



Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA ptSU07 (2021)

Diät-Produkt I:

Vitamine A, E, D3, K1 und β -Carotin

in Getränkepulver

DLA - Proficiency Tests GmbH

Hauptstr. 80

23845 Oering/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 PT-Provider</i>	<p>DLA - Proficiency Tests GmbH Hauptstr. 80, 23845 Oering, 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 PT-Number</i>	DLA ptSU07 (2021)
<i>EP-Koordinator PT-Coordinator</i>	Dr. Matthias Besler-Scharf
<i>Status des EP-Bericht Status of PT-Report</i>	<p>Abschlussbericht / Final report (10. Februar 2022)</p> <p>Gültig ist die jeweils letzte Version/Korrektur des Berichts. Sie ersetzt alle vorangegangenen Versionen. Only the latest version/correction of the report is valid. It replaces all preceding versions.</p>
<i>EP-Bericht Freigabe PT-Report Authorization</i>	<p>Dr. Matthias Besler-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: 10. Februar 2022</p>
<i>Unteraufträge 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 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.....	6
2.1.2 Stabilität.....	7
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.....	8
3.4 Vergleichsstandardabweichung.....	9
3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißern.....	9
3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung).....	10
3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz.....	10
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	11
3.6.3 Werte aus Erkenntnissen	12
3.7 z-Score.....	13
3.7.1 Warn- und Eingriffssignale.....	13
3.8 z'-Score.....	14
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	14
3.10 Quotient S*/opt.....	15
3.11 Standardunsicherheit und Rückführbarkeit.....	15
4. Ergebnisse.....	16
4.1 Vitamin A (als Retinol ohne Provitamine in µg/100g).....	18
4.2 Vitamin D3 (als Cholecalciferol in µg/100g).....	20
4.3 Vitamin E (als D-α-Tocopherol in mg/100g).....	22
4.4 Vitamin K1 (als Phyllochinon in µg/100g).....	25
4.5 Beta-Carotin (ohne andere Provitamine in mg/100g).....	27
4.6 z-Scores der Teilnehmer: Übersichtstabelle.....	29
5. Dokumentation.....	30
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	30
5.1.1 Primärdaten.....	30
5.1.2 Analytische Methoden.....	33
5.2 Homogenität.....	36
5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben.....	36
5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse.....	36
5.3 Probenanschriften: Informationen zur Eignungsprüfung (EP).....	37
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	38
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	39

1. Einleitung

Die Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen (LVU) bzw. Eignungsprüfungen (EP) 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 eine Mischung von handelsüblichen Diät-Produkten (Getränkpulvern) als Mahlzeiterersatz mit einem weiteren Zusatz von Beta-Carotin-Kapseln (ohne Kapselhüllen) von Europäischen Anbietern.

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

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

Die Zusammensetzung (Verzeichnis der Zutaten) und die auf Basis der Herstellerangaben berechneten Gehalte an Vitaminen und Provitamin Beta-Carotin sind in Tabelle 1 bzw. 2 angegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung der DLA-Proben

LVU-Probe Getränkepulver
<p>Mahlzeigersatz (Diät-Produkt 1) <u>Zutaten:</u> Sojaweiweißisolat 54%, Magermilch-Joghurtpulver 21%, Honig 20%, Tricalciumphosphat, Kaliumcitrat, Aroma, Trimagnesiumdicitrat, Trennmittel: Siliciumdioxid E551, Palmöl, Eisenfumarat, L-Ascorbinsäure, Süßungsmittel: Sucralose E955; DL-alpha-Tocopheryllacetat, Nicotinamid, Zinkoxid, Calcium-D-Pantothenat, Mangansulfat, Pyridoxinhydrochlorid, Thiaminmononitrat, Riboflavin, Cholecalciferol, Kupfergluconat, Retinylacetat, Folsäure, Kaliumjodid, Natriumselenit, D-Biotin, Cyanocobalamin</p>
<p>Mahlzeigersatz (Diät-Produkt 2) <u>Zutaten:</u> Sojaweiweiß 50 %, Bienenhonig 25 %, Magermilch-Joghurtpulver 22 %, Kaliumchlorid, Calciumcitrat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumcitrat, Kieselsäure, Vitamin C, Eisenfumarat, Farbstoff Riboflavin (Vitamin B2), Niacin, Vitamin E, Zinkoxid, Mangansulfat, Calcium-D-Pantothenat, Vitamin B2, Vitamin D, Vitamin B6, Vitamin B1, Vitamin A, Folsäure, Kaliumiodid, Vitamin K, Natriumselenit, Biotin, Vitamin B12</p>
<p>Beta-Carotin-Kapseln (Nahrungsergänzungsmittel) <u>Zutaten:</u> Beta Carotin, Karotten Extrakt, Rote Beete Extrakt (ohne Kapselhülle verwendet)</p>

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

Tabelle 2: Aus den Angaben der Hersteller (deklarierte Gehalte) berechnete Gehalte an Vitaminen und Provitamin Beta-Carotin

Parameter	Gehalt pro 100g
Vitamin A	640 µg
Vitamin D3	3,1 µg
Vitamin E	20 mg
Vitamin K1	83 µg
β-Carotin	6,5 mg

2.1.1 Homogenität

Die **Homogenität der abgefüllten nummerierten DLA-Proben** wurde anhand einer 5-fach Bestimmung des Parameters β -Carotin überprüft (photometrische Methode, EuPharm 8.0/1069). Die Wiederholstandardabweichung liegt mit 4,9 % im Bereich üblicher relativer Wiederholstandardabweichungen genormter Methoden (z.B. ASU §64 Methoden/ EN Normen, s. 3.6.2). Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung sind in der Dokumentation angegeben (s. 5.2.1).

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung S_r der Doppelbestimmungen der Teilnehmer** wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese IVU herangezogen. Sie liegt für Vitamin K1 bei 0,44% bzw. 1,64% (ohne den Wert von > 500 μ g/100g) und für alle anderen Analyten im Bereich von 11,9% bis 26,1% (vgl. Tab. 3). Die Wiederholstandardabweichung für Vitamin K1 ist somit vergleichbar mit den Präzisionsdaten der jeweiligen genormten Methoden, während sie für die anderen Parameter jeweils höher ausfällt (z.B. ASU §64 Methoden/ EN Normen [21b, 22, 25], s. 3.6.2) (vgl. Tab. 4) [21-25]. Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind auch bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 bis 4.5).

Tabelle 3: Wiederholstandardabweichungen S_r der Doppelbestimmungen der Teilnehmer (Variationskoeffizienten VK_r in %)

Parameter	VK_r
Vitamin A	11,9 %
Vitamin D3	26,1 %
Vitamin E	16,4 %
Vitamin K1	0,44 %
β -Carotin	16,8 %

Desweiteren wurde die Homogenität anhand der **Trendlinien-Funktion der Teilnehmerergebnisse für die chronologisch abgefüllten Einzel-Proben** graphisch zur Information charakterisiert (s. 5.2.2).

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 Degraderationsrate 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. $0,49$ ($19,1^\circ\text{C}$). 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 41. Kalenderwoche 2021 zwei Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 10. Dezember 2021.

