



Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA ptMYS1/2019

Mykotoxin-Screening:

**Aflatoxine, Ochratoxin A, Deoxynivalenol,
Zearalenon und Fumonisine**

in Frühstückscerealien (Müsli)

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>	DLA - Proficiency Tests GmbH Kalte Weide 21, 24641 Sievershütten, Germany Geschäftsführer/CEO: Dr. Matthias Besler-Scharf Stellv. Leitung/Deputy Lead: Alexandra Scharf MSc. Tel. ++49-(0)4532-9183358 Mob. ++49(0)171-1954375 Fax. ++49(0)4102-9944976 eMail. proficiency-testing@dla-lvu.de
<i>EP-Nummer</i> <i>PT-Number</i>	DLA ptMYS1/2019
<i>EP-Koordinator</i> <i>PT-Coordinator</i>	Dr. Matthias Besler-Scharf
<i>Status des EP-Bericht</i> <i>Status of PT-Report</i>	Abschlussbericht / Final report (30. August 2019) 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.
<i>EP-Bericht Freigabe</i> <i>PT-Report Authorization</i>	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: 30. August 2019
<i>Unteraufträge</i> <i>Subcontractors</i>	Falls im Rahmen der Eignungsprüfung eine Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern durchgeführt wurde, hat DLA diese im Unterauftrag vergeben. In case the analysis of the content, homogeneity and stability of PT-parameters was part of the proficiency test, the determinations were subcontracted by DLA.
<i>Vertraulichkeit</i> <i>Confidentiality</i>	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.

Inhalt

1. Einleitung.....	5
2. Durchführung.....	5
2.1 Untersuchungsmaterial.....	5
2.1.1 Homogenität.....	6
2.1.2 Stabilität.....	7
2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung.....	8
2.3 Ergebnisübermittlung.....	8
3. Auswertung.....	9
3.1 Qualitative Konsenswerte und Bewertung der Ergebnisse.....	9
3.2 Quantitative Auswertung.....	9
3.2.1 Konsenswerte der Teilnehmer (zugewiesener Werte).....	9
3.2.2 Robuste Standardabweichung.....	10
3.2.3 Wiederholstandardabweichung.....	10
3.2.4 Vergleichsstandardabweichung.....	10
3.2.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer.....	11
3.2.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung).....	12
3.2.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz.....	13
3.2.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	13
3.2.6.3 Werte aus Erkenntnissen.....	15
3.2.7 z-Score.....	17
3.2.8 z'-Score.....	18
3.2.9 Variationskoeffizient (VKR).....	18
3.2.10 Quotient S^*/σ_{pt}	19
3.2.11 Standardunsicherheit und Rückführbarkeit.....	19
4. Ergebnisse.....	20
4.1 Vergleichsuntersuchung Aflatoxine.....	21
4.1.1 Ergebnisse: Aflatoxin B1 (AF B1).....	21
4.1.2 Ergebnisse: Aflatoxine Summe (AF Sum).....	25
4.2 Vergleichsuntersuchung Ochratoxin A.....	30
4.2.1 Ergebnisse: Ochratoxin A (OTA).....	30
4.3 Vergleichsuntersuchung Deoxynivalenol.....	35
4.3.1 Ergebnisse: Deoxynivalenol (DON).....	35
4.4 Vergleichsuntersuchung Fumonisine.....	40
4.4.1 Ergebnisse: Fumonisin B1 (FUMO B1).....	40
4.4.2 Ergebnisse: Fumonisin B2 (FUMO B2).....	41
4.4.3 Ergebnisse: Fumonisine Summe (FUMO Sum).....	42
4.5 Vergleichsuntersuchung Zearalenon.....	47
4.5.1 Ergebnisse: Zearalenon (ZON).....	47
4.6 z-Scores der Teilnehmer: Übersichtstabelle.....	52

5.	Dokumentation.....	53
5.1	Angaben der Teilnehmer.....	53
5.1.1	Primärdaten.....	53
5.1.2	Analytische Methoden.....	63
5.2	Homogenität.....	69
5.2.1	Mischungshomogenität vor der Abfüllung.....	69
5.3	Informationen zur Eignungsprüfung (EP).....	70
6.	Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	71
7.	Verzeichnis relevanter Literatur.....	72

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 handelsübliche Frühstückscerealien "Müsli" eines Europäischen Anbieters. Die Grundzusammensetzung war für beide Proben A und B gleich. Zusätzlich wurden Probe A und Probe B jeweils weitere Zutaten mit unterschiedlichen natürlichen Gehalten an Mykotoxinen zugegeben (s. Tabelle 1).

Nach Zerkleinern und Sieben (mesh 3,0 mm) des Müslis wurde die Grundmischung homogenisiert. Anschließend wurden die Proben A und B folgendermaßen hergestellt:

Die weiteren zuvor zerkleinerten und homogenisierten Zutaten wurden zu einem Aliquot der Grundmatrix gegeben und die jeweilige Mischung für Probe A bzw. Probe B homogenisiert. Anschließend wurde portionsweise erneut Grundmatrix in 2 weiteren Schritten zugegeben und jeweils homogenisiert bis die Gesamtmenge erreicht war.

Die Proben wurden danach zu Portionen von ca. 100 g in metallisierte PET-Folienbeutel abgefüllt.

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

Tabelle 1: Zusammensetzung der DLA-Proben

Zutaten	Probe A *	Probe B *
Müsli mit Früchten, Bio Zutaten: Hafervollkornflocken, Rosinen geölt, Reis gepufft, Trockenfrüchte (Aprikosen, Datteln, Pflaumen, Äpfel), Reismehl, Zimt Nährwerte** pro 100 g: Fett 5,0 g, Kohlenhydrate 63 g davon Zucker 17 g, Ballaststoffe 8,8 g, Protein 10 g, Salz 0,03 g	84 g/100g	91 g/100g
Mais, gemahlen	16 g/100g	-
Mandelmehl, teilentölt	-	5,0 g/100g
Pflanzenpulver-Mischung	-	2,5 g/100g
Pistazien-Mandel-Mischung, gemahlen	-	2,0 g/100g

* Gehalte gemäß gravimetrischer Mischung

** Gehalte gemäß Deklaration

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-Analyse der vorliegenden LVU-Proben hat eine Wahrscheinlichkeit von 99% bzw. 95% 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 wurde ein HorRat-Wert von 0,63 bzw. 0,80 für die vorliegenden LVU-Proben erhalten. Die Ergebnisse der Microtracer-Analyse sind in der Dokumentation angegeben.

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung S_r der Doppelbestimmungen der Teilnehmer** wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Sie liegt für alle Parameter im Bereich von 5% bis 18% (s. Tab. 2). Die Wiederholstandardabweichungen sind somit vergleichbar mit den Präzisionsdaten der jeweiligen genormten Methoden (vgl. Tab. 3) [20-27]. Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind auch bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 bis 4.5).

Tabelle 2: Wiederholstandardabweichungen S_r der Doppelbestimmungen der Teilnehmer (Variationskoeffizienten VK_r in %)

Parameter	VK_r Probe A	VK_r Probe B
Aflatoxin B1 (AF B1)	-	10,6 %
Aflatoxine Summe (AF Sum)	-	11,5 %
Ochratoxin A (OTA)	-	18,4 %
Deoxynivalenol (DON)	5,2 %	-
Fumonisine Summe (FUMO Sum)	10,8 %	-
Zearalenon (ZON)	8,3 %	-

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. 3.2.8 und 3.2.11) [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 Ballaststoffe und Inulin.

Der a_w -Wert der EP-Proben lag bei ca. 0,50 und 0,48 (20-21°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 17. Kalenderwoche 2019 je eine Portion der Untersuchungsmaterialien Probe A und B verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 07. Juni 2019.

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

*Es handelt sich um **zwei unterschiedliche Proben A und B** mit möglichen Gehalten an den Parametern Aflatoxine, Ochratoxin A, Deoxynivalenol, Zearalenon und Fumonisine im µg/kg Bereich in der **Matrix Getreide-Müsli mit Früchten**. Die Proben enthalten unterschiedliche Zutaten mit natürlichen Gehalten der o.g. Mykotoxine.*

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 Mittelwerte der 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 16 Teilnehmern haben 15 Teilnehmer ihre Ergebnisse fristgerecht abgegeben. Ein Teilnehmer hat verspätet Ergebnisse eingereicht.

3. Auswertung

3.1 Qualitative Konsenswerte und Bewertung der Ergebnisse

Die qualitative Bewertung der Ergebnisse jedes Teilnehmers erfolgte anhand der Übereinstimmung der als "negativ" oder "positiv" eingestuft Ergebnisse mit dem **qualitativen Konsenswert der Teilnehmer**. Ein Konsenswert wird festgestellt sofern $\geq 75\%$ positive oder negative Ergebnisse für einen Parameter vorliegen.

Die Bewertung erfolgt in der Form, dass die Anzahl übereinstimmender Ergebnisse gefolgt von der Anzahl an Proben, für die ein Konsenswert erhalten wurde, angegeben wird. Dahinter wird in Klammern die Übereinstimmung als Prozentsatz ausgedrückt.

Für die **qualitative Einstufung** der Teilnehmer-Ergebnisse als "negativ" oder "positiv" wurden von DLA Akzeptanzgehalte in Anlehnung an die EU-VO 401/2006 Anhang II 4.4.1 abgeleitet (s. dieser Bericht 3.2.6.3 und Tabelle 4). Nach der EU-Verordnung können Messergebnisse von Screening-Methoden für Mykotoxine, die Gehalte von weniger als 50% des zulässigen Höchstgehalts aufweisen, als "konform" eingestuft werden. Dementsprechend werden in der vorliegenden LVU "konforme" Messergebnisse von $<50\%$ vom Höchstgehalt nach EU-VO 1881/2006 als "negativ" und Messergebnisse $>50\%$ vom Höchstgehalt als "positiv" für die qualitative Bewertung der Teilnehmer-Ergebnisse eingestuft.

3.2 Quantitative Auswertung

3.2.1 Konsenswerte der Teilnehmer (zugewiesener Werte)

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.

In der vorliegenden LVU wurde dies, wenn möglich, stets für die Ergebnisse aller Methoden zusammen (ELISA, HPLC, LC-MS) sowie getrennt für ELISA-Methoden und LC-Methoden (HPLC, LC-MS) durchgeführt:

- i) **Zugewiesener Wert für alle Methoden** - X_{ptALL}
- ii) **Zugewiesener Wert für ELISA-Methoden** - $X_{ptELISA}$
- iii) **Zugewiesener Wert für LC-Methoden** - X_{ptLC}

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].

3.2.2 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].

Folgende robuste Standardabweichungen werden herangezogen:

- i) **Robuste Standardabweichung alle Methoden - S^*_{ALL}**
- ii) **Robuste Standardabweichung von ELISA-Methoden - S^*_{ELISA}**
- iii) **Robuste Standardabweichung von LC-Methoden - S^*_{LC}**

3.2.3 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.

3.2.4 Vergleichsstandardabweichung

Die Vergleichsstandardabweichung S_R stellt eine laborübergreifende Schätzung der Standardabweichung für die Bestimmung des jeweiligen Parameters anhand der (ausreißerfreien) Einzelergebnisse der Teilnehmer dar. Sie berücksichtigt sowohl die Wiederholstandardabweichung als auch die Standardabweichung zwischen den Laboratorien. Vergleichsstandardabweichungen von LVUs können von Vergleichsstandardabweichungen von RVs abweichen, da die beteiligten Laboratorien bei LVUs i.d.R. unterschiedliche interne Bedingungen und Methoden zur Bestimmung der Messwerte benutzen. In der vorliegenden Auswertung bezieht sich die Angabe der Vergleichsstandardabweichung daher nicht auf eine spezifische Messmethode, sondern charakterisiert annähernd die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Laboratorien untereinander. Vorausgesetzt der Einfluss von Homogenität und Stabilität des Probenmaterials sind zu vernachlässigen.

Sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, erfolgt die Berechnung der Vergleichsstandardabweichung S_R nach: [3, 4].

Die relative Vergleichsstandardabweichung in Prozent des Mittelwerts ist als Variationskoeffizient VK_R bei den statistischen Kenndaten im Ergebnisteil mit angegeben, sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, und die Bedeutung unter 3.2.9 näher erläutert.

3.2.5 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.

3.2.6 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 3.2.6.3 ermittelt.

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

In der vorliegenden LVU wurde zur Bewertung der Ergebnisse die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz / Thompson, geeignet für Gehalte $\leq 120 \mu\text{g}/\text{kg}$, für nachstehende Parameter verwendet (s. 3.2.6.1):

- Aflatoxine, Ochratoxin A und Zearalenon.

Zusätzlich wurde zur Information für Aflatoxine, Ochratoxin A und Zearalenon die Zielstandardabweichung der Auswertung eines Versuchs zur Präzision angegeben (s. 3.2.6.2).

Die Zielstandardabweichung der Auswertung eines Versuchs zur Präzision genormter Methoden wurde zur Bewertung der Ergebnisse für nachstehende Parameter verwendet (s. 3.2.6.2):

- Deoxynivalenol und Fumonisine.

Für den Parameter Fumonisine wurde die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.2.6.8).

Zusätzlich wurde zur Information für Deoxynivalenon und Fumonisine die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz, geeignet für Gehalte $\geq 120 \mu\text{g}/\text{kg}$, angegeben (s. 3.2.6.1).

3.2.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

Anhand der in zahlreichen LVUs für unterschiedliche Parameter und Analysemethoden erhaltenen statistischen Kenndaten hat Horwitz ein allgemeines Modell für die Schätzung der Vergleichsstandardabweichung σ_R abgeleitet [6]. Später wurde das Modell von Thompson für bestimmte Konzentrationsbereiche modifiziert [10]. Die Vergleichsstandardabweichung σ_R kann als relative Zielstandardabweichung σ_{pt} in % des zugewiesenen Wertes verwendet werden und nach untenstehenden Gleichungen berechnet werden [3]. Dabei wird für die Konzentration c der zugewiesene Wert X_{pt} eingesetzt.

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

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

3.2.6.2 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 3 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 3: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [20-27]

Parameter	Matrix	Mittelwerte [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
AF B1	Mais	14,9	5,8%	10%	9,12% ²	ASU §64 L 15.00-2[20]
AF B1	Erdnusscreme	5,26	14,9%	30%	28,1% ²	ASU §64 L 15.00-2[20]
AF B1	Erdnusscreme	0,80	6%	32%	31,7%	ASU §64 L 23.05-2[21]
AF Summe	Mais	24,5	7,3%	11,7%	10,5% ³	ASU §64 L 15.00-2[20]
AF Summe	Erdnusscreme	8,42	17%	30%	27,5% ³	ASU §64 L 15.00-2[20]
AF Summe	Erdnusscreme	1,3	6%	34%	33,7%	ASU §64 L 23.05-2[21]
OTA	Mais	16,3	20,1%	28,4%	24,6% ¹	ASU §64 L 15.00-1/2[22]
OTA	Gerste	14,4	7,9%	26,5%	25,9%	ASU §64 L 15.00-1/2[22]
OTA	Sultaninen	11,4	5,6%	14,3%	13,7%	ASU §64 L 30.00-5[23]
DON	Reis	458	6,5%	11,5%	11,5%	ASU §64 L 15.00-9[24]
DON	Weizen	678	6,0%	16,3%	15,7%	ASU §64 L 15.00-9[24]
DON	Weizen	165	21%	39%	36,1%	ASU §64 L 15.00-9[24]
DON	Mais	501	10%	23%	21,9% ¹	ASU §64 L 15.00-9[24]
FUMO Sum	Säuglingsnahrung	111,6	16,3%	26,6%	24,0%	ASU §64 L 48.02-5[25]
FUMO Sum	Säuglingsnahrung	293,4	6,9%	16,6%	15,9%	ASU §64 L 48.02-5[25]
FUMO Sum	Säuglingsnahrung	211,2	22,9%	26,6%	21,1%	ASU §64 L 48.02-5[25]
FUMO Sum	Säuglingsnahrung	322,5	14,0%	24,1%	22,0% ¹	ASU §64 L 48.02-5[25]
ZON	Mais	87,2	14,2%	20,6%	10,5%	ASU §64 L 48.02-3[26]
ZON	Mais	66,5	8,9%	16,4%	15,1%	ASU §64 L 48.02-3[26]
ZON	Weizen	26,3	8,9%	19,7%	18,7%	ASU §64 L 15.01/02-2 [27]
ZON	Weizen	58,3	3,8%	23,0%	22,8% ¹	ASU §64 L 15.01/02-2 [27]

¹ in der Auswertung (s. Abschnitt 4) verwendete Werte

² Mittelwert gebildet = resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} 18,6%

³ Mittelwert gebildet = resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} 19,0%

3.2.6.3 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 3.2.6.1 oder 3.2.6.2 als geeignet angesehen.

Rechtliche Anforderungen und Akzeptanzgehalte für die qualitative Bewertung:

Die Höchstgehalte für Mykotoxine in Lebensmitteln sind in der EU-VO 1881/2006 [19] festgelegt. In Tabelle 4 sind Höchstgehalte für die Parameter der vorliegenden Screening-LVU in bestimmten Lebensmitteln aufgeführt. Die von DLA abgeleiteten Akzeptanzgehalte (50% der Screening-Zielkonzentration nach EU-VO 401/2006 Anhang II 4.4.1) sind ebenfalls in Tabelle 4 angegeben und wurden für die qualitative Bewertung der Ergebnisse verwendet (vgl. 3.1 Qualitative Konsenswerte und Bewertung der Ergebnisse).

Hinweis: Die von DLA abgeleiteten Akzeptanzgehalte stellen keine rechtsverbindlichen Werte dar. Sie wurden aufgrund ihrer Eignung für die qualitative Bewertung der EP-Proben ausgewählt. Die tatsächliche Matrix der EP-Proben kann von der in der EU-Verordnung genannten Lebensmittelgruppe abweichen.

Für die qualitative Bewertung der Fumonisine B1 und B2 wurden 75% bzw. 25% des Akzeptanzgehalts für die Summe der Fumonisine herangezogen.

