

Proficiency Tests

**DLA**

food  
cosmetics  
consumer goods  
[www.dla-lvu.de](http://www.dla-lvu.de)

## **Auswertungs-Bericht**

Laborvergleichsuntersuchung

**DLA 29/2017**

## **Cumarin in Kleingebäck (Kekse)**

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

[proficiency-testing@dla-lvu.de](mailto:proficiency-testing@dla-lvu.de)    [www.dla-lvu.de](http://www.dla-lvu.de)

Koordinator der LVU:  
Dr. Matthias Besler-Scharf

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

<p><i>EP-Anbieter PT-Provider</i></p>	<p><b>DLA - Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR</b> Gesellschafter: Dr. Gerhard Wichmann und Dr. Matthias Besler-Scharf</p> <p>Waldemar-Bonsels-Weg 170, 22926 Ahrensburg, Germany</p> <p>Tel. ++49-(0)4532-9183358 Mob. ++49(0)171-1954375 Fax. ++49(0)4102-9944976 eMail. proficiency-testing@dla-lvu.de</p>
<p><i>EP-Nummer PT-Number</i></p>	<p>DLA 29/2017</p>
<p><i>EP-Koordinator PT-Coordinator</i></p>	<p>Dr. Matthias Besler-Scharf</p>
<p><i>Status des EP-Bericht Status of PT-Report</i></p>	<p>Abschlussbericht / Final report (21. Februar 2018)</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>
<p><i>EP-Bericht Freigabe PT-Report Authorization</i></p>	<p>Dr. Matthias Besler-Scharf (Technischer Leiter / Technical Manager) - <i>gezeichnet / signed M. Besler-Scharf</i> Dr. Gerhard Wichmann (QM-Beauftragter / Quality Manager) - <i>gezeichnet / signed G. Wichmann</i> Datum / Date: 21. Februar 2018</p>
<p><i>Unteraufträge Subcontractors</i></p>	<p>Falls im Rahmen der Eignungsprüfung eine Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern durchgeführt wurde, hat DLA diese im Unterauftrag vergeben. In case the analysis of the content, homogeneity and stability of PT-parameters was part of the proficiency test, the determinations were subcontracted by DLA.</p>
<p><i>Vertraulichkeit Confidentiality</i></p>	<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.....	4
2.1 Untersuchungsmaterial.....	4
2.1.1 Homogenität.....	5
2.1.2 Stabilität.....	6
2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung.....	7
2.3 Ergebnisübermittlung.....	7
3. Auswertung.....	8
3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert).....	8
3.2 Robuste Standardabweichung.....	8
3.3 Wiederholstandardabweichung.....	9
3.4 Vergleichsstandardabweichung.....	9
3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer.....	10
3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung) . . .	11
3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz.....	11
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	12
3.6.3 Werte aus Erkenntnissen . . . . .	13
3.7 z-Score.....	13
3.8 z'-Score.....	14
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	15
3.10 Quotient $S^*/opt$ .....	15
3.11 Standardunsicherheit.....	15
4. Ergebnisse.....	16
4.1 Cumarin in mg/kg.....	17
5. Dokumentation.....	21
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	21
5.1.1 Primärdaten.....	21
5.1.1 Primärdaten.....	21
5.1.2 Analytische Methoden.....	22
5.2 Homogenität.....	23
5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben. . .	23
5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse.....	24
5.3 Informationen zur Eignungsprüfung (EP).....	25
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge. . . .	26
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	27

## 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 praxisrelevanten Konzentrationen und Matrices anzubieten.

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

## 2. Durchführung

### 2.1 Untersuchungsmaterial

Bei der Grundmatrix des Untersuchungsmaterials handelt es sich um handelsübliche Spekulatius-Kekse eines Europäischen Anbieters. Das Material wurde zerkleinert, gesiebt und homogenisiert. Anschließend wurde zu einem Aliquot der Grundmatrix eine Cumarin-Lösung dotiert, erneut zerkleinert und homogenisiert. Dann wurde portionsweise erneut Grundmatrix in 4 weiteren Schritten zugegeben und jeweils homogenisiert bis die Gesamtmenge erreicht war.

Anschließend wurden die Proben zu Portionen von 50 g in metallisierte PET-Folienbeutel abgefüllt und chronologisch nummeriert.