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

Bei den beiden Mustern handelt es sich um zwei gleiche Proben eines Diätprodukts (Mahlzeitersatz) mit den o.g. Parametern in der Matrix Getränkpulver. Die Analysemethoden sind freigestellt. Die Ergebnisangabe der Vitamine soll jeweils als Summe der Äquivalente in Form der in der Ergebnistabelle angegebenen Vitamin-Verbindung erfolgen.

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 12 Teilnehmern haben 11 Teilnehmer mindestens ein Ergebnis abgegeben. 1 Teilnehmer hat 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: $\Delta \text{Median} - \text{rob. Mittelwert} > 0,3 \sigma_{pt}$) [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 $> 25 \text{ mg/kg}$ 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 σ_{pt} (Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) wird die robuste Standardabweichung (S^*) der eingesandten Ergebnisse verwendet. Die Berechnung erfolgt nach Algorithmus A gemäß Anhang C der ISO 13528 [3].

3.3 Wiederholstandardabweichung

Die Wiederholstandardabweichung S_r basiert auf den laborinternen Standardabweichungen der (ausreißerfreien) Einzelergebnisse der Teilnehmer, die jeweils unter Wiederholbedingungen, d.h. Analysen an derselben Probe von demselben Bearbeiter mit demselben Gerät im gleichen Labor innerhalb kurzer Zeit, ermittelt wurden. Sie charakterisiert die mittlere Streuung der Ergebnisse innerhalb der Laboratorien [3] und wird von DLA als Hinweis für die Homogenität des Untersuchungsmaterials herangezogen.

Sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, erfolgt die Berechnung der Wiederholstandardabweichung S_r , auch als Standardabweichung innerhalb der Laboratorien S_w bezeichnet, nach: [3, 4].

Die relative Wiederholstandardabweichung in Prozent des Mittelwerts ist als Variationskoeffizient VK_r bei den statistischen Kenndaten im Ergebnisteil mit angegeben, sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen.

3.4 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 S_r als auch die Standardabweichung zwischen den Laboratorien S_w . 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 Ausreißern

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 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 Vitamin A und Vitamin D3 die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.6.1) verwendet.

Zur Bewertung der Ergebnisse für Vitamin E und β -Carotin wurde die Zielstandardabweichung der Auswertung von Ergebnissen eines Versuchs zur Präzision (s. 3.6.2) verwendet (ASU §64 Methoden/ EN Normen [21b, 22, 25]).

Zusätzlich wurde für Vitamin A, Vitamin E und β -Carotin die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.8).

Aufgrund der geringen Anzahl von < 5 wurden die Ergebnisse für Vitamin D3 lediglich informativ mittels z-Scores bewertet. Die wenigen Ergebnisse von Vitamin K1 wiesen eine sehr hohe Heterogenität auf, sodass keine Bewertung vorgenommen wurde.

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 σ_R abgeleitet [6]. Später wurde das Modell von Thompson für bestimmte Konzentrationsbereiche modifiziert [10]. Die Vergleichsstandardabweichung σ_R kann als relative Zielstandardabweichung σ_{pt} in % des zugewiesenen Wertes verwendet werden und nach untenstehenden Gleichungen berechnet werden [3]. Dabei wird für die Konzentration c der zugewiesene Wert X_{pt} eingesetzt.

Gleichungen	Konzentrationsbereiche	entspricht
$\sigma_R = 0,22c$	$c < 1,2 \times 10^{-7}$	< 120 $\mu\text{g}/\text{kg}$
$\sigma_R = 0,02c^{0,8495}$	$1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138$	$\geq 120 \mu\text{g}/\text{kg}$
$\sigma_R = 0,01c^{0,5}$	$c > 0,138$	> 13,8 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 4 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 angegeben.

Tabelle 4: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [18-25]

Parameter	Matrix	Mittelwerte	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
Vitamin A	Milchpulver	653 µg/100 g	2,1%	3,4%	3,06% ¹	HPLC [23]
Vitamin D3	Milchpulver	14,30 µg/100 g	5,2%	5,5%	4,09%	HPLC [21]
Vitamin D3	Milchpulver	9,95 µg/100 g	8,2%	13,6%	12,3% ¹	HPLC [21b]
Vitamin D3	Säuglingsnahrung, flüssig	1,38 µg/100 g	5,9%	12,1%	11,4%	HPLC [21]
Vitamin D3	Säuglingsnahrung, Pulver	10,1 µg/100 g	2,4%	7,1%	6,89%	HPLC [21]
Vitamin E	Haferpulver	0,279 mg/100g	9,0%	16,8%	15,5%	HPLC [22]
Vitamin E	Milchpulver	9,89 mg/100 g	4,0%	7,0%	6,40%	HPLC [22]
Vitamin E	Milchpulver	10,2 mg/100 g	3,0%	12,8%	12,6% ¹	HPLC [22]
Vitamin K1	6 Babynahrungen (Mittelwerte)	77,37 µg/100 g	4,47%	5,91%	4,99% ¹	HPLC [25]
β-Carotin	Mischgemüse	18,05 mg/100g	3,9%	15%	14,7% ¹	HPLC [24]
β-Carotin	Puddingpulver	1,531 mg/100g	5,6%	9,3%	8,42%	HPLC [24]
β-Carotin	Vitamindrink	2,248 mg/100g	2,9%	6,5%	6,17%	HPLC [24]
Coenzym Q10	Rohstoffe und Nahrungsergänzungsmittel	42-1000 mg/g	2,2 – 5,0 %	–	–	HPLC-UV [20]

¹ für die Auswertung verwendet oder zur Information angegeben (s. Kapitel 4)

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 oder 3.6.2 als geeignet angesehen.

Tabelle 5 zeigt ausgewählte Kenndaten der Teilnehmer-Ergebnisse der vorliegenden LVU im Vergleich zu LVU Ergebnissen der Vorjahre.

Tabelle 5: Kenndaten der aktuellen LVU (dunkelgrau unterlegt) im Vergleich zu den vorangegangenen LVUs ab 2016 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient, MV = Multivitamin)

Parameter	Matrix (Pulver)	rob. Mittelwert	rob. SD (S*)	rel. SD (VK _{S*})	Quotient S*/σ _{pt}	DLA-Bericht
Vitamin A	MV-Kapsel-pulver	21900 µg/100g	2870 µg/100g	13,1%	1,8	DLA 47/2016
Vitamin A	MV-Kapsel-pulver	7131 µg/100g	1058 µg/100g	14,8%	1,8	DLA 45/2018
Vitamin A	MV-Kapsel-pulver	50071 µg/100g	6345 µg/100g	12,7%	2,0	DLA ptSU02 2020
Vitamin A	Getränke-pulver	729 µg/100g	247 µg/100g	33,9%	1,5*	DLA ptSU07 2021
Vitamin D3	MV-Kapsel-pulver	146 µg/100g	10,3 µg/100g	7,05%	0,46	DLA 47/2016
Vitamin D3	MV-Kapsel-pulver	455 µg/100g	74,4 µg/100g	16,4%	1,3	DLA 45/2018
Vitamin D3	MV-Kapsel-pulver	515 µg/100g	117 µg/100g	22,8%	1,8	DLA ptSU02 2020
Vitamin D3	Getränke-pulver	5,20 µg/100g**	1,37 µg/100g	26,4%	1,1	DLA ptSU07 2021
Vitamin E	MV-Kapsel-pulver	988 mg/100g	211 mg/100g	21,4%	1,7	DLA 47/2016
Vitamin E	MV-Kapsel-pulver	760 mg/100g	148 mg/100g	19,5%	1,5	DLA 45/2018
Vitamin E	MV-Kapsel-pulver	234 mg/100g	64,0 mg/100g	27,4%	1,8*	DLA ptSU02 2020
Vitamin E	Getränke-pulver	16,5 mg/100g	4,27 mg/100g	25,9%	1,5*	DLA ptSU07 2021
Vitamin K1	MV-Kapsel-pulver	933 µg/100g	121 µg/100g	13,0%	1,1	DLA 47/2016
Vitamin K1	MV-Kapsel-pulver	954 µg/100g	632 µg/100g	66,2%	-	DLA 45/2018
Vitamin K1	MV-Kapsel-pulver	1039 µg/100g ^o	604 µg/100g	49,8%	2,1*	DLA ptSU02 2020
Vitamin K1	Getränke-pulver	***	-	-	-	DLA ptSU07 2021

