



Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA ptAU06/2020

16-O-Methylcafestol

in drei Röstkaffeemischungen

DLA - Proficiency Tests GmbH

Kalte Weide 21

24641 Sievershütten/Germany

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

Koordinator der LVU:

Dr. Matthias Besler-Scharf

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

<i>EP-Anbieter</i> <i>PT-Provider</i>	<p>DLA - Proficiency Tests GmbH Kalte Weide 21, 24641 Sievershütten, Germany</p> <p>Geschäftsführer/CEO: Dr. Matthias Besler-Scharf Stellv. Leitung/Deputy Lead: Alexandra Scharf MSc.</p> <p>Tel. ++49-(0)4532-9183358 Mob. ++49(0)171-1954375 Fax. ++49(0)4102-9944976 eMail. proficiency-testing@dla-lvu.de</p>
<i>EP-Nummer</i> <i>PT-Number</i>	DLA ptAU06/2020
<i>EP-Koordinator</i> <i>PT-Coordinator</i>	Dr. Matthias Besler-Scharf
<i>Status des EP-Bericht</i> <i>Status of PT-Report</i>	<p>Abschlussbericht / Final report (4. März 2021)</p> <p>Gültig ist die jeweils letzte Version/Korrektur des Berichts. Sie ersetzt alle vorangegangenen Versionen. Only the latest version/correction of the report is valid. It replaces all preceding versions.</p>
<i>EP-Bericht Freigabe</i> <i>PT-Report Authorization</i>	<p>Dr. Matthias Besler-Scharf (Technischer Leiter / Technical Manager) - <i>gezeichnet / signed M. Besler-Scharf</i> Alexandra Scharf MSc. (QM-Beauftragte / Quality Manager) - <i>gezeichnet / signed A. Scharf</i> Datum / Date: 4. März 2021</p>
<i>Unteraufträge</i> <i>Subcontractors</i>	<p>Im Rahmen dieser Eignungsprüfung wurden nachstehende Leistungen im Unterauftrag vergeben: Keine As part of the present proficiency test the following services were subcontracted: none</p>
<i>Vertraulichkeit</i> <i>Confidentiality</i>	<p>Die Teilnehmerergebnisse sind im EP-Bericht in anonymisierter Form mit Auswertenummern benannt. Daten einzelner Teilnehmer werden ausschließlich nach vorheriger Zustimmung des Teilnehmers an Dritte weitergegeben. Participant result are named anonymously with evaluation numbers in the PT report. Data of individual participants will be passed on to third parties only with prior consent of the participant.</p>

Inhalt

1. Einleitung.....	4
2. Durchführung.....	4
2.1 Untersuchungsmaterial.....	4
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.....	9
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	10
3.6.3 Werte aus Erkenntnissen	11
3.7 z-Score.....	11
3.7.1 Warn- und Eingriffssignale.....	11
3.8 z'-Score.....	13
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	13
3.10 Quotient S*/opt.....	14
3.11 Standardunsicherheit und Rückführbarkeit.....	14
4. Ergebnisse.....	15
4.1 16-O-Methylcafestol in Probe A in mg/kg.....	16
4.2 16-O-Methylcafestol in Probe B in mg/kg.....	18
4.3 16-O-Methylcafestol in Probe C in mg/kg.....	21
4.4 Cafestol in Probe A in mg/kg.....	24
4.5 Cafestol in Probe B in mg/kg.....	26
4.6 Cafestol in Probe C in mg/kg.....	28
4.7 1,2-Dihydrocafestol in Probe A in mg/kg.....	30
4.8 1,2-Dihydrocafestol in Probe B in mg/kg.....	32
4.9 1,2-Dihydrocafestol in Probe C in mg/kg.....	34
4.10 z-Scores der Teilnehmer: Übersichtstabelle.....	36
5. Dokumentation.....	37
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	37
5.1.1 Primärdaten.....	37
5.1.2 Analytische Methoden.....	40
5.2 Homogenität.....	43
5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung.....	43
5.3 Probenanschreiben: Informationen zur Eignungsprüfung (EP).....	44
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	45
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	46

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 dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um drei gemahlene Röstkaffee-Mischungen (Proben A, B und C) mit unterschiedlichen Anteilen an Arabica- und Robusta-Kaffee:

Probe A (100 % Arabica):

Zutat	Anteil
Röstkaffeemischung 100% Arabica	100 %

Probe B (15 % Robusta):

Zutaten	Anteil
Probe A (100 % Arabica)	85,0 %
Röstkaffeemischung 100 % Robusta	15,0 %

Probe C (3 % Robusta):

Zutaten	Anteil
Probe A (100% Arabica)	97,0 %
Röstkaffeemischung 100% Robusta	3,00 %

Die Rohstoffe wurden gesiebt (*mesh size* 2,5 mm), zusammen gegeben und homogenisiert.

Anschließend wurden die Proben zu Portionen von ca. 20 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 8-fach Bestimmung mittels **Microtracer-Analyse** untersucht. Es handelt sich um eine normierte Methode, die Bestandteil des internationalen GMP-Zertifizierungssystems für Futtermittel ist [14]. Vor der Mischung werden mit Farbstoff beschichtete Eisenpartikel in μm -Größe zur Probe gegeben und die Partikelzahl wird nach der Homogenisierung in entnommenen Aliquoten bestimmt. Die Bewertung der Mischungshomogenität erfolgt auf Grundlage der Poissonverteilung anhand des chi-Quadrat-Tests. Eine Wahrscheinlichkeit von $\geq 5\%$ ist gleichzusetzen mit einer guten homogenen Mischung und von $\geq 25\%$ mit einer exzellenten Mischung [14, 15]. Die Microtracer-Analysen der vorliegenden LVU-Proben B und C haben Wahrscheinlichkeiten von 85% bzw. 59% ergeben. Die Partikel-Ergebnisse wurden zusätzlich in Konzentrationen umgerechnet, statistisch als Normalverteilung ausgewertet und mit der Standardabweichung nach Horwitz verglichen. Für die Beurteilung sind HorRat-Werte zwischen 0,3 und 1,3 unter Wiederholbedingungen (Messungen innerhalb des Labors) zu akzeptieren [16, 17]. Es wurden in den LVU-Proben B und C HorRat-Werte von 0,75 bzw. 0,91 für die vorliegende LVU-Probe erhalten. Die Ergebnisse der Microtracer-Analyse sind in der Dokumentation angegeben.

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 Bedingung 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-Materialien zeigen bei vergleichbarer Matrix und Wasseraktivität (a_w -Wert $< 0,5$) eine gute Haltbarkeit der EP-Proben und Lagerstabilität gegenüber mikrobiellem Verderb und bezüglich des Gehalts an den EP-Parametern.

Der a_w -Wert der EP-Proben lag bei ca. $0,3$ (23°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 37. Kalenderwoche 2020 je eine Portion der Untersuchungsmaterialien Proben A, B sowie C verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 6. November 2020.

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

Bei den Mustern handelt es sich um drei unterschiedliche Proben mit den Parametern 16-O-Methylcafestol (Methyl-cafestol), 1,2-Dihydrocafestol (Kahweol) und Cafestol in der Matrix Röstkaffee-Mischungen mit unterschiedlichen Verhältnissen der Anteile von Arabica- und Robusta-Kaffee. Die Analysenmethode ist freigestellt.

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).

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 12 Teilnehmern haben 9 Teilnehmer ihre Ergebnisse fristgerecht abgegeben. Drei Teilnehmer haben keine Ergebnisse eingereicht.

