

Proficiency Tests

DLA

food
cosmetics
consumer goods
www.dla-lvu.de

Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA 22/2017

Mykotoxine: DON und ZEA Deoxynivalenol und Zearalenon in Getreide

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

Allgemeine Informationen zur Eignungsprüfung (EP)
General Information on the proficiency test (PT)

<i>EP-Anbieter</i> <i>PT-Provider</i>	<p>DLA - Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR Gesellschafter: Dr. Gerhard Wichmann und Dr. Matthias Besler</p> <p>Waldemar-Bonsels-Weg 170, 22926 Ahrensburg, Germany</p> <p>Tel. ++49(0)171-1954375 Fax. ++49(0)4102-9944976 eMail. proficiency-testing@dla-lvu.de</p>
<i>EP-Nummer</i> <i>PT-Number</i>	DLA 22/2017
<i>EP-Koordinator</i> <i>PT-Coordinator</i>	Dr. Gerhard Wichmann
<i>Status des EP-Bericht</i> <i>Status of PT-Report</i>	<p>Abschlussbericht / Final report (9. April 2017)</p> <p>Gültig ist die jeweils letzte Version/Korrektur des Berichts. Sie ersetzt alle vorangegangenen Versionen. Only the latest version/correction of the report is valid. It replaces all preceding versions.</p>
<i>EP-Bericht Freigabe</i> <i>PT-Report Authorization</i>	<p>Dr. Matthias Besler (Technischer Leiter / Technical Manager) - <i>gezeichnet / signed M. Besler</i> Dr. Gerhard Wichmann (QM-Beauftragter / Quality Manager) - <i>gezeichnet / signed G. Wichmann</i> Datum / Date: 9. April 2017</p>
<i>Unteraufträge</i> <i>Subcontractors</i>	<p>Die Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern wird von DLA im Unterauftrag vergeben. The analysis of the content, homogeneity and stability of PT-parameters are subcontracted by DLA.</p>
<i>Vertraulichkeit</i> <i>Confidentiality</i>	<p>Die Teilnehmerergebnisse sind im EP-Bericht in anonymisierter Form mit Auswertenummern benannt. Daten einzelner Teilnehmer werden ausschließlich nach vorheriger Zustimmung des Teilnehmers an Dritte weitergegeben. Participant result are named anonymously with evaluation numbers in the PT report. Data of individual participants will be passed on to third parties only with prior consent of the participant.</p>

Inhalt

1. Einleitung.....	4
2. Durchführung.....	5
2.1 Untersuchungsmaterial.....	5
2.1.1 Homogenität.....	5
2.1.2 Stabilität.....	6
2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung.....	6
2.3 Ergebnisübermittlung.....	6
3. Auswertung.....	7
3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert).....	7
3.2 Robuste Standardabweichung.....	7
3.3 Wiederholstandardabweichung.....	7
3.4 Vergleichsstandardabweichung.....	8
3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer.....	8
3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung).....	9
3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz.....	10
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	11
3.6.3 Werte aus Erkenntnissen.....	12
3.7 z-Score.....	14
3.8 z'-Score.....	15
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	16
3.10 Quotient S*/opt.....	16
3.11 Standardunsicherheit.....	16
4. Ergebnisse.....	17
4.1 Deoxynivalenol in µg/kg.....	18
4.2 Zearalenon in µg/kg.....	21
5. Dokumentation.....	24
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	24
5.1.1 Primärdaten.....	24
5.1.2 Analytische Methoden.....	26
5.2 Homogenität.....	28
5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung.....	28
5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse.....	29
5.3 Probenanschreiben: Informationen zur Eignungsprüfung (EP).	
30	
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	31
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	32

1. Einleitung

Die Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen (LVU) bzw. Eignungsprüfungen (PT) ist ein unverzichtbares Element 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 Laboren 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 praxis-relevanten 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 eine Mischung von unterschiedlichen Chargen von Maismehl (natürlich belastet mit DON und ZEA) und mit einem Microtracer-Premix (Weizenmehl, Microtracer-Eisen-Partikel/FSS-rot lake) zur Homogenitätsprüfung.

Die Rohstoffe wurden gemahlen, gesiebt, zusammen gegeben, homogenisiert und erneut gesiebt.

Ca. 4 kg des Materials wurde anschließend zu Portionen von ca. 50 g in metallisierte PET-Folienbeutel abgefüllt und chronologisch nummeriert.

Hinweis: Die metrologische Rückführung von Temperatur, Masse und Volumen bei der Herstellung der LVU-Proben wird mittels DAkks-kalibrierter Referenzmaterialien gewährleistet.

2.1.1 Homogenität

Die **Mischungshomogenität vor der Abfüllung** wurde in 10-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-Probe hat eine Wahrscheinlichkeit von 81% 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 0,8 erhalten. Die Ergebnisse der Microtracer-Analyse sind in der Dokumentation angegeben.

Der Variationskoeffizient aus den **Wiederholstandardabweichungen** (VK_r) **der Doppelbestimmungen der Teilnehmer** wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Er liegt für Deoxynivalenol bei 6,8 %. Der Variationskoeffizient der Wiederholstandardabweichungen ist somit vergleichbar mit den Präzisionsdaten der genormten Methoden (ASU §64 LFGB L 15.00-9 bzw. DIN EN 15891/2010, s. 3.6.2) (vgl. Tab. 1) [18]. Die Wiederholstandardabweichung der Teilnehmer ist bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1).

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 Deoxynivalenol im Bereich von ca. 20% 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].

