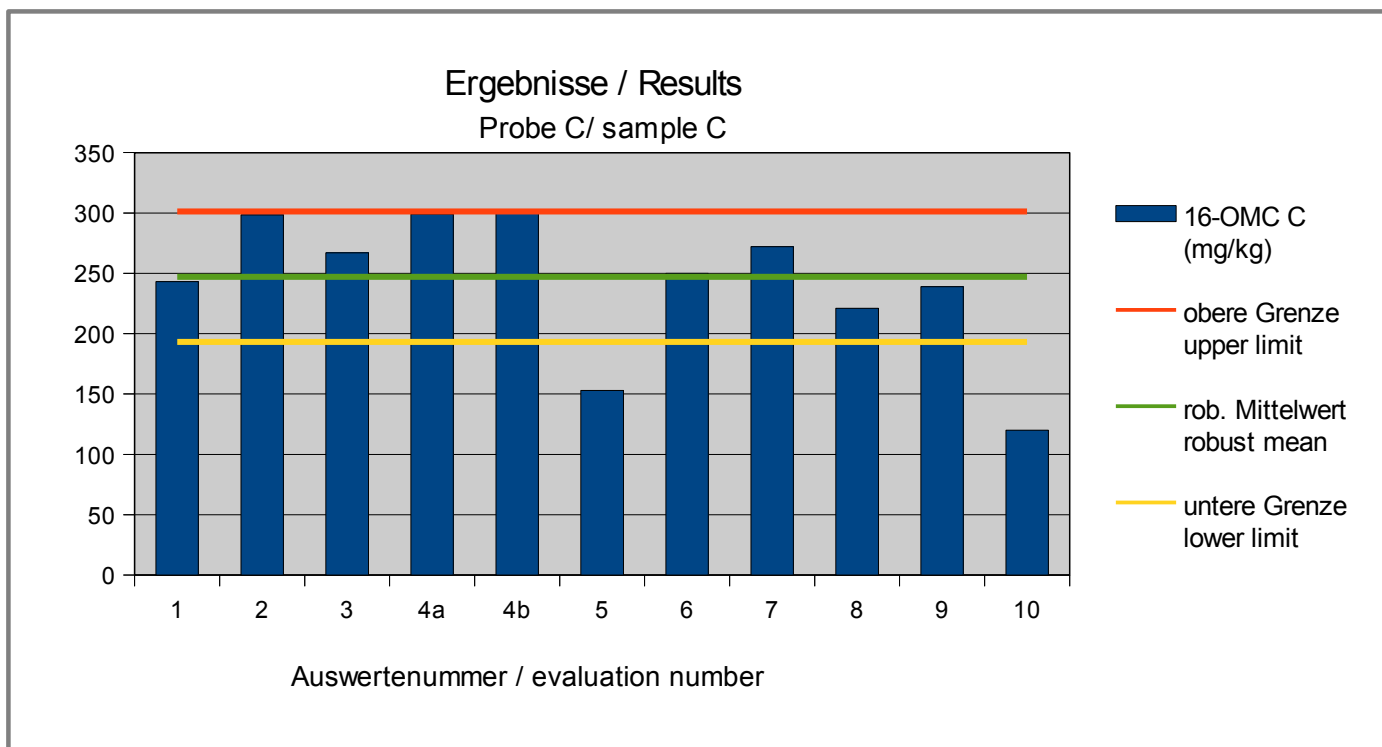


Abb. 7: Ergebnisse 16-OMC Probe c

Fig. 7: Results 16-OMC sample c

Ergebnisse der teilnehmenden Institute:

Results of Participants:

Auswertenummer	16-OMC C (mg/kg)	Abweichung [mg/kg]	z-Score $\hat{\sigma}$	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1	243	-4,2	-0,2	-0,2	
2	298	51,1	1,9	3,0	
3	267	19,8	0,7	1,1	
4a	299	51,8	1,9	3,0	
4b	300	52,8	2,0	3,1	
5	153	-94,2	-3,5	-5,5	
6	250	2,82	0,1	0,2	
7	272	24,82	0,9	1,4	
8	221	-26,2	-1,0	-1,5	
9	239	-8,2	-0,3	-0,5	
10	120	-127,2	-4,7	-7,4	Ausreisser / Outlier