3. Auswertung

3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert)

Für die Auswertung wurde als zugewiesener Wert (X_{pt}) der robuste Mittelwert der eingesandten Ergebnisse verwendet („Konsenswert der Teilnehmer“). Die Berechnung erfolgt nach Algorithmus A gemäß Anhang C der ISO 13528 [3]. Liegen < 12 quantitative Ergebnisse und eine große Differenz zwischen robustem Mittelwert und Median vor, ist ggf. der **Median** als zugewiesener Wert zu verwenden (Kriterium: Δ Median - rob. Mittelwert $> 0,3 \sigma_{pt}$) [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 Ergebnissen zulässig.

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 Ergeb-

nisteil 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, zu geringe Anzahl signifikanter Stellen (gültige Ziffern) 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 (Algorithmus A) geprüft: Ergebnisse, die um mehr als das Dreifache der robusten Standardabweichung vom robusten Mittelwert abweichen, können danach als Ausreißer eingestuft werden [3]. Aufgrund der Anwendung der robusten Statistik werden Ausreißer i.d.R. nicht von der Auswertung ausgeschlossen, sofern keine anderen Gründe vorliegen (s.o.) [3]. Ermittelte Ausreißer werden im Ergebnisteil nur genannt, wenn sie von der statistischen Auswertung ausgeschlossen wurden.

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 16-O-Methylcaestol die Zielstandardabweichung der Auswertung eines Versuchs zur Präzision (s. 3.6.2) verwendet (ASU §64 Methoden: 46.02-4). Zusätzlich wurde die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.6.8).

Die Zielstandardabweichung berechnet nach dem allgemeinen Modell nach Horwitz wurde zur Information angegeben.

Aufgrund der Anzahl von < 3 wurden die Ergebnisse für Cafestol und Dihydrocafestol nicht statistisch ausgewertet.

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 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 σ_R und der Wiederholstandardabweichung σ_r eines Versuchs zur Präzision einer Methode (Ringversuch oder LVU) kann unter Berücksichtigung der Anzahl der Wiederholmessungen m der Teilnehmer in der vorliegenden Vergleichsuntersuchung die Zielstandardabweichung σ_{pt} abgeleitet werden [3]:

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

Die in Tabelle 1 angegebenen relativen Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relativen Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) wurden in Ringversuchen mittels der angegebenen Methoden ermittelt.

Die dort gekennzeichneten resultierenden Zielstandardabweichungen σ_{pt} wurden zur Bewertung der Ergebnisse herangezogen bzw. zur Information zusätzlich bei den Kennzahlen angegebenen.

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

Parameter	Matrix	Mittelwerte (mg/kg)	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
16-O-Methylcafestol	Röstkaffee-Mischung 20% Robusta	257,6	4,5%	11,6%	13,6% ¹	HPLC [18] ASU 46.07-4
16-O-Methylcafestol	Röstkaffee-Mischung 10% Robusta	130,1	4,5%	9,8%	4,6%	HPLC [18] ASU 46.07-4

¹ 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 3.6.2 als geeignet angesehen.

Tabelle 2 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 (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]. Gleichermaßen ist ein z-Wert $> 2,0$ oder $< -2,0$ als „Warnsignal“ zu beurteilen. Ein einzelnes „Eingriffssignal“ oder aber „Warnsignale“ bei zwei aufeinander folgenden LVU-Runden sind als Beleg dafür zu werten, dass eine Anomalie aufgetreten ist, die untersucht werden muss. Eine Fehler- bzw. Ursachenanalyse kann durch Prüfung des Analysenablaufs inkl. Verständnis und Umsetzung der Messung durch das Personal, Einzelheiten des Messablaufs, Kalibrierung von Geräten und Zusammensetzung von Reagenzien, Übertragungs- bzw. Berechnungsfehler, Richtigkeit und Präzision sowie Einsatz von Referenzmaterial durchgeführt werden. Falls notwendig, muss auf die Probleme durch angemessene Korrekturmaßnahmen reagiert werden [3].

DLA stellt in den z-Score-Abbildungen die Grenzen für die Warn- und Eingriffssignale als gelbe bzw. rote Linien dar. Die jeweiligen Werte haben gemäß ISO 13528 nur Gültigkeit sofern ≥ 10 Ergebnisse vorliegen [3].

Tabelle 2: Kenndaten der aktuellen LVU (dunkelgrau unterlegt) im Vergleich zu den vorangegangenen LVUs ab 2017 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Parameter	Matrix (Pulver)	rob. Mittelwert [mg/kg]	rob. SD (S*) [mg/kg]	rel. SD (VK _{S*}) [%]	Quotient S*/σ _{pt}	DLA-Bericht
16-O-Methylcafestol	Röstkaffeemischung A (5% Robusta)	81,3	12,3	15,1	1,4	DLA 39/2017
16-O-Methylcafestol	Röstkaffeemischung B (10% Robusta)	116	40,6	35,0	1,9 ¹	DLA 39/2017
16-O-Methylcafestol	Röstkaffeemischung C (20% Robusta)	331	41,7	12,6	1,1	DLA 39/2017
16-O-Methylcafestol	Röstkaffeemischung A (3,5% Robusta)	53,5	23,7	44,3	1,9 ¹	DLA 41/2018
16-O-Methylcafestol	Röstkaffeemischung B (20% Robusta)	851	246	28,9	1,9 ¹	DLA 41/2018
16-O-Methylcafestol	Röstkaffeemischung C (25% Robusta)	274	146	53,3	2,2 ¹	DLA 41/2018
16-O-Methylcafestol	Röstkaffeemischung B (15% Robusta)	186	39,7	21,3	1,5 ¹	DLA ptAU06/2020
16-O-Methylcafestol	Röstkaffeemischung C (3,0% Robusta)	51,5	16,6	32,2	1,7 ¹	DLA ptAU06/2020

¹ mit Zielstandardabweichung σ_{pt}

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_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 und Rückführbarkeit

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.

Die Rückführbarkeit des zugewiesenen Wertes wird anhand des Konsenswertes als robuster Mittelwert der Teilnehmerergebnisse gewährleistet.

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^*)
<i>Zielkenndaten:</i>
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 $U_{(X_{pt})}$
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	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation	σ_{pt}	(Info)	Remark

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

4.1 16-O-Methylcafestol in Probe A in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	2
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	16,5
Median	16,5
Robuster Mittelwert (X_{pt})	16,5
Robuste Standardabweichung (S^*)	10,4
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Zielstandardabweichung (zur Information)	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
Quotient S^*/σ_{pt}	
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	
Ergebnisse im Zielbereich	
Prozent im Zielbereich	

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Wegen der geringen Anzahl an Messergebnissen (<3) erfolgte keine statistische Auswertung für diesen Parameter in dieser Probe.