2.1.2 Stabilität

Die Erfahrungen mit diversen DLA-Referenzmaterialien zeigten bei vergleichbarer Trockenmasse (a_w -Wert < 0,5) und Matrix eine gute Lagerstabilität bezüglich der Haltbarkeit der Probe (Verderb) und des Gehalts an den DON/ ZEA. Das Proben-Material ist somit bei Raumtemperatur und trockener lichtgeschützter Lagerung stabil gegenüber mikrobiellem Verderb.

2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jeden Teilnehmer wurden in der 6. Kalenderwoche 2017 zwei identische Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 24. März 2017.

Mit dem Proben-Anschreiben wurden den Teilnehmern u.a. nachstehende Informationen mitgeteilt: *Generell empfehlen wir vor der Analyse, insbesondere bei kleinen Analyseneinwaagen, eine repräsentative Probenmenge entsprechend guter Laborpraxis zu homogenisieren.*

Weitere Information siehe unter Punkt 5.3.

2.3 Ergebnisübermittlung

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

Zur statistischen Auswertung kamen die abschließend als Mittelwert der nummerierten Proben angegebenen Gehalte der Analyten. Für die Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandabweichung wurden auch die Einzelwerte der Doppelbestimmungen herangezogen.

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

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 11 Teilnehmern haben alle Teilnehmer ihre Ergebnisse fristgerecht abgegeben. Aufgrund von Problemen beim Versand der LVU-Proben bei einem Teilnehmer wurde für diesen eine verlängerte Abgabefrist vereinbart.

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]. Auch wenn ein Ergebnis z.B. mit einem Faktor >10 deutlich vom Mittelwert abweicht und einen Einfluss auf die robuste Statistik hat, kann ein Ergebnis von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden [3].

Alle Ergebnisse sollen mit mindestens 2 signifikanten Stellen (gültige Ziffern) angegeben werden. Die Angabe von 3 Stellen 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 Deoxynivalenol die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.6.1) verwendet. Aufgrund der erhöhten Variabilität wurden die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet (s. 3.8).

Aufgrund der Anzahl von <7 Ergebnissen wurde für Zearalenon eine eingeschränkte Auswertung vorgenommen:

- ***Der robuste Mittelwert für ZEA (34,9 µg/kg) stimmte gut mit dem aus Voruntersuchungen und dem Mischverhältnis der Rohstoffe sich errechneten Wert für ZEA (38 µg/kg) überein und***
- ***die ermittelten Werte für die robuste Standardabweichung, die Wiederholstandardabweichung und die Vergleichsstandardabweichung sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten der vergleichbaren ASU-Methoden.***
- ***Der Quotient S^*/σ_{pt} von 1,3 ist als niedrig zu bewerten.***

Die sich daraus ergebende relativ geringe Variabilität der Ergebnisse lässt eine Auswertung (mit beschränkter Aussagekraft) zu. Für die Auswertung von Zearalenon wurde das allgemeine Model von Horwitz/ Thomson verwendet.

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

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

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 1 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 1: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [18, 19, 22]

Parameter	Matrix	Mittelwerte	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
DON	Reis	458 $\mu\text{g}/\text{kg}$	6,5%	11,5%	10,5%	HPLC / 18
DON	Weizen	678 $\mu\text{g}/\text{kg}$	6,0%	16,3%	15,7%	HPLC / 18
DON	Weizen	165 $\mu\text{g}/\text{kg}$	21%	39%	36,1%	HPLC / 18
DON	Mais	501 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10%	23%	21,9%	HPLC / 18
ZEA	Mais	87,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$	14,2%	20,6%	18,0%	HPLC / 22
ZEA	Mais	66,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	8,9%	16,4%	15,1%	HPLC / 22
ZEA	Roggen	26,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$	8,9%	19,7%	18,7%	HPLC / 19
ZEA	Roggen	58,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$	3,8%	23,0%	22,8%	HPLC / 19

Zur Berechnung der Zielstandardabweichungen σ_{pt} aus Versuchen zur Präzision, die zur Information in der Auswertung (siehe unter 4.1 und 4.2) angegeben werden, werden errechnete mittlere Werte herangezogen (für **DON** $RSD_r= 10,9\%$, $RSD_R= 22,5\%$; für **ZEA** $RSD_r= 9,0\%$, $RSD_R= 20,0\%$).

3.6.3 Werte aus Erkenntnissen

In der vorliegenden LVU DLA 22-2017 war Maismehl auf die Parameter Deoxynivalenol (DON) und Zearalenon (ZEA) zu untersuchen. Gemäß der EU-VO 1881/2006 [23] sind folgende Höchstgehalte für DON und ZEA festgelegt:

	Erzeugnis ⁽¹⁾	Höchstgehalt (µg/kg)
2.4	Deoxynivalenol ⁽¹⁷⁾	
2.4.1	Unverarbeitetes Getreide ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ außer Hartweizen, Hafer und Mais	1 250
2.4.2	Unverarbeiteter Hartweizen und Hafer ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾	1 750
2.4.3	Unverarbeiteter Mais ⁽¹⁸⁾ außer unverarbeitetem Mais, der zur Verarbeitung durch Nassmahlen ⁽²⁷⁾ bestimmt ist	1 750 ⁽²⁰⁾
2.4.4	Zum unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmtes Getreide, Getreidemehl, als Enderzeugnis für den unmittelbaren menschlichen Verzehr vermarktete Kleie und Keime, außer den unter 2.4.7, 2.4.8 und 2.4.9 aufgeführten Lebensmitteln	750
2.4.5	Teigwaren (trocken) ⁽²²⁾	750
2.4.6	Brot (einschließlich Kleingebäck), feine Backwaren, Kekse, Getreide-Snacks und Frühstückscerealien	500
2.4.7	Getreidebeikost und andere Beikost für Säuglinge und Kleinkinder ^(?) ^(?)	200
2.4.8	Unter den KN-Code 1103 13 oder 1103 20 40 fallende Maismahlfractionen mit einer Partikelgröße > 500 Mikrometer und unter den KN-Code 1904 10 10 fallende andere Maismahlerzeugnisse mit einer Partikelgröße > 500 Mikrometer, die nicht zum unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmt sind	750 ⁽²⁰⁾
2.4.9	Unter den KN-Code 1102 20 fallende Maismahlfractionen mit einer Partikelgröße ≤ 500 Mikrometer und unter den KN-Code 1904 10 10 fallende andere Maismahlerzeugnisse mit einer Partikelgröße ≤ 500 Mikrometer, die nicht zum unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmt sind	1 250 ⁽²⁰⁾