Tabelle 4: Höchstgehalte für Mykotoxine in bestimmten Lebensmitteln nach EU-VO 1881/2006 und abgeleitete Akzeptanzgehalte für die qualitative Bewertung der Ergebnisse in der vorliegenden Screening-LVU in Anlehnung an EU-VO 401/2006 [18, 19]

Mykotoxine	Lebensmittel	Höchstgehalte	Akzeptanzgehalte
		[µg/kg]	[µg/kg]
AF B1	Getreide und Getreideerzeugnisse, einschließlich verarbeiteter Getreideerzeugnisse	2,0	1,0 ¹
AF B1	Mandeln, Pistazien und Aprikosenkerne, die zum unmittelbaren Verzehr oder zur Verwendung als Lebensmittelzutat bestimmt sind	8,0	4,0
AF B1	Trockenfrüchte, ausgenommen getrocknete Feigen, sowie deren Verarbeitungserzeugnisse, die zum unmittelbaren Verzehr oder zur Verwendung als Lebensmittelzutat bestimmt sind	2,0	1,0
AF Summe	Getreide und Getreideerzeugnisse, einschließlich verarbeiteter Getreideerzeugnisse	4,0	2,0 ¹
AF Summe	Mandeln, Pistazien und Aprikosenkerne, die zum unmittelbaren Verzehr oder zur Verwendung als Lebensmittelzutat bestimmt sind	10,0	5,0
AF Summe	Trockenfrüchte, ausgenommen getrocknete Feigen, sowie deren Verarbeitungserzeugnisse, die zum unmittelbaren Verzehr oder zur Verwendung als Lebensmittelzutat bestimmt sind	4,0	2,0
OTA	Aus unverarbeitetem Getreide gewonnene Erzeugnisse, einschließlich verarbeitete Getreideerzeugnisse und zum unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmtes Getreide	3,0	1,5 ¹
OTA	Getrocknete Weintrauben (Korinthen, Rosinen und Sultaninen)	10,0	5,0
DON	Brot (einschließlich Kleingebäck), feine Backwaren, Kekse, Getreide-Snacks und Frühstückscerealien	500	250 ¹
FUMO Summe	Zum unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmter Mais, zum unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmte Lebensmittel auf Maisbasis	1000	500
FUMO Summe	Frühstückscerealien und Snacks auf Maisbasis	800	400
FUMO Summe	Getreidebeikost und andere Beikost auf Maisbasis für Säuglinge und Kleinkinder	200	100 ¹
ZON	Zum unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmtes Getreide, Getreidemehl, als Enderzeugnis für den unmittelbaren menschlichen Verzehr vermarktete Kleie und Keime	75	37,5
ZON	Für den unmittelbaren menschlichen Verzehr bestimmter Mais, Snacks und Frühstückscerealien auf Maisbasis	100	50 ¹

¹ in der Auswertung (s. Abschnitt 4) verwendete Werte

(Höchstgehalte gemäß EU-VO 1881/2006 (Anhang) und Akzeptanzgehalte nach EU-VO 401/2006 (Anhang II 4.4.1) für Gehalte >50% unter dem Höchstgehalt)

3.2.7 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 3.2.6 berechnet.

3.2.7.1 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].

3.2.8 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. 3.2.11). 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 3.2.7.1.

3.2.9 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].

3.2.10 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].

3.2.11 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 Laboren wird mit dem Versand dieser Auswertung ihre individuelle Auswertenummer mitgeteilt.

Die Ergebnisse wurden nach durchgeführten Methoden (ELISA, HPLC, LC/MS) zusammengefasst und die Auswertenummern innerhalb der Gruppen aufsteigend sortiert. Zunächst erfolgt die qualitative Bewertung der Ergebnisse, danach die quantitative Bewertung. Sofern wenigstens 50% positive Ergebnisanangaben und mindestens 5 quantitative Ergebnisse vorliegen, werden die nachstehenden statistischen Kenndaten der jeweiligen Vergleichsuntersuchung 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 anschließenden Tabelle sind die Ergebnisse der teilnehmenden Labore auf 3 gültige Stellen formatiert dargestellt**:

Auswertenummer	Ergebnis	Abweichung	z-Score $X_{pt_{ALL}}$	Abweichung	z-Score $X_{pt_{Mi}}$	Methode	Hinweis
	[µg/kg]	X All		X Mi			

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

4.1 Vergleichsuntersuchung Aflatoxine

4.1.1 Ergebnisse: Aflatoxin B1 (AF B1)

Qualitative Auswertung der Ergebnisse: Proben A und B

Auswertenummer	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Qualitative Bewertung	Methode	Hinweis
	pos/neg	[µg/kg]	pos/neg	[µg/kg]	Übereinstimmungen mit Konsenswerten		
5		0,80		4,08		ELISA	nicht bewertet (Summe Aflatoxine?)
16		0,15		3,10		ELISA	nicht bewertet (Summe Aflatoxine?)
2	negativ	<0,1	positiv	2,10	2/2 (100%)	HPLC	
4	negativ	<0,12	positiv	5,08	2/2 (100%)	HPLC	
6	negativ	< 0,20	positiv	6,60	2/2 (100%)	HPLC	
7	negativ	<0,01	positiv	3,38	2/2 (100%)	HPLC	
10	negativ	<0,5	positiv	5,10	2/2 (100%)	LC-MS	
13	negativ	0 (<0,1)	positiv	4,60	2/2 (100%)	LC-MS	
14	negativ	<0.5	positiv	5,30	2/2 (100%)	LC-MS	

	Probe A	Probe B
Anzahl positiv	0	7
Anzahl negativ	7	0
Prozent positiv	0	100
Prozent negativ	100	0
Konsenswert	negativ	positiv

Methoden:

w weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

positiv: > 1,0 µg/kg (EU maximum level x 0,5)

negativ: < 1,0 µg/kg (EU maximum level x 0,5)

Anmerkung:

Der Akzeptanzgehalt für die Einstufung der Ergebnisse als positiv oder negativ wurde auf 1,0 µg/kg festgelegt (vgl. 3.1 sowie Tab. 4).

Für Probe A lagen alle Ergebnisse unter und für Probe B alle über dem Akzeptanzgehalt.

Quantitative Auswertung: Aflatoxin B1 in µg/kg**Probe B**

Kenndaten	LC-Methoden
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	4,59
Median	5,08
Robuster Mittelwert (X_{pt})	4,60
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,63
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	4
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,420
Variationskoeffizient (VK_r)	10,6%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	1,52
Variationskoeffizient (VK_R)	38,5%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	1,01
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,856
Untere Grenze des Zielbereichs	2,58
Obere Grenze des Zielbereichs	6,63
Quotient S^*/σ_{pt}	1,61
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,772
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	86%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem allgemeinen Modell nach Horwitz/Thompson berechnet (3.2.6.1). Zusätzlich wurde zur Information die Zielstandardabweichung der Auswertung eines Versuchs zur Präzision angegeben (vgl. 3.2.6.2).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0.

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung bzw. die Variationskoeffizienten VK_r und VK_R liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.2.6.2).

86% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

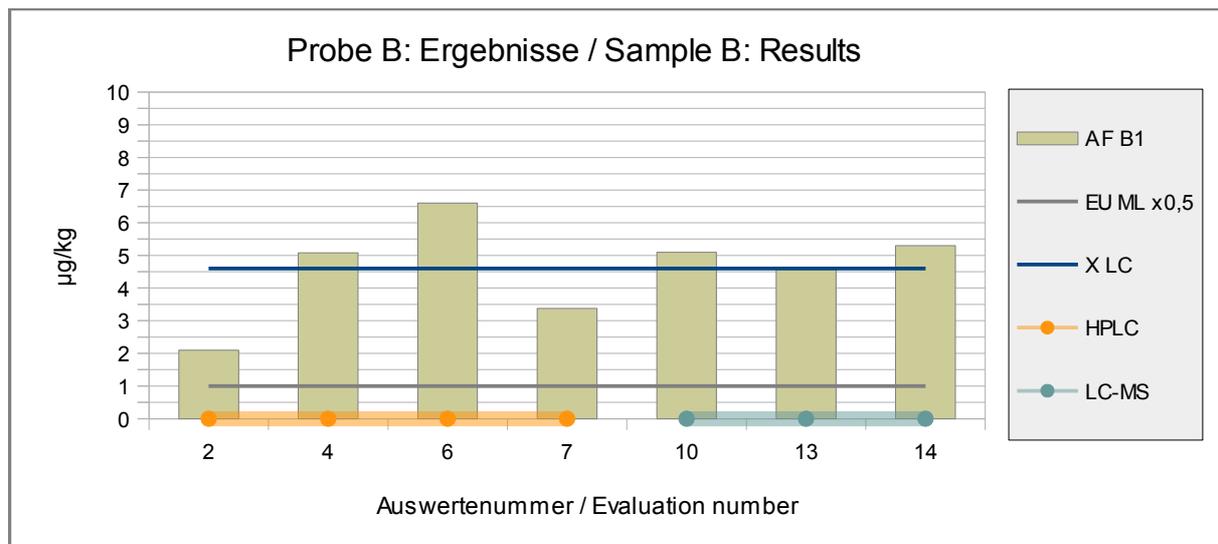


Abb./Fig. 1: Ergebnisse Aflatoxine B1 (AF B1)
blaue Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse LC-Methoden
graue Linie = qual. Bewertung als positiv >1,0 µg/kg
runde Symbole = Zuordnung der Methoden (s. Legende)

Anmerkung:

Da weniger als 8 Ergebnisse vorlagen, wurde keine Kerndichte-Schätzung durchgeführt.

z-Scores der Ergebnisse: Aflatoxin B1

z-Scores of Results: Aflatoxin B1

Auswertenummer	Probe B	Abweichung	z-Score $X_{pt,LC}$	Methode	Hinweis
	[µg/kg]	x LC			
2	2,10	-2,50	-2,5	HPLC	
4	5,08	0,48	0,47	HPLC	
6	6,60	2,00	2,0	HPLC	
7	3,38	-1,22	-1,2	HPLC	
10	5,10	0,50	0,49	LC-MS	
13	4,60	0,00	0,00	LC-MS	
14	5,30	0,70	0,69	LC-MS	

Methoden:

weitere Angaben s. Dokumentation

further details see documentation

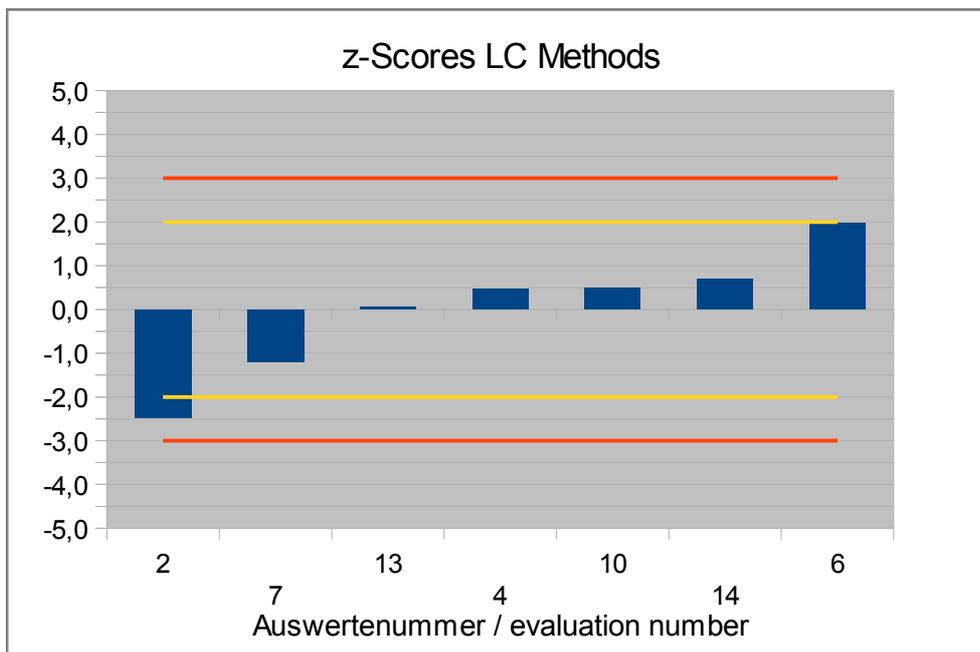


Abb./Fig. 2:

z-Scores Aflatoxin B1 (AF B1)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse LC-Methoden

4.1.2 Ergebnisse: Aflatoxine Summe (AF Sum)

Qualitative Auswertung der Ergebnisse: Proben A und B

Auswertenummer	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Qualitative Bewertung	Methode	Hinweis
	pos/neg	[µg/kg]	pos/neg	[µg/kg]	Übereinstimmungen mit Konsenswerten		
1	negativ	<BG (1,75)	positiv	4,50	2/2 (100%)	ELISA	
3	negativ	0 (<1)	positiv	2,63	2/2 (100%)	ELISA	
5	negativ	0,80	positiv	4,08	2/2 (100%)	ELISA	
12	negativ	< 1	positiv	2,30	2/2 (100%)	ELISA	
15	negativ	0,25	positiv	3,80	2/2 (100%)	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
16	negativ	0,15	positiv	3,10	2/2 (100%)	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
2	negativ	<0,3	positiv	2,21	2/2 (100%)	HPLC	
4	negativ	0 (<0,48)	positiv	5,76	2/2 (100%)	HPLC	
6	negativ	< 0,80	positiv	7,20	2/2 (100%)	HPLC	
7	negativ	<0,04	positiv	4,02	2/2 (100%)	HPLC	Summe von DLA berechnet
10	negativ	<2	positiv	5,10	2/2 (100%)	LC-MS	
13	negativ	0 (<0,4)	positiv	5,00	2/2 (100%)	LC-MS	
14	negativ	<0,5	positiv	5,30	2/2 (100%)	LC-MS	

	Probe A	Probe B
Anzahl positiv	0	13
Anzahl negativ	13	0
Prozent positiv	0	100
Prozent negativ	100	0
Konsenswert	negativ	positiv

Methoden:

weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

positiv: > 2,0 µg/kg (EU maximum level x 0,5)
negativ: < 2,0 µg/kg (EU maximum level x 0,5)

Anmerkung:

Der Akzeptanzgehalt für die Einstufung der Ergebnisse als positiv oder negativ wurde auf 2,0 µg/kg festgelegt (vgl. 3.1 sowie Tab. 4). Für Probe A lagen alle Ergebnisse unter und für Probe B alle über dem Akzeptanzgehalt.

Quantitative Auswertung: Aflatoxine Summe in µg/kg

Probe B

Kenndaten	Alle Methoden	ELISA-Methoden	LC-Methoden
Anzahl der Messergebnisse	13	6	7
Anzahl der Ausreißer	0	0	0
Mittelwert	4,23	3,40	4,94
Median	4,08	3,45	5,10
Robuster Mittelwert (X_{pt})	4,17	3,40	4,99
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,53	0,980	1,65
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	10	6	4
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,425	0,427	0,423
Variationskoeffizient (VK_r)	11,5%	12,6%	10,2%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	1,14	0,921	1,42
Variationskoeffizient (VK_R)	30,9%	27,1%	34,4%
<i>Zielkenndaten:</i>			
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,918	0,748	1,10
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,793	0,646	0,947
Untere Grenze des Zielbereichs	2,34	1,90	2,79
Obere Grenze des Zielbereichs	6,01	4,90	7,18
Quotient S^*/σ_{pt}	1,7	1,3	1,5
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,530	0,500	0,778
Ergebnisse im Zielbereich	11	6	6
Prozent im Zielbereich	85%	100%	86%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichungen wurden nach dem allgemeinen Modell nach Horwitz/Thompson berechnet (3.2.6.1). Zusätzlich wurden zur Information die Zielstandardabweichungen der Auswertung eines Versuchs zur Präzision angegeben (vgl. 3.2.6.2).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag jeweils unter 2,0.

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung bzw. die Variationskoeffizienten VK_r und VK_R liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.2.6.2).

85% der Ergebnisse aller Methoden lagen im Zielbereich.