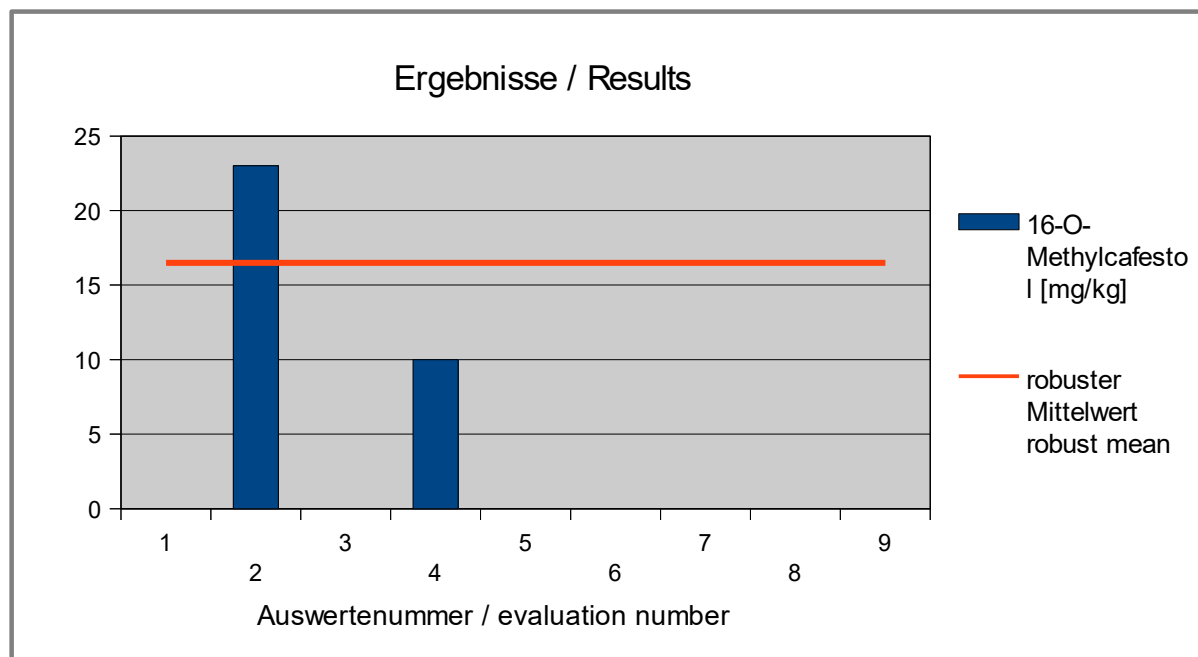


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse 16-O-Methylcafestol in Probe A / Results 16-O-Methylcafestol in sample A

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	16-O-Methylcafestol [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1					
2	23,0	6,5			
3					
4	10,0	-6,5			
5					
6					
7					
8					
9					

4.2 16-O-Methylcafestol in Probe B in mg/kg**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	9
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	186
Median	184
Robuster Mittelwert (X_{pt})	186
Robuste Standardabweichung (S^*)	39,7
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	26,5
Zielstandardabweichung (zur Information)	13,5
Untere Grenze des Zielbereichs	133
Obere Grenze des Zielbereichs	239
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,5
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$	16,5
Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$	0,62
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	89%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach 3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 46.02-4) berechnet. Zur Information wurde die Zielstandardabweichung nach Horwitz angegeben (s. 3.6.1).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine leicht erhöhte Variabilität. Daher wurde die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.6.8). Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag dann unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

89% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

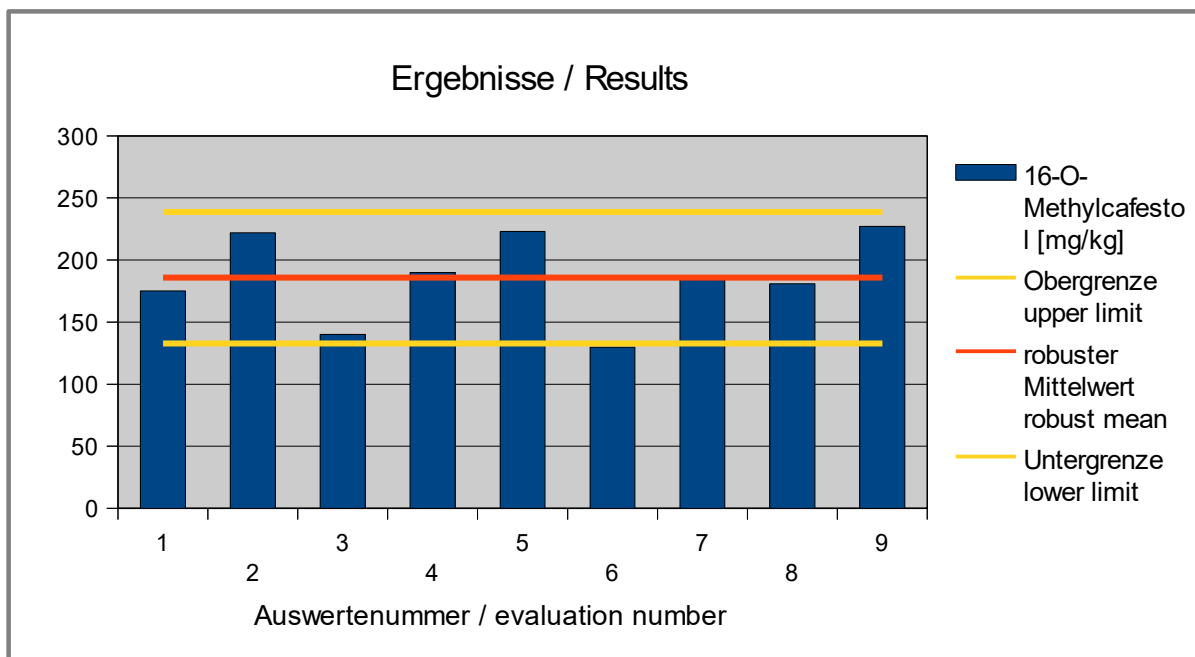


Abb. / Fig. 2: Ergebnisse 16-Methylcafestol in Probe B / Results 16-Methylcafestol in sample B.

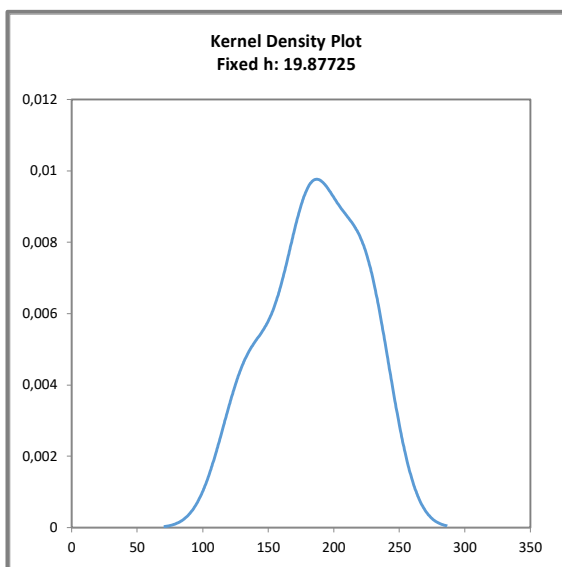


Abb. / Fig. 3:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = 26,503 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt}) / Kernel density plot of results (with $h = 26,503 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine nahezu symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit zwei kleineren Schultern bei ca. 140 und 220 mg/kg.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer Evaluation number	16-O-Methylcafestol [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	175	-11	-0,41	-0,79	
2	222	36	1,4	2,7	
3	140	-46	-1,7	-3,4	
4	190	4	0,16	0,31	
5	223	37	1,4	2,8	
6	130	-56	-2,1	-4,1	
7	184	-2	-0,07	-0,13	
8	181	-5	-0,18	-0,36	
9	227	41	1,6	3,0	

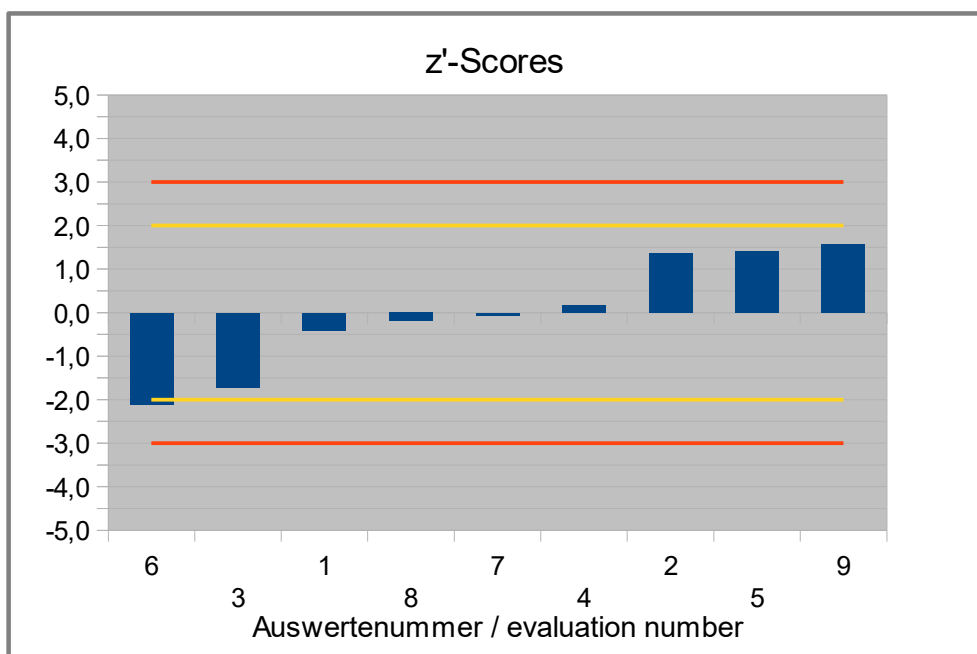


Abb. / Fig. 4: z'-Scores 16-O-Methylcafestol in Probe B / Results 16-O-Methylcafestol in sample B