Parameter	Matrix (Pulver)	rob. Mittelwert	rob. SD (S*)	rel. SD (VK _{S*})	Quotient S*/σ _{pt}	DLA-Bericht
β-Carotin	MV-Kapselpulver	32,2 mg/100g	9,70 mg/100g	30,1%	2,0	DLA 47/2016
β-Carotin	MV-Kapselpulver	27,7 mg/100g	8,45 mg/100g	30,5%	1,6*	DLA 45/2018
β-Carotin	MV-Kapselpulver	4,26 mg/100g	2,11 mg/100g	49,4%	2,0*	DLA ptSU02 2020
β-Carotin	Getränkpulver	1,40 mg/100g	0,352 mg/100g	25,0%	1,2*	DLA ptSU07 2021

° zugewiesener Wert (X_{pt}): Median
 * mit Zielstandardabweichung σ_{pt}
 ** zur Information angegebene Werte
 *** keine statistische Auswertung möglich

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]. Gleichmaßen ist ein z-Wert > 2,0 oder < -2,0 als „Warnsignal“ zu beurteilen. Ein einzelnes „Eingriffssignal“ oder aber „Warnsignale“ bei zwei aufeinander folgenden LVU-Runden sind als Beleg dafür zu werten, dass eine Anomalie aufgetreten ist, die untersucht werden muss.

Eine Fehler- bzw. Ursachenanalyse kann durch Prüfung des Analysenablaufs inkl. Verständnis und Umsetzung der Messung durch das Personal, Einzelheiten des Messablaufs, Kalibrierung von Geräten und Zusammensetzung von Reagenzien, Übertragungs- bzw. Berechnungsfehler, Richtigkeit und Präzision sowie Einsatz von Referenzmaterial durchgeführt werden. Falls notwendig, muss auf die Probleme durch angemessene Korrekturmaßnahmen reagiert werden [3].

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

3.8 z'-Score

Der z'-Score kann u.a. zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore herangezogen werden, wenn die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes berücksichtigt werden muss (s. 3.11). 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 Laboren 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, der Anzahl der Teilnehmer (P) einer LVU und anderen Faktoren 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

Anmerkung zur Verteilung der Ergebnisse:

Die Kerndichte-Schätzung für Vitamin E zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak bei ca. 26 mg/100g, der auf ein Teilnehmerergebnis außerhalb des Zielbereichs zurückgeht (s. 4.3 Vitamin E).

Für die Parameter Vitamin A, D3 und Beta-Carotin wurde eine Kerndichte-Schätzung aufgrund der Anzahl von < 8 Ergebnissen nicht vorgenommen.

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Für Vitamin K1 lagen nur 4 Ergebnisse mit hoher Variation vor, sodass keine statistische Auswertung vorgenommen werden konnte. Die Auswertung für Vitamin D3 wurde auf Grund der geringen Anzahl von Ergebnissen ausschließlich zur Information durchgeführt.

Die Zielstandardabweichungen wurden für alle Parameter nach dem Modell nach Horwitz oder nach Kenndaten eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 Methoden/ EN Normen [21b, 22, 25]) berechnet. Dabei wurde bevorzugt die Bewertung nach Horwitz verwendet, solange die Quotienten S^*/σ_{pt} im Bereich von $\leq 2,0$ lagen. In allen anderen Fällen wurde die aus ASU §64 Präzisionsdaten berechnete Zielstandardabweichung verwendet (vgl. S.10).

Für Vitamin A, Vitamin E und β -Carotin zeigte die Verteilung der Ergebnisse eine erhöhte Variabilität. Die Quotienten S^*/σ_{pt} lagen teilweise deutlich über 2,0. Die Parameter wurden daher unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Die Quotienten S^*/σ_{pt} lagen dann bei 1,2 und 1,5 (s. Tab. 5).

Für Vitamin D3 zeigte die Verteilung der Ergebnisse eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag bei 1,1 (s. Tab. 5).

Die robusten Standardabweichungen liegen im Bereich von vorausgegangenen LVUs (vgl. 3.6.3), während die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen überwiegend oberhalb von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden liegen (vgl. 3.6.2). Aufgrund der teilweise geringen Anzahl vorliegender Ergebnisse kann deren Vergleichbarkeit eingeschränkt sein.

Es liegen 80% bis 100% der Ergebnisse im jeweiligen Zielbereich.

Die robusten Mittelwerte der Teilnehmer-Ergebnisse lagen für die Parameter Vitamin A und Vitamin E bei 114% und 83% der gemäß Herstellerangaben berechneten Vitamingehalte (s. Tabelle 2), während die robusten Mittelwerte für Vitamin D und β -Carotin jeweils höher (167%) bzw. niedriger (22%) lagen.

Alle folgenden Tabellen sind anonymisiert. Den teilnehmenden Instituten wird mit dem Versand dieser Auswertung ihre individuelle Auswertenummer mitgeteilt.

In der oberen Tabelle sind die Kenndaten aufgeführt:

Kenndaten
Anzahl der Messergebnisse
Anzahl der Ausreißer
Mittelwert
Median
Robuster Mittelwert (X_{pt})
Robuste Standardabweichung (S^*)
Anzahl mit m Wiederholmessungen
Wiederholstandardabweichung (S_r)
Variationskoeffizient (VK_r) in %
Vergleichsstandardabweichung (S_R)
Variationskoeffizient (VK_R) in %
Zielkenndaten:
Zielstandardabweichung σ_{pt} oder σ_{pt}'
Zielstandardabweichung zur Information
untere Grenze des Zielbereichs ($X_{pt} - 2\sigma_{pt}$)*
obere Grenze des Zielbereichs ($X_{pt} + 2\sigma_{pt}$)*
Quotient S^*/σ_{pt} oder S^*/σ_{pt}'
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$
Ergebnisse im Zielbereich
Prozent im Zielbereich

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

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

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

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

4.1 Vitamin A (als Retinol ohne Provitamine in µg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	5
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	729
Median	723
Robuster Mittelwert (\bar{x}_{pt})	729
Robuste Standardabweichung (S^*)	247
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	5
Wiederholstandardabweichung (S_r)	86,5
Variationskoeffizient (VK_r)	11,9%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	226
Variationskoeffizient (VK_R)	31,1%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	163
Zielstandardabweichung (zur Information)	22,3
Untere Grenze des Zielbereichs	403
Obere Grenze des Zielbereichs	1054
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,5
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	138
Ergebnisse im Zielbereich	4
Prozent im Zielbereich	80%