2.5	Zearalenon ⁽¹⁷⁾	
2.5.1	Unverarbeitetes Getreide ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ außer Mais	100
2.5.2	Unverarbeiteter Mais ⁽¹⁸⁾ außer unverarbeitetem Mais, der zur Verarbeitung durch Nassmahlen ⁽²⁰⁾ bestimmt ist	350 ⁽²⁰⁾
2.5.3	Zum unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmtes Getreide, Getreidemehl, als Enderzeugnis für den unmittelbaren menschlichen Verzehr vermarktete Kleie und Keime, außer den unter 2.5.6, 2.5.7, 2.5.8, 2.5.9 und 2.5.10 aufgeführten Lebensmitteln	75
2.5.4	Raffiniertes Maisöl	400 ⁽²⁰⁾
2.5.5	Brot (einschließlich Kleingebäck), feine Backwaren, Kekse, Getreide-Snacks und Frühstückscerealien, außer Mais-Snacks und Frühstückscerealien auf Maisbasis	50
2.5.6	Für den unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmter Mais, Snacks und Frühstückscerealien auf Maisbasis	100 ⁽²⁰⁾
2.5.7	Getreidebeikost (außer Getreidebeikost auf Maisbasis) und andere Beikost für Säuglinge und Kleinkinder ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾	20
2.5.8	Verarbeitete Lebensmittel auf Maisbasis für Säuglinge und Kleinkinder ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾	20 ⁽²⁰⁾
2.5.9	Unter den KN-Code 1103 13 oder 1103 20 40 fallende Maismahlfraktionen mit einer Partikelgröße > 500 Mikrometer und unter den KN-Code 1904 10 10 fallende andere Maismahlerzeugnisse mit einer Partikelgröße > 500 Mikrometer, die nicht zum unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmt sind	200 ⁽²⁰⁾
2.5.10	Unter den KN-Code 1102 20 fallende Maismahlfraktionen mit einer Partikelgröße ≤ 500 Mikrometer und unter den KN-Code 1904 10 10 fallende andere Maismahlerzeugnisse mit einer Partikelgröße ≤ 500 Mikrometer, die nicht zum unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmt sind	300 ⁽²⁰⁾

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 als geeignet angesehen.

Tabelle 2 zeigt ausgewählte Kenndaten der Teilnehmer-Ergebnisse der vorliegenden LVU im Vergleich zu LVU Ergebnissen der Vorjahre.

Tabelle 2: Kenndaten der aktuellen LVU (blaugrau unterlegt) im Vergleich zu den vorangegangenen LVU's ab 2015 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Parameter	rob. Mittelwert (µg/kg)	rob. SD (S*) (µg/kg)	rel. SD (VK _x) [%]	rel. SD (VK _R) [%]	Ziel-SD (σ _{pt}) (µg/kg)	Quotient S*/σ _{pt}	DLA-Bericht
DON	444	152	6,8	38	98,6	1,5	22-2017
ZEA	38,1	13,2	7,7	30	8,37	1,6	22-2017
DON	368	163	15,2	48,1	87,3	1,9	20-2016
ZEA	16,7	9,53	26,5	61,9	3,68	2,6	20-2016
DON	225	53,0	5,05	-	45,1	1,2	15-2015
ZEA	14,4	3,4	-	-	3,2	1,1	15-2015

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

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

Der für die Eignungsprüfung gültige z-Score wird in der Auswertung mit z-Score (σ_{pt}) bezeichnet, während der als z-Score (Info) bezeichnete Wert rein informativen Charakter hat. Die beiden z-Scores werden mit den unterschiedlichen Zielstandardabweichungen nach 3.6 berechnet.

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]. Gleichermäßen 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.

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^*)
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen
Wiederholstandardabweichung (S_r)
Variationskoeffizient (VK_x) in %
Vergleichsstandardabweichung (S_R)
Variationskoeffizient (VK_R) in %
Zielkenndaten:
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 $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$
Ergebnisse im Zielbereich
Prozent im Zielbereich

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

In der unteren Tabelle sind die Ergebnisse der teilnehmenden Labore auf 3 gültige Stellen formatiert dargestellt**:

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

** Im Dokumentationsteil sind die Ergebnisse so angegeben wie sie von den Teilnehmern übermittelt wurden.

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

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	461
Median	467
Robuster Mittelwert (x_{pt})	444
Robuste Standardabweichung (S^*)	152
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	11
Wiederholstandardabweichung (S_r)	31,1
Variationskoeffizient (VK_r)	6,8%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	174
Variationskoeffizient (VK_R)	38%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	98,6
Zielstandardabweichung (zur Information)	93,8
Untere Grenze des Zielbereichs	247
Obere Grenze des Zielbereichs	641
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,5
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	57,3
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,58
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	90,9%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Aufgrund der erhöhten Variabilität wurden die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Standardabweichung mittels z' -Score ausgewertet.

Zusätzlich wurde zur Information die Zielstandardabweichung nach 3.6.2/ Auswertung eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 L 15.00-9) [18] berechnet, vgl. 3.6.2.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag bei 1,5. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2).