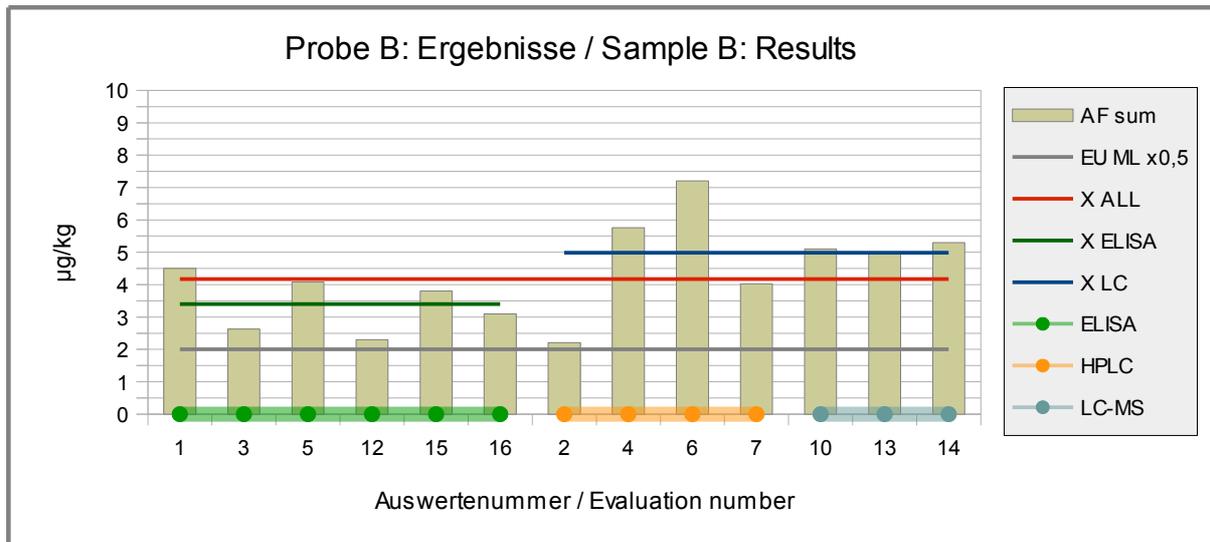


Abb./Fig. 3: Ergebnisse Aflatoxine Summe (AF Sum)
 rote Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse aller Methoden
 grüne Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse ELSIA-Methoden
 blaue Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse LC-Methoden
 graue Linie = qual. Bewertung als positiv > 2,0 µg/kg
 runde Symbole = Zuordnung der Methoden (s. Legende)

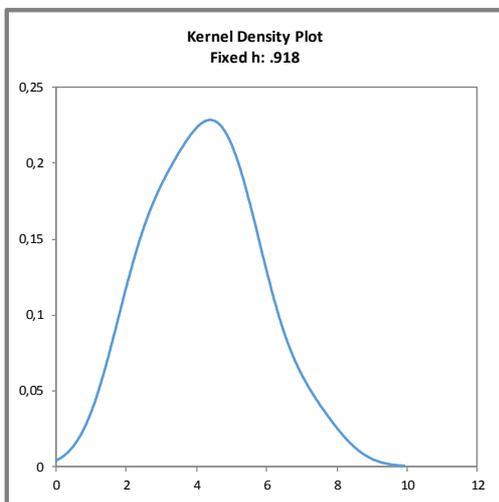


Abb. / Fig. 4:
 Kerndichte-Schätzung aller Ergebnisse
 (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{ptALL})
 Kernel density plot of all results
 (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{ptALL})

Anmerkung:
 Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einer leichten Schulter bei etwa 2 - 3,5 µg/kg.

z-Scores der Ergebnisse: Aflatoxine Summe

z-Scores of Results: Aflatoxins Sum

Auswertenummer	Probe B	Abweichung	z-Score Xpt _{ALL}	Abweichung	z-Score Xpt _{ELISA}	Abweichung	z-Score Xpt _{LC}	Methode	Hinweis
	[µg/kg]	X Alle		X ELISA		X LC			
1	4,50	0,33	0,36	1,10	1,5			ELISA	
3	2,63	-1,55	-1,7	-0,78	-1,0			ELISA	
5	4,08	-0,09	-0,10	0,68	0,91			ELISA	
12	2,30	-1,87	-2,0	-1,10	-1,5			ELISA	
15	3,80	-0,37	-0,41	0,40	0,53			ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
16	3,10	-1,07	-1,2	-0,30	-0,40			ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
2	2,21	-1,96	-2,1			-2,78	-2,5	HPLC	
4	5,76	1,59	1,7			0,78	0,71	HPLC	
6	7,20	3,03	3,3			2,22	2,0	HPLC	
7	4,02	-0,15	-0,17			-0,97	-0,88	HPLC	Summe von DLA berechnet
10	5,10	0,93	1,0			0,12	0,10	LC-MS	
13	5,00	0,83	0,90			0,01	0,01	LC-MS	
14	5,30	1,13	1,2			0,32	0,29	LC-MS	

Methoden:

weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

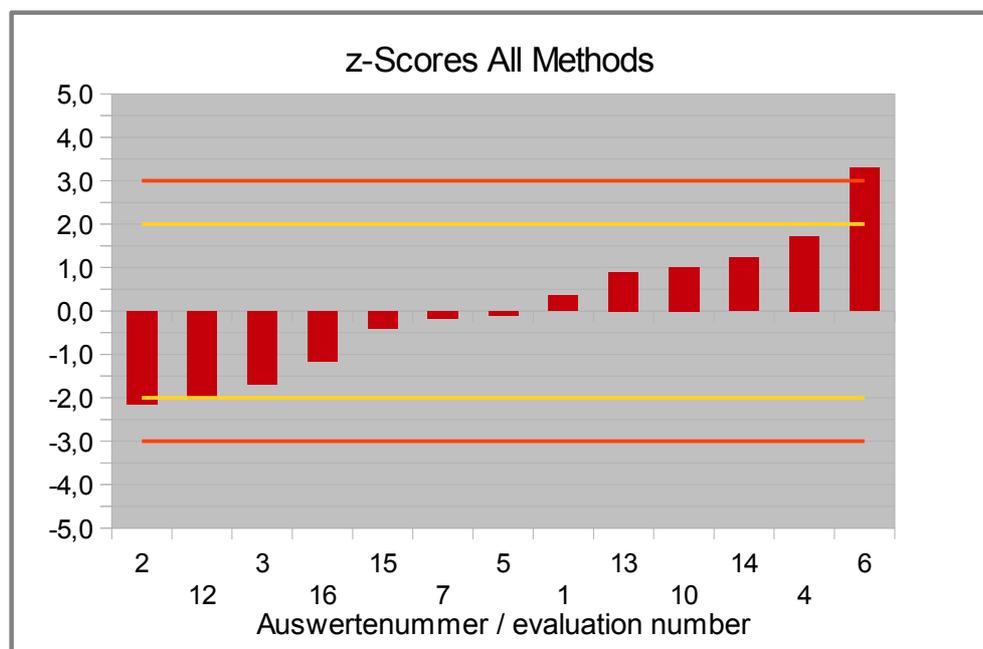


Abb./Fig. 5:

z-Scores Aflatoxine Summe (AF Sum)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse aller Methoden

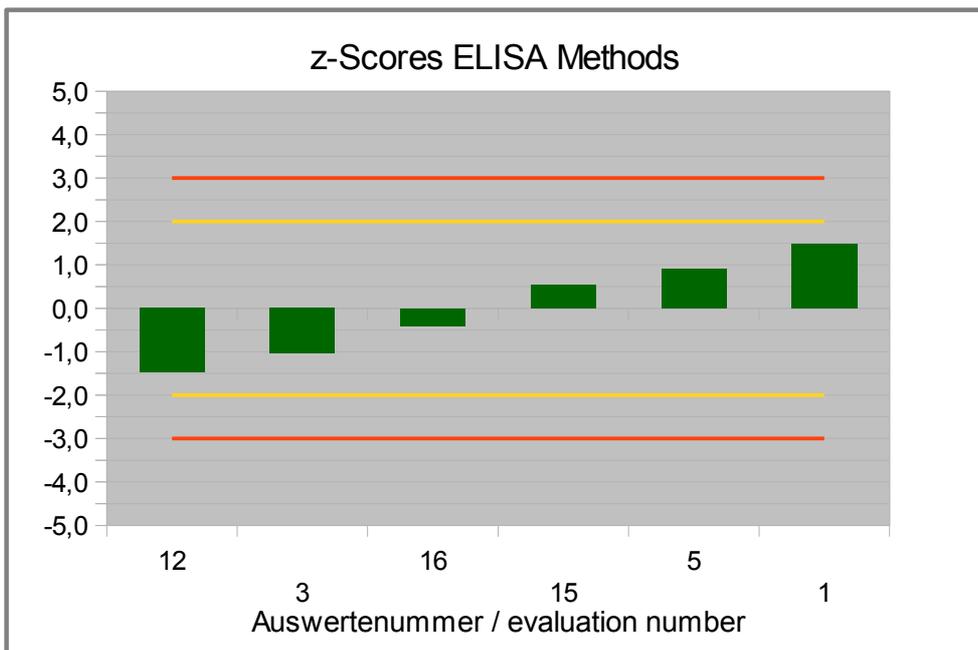


Abb./Fig. 6:

z-Scores Aflatoxine Summe (AF Sum)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse ELISA-Methoden

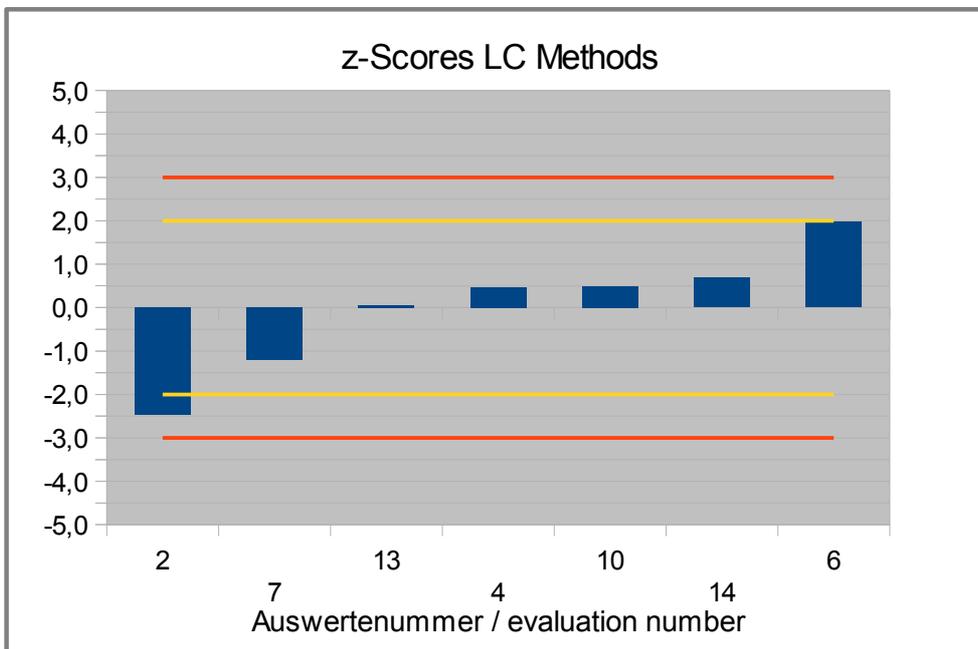


Abb./Fig. 7:

z-Scores Aflatoxine Summe (AF Sum)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse LC-Methoden

4.2 Vergleichsuntersuchung Ochratoxin A

4.2.1 Ergebnisse: Ochratoxin A (OTA)

Qualitative Auswertung der Ergebnisse: Proben A und B

Auswertenummer	Probe A pos/neg	Probe A [µg/kg]	Probe B pos/neg	Probe B [µg/kg]	Qualitative Bewertung Übereinstimmungen mit Konsenswerten	Methode	Hinweis
1	negativ	1,1	positiv	8,80	1/1 (100%)	ELISA	
3	positiv	7,98	positiv	8,80	1/1 (100%)	ELISA	
5	negativ	<1,5	positiv	7,11	1/1 (100%)	ELISA	
7	negativ	<1,25	positiv	4,05	1/1 (100%)	ELISA	
12	positiv	4,8	positiv	18,8	1/1 (100%)	ELISA	
15	positiv	1,7	positiv	7,95	1/1 (100%)	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
16	positiv	3,15	positiv	6,25	1/1 (100%)	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
2	negativ	<0,3	positiv	4,99	1/1 (100%)	HPLC	
4	negativ	0,89	positiv	7,06	1/1 (100%)	HPLC	
6	negativ	< 0,50	positiv	5,70	1/1 (100%)	HPLC	
10	negativ	<1	positiv	9,10	1/1 (100%)	LC-MS	
13	negativ	0 (<0,4)	positiv	8,10	1/1 (100%)	LC-MS	
14	negativ	<0.5	positiv	5,50	1/1 (100%)	LC-MS	

	Probe A	Probe B
Anzahl positiv	4	13
Anzahl negativ	9	0
Prozent positiv	31	100
Prozent negativ	69	0
Konsenswert	keiner	positiv

Methoden:

weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

positiv: > 1,5 µg/kg (EU maximum level x 0,5)

negativ: < 1,5 µg/kg (EU maximum level x 0,5)

Anmerkung:

Der Akzeptanzgehalt für die Einstufung der Ergebnisse als positiv oder negativ wurde auf 1,5 µg/kg festgelegt (vgl. 3.1 sowie Tab. 4). Für Probe B lagen alle Ergebnisse über dem Akzeptanzgehalt, während für Probe A kein Konsenswert von ≥ 75% negativer oder positiver Ergebnisse erhalten wurde.

Quantitative Auswertung: Ochratoxin A in µg/kg

Probe B

Kenndaten	Alle Methoden	ELISA-Methoden	LC-Methoden
Anzahl der Messergebnisse	12	6 [°]	6
Anzahl der Ausreißer	0	1	0
Mittelwert	6,95	7,16	6,74
Median	7,09	7,53	6,38
Robuster Mittelwert (X_{pt})	6,96	7,17	6,74
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,86	2,03	1,84
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	9	6	3
Wiederholstandardabweichung (S_r)	1,27	1,19	1,43
Variationskoeffizient (VK_r)	18,4%	16,6%	22,0%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	2,05	1,99	2,44
Variationskoeffizient (VK_R)	29,6%	27,9%	37,6%
<i>Zielkenndaten:</i>			
Zielstandardabweichung σ_{pt}	1,53	1,58	1,48
Zielstandardabweichung (zur Information)	1,71	1,76	1,66
Untere Grenze des Zielbereichs	3,90	4,02	3,77
Obere Grenze des Zielbereichs	10,0	10,3	9,71
Quotient S^*/σ_{pt}	1,2	1,3	1,2
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,671	1,04	0,941
Ergebnisse im Zielbereich	12	6	6
Prozent im Zielbereich	100%	100%	100%

[°] Messergebnisse ohne Ausreißer (Ergebnis 12)

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichungen wurden nach dem allgemeinen Modell nach Horwitz/Thompson berechnet (3.2.6.1). Zusätzlich wurden zur Information die Zielstandardabweichungen der Auswertung eines Versuchs zur Präzision angegeben (vgl. 3.2.6.2).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag jeweils unter 2,0.

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung bzw. die Variationskoeffizienten VK_r und VK_R liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.2.6.2).

100% der Ergebnisse aller Methoden lagen im Zielbereich.

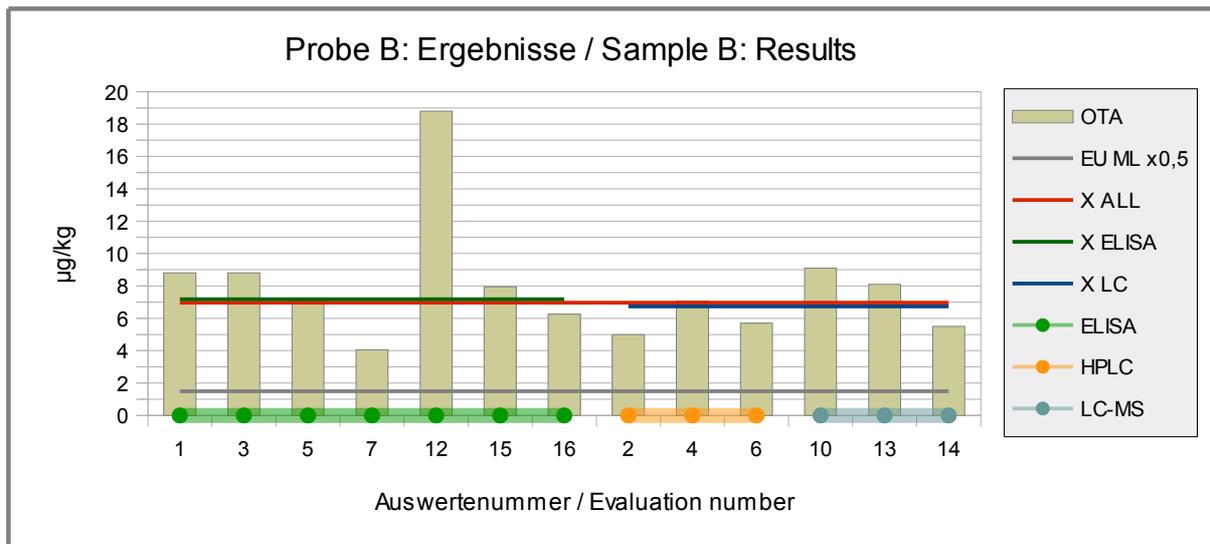


Abb./Fig. 8: Ergebnisse Ochratoxin A (OTA)
 rote Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse aller Methoden
 grüne Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse ELSIA-Methoden
 blaue Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse LC-Methoden
 graue Linie = qual. Bewertung als positiv > 1,5 µg/kg
 runde Symbole = Zuordnung der Methoden (s. Legende)

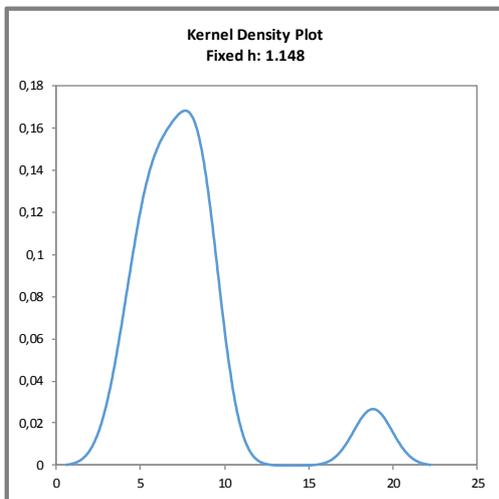


Abb. / Fig. 9:
 Kerndichte-Schätzung aller Ergebnisse
 (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{ptALL})
 Kernel density plot of all results
 (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{ptALL})

Anmerkung:
 Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak >15 µg/kg, der auf einen Ausreißer zurückgeht.

z-Scores der Ergebnisse: Ochratoxin A

z-Scores of Results: Ochratoxin A

Auswertenummer	Probe B [µg/kg]	Abweichung X Alle	z-Score Xpt _{ALL}	Abweichung X ELISA	z-Score Xpt _{ELISA}	Abweichung X LC	z-Score Xpt _{LC}	Methode	Hinweis
1	8,80	1,84	1,2	1,63	1,0			ELISA	
3	8,80	1,84	1,2	1,63	1,0			ELISA	
5	7,11	0,15	0,1	-0,06	-0,04			ELISA	
7	4,05	-2,91	-1,9	-3,12	-2,0			ELISA	
12	18,8	11,84	7,7	11,63	7,37			ELISA	Ausreißer X _{alle} u. X _{ELISA}
15	7,95	0,99	0,6	0,78	0,49			ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
16	6,25	-0,71	-0,5	-0,92	-0,58			ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
2	4,99	-1,98	-1,3			-1,76	-1,18	HPLC	
4	7,06	0,10	0,1			0,32	0,2	HPLC	
6	5,70	-1,26	-0,8			-1,04	-0,7	HPLC	
10	9,10	2,14	1,4			2,36	1,59	LC-MS	
13	8,10	1,14	0,7			1,36	0,92	LC-MS	
14	5,50	-1,46	-1,0			-1,24	-0,84	LC-MS	