Die Zusammensetzung der LVU-Proben ist Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der DLA-Probe

Zutaten	Gehalt
Gewürz-Spekulatius Zutaten: Weizenmehl, Zucker, Palmfett, Karamellzuckersirup, Gewürze, Backtriebmittel: Natriumhydrogencarbonat, Salz Nährwertangaben pro 100 g: Eiweiß 6,0 g, Kohlenhydrate 70 g, Fett 20 g	100 g/100 g
Cumarin Chemikalie zur Analyse	52 mg/kg *

\* Cumarin ist zusätzlich in der Matrix Gewürz-Spekulatius enthalten

**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 **Homogenität der abgefüllten nummerierten DLA-Proben** wurde anhand einer 6-fach Bestimmung von Cumarin mittels HPLC-UV überprüft. Die Wiederholstandardabweichung liegt mit 3,8 % im Bereich üblicher relativer Wiederholstandardabweichungen vergleichbarer Methoden. Die Wiederholstandardabweichung der ASU § 64 Methode für die Bestimmung von Cumarin in Zimtsternen mittels HPLC-DAD und externer Kalibrierung liegt bei 4,1 % [17]. Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung sind in der Dokumentation angegeben.

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung  $S_r$  der Doppelbestimmungen der Teilnehmer** wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Sie liegt für Cumarin mit 0,95% niedrig. Die Wiederholstandardabweichung ist somit niedriger bzw. vergleichbar mit den Präzisionsdaten der genormten Methode (vgl. Tab. 3) [17]. 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 Cumarin bei 1,8% der Zielstandardabweichungen  $\sigma_{pt}$  (s. 5.2 Homogenität) und kann 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

Eine Wasseraktivität ( $a_w$ ) von  $< 0,5$  ist ein wichtiger Faktor um die Stabilität von trockenen und getrockneten Produkten während der Lagerung zu gewährleisten, optimale Bedingungen für die Lagerung ist der  $a_w$ -Wert-Bereich von  $0,15 - 0,3$ , in diesem Bereich ist die geringstmögliche Degradationsrate zu erwarten [16].

Die Erfahrungen mit diversen DLA-Referenzmaterialien zeigen bei vergleichbarer Matrix und Wasseraktivität ( $a_w$ -Wert  $< 0,5$ ) eine gute Haltbarkeit der Probe und Lagerstabilität gegenüber mikrobiellem Verderb und bezüglich des Gehalts an dem EP-Parameter Cumarin.

Der  $a_w$ -Wert der EP-Proben lag bei  $0,34$  ( $23,3^\circ\text{C}$ ). Die Stabilität des Probenmaterials war somit während des Untersuchungszeitraums unter den angegebenen Lagerbedingungen gewährleistet.

## 2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jeden Teilnehmer wurden in der 46. Kalenderwoche 2017 zwei Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 12. Januar 2018.

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

*Bei den beiden Mustern handelt es sich um gleiche Proben von zerkleinerten Gewürzkekse (Spekulatius) mit Cumarin-Zusatz.*

*Bitte beachten Sie die beiliegenden Informationen zur Eignungsprüfung. (siehe Dokumentation unter Punkt 5.3 EP-Informationen)*

## 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 23 Teilnehmern haben 22 Teilnehmer ihre Ergebnisse fristgerecht abgegeben. Ein Teilnehmer hat keine Ergebnisse 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]. Liegen  $< 12$  quantitative Ergebnisse und eine große Differenz zwischen robustem Mittelwert und Median vor, ist ggf. der Median als zugewiesener Wert zu verwenden (Kriterium:  $\Delta \text{Median} - \text{rob. Mittelwert} > 0,3 \text{ opt}$ ) [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 Durchführung der Bewertung wird in der Regel ab 7 Ergebnissen durchgeführt, in begründeten Fällen ist eine Bewertung auch ab 5 Ergebnisse zulässig.

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

#### 3.2 Robuste Standardabweichung

Zum Vergleich mit der Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  (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 Vergleichsstandardabweichung

Die Vergleichsstandardabweichung  $S_R$  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 Vergleichsstandardabweichungen 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 Vergleichsstandardabweichung  $S_R$  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  $\sigma_{pt}$  (= Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) kann nach unten dargestellten, unterschiedlichen Verfahren bestimmt werden.

Sofern ein akzeptabler Quotient  $S^*/\sigma_{pt}$  vorliegt, wird für die Eignungsbeurteilung bevorzugt die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz verwendet, da diese in der Regel für Auswertungen von Laborvergleichsuntersuchungen, bei denen von den Teilnehmern unterschiedliche Analysenmethoden eingesetzt werden, geeignet ist. Die Zielstandardabweichung aus der Auswertung von Präzisionsdaten eines Versuchs leitet sich dagegen aus Ringversuchen mit vorgegebener Analysenmethode ab. In Fällen, in denen beide o.g. Modelle ungeeignet sind, wird die Zielstandardabweichung anhand von Werten aus Erkenntnissen nach 3.6.3 ermittelt.