Der Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}'$ liegt mit 0,58 über 0,3 und ist aufgrund der anderen Kenndaten und der Verwendung unterschiedlicher Bestimmungsmethoden akzeptabel.

90,9% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

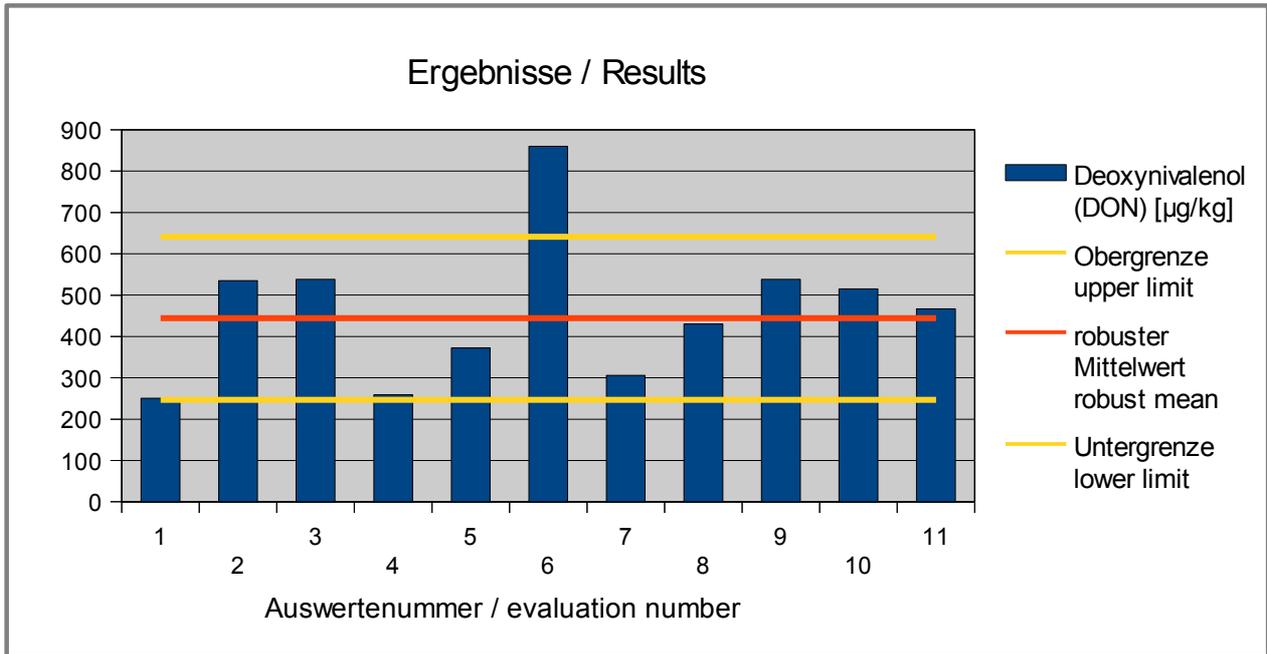


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse/ Results Deoxynivalenol

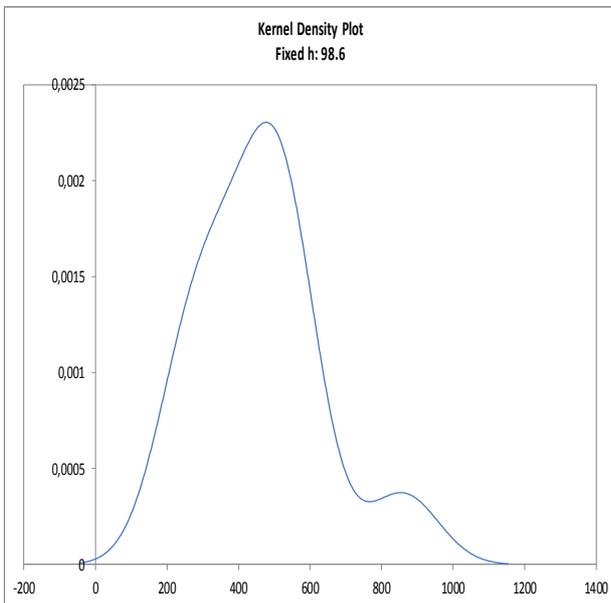


Abb. / Fig. 2:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse mit $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt} (98,6 µg/kg)

Kernel density plot of results with $h = \sigma_{pt}$ of X_{pt} (98,6 µg/kg)

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einer leichten Schulter bei 250 µg/kg und einem Nebenpeak bei 850 µg/kg, der auf das Teilnehmerergebnis außerhalb des Zielbereichs zurückgeht.

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

Auswertenummer Evaluation number	Deoxynivalenol (DON) [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Abweichung [$\mu\text{g}/\text{kg}$] Deviation [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	251	-193	-2,0	-2,1	
2	535	91,1	0,9	1,0	
3	538	94,1	1,0	1,0	
4	259	-185	-1,9	-2,0	
5	372	-71,9	-0,7	-0,8	
6	860	416	4,2	4,4	
7	306	-138	-1,4	-1,5	
8	430	-13,9	-0,1	-0,1	
9	538	94,5	1,0	1,0	
10	515	71,1	0,7	0,8	
11	467	23,1	0,2	0,2	