4.3 16-O-Methylcafestol in Probe C in mg/kg**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	52,0
Median	51,0
Robuster Mittelwert (X_{pt})	51,5
Robuste Standardabweichung (S^*)	16,6
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	9,72
Zielstandardabweichung (zur Information)	4,55
Untere Grenze des Zielbereichs	32,1
Obere Grenze des Zielbereichs	71,0
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,7
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$	7,84
Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$	0,81
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	86%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach 3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 46.02-4) berechnet. Zur Information wurde die Zielstandardabweichung nach Horwitz angegeben (s. 3.6.1).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine leicht erhöhte Variabilität. Daher wurde die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.6.8). Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag dann unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

86 % der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

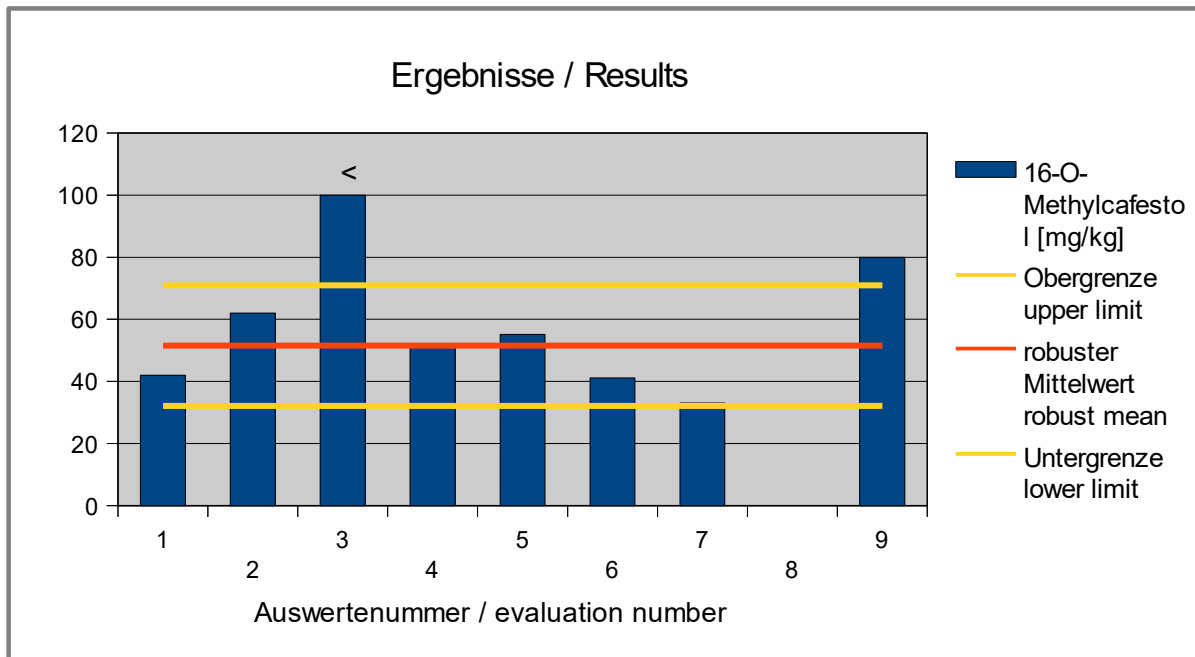


Abb. / Fig. 5: Ergebnisse 16-O-Methylcafestol in Probe C / Results 16-O-Methylcafestol in sample C

Anmerkung: Eine Kerndichte-Schätzung wurde aufgrund der Anzahl von <8 Ergebnissen nicht vorgenommen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer Evaluation number	16-O-Methylcafestol [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	42,0	-9,5	-1,0	-2,1	
2	62,0	10,5	1,1	2,3	
3	< 100				
4	51,0	-0,5	-0,05	-0,11	
5	55,1	3,6	0,37	0,79	
6	41,1	-10,4	-1,1	-2,3	
7	33,0	-18,5	-1,9	-4,1	
8					
9	80,0	28,5	2,9	6,3	

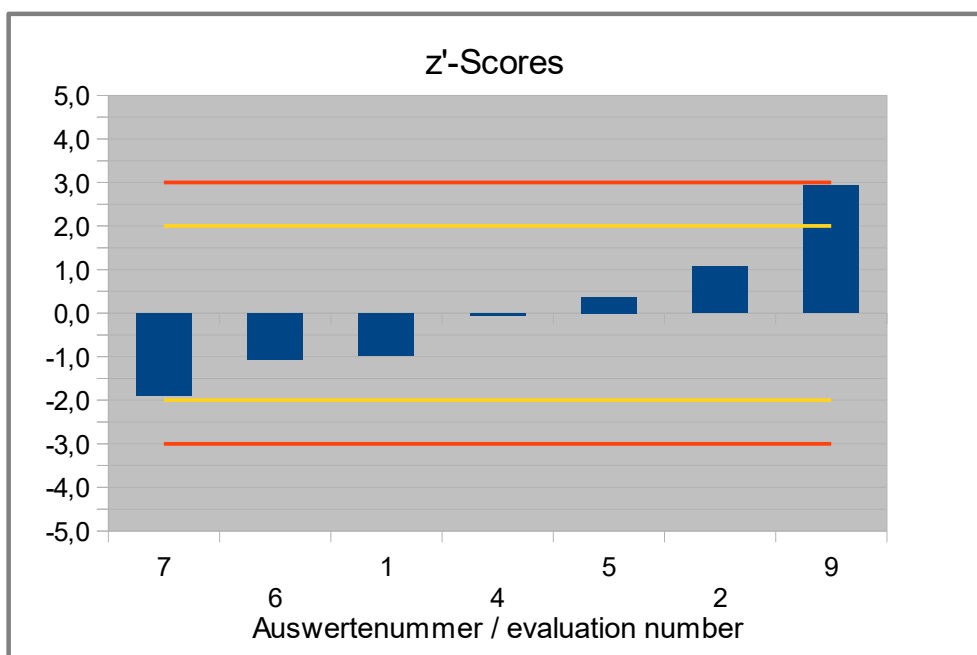


Abb. / Fig. 6: z'-Scores 16-O-Methylcafestol in Probe C / Results 16-O-Methylcafestol in sample C

4.4 Cafestol in Probe A in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	2
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	4740
Median	4740
Robuster Mittelwert (X_{pt})	4740
Robuste Standardabweichung (S^*)	1171
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Zielstandardabweichung (zur Information)	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
<i>Quotient S^*/σ_{pt}</i>	
<i>Standardunsicherheit $U(X_{pt})$</i>	
<i>Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$</i>	
<i>Ergebnisse im Zielbereich</i>	
<i>Prozent im Zielbereich</i>	

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Wegen der geringen Anzahl an Messergebnissen (<3) erfolgte keine statistische Auswertung für diesen Parameter in dieser Probe.