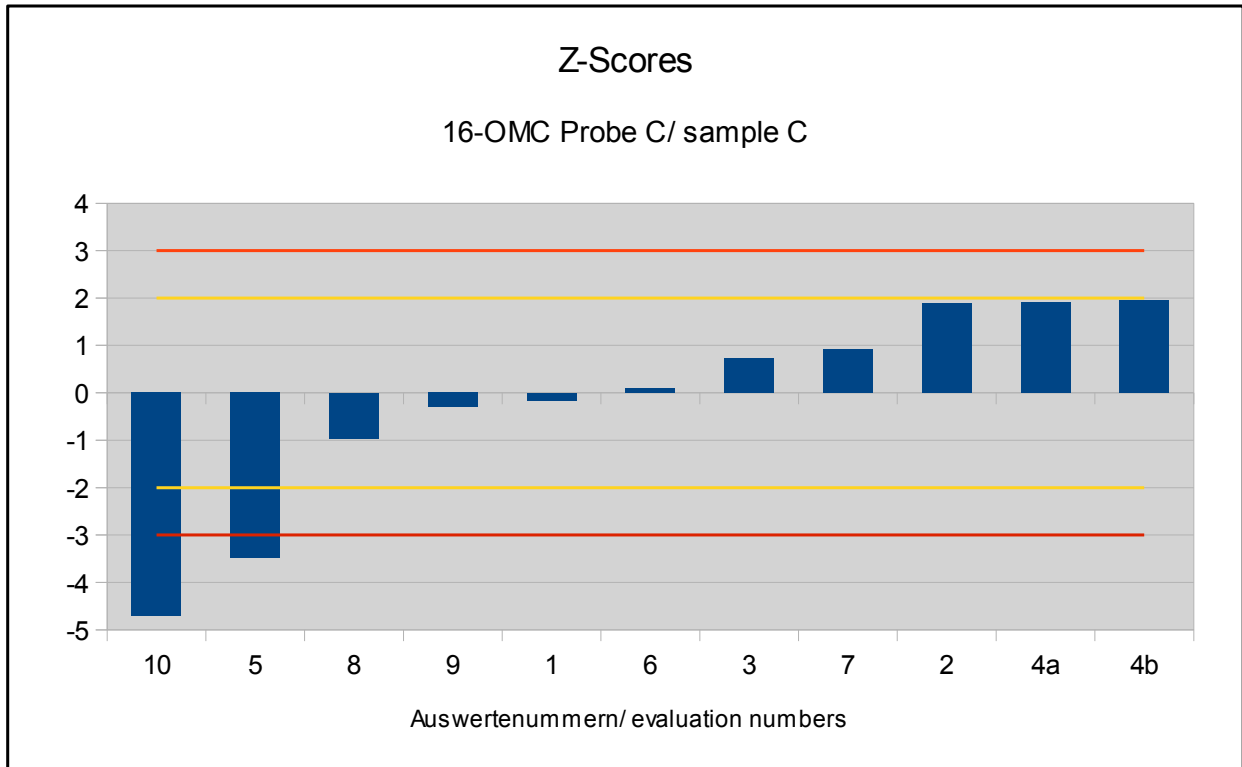


Abb. 8: Z-Scores 16-OMC Probe C
Fig. 8: Z-Scores 16-OMC sample C

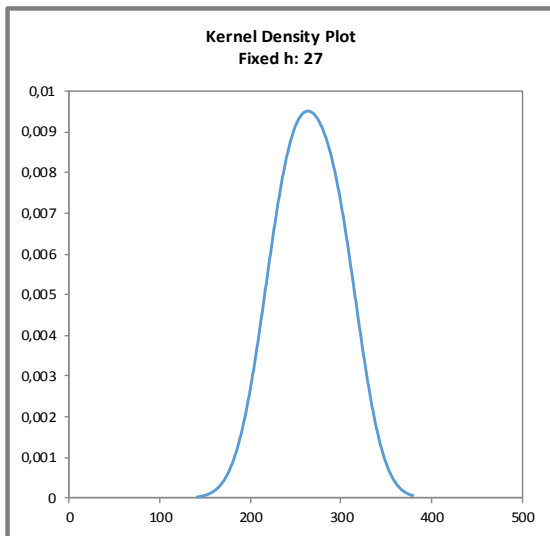


Abb. 9: Kern Dichte Plot aller Probe C-Ergebnisse (16-OMC) mit $h = \text{ASU}$ Zielstandardabweichung (27,0 mg/kg)
Fig. 9: Kernel density plot of all sample C (16-OMC) results with $h = \text{ASU}$ target standard deviation (27,0 mg/kg)