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

**Zur Bewertung der Ergebnisse wurde in der vorliegenden LVU für Cumarin die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.6.1) verwendet.**

**Zusätzlich wurde zur Information die Zielstandardabweichung eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 L 00.00-134) angegeben (3.6.2).**

3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

Anhand der in zahlreichen LVUs für unterschiedliche Parameter und Analysenmethoden erhaltenen statistischen Kenndaten hat Horwitz ein allgemeines Modell für die Schätzung der Vergleichsstandardabweichung  $\sigma_R$  abgeleitet [6]. Später wurde das Modell von Thompson für bestimmte Konzentrationsbereiche modifiziert [10]. Die Vergleichsstandardabweichung  $\sigma_R$  kann als relative Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  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 µg/kg
$\sigma_R = 0,02c^{0,8495}$	$1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138$	≥ 120 µg/kg
$\sigma_R = 0,01c^{0,5}$	$c > 0,138$	> 13,8 g/100g

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

3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichsstandardabweichung  $\sigma_R$  und der Wiederholstandardabweichung  $\sigma_r$  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  $\sigma_{pt}$  abgeleitet werden [3]:

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

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

Die dort gekennzeichneten resultierenden Zielstandardabweichungen  $\sigma_{pt}$  wurden zur Bewertung der Ergebnisse herangezogen bzw. zur Information zusätzlich bei den Kennzahlen angegeben.

Tabelle 3: Relative Wiederholstandardabweichungen ( $RSD_r$ ) und relative Vergleichsstandardabweichungen ( $RSD_R$ ) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  [17]

Parameter	Matrix	Mittelwerte	$RSD_r$	$RSD_R$	$\sigma_{pt}$	Methode / Literatur
Cumarin	Zimtpulver	2682,10 mg/kg	1,54%	12,8%	12,7%	HPLC-DAD externe Kalibrierung / ASU L00.00-134
Cumarin	Zimtstern	51,02 mg/kg	4,14%	8,57%	8,06% <sup>1</sup>	HPLC-DAD externe Kalibrierung / ASU L00.00-134
Cumarin	Zimtpulver	2561,4 mg/kg	1,25%	2,76%	2,62%	HPLC-DAD interner Standard / ASU L00.00-134
Cumarin	Zimtsterne	45,60 mg/kg	2,12%	9,06%	8,94%	HPLC-DAD interner Standard / ASU L00.00-134
Cumarin	Zimtpulver	6,09 mg/kg	3,39%	15,0%	14,8%	HPLC-MS/MS / ASU L00.00-134

<sup>1</sup> in der Auswertung (s. Abschnitt 4) verwendete Werte

### 3.6.3 Werte aus Erkenntnissen

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

In der vorliegenden LVU wurden die Zielstandardabweichungen gemäß 3.6.1 als geeignet angesehen.

Tabelle 4 zeigt ausgewählte Kenndaten der Teilnehmer-Ergebnisse der vorliegenden LVU im Vergleich zu LVU Ergebnissen der Vorjahre.

### 3.7 z-Score

Der z-Score wird herangezogen zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore. Er besagt um welches Vielfache der Zielstandardabweichung ( $\sigma_{pt}$ ) 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 ( $\sigma_{pt}$ ) 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  $\geq 10$  Ergebnisse vorliegen [3].

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

Parameter	Matrix (Pulver)	rob. Mittelwert	rob. SD (S*)	rel. SD (VK <sub>S*</sub> ) [%]	Quotient S*/σ <sub>pt</sub>	DLA-Bericht
Cumarin	Backware	166 mg/kg	12,3 mg/kg	7,41%	0,95	DLA 17/2013
Cumarin	Backware	88,6 mg/kg	6,43 mg/kg	7,26%	0,89	DLA 22/2015
Cumarin	Zimtpulver	29,4 mg/kg	6,32 mg/kg	21,5%	1,45	DLA 28/2016
Cumarin	Backware	74,1 mg/kg	7,30 mg/kg	10,3%	1,18	DLA 29/2017

### 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. 3.11). Der z'-Score drückt das Verhältnis der Abweichung des Ergebnisses (x<sub>i</sub>) des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert zur Wurzel aus der Quadratsumme von Zielstandardabweichung (σ<sub>pt</sub>) und Standardunsicherheit (U<sub>(x<sub>pt</sub>)</sub>) 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<sub>pt</sub>' 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 $S^*/\sigma_{pt}$