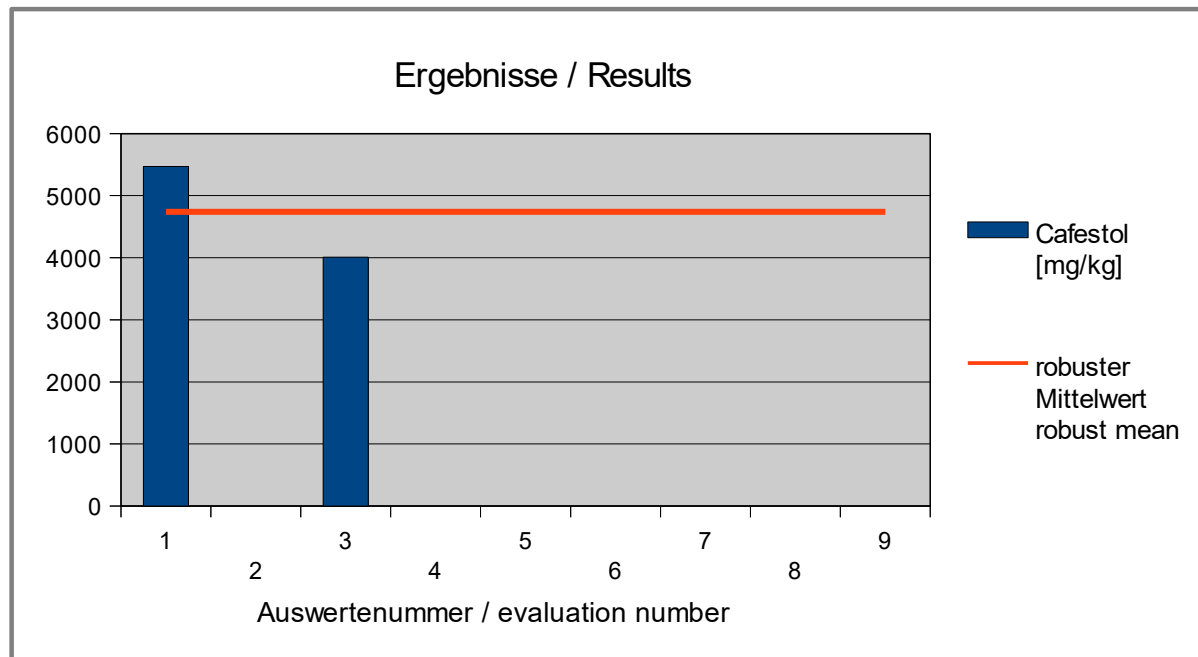


Abb. / Fig. 7: Ergebnisse Cafestol in Probe A / Results Cafestol in sample A

Ergebnisse der Teilnehmer:

Results of Participants:

Auswertenummer	Cafestol [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1	5470	730			
2					
3	4010	-730			
4					
5					
6					
7					
8					
9					

4.5 Cafestol in Probe B in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	2
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	4318
Median	4318
Robuster Mittelwert (X_{pt})	4318
Robuste Standardabweichung (S^*)	943
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Zielstandardabweichung (zur Information)	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
<i>Quotient S^*/σ_{pt}</i>	
<i>Standardunsicherheit $U(X_{pt})$</i>	
<i>Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$</i>	
<i>Ergebnisse im Zielbereich</i>	
<i>Prozent im Zielbereich</i>	

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Wegen der geringen Anzahl an Messergebnissen (<3) erfolgte keine statistische Auswertung für diesen Parameter in dieser Probe.

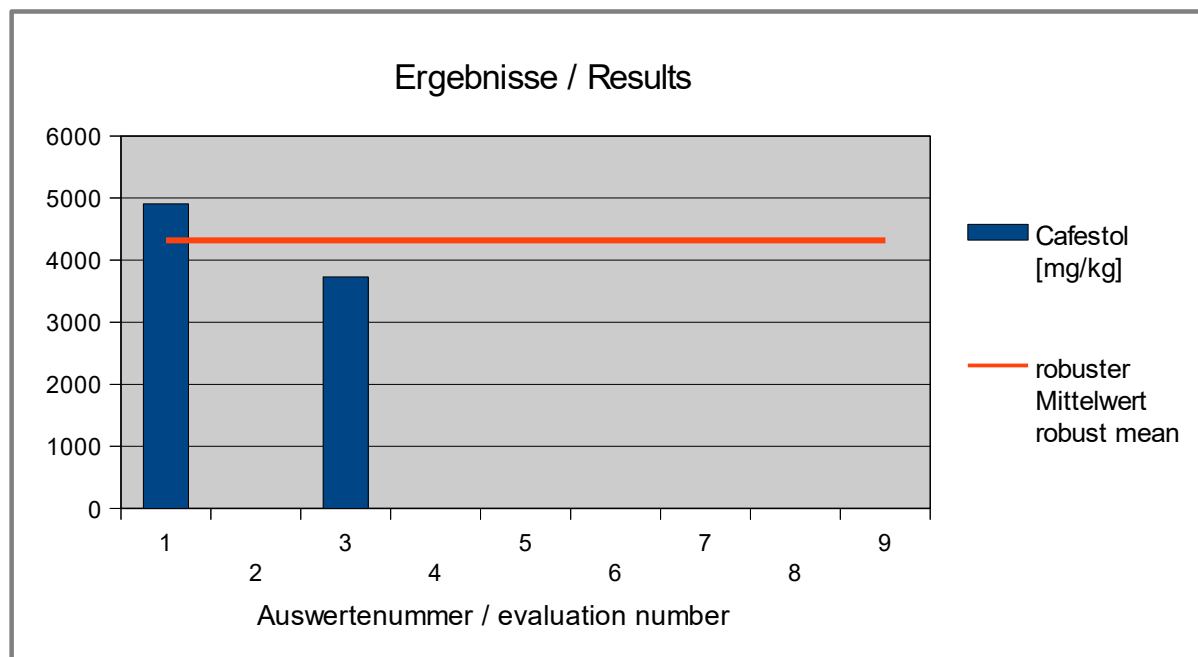


Abb. / Fig. 8: Ergebnisse Cafestol in Probe B / Results Cafestol in sample B

Ergebnisse der Teilnehmer:

Results of Participants:

Auswertenummer	Cafestol [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	4906	588			
2					
3	3730	-588			
4					
5					
6					
7					
8					
9					

4.6 Cafestol in Probe C in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	2
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	4618
Median	4618
Robuster Mittelwert (\bar{x}_{pt})	4618
Robuste Standardabweichung (S^*)	1006
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Zielstandardabweichung (zur Information)	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
<i>Quotient S^*/σ_{pt}</i>	
<i>Standardunsicherheit $U(x_{pt})$</i>	
<i>Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$</i>	
<i>Ergebnisse im Zielbereich</i>	
<i>Prozent im Zielbereich</i>	

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Wegen der geringen Anzahl an Messergebnissen (<3) erfolgte keine statistische Auswertung für diesen Parameter in dieser Probe.