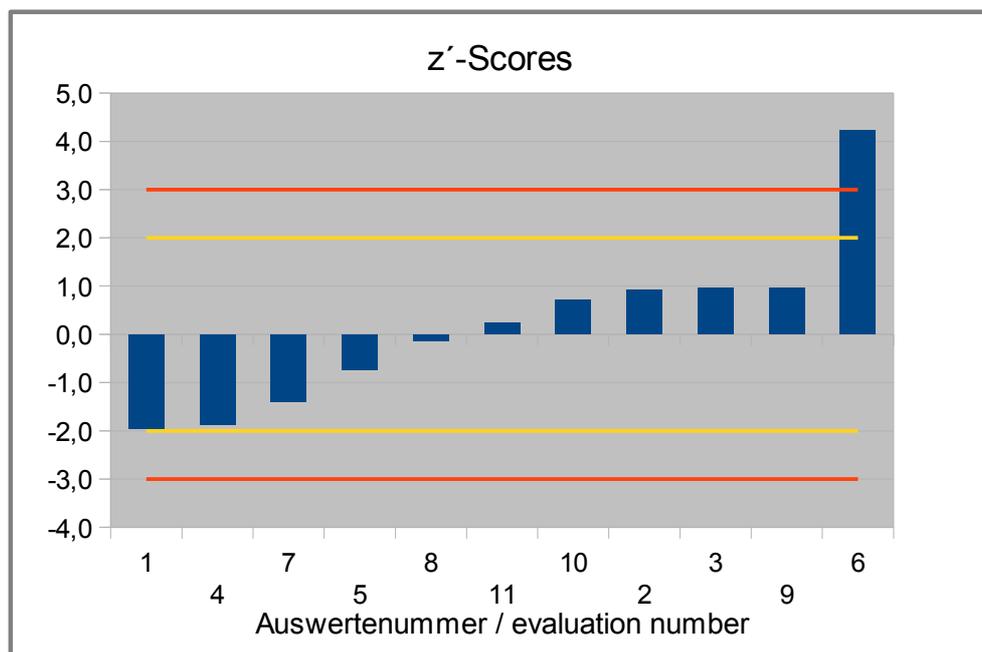


Abb. / Fig. 3: z'-Scores Deoxynivalenol

4.2 Zearalenon in $\mu\text{g}/\text{kg}$ **Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	6
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	36,1
Median	34,8
Robuster Mittelwert (x_{pt})	34,9
Robuste Standardabweichung (S^*)	10,0
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	6
Wiederholstandardabweichung (S_r)	2,73
Variationskoeffizient (VK_r)	7,7%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	10,5
Variationskoeffizient (VK_R)	30%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	7,67
Zielstandardabweichung (zur Information)	6,61
Untere Grenze des Zielbereichs	19,5
Obere Grenze des Zielbereichs	50,2
Quotient S^*/σ_{pt}	1,3
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	5,08
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$	0,66
Ergebnisse im Zielbereich	5
Prozent im Zielbereich	83,3%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Aufgrund der relativ geringen Variabilität der Ergebnisse wurde trotz einer Anzahl <7 Ergebnissen eine statistische Auswertung vorgenommen (siehe auch unter 3.6).

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz/ Thompson berechnet. Zusätzlich wurde zur Information die Zielstandardabweichung nach 3.6.2/ Auswertung eines Versuchs zur Präzision [19/22] berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag bei 1,3. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2).

Der Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,66 über 0,3 und ist aufgrund der anderen Kenndaten und der Verwendung unterschiedlicher Bestimmungsmethoden akzeptabel.

83% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

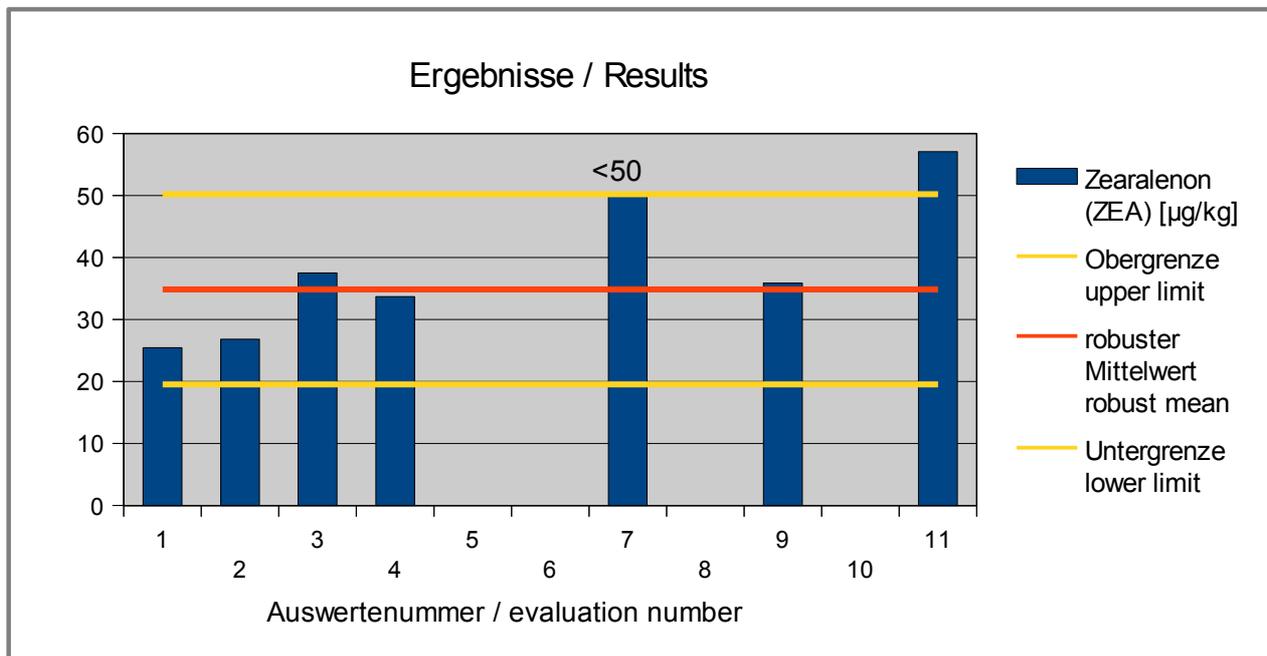


Abb. / Fig. 4: Ergebnisse/ Results Zearalenon

Abb. / Fig. 5:

Auf Grund der geringen Zahl der Ergebnisse konnte keine Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse vorgenommen werden.

