

Proficiency Tests

DLA

food
cosmetics
consumer goods
www.dla-lvu.de

Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA 25/2017

Mykotoxine: Aflatoxine und Ochratoxin A in Gewürzmischung

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 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 PT-Number</i>	DLA 25/2017
<i>EP-Koordinator PT-Coordinator</i>	Dr. Gerhard Wichmann
<i>Status des EP-Bericht Status of PT-Report</i>	<p>Abschlussbericht / Final report (26. Juli 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 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: 26. Juli 2017</p>
<i>Unteraufträge 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 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.....	13
3.8 z'-Score.....	14
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	14
3.10 Quotient S*/opt.....	15
3.11 Standardunsicherheit.....	15
4. Ergebnisse.....	16
4.1 Aflatoxin B1 in µg/kg.....	17
4.2 Gesamt-Aflatoxine in µg/kg.....	20
4.3 Ochratoxin A in µg/kg.....	23
5. Dokumentation.....	26
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	26
5.1.1 Primärdaten.....	26
5.1.2 Analytische Methoden.....	32
5.2 Homogenität.....	35
5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben.....	35
5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse.....	36
5.3 Probenanschreiben: Infos zur Eignungsprüfung (EP).....	37
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	38
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	39

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 mit natürlichem Aflatoxin- und Ochratoxin A-Gehalt handelt es sich um eine Gewürzmischung (Currypulver, Paprika, Tragant-Wurzelpulver, Reismehl, Maismehl). Der Mischung wurde zusätzlich ein Microtracer-Premix (Weizenmehl, Microtracer-Eisen-Partikel/FSS-rot lake) zur Homogenitäts-Überprüfung zugegeben.

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]. Eine Auswertung der Filter war auf Grund von überlagerten Farbeeffekten nicht möglich.

Die **Homogenität der abgefüllten nummerierten DLA-Proben** wurde anhand einer 5 fach Bestimmung von Ochratoxin A mittels HPLC/ Immunoaffinitätsaufarbeitung (ASU §64 L 15.00-1/1) überprüft. Die Wiederholstandardabweichung liegt mit 6,6 % im Bereich von Wiederholstandardabweichungen der Methoden ASU §64 L 15.03-1 [22] und ASU §64 L 30.00-5 [23] für die Bestimmung von Ochratoxin A, die im Bereich von 5,6% bis 20,1% liegen, siehe 3.6.2. Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung sind in der Dokumentation angegeben, siehe 5.2.1.

Der Variationskoeffizient aus den **Wiederholstandardabweichungen der Doppelbestimmungen der Teilnehmer** wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Er liegt für Aflatoxin B1 bei 9,5 %, für Gesamt-Aflatoxin bei 8,8 % und für Ochratoxin A bei 6,4 %. Der Variationskoeffizient der Wiederholstandardabweichungen ist somit vergleichbar mit den Präzisionsdaten der genormten Methoden, s. 3.6.2 (vgl. Tab. 1) [19, 20, 22, 23]. Die Wiederholstandardabweichung der Teilnehmer ist bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 - 4.3).

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 Ochratoxin A im Bereich von ca. 10% der Zielstandardabweichung 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 Aflatoxin oder Ochratoxin A. 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 20. Kalenderwoche 2017 zwei identische Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 30. Juni 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 Vergleichsstandardabweichung 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.

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 Aflatoxin B1, Gesamt-Aflatoxin und Ochratoxin A die Zielstandardabweichung nach Horwitz/ Thompson (s. 3.6.1) verwendet. Aufgrund der erhöhten Variabilität wurden die Ergebnisse für Gesamt-Aflatoxin und Aflatoxin B1 unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet (s. 3.8).

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. $1 \text{ mg}/\text{kg} = 1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ kg}/\text{kg}$)

Das allgemeine Model von Horwitz/ Thompson wird für den Konzentrationsbereich $< 120 \mu\text{g}/\text{kg}$ verwendet.

3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichstandardabweichung 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 zur Information zusätzlich bei den Kennzahlen angegeben.

Tabelle 1: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [19, 20, 22, 23]

Parameter	Matrix	Mittelwerte ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
Aflatoxin B1	Mais	14,9	5,8%	10%	0,072	HPLC/19
Aflatoxin B1	Erdnusscreme	5,26	14,9%	30%	0,22	HPLC/19
Aflatoxin B1	Erdnusscreme	0,80	6%	32%	0,13	HPLC/20
Aflatoxin B1	Paprikapulver	0,84	14%	19%	0,13	HPLC/20
Aflatoxin B1	Paprikapulver	1,39	10%	17%	0,12	HPLC/20
Ges.-Aflat.	Mais	24,5	7,3%	11,7%	0,16	HPLC/19
Ges.-Aflat.	Erdnusscreme	8,42	17%	30%	0,43	HPLC/19
Ges.-Aflat.	Erdnusscreme	1,3	6%	34%	0,52	HPLC/20
Ges.-Aflat.	Paprikapulver	0,90	17%	34%	0,49	HPLC/20
Ges.-Aflat.	Paprikapulver	2,0	12%	28%	0,41	HPLC/20
Ochratoxin A	Sultaninen	11,4	5,6%	14,3%	4,68	HPLC/23
Ochratoxin A	Gerste	14,4	7,9%	26,5%	8,83	HPLC/22
Ochratoxin A	Mais	16,3	20,1%	28,4%	8,38	HPLC/22

Zur Berechnung der Zielstandardabweichungen σ_{pt} aus Versuchen zur Präzision, die zur Information in der Auswertung (siehe unter 4.1, 4.2 und 4.3) angegeben werden, wurden die Werte aus den grau hinterlegten Zeilen herangezogen.

3.6.3 Werte aus Erkenntnissen

In der vorliegenden LVU DLA 25-2017 war eine Gewürzmischung auf Grundlage von Curry-Pulver auf die Parameter Ochratoxin A (OTA) und Aflatoxin A bzw. Gesamt-Aflatoxin zu untersuchen. Gemäß der EU-VO 1881/2006 [18] sind folgende Höchstgehalte für Aflatoxine und OTA festgelegt:

2.1	Aflatoxine	B ₁	Summe aus B ₁ , B ₂ , G ₁ und G ₂	M ₁
2.1.14	Folgende Gewürzsor- <i>ten</i> : <i>Capsicum</i> spp. (getrocknete Früchte, ganz oder gemahlen, einschließlich Chili, Chilipulver, Cayennepfeffer und Paprika) <i>Piper</i> spp. (Früchte, einschließlich weißer und schwarzer Pfeffer) <i>Myristica fragrans</i> (Muskat) <i>Zingiber officinale</i> (Ingwer) <i>Curcuma longa</i> (Gelbwurz) Gewürzmischungen, die eine oder mehrere der oben genannten Gewürzsor- <i>ten</i> enthalten	5,0	10,0	—
2.2	Ochratoxin A			
2.2.11.	Gewürze, einschließlich getrocknete Gewürze <i>Piper</i> spp. (Früchte, einschließlich weißer und schwarzer Pfeffer) <i>Myristica fragrans</i> (Muskat) <i>Zingiber officinale</i> (Ingwer) <i>Curcuma longa</i> (Gelbwurz) <i>Capsicum</i> spp. (getrocknete Früchte, ganz oder gemahlen, einschließlich Chili, Chilipulver, Cayennepfeffer und Paprika) Gewürzmischungen, die eine der oben genannten Gewürzsor- <i>ten</i> enthalten		15 µg/kg	
			20 µg/kg	
			15 µg/kg	

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 _L) [%]	rel. SD (VK _R) [%]	Ziel-SD (σ _{pt}) (µg/kg)	Quotient S*/σ _{pt}	DLA-Bericht
Aflat. B1	0,79	0,483	9,52%	54,6%	0,274	1,8	25-2017
Ges.Aflat.	1,55	1,27	5,59%	132%	0,655	1,9	25-2017
OTA	34,1	9,05	6,38%	42,7%	7,50	1,2	25-2017
Aflat. B1	1,80	0,723	21,4	64,5	0,397	1,8	24-2016
Ges.Aflat.	2,29	1,15	18,9	53,7	0,666	1,7	24-2016
OTA	42,1	27,9	11,4	55,3	14,8	1,9	24-2016
Aflat. B1	1,76	0,914	-	-	0,559	1,6	19-2015
Ges.Aflat.	2,01	1,21	-	-	0,695	1,7	19-2015
OTA	45,6	31,9	-	-	16,1	2,0	19-2015

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]:

$$VK_R = \frac{S_R * 100}{X}$$

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_r) 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 Aflatoxin B1 in µg/kg**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,785
Median	0,735
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,785
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,483
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	8
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0747
Variationskoeffizient (VK_r)	9,52%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,429
Variationskoeffizient (VK_R)	54,6%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,274
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,127
Untere Grenze des Zielbereichs	0,236
Obere Grenze des Zielbereichs	1,33
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,8
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,213
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,78
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	88%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

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

Zusätzlich wurde zur Information die Zielstandardabweichung nach 3.6.2/ Auswertung eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 L 23.05-2) [20] berechnet, vgl. 3.6.2.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag bei 1,8. 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 0,78 über 0,3 und ist aufgrund der anderen Kenndaten und der Verwendung unterschiedlicher Bestimmungsmethoden akzeptabel.

88% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

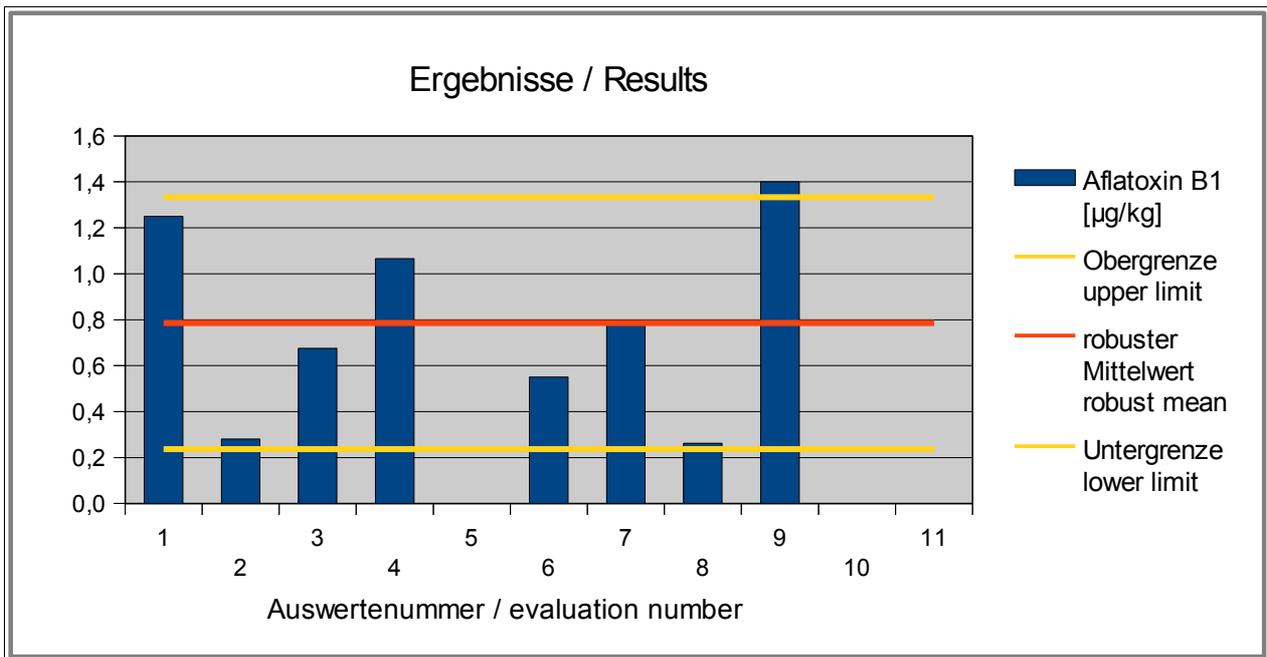


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse/ Results Aflatoxin B1

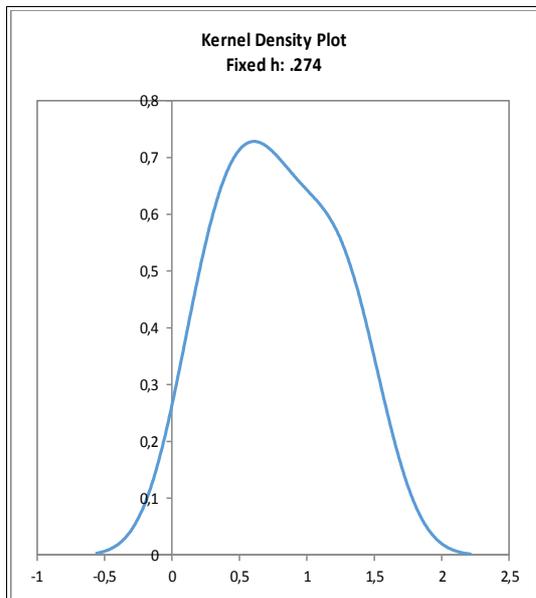


Abb. / Fig. 2:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse mit $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt} (0,274 µg/kg)

Kernel density plot of results with $h = \sigma_{pt}$ of X_{pt} (0,274 µg/kg)

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einer leichten Schulter bei 1,4 µg/kg, der auf das Teilnehmerergebnis außerhalb des Zielbereichs zurückgeht.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer Evaluation number	Aflatoxin B1 [µg/kg]	Abweichung [µg/kg] Deviation [µg/kg]	z'-Score (σ _{pt})'	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	1,25	0,465	1,7	3,7	
2	0,281	-0,504	-1,8	-4,0	
3	0,675	-0,110	-0,4	-0,9	
4	1,07	0,280	1,0	2,2	
5					
6	0,55*	-0,235	-0,86	-1,8	
7	0,795	0,010	0,037	0,081	
8	0,262	-0,523	-1,9	-4,1	
9	1,40	0,615	2,2	4,8	
10					
11					

* Mittelwert von DLA errechnete.