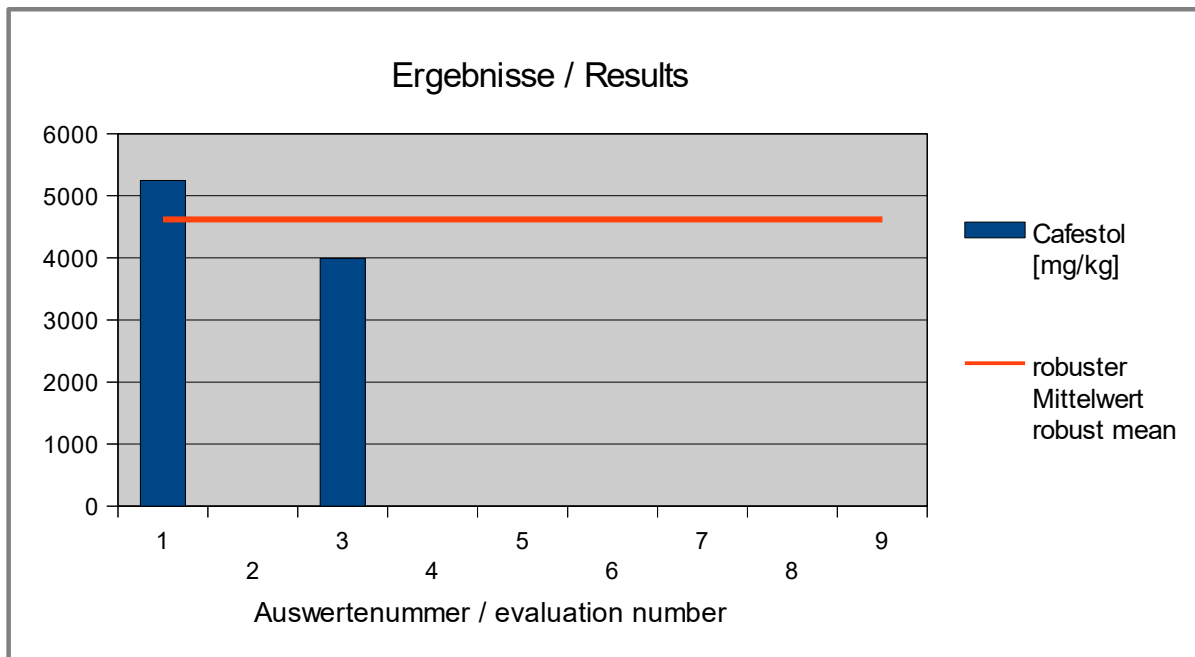


Abb. / Fig. 9: Ergebnisse Cafestol in Probe C / Results Cafestol in sample C

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Cafestol [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	5245	628			
2					
3	3990	-628			
4					
5					
6					
7					
8					
9					

4.7 1,2-Dihydrocafestol in Probe A in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	2
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	4251
Median	4251
Robuster Mittelwert (X_{pt})	4251
Robuste Standardabweichung (S^*)	2038
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Zielstandardabweichung (zur Information)	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
Quotient S^*/σ_{pt}	
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	
Ergebnisse im Zielbereich	
Prozent im Zielbereich	

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Wegen der geringen Anzahl an Messergebnissen (<3) erfolgte keine statistische Auswertung für diesen Parameter in dieser Probe.

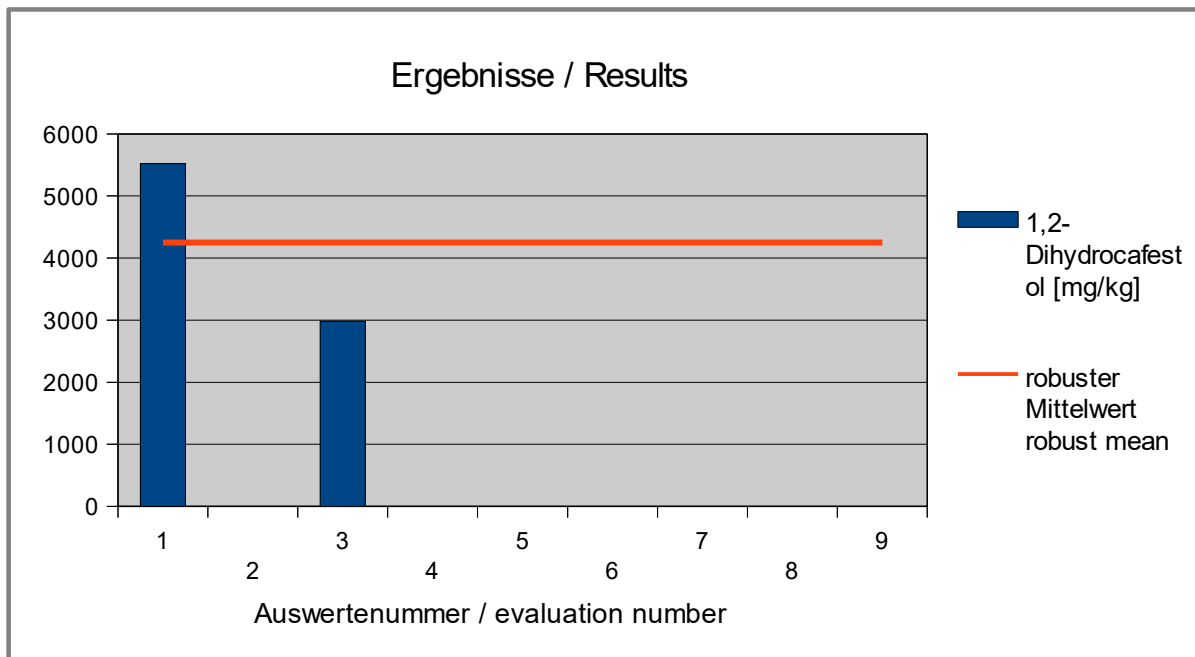


Abb. / Fig. 10: Ergebnisse 1,2-Dihydrocafestol in Probe A / Results 1,2-Dihydrocafestol in sample A

Ergebnisse der Teilnehmer:

Results of Participants:

Auswertenummer	1,2-Dihydrocafestol [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1	5521	1271			
2					
3	2980	-1271			
4					
5					
6					
7					
8					
9					

4.8 1,2-Dihydrocafestol in Probe B in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	2
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	3633
Median	3633
Robuster Mittelwert (X_{pt})	3633
Robuste Standardabweichung (S^*)	1736
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Zielstandardabweichung (zur Information)	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
<i>Quotient S^*/σ_{pt}</i>	
<i>Standardunsicherheit $U(X_{pt})$</i>	
<i>Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$</i>	
<i>Ergebnisse im Zielbereich</i>	
<i>Prozent im Zielbereich</i>	

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Wegen der geringen Anzahl an Messergebnissen (<3) erfolgte keine statistische Auswertung für diesen Parameter in dieser Probe.

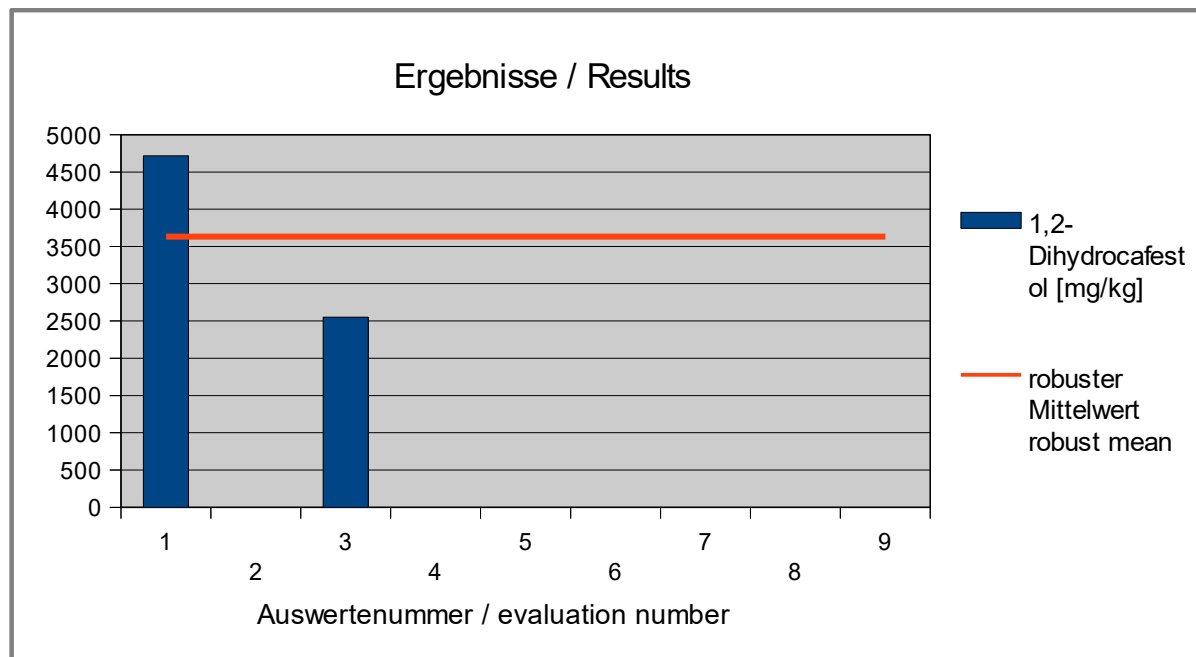


Abb. / Fig. 11: Ergebnisse 1,2-Dihydrocafestol in Probe B / Results 1,2-Dihydrocafestol in sample B