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

Auswertenummer Evaluation number	Zearalenon (ZEA) [µg/kg]	Abweichung [µg/kg] Deviation [µg/kg]	z-Score (σ _{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	25,5	-9,39	-1,2	-1,4	
2	26,8	-8,06	-1,1	-1,2	
3	37,5	2,64	0,3	0,4	
4	33,7	-1,16	-0,2	-0,2	
5					
6					
7	< 50	-	-	-	Nachweisgrenze im Zielbereich
8					
9	35,9	1,04	0,1	0,2	
10					
11	57,1	22,2	2,9	3,4	

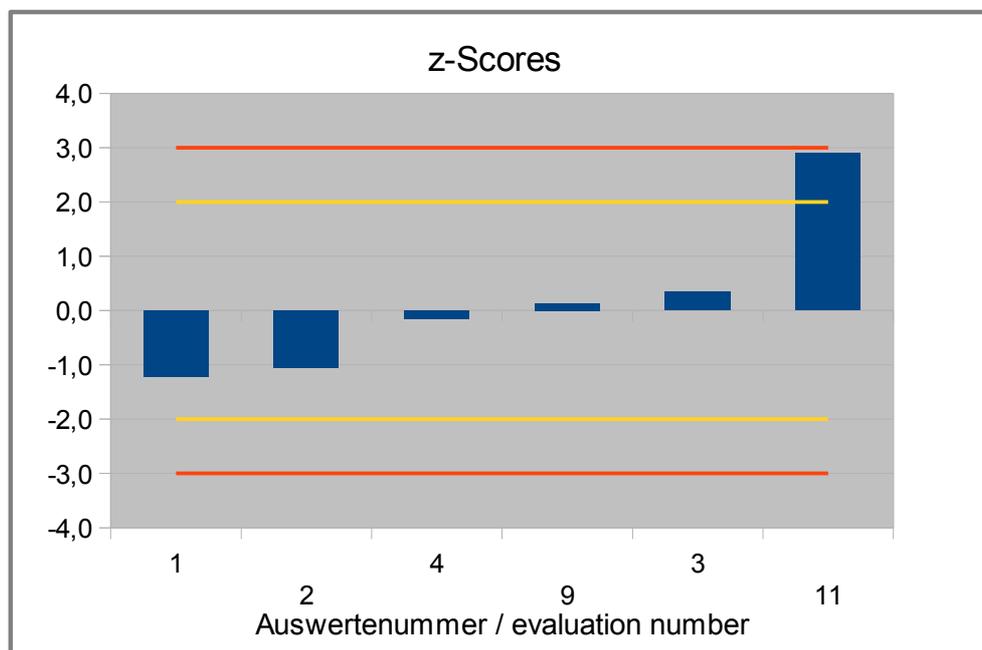


Abb. / Fig. 6: Z-Scores Zearalenon

5. Dokumentation

Hinweis: Angaben in englischer Sprache wurden von DLA nach bestem Wissen ins Deutsche übersetzt (ohne Gewähr der Richtigkeit).

5.1 Angaben der Teilnehmer

5.1.1 Primärdaten

5.1.1.1 Deoxynivalenol

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr. 1	Proben-Nr. 2	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 2	Bestimmungs-grenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
Analyte	Participant	Unit	Sample No. 1	Sample No. 2	Date of analysis	Result (Mean)	Result 1	Result 2	Limit of determination	Incl. RR	Recovery rate [%]
					Tag/Monat					ja / nein	in %
DON	1	µg/kg	36	39	23.02.17	250,6	261,2	240	200	nein	80,1
DON	2	µg/kg	19	56	20.03.17	535	546	524	13	ja	95
DON	3	µg/kg	16	59		538	555	521	100	ja	100,5
DON	4	µg/kg	15	60	08.03.17	259	277	241	250	ja	78
DON	5	µg/kg	13	62	08.02.17	372	381	362	200	ja	110,7
DON	6	µg/kg	12	63	17.02.17	860	890	830	290	nein	
DON	7	µg/kg	27	48	06.03.17	306	307	305	200	nein	
DON	8	µg/kg	24	51	23.02.17	430	477	382		ja	94
DON	9	µg/kg	30	45	15.02.17	538,4	536,5	540,3	250	nein	
DON	10	µg/kg	33	42		515*	550	480			
DON	11	µg/kg	9	70	21.03.17	467	464	470	10	ja	

* Mittelwert von DLA errechnet

5.1.1.2 Zearalenone

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr. 1	Proben-Nr. 2	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 2	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
Analyte	Participant	Unit	Sample No. 1	Sample No. 2	Date of analysis	Result (Mean)	Result 1	Result 2	Limit of determination	Incl. RR	Recovery rate [%]
					Tag/Monat					ja / nein	in %
ZEA	1	µg/kg	36	39	23.02.17	25,47	26,07	24,87	20	nein	79,5
ZEA	2	µg/kg	19	56	20.03.17	26,8	28,9	24,6	3,4	ja	98
ZEA	3	µg/kg	16	59		37,5	34,9	40,1	10	ja	101,8
ZEA	4	µg/kg	15	60	02.03.17	33,7	35	32,4	20	ja	97
ZEA	5	µg/kg	13	62							
ZEA	6	µg/kg	12	63		n.b.					
ZEA	7	µg/kg	27	48	06.03.17	< 50	< 50	< 50	50	nein	
ZEA	8	µg/kg	24	51							
ZEA	9	µg/kg	30	45	15.02.17	35,9	36,8	35	25	nein	
ZEA	10	µg/kg	33	42							
ZEA	11	µg/kg	9	70	21.03.17	57,1	57,1	51,4	10	ja	