Abb. / Fig. 1: Ergebnisse / Results Vitamin A

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

Auswertenummer Evaluation number	Vitamin A [µg/100g]	Abweichung [µg/100g] Deviation [µg/100g]	z'-Score (σ _{pt'})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	723	-5,6	-0,03	-0,25	
2	755	26,4	0,16	1,2	
3					
4					
5	572	-157	-0,96	-7,0	
6	1075	346	2,1	16	
7					
8	518	-211	-1,3	-9,5	
9					
10					
11					



Abb. / Fig. 2: z'-Scores Vitamin A

4.2 Vitamin D3 (als Cholecalciferol in µg/100g)

Die nachstehende Auswertung erfolgte rein informativ

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	4
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	5,20
Median	5,22
Robuster Mittelwert (X_{pt})	5,20
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,37
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	4
Wiederholstandardabweichung (S_r)	1,36
Variationskoeffizient (VK_r)	26,1%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	1,54
Variationskoeffizient (VK_R)	29,7%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	1,30
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,640
Untere Grenze des Zielbereichs	2,60
Obere Grenze des Zielbereichs	7,80
Quotient S^*/σ_{pt}	1,1
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,859
Ergebnisse im Zielbereich	4
Prozent im Zielbereich	100%

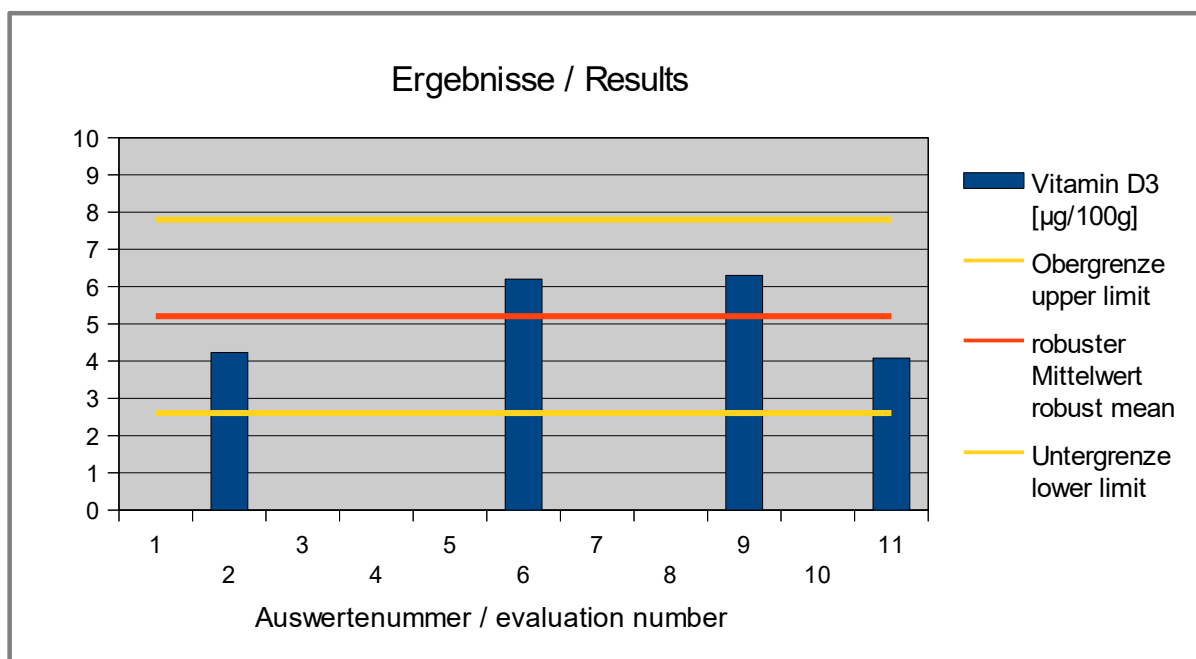


Abb. / Fig. 3: Ergebnisse / Results Vitamin D3

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

Auswertenummer Evaluation number	Vitamin D3 [µg/100g]	Abweichung [µg/100g] Deviation [µg/100g]	z-Score (σ _{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1					
2	4,23	-0,97	-0,75	-1,5	
3					
4					
5					
6	6,20	1,00	0,77	1,6	
7					
8					
9	6,30	1,10	0,84	1,7	
10					
11	4,08	-1,12	-0,86	-1,8	



Abb. / Fig. 4: z-Scores Vitamin D3

4.3 Vitamin E (als D- α -Tocopherol in mg/100g)**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	16,9
Median	15,8
Robuster Mittelwert (X_{pt})	16,5
Robuste Standardabweichung (S^*)	4,27
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung (S_r)	2,77
Variationskoeffizient (VK_r)	16,4%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	5,40
Variationskoeffizient (VK_R)	31,9%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	2,81
Zielstandardabweichung (zur Information)	1,22
Untere Grenze des Zielbereichs	10,9
Obere Grenze des Zielbereichs	22,1
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,5
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	1,89
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	88%