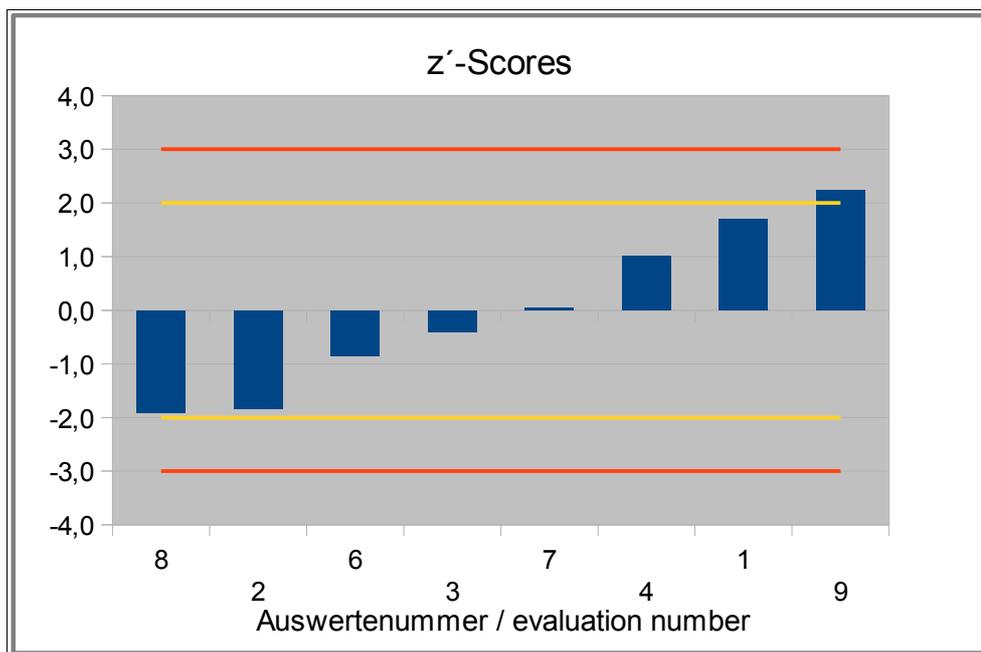


Abb. / Fig. 3: z'-Scores Aflatoxin B1

4.2 Gesamt-Aflatoxine in µg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Teilnehmer Nr. 10 wurde von der statistischen Auswertung ausgeschlossen.

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	1,27
Median	0,845
Robuster Mittelwert (X_{pt})	1,10
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,55
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,112
Variationskoeffizient (VK_r)	8,82%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,879
Variationskoeffizient (VK_R)	69,0%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,357
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,295
Untere Grenze des Zielbereichs	0,392
Obere Grenze des Zielbereichs	1,82
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,5
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,261
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,73
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	86%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

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

Zusätzlich wurde zur Information die Zielstandardabweichung nach 3.6.2/ Auswertung eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 L 23.05-2) [20] 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 0,73 über 0,3 und ist aufgrund der anderen Kenndaten und der Verwendung unterschiedlicher Bestimmungsmethoden akzeptabel.

86% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

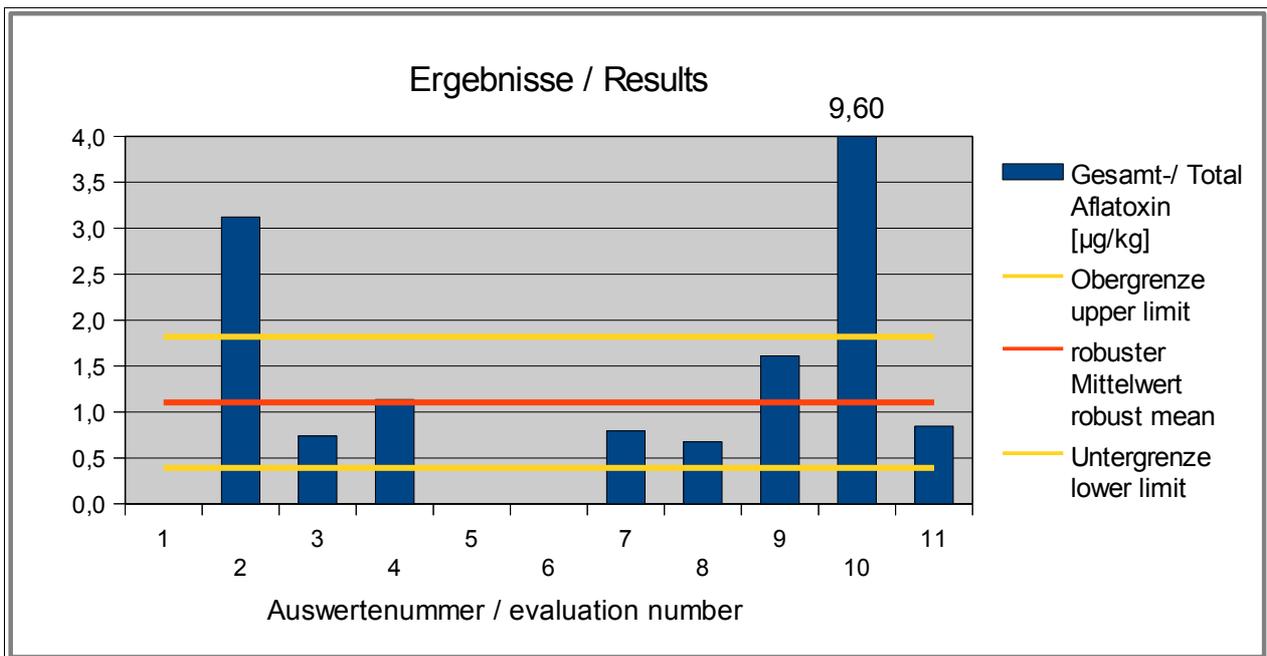


Abb. / Fig. 4: Ergebnisse Gesamt- / Results Total-Aflatoxin

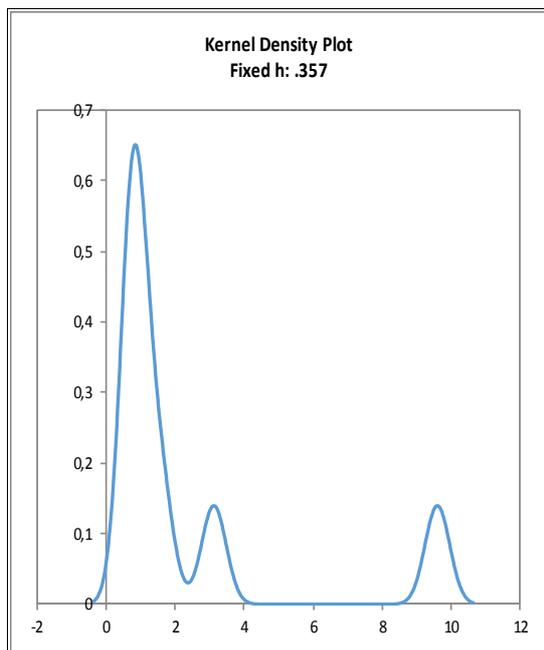


Abb. / Fig. 5:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse mit $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt} (0,357 µg/kg)

Kernel density plot of results with $h = \sigma_{pt}$ of X_{pt} (0,357 µg/kg)

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit zwei Nebenpeaks bei 3,1 und 9,6 µg/kg, die auf die beiden Ausreißer zurückgehen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer Evaluation number	Gesamt-/ Total Aflatoxin [µg/kg]	Abweichung [µg/kg] Deviation [µg/kg]	z'-Score (σ _{pt})'	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1					
2	3,12	2,0	5,7	6,8	Ausreisser / Outlier
3	0,74	-0,4	-1,0	-1,2	
4	1,14	0	0,084	0,10	
5					
6					
7	0,80	0	-0,87	-1,1	
8	0,68	-0,4	-1,2	-1,5	
9	1,61	0,5	1,4	1,7	
10	9,60	8,5	(>12)	(>20)	Ausreisser / Outlier; Farktor 10?; wurde von der Auswertung ausge- schlossen
11	0,845*	-0,3	-0,73	-0,88	

* Mittelwert von DLA errechnete.

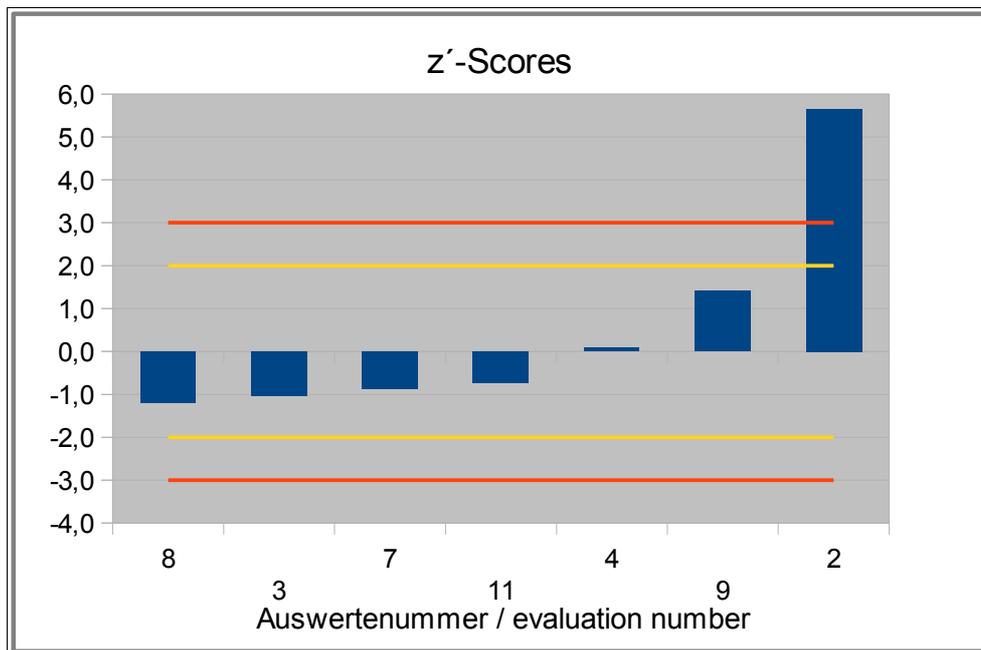


Abb. / Fig. 6: z'-Scores Gesamt-/ Total-Aflatoxin

4.3 Ochratoxin A in $\mu\text{g}/\text{kg}$

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	10
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	37,1
Median	33,0
Robuster Mittelwert (x_{pt})	34,1
Robuste Standardabweichung (S^*)	9,05
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	10
Wiederholstandardabweichung (S_r)	2,37
Variationskoeffizient (VK_r)	6,38%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	15,9
Variationskoeffizient (VK_R)	42,7%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	7,50
Zielstandardabweichung (zur Information)	8,38
Untere Grenze des Zielbereichs	19,1
Obere Grenze des Zielbereichs	49,1
Quotient S^*/σ_{pt}	1,2
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	3,58
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$	0,48
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	90%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

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 (ASU §64 L 15.03-1) [22] berechnet, vgl. 3.6.2.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag bei 1,2. 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 0,48 leicht über 0,3 und ist aufgrund der anderen Kenndaten und der Verwendung unterschiedlicher Bestimmungsmethoden akzeptabel.

90% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

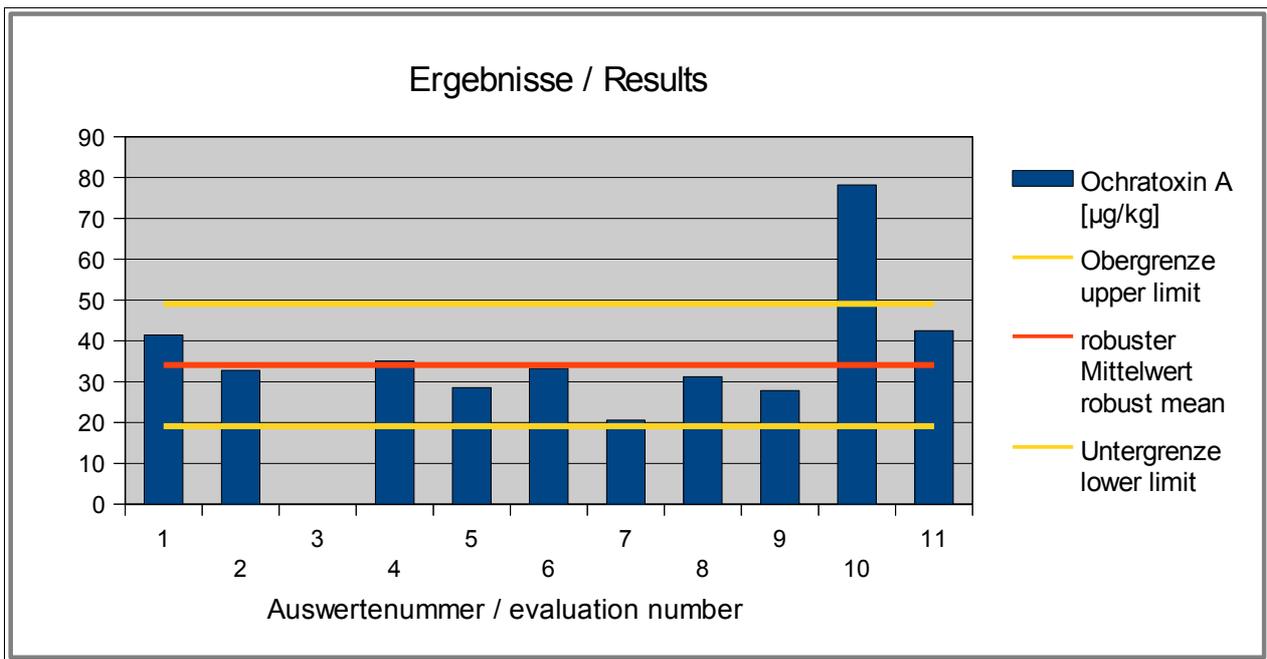


Abb. / Fig. 7: Ergebnisse/ Results Ochratoxin A

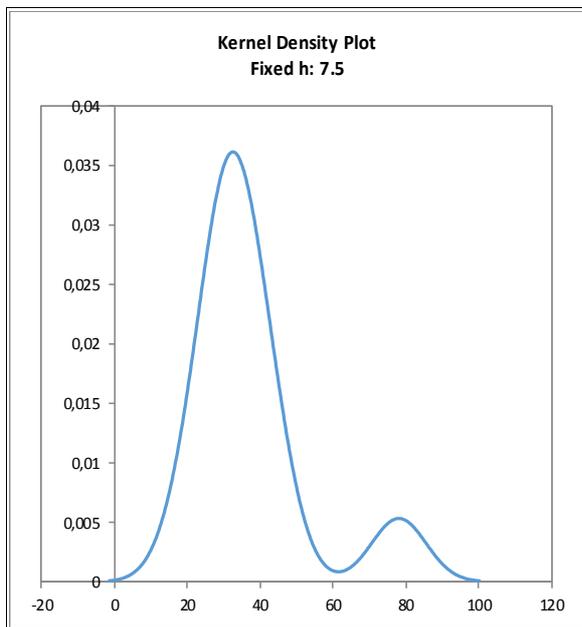


Abb. / Fig. 8:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse mit $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt} (7,5 µg/kg)

Kernel density plot of results with $h = \sigma_{pt}$ of X_{pt} (7,5 µg/kg)

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak bei 80 µg/kg, der auf den Ausreißer zurückgeht.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Ochratoxin A [µg/kg]	Abweichung [µg/kg]	z-Score (σ _{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [µg/kg]		(Info)	Remark
1	41,5	7,39	1,0	0,88	
2	32,8	-1,31	-0,17	-0,16	
3					
4	35,1	1,01	0,13	0,12	
5	28,6	-5,54	-0,74	-0,66	
6	33,2	-0,89	-0,12	-0,11	
7	20,6	-13,5	-1,8	-1,6	
8	31,2	-2,89	-0,39	-0,34	
9	27,8	-6,29	-0,84	-0,75	
10	78,2	44,1	5,9	5,3	Ausreisser / Outlier
11	42,5	8,41	1,1	1,0	

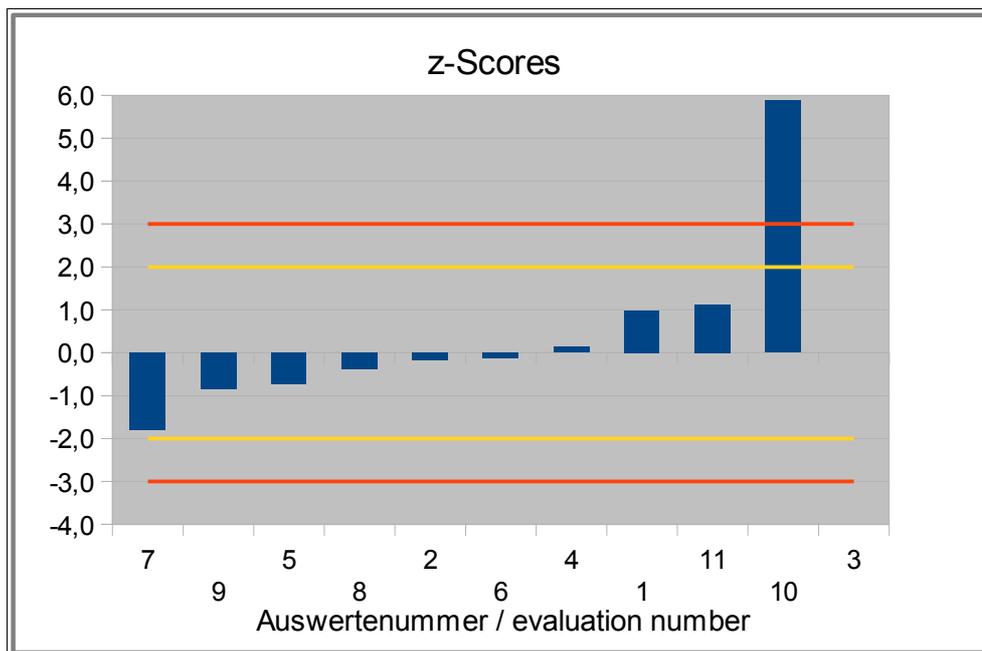


Abb. / Fig. 9: z-Scores Ochratoxin A

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 Aflatoxin B1

Teilnehmer	Probe A DLA Nr.	Probe B DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis	Ergebnis Probe A	Ergebnis Probe B	Bestimmungs- grenze	Inkl. WF	Wiederfin- dungsrate
Participant	Sample A DLA no.	Sample B DLA no.	Date of analysis	Result	Result samole A	Result sample B	Limit of determination	Incl. RR	Recovery- rate
			Tag/Monat	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	ja / nein	in %
1	14	61	27.06.17	1,25	1,25	1,25	0,2	ja	100
2	8	67	08.06.17	0,281	0,316	0,246		nein	80
3	5	70	27.06.17	0,675	0,66	0,69		keine Vergleichsdaten für Gewürzmischung	85% bei Erdnuß
4	30	45	08.06.17	1,065	1,19	0,94	0,1	ja	65,4
5	10	65	27.06.17	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	1 µg/kg	nein	
6	15	60	22/06	< BG	0,6	0,5	1,6	ja	85
7	7	68	22.06.17	0,795	0,816	0,774	0,1	nein	96
8	33	42	08.06.17	0,262	0,289	0,235			
9	2	73	06.06.	1,40	1,36	1,44	0,15	nein	74
10	32	43							
11	22	53							