In Anlehnung an den HorRat-Wert kann die Bewertung einer Laborvergleichsuntersuchung als aussagekräftig gelten, wenn der Quotient von robuster Standardabweichung  $S^*$  und Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  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:

<b>Kenndaten</b>
Anzahl der Messergebnisse
Anzahl der Ausreißer
Mittelwert
Median
Robuster Mittelwert ( $X_{pt}$ )
Robuste Standardabweichung ( $S^*$ )
Anzahl mit $m$ Wiederholmessungen
Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )
Variationskoeffizient ( $VK_x$ ) in %
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )
Variationskoeffizient ( $VK_R$ ) in %
<b>Zielkenndaten:</b>
Zielstandardabweichung $\sigma_{pt}$ oder $\sigma_{pt}'$
Zielstandardabweichung zur Information
untere Grenze des Zielbereichs ( $X_{pt} - 2\sigma_{pt}$ ) *
obere Grenze des Zielbereichs ( $X_{pt} + 2\sigma_{pt}$ ) *
Quotient $S^*/\sigma_{pt}$ oder $S^*/\sigma_{pt}'$
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 $\sigma_{pt}$	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation			Remark

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

**4.1 Cumarin in mg/kg****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

<b>Kenndaten</b>	
Anzahl der Messergebnisse	22
Anzahl der Ausreißer	2
Mittelwert	75,3
Median	74,3
<b>Robuster Mittelwert (<math>x_{pt}</math>)</b>	<b>74,1</b>
<b>Robuste Standardabweichung (<math>S^*</math>)</b>	<b>7,30</b>
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	20
Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )	0,712
Variationskoeffizient ( $VK_r$ )	0,95%
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )	7,66
Variationskoeffizient ( $VK_R$ )	10,3%
<i>Zielkenndaten:</i>	
<b>Zielstandardabweichung <math>\sigma_{pt}</math></b>	<b>6,20</b>
Zielstandardabweichung (zur Information)	5,97
<b>Untere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>61,7</b>
<b>Obere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>86,5</b>
Quotient $S^*/\sigma_{pt}$	1,2
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	1,94
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$	0,31
Ergebnisse im Zielbereich	17
Prozent im Zielbereich	77%

**Anmerkungen zu den Kenndaten:**

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet (s. 3.6.1). Zusätzlich wurde zur Information die Zielstandardabweichung nach ASU §64 L 00.00-134 angegeben (s. 3.6.2).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient  $S^*/\sigma_{pt}$  lag unter 2,0. 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 0,31 nur geringfügig über 0,3 und ist aufgrund der anderen Kenndaten und der Verwendung unterschiedlicher Bestimmungsmethoden akzeptabel.

77% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

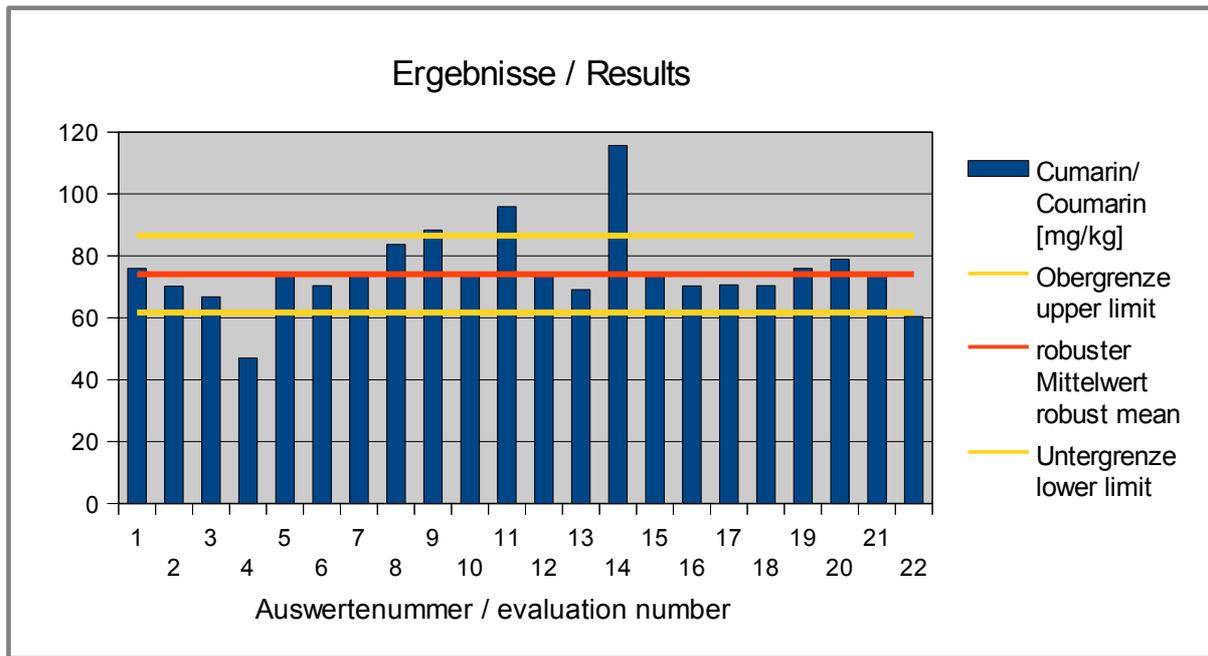


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse Cumarin / Results Coumarin