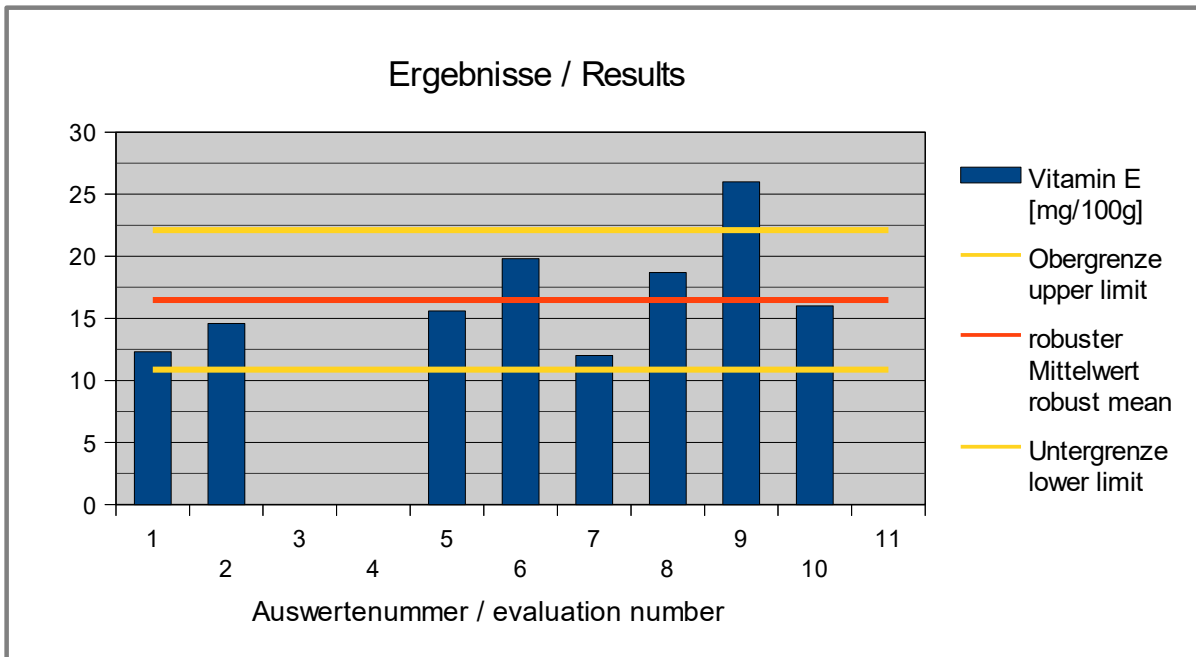


Abb. / Fig. 5: Ergebnisse / Results Vitamin E

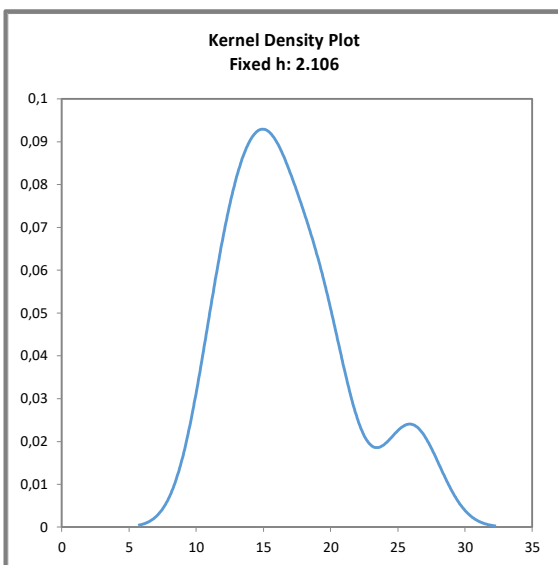


Abb. / Fig. 6:

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

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

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

Auswertenummer Evaluation number	Vitamin E [mg/100g]	Abweichung [mg/100g] Deviation [mg/100g]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	12,3	-4,18	-1,5	-3,4	
2	14,6	-1,89	-0,67	-1,5	
3					
4					
5	15,6	-0,88	-0,31	-0,72	
6	19,8	3,32	1,2	2,7	
7	12,0	-4,48	-1,6	-3,7	
8	18,7	2,22	0,79	1,8	
9	26,0	9,52	3,4	7,8	
10	16,0	-0,48	-0,17	-0,40	
11					

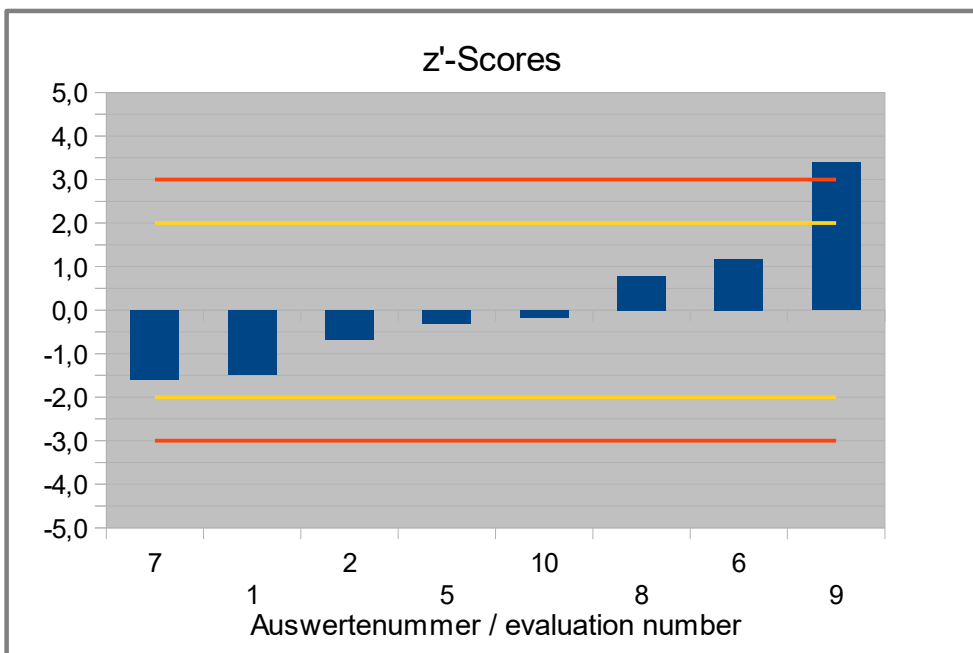


Abb. / Fig. 7: z'-Scores Vitamin E

4.4 Vitamin K1 (als Phyllochinon in µg/100g)

Aufgrund der geringen Anzahl und der heterogenen Verteilung der Ergebnisse wurde keine statistische Auswertung vorgenommen. Die nachstehenden Kenndaten haben rein informativen Charakter.

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	4
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	169
Median	75,5
Robuster Mittelwert	169
Robuste Standardabweichung (S*)	268
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	4
Wiederholstandardabweichung (S _r)	0,744
Variationskoeffizient (VK _r)	0,440%
Vergleichsstandardabweichung (S _R)	237
Variationskoeffizient (VK _R)	140%

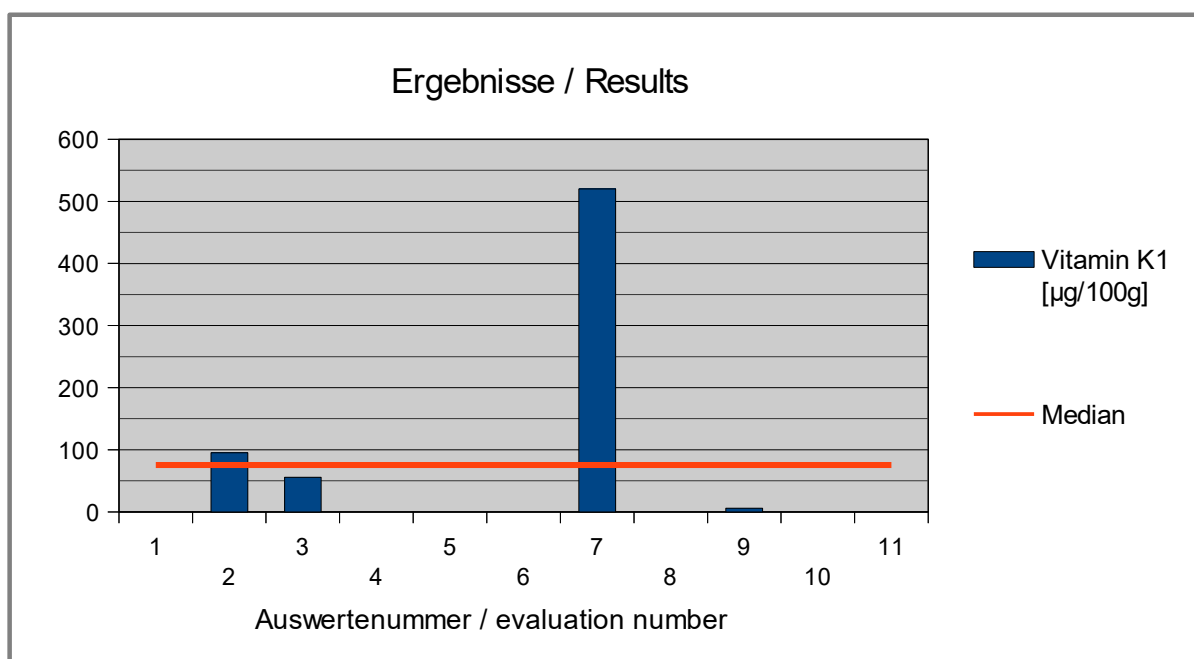


Abb. / Fig. 8: Ergebnisse / Results Vitamin K1

Ergebnisse der Teilnehmer:

Results of Participants:

Auswertenummer	Vitamin K1 [µg/100g]	Abweichung [µg/100g]	z-Score (σ _{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [µg/100g]			Remark
1					
2	95,3				
3	55,8				
4					
5					
6					
7	520				
8					
9	6,00				
10					
11					

4.5 Beta-Carotin (ohne andere Provitamine in mg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	5°
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	1,40
Median	1,34
Robuster Mittelwert (X_{pt})	1,40
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,352
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	5
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,236
Variationskoeffizient (VK_r)	16,8%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,352
Variationskoeffizient (VK_R)	25,1%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,285
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,151
Untere Grenze des Zielbereichs	0,833
Obere Grenze des Zielbereichs	1,98
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,2
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,197
Ergebnisse im Zielbereich	5
Prozent im Zielbereich	100%

° Messergebnisse ohne Ausreißer (Ergebnis Nr. 7)

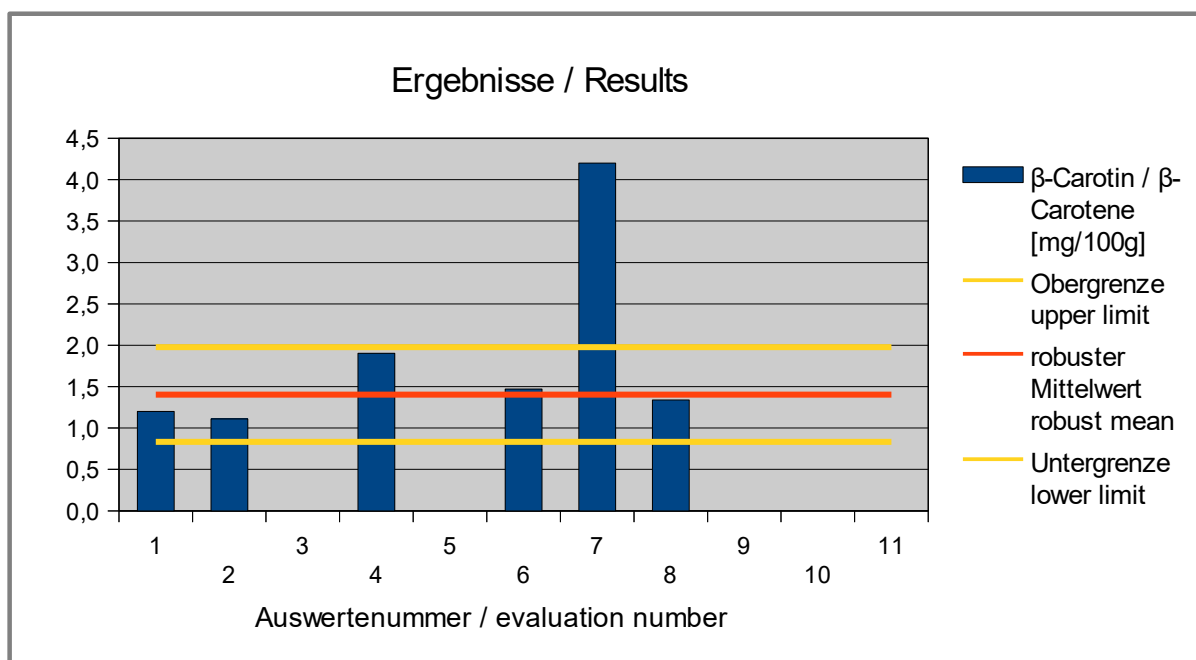


Abb. / Fig. 9: Ergebnisse β-Carotin / Results β-Carotene

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

Auswertenummer Evaluation number	β -Carotin / β -Carotene [mg/100g]	Abweichung [mg/100g] Deviation [mg/100g]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	1,20	-0,20	-0,72	-1,4	
2	1,11	-0,29	-1,0	-2,0	
3					
4	1,90	0,50	1,7	3,3	
5					
6	1,47	0,07	0,23	0,43	
7	4,20				Ausreisser/Outlier
8	1,34	-0,06	-0,23	-0,43	
9					
10					
11					

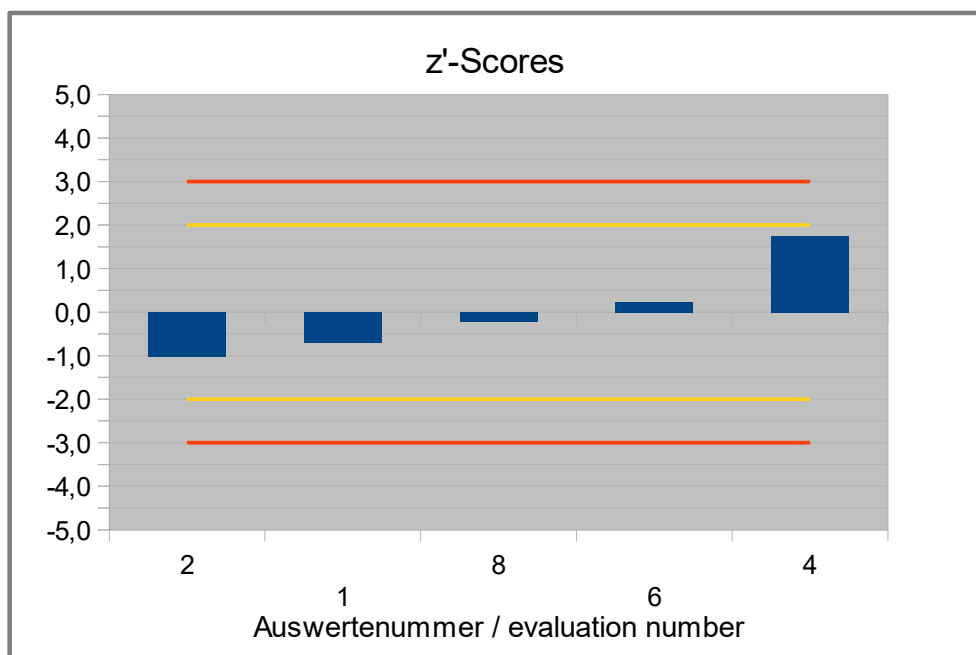


Abb. / Fig. 10: z'-Scores β -Carotin / β -Carotene

4.6 z-Scores der Teilnehmer: Übersichtstabelle

Auswertenummer	Vitamin A	Vitamin D3	Vitamin E	Vitamin K1	Beta-Carotin
	z'-Score	z-Score	z'-Score	z'-Score	z'-Score
1	-0,03		-1,5		-0,72
2	0,16	-0,75	-0,67		-1,0
3					
4					1,7
5	-0,96		-0,31		
6	2,1	0,77	1,2		0,23
7			-1,6		
8	-1,3		0,79		-0,23
9		0,84	3,4		
10			-0,17		
11		-0,86			

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

- 2 ≤ z-score ≤ 2 erfolgreich / successful (in green)
- 2 > z-score > 2 „Warnsignal“ / warning signal (in yellow)
- 3 > z-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	Proben-Nr. 1	Proben-Nr. 2	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 2	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
Vitamin A (als Retinol ohne Provitamine)	1	µg/100g	22	66	12. Nov	723	696	750			
	2	µg/100g	21	67	30. Nov	755	830	680	50	nein	/
	3	µg/100g									
	4	µg/100g									
	5	µg/100g	15	73	21.10.2021	572	601	542	290	nein	
	6	µg/100g	5	83	23.11.	1075	1132	1017	150	nein	
	7	µg/100g									
	8	µg/100g	24	64	12. Nov	518	427	608			
	9	µg/100g									
	10	µg/100g									
	11	µg/100g									