5.1.1.2 Gesamt-Aflatoxin

Teilnehmer	Probe A DLA Nr.	Probe B DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis	Ergebnis Probe A	Ergebnis Probe B	Bestimmungs- grenze	Inkl. WF	Wiederfin- dungsrate
Participant	Sample A DLA no.	Sample B DLA no.	Date of analysis	Result	Result samole A	Result sample B	Limit of determination	Incl. RR	Recovery- rate
			Tag/Monat	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	ja / nein	in %
1	14	61							
2	8	67	08.06.17	3,123	3,274	2,971		nein	80
3	5	70		0,74	0,73	0,75		keine Vergleichsdaten für Gewürzmischung	85% bei Erdnuß
4	30	45	08.06.17	1,135	1,26	1,01	0,4	ja	---
5	10	65	27.06.17	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	1 ug/kg	nein	
6	15	60	22/06	0,0	0,0	0,0			
7	7	68	22.06.17	0,795	0,816	0,774	0,1	nein	96
8	33	42	08.06.17	0,676	0,691	0,661			
9	2	73	06.06.	1,61	1,54	1,67	n.a.	nein	n.a.
10	32	43	02.06.17	9,6	9,7	9,4	2	nein	
11	22	53	06./27./28 .06.	<1	0,87	0,82	1	nein	

5.1.1.3 Aflatoxin B2

Teilnehmer	Probe A DLA Nr.	Probe B DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis	Ergebnis Probe A	Ergebnis Probe B	Bestimmungs- grenze	Inkl. WF	Wiederfin- dungsrate
Participant	Sample A DLA no.	Sample B DLA no.	Date of analysis	Result	Result samole A	Result sample B	Limit of determinatio n	Incl. RR	Recovery- rate
			Tag/Monat	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	ja / nein	in %
1	14	61	27.06.17						
2	8	67	08.06.17	0,281	0,316	0,245		nein	80
3	5	70		0,065	0,07	0,06		keine Vergleichsdaten für Gewürzmischung	85 % bei Erdnuß
4	30	45	08.06.17	0,11	0,13	< 0,1	0,1	ja	69,2
5	10	65	27.06.17	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	1 µg/kg	nein	
6	15	60	22/06	< BG	0,1	0,1	0,5	ja	85
7	7	68	22.06.17	<0.1	<0.1	<0.1	0,1	nein	100
8	33	42	08.06.17	0,052	0,045	0,058			
9	2	73	06.06.	0,21	0,18	0,23	0,1	nein	86
10	32	43							
11	22	53							

5.1.1.4 Aflatoxin G1

Teilnehmer	Probe A DLA Nr.	Probe B DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis	Ergebnis Probe A	Ergebnis Probe B	Bestimmungs- grenze	Inkl. WF	Wiederfin- dungsrate
Participant	Sample A DLA no.	Sample B DLA no.	Date of analysis	Result	Result samole A	Result sample B	Limit of determination	Incl. RR	Recovery- rate
			Tag/Monat	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	ja / nein	in %
1	14	61	27.06.17						
2	8	67	08.06.17	0,635	0,708	0,562		nein	80
3	5	70	-	-	-	-		keine Vergleichsdaten für Gewürzmischung	85 % bei Erdnuß
4	30	45	08.06.17	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	ja	84,9
5	10	65	27.06.17	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	1 µg/kg	nein	
6	15	60	22/06	< NWG	0,0	0,0	1,6	ja	74
7	7	68	22.06.17	<0.1	<0.1	<0.1	0,1	nein	98
8	33	42	08.06.17	0,363	0,357	0,368			
9	2	73	06.06.	< BG	< BG	< BG	0,15	nein	n.a.
10	32	43							
11	22	53							

5.1.1.5 Aflatoxin G2

Teilnehmer	Probe A DLA Nr.	Probe B DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis	Ergebnis Probe A	Ergebnis Probe B	Bestimmungs- grenze	Inkl. WF	Wiederfin- dungsrate
Participant	Sample A DLA no.	Sample B DLA no.	Date of analysis	Result	Result samole A	Result sample B	Limit of determination	Incl. RR	Recovery- rate
			Tag/Monat	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	ja / nein	in %
1	14	61	27.06.17						
2	8	67	08.06.17	1,926	1,934	1,918		nein	80
3	5	70	-	-	-	-		keine Vergleichsdaten für Gewürzmischung	85 % bei Erdnuß
4	30	45	08.06.17	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	ja	67,4
5	10	65	27.06.17	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	1 µg/kg	nein	
6	15	60	22/06	< BG	0,3	0,4	0,5	ja	68
7	7	68	22.06.17	<0.1	<0.1	<0.1	0,1	nein	72
8	33	42	08.06.17	< 0,010	< 0,010	< 0,010			
9	2	73	06.06.	< BG	< BG	< BG	0,1	nein	n.a.
10	32	43							
11	22	53							

5.1.1.6 Ochratoxin A

Teilnehmer	Probe A DLA Nr.	Probe B DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis	Ergebnis Probe A	Ergebnis Probe B	Bestimmungs- grenze	Inkl. WF	Wiederfin- dungsrate
Participant	Sample A DLA no.	Sample B DLA no.	Date of analysis	Result	Result samole A	Result sample B	Limit of determinatio n	Incl. RR	Recovery- rate
			Tag/Monat	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	ja / nein	in %
1	14	61	27.06.17	41,48	42,28	40,67	1	ja	100
2	8	67	08.06.17	32,78	34,66	30,9		nein	80
3	5	70							
4	30	45	08.06.17	35,1	33,7	36,5	1	ja	68,3
5	10	65	27.06.17	28,55	30,5	26,6	1 µg/kg	nein	
6	15	60	22/06	33,2	36,2	30,2	4	ja	94
7	7	68	01.06.17	20,6	20,7	20,5	1	nein	95
8	33	42	13.06.17	31,2	30,1	32,2	2		
9	2	73	12.06.	27,8	27,6	28	2	nein	79
10	32	43	02.06.17	78,2	79,5	76,9	2	nein	
11	22	53	06./28./29 .6./30.6.	42,5	40	45	2	nein	