Ergebnisse der Teilnehmer:

Results of Participants:

Auswerte- nummer	1,2- Dihydrocafestol [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1	4715	1083			
2					
3	2550	-1083			
4					
5					
6					
7					
8					
9					

4.9 1,2-Dihydrocafestol in Probe C in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	2
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	4036
Median	4036
Robuster Mittelwert (X_{pt})	4036
Robuste Standardabweichung (S^*)	1854
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Zielstandardabweichung (zur Information)	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
<i>Quotient S^*/σ_{pt}</i>	
<i>Standardunsicherheit $U(X_{pt})$</i>	
<i>Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$</i>	
<i>Ergebnisse im Zielbereich</i>	
<i>Prozent im Zielbereich</i>	

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Wegen der geringen Anzahl an Messergebnissen (<3) erfolgte keine statistische Auswertung für diesen Parameter in dieser Probe.

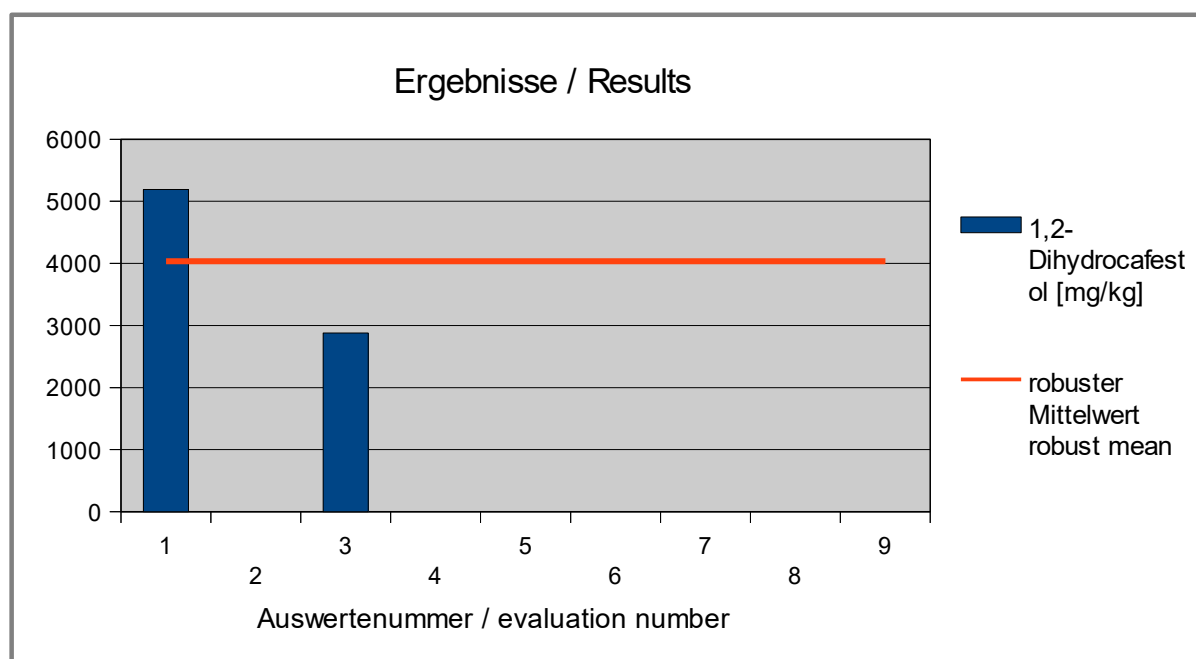


Abb. / Fig. 12: Ergebnisse 1,2-Dihydrocafestol in Probe C / Results 1,2-

Dihydrocafestol in sample C

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

Auswertenummer	1,2-Dihydrocafestol [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	5192	1156			
2					
3	2880	-1156			
4					
5					
6					
7					
8					
9					

4.10 z-Scores der Teilnehmer: Übersichtstabelle

Auswertenummer	16-O-Methylcafestol			Cafestol			1,2-Dihydrocafestol		
	Probe A	Probe B	Probe C	Probe A	Probe B	Probe C	Probe A	Probe B	Probe C
1		-0,41	-1,0						
2		1,4	1,1						
3		-1,7							
4		0,16	-0,05						
5		1,4	0,37						
6		-2,1	-1,1						
7		-0,07	-1,9						
8		-0,18							
9		1,6	2,9						

Bewertung des z-Scores / valuation of z-score (DIN ISO 13528:2009-01):

$-2 \leq z\text{-score} \leq 2$ erfolgreich / successful (in green)

$-2 > z\text{-score} > 2$ „Warnsignal“ / warning signal (in yellow)

$-3 > z\text{-score} > 3$ „Eingriffssignal“ / action signal (in red)

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	Datum der Analyse	Ergebnis Probe A	Ergebnis Probe B	Ergebnis Probe C	Bestimmungsgrenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfindungsrate
			Tag/Monat					ja / nein	in %
16-O-Methylcafestol	1	mg/kg	17.09.20	<20	175	42	20		100
16-O-Methylcafestol	2	mg/kg	09.10.20	23	222	62	0,15	nein	101 - 110
16-O-Methylcafestol	3	mg/kg	15.09.20	<100	140	<100	100	nein	
16-O-Methylcafestol	4	mg/kg	21. Okt	10	190	51	10	nein	
16-O-Methylcafestol	5	mg/kg	30.10.20	< 30	223	55,1	30	nein	95
16-O-Methylcafestol	6	mg/kg	13.10.20	0	129,8	41,1	5	nein	101
16-O-Methylcafestol	7	mg/kg	05.11.20	<LOQ	184	33	30	ja	
16-O-Methylcafestol	8	mg/kg	30.10.	n.n.	180,85	n.b.	60	ja	73,5
16-O-Methylcafestol	9	mg/kg	30.10.20	0	227	80	10	nein	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis Probe A	Ergebnis Probe B	Ergebnis Probe C	Bestimmungsgrenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfindungsrate
			Tag/Monat					ja / nein	in %
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	1	mg/kg	17.09.20	5521	4715	5192	300		100
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	2	mg/kg							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	3	mg/kg	15.09.20	2980	2550	2880	100	nein	
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	4	mg/kg							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	5	mg/kg							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	6	mg/kg							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	7	mg/kg							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	8	mg/kg							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	9	mg/kg							

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis Probe A	Ergebnis Probe B	Ergebnis Probe C	Bestimmungsgrenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfindungsrate
			Tag/Monat					ja / nein	in %
Cafestol	1	mg/kg	17.09.20	5470	4906	5245	1200		100
Cafestol	2	mg/kg							
Cafestol	3	mg/kg	15.09.20	4010	3730	3990	2000	nein	
Cafestol	4	mg/kg							
Cafestol	5	mg/kg							
Cafestol	6	mg/kg							
Cafestol	7	mg/kg							
Cafestol	8	mg/kg							
Cafestol	9	mg/kg							