5. Dokumentation

5.1 Primärdaten

5.1.1 16-O-Methylcafestol

Teilnehmer/ participants	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Ergebnis C/ result C	Wiederfin- dungsrate/ recovery
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	in %
1	129	196	243	100
2	115,9	241,2	298,3	75,3
3	115	221	267	100,6
4a	126	273	299	-
4b	118	201	300	-
5	79	109	153	77,5
6	98	193	250	103
7	110	204	272	95
8	94	200	221	88,1
9	89	182	239	
10	70	160	120	100

5.1.2 Kahweol (1.2-Dehydrocafestol)

Teilnehmer/ participants	Ergebnis A/ results A	Ergebnis B/ results B	Ergebnis C/ results C	Wiederfin- dungsrate/ recovery
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	in %
9	5322	4870	3458	
10	4740	4430	1880	100

5.1.3 Cafestol

Teilnehmer/ participants	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Ergebnis C/ result C	Wiederfin- dungsrate/ recovery
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	in %
9	5212	4993	3092	
10	4850	4620	1570	100

5.2 Homogenität

5.2.1 Homogenitätsuntersuchung vor der LVU

Der Gehalt an Natrium (Na) wurde als Parameter für die Homogenität in einer 5-fach Bestimmung mittels ICP-OES (n. VDLUFA iii, 10.8.2) in den Proben A und B bestimmt:

Probe A	Natrium		
1	219	g/100g	
13	246	g/100g	
22	235	g/100g	
35	230	g/100g	
43	245	g/100g	
Mittelwert	235	g/100g	
Standardabw.	11,2	4,8	%

Probe B	Natrium		
6	305	g/100g	
17	343	g/100g	
24	333	g/100g	
32	343	g/100g	
41	326	g/100g	
Mittelwert	330,0	g/100g	
Standardabw.	15,72	4,8	%

5.2.3 Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und der betreffenden Einzel-Messwerte

Aus der Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und der gemessenen 16-O-Methylcafestol-Konzentrationen lässt sich die Homogenität der Röstkaffee-Mischungen erkennen.