Methoden:

weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

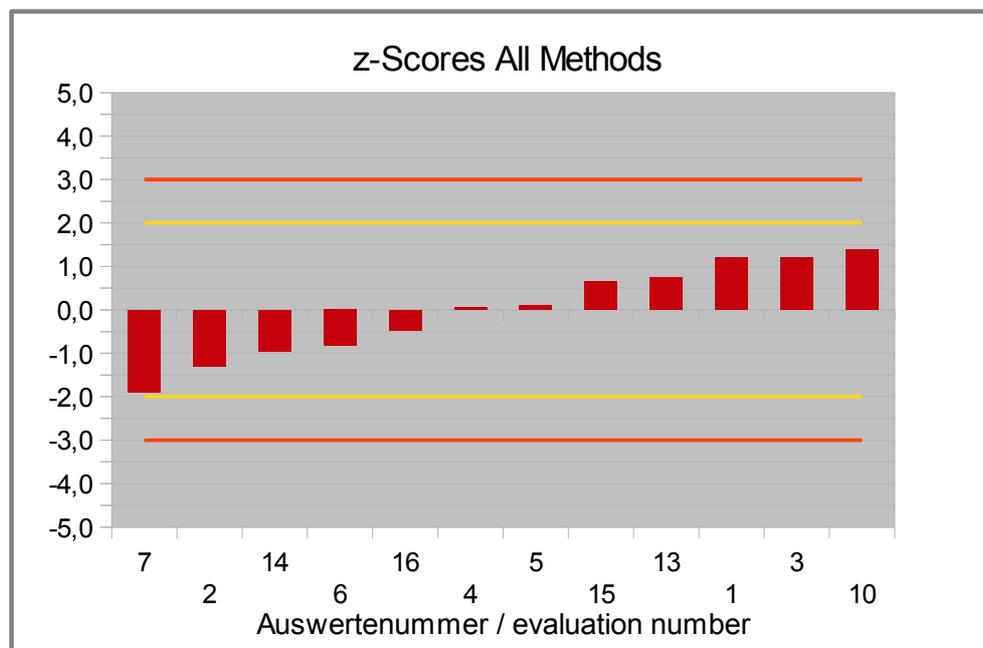


Abb./Fig. 10:

z-Scores Ochratoxin A (OTA)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse aller Methoden

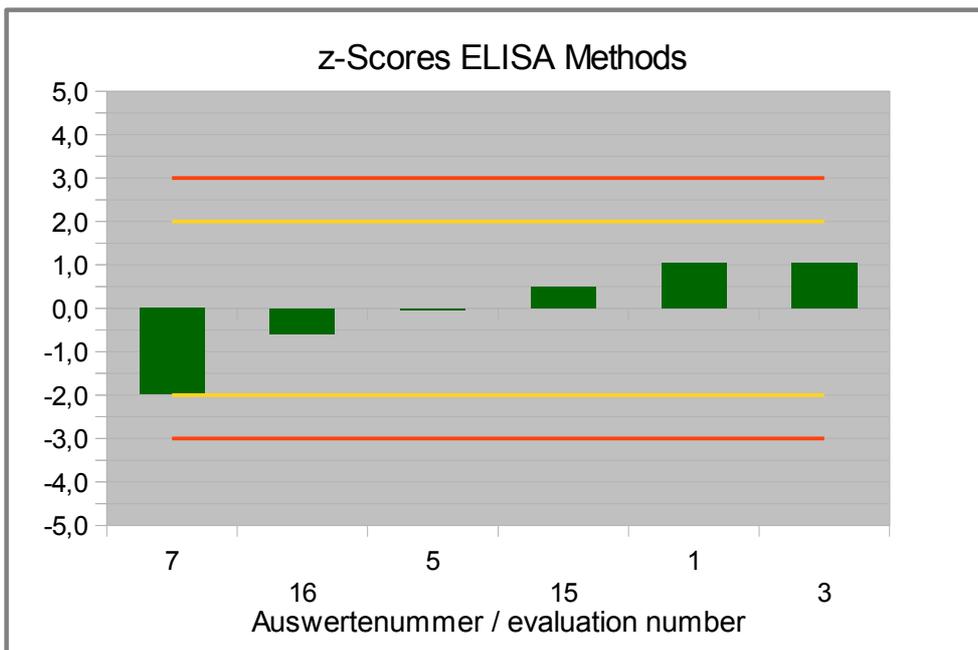


Abb./Fig. 11:

z-Scores Ochratoxin A (OTA)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse ELISA-Methoden

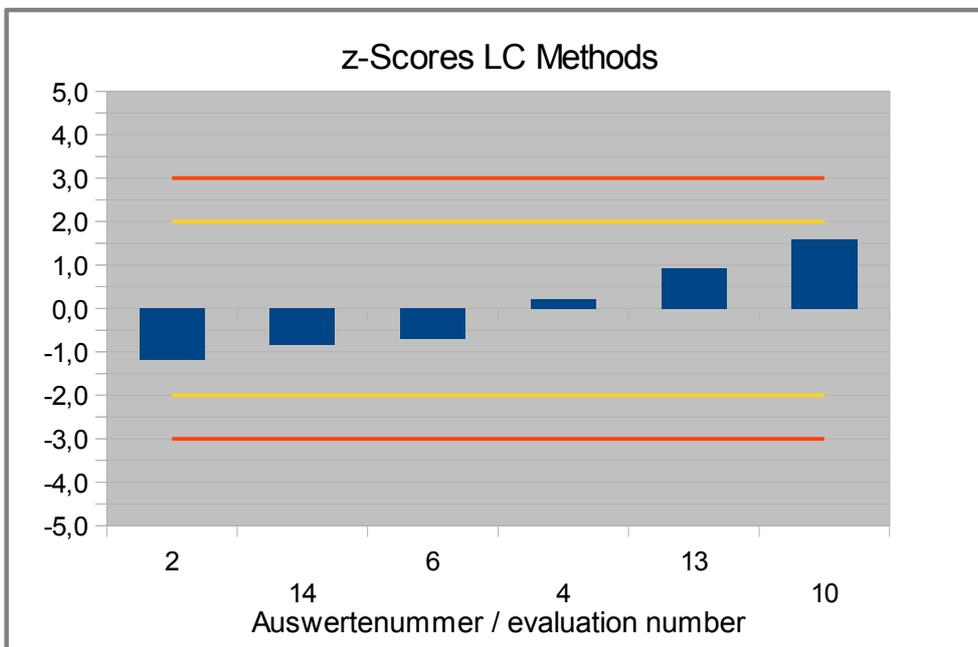


Abb./Fig. 12:

z-Scores Ochratoxin A (OTA)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse LC-Methoden

4.3 Vergleichsuntersuchung Deoxynivalenol

4.3.1 Ergebnisse: Deoxynivalenol (DON)

Qualitative Auswertung der Ergebnisse: Proben A und B

Auswertenummer	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Qualitative Bewertung	Methode	Hinweis
	pos/neg	[µg/kg]	pos/neg	[µg/kg]	Übereinstimmungen mit Konsenswerten		
1	positiv	838	negativ	29,2	2/2 (100%)	ELISA	
2	negativ	1,42	negativ	0,24	1/2 (50%)	ELISA	
3	negativ	77,2	negativ	5,57	1/2 (50%)	ELISA	
5	positiv	1191	negativ	<100	2/2 (100%)	ELISA	
7	positiv	353	negativ	<18,5	2/2 (100%)	ELISA	
8	positiv	670	negativ	222	2/2 (100%)	ELISA	
9	positiv	827		<600	1/1 (100%)	ELISA	
12	positiv	1765	negativ	75,3	2/2 (100%)	ELISA	
15	positiv	825	negativ	120	2/2 (100%)	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
16	positiv	834	negativ	189	2/2 (100%)	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
4	positiv	718	negativ	<25	2/2 (100%)	LC-MS	
6	positiv	721	negativ	< 20	2/2 (100%)	LC-MS	
10	positiv	430	negativ	<100	2/2 (100%)	LC-MS	
13	positiv	848	negativ	0 (<10)	2/2 (100%)	LC-MS	
14	positiv	716	negativ	(<20)	2/2 (100%)	LC-MS	
11	positiv	507	negativ	12	2/2 (100%)	div	

	Probe A	Probe B
Anzahl positiv	14	0
Anzahl negativ	2	15
Prozent positiv	88	0
Prozent negativ	13	100
Konsenswert	positiv	negativ

Methoden:

w weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

positiv: > 250 µg/kg (EU maximum level x 0,5)

negativ: < 250 µg/kg (EU maximum level x 0,5)

Anmerkung:

Der Akzeptanzgehalt für die Einstufung der Ergebnisse als positiv oder negativ wurde auf 250 µg/kg festgelegt (vgl. 3.1 sowie Tab. 4).

Für Probe A lagen 88% der Ergebnisse über und für Probe B alle Ergebnisse unter dem Akzeptanzgehalt (Anm: die Angabe <600 µg/kg wurde nicht berücksichtigt).

Quantitative Auswertung: Deoxynivalenol in µg/kg

Probe A

Kenndaten	Alle Methoden	ELISA-Methoden	LC-Methoden
Anzahl der Messergebnisse	14 [°]	8 [°]	5
Anzahl der Ausreißer	2	2	0
Mittelwert	803	913	687
Median	773	831	718
Robuster Mittelwert (X_{pt})	755	868	702
Robuste Standardabweichung (S^*)	250	360	139
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	10	7	2
Wiederholstandardabweichung (S_r)	37,2	40,1	35,3
Variationskoeffizient (VK_r)	5,18%	5,07%	6,19%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	247	251	207
Variationskoeffizient (VK_R)	34,3%	31,7%	36,3%
<i>Zielkenndaten:</i>			
Zielstandardabweichung σ_{pt}	165	190	154
Zielstandardabweichung (zur Information)	126	142	118
Untere Grenze des Zielbereichs	425	488	395
Obere Grenze des Zielbereichs	1090	1250	1010
Quotient S^*/σ_{pt}	1,5	1,9	0,90
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	83,6	159	77,5
Ergebnisse im Zielbereich	11	6	5
Prozent im Zielbereich	79%	75%	100%

[°] Messergebnisse ohne Ausreißer (Ergebnisse Nr. 2 und 3)

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichungen wurden nach der Auswertung eines Versuchs zur Präzision berechnet (3.2.6.2). Zusätzlich wurden zur Information die Zielstandardabweichungen des allgemeinen Modells nach Horwitz angegeben (vgl. 3.2.6.1).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale bis geringe Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag jeweils unter 2,0.

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung bzw. die Variationskoeffizienten VK_r und VK_R liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.2.6.2).

79% der Ergebnisse aller Methoden lagen im Zielbereich.

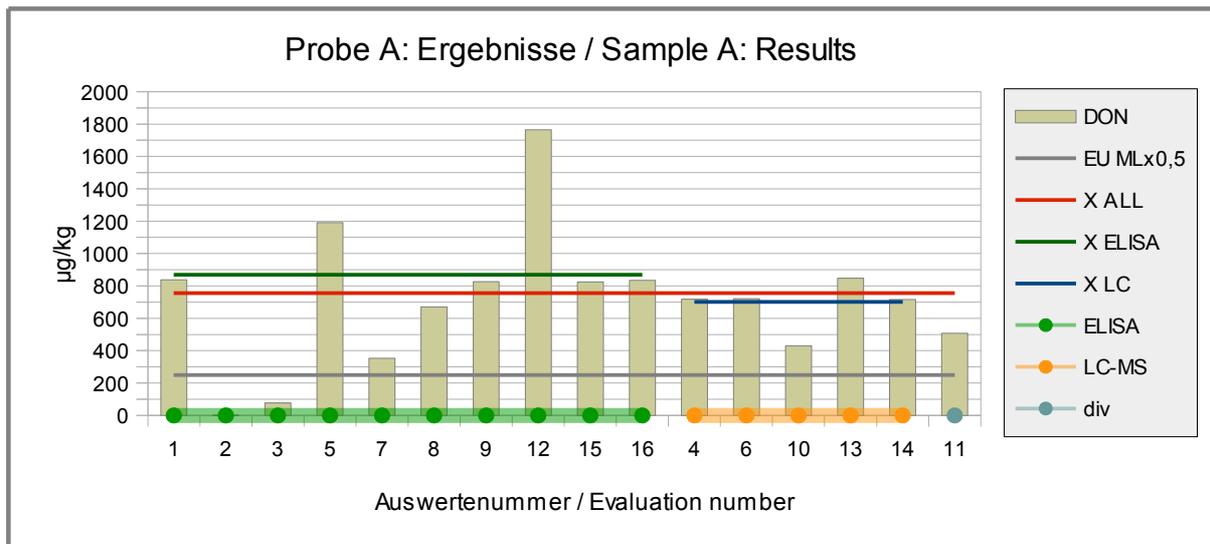


Abb./Fig. 13: Ergebnisse Deoxynivalenol (DON)
 rote Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse aller Methoden
 grüne Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse ELISA-Methoden
 blaue Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse LC-Methoden
 graue Linie = qual. Bewertung als positiv > 250 µg/kg
 runde Symbole = Zuordnung der Methoden (s. Legende)

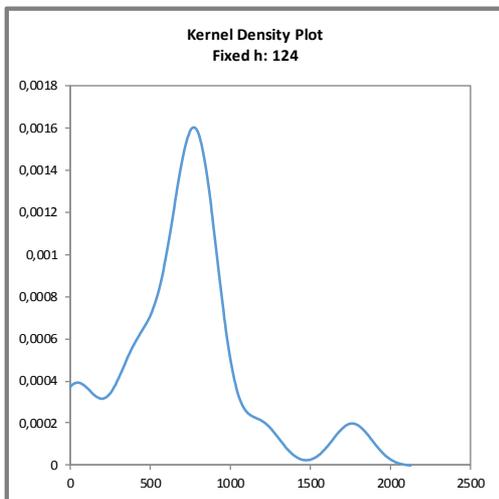


Abb. / Fig. 14:
 Kerndichte-Schätzung aller Ergebnisse
 (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{ptALL})
 Kernel density plot of all results
 (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{ptALL})

Anmerkung:
 Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit zwei Schultern (bei <500 und >1000 µg/kg) sowie zwei Nebenpeaks bei <100 bzw. ca. 1700 µg/kg.

z-Scores der Ergebnisse: Deoxynivalenol

z-Scores of Results: Deoxynivalenol

Auswertenummer	Probe A [µg/kg]	Abweichung X Alle	z-Score Xpt _{ALL}	Abweichung X ELISA	z-Score Xpt _{ELISA}	Abweichung X LC	z-Score Xpt _{LC}	Methode	Hinweis
1	838	82,6	0,5	-30,2	-0,16			ELISA	
2	1,42	-754,0	-4,6	-866,8	-4,6			ELISA	Ausreißer X _{Alle} u. X _{ELISA}
3	77,2	-678,2	-4,1	-791,0	-4,2			ELISA	Ausreißer X _{Alle} u. X _{ELISA}
5	1191	435,1	2,6	322,3	1,7			ELISA	
7	353	-402,7	-2,4	-515,5	-2,7			ELISA	
8	670	-85,4	-0,5	-198,2	-1,0			ELISA	
9	827	71,6	0,4	-41,2	-0,22			ELISA	
12	1765	1009,6	6,1	896,8	4,7			ELISA	
15	825	69,6	0,4	-43,2	-0,23			ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
16	834	78,6	0,5	-34,2	-0,18			ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
4	718	-37,4	-0,2			15,8	0,10	LC-MS	
6	721	-34,4	-0,2			18,8	0,12	LC-MS	
10	430	-325,4	-2,0			-272,2	-1,8	LC-MS	
13	848	92,6	0,6			145,8	0,95	LC-MS	
14	716	-39,4	-0,2			13,8	0,09	LC-MS	
11	507	-248,4	-1,5					div	

Methoden:

weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

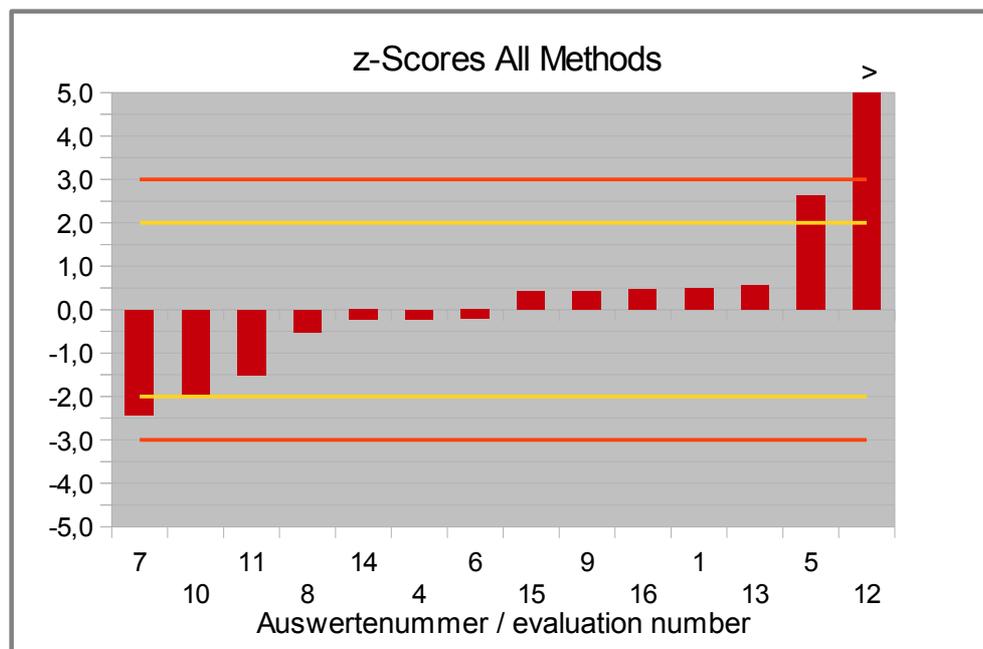


Abb./Fig. 15:

z-Scores Deoxynivalenol (DON)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse aller Methoden