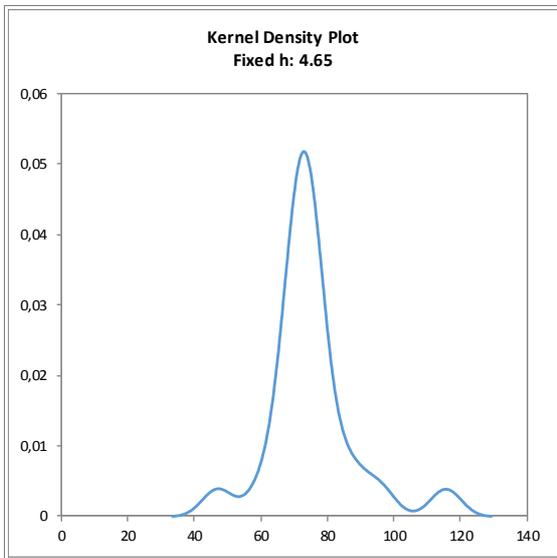


Abb. / Fig. 2:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  von  $X_{pt}$ )

Kernel density plot of results (with  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  of  $X_{pt}$ )

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine annähernd symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit zwei kleinen Nebenpeaks, die auf die zwei Ausreißerergebnisse zurückgehen. Zudem ist eine leichte Schulter zu sehen, die auf zwei Teilnehmerergebnisse oberhalb des Zielbereiches zurückzuführen ist.

## Ergebnisse der Teilnehmer:

## Results of Participants:

Auswertenummer	Cumarin/ Coumarin [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	( $\sigma_{pt}$ )	(Info)	Remark
1	76,0	1,91	0,31	0,32	
2	70,2	-3,89	-0,63	-0,65	
3	66,8 *	-7,29	-1,2	-1,2	
4	47,0	-27,1	-4,4	-4,5	Ausreisser / Outlier
5	74,5	0,407	0,07	0,07	
6	70,4	-3,72	-0,60	-0,62	
7	74,3	0,227	0,04	0,04	
8	83,7	9,61	1,5	1,6	
9	88,3	14,2	2,3	2,4	
10	74,2	0,107	0,02	0,02	
11	95,9	21,8	3,5	3,7	
12	74,6	0,507	0,08	0,09	
13	69,1	-5,01	-0,81	-0,84	
14	116	41,6	6,7	7,0	Ausreisser / Outlier
15	74,3	0,207	0,03	0,03	
16	70,3	-3,79	-0,61	-0,64	
17	70,6	-3,49	-0,56	-0,59	
18	70,4	-3,73	-0,60	-0,63	
19	76,0	1,86	0,30	0,31	
20	78,9	4,76	0,77	0,80	
21	74,5	0,407	0,07	0,07	
22	60,4	-13,7	-2,2	-2,3	