5.1.2 Analytische Methoden

5.1.2.1 Deoxynivalenol

Parameter	Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Participant	Method description	Sample preparation	Measuring method	Calibration and reference material	Recovery with same matrix	Method accredited	Further remarks
						ja / nein	ja / nein	
DON	1	LC-MS/MS	-	-	ja	ja	ja	-
DON	2	LC-MS/MS	Fest/Flüssig-Extraktion	MS/MS	Kalibrierung in Matrix, zertifiziertes Referenzmaterial als Qualitätskontrolle	nein	nein	
DON	3	DIN EN 15891		LC-MS/MS	ext. Standards, isotopenmarkierter Interner Standard	ja	ja	
DON	4	ASU §64 L 15.00-9	Immunoaffinitätssäule ImmSorb DON (Coring)	HPLC mit UV-Detektor	Deoxynivalenol (Fluka) DLA 15/2015	nein (Maismehl)	ja	
DON	5			ELISA/r-biopharm/ Fast-DON		nein	ja	
DON	6					nein	nein	
DON	7	r-biopharm Ridascreen Fast DON					nein	
DON	8				Biopure	ja	ja	
DON	9	Hausmethode				ja	ja	
DON	10							
DON	11	LC/MS/MS Standardaddition	Extraktion mit 84 % Acetonitril in Wasser	LC/MS/MS	Coring Myco Mix 4	ja	ja	

Parameter	Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Participant	Method description	Sample preparation	Measuring method	Calibration and reference material	Recovery with same matrix	Method accredited	Further remarks
						ja / nein	ja / nein	
ZEA	1	LC-MS/MS	-	-	ja	ja	ja	-
ZEA	2	LC-MS/MS	Fest/Flüssig-Extraktion	MS/MS	Kalibrierung in Matrix, zertifiziertes Referenzmaterial als Qualitätskontrolle	nein	nein	
ZEA	3	HM SUI S Ch 42		LC-MS/MS	ext. Standards, isotoopenmarkierter Interner Standard	ja	ja	
ZEA	4	ASU §64 L 15.01/02-2	Immunoaffinitätssäule ZearaStar COIAL 4000 (Romer Labs Diagnostic GmbH)	HPLC mit Fluoreszenzdetektor	Zearalenon (Sigma) DLA 11/2013	nein (Maismehl)	ja	
ZEA	5							
ZEA	6							
ZEA	7	r-biopharm Ridascreen Fast ZEA					nein	
ZEA	8							
ZEA	9	Hausmethode				ja	ja	
ZEA	10							
ZEA	11	LC/MS/MS Standardaddition	Extraktion mit 84 % Acetonitril in Wasser	LC/MS/MS	Coring Myco Mix 4	ja	ja	

5.2 Homogenität**5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung**

Die Homogenität wurde vor dem Abfüllen mittels 10-fach Bestimmung mittels Microtracer Homogenitätstest bestimmt:

Microtracer Homogenitätstest DLA 33-2016		
Gewicht Gesamtprobe	4,01	kg
Microtracer	FSS-rot lake	
Teilchengröße	75 – 300	µm
Gewicht pro Partikel	2,0	µg
Tracerzugabe	19,8	mg/kg

Analysenergebnisse:

Probe	Einwaage [g]	Partikel Anzahl	Partikel [mg/kg]
1	9,65	98	20,3
2	10,31	109	21,1
3	9,78	92	18,8
4	10,72	89	16,6
5	9,84	98	19,9
6	10,26	111	21,6
7	9,43	94	19,9
8	9,40	83	17,7
9	10,74	105	19,6
10	9,65	92	19,1

Poisson-Verteilung		
Probenanzahl	10	
Freiheitsgrad	9	
Mittelwert	97,1	Partikel
Standardabweichung	7,57	Partikel
χ^2 (CHI-Quadrat)	5,31	
Wahrscheinlichkeit	81	%
Wiederfindungsrate	98,5	%

Normalverteilung		
Probenanzahl	10	
Mittelwert	19,5	mg/kg
Standardabweichung	1,52	mg/kg
rel. Standardabweichung	7,8	%
Horwitz Standardabweichung	10,2	%
HorRat-Wert	0,8	
Wiederfindungsrate	98,5	%

5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse

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

DON			
Zielstandardabweichung σ_{pt}	98,6		$\mu\text{g}/\text{kg}$
Probennummern	9 - 70		
Anzahl der Proben	22		
Steigung	-2,06		
Trendlinienbereich	484	-	439 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Abweichung Trendlinie	462	\pm	22,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Prozent von σ_{pt}	22,8	%	