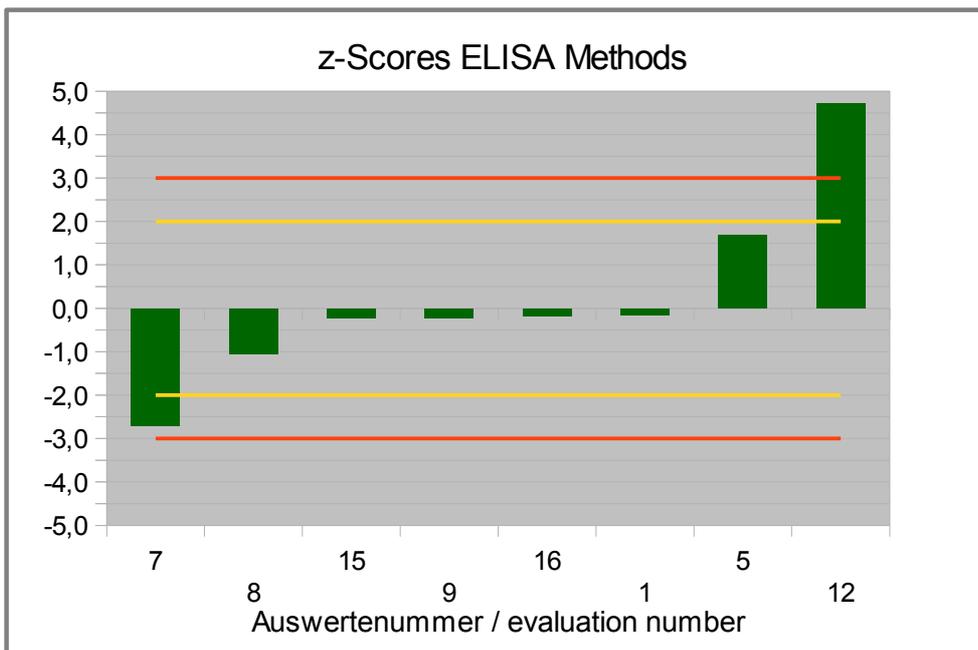


Abb./Fig. 16:

z-Scores Deoxynivalenol (DON)
 Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse ELISA-Methoden

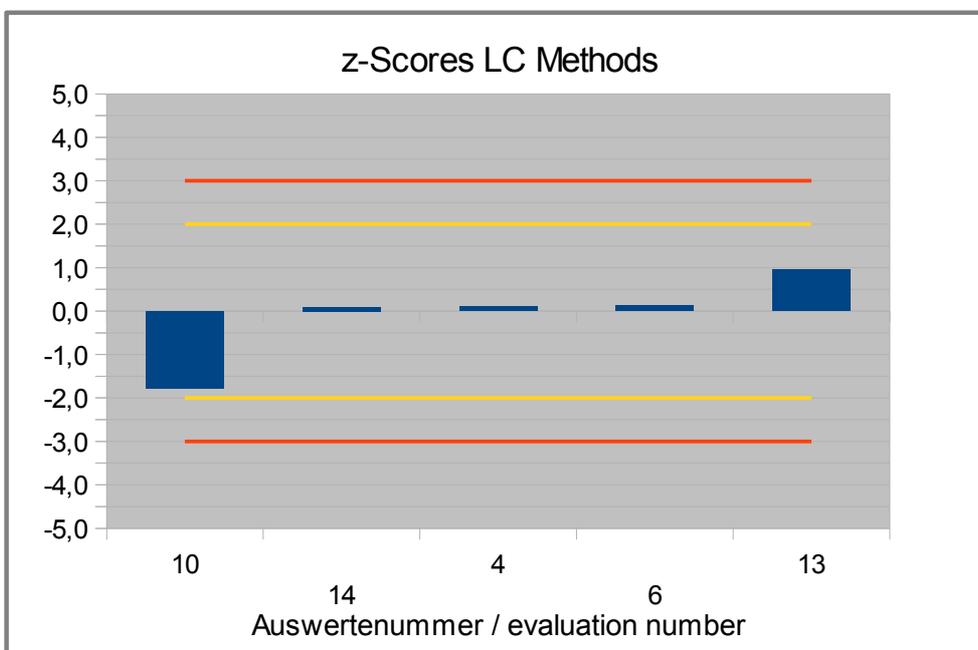


Abb./Fig. 17:

z-Scores Deoxynivalenol (DON)
 Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse LC-Methoden

4.4 Vergleichsuntersuchung Fumonisine

4.4.1 Ergebnisse: Fumonisin B1 (FUMO B1)

Qualitative Auswertung der Ergebnisse: Proben A und B

Auswertenummer	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Qualitative Bewertung	Methode	Hinweis
	pos/neg	[µg/kg]	pos/neg	[µg/kg]	Übereinstimmungen mit Konsenswerten		
4	positiv	223	negativ	23,3	2/2 (100%)	HPLC	
6	positiv	149	negativ	<20	2/2 (100%)	LC-MS	
13	positiv	293	negativ	0 (<20)	2/2 (100%)	LC-MS	
14	positiv	80	negativ	<10	2/2 (100%)	LC-MS	

	Probe A	Probe B
Anzahl positiv	4	0
Anzahl negativ	0	4
Prozent positiv	100	0
Prozent negativ	0	100
Konsenswert	positiv	negativ

Methoden:

w weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

positiv: > 75 µg/kg (0,75 x EU maximum level x 0,5)

negativ: < 75 µg/kg (0,75 x EU maximum level x 0,5)

Anmerkung:

Der Akzeptanzgehalt für die Einstufung der Ergebnisse als positiv oder negativ wurde auf 75 µg/kg festgelegt (vgl. 3.1 sowie Tab. 4).

Für Probe A lagen alle Ergebnisse über und für Probe B alle Ergebnisse unter dem Akzeptanzgehalt.

Quantitative Auswertung: Fumonisin B1 in µg/kg

Aufgrund der geringen Anzahl von Ergebnissen erfolgte keine quantitative Auswertung.

4.4.2 Ergebnisse: Fumonisin B2 (FUMO B2)

Qualitative Auswertung der Ergebnisse: Proben A und B

Auswertenummer	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Qualitative Bewertung	Methode	Hinweis
	pos/neg	[µg/kg]	pos/neg	[µg/kg]	Übereinstimmungen mit Konsenswerten		
4	positiv	35,0	negativ	< 10	2/2 (100%)	HPLC	
6	positiv	34,0	negativ	<20	2/2 (100%)	LC-MS	
13	positiv	47,0	negativ	0 (<12)	2/2 (100%)	LC-MS	
14	positiv	36,0	negativ	16,0	2/2 (100%)	LC-MS	

	Probe A	Probe B
Anzahl positiv	4	0
Anzahl negativ	0	4
Prozent positiv	100	0
Prozent negativ	0	100
Konsenswert	positiv	negativ

Methoden:

w eitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

positiv: > 25 µg/kg (0,25 x EU maximum level x 0,5)

negativ: < 25 µg/kg (0,25 x EU maximum level x 0,5)

Anmerkung:

Der Akzeptanzgehalt für die Einstufung der Ergebnisse als positiv oder negativ wurde auf 25 µg/kg festgelegt (vgl. 3.1 sowie Tab. 4).

Für Probe A lagen alle Ergebnisse über und für Probe B alle Ergebnisse unter dem Akzeptanzgehalt.

Quantative Auswertung: Fumonisin B2 in µg/kg

Aufgrund der geringen Anzahl von Ergebnissen erfolgte keine quantitative Auswertung.

4.4.3 Ergebnisse: Fumonisine Summe (FUMO Sum)

Qualitative Auswertung der Ergebnisse: Proben A und B

Auswertenummer	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Qualitative Bewertung	Methode	Hinweis
	pos/neg	[µg/kg]	pos/neg	[µg/kg]	Übereinstimmungen mit Konsenswerten		
1	negativ	0,21	negativ	<BG (<25)	1/2 (50%)	ELISA	
3	positiv	189	negativ	1,78	2/2 (100%)	ELISA	
5	positiv	527	positiv	123	1/2 (50%)	ELISA	
7	positiv	230	negativ	<25	2/2 (100%)	ELISA	
8	positiv	442	positiv	251	1/2 (50%)	ELISA	
12	positiv	200	negativ	< 50	2/2 (100%)	ELISA	
15	positiv	214	negativ	12,8	2/2 (100%)	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
16	positiv	271	negativ	3,2	2/2 (100%)	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
4	positiv	258	negativ	23,3	2/2 (100%)	HPLC	
6	positiv	183	negativ	< 40	2/2 (100%)	LC-MS	
13	positiv	340	negativ	0 (<32)	2/2 (100%)	LC-MS	
14	positiv	116	negativ	16	2/2 (100%)	LC-MS	

	Probe A	Probe B
Anzahl positiv	11	2
Anzahl negativ	1	10
Prozent positiv	92	17
Prozent negativ	8	83
Konsenswert	positiv	negativ

Methoden:

weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

positiv: > 100 µg/kg (EU maximum level x 0,5)
negativ: < 100 µg/kg (EU maximum level x 0,5)

Anmerkung:

Der Akzeptanzgehalt für die Einstufung der Ergebnisse als positiv oder negativ wurde auf 100 µg/kg festgelegt (vgl. 3.1 sowie Tab. 4). Für Probe A lagen 92% der Ergebnisse über und für Probe B 83% der Ergebnisse unter dem Akzeptanzgehalt.

Quantitative Auswertung: Fumonisine Summe in µg/kg

Probe A

Kenndaten	Alle Methoden	ELISA-Methoden
Anzahl der Messergebnisse	11 [°]	7 [°]
Anzahl der Ausreißer	1	1
Mittelwert	270	296
Robuster Mittelwert	262	295
Median (x_{pt})	230	230
Robuste Standardabweichung (S^*)	119	148
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	8	7
Wiederholstandardabweichung (S_r)	29,5	31,3
Variationskoeffizient (VK_r)	10,8%	10,6%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	141	135
Variationskoeffizient (VK_R)	51,5%	45,7%
<i>Zielkenndaten:</i>		
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	67,5	86,4
Zielstandardabweichung (zur Information)	45,9	45,9
Untere Grenze des Zielbereichs	95,1	57,2
Obere Grenze des Zielbereichs	365	403
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,8	1,7
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	44,7	70,1
Ergebnisse im Zielbereich	9	5
Prozent im Zielbereich	82%	71%

[°] Messergebnisse ohne Ausreißer (Ergebnis Nr. 1)

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Als zugewiesener Wert wurde jeweils der Median verwendet (vgl. 3.2.1).

Die Zielstandardabweichungen wurden nach der Auswertung eines Versuchs zur Präzision berechnet (3.2.6.2). Zusätzlich wurden zur Information die Zielstandardabweichungen des allgemeinen Modells nach Horwitz angegeben (vgl. 3.2.6.1).

Die Verteilungen der Ergebnisse zeigten jeweils eine leicht erhöhte Variabilität mit Quotienten S^*/σ_{pt}' von $>2,0$. Daher wurden beide Auswertungen unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Scores vorgenommen (s. 3.2.8). Die Quotienten S^*/σ_{pt}' lagen dann jeweils unter $2,0$.

Wiederholstandardabweichungen bzw. der Variationskoeffizient VK_r liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.2.6.2).

82% der Ergebnisse aller Methoden lagen im Zielbereich.

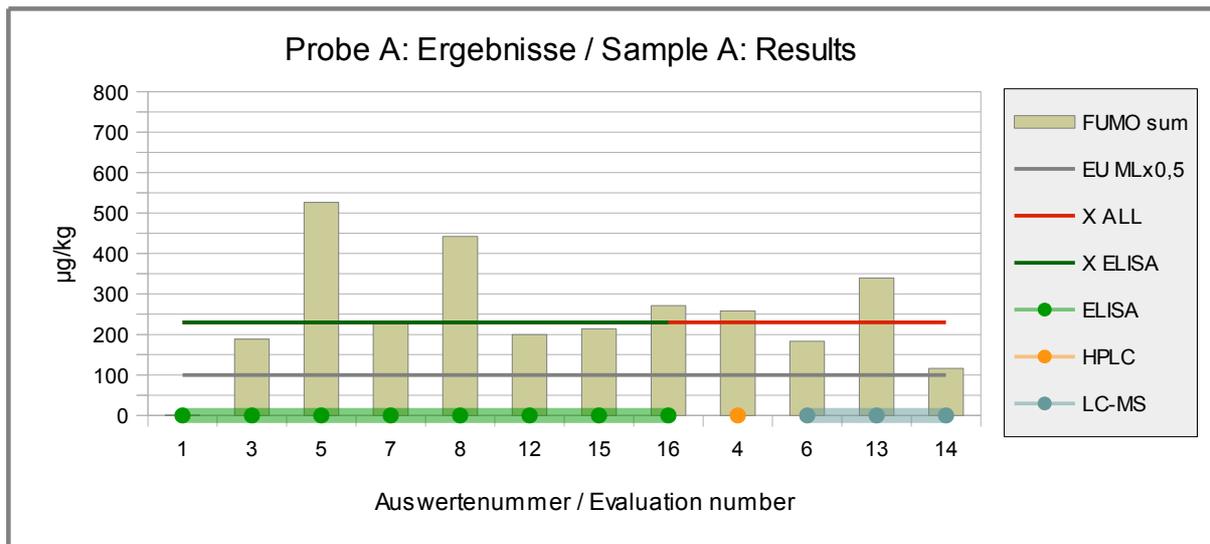


Abb./Fig. 18: Ergebnisse Fumonisine (FUMO Sum)
 rote Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse aller Methoden
 grüne Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse ELSIA-Methoden
 graue Linie = qual. Bewertung als positiv > 100 µg/kg
 runde Symbole = Zuordnung der Methoden (s. Legende)

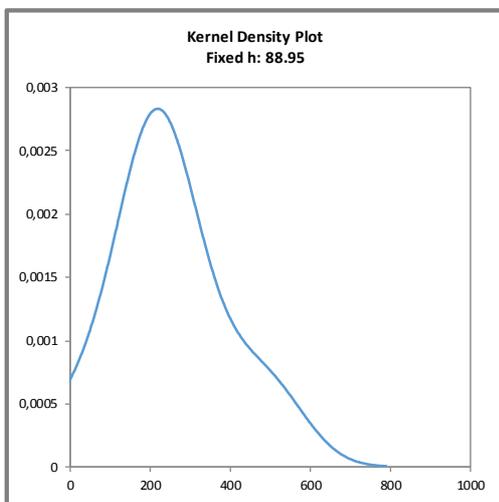


Abb. / Fig. 19:
 Kerndichte-Schätzung aller Ergebnisse
 (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{ptALL})
 Kernel density plot of all results
 (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{ptALL})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einer Schulter bei 400-600 µg/kg.

z-Scores der Ergebnisse: Fumonisine Summe

z-Scores of Results: Fumonisins Sum

Auswertenummer	Probe A	Abweichung	z-Score X _{pt} ALL	Abweichung	z-Score X _{pt} ELISA	Methode	Hinweis
	[µg/kg]	X Alle		X ELISA			
1	0,21	-229,8	-3,4	-229,8	-2,7	ELISA	Ausreißer X _{alle} u. X _{ELISA}
3	189	-41,5	-0,62	-41,5	-0,48	ELISA	
5	527	296,8	4,4	296,8	3,4	ELISA	
7	230	0,0	0,00	0,0	0,00	ELISA	
8	442	212,0	3,1	212,0	2,5	ELISA	
12	200	-30,0	-0,44	-30,0	-0,35	ELISA	
15	214	-16,0	-0,24	-16,0	-0,19	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
16	271	41,0	0,61	41,0	0,47	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
4	258	28,0	0,42			HPLC	
6	183	-47,0	-0,70			LC-MS	
13	340	110,0	1,6			LC-MS	
14	116	-114,0	-1,7			LC-MS	

Methoden:

weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

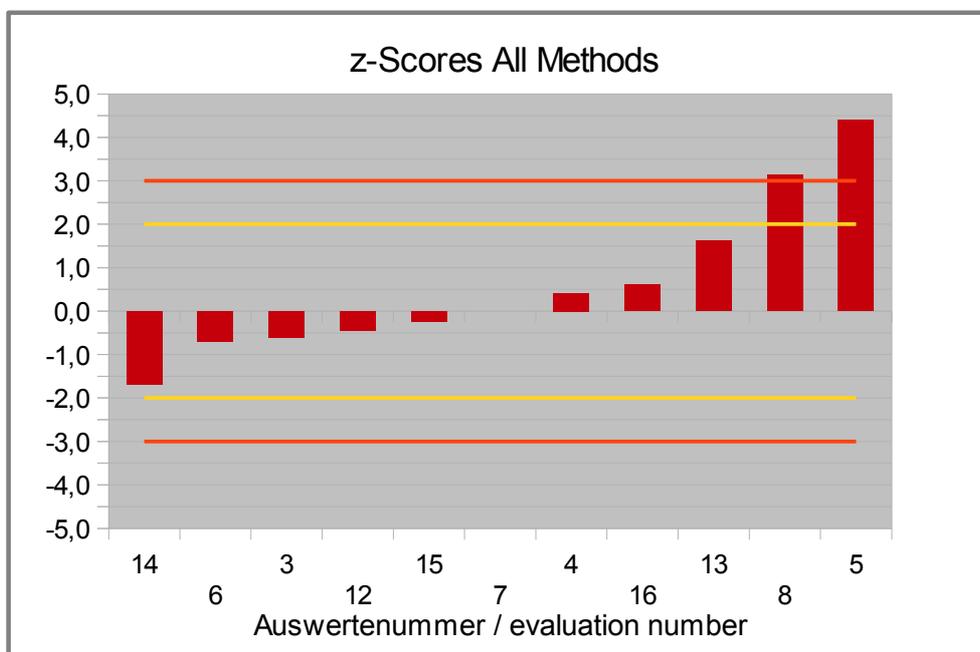


Abb./Fig. 20:

z-Scores Fumonisine Summe (FUMO Sum)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse aller Methoden

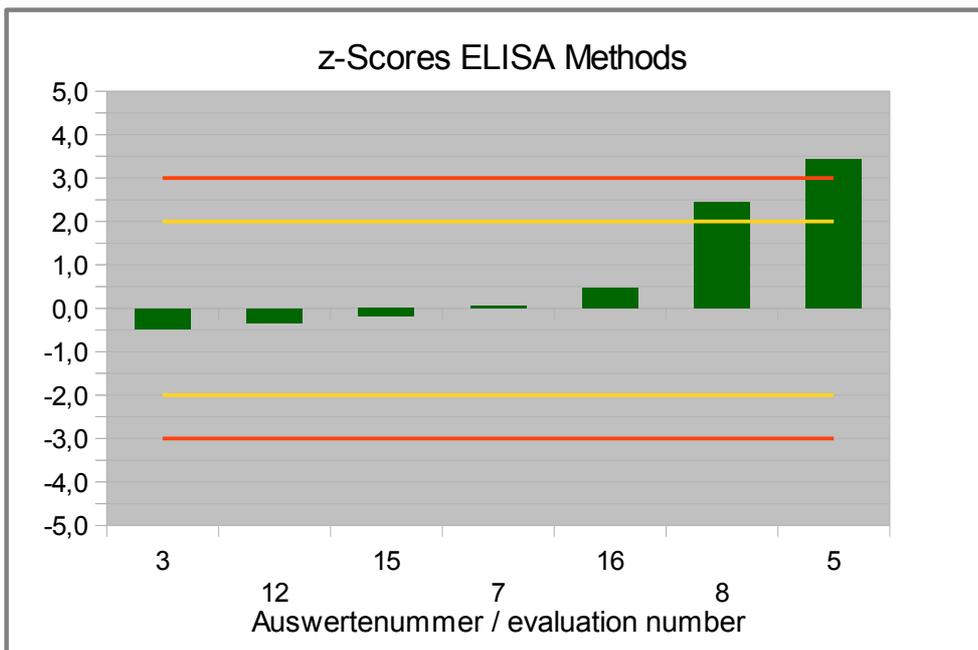


Abb./Fig. 21:

z-Scores Fumonisine Summe (FUMO Sum)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse ELISA-Methoden