\* Mittelwert von DLA berechnet

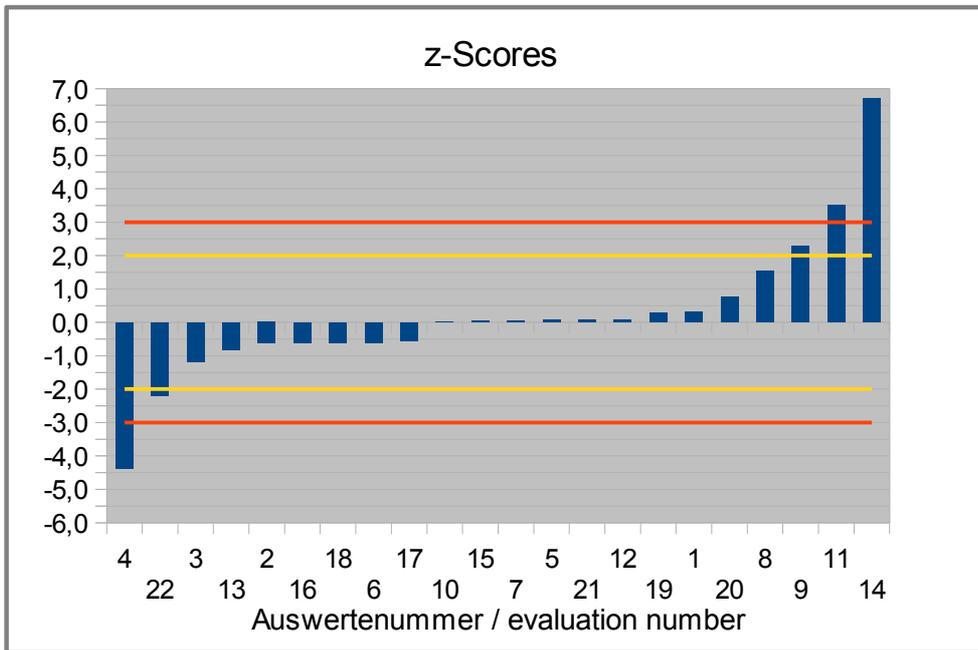


Abb. / Fig. 3: z-Scores Cumarin / Coumarin

**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**

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe A DLA Nr.	Probe B DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis Probe A	Ergebnis Probe B	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
Cumarin/ Coumarin	1	mg/kg	60	84	20.12.17	76	76	75	0,3	nein	101
	2	mg/kg	51	93	18.12.18	70,2	70,4	70	1	ja	91,5
	3	mg/kg	63	81	28/11		66,8	69,0	2,0	ja	90,5
	4	mg/kg	12	132	27.11.17	47	44	49	0,1	nein	
	5	mg/kg	22	122	16.11.17	74,5	74,6	74,3	2	nein	96
	6	mg/kg	21	123	14.12.17	70,37	70,39	70,35	2	nein	
	7	mg/kg	45	99	20.12.17	74,32	73,8	74,84	6,75	nein	
	8	mg/kg	37	107	06.12.	83,7	83,96	83,43	0,9	nein	106
	9	mg/kg	18	126	07.12.	88,3	88,4	88,1	5 mg/kg	nein	
	10	mg/kg	55	89	20.11.17	74,2	74,5	73,8	0,5	nein	
	11	mg/kg	54	90	21.11.17	95,9	97,5	94,3	2,5	nein	104
	12	mg/kg	39	110	04.12.17	74,6	74,6	74,6	2	nein	100
	13	mg/kg	43	101	28.11. / 06.12.	69,08	68,92	69,24	0,6	nein	103
	14	mg/kg	10	134	07.12.17	115,7	109,61	121,57	1,32	nein	80
	15	mg/kg	11	133	01.12.17	74,3	74,4	74,1	1,04	nein	
	16	mg/kg	14	130	27.11.	70,3	69,9	70,7	5	nein	nicht bestimmt
	17	mg/kg	106	38	01.12.17	70,6	70,8	70,3	2	nein	
	18	mg/kg	64	80	22.11.17	70,36	70,17	70,55	2	nein	103,2
	19	mg/kg	No. 41	No. 103	20.11.17	75,95	76,2	75,71	1	nein	104
	20	mg/kg	53	91	18.12.17	78,85	79,2	78,5	0,2	nein	-
	21	mg/kg	30	114	09.01.18	74,5	74,6	74,4	5	nein	98,8
	22	mg/kg	66	78	09.01.18	60,43	60,36	60,5	2	nein	99