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr. 1	Proben-Nr. 2	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 2	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
Vitamin D3 (als Cholecalciferol)	1	µg/100g									
	2	µg/100g	21	67	27. Okt	4,23	4,66	3,8	0,5	nein	/
	3	µg/100g									
	4	µg/100g									
	5	µg/100g									
	6	µg/100g	5	83	18.11.	6,2	5,4	7	2	nein	
	7	µg/100g	8	80	09. Dez	<20	<20	<20	20	nein	-
	8	µg/100g									
	9	µg/100g	14	74	06. Dez	6,3	7,9	4,7	1	ja	30
	10	µg/100g									
	11	µg/100g	13	71	21.01.2022	4,08	4,63	3,54	0,04	nein	105

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr. 1	Proben-Nr. 2	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 2	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
Vitamin E (als D-α-Tocopherol)	1	mg/100g	22	66	12. Nov	12,3	12,7	11,9			
	2	mg/100g	21	67	30. Nov	14,59	15,25	13,93	0,15	nein	/
	3	mg/100g									
	4	mg/100g									
	5	mg/100g	15	73	20.10.2021	15,6	16,2	14,9	0,5	nein	
	6	mg/100g	5	83	28.10.2021	19,8	19,4	20,23	3,38	nein	
	7	mg/100g	8	80	25. Nov	12	11	12	1,1	nein	-
	8	mg/100g	24	64	16. Nov	18,7	18,1	19,3			
	9	mg/100g	14	74	06. Dez	26	21	31	0	ja	24
	10	mg/100g	62		08. Nov	16	16				
	11	mg/100g									

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr. 1	Proben-Nr. 2	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 2	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
Vitamin K1 (als Phyllochinon)	1	µg/100g									
	2	µg/100g	21	67	26. Nov	95,25	94,8	95,7	1	nein	/
	3	µg/100g	19	69	07.12.2021	55,8	54,8	56,7		nein	
	4	µg/100g									
	5	µg/100g									
	6	µg/100g									
	7	µg/100g	8	80	17. Nov	520	520	520	15	nein	-
	8	µg/100g									
	9	µg/100g	14	74	06. Dez	6	5,9	6	0,1	ja	34
	10	µg/100g									
	11	µg/100g									

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr. 1	Proben-Nr. 2	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 2	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
β -Carotin (ohne andere Provitamine)	1	mg/100g	22	66	22. Nov	1,2	1,27	1,13			
	2	mg/100g	21	67	15. Nov	1,11	0,75	1,47	0,05	nein	/
	3	mg/100g									
	4	mg/100g	4	84	08. Dez	1,9	1,86	1,94	n/a	ja	90-110%
	5	mg/100g									
	6	mg/100g	5	83	02.11.	1,47	1,44	1,49	0,32	nein	
	7	mg/100g	8	80	09. Nov	4,2	4,1	4,3	3	nein	-
	8	mg/100g	24	64	26. Okt	1,34	1,38	1,29			
	9	mg/100g									
	10	mg/100g									
	11	mg/100g									

5.1.2 Analytische Methoden

Parameter	Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Vitamin A (als Retinol ohne Provitamine)	1						ja	
	2	Interne Methode - PNTA0145 HPLC/UV						
	3							
	4							
	5	ASU 00.00 – 63/1, 2015-06	verseift			nein	ja	
	6	03-32-MAA-M-VITAE	(Einwaage 5g, Rückstand aufgenommen m. 10,0 ml FM) Einwaage 10g, Rückstand aufgenommen mit 5,0 ml FM				ja	
	7							
	8	Hausmethode			HPLC-VWD		nein	
	9							
	10							
	11							

Parameter	Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Vitamin D3 (als Cholecalciferol)	1							
	2	Interne Methode - PNTA0202 LC/MS-MS)						
	3							
	4							
	5							
	6	03-410-MAA-M-VITAMIN_D					ja	
	7	MI_559_2020_Rev4	-	-	Cholecalciferol	nein	ja	
	8							
	9	Hausmethode	alkalische Verseifung, flüssig-flüssig Extraktion	LC-MSMS	externe Kalibrierfunktion	ja	nein	
	10							
	11	QSA-O-2124-02; 2021-07	Verseifung mit ethanol. KOH, Extraktion m. Isooktan u. Derivat. m. PTAD	LC-MS/MS	Kal. m. internem Standard; mehrere Ref.materialien (DLA 39-2015; FA-PAS T21120QC)	ja	ja	

Parameter	Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Vitamin E (als D-α-Tocopherol)	1						ja	
	2	Interne Methode - PNTA0145-HPLC/FD						
	3							
	4							
	5	ASU 00.00 – 62, 2015-06	verseift			nein	ja	
	6	03-32-MAA-M-VITAE					ja	
	7	MI_126_2013_Rev4	-	-	DL-alpha-Tocopherol	nein	ja	
	8	ASU §64 LFGB L49.00-5:1998-09		HPLC-FLD			ja	
	9	Hausmethode	alkalische Verseifung, flüssig-flüssig Extraktion	LC-MSMS	externe Kalibrierfunktion	ja	nein	
	10	Vitamine E COFRAC NF EN 12822 (HPLC-Fluo)				ja	ja	
	11							

Parameter	Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Vitamin K1 (als Phyllochinon)	1							
	2	Interne Methode - PNTA0178 HPLC/FD						
	3	§ 64 LFGB L00.00-86, (2004-07), modifiziert	8 g wurden homogenisiert und davon ca. 0,5 g Einwaaage	HPLC mit Fluoreszenzdetektor	4-Punkt Kalibrierung; Referenzmaterial: FAPAS Infant Formula		ja	LVU-Material war inhomogen
	4							
	5							
	6							
	7	MI_569_2020_Rev2	-	-	Phylloquinone	nein	ja	
	8							
	9	Hausmethode	fest-flüssig Extraktion	LC-MSMS	externe Kalibrierfunktion	ja	nein	
	10							
	11							

Parameter	Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
β -Carotin (ohne andere Provitamine)	1						ja	
	2	Interne Methode - PNTQ1121 HPLC/DAD						
	3							
	4	Flüssigextraktion und HPLC-Test	Die Probe wird mit THF und Wasser extrahiert	HPLC-PDA	USP	nein	ja	NA
	5							
	6	gesamt Carotin 03-32-MAA-M-CAROA					ja	
	7	MI_036_2011_Rev4	-	-	Beta-Carotin	nein	nein	
	8	Hausmethode		HPLC-VWD			nein	
	9							
	10							
	11							

5.2 Homogenität

5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben

Homogenitätsprüfung anhand der photometrischen Bestimmung von β -Carotin (EuPharm 8.0/1069 mod.):

beta-Carotin

Wiederholmessungen	mg/100g
1	0,782
2	0,742
3	0,794
4	0,716
5	0,806

Allgemeiner Mittelwert 0,768
 Wiederholstandardabweichung 0,0377 4,91%

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 zur Information darstellen:

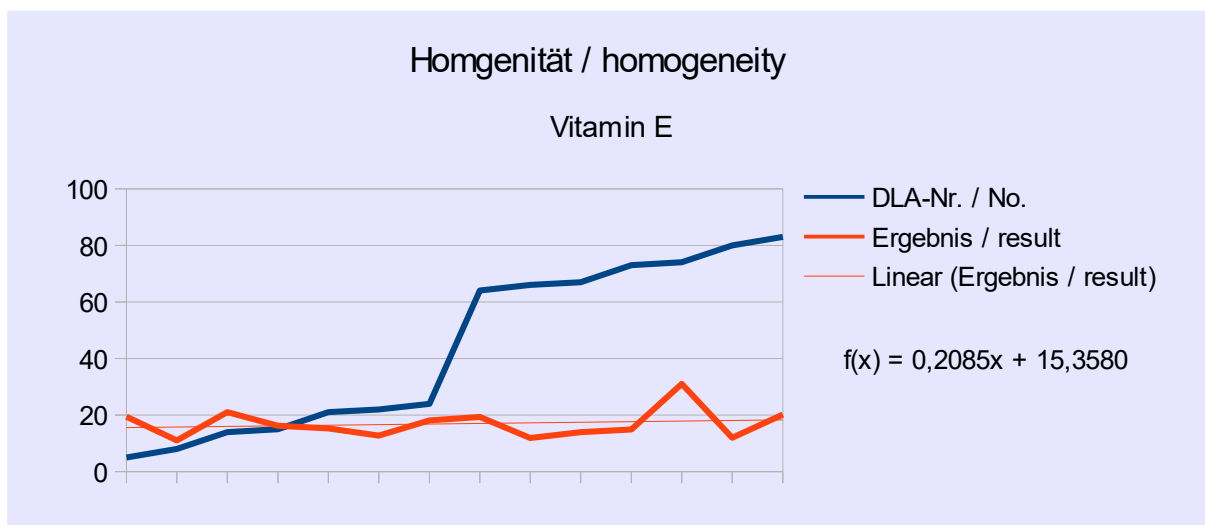


Abb./Fig. 11:

Trendfunktion Probennummern vs. Ergebnisse: Vitamin E
 trend line function sample number vs. results: Vitamin E

5.3 Probenanschreiben: Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

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

EP-Nummer	DLA ptSU07-2021
EP-Name	Diät-Produkt I: Vitamine A, E, D3, K1 und β-Carotin in Mahlzeigersatz (angereichert / niedrige Gehalte)
Probenmatrix*	Proben I + II: Diätetisches Lebensmittel als Mahlzeigersatz (Getränkpulver) / Zutaten: Sojaproteinisolat, Magermilchpulver, Joghurtpulver, Honig, Vitamine, Mineralstoffe und weitere Zusatzstoffe
Probenzahl und Probenmenge	2 identische Proben I + II: je 50 g
Lagerungsinformation	Proben I + II: Raumtemperatur (EP-Zeitraum), gekühlt 2 - 10 °C (Langzeit)
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)
Parameter	quantitativ: Vitamin A, E, D3, K1 und β -Carotin Gehalte: Die Gehalte liegen in der Größenordnung der Nährstoffbezugswerte pro empfohlener Tagesdosis (ca. 25 g)
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 die Einzelergebnisse für Probe I und II sowie die Mittelwerte als Endergebnisse, berechnet aus der Doppelbestimmung (Probe I und II), in die Ergebnisabgabe-Datei eingetragen. Die Wiederfindung, wenn durchgeführt, ist in die Rechnung mit einzubeziehen.
Einheiten	mg/100g und μ g/100g (siehe Ergebnistabelle)
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 I und II - 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	<u>spätestens 10. Dezember 2021.</u>
Auswertebereicht	Der Auswertebereicht wird voraussichtlich 6 Wochen nach Abgabetermin der Ergebnisse fertiggestellt und per eMail als PDF-Datei zugesandt.
Koordinator und Ansprechpartner der EP	Dr. Matthias Besler-Scharf

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

6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer / Participant	Ort / Town	Land / Country
		FRANKREICH
		GROSSBRITANNIEN
		Deutschland
		ITALIEN
		Deutschland
		Deutschland
		USA
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		SPANIEN

[Die Adressdaten der Teilnehmer wurden für die allgemeine Veröffentlichung des Auswertebereichs nicht angegeben.]

[The address data of the participants were deleted for publication of the evaluation report.]

7. Verzeichnis relevanter Literatur

1. DIN EN ISO/IEC 17025:2005; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien / General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
2. DIN EN ISO/IEC 17043:2010; Konformitätsbewertung – Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen / Conformity assessment – General requirements for proficiency testing
3. ISO 13528:2015 & DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche / Statistical methods for use in proficiency testing by 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 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. Andersson (1992) Determination of coenzyme Q by non-aqueous reversed-phase liquid chromatography. J Chromatogr. 606(2):272-6
19. Strazisar et al. (2005) Quantitative determination of coenzyme Q10 by liquid chromatography and liquid chromatography/mass spectrometry in dairy products. J AOAC Int. 88(4):1020-7
20. Orozco et al. (2007) Determination of ubiquinol-10 (coenzyme Q10) in raw materials and dietary supplements by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection: single-laboratory validation. J AOAC Int. 90(5):1227-36
21. ASU § 64 LFGB L 00.00-61 / DIN EN 12821:2009 [21b: 2000]: Bestimmung von Vitamin D (Cholecalciferol (D₃) und Ergocalciferol (D₂)) in Lebensmitteln mittels HPLC / Foodstuffs. Determination of vitamin D by high performance liquid chromatography. Measurement of cholecalciferol (D₃) or ergocalciferol (D₂)
22. ASU § 64 LFGB L 00.00-62 / DIN EN 12822:2014: Bestimmung von Vitamin E (α-, β-, γ- und δ-Tocopherol) in Lebensmitteln mittels HPLC / Foodstuffs. Determination of vitamin E by high performance liquid chromatography. Measurement of α-, β-, γ- and δ-tocopherol

- 23.ASU § 64 LFGB L 00.00-63/1 / DIN EN 12823-1:2014: Bestimmung von Vitamin A in Lebensmitteln mittels HPLC, Teil 1: Bestimmung von all-trans-Retinol und 13-cis-Retinol / Foodstuffs. Determination of vitamin A by high performance liquid chromatography. Measurement of all-E-retinol and 13-Z-retinol
- 24.ASU § 64 LFGB L 00.00-63/2 / DIN EN 12823-2:2000: Bestimmung von Vitamin A in Lebensmitteln mittels HPLC, Teil 2: Bestimmung von β -Carotin / Foodstuffs. Determination of vitamin A by high performance liquid chromatography. Measurement of β -carotene
- 25.ASU § 64 LFGB L 00.00-86 / DIN EN 14148:2003: Untersuchung von Lebensmitteln - Bestimmung von Vitamin K₁ mit HPLC / Foodstuffs. Determination of vitamin K1 by HPLC

DLA ptsU07 (2021) - Diät-Produkt I

11 von 12 Teilnehmern haben Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung von Vitamin A, E, D3 und Beta-Carotin erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz bzw. nach Ergebnissen aus Versuchen zur Präzision. Es lagen 80% bis 100% der Ergebnisse der Teilnehmer im Zielbereich. Für Vitamin K1 konnte keine Auswertung erfolgen. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

4 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Frankreich, Großbritannien, Italien, Spanien) und ein Teilnehmer in den USA.