5.1.2 Analytische Methoden

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methodenakkreditierung nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
						ja / nein	ja / nein	
16-O-Methylcafestol	1	NMR, interne Methode	Extraktion der vermahlenden Probe mit CDC13	Messung und Quantifizierung mittels 1H-NMR	Kalibrierung über externen Standard	Keine Korrektur über Wiederfindung	ja	
16-O-Methylcafestol	2	ASU L 46.02-4 (2012-01), modifiziert	Filtration des Extraktes vor Messung		DLA 39-2017 Probe B & DLA 41-2018 Probe B	ja	ja	
16-O-Methylcafestol	3	NMR					ja	
16-O-Methylcafestol	4	§64 L 46.02-04				nein	ja	
16-O-Methylcafestol	5	DIN 10779(2011-03)			DLA 39/2017	ja	ja	
16-O-Methylcafestol	6	BVL L 46.02-4	Extraktion und Verseifung	HPLC DAD			ja	
16-O-Methylcafestol	7	Literaturbasiert, interne Optimierung	Homogenisierung und Mahlen der Proben, Extraktion in Chloroform-d	1H-NMR	Kalibrierung über Referenzprobe des Geräteherstellers; Mitführung eines Standards bekannter Konzentration	ja	ja	
16-O-Methylcafestol	8	ASU L 46.02-4				ja	ja	
16-O-Methylcafestol	9	Hausmethode	kein	kein	nein	nein	nein	keine

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
						ja / nein	ja / nein	
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	1	NMR, interne Methode	Extraktion der vermahlenden Probe mit CDCl ₃	Messung und Quantifizierung mittels ¹ H-NMR	Kalibration über externen Standard	Keine Korrektur über Wiederfindung	ja	
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	2							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	3	NMR					ja	
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	4							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	5							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	6							nicht bestimmt
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	7							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	8							
1,2-Dihydrocafestol (Kahweol)	9							

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
						ja / nein	ja / nein	
Cafestol	1	NMR, interne Methode	Extraktion der vermahlenden Probe mit CDCl ₃	Messung und Quantifizierung mittels ¹ H-NMR	Kalibration über externen Standard	Keine Korrektur über Wiederfindung	ja	
Cafestol	2							
Cafestol	3	NMR					ja	
Cafestol	4							
Cafestol	5							
Cafestol	6							nicht bestimmt
Cafestol	7							
Cafestol	8							
Cafestol	9							

5.2 Homogenität

5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung

Microtracer Homogenitätstest

DLA -ptAU06 Sample B

Gewicht Gesamtprobe	1,00	kg
Microtracer	FSS-rot lake	
Teilchengröße	75 – 300	µm
Gewicht pro Partikel	2,0	µg
Tracerzugabe	47,8	mg/kg

Analysenergebnisse:

Probe	Einwaage [g]	Partikel Anzahl	Partikel [mg/kg]
1	4,98	106	42,6
2	5,00	107	42,8
3	4,98	90	36,1
4	4,99	104	41,7
5	4,99	91	36,5
6	5,02	108	43,0
7	5,04	106	42,1
8	4,98	100	40,2

Poisson-Verteilung

Probenanzahl	8
Freiheitsgrad	7
Mittelwert	101,5 Partikel
Standardabweichung	7,00 Partikel
χ^2 (CHI-Quadrat)	3,38
Wahrscheinlichkeit	85 %
Wiederfindungsrate	85 %

Normalverteilung

Probenanzahl	8
Mittelwert	40,6 mg/kg
Standardabweichung	2,80 mg/kg
rel. Standardabweichung	6,9 %
Horwitz Standardabweichung	9,2 %
HorRat-Wert	0,75
Wiederfindungsrate	85 %

Microtracer Homogenitätstest

DLA -ptAU06 Sample C

Gewicht Gesamtprobe	1,00	kg
Microtracer	FSS-rot lake	
Teilchengröße	75 – 300	µm
Gewicht pro Partikel	2,0	µg
Tracerzugabe	50,2	mg/kg

Analysenergebnisse:

Probe	Einwaage [g]	Partikel Anzahl	Partikel [mg/kg]
1	4,98	111	44,6
2	5,05	111	44,0
3	5,04	114	45,2
4	5,00	116	46,4
5	5,03	128	50,9
6	5,00	134	53,6
7	5,03	134	53,3
8	4,99	125	50,1

Poisson-Verteilung

Probenanzahl	8
Freiheitsgrad	7
Mittelwert	121,6 Partikel
Standardabweichung	9,86 Partikel
χ^2 (CHI-Quadrat)	5,59
Wahrscheinlichkeit	59 %
Wiederfindungsrate	97 %

Normalverteilung

Probenanzahl	8
Mittelwert	48,5 mg/kg
Standardabweichung	3,93 mg/kg
rel. Standardabweichung	8,1 %
Horwitz Standardabweichung	8,9 %
HorRat-Wert	0,91
Wiederfindungsrate	97 %

5.3 Probenanschreiben: Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

Vor der LVU wurden den Teilnehmern im Proben-Anschreiben folgende Informationen mitgeteilt:

EP-Nummer	DLA ptAU06 (2020)
EP-Name	Methylcafestol, Kahweol und Cafestol in 3 Röstkaffeemischungen
Probenmatrix*	Proben A, B + C: Röstkaffee-Mischungen (gemahlen) mit unterschiedlichen Verhältnissen der Anteile von Arabica und Robusta.
Probenzahl und Probenmenge	3 unterschiedliche Proben A, B + C:: je 20 g
Lagerungsinformation	Proben A, B + C: Raumtemperatur (EP-Zeitraum), gekühlt 2 - 10 °C (Langzeit)
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)
Parameter	quantitativ: 16-O-Methylcafestol (Methyl-cafestol), 1,2-Dihydrocafestol (Kahweol) und Cafestol
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 Analyseeinwaagen, eine repräsentative Probenmenge entsprechend guter Laborpraxis zu homogenisieren.
Ergebnisangabe	Es werden für jede Probe A , B und C je ein Ergebnis ermittelt. Die Einzelergebnisse sind in die Ergebnisabgabe-Datei einzutragen. Die Wiederfindungsrate, 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"> - Datum der Analyse - DLA-Nr. der Probe A, B und C - 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
Letzter Abgabetermin	spätestens 06. November 2020
Auswerteberecht	Der Auswerteberecht wird voraussichtlich 6 Wochen nach Abgabetermin der Ergebnisse fertiggestellt und per eMail als PDF-Datei zugesandt.

* 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
		Deutschland/Germany
		Deutschland/Germany
		FRANKREICH/FRANCE
		Deutschland/Germany
		Deutschland/Germany
		Deutschland/Germany
		Deutschland/Germany
		Deutschland/Germany

[Die Adressdaten der Teilnehmer wurden für die allgemeine Veröffentlichung des Auswert-Berichts 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 inter-laboratory comparisons
4. ASU §64 LFGB: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodenvalidierung / 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. AOAC Official Methods of Analysis: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, Appendix F, p. 2, AOAC Int (2016)
18. ASU §64 LFGB L46.02-4; Bestimmung des Gehaltes an 16-O-Methylcafestol in Röstkaffee, HPLC-Verfahren (Januar 2012) (Übernahme der gleichnamigen Norm DIN 10779, Ausgabe März 2011) / Analysis of coffee and coffee products - Determination of 16-O-methyl cafestol content of roasted coffee - HPLC-method

DLA ptAU06/2020 - 16-O-Methylcafestol

Von 12 Teilnehmern haben 9 Teilnehmer ihre Ergebnisse fristgerecht abgegeben. Die Auswertung zweier Proben von 16-O-Methylcafestol in Röstkaffeemischungen erfolgte mit der Zielstandardabweichung eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 Methode: 64.02-4). Zusätzlich wurde die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-score ausgewertet. Es lagen 89% bzw. 86% der Teilnehmer im Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereicht zu entnehmen. Ein Teilnehmer hatte seinen Sitz im Europäischen Ausland (Frankreich).