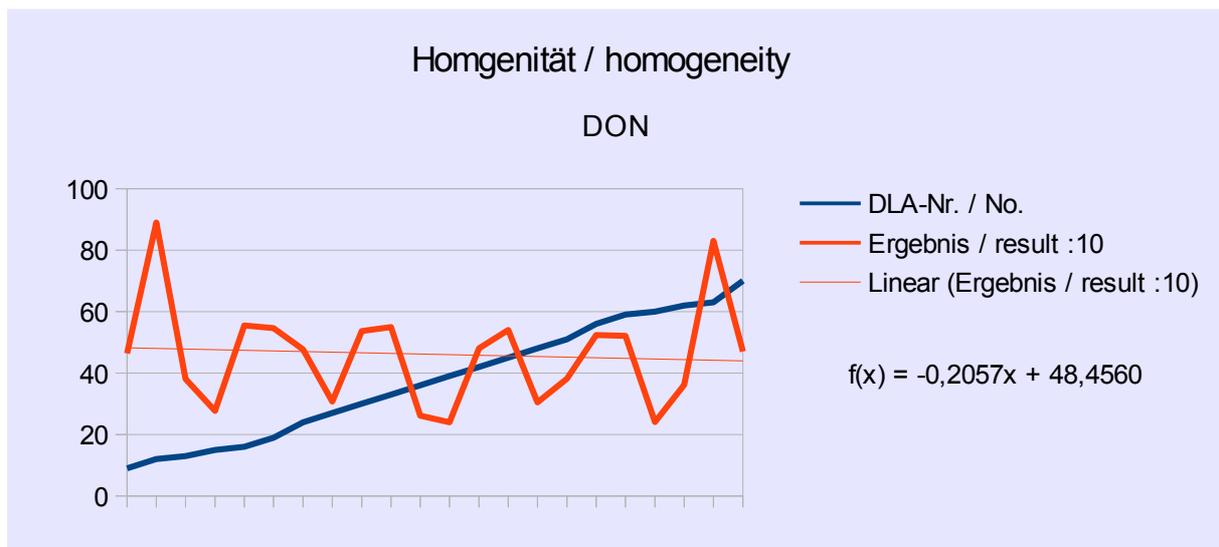


Abb./Fig. 7:

Trendfunktion Probennummern vs. Ergebnisse (1/10 dargestellt)
 trend line function sample number vs. results (1/10 shown)

5.3 Probenanschreiben: Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

Vor der LVU werden dem Teilnehmern im Proben-Anschreiben folgende Informationen mitgeteilt:

Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

EP-Nummer	DLA 22-2017
EP-Name	DON + Zearalenon in Getreide
Probenmatrix*	Proben A + B: Mischung Maismehl-Sorten, Weizenmehl ca. 10%
Probenzahl und Probenmenge	2 identische Proben A + B: je 50 g
Lagerungsinformation	Proben A + B: gekühlt 2 - 10 °C
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)
Parameter	quantitativ: Deoxynivalenol (DON), Zearalenon (ZEA), weitere Ergebnisse möglich.
Untersuchungsmethoden	Methode ist freigestellt
Hinweis zur Analyse	Die Untersuchung der Eignungsprüfung soll entsprechend einer laborüblichen Routineanalyse vorgenommen werden. Generell empfehlen wir vor der Analyse, insbesondere bei kleinen Analyseneinwaagen, eine repräsentative Probenmenge entsprechend guter Laborpraxis zu homogenisieren.
Ergebnisangabe	Es werden die Endergebnisse, berechnet aus der Doppelbestimmung (Probe A und B), angegeben. Die Wiederfindung, wenn durchgeführt, ist in die Rechnung mit einzubeziehen. Die Einzelergebnisse für Probe A und B sind in die Ergebnisabgabe-Datei einzutragen.
Einheiten	µg/kg
Anzahl von signifikanten Stellen	Mindestens 2
Weitere Angaben:	Zur Information ist anzugeben: <ul style="list-style-type: none"> - Datum der Analyse - DLA-Nr. der Probe A und B - Bestimmungsgrenze - Angabe inkl. Wiederfindung - Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt. - Methode ist akkreditiert
Ergebnisabgabe	Die Ergebnisabgabe-Datei wird per eMail übermittelt an: pt@dia-lvu.de
Abgabetermin	spätestens 17. März 2017.
Auswertebericht	Der Auswertebericht wird voraussichtlich 6 Wochen nach Abgabetermin der Ergebnisse fertiggestellt und per eMail als PDF-Datei zugesandt.
Koordinator und Ansprechpartner der EP	Dr. Gerhard Wichmann

* Die Kontrolle der Mischungshomogenität wird von DLA durchgeführt. Die Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern wird von DLA im Unterauftrag vergeben.

6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer/ Participant	Ort/ Town	Land/ Country
		ÖSTERREICH
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Kroatien
		ÖSTERREICH
		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. 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. EG-VO 401-2006 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle des Mykotoxingehalts von Lebensmitteln
17. EU-VO 519/2014 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 401/2006 hinsichtlich der Probenahmeverfahren für große Partien, Gewürze und Nahrungsergänzungsmittel, der Leistungskriterien für die Bestimmung

von T-2-Toxin, HT-2-Toxin und Citrinin sowie der Screening-Methoden für die Analyse (v. 16. Mai 2014)

- 18.ASU §64 LFGB L 15.00-9 (entspricht DIN EN 15891/2010): Bestimmung von Deoxynivalenol in Getreide, Getreideerzeugnissen und Säuglings- und Kleinkindernahrung auf Getreidebasis; HPLC-Verfahren (Februar 2014)
- 19.ASU §64 LFGB L 15.01/02-2: Bestimmung von Zearalenon in Weizen und Roggen (Dezember 2006)
- 20.ASU §64 LFGB L 16.01-8: Bestimmung von Zearalenon in Gerstenmehl, Maismehl und Weizenmehl (Januar 2011)
- 21.ASU §64 LFGB L 16.02-1: Bestimmung von Zearalenon in Maisgrieß (Januar 2011)
- 22.ASU §64 LFGB L 48.02-3: Bestimmung von Zearalenon in Säuglings- und Kleinkindernahrung (Januar 2011)
23. EU VO 1881/2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln/ setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (16.12.2006)

DLA 22/2017 - Mykotoxine: DON und ZEA

Alle 11 Teilnehmer haben fristgerecht Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung von Deoxynivalenol und Zearalenon in Getreide erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz/ Thompson. Es lagen für DON 91% und für ZEA 83% der Ergebnisse der Teilnehmer im Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

3 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Kroatien, Österreich).