5.1.2 Analytische Methoden

5.1.2.1 Aflatoxin B1

Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Participant	Method description	Sample preparation	Measuring method	Calibration and reference material	Recovery with same matrix	Method accredited	Further remarks
					ja / nein	ja / nein	
1		Extraktion mit ACN/H ₂ O; Reinigung mit MycoSep	LC-MS/MS	Kall. mit Stds der Fa. ROMER-Labs	ja	ja	Interner Std: 13C17 Aflatoxin B1
2	Hausverfahren, LC-MS/MS			ja	ja	ja	
3	Bestimmung HPLC mit Immunoaffinitätssäulen				nein	nein	Routineanalyse nur für Erdnüsse
4	PV 2.019/004-07	---	---	---	ja	ja	---
5	Interne Methode	Reinigung mit Immunoaffinitätssäule	PPF Chromatographisch mit MS/MS Detektor	Externe Kalibrierung, Ochratoxin A und Aflatoxins B1, B2, G1, G2	nein	ja	
6		Immunoaffinitätssäulen	HPLC-FLD	ext. Kalibrierung	nein	ja	
7	Extraktion: 10.0 g Probe + 1 g NaCl, Extraktion mit 600 ml MeOH/Wasser (80+20 v/v). Extrakt filtrieren. 5 ml Probenextrakt mit 20 ml TWEEN-20 10% Lösung verdünnen. Folgt IAC-Reinigung und Elution der Toxine in Methanol. Das Eluat wird mit dest. Wasser auf 5.0 ml ergänzt und die Lösung filtriert. Die quantitative Bestimmung erfolgt mit RP-C18 HPLC und Fluoreszenzdetektion (Ex 362 nm, Em 440 nm) nach elektrochemische Nachsäulenderivatisierung (KOBRA-Zelle).	siehe Methodenangabe	SLMB 1374	Methode externer standard. Referenzmaterialien: Aflatoxin B1 2.0 mg/ml in CH ₃ CN, Sigma-Aldrich, 34029 Oekanal, 2 ml; Aflatoxin B2 0.5 mg/ml in CH ₃ CN, Sigma-Aldrich, 34034, Oekanal, 2 ml; Aflatoxin G1 2.0 mg/ml in CH ₃ CN, Sigma-Aldrich, 34032, Oekanal, 2 ml; Aflatoxin G2 0.5 mg/ml in CH ₃ CN, Sigma - Aldrich, 34033, Oekanal, 2 ml; Ochratoxin A solution 10 mg/ml in CH ₃ CN, Sigma - Aldrich, 34037, Oekanal, 2 ml	ja	ja	
8	ASU L 15.00-2 modifiziert	AflaStar-Immunoaffinitätssäule COIAC 1000	HPLC (Fluoreszenz-Detektor)	DLA 16-2014		ja	
9	Hausmethode in Anlehnung an Ph. Eur.	n.a.	HPLC-FLD	n.a.	ja	ja	n.a.
10							
11							

5.1.2.2 Gesamt-Aflatoxine

Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Participant	Method description	Sample preparation	Measuring method	Calibration and reference material	Recovery with same matrix	Method accredited	Further remarks
					ja / nein	ja / nein	
1							
2	Hausverfahren, LC-MS/MS			ja	ja	ja	
3	Bestimmung HPLC mit Immunoaffinitäts-säulen				nein	nein	Routineanalyse nur für Erdnüsse
4	PV 2.019/004-07	---	---	---	ja	ja	---
5	Interne Methode	Reinigung mit Immunoaffinitäts-säulen	PFP Chromatographisch mit MS/MS Detektion	Externe Kalibrierung, Ochratoxin A und Aflatoxine B1, B2, G1, G2	nein	ja	
6							Berechnungsparameter
7					ja	ja	
8	ASU L 15.00-2 modifiziert	AflaStar-Immunoaffinitäts-säule COIAC 1000	HPLC (Fluoreszenz-Detektor)	DLA 16-2014		ja	
9	Hausmethode in Anlehnung an Ph. Eur.	n.a.	HPLC-FLD	n.a.	ja	ja	n.a.
10		2,5g / 25ml 70% Methanol	ELISA			nein	Die stark gefärbte Matrix (Curcumapulver?) hat sowohl im ELISA, als auch bei der HPLC sehr gestört!
11	Veratox® HS Aflatoxin-Kit	Extraktion über Säule Neogen					

5.1.2.3 Ochratoxin A

Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Participant	Method description	Sample preparation	Measuring method	Calibration and reference material	Recovery with same matrix	Method accredited	Further remarks
					ja / nein	ja / nein	
1		Extraktion mit ACN/H ₂ O; Reinigung mit MycoSep	LC-MS/MS	Kall. mit Stds der Fa. ROMER-Labs	ja	ja	Interner Std: 13C20 Ochratoxin A
2	Hausverfahren, LC-MS/MS			ja	ja	ja	
3							
4	PV 2.019/001-07	---	---	---	ja	ja	---
5	Interne Methode	Reinigung mit Immunoaffinitäts-säule	PFP chromatographisch mit MS/MS Detektion	Externe Kalibrierung, Ochratoxin A und Aflatoxin B1, B2, G1, G2	nein	ja	
6		Immunoaffinitätssäulen	HPLC-FLD	ext. Kalibrierung	nein	ja	
7	Extraktion: 10 g Probe mit 80 ml Extraktionslösung (MeOH/ 3% Natriumhydrogencarbonatlsg. 50+50 v/v). Extrahieren und über Glasfaserfilter filtrieren (alternativ zentrifugieren). 10 ml Filtrat mit CH ₂ Cl ₂ waschen. 5 ml wässrige Phase mit 100 ml PBS-Pufferlösung verdünnen. Folgt IAC (Fluss ca. 1 Tropfen/s). Elution mit Methanol, trocknen am Rotavapor. Rückstand in 0.500 ml mobiler Phase lösen. Quantitative Bestimmung mit RP-C18 HPLC und Fluoreszenzdetektion (Ex 330 nm, Em 470 nm)	siehe Methodenangabe	SLMB 1387		ja	ja	
8	ASU L 15.00-1/1 modifiziert	OchraStar-Immunaaffinitätssäule COIAC 2000	HPLC (Fluoreszenz-Detektor)	DLA 16-2014		ja	
9	Methode gem. Ph. Eur.	n.a.	HPLC-FLD	n.a.	ja	ja	n.a.
10		5g / 40ml 50% Methanol	ELISA			nein	1*
11	Veratox® Ochratoxin-Kit						

1*: Die stark gefärbte Matrix (Curcumapulver?) hat sowohl im ELISA, als auch bei der HPLC sehr gestört!