5.1.2 Analytische Methoden

Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung w urde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
1	Hausmethode	Cumarin wird nach einer Homogenisierung der Probe und Aufschlammern im Lösungsmittelgemisch durch Rühren bei Raumtemperatur extrahiert.	Die Bestimmung von Cumarin in den Probenextrakten erfolgt nach Flüssigkeitschromatographischer Trennung (HPLC) mittels Massenspektrometrie (MS/MS).	Die Quantifizierung wird nach der Internen-Standard-Methode durchgeführt.	ja	ja	Ergebnisse sind nicht wiederfindungskorrigiert.
2	Extraktion mit 90% Methanol & HPLC-UV	Homogenisieren mit einem Waring Blender	N/A	Phytolab Ref Std	ja	ja	N/A
3	HPLC-UV			Sigma C4261-50g	ja	nein	Mittelwert von DLA berechnet
4	LC-MS/MS, Hausmethode					ja	
5	HPLC-DAD (§64 L 00.00-134)	Extraktion			ja	ja	
6	ASU L 00.00-134 mod.	Extraktion Methanol/Wasser	HPLC/DAD	externe Kalibrierung	nein	ja / nein	
7	PRM 0 51.2 0003 03 2015-06; Bestimmung von Cumarin und Zimtbestandteilen mittels RSLC und UV/VIS-Detektion in Backwaren, Lebensmittelvorprodukten und Aromen	Extraktion aus der Probenmatrix mit Ethanol, Carrez-Klärung	UHPLC-DAD bei 279 nm, Berechnung über Kalibriergerade mit internem Standard	interner Standard: 6-Methylcumarin, z.B. Acros 12657-0050		ja	
8	ASU § 64 LFGB L 00.00-134, modifiziert	20 g Einwaage/100 ml, 1:2 verdünnt	HPLC-DAD	Zimt	ja	ja	
9	Hausmethode	Extraktion MeOH/Wasser	HPLC-DAD	ja	nein	ja	
10	Hausmethode HPLC				nein	ja	
11	Hausmethode, LC-MS/MS	Extraktion, Carrez-Klärung	HPLC-MS/MS	Auswertung über internen Standard	ja (Stärkehaltig)	ja	
12	ASU L 00.00-134; Untersuchung von Lebensmitteln - Bestimmung von Cumarin in zimthaltigen Lebensmitteln mittels HPLC/DAD bzw. HPLC-MS/MS	Extraktion mit Methanol/Wasser 80/20 v/v für 30 min mit Magnetrührer	HPLC-DAD	int. Std. 6-Methylcumarin	ja	ja	
13	§64 LFGB, L 00.00-134 mod, LCMSMS	Extraktion mit Methanol/Wasser	LCMSMS	Matrixkalibrierung	ja	ja	
14	ASU L00.00-134 (2010-09)			ja	ja	ja	
15	ASU § 64 LFGB L 00.00-134	Extraktion mit MeOH+Wasser	HPLC-DAD	Interner Standard, 4-Hydroxy-2-Methylacetophenon		ja	
16	A5.52.0016 -HPLC/DAD-Aromastoffe	Extraktion mit Ethanol, Carrez-Lärung	HPLC-DAD	Externe Kalibrierung mit 6 Punkten	entfällt	ja	
17	Hausmethode HPLC					ja	
18		Methode Z1217: 10.0 g Einwaage; Cumarin wird mit 80%igem Methanol aus der Probe extrahiert und nach Verdünnung mit Wasser mit Hilfe von RP-8 UHPLC-UV bestimmt.	Wellenlänge 280 nm	Standards in Lösungsmittel, Kalibrationsbereich von 2 - 140 mg/kg	ja	ja	
19	Hausmethode	Extraktion mit Methanol-water 4-1	HPLC-DAD	Interner Standard (Methylcumarin); sigma-aldrich	ja	ja	-
20	HPLC-MS	Extraktion mit 80% Methanol	keine	Interne Standard Kalibration mit Cumarin D4	nein	nein	keine
21	Hausmethode			Sigma	ja	ja	
22	Hausmethode	Extraktion mit Methanol	HPLC-UV	externer Standard	ja	ja	

## 5.2 Homogenität

### 5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben

Homogenitätsprüfung anhand der Bestimmung von Cumarin mittels HPLC-UV:

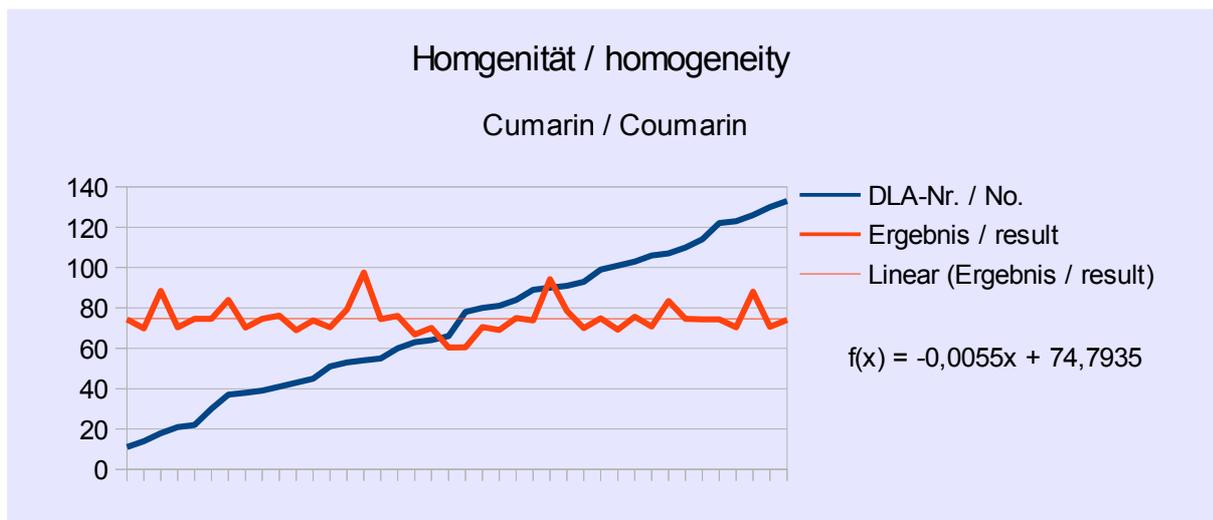
Wiederholmessungen	mg/kg
Proben Nr. 34	64,8
Proben Nr. 44	60,4
Proben Nr. 59	63,5
Proben Nr. 85	58,6
Proben Nr. 100	63,8
Proben Nr. 110	62,8