4.5 Vergleichsuntersuchung Zearalenon

4.5.1 Ergebnisse: Zearalenon (ZON)

Qualitative Auswertung der Ergebnisse: Proben A und B

Auswertenummer	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Qualitative Bewertung	Methode	Hinweis
	pos/neg	[µg/kg]	pos/neg	[µg/kg]	Übereinstimmungen mit Konsenswerten		
1	positiv	73,0	negativ	<BG (<1,75)	2/2 (100%)	ELISA	
3	positiv	36,4	negativ	13,4	2/2 (100%)	ELISA	
5	positiv	47,0	negativ	14,5	2/2 (100%)	ELISA	
7	positiv	49,2	negativ	<1,75	2/2 (100%)	ELISA	
8	positiv	62,0	positiv	50	1/2 (50%)	ELISA	
12	positiv	44,9	negativ	< 25	2/2 (100%)	ELISA	
15	positiv	72,2	negativ	14,1	2/2 (100%)	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
16	positiv	51,9	negativ	10,2	2/2 (100%)	ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
4	positiv	62,3	negativ	<5	2/2 (100%)	LC-MS	
6	positiv	60,0	negativ	< 10	2/2 (100%)	LC-MS	
10	negativ	23,0	negativ	<10	1/2 (50%)	LC-MS	
13	positiv	64,0	negativ	0 (<4)	2/2 (100%)	LC-MS	
14	positiv	61,0	negativ	5,50	2/2 (100%)	LC-MS	

	Probe A	Probe B
Anzahl positiv	12	1
Anzahl negativ	1	12
Prozent positiv	92	8
Prozent negativ	8	92
Konsenswert	positiv	negativ

Methoden:

w weitere Angaben s. Dokumentation
further details see documentation

positiv: > 25 µg/kg (EU maximum level x 0,5)

negativ: < 25 µg/kg (EU maximum level x 0,5)

Anmerkung:

Der Akzeptanzgehalt für die Einstufung der Ergebnisse als positiv oder negativ wurde auf 25 µg/kg festgelegt (vgl. 3.1 sowie Tab. 4).

Für Probe A lagen 92% der Ergebnisse über und für Probe B unter dem Akzeptanzgehalt.

Quantitative Auswertung: Zearalenon in µg/kg

Probe A

Kenndaten	Alle Methoden	ELISA-Methoden	LC-Methoden
Anzahl der Messergebnisse	13	8	5
Anzahl der Ausreißer	0	0	0
Mittelwert	54,4	54,6	54,1
Median	60,0	50,6	61,0
Robuster Mittelwert (X_{pt})	55,2	54,6	60,0
Robuste Standardabweichung (S^*)	14,1	15,0	4,98
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	10	8	2
Wiederholstandardabweichung (S_r)	4,30	4,03	5,22
Variationskoeffizient (VK_r)	8,26%	7,39%	12,5%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	15,8	13,5	26,8
Variationskoeffizient (VK_R)	30,5%	24,7%	64,1%
Zielkenndaten:			
Zielstandardabweichung σ_{pt}	12,1	12,0	13,2
Zielstandardabweichung (zur Information)	12,6	12,5	13,7
Untere Grenze des Zielbereichs	30,9	30,6	33,6
Obere Grenze des Zielbereichs	79,5	78,6	86,4
Quotient S^*/σ_{pt}	1,2	1,2	0,38
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	4,89	6,63	2,79
Ergebnisse im Zielbereich	12	8	4
Prozent im Zielbereich	92%	100%	80%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichungen wurden nach dem allgemeinen Modell nach Horwitz/Thompson berechnet (3.2.6.1). Zusätzlich wurden zur Information die Zielstandardabweichungen der Auswertung eines Versuchs zur Präzision angegeben (vgl. 3.2.6.2).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale bis geringe Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag jeweils unter 2,0.

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung bzw. die Variationskoeffizienten VK_r und VK_R liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.2.6.2).

92% der Ergebnisse aller Methoden lagen im Zielbereich.

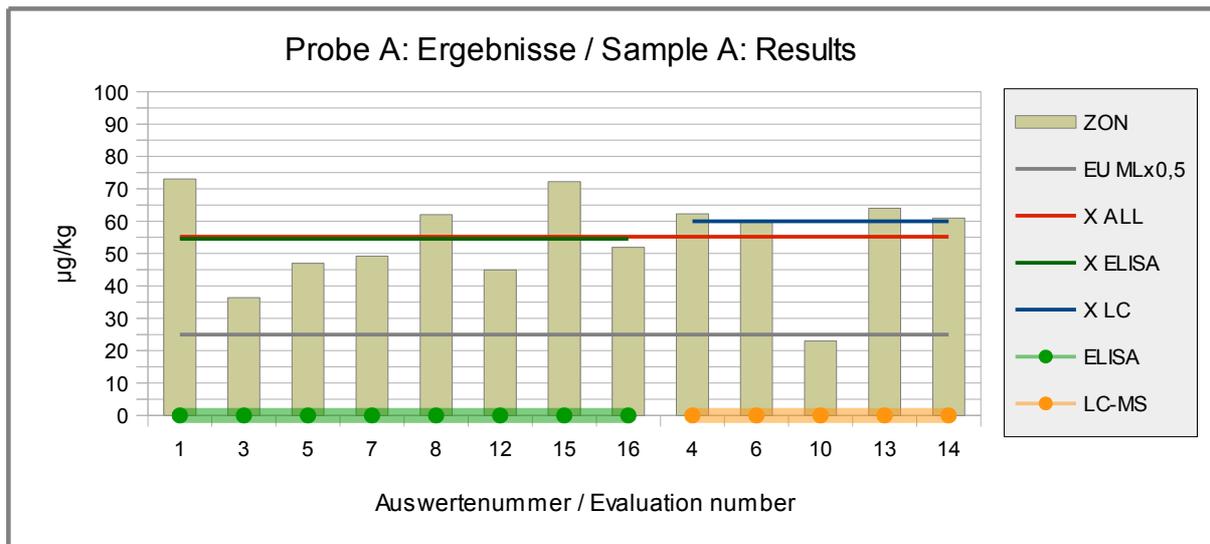


Abb./Fig. 22: Ergebnisse Zearalenon (ZON)
 rote Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse aller Methoden
 grüne Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse ELISA-Methoden
 blaue Linie = robuster Mittelwert Ergebnisse LC-Methoden
 graue Linie = qual. Bewertung als positiv > 25 µg/kg
 runde Symbole = Zuordnung der Methoden (s. Legende)

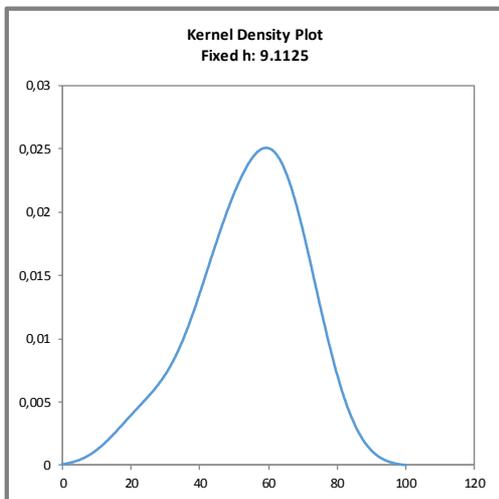


Abb. / Fig. 23:
 Kerndichte-Schätzung aller Ergebnisse
 (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{ptALL})
 Kernel density plot of all results
 (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{ptALL})

Anmerkung:
 Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einer leichten Schulter bei 20-30 µg/kg.

z-Scores der Ergebnisse: Zearalenon
z-Scores of Results: Zearalenone

Auswertenummer	Probe A	Abweichung	z-Score Xpt _{ALL}	Abweichung	z-Score Xpt _{ELISA}	Abweichung	z-Score Xpt _{LC}	Methode	Hinweis
	[µg/kg]	X Alle		X ELISA		X LC			
1	73,0	17,78	1,5	18,43	1,5			ELISA	
3	36,4	-18,87	-1,6	-18,22	-1,5			ELISA	
5	47,0	-8,22	-0,68	-7,57	-0,63			ELISA	
7	49,2	-6,01	-0,49	-5,36	-0,45			ELISA	
8	62,0	6,78	0,56	7,43	0,62			ELISA	
12	44,9	-10,32	-0,85	-9,67	-0,81			ELISA	
15	72,2	16,98	1,4	17,63	1,5			ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
16	51,9	-3,32	-0,27	-2,67	-0,22			ELISA	Mittelwert von DLA berechnet
4	62,3	7,08	0,58			2,32	0,18	LC-MS	
6	60,0	4,78	0,39			0,02	0,00	LC-MS	
10	23,0	-32,22	-2,7			-36,98	-2,8	LC-MS	
13	64,0	8,78	0,72			4,02	0,30	LC-MS	
14	61,0	5,78	0,48			1,02	0,08	LC-MS	

Methoden:

weitere Angaben s. Dokumentation
 further details see documentation

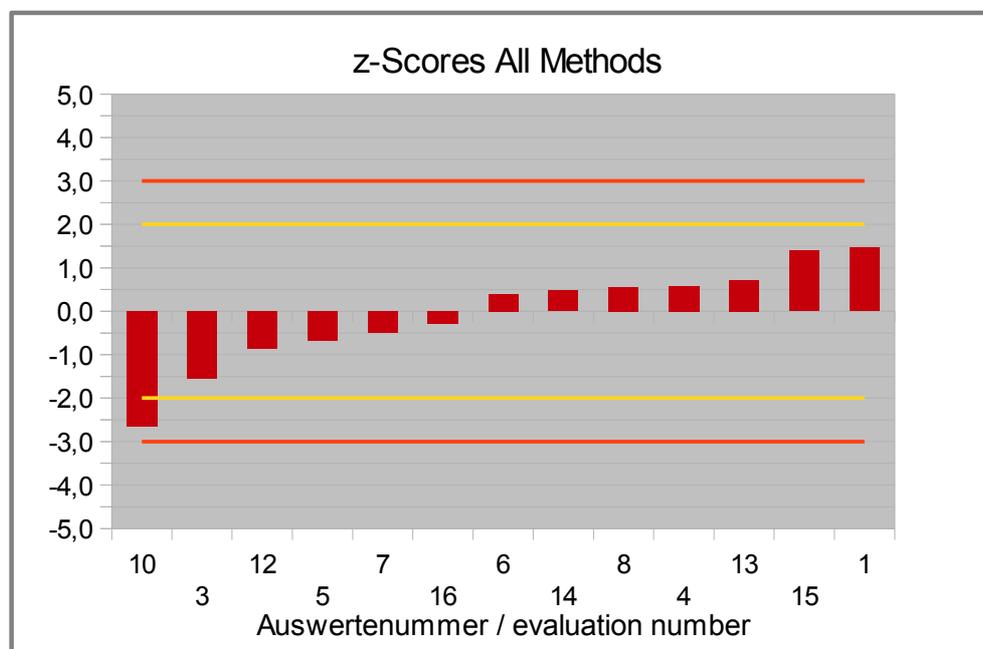


Abb./Fig. 24:

z-Scores Zearalenon (ZON)
 Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse aller Methoden

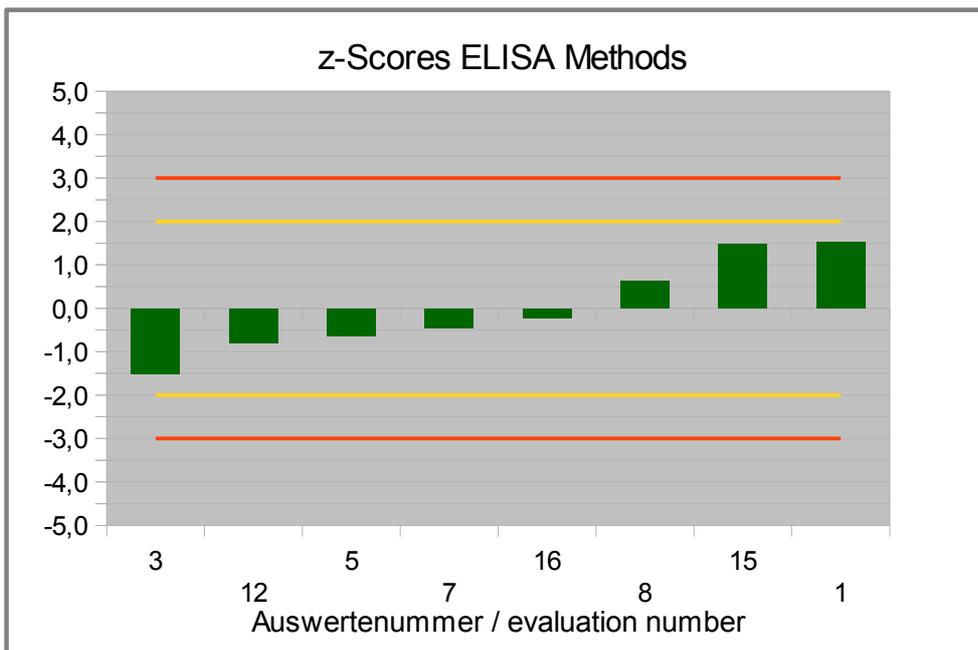


Abb./Fig. 25:

z-Scores Zearalenon (ZON)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse ELISA-Methoden

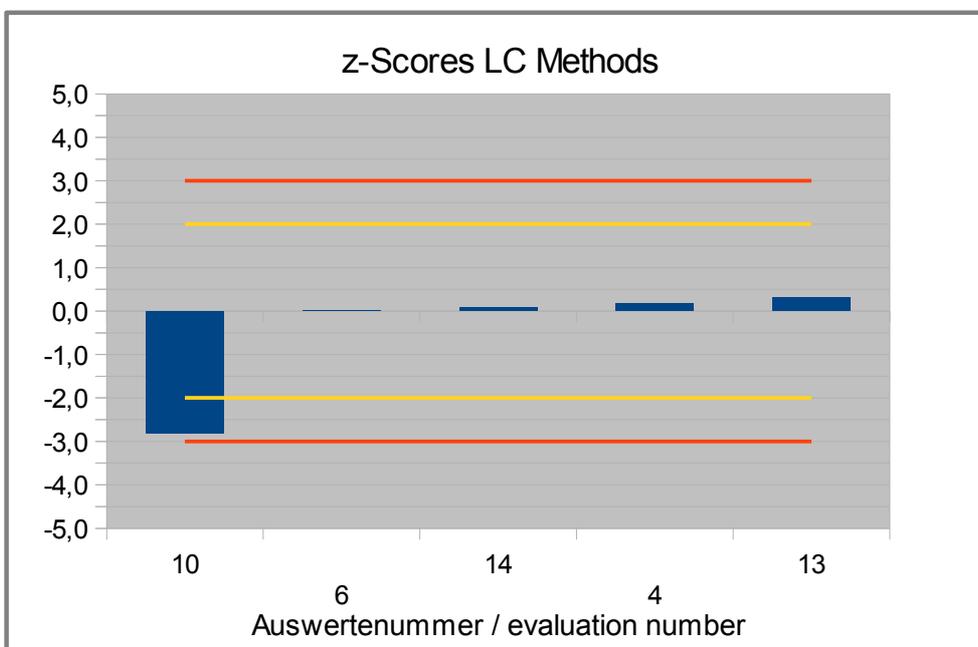


Abb./Fig. 26:

z-Scores Zearalenon (ZON)

Bezugswert robuster Mittelwert Ergebnisse LC-Methoden

4.6 z-Scores der Teilnehmer: Übersichtstabelle

Auswertenummer	AF B1	AF Sum	AF Sum	AF Sum	OTA	OTA	OTA	DON	DON	DON	FUMO Sum	FUMO Sum	ZON	ZON	ZON
Methoden	LC	All	ELISA	LC	All	ELISA	LC	All	ELISA	LC	All	ELISA	All	ELISA	LC
1	-	0,36	1,47	-	1,20	1,03	-	0,50	-0,16	-	-3,41	-2,66	1,46	1,54	-
2	-2,47	-2,14	-	-2,53	-1,29	-	-1,18	-4,56	-4,56	-	-	-	-	-	-
3	-	-1,69	-1,04	-	1,20	1,03	-	-4,10	-4,16	-	-0,62	-0,48	-1,55	-1,52	-
4	0,47	1,73	-	0,71	0,06	-	0,22	-0,23	-	0,10	0,42	-	0,58	-	0,18
5	-	-0,10	0,91	-	0,10	-0,04	-	2,63	1,70	-	4,40	3,43	-0,68	-0,63	-
6	1,97	3,30	-	2,02	-0,82	-	-0,70	-0,21	-	0,12	-0,70	-	0,39	-	0,00
7	-1,21	-0,17	-	-0,88	-1,90	-1,98	-	-2,44	-2,71	-	0,00	0,00	-0,49	-0,45	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-0,52	-1,04	-	3,14	2,45	0,56	0,62	-
9	-	-	-	-	-	-	-	0,43	-0,22	-	-	-	-	-	-
10	0,49	1,01	-	0,10	1,40	-	1,59	-1,97	-	-1,77	-	-	-2,65	-	-2,80
11	-	-	-	-	-	-	-	-1,50	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-2,04	-1,47	-	7,73	7,37	-	6,11	4,72	-	-0,44	-0,35	-0,85	-0,81	-
13	0,00	0,90	-	0,01	0,74	-	0,92	0,56	-	0,95	1,63	-	0,72	-	0,30
14	0,69	1,23	-	0,29	-0,95	-	-0,84	-0,24	-	0,09	-1,69	-	0,48	-	0,08
15	-	-0,41	0,53	-	0,65	0,49	-	0,42	-0,23	-	-0,24	-0,19	1,40	1,47	-
16	-	-1,17	-0,40	-	-0,46	-0,58	-	0,48	-0,18	-	0,61	0,47	-0,27	-0,22	-