5.2 Homogenität**5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben**

Homogenitätsprüfung anhand der Bestimmung von Ochratoxin A mittels HPLC/
Immunoaffinitätsaufarbeitung (ASU §64 L 15.00-1/1):

Untersuchtes Material:		
LVU-Material nach dem Abfüllen (Ochratoxin A)		
Wiederholmessungen	µg/kg	
# 06	33,7	
# 17	30,7	
# 29	32,3	
# 54	34,6	
# 72	29,4	
Allgemeiner Mittelwert:	32,1	
Wiederholstandardabweichung:	2,1	≙ 6,6 %

5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse

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

Ochratoxin A		
Zielstandardabweichung σ_{pt}	7,50	$\mu\text{g}/\text{kg}$
Probennummern	2 - 73	
Anzahl der Proben	18	
Steigung	0,113	
Trendlinienbereich	33,6 - 31,6	$\mu\text{g}/\text{kg}$
Abweichung Trendlinie	32,6 \pm 1,0	$\mu\text{g}/\text{kg}$
Prozent von σ_{pt}	13,6	%

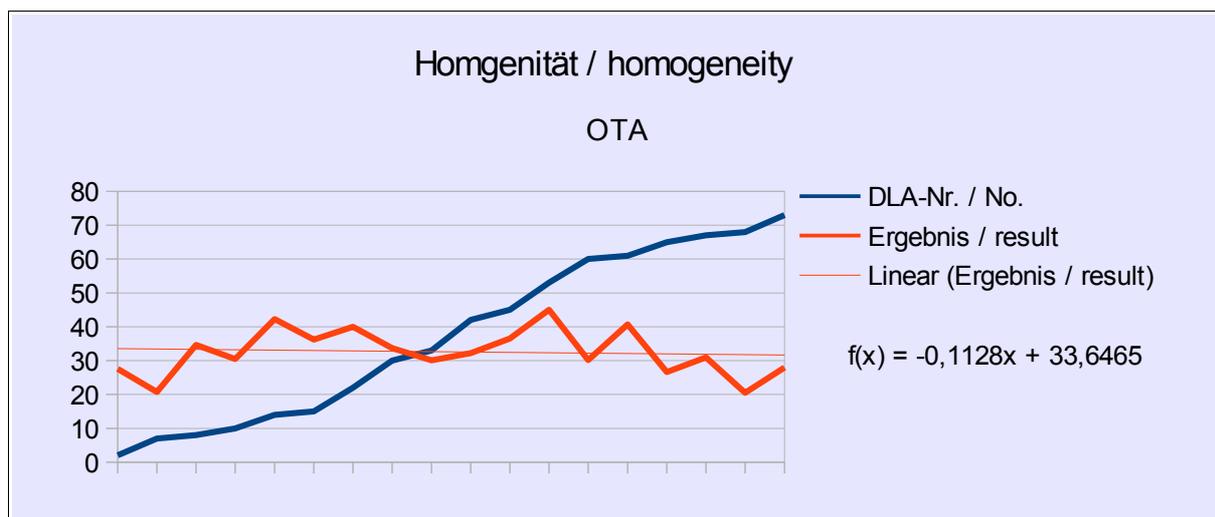


Abb./Fig. 10:

Trendfunktion Probennummern vs. Ergebnisse
 trend line function sample number vs. results

5.3 Probenanschriften: Infos zur Eignungsprüfung (EP)

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

Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

EP-Nummer	DLA 25-2017
EP-Name	Aflatoxine + Ochratoxin A in Gewürzmischung
Probenmatrix*	Proben A + B: Gewürzmischung
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: Aflatoxin B1, B2, G1, G2 + Ochratoxin A
Untersuchungsmethoden	Methode ist freigestellt
Hinweise 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 Einzelergebnisse für Probe A und B sowie die Mittelwerte als Endergebnisse, berechnet aus der Doppelbestimmung (Probe A und B), in die Ergebnisabgabe-Datei eingetragen. Die Wiederfindung, wenn durchgeführt, ist in die Rechnung mit einzubeziehen.
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@dla-lvu.de
Abgabetermin	spätestens 30. Juni 2017
Auswertebereich	Der Auswertebereich 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
		SCHWEIZ
		Deutschland
		USA
		Deutschland
		SCHWEIZ
		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 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. EU VO 1881/2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln/ setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (16.12.2006)
 19. ASU §64 LFGB 15.00-2: Bestimmung von Aflatoxin B₁ und der Summe von Aflatoxin B₁, B₂, G₁ und G₂ in Getreiden, Schalenfrüchten und verwandten Produkten (nach DIN EN ISO 16050) (Feb. 2014)
 20. ASU §64 LFGB 23.05-2 (Jan. 2012): Bestimmung von Aflatoxin B₁ und der Summe von Aflatoxin B₁, B₂, G₁ und G₂ in Erdnüssen, Pistazien, Feigen und Paprikapulver
 21. ASU §64 LFGB 15.00-1/2: Bestimmung von Ochratoxin A in Getreide und Getreideprodukten Teil 2: HPLC mit Bicarbonatreinigung (nach DIN EN ISO 15141 Teil 2) (Nov. 1999)
 22. ASU §64 LFGB 15.03-1: Bestimmung von Ochratoxin A in Gerste (nach DIN EN 14132) (Jan. 2010); CEN (European Committee for Standardisation) (2003) Method EN 14132:2003 for the determination of ochratoxin A in barley and roasted coffee. HPLC method with immunoaffinity column clean up. Publication date 21 May 2003. CEN Brussels, Belgium
 23. ASU §64 LFGB 30.00-5: Bestimmung von Ochratoxin A in Korinthen, Rosinen, Sultaninen, gemischtem Trockenobst und getrockneten Feigen (Jan. 2011)
 24. ASU §64 LFGB 36.00-13: Bestimmung von Ochratoxin A in Bier; HPLC-Verfahren mit Reinigung an einer Immunoaffinitätssäule (nach DIN EN 14133) (Jan. 2010)
 25. ASU §64 LFGB 46.02-5: Bestimmung von Ochratoxin A in Röstkaffee; HPLC-Verfahren mit Reinigung an einer Immunoaffinitätssäule (nach DIN EN 14132) (Jan. 2010)
 26. Report on the 2007 Proficiency Test for the Determination of Ochratoxin A in Capsicum ssp (Paprika Powder), J. Stroka et al., JRC Scientific and Technical Reports, European Commission EUR 23382 EN, European Communities, 2008

DLA 25/2017 - Mykotoxine: Aflatoxine und Ochratoxin A

Alle 11 Teilnehmer haben fristgerecht Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung von Aflatoxin B₁, Gesamt-Aflatoxin und Ochratoxin A in einer Gewürzmischung erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz/ Thompson. Aufgrund der erhöhten Variabilität wurden die Ergebnisse von Aflatoxin B₁ und Gesamt-Aflatoxin unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet.

Es lagen für Aflatoxin B₁ 88%, für Gesamt-Aflatoxin 86% und für Ochratoxin A 90% der Ergebnisse der Teilnehmer im Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

3 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Schweiz, Österreich) ein Teilnehmer im Außer-Europäischen Ausland (USA).