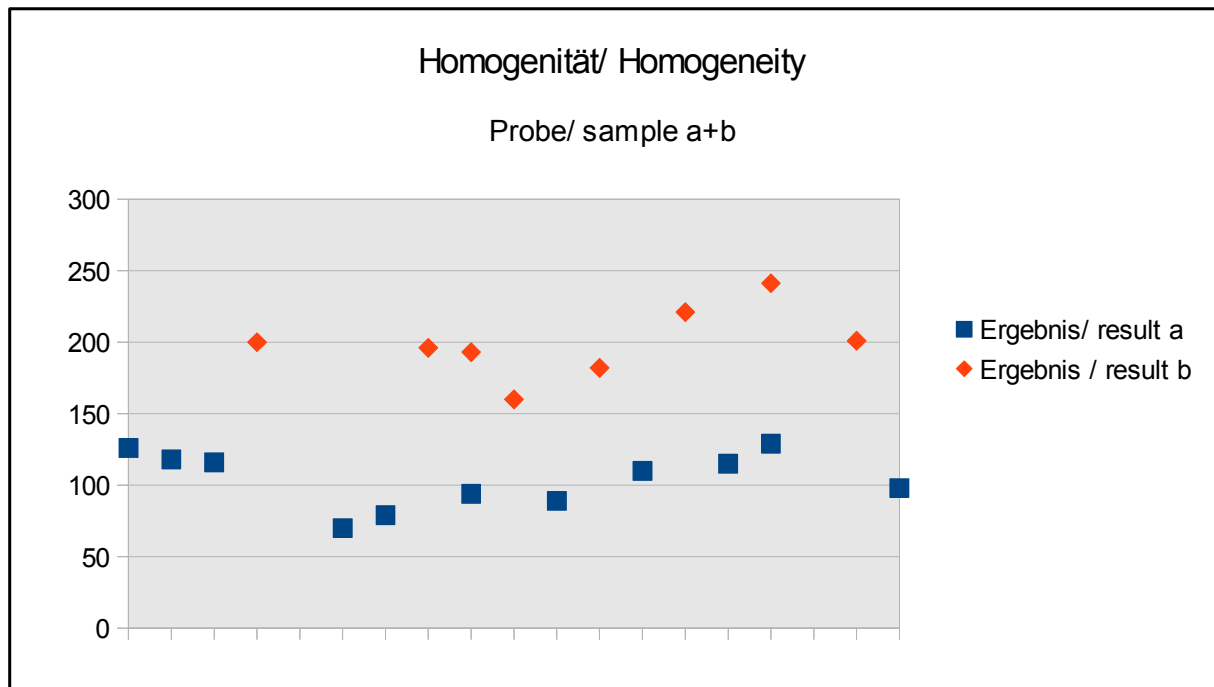


Abb. 5: Gegenüberstellung DLA Probennummern/ 16-OMC-Ergebnisse
Fig. 5: Comparison of DLA sample numbers/ 16-OMC results

5.3 Analytische Methoden

Angaben der Teilnehmer

5.3.1 16-O-Methylcafestol, Kahweol u. Cafestol

Teilnehmer/ participant	Methode/ method	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ recovery with the same matrix	Akkreditiert/ accredited	Sonstige Hinweise/ remarks
		ja / nein	ja / nein	
1	ASU L46.02-4		ja	Nach ASU wird keine Wiederfindungskorrektur angewandt
2	§64-Methode L64.02.-4	ja	ja	
3	DIN 10779	ja	ja	
4a	16-O-Methylcafestol, LC-MS/MS, DIN 10779 mod., Röstkaffee	-	ja	
4b	16-O-Methylcafestol, NMR, Röstkaffee	-	nein	
5	NMR	ja	nein	
6	16-OMC in Kaffee mittels HPLC-DAD	Ja	Ja	
7	§64 46.02-4 HPLC-Verfahren	ja	ja	
8	§ 64 LFGB Nr. L46.02-4 (modifiziert)	ja	ja	Probe C war grobkörniger als Probe A und B
9	Bestimmung von 16-OMC, Kahweol u. Cafestol in Röstkaffee mittels 1H- NMR		16-OMC:ja Kahweol: nein Cafestol: nein	
10	NMR (16-OMC, Kahweol u. Cafestol)	Ja	Ja	Bestimmung Robusta Anteil: 7%/ 12%/ 19%

**6. Verzeichnis der teilnehmenden Institute in
alphabetischer Reihenfolge**

<u>Teilnehmer/ participant</u>	<u>Ort/ town</u>	<u>Land/ country</u>
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		FRANKREICH
		Deutschland
		SCHWEIZ
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		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 17043:2010; Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen / Conformity assessment - General requirements for proficiency testing
2. Verordnung / Regulation 882/2004/EU; Verordnung über amtliche Kontrollen / Regulation on official controls
3. 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
4. Richtlinie / Directive 1993/99/EU; über zusätzliche Maßnahmen im Bereich der amtlichen Lebensmittelüberwachung / on additional measures concerning the official control of foodstuffs
5. ASU §64 LFGB : Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodvalidierung
6. DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche / Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
7. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Laboratories ; J.AOAC Int., 76(4), 926 - 940 (1993)
8. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories ; Pure Appl Chem, 78, 145 - 196 (2006)
9. Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs; W. Horwitz; Analytical Chemistry, 54, 67-76 (1982)
10. A Horwitz-like funktion describes precision in proficiency test; M. Thompson, P.J. Lowthian; Analyst, 120, 271-272 (1995)
11. Protocol for the design, conduct and interpretation of method performance studies; W. Horwitz; Pure & Applied Chemistry, 67, 331-343 (1995)
12. 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)
13. 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
14. ASU §64 LFGB L46.02-4; Bestimmung des Gehaltes an 16-O-Methylcafestol in Röstkaffee, HPLC-Verfahren (Januar 2012) (Übernahme der gleichnamigen Norm DIN 10779, Ausgabe März 2011)

DLA 43/2016 - 16-O-Methylcafestol in 3 Röstkaffeemischungen

Von den 10 Teilnehmern haben alle mindestens ein Ergebnis eingereicht. Ein Teilnehmer hat für alle Mischungen zwei mit unterschiedlichen Methoden erhaltene Ergebnisse eingereicht. Zwei Teilnehmer haben ihren Sitz im Europäischen Ausland (Frankreich, Schweiz).