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	Meth. Abk.	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate
				Tag/Monat	Probe A	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Probe B			
Aflatoxin B1	ELISA	1	µg/kg										
Aflatoxin B1	ELISA	3	µg/kg										
Aflatoxin B1	ELISA	5	µg/kg	05/06	0,797	0,803	0,79	4,08	3,78	4,38	0,7	nein	
Aflatoxin B1	ELISA	12	µg/kg										
Aflatoxin B1	ELISA	15	µg/kg										
Aflatoxin B1	ELISA	16	µg/kg	05.06./ 07.06.		0,1	0,2		2,7	3,5	0-8 ppb		
Aflatoxin B1	HPLC	2	µg/kg	29.04. - 31.05.	<0,1	<0,1	<0,1	2,1	2,45	1,74	0,1	nein	
Aflatoxin B1	HPLC	4	µg/kg	04.06.19	<0,12			5,08			0,12	ja	91,8
Aflatoxin B1	HPLC	6	µg/kg	Mai/2019	< 0,20 µg/kg			6,6 µg/kg			< 0,20 µg/kg		
Aflatoxin B1	HPLC	7	µg/kg	07.05.19	<0,01	<0,01	<0,01	3,38	3,34	3,42	0,02	nein	-
Aflatoxin B1	LC-MS	10	µg/kg	14.05.19	<0,5	<0,5	<0,5	5,1	5,5	4,6	<0,5	ja	100
Aflatoxin B1	LC-MS	13	µg/kg	03.05.19	0			4,6			0,1	ja	ISTD 13C
Aflatoxin B1	LC-MS	14	µg/kg		<0,5			5,3	5,1	5,4	0,5	nein	88

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate
				Tag/Monat	Probe A	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Probe B		ja / nein	in %
Aflatoxin B2	ELISA	1	µg/kg										
Aflatoxin B2	ELISA	3	µg/kg										
Aflatoxin B2	ELISA	5	µg/kg										
Aflatoxin B2	ELISA	12	µg/kg										
Aflatoxin B2	ELISA	15	µg/kg										
Aflatoxin B2	ELISA	16	µg/kg										
Aflatoxin B2	HPLC	2	µg/kg	29.04. - 31.05.	<0,1	<0,1	<0,1	0,116	0,124	0,107	0,1	nein	
Aflatoxin B2	HPLC	4	µg/kg	04.06.19	<0,12			0,4			0,12	ja	101,3
Aflatoxin B2	HPLC	6	µg/kg	Mai/2019	< 0,20 µg/kg			0,41 µg/kg			< 0,20 µg/kg		
Aflatoxin B2	HPLC	7	µg/kg	07.05.19	<0,01	<0,01	<0,01	0,34	0,35	0,33	0,01	nein	
Aflatoxin B2	LC-MS	10	µg/kg	14.05.19	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	ja	100
Aflatoxin B2	LC-MS	13	µg/kg	03.05.19	0			0,21			0,1	ja	ISTD 13C
Aflatoxin B2	LC-MS	14	µg/kg										

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate
				Tag/Monat	Probe A	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Probe B		ja / nein	in %
Aflatoxin G1	ELISA	1	µg/kg										
Aflatoxin G1	ELISA	3	µg/kg										
Aflatoxin G1	ELISA	5	µg/kg										
Aflatoxin G1	ELISA	12	µg/kg										
Aflatoxin G1	ELISA	15	µg/kg										
Aflatoxin G1	ELISA	16	µg/kg										
Aflatoxin G1	HPLC	2	µg/kg	29.04. - 31.05.	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	nein	
Aflatoxin G1	HPLC	4	µg/kg	04.06.19	<0,12			0,28			0,12	ja	90,3
Aflatoxin G1	HPLC	6	µg/kg	Mai/2019	< 0,20 µg/kg			0,25 µg/kg			< 0,20 µg/kg		
Aflatoxin G1	HPLC	7	µg/kg	07.05.19	<0,01	<0,01	<0,01	0,24	0,22	0,26	0,05	nein	
Aflatoxin G1	LC-MS	10	µg/kg	14.05.19	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	ja	100
Aflatoxin G1	LC-MS	13	µg/kg	03.05.19	0			0,16			0,1	ja	ISTD 13C
Aflatoxin G1	LC-MS	14	µg/kg										

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate
				Tag/Monat	Probe A	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Probe B			
Aflatoxin G2	ELISA	1	µg/kg										
Aflatoxin G2	ELISA	3	µg/kg										
Aflatoxin G2	ELISA	5	µg/kg										
Aflatoxin G2	ELISA	12	µg/kg										
Aflatoxin G2	ELISA	15	µg/kg										
Aflatoxin G2	ELISA	16	µg/kg										
Aflatoxin G2	HPLC	2	µg/kg	29.04. - 31.05.	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	nein	
Aflatoxin G2	HPLC	4	µg/kg	04.06.19	< 0,03			< 0,03			0,12	ja	100
Aflatoxin G2	HPLC	6	µg/kg	Mai/2019	< 0,20 µg/kg			< 0,20 µg/kg			< 0,20 µg/kg		
Aflatoxin G2	HPLC	7	µg/kg	07.05.19	<0,01	<0,01	<0,01	0,058	0,056	0,06	0,01	nein	
Aflatoxin G2	LC-MS	10	µg/kg	14.05.19	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	ja	100
Aflatoxin G2	LC-MS	13	µg/kg	03.05.19	0			0			0,1	ja	ISTD 13C
Aflatoxin G2	LC-MS	14	µg/kg										

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate
				Tag/Monat	Probe A	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Probe B		ja / nein	in %
Summe Aflatoxine	ELISA	1	µg/kg	06.06.19	< BG	< BG	< BG	4,5	4,7	4,2	1,75		
Summe Aflatoxine	ELISA	3	µg/kg	06.06.19	0	0	0	2,625	2,45	2,8			
Summe Aflatoxine	ELISA	5	µg/kg	05/06	0,797	0,803	0,79	4,08	3,78	4,38	0,7	nein	
Summe Aflatoxine	ELISA	12	µg/kg	16.05.19	< 1	< 1	< 1	2,3	2,2	2,3	1	nein	
Summe Aflatoxine	ELISA	15	µg/kg	6.6./7.6.		0,2	0,3		4,3	3,4			
Summe Aflatoxine	ELISA	16	µg/kg	05.06./07.06.		0,1	0,2		2,7	3,5	0-8 ppb		
Summe Aflatoxine	HPLC	2	µg/kg	29.04. - 31.05.	<0,3	<0,3	<0,3	2,21	2,57	1,85	0,3	nein	
Summe Aflatoxine	HPLC	4	µg/kg	04.06.19	0			5,76					
Summe Aflatoxine	HPLC	6	µg/kg	Mai/2019	< 0,80 µg/kg			7,2 µg/kg			< 0,80 µg/kg		
Summe Aflatoxine	HPLC	7	µg/kg	07.05.19	<0,04	<0,04	<0,04	4,02°	3,97	4,07	0,02	nein	-
Summe Aflatoxine	LC-MS	10	µg/kg	14.05.19	<2	<2	<2	5,1	5,5	4,6	<2	ja	100
Summe Aflatoxine	LC-MS	13	µg/kg	03.05.19	0			5			0,4	ja	ISTD 13C
Summe Aflatoxine	LC-MS	14	µg/kg		<0.5			5,3	5,1	5,4	0,5	nein	88

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate
				Tag/Monat	Probe A	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Probe B			
Ochratoxin A	ELISA	1	µg/kg	03.06.19	1,1	1,1	1,1	8,8	8,4	9,1	1		
Ochratoxin A	ELISA	3	µg/kg	06.06.19	7,975	6,4	9,55	8,8	9,05	8,55			
Ochratoxin A	ELISA	5	µg/kg	05/06	<1,5	<1,5	<1,5	7,11	7,17	7,06	1,5	nein	
Ochratoxin A	ELISA	7	µg/kg	07.05.19	<1,25	<1,25	<1,25	4,05	4,05	4,05	1,25	nein	
Ochratoxin A	ELISA	12	µg/kg	16.05.19	4,8	5,5	4,1	18,8	19,6	18	2	nein	
Ochratoxin A	ELISA	15	µg/kg	6.6./7.6.		1,4	2		6,3	9,6			
Ochratoxin A	ELISA	16	µg/kg	05.06./ 07.06		3,7	2,6		7,4	5,1	0-25 ppb		
Ochratoxin A	HPLC	2	µg/kg	29.04. - 31.05.	<0,3	<0,3	<0,3	4,985	5,075	4,895	0,3	nein	
Ochratoxin A	HPLC	4	µg/kg	05.06.19	0,89			7,06			0,1	ja	80
Ochratoxin A	HPLC	6	µg/kg	Mai/2019	< 0,50 µg/kg			5,7 µg/kg			< 0,50 µg/kg		
Ochratoxin A	LC-MS	10	µg/kg	14.05.19	<1	<1	<1	9,1	7,3	10,8	<1	ja	100
Ochratoxin A	LC-MS	13	µg/kg	07.05.19	0			8,1			0,4	ja	ISTD 13C
Ochratoxin A	LC-MS	14	µg/kg		<0.5			5,5	5,5	5,4	0,5	nein	90

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate
				Tag/Monat	Probe A	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Probe B		ja / nein	in %
Deoxynivalenol	ELISA	1	µg/kg	04.06.19	838	838	838	29,2	26,7	31,6	18,5		
Deoxynivalenol	ELISA	2	µg/kg	29.04. - 31.05.	1,42			0,244				nein	
Deoxynivalenol	ELISA	3	µg/kg	06.06.19	77,225	72,3	82,15	5,57	4,3	6,85			
Deoxynivalenol	ELISA	5	µg/kg	05/06	1190,5	1227	1154	<100	<100	<100	100	nein	
Deoxynivalenol	ELISA	7	µg/kg	07.05.19	352,69	352,69	352,69	<18,50	<18,50	<18,50	15,5	nein	
Deoxynivalenol	ELISA	8	µg/kg	29.05.19	670	663	676	222	222	222	222	—	—
Deoxynivalenol	ELISA	9	µg/kg	14.05.19	827	783	871	<600	<600	<600	600	ja	93 und 107
Deoxynivalenol	ELISA	12	µg/kg	16.05.19	1765	1610	1920	75,3	80,6	70	25 / 250	nein	
Deoxynivalenol	ELISA	15	µg/kg	6.6./7.6.		798,21	852,54		100,43	139,7			
Deoxynivalenol	ELISA	16	µg/kg	05.06./07.06.		793,77	873,46		204,58	172,84	0-2 ppm		
Deoxynivalenol	LC-MS	4	µg/kg	05.06.19	718			<25			50	nein	
Deoxynivalenol	LC-MS	6	µg/kg	Mai/2019	721 µg/kg			< 20 µg/kg			< 20 µg/kg		
Deoxynivalenol	LC-MS	10	µg/kg	14.05.19	430	410	440	<100	<100	<100	<100	ja	100
Deoxynivalenol	LC-MS	13	µg/kg	10.05.19	848			0			10	ja	ISTD 13C
Deoxynivalenol	LC-MS	14	µg/kg		716	684	748				20	nein	113
Deoxynivalenol	div	11	µg/kg	14.05.19	507	501	512	12	19	5	102	ja	A=125; B=89

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate
				Tag/Monat	Probe A	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Probe B		ja / nein	in %
Fumonisin B1	HPLC	4	µg/kg	10.08.00	223			23,3			20	ja	99,9
Fumonisin B1	LC-MS	6	µg/kg	Mai/2019	149 µg/kg			< 20 µg/kg			< 20 µg/kg		
Fumonisin B1	LC-MS	13	µg/kg	07.05.19	293			0			20	ja	ISTD 13C
Fumonisin B1	LC-MS	14	µg/kg		80	84	75	<10			10	nein	102
Fumonisin B2	HPLC	4	µg/kg	03.02.00	35			< 10			20	ja	94,1
Fumonisin B2	LC-MS	6	µg/kg	Mai/2019	34 µg/kg			< 20 µg/kg			< 20 µg/kg		
Fumonisin B2	LC-MS	13	µg/kg	07.05.19	47			0			12	ja	ISTD 13C
Fumonisin B2	LC-MS	14	µg/kg		36	40	32	16	16	15	10	nein	92

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate
				Tag/Monat	Probe A	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Probe B		ja / nein	in %
Fumonisine Sum	ELISA	1	µg/kg	06.06.19	0,21	0,22	0,2	< BG	< BG	< BG	25		
Fumonisine Sum	ELISA	3	µg/kg	06.06.19	188,5	186,55	190,45	1,775	1,35	2,2			
Fumonisine Sum	ELISA	5	µg/kg	05/06	526,75	536	517,5	123,3	133,3	113,3	120	nein	
Fumonisine Sum	ELISA	7	µg/kg	07.05.19	230	230	230	<25	<25	<25	<25	nein	
Fumonisine Sum	ELISA	8	µg/kg	29.05.19	442	495	388	251	222	280	222	—	—
Fumonisine Sum	ELISA	12	µg/kg	16.05.19	200	202,7	197,3	< 50	< 50	< 50	50	nein	
Fumonisine Sum	ELISA	15	µg/kg	6.6./7.6.		206,8	220,9		11,1	14,4			
Fumonisine Sum	ELISA	16	µg/kg	05.06./ 07.06		291	250,5		2,8	3,6	0-600 ppb		
Fumonisine Sum	HPLC	4	µg/kg	14.09.00	258			23,3					
Fumonisine Sum	LC-MS	6	µg/kg	Mai/2019	183 µg/kg			< 40 µg/kg			< 40 µg/kg		
Fumonisine Sum	LC-MS	13	µg/kg	07.05.19	340			0			32	ja	ISTD 13C
Fumonisine Sum	LC-MS	14	µg/kg		116	124	107	16	16	15	10	nein	

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis I	Ergebnis II	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate
				Tag/Monat	Probe A	Probe A	Probe A	Probe B	Probe B	Probe B			
Zearalenon	ELISA	1	µg/kg	05.06.19	73	70	75	< BG	< BG	< BG	1,75		
Zearalenon	ELISA	3	µg/kg	06.06.19	36,35	40,85	31,85	13,35	13,05	13,65			
Zearalenon	ELISA	5	µg/kg	05/06	47	49,9	44,05	14,5	14,1	15,03	7,5	nein	
Zearalenon	ELISA	7	µg/kg	07.05.19	49,21	49,21	49,21	<1,75	<1,75	<1,75	<1,75	nein	
Zearalenon	ELISA	8	µg/kg	29.05.19	62	65	59	50	50	50	50	—	—
Zearalenon	ELISA	12	µg/kg	16.05.19	44,9	41,5	48,4	< 25	< 25	< 25	25	nein	
Zearalenon	ELISA	15	µg/kg	6.6./7.6.		71,6	73,2		13,3	14,8			
Zearalenon	ELISA	16	µg/kg	05.06./ 07.06		49	54,8		6	14,3	0-500 ppb		
Zearalenon	LC-MS	4	µg/kg	05.06.19	62,3			<5			10	nein	
Zearalenon	LC-MS	6	µg/kg	Mai/2019	60 µg/kg			< 10 µg/kg			< 10 µg/kg		
Zearalenon	LC-MS	10	µg/kg	14.05.19	23	28	18	<10	<10	<10	<10	ja	100
Zearalenon	LC-MS	13	µg/kg	10.05.19	64			0			4	ja	ISTD 13C
Zearalenon	LC-MS	14	µg/kg		61	62	59				20	nein	87

5.1.2 Analytische Methoden

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methodenakkreditierung nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
							ja / nein	ja / nein	
Aflatoxin B1 - G2	ELISA	1							
Aflatoxin B1 - G2	ELISA	3	Elisa						
Aflatoxin B1 - G2	ELISA	5	quantitativer ELISA	Extraktion mit Methanol 70%		Standardlösungen des Herstellers	nein	nein	
Aflatoxin B1 - G2	ELISA	12							
Aflatoxin B1 - G2	ELISA	15	Elisa						
Aflatoxin B1 - G2	ELISA	16	Elisa		Testkit 8031 Veratox Aflatoxin HS von Neogen				
Aflatoxin B1 - G2	HPLC	2	Hausmethode nach Aflaprep-Testverfahren der Firma R-Biopharm zum Nachweis von Aflatoxinen mittels HPLC; IK0007	Nach Anleitung der Herstellerangaben von Immunoaffinitäts-säulen Aflaprep, Best.-Nr.: RBRP07	HPLC	ja	nein	ja	
Aflatoxin B1 - G2	HPLC	4	Aflatoxine in Getreide, Getreideerzeugnissen, ausgewählten Gewürzen, Trockenfrüchten, Nüssen, Ölsaaten, HPLC, 03-41-MAA-M-AFLA_HPLC, 2017-08	Extraktion MeOH/H ₂ O (80/20) + PBS-Puffer + IAC	HPLC-FLD, Nachsäulenderivatisierung	Lösungsmittelkalibration, kein RM	ja	ja	Material musste homogenisiert werden, da sehr inhomogen
Aflatoxin B1 - G2	HPLC	6	DIN EN ISO 16050 : 2011-09		HPLC-FLD			Ja	
Aflatoxin B1 - G2	HPLC	7	ASU L 15.00-2:2014-02	-	-	-	-	Ja	-
Aflatoxin B1 - G2	LC-MS	10	ja		LC-MS-MS	Standardaddition	ja	ja	
Aflatoxin B1 - G2	LC-MS	13	LC-MS/MS			Extern	ISTD 13C	ja	
Aflatoxin B1 - G2	LC-MS	14			LC-MS	Biopure	nein	nein	