Allgemeiner Mittelwert	62,3	
Wiederholstandardabweichung	2,34	3,8%

**5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse**

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

<b>Cumarin</b>				
Zielstandardabweichung $\sigma_{pt}$	6,20			mg/kg
Probennummern	11 - 133			
Anzahl der Proben	40			
Steigung	-0,0055			
Trendlinienbereich	74,8	-	74,6	mg/kg
Abweichung Trendlinie	74,7	±	0,11	mg/kg
<b>Prozent von <math>\sigma_{pt}</math></b>	1,8	%		



**Abb./Fig. 4:**  
Trendfunktion Probennummern vs. Ergebnisse  
trend line function sample number vs. results

**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	<b>DLA 29-2017</b>
EP-Name	<b>Cumarin in Kleingebäck (Kekse)</b>
Probenmatrix*	Gewürzkekse (Spekulatius), gemahlen / Zutaten: Weizenmehl, Zucker, Palmfett, Karamellzuckersirup, Gewürze, Backtriebmittel: Natriumhydrogencarbonat, Salz und Cumarin
Probenzahl und Probenmenge	2 identische Proben A + B: je 50 g
Lagerungsinformation	Proben A + B: gekühlt 2 - 10 °C (dunkel und trocken)
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)
Parameter	quantitativ: Cumarin
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 der Mittelwert als Endergebnis, berechnet aus der Doppelbestimmung (Probe A und B), in die Ergebnisabgabe-Datei eingetragen. Die Wiederfindung, wenn durchgeführt, ist in die Rechnung mit einzubeziehen.
Einheiten	mg/kg
Anzahl von signifikanten Stellen	Mindestens 2
Weitere Angaben:	Zur Information ist anzugeben: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Datum der Analyse</li> <li>- DLA-Nr. der Probe A und B</li> <li>- Bestimmungsgrenze</li> <li>- Angabe inkl. Wiederfindung</li> <li>- Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt.</li> <li>- Methode ist akkreditiert</li> </ul>
Ergebnisabgabe	Die Ergebnisabgabe-Datei wird per eMail übermittelt an: <b>pt@dla-lvu.de</b>
Abgabetermin	<b>Spätestens 12. Januar 2018</b>
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. Matthias Besler

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



## 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. Homogeneity and stability of reference materials; Linsinger et al.; Accred Qual Assur, 6, 20-25 (2001)
17. ASU § 64 LFGB L 00.00-134 (2010-09) Bestimmung von Cumarin in zimthaltigen Lebensmitteln mittels HPLC/DAD bzw. HPLC-MS/MS [Determination of coumarin in cinnamon containing foods by HPLC/DAD and HPLC-MS/MS]
18. BfR - Neue Erkenntnisse zu Cumarin in Zimt, Stellungnahme Nr. 036/2012 des Bundesinstituts für Risikobewertung vom 27. September 2012 [BfR - Opinion: New knowledge on coumarin in cinnamon]
19. Verordnung / Regulation 1334/2008/EU (2017-07); Verordnung über Aromen und bestimmte Lebensmittelzutaten mit Aromaeigenschaften zur Verwendung in und auf Lebensmitteln / Regulation on flavourings and certain food ingredients with flavouring properties for use in and on foods

**DLA 29/2017 - Cumarin in Kleingebäck (Kekse)**

22 von 23 Teilnehmern haben fristgerecht Ergebnisse eingereicht. Ein Teilnehmer hat keine Ergebnisse abgegeben. Die Auswertung von Cumarin in Kleingebäck erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz. Es lagen 77% der Ergebnisse der Teilnehmer im Zielbereich. Weitere Details sind dem Auswertebereicht zu entnehmen.

6 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Tschechien, Zypern, Schweiz, Irland, Luxemburg, Frankreich).