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methodenakkur nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
							ja / nein	ja / nein	
Summe Aflatoxine	ELISA	1	§64 L 01.00-34					Ja	
Summe Aflatoxine	ELISA	3							
Summe Aflatoxine	ELISA	5	quantitativer ELISA	Extraktion mit Methanol 70%		Standardlösungen des Herstellers	nein	nein	
Summe Aflatoxine	ELISA	12	Aflatoxin gesamt HS ELISA #8031 (Neogen)	70% Methanol					
Summe Aflatoxine	ELISA	15							
Summe Aflatoxine	ELISA	16	Elisa		Testkit 8031 Veratox Aflatoxin HS von Neogen				
Summe Aflatoxine	HPLC	2	Hausmethode nach Aflaprep-Testverfahren der Firma R-Biopharm zum Nachweis von Aflatoxinen mittels HPLC; IK0007	Nach Anleitung der Herstellerangaben von Immunoaffinitätsäulen Aflaprep, Best.-Nr.: RBRP07	HPLC	ja	nein	ja	
Summe Aflatoxine	HPLC	4							
Summe Aflatoxine	HPLC	6	DIN EN ISO 16050 : 2011-09		HPLC-FLD			Ja	
Summe Aflatoxine	HPLC	7	ASU L 15.00-2:2014-02	-	-	-	-	ja	-
Summe Aflatoxine	LC-MS	10	ja		LC-MS-MS	Standardaddition	ja	ja	
Summe Aflatoxine	LC-MS	13	LC-MS/MS			Extern	ISTD 13C	ja	
Summe Aflatoxine	LC-MS	14			LC-MS	Biopure	nein	nein	

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methodenakkreditierung nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
							ja / nein	ja / nein	
Ochratoxin A	ELISA	1	§64 L 01.00-34					Ja	
Ochratoxin A	ELISA	3							
Ochratoxin A	ELISA	5	quantitativer ELISA	Extraktion mit Methanol 70%		Standardlösungen des Herstellers	nein	nein	
Ochratoxin A	ELISA	7	R-Biopharm, R1311:2009-10				nein	ja	
Ochratoxin A	ELISA	12	Veratox OTA ELISA #8610	70% Methanol					
Ochratoxin A	ELISA	15							
Ochratoxin A	ELISA	16	Elisa		Testkit 8610 Veratox Ochratoxin von N.				
Ochratoxin A	HPLC	2	modifiziert nach §64 LFGB Methode L-46.02-5 (Januar 2010); IK0002	Nach Anleitung der Herstellerangaben von Immunoaffinitätssäulen Ochraprep, Best.-Nr.: RBRP14B	HPLC	ja	nein	ja	
Ochratoxin A	HPLC	4	Ochratoxin A in Lebensmitteln, HPLC, 03-41-MAA-M-OTA_CARB, 2017-08	Extraktion NaHCO ₃ + H ₂ O + PBS-Puffer + IAC	HPLC-FLD, Nachsäulenderivatisierung	Lösungsmittelkalibration, kein RM	ja	ja	
Ochratoxin A	HPLC	6	DIN EN ISO 16050 : 2011-09		HPLC-FLD			Ja	
Ochratoxin A	LC-MS	10	ja		LC-MS-MS	Standardaddition	ja	ja	
Ochratoxin A	LC-MS	13	LC-MS/MS			Extern	ISTD 13C	ja	
Ochratoxin A	LC-MS	14			LC-MS	Biopure	nein	nein	

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methodenakkreditierung nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
							ja / nein	ja / nein	
Deoxynivalenol	ELISA	2	Hausmethode IK0124		ELISA	Kalibrierung ja, Referenzmaterial nein	nein	nein	
Deoxynivalenol	ELISA	3							
Deoxynivalenol	ELISA	5	quantitativer ELISA	Extraktion mit deionisiertem Wasser		Standardlösungen des Herstellers	nein	nein	
Deoxynivalenol	ELISA	7	R-Biopharm, R5906:2009-06				nein	ja	
Deoxynivalenol	ELISA	8	r-biopharm Fast-DON R5901	laut Anleitung	laut Anleitung			siehe Testkit	
Deoxynivalenol	ELISA	9	ELISA Methode		fastDON r-biopharm	Bonner Enquete 2014	ja	ja	
Deoxynivalenol	ELISA	12	Veratox DON HS #8332 / Veratox DON 5/5 #8331NE	aqua dest.					
Deoxynivalenol	ELISA	15							
Deoxynivalenol	ELISA	16	Elisa		Testkit 8831 NE Veratox DON 5/5 von Neogen				
Deoxynivalenol	LC-MS	4	Fusarien-Toxine in Getreide, Getreideprodukten und Bier, LC-MS/MS, 03-41-MAA-M-DON_ZON, 2017-07	Extraktion mit ACN/H ₂ O (84/16) + BondElut-SPE	LC-MS/MS	Matrixkalibration (50-800)			
Deoxynivalenol	LC-MS	6	Hausverfahren		HPLC-MS/MS			Ja	
Deoxynivalenol	LC-MS	10	ja		LC-MS-MS	Standardaddition	ja	ja	
Deoxynivalenol	LC-MS	13	LC-MS/MS			Extern	ISTD 13C	ja	
Deoxynivalenol	LC-MS	14			LC-MS	Biopure	nein	nein	
Deoxynivalenol	div	11	Hausmethode			Biopure	ja	ja	Probe B liegt unter unserer Nachweisgrenze

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkr nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
							ja / nein	ja / nein	
Fumonisin B1	HPLC	4	Fumonisine in Getreide und Getreideerzeugnissen, HPLC, 03-41-MAA-M-FUMO_HPLC, 2017-07	Extraktion ACN/MeOH/H2O (25/25/50) + PBS-Puffer + IAC	HPLC-FLD, Vorsäulenderivatisierung	Lösungsmittelkalibration, kein RM	ja	ja	
Fumonisin B1	LC-MS	6	Hausverfahren		HPLC-MS/MS			Ja	
Fumonisin B1	LC-MS	13	LC-MS/MS			Extern	ISTD 13C	ja	
Fumonisin B1	LC-MS	14			LC-MS	Biopure	nein	nein	
Fumonisin B2	HPLC	4							
Fumonisin B2	LC-MS	6	Hausverfahren		HPLC-MS/MS			Ja	
Fumonisin B2	LC-MS	13	LC-MS/MS			Extern	ISTD 13C	ja	
Fumonisin B2	LC-MS	14			LC-MS	Biopure	nein	nein	

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkr nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
							ja / nein	ja / nein	
Fumonisine Sum	ELISA	1	§64 L 01.00-34					Ja	
Fumonisine Sum	ELISA	3							
Fumonisine Sum	ELISA	5	quantitativer ELISA	Extraktion mit Methanol 70%		Standardlösungen des Herstellers	nein	nein	
Fumonisine Sum	ELISA	7	R-Biopharm, R3401:2011-05				nein	ja	
Fumonisine Sum	ELISA	8	r-biopharm Fast-FUM R5602	laut Anleitung	laut Anleitung			siehe Testkit	
Fumonisine Sum	ELISA	12	Veratox HS Fumonisin ELISA #8832	70% Methanol					
Fumonisine Sum	ELISA	15							
Fumonisine Sum	ELISA	16	Elisa		Testkit 8832 Veratox Fumonisin HS von Neogen				
Fumonisine Sum	HPLC	4							
Fumonisine Sum	LC-MS	6	Hausverfahren		HPLC-MS/MS			Ja	
Fumonisine Sum	LC-MS	13	LC-MS/MS			Extern	ISTD 13C	ja	
Fumonisine Sum	LC-MS	14							

Parameter	Meth. Abk.	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	akk nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
							ja / nein	ja / nein	
Zearalenon	ELISA	1	§64 L 01.00-34					Ja	
Zearalenon	ELISA	3							
Zearalenon	ELISA	5	quantitativer ELISA	Extraktion mit Methanol 70%		Standardlösungen des Herstellers	nein	nein	
Zearalenon	ELISA	7	R-Biopharm, R1401:2012-09				nein	ja	
Zearalenon	ELISA	8	r-biopharm Fast-ZEA R5502	laut Anleitung	laut Anleitung	—	—	siehe Testkit	
Zearalenon	ELISA	12	Veratox Zearalenon ELISA #8110 (Neogen)	70% Methanol					
Zearalenon	ELISA	15							
Zearalenon	ELISA	16	Elisa		Testkit 8110 Veratox Zearalenon				
Zearalenon	LC-MS	4	Fusarien-Toxine in Getreide, Getreideprodukten und Bier, LC-MS/MS, 03-41-MAA-M-DON_ZON, 2017-07	Extraktion mit ACN/H ₂ O (84/16) + BondElut-SPE	LC-MS/MS	Matrixkalibration (5-80)			
Zearalenon	LC-MS	6	Hausverfahren		HPLC-MS/MS			Ja	
Zearalenon	LC-MS	10	ja		LC-MS-MS	Standardaddition	ja	ja	
Zearalenon	LC-MS	13	LC-MS/MS			Extern	ISTD 13C	ja	
Zearalenon	LC-MS	14			LC-MS	Biopure	nein	nein	

5.2 Homogenität

5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung

Microtracer Homogenitätstest

DLA ptMYS1-2019 Probe A

Gewicht Gesamtprobe	7,95	kg
Microtracer	FSS-rot lake	
Teilchengröße	75 – 300	µm
Gewicht pro Partikel	2,0	µg
Tracerzugabe	15,6	mg/kg

Analysenergebnisse:

Probe	Einwaage [g]	Partikel Anzahl	Partikel [mg/kg]
1	5,02	42	16,7
2	5,00	44	17,6
3	5,09	41	16,1
4	5,00	38	15,2
5	5,05	40	15,8
6	5,06	39	15,4
7	5,05	38	15,0
8	5,06	36	14,2

Poisson-Verteilung

Probenanzahl	8	
Freiheitsgrad	7	
Mittelwert	39,8	Partikel
Standardabweichung	2,65	Partikel
χ^2 (CHI-Quadrat)	1,24	
Wahrscheinlichkeit	99	%
Wiederfindungsrate	101	%

Normalverteilung

Probenanzahl	8	
Mittelwert	15,8	mg/kg
Standardabweichung	1,05	mg/kg
rel. Standardabweichung	6,67	%
Horwitz Standardabweichung	10,6	%
HorRat-Wert	0,63	
Wiederfindungsrate	101	%

Microtracer Homogenitätstest

DLA ptMYS1-2109 Probe B

Gewicht Gesamtprobe	8,01	kg
Microtracer	FSS-rot lake	
Teilchengröße	75 – 300	µm
Gewicht pro Partikel	2,0	µg
Tracerzugabe	15,0	mg/kg

Analysenergebnisse:

Probe	Einwaage [g]	Partikel Anzahl	Partikel [mg/kg]
1	5,04	54	21,4
2	4,98	43	17,3
3	5,03	52	20,7
4	4,98	43	17,3
5	5,01	44	17,6
6	5,03	48	19,1
7	5,00	48	19,2
8	5,00	48	19,2

Poisson-Verteilung

Probenanzahl	8	
Freiheitsgrad	7	
Mittelwert	47,5	Partikel
Standardabweichung	3,88	Partikel
χ^2 (CHI-Quadrat)	2,22	
Wahrscheinlichkeit	95	%
Wiederfindungsrate	126	%

Normalverteilung

Probenanzahl	8	
Mittelwert	19,0	mg/kg
Standardabweichung	1,55	mg/kg
rel. Standardabweichung	8,18	%
Horwitz Standardabweichung	10,3	%
HorRat-Wert	0,80	
Wiederfindungsrate	126	%

5.3 Probenanschreiben: Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

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

EP-Nummer	ptMYS1
EP-Name	Mykotoxin-Screening: Aflatoxine, Ochratoxin A, Deoxynivalenol, Zearalenon und Fumonisine in Frühstückscerealien
Probenmatrix*	Proben A + B: Getreidemüsli mit Früchten / Zutaten: Hafervollkornflocken, Rosinen geölt, Reis gepufft, Trockenfrüchte (Aprikosen, Datteln, Pflaumen, Äpfel), Reismehl, Zimt sowie weitere Zutaten aus Mais, Mandeln, Pistazien und Pflanzenpulver
Probenzahl und Probenmenge	2 unterschiedliche Proben A + B: je 200 g (je 2x100g)
Lagerungsinformation	Proben A+ B: gekühlt 2 - 10 °C
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)
Parameter	quantitativ+qualitativ: Aflatoxine (< 50 µg/kg), Ochratoxin A (< 100 µg/kg), Deoxynivalenol (< 1500 µg/kg), Zearalenon (< 500 µg/kg) und Fumonisine (< 1000 µg/kg)
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 Endergebnisse für Probe A und B in die Ergebnisabgabe-Datei eingetragen. Die Angabe von Einzelergebnissen aus einer Doppelbestimmung kann zusätzlich gemacht werden. Die Wiederfindung, wenn durchgeführt, ist in die Rechnung mit einzubeziehen.
Einheiten	µg/kg
Anzahl von signifikanten Stellen	Mindestens 2
Weitere Angaben:	Zur Information ist anzugeben: <ul style="list-style-type: none"> - Datum der Analyse - Endergebnisse für Probe A und B - Bestimmungsgrenze - Angabe inkl. Wiederfindung - Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt. - Methode ist akkreditiert
Ergebnisabgabe	Die Ergebnisabgabe-Datei wird per eMail übermittelt an: pt@dla-lvu.de
Abgabetermin	spätestens 07. Juni 2019
Auswertebericht	Der Auswertebericht wird voraussichtlich 6 Wochen nach Abgabetermin der Ergebnisse fertiggestellt und per eMail als PDF-Datei zugesandt.
Koordinator und Ansprechpartner der EP	Dr. 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
		SCHWEIZ
		Deutschland
		SCHWEIZ
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Ungarn
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland

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

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

7. Verzeichnis relevanter Literatur

1. DIN EN ISO/IEC 17025:2005; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien / General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
2. DIN EN ISO/IEC 17043:2010; Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen / Conformity assessment - General requirements for proficiency testing
3. ISO 13528:2015 & DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche / Statistical methods for use in proficiency testing by 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. Verordnung EG/401/2006 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle des Mykotoxingehalts von Lebensmitteln / Regulation EC/401/2006 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of mycotoxins in foodstuffs (Version 01.07.2014)
19. Verordnung EG/1881/2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln / Regulation EC/1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (Version 19.03.2018)
20. ASU §64 LFGB 15.00-2 (Feb. 2014): Bestimmung von Aflatoxin B1 und der Summe von Aflatoxin B1, B2, G1 und G2 in Getreiden, Schalenfrüchten und verwandten Produkten / EN ISO 16050 (2011) Foodstuffs - Determination of aflatoxin B1, and the total content of aflatoxins B1, B2, G1 and G2 in cereals, nuts and derived products - High performance liquid chromatographic method
21. ASU §64 LFGB 23.05-2 (Jan. 2012): Bestimmung von Aflatoxin B1 und der Summe von Aflatoxin B1, B2, G1 und G2 in Erdnüssen, Pistazien, Feigen und Paprikapulver / EN 14123 (2007): Foodstuffs - Determination of aflatoxin B1 and the sum of aflatoxin B1, B2, G1 and G2 in hazelnuts, peanuts, pistachios, figs and paprika powder - High performance liquid chromatographic method with post-column derivatisation and

immunoaffinity column cleanup

22. ASU §64 LFGB 15.00-1/2 (Nov. 1999): Bestimmung von Ochratoxin A in Getreide und Getreideprodukten Teil 2: HPLC mit Bicarbonatreinigung / EN ISO 15141-2: Foodstuffs - Determination of ochratoxin A in cereals and cereal products - Part 2: High performance liquid chromatographic method with bicarbonate clean up
23. ASU §64 LFGB 30.00-5 (Jan. 2011): Bestimmung von Ochratoxin A in Korinthen, Rosinen, Sultaninen, gemischtem Trockenobst und getrockneten Feigen / EN 15829:2010 Foodstuffs - Determination of ochratoxin A in currants, raisins, sultanas, mixed dried fruit and dried figs - HPLC method with immunoaffinity column cleanup and fluorescence detection
24. ASU §64 LFGB L 15.00-9 (Feb. 2014): Bestimmung von Deoxynivalenol in Getreide, Getreideerzeugnissen und Säuglings- und Kleinkindernahrung auf Getreidebasis; HPLC-Verfahren / EN 15891:2010 Foodstuffs - Determination of deoxynivalenol in cereals, cereal products and cereal based foods for infants and young children - HPLC method with immunoaffinity column cleanup and UV detection
25. ASU § 64 LFGB L 48.02-5 (Okt. 2016): Bestimmung von Fumonisin B1, und Fumonisin B2 in Säuglings- und Kleinkindernahrung auf Maisbasis; HPLC-Verfahren mit Reinigung an einer Immunoaffinitätssäule und Fluoreszenzdetektion nach Vorsäulenderivatisierung / EN 16187:2015 Foodstuffs - Determination of fumonisin B1 and fumonisin B2 in processed maize containing foods for infants and young children - HPLC method with immunoaffinity column cleanup and fluorescence detection after pre-column derivatization
26. ASU §64 LFGB L 48.02-3 (Jan. 2011): Bestimmung von Zearalenon in Säuglings- und Kleinkindernahrung auf Getreidebasis; HPLC-Verfahren mit Reinigung an einer Immunoaffinitätssäule / EN 15850:2010 Foodstuffs - Determination of zearalenone in maize based baby food, barley flour, maize flour, polenta, wheat flour and cereal based foods for infants and young children - HPLC method with immunoaffinity column cleanup and fluorescence detection
27. ASU §64 LFGB L 15.01/02-2 (Jan. 2013): Bestimmung von Zearalenon in Weizen und Roggen; HPLC-Verfahren mit Reinigung an einer Immunoaffinitätssäule [Determination of zearalenone in wheat and rye; HPLC method with immunoaffinity column cleanup]

DLA ptMYS1/2019 - Mykotoxin-Screening

16 Teilnehmer haben fristgerecht Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung der Parameter Aflatoxine, Ochratoxin A, Deoxynivalenol, Fumonisine und Zearalenon in Matrix Frühstückscerealien (Müsli) erfolgte qualitativ für die Proben A und B (anhand eines Akzeptanzgehalts von 50% des EU-Höchstgehalts). Die quantitative Auswertung wurde für jeweils eine der beiden Positiv-Proben A oder B durchgeführt. Es wurden je nach Eignung die Zielstandardabweichungen des allgemeinen Modells nach Horwitz bzw. Horwitz/Thompson oder die Zielstandardabweichungen eines Versuchs zur Präzision verwendet. Sofern eine ausreichende Anzahl von quantitativen Ergebnissen vorlag, wurden neben der Auswertung der Ergebnisse aller Methoden getrennte Auswertungen für ELISA-Methoden und LC-Methoden vorgenommen.

Es lagen 71% bis 100% der Ergebnisse der Teilnehmer im jeweiligen Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

3 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Ungarn, Schweiz).