

# Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

**DLA ptSU08 (2020)** 

# **Schwermetalle und Spurenelemente:**

in fettreichem Lebensmittel

**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)

EP-Anbieter PT-Provider	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
EP-Nummer PT-Number	DLA ptSU08 (2020)
EP-Koordinator PT-Coordinator	Dr. Matthias Besler-Scharf
Status des EP-Bericht Status of PT-Report	Abschlussbericht / Final report (29. Januar 2021)  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.
EP-Bericht Freigabe PT-Report Authorization	Dr. Matthias Besler-Scharf (Technischer Leiter / Technical Manager) - gezeichnet / signed M. Besler-Scharf Alexandra Scharf MSc. (QM-Beauftragte / Quality Manager) - gezeichnet / signed A. Scharf Datum / Date: 29. Januar 2021
Unteraufträge Subcontractors	Im Rahmen dieser Eignungsprüfung wurden nachstehende Leistungen im Unterauftrag vergeben: Homogenitätsprüfung der EP-Parameter, As part of the present proficency test the following services were subcontracted: Homogeneity tests of PT-parameter(s),
Vertraulichkeit Confidentiality	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	
	2.1.1 Homogenität	6
	2.1.2 Stabilität	7
	2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung	7
	2.3 Ergebnisübermittlung	
3.	Auswertung	
•	3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert)	
	3.2 Robuste Standardabweichung	
	3.3 Wiederholstandardabweichung	
	3.4 Vergleichsstandabweichung	
	3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer	
	3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)	
	3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz	
	3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision	
	3.6.3 Werte aus Erkenntnissen	
	3.7 z-Score	
	3.7.1 Warn- und Eingriffssignale	
	3.8 z'-Score	
	3.9 Variationskoeffizient (VKR)	
	3.10 Quotient S*/opt	
	3.11 Standardunsicherheit und Rückführbarkeit	
1	Ergebnisse	
<b>-</b> .	4.1 As - Arsen in mg/kg	
	4.2 B - Bor in mg/kg	
	4.3 Ba - Barium in mg/kg	
	4.4 Ca - Calcium in mg/kg	
	4.5 Cd - Cadmium in mg/kg	
	4.6 Cr - Chrom in mg/kg	
	4.7 Cu - Kupfer in mg/kg	
	4.8 Fe - Eisen in mg/kg	
	4.9 Hg - Quecksilber in mg/kg	
	4.10 K - Kalium in mg/kg	
	4.11 Mg - Magnesium in mg/kg	
	4.12 Mn - Mangan in mg/kg	
	4.13 Mo - Molybdän in mg/kg	
	4.14 Na - Natrium in mg/kg	
	4.15 P - Phosphor in mg/kg	
	4.16 Pb - Blei in mg/kg	
	4.17 S - Schwefel in mg/kg	
	4.18 Se - Selen in mg/kg	
	4.19 Sn - Zinn in mg/kg	
	4.20 Zn - Zink in mg/kg	
	4.21 Sonstige Elemente in mg/kg	. 59
	4.22 z-Scores der Teilnehmer: Übersichtstabelle	
5.	Dokumentation	
-	5.1 Angaben der Teilnehmer	
	5.1.1 Primärdaten	
	5.1.2 Analytische Methoden	
	5.2 Homogenität	
	5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben	
	5.2.3 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse	
	=	

Januar	2021	DLA ptSU08	(2020) -	Schwermetal	le und	Spurenelemente
5.	.3 Kerndichte-Ver	teilungen d	er Ergebi	nisse		86
5.	.4 Informationen	zur Eignung	sprüfung	(EP)		90
6. Ve	rzeichnis der T	eilnehmer i	n alphal	betischer	Reihen	folge91

7. Verzeichnis relevanter Literatur.....92

#### 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 eine Mischung eines Milchprodukts mit Sportlernahrung aus Sahne- und Caseinpulver von Europäischen Anbietern. Mit Ausnahme der Elemente Arsen, Cadmium, Chrom, Quecksilber, Blei und Selen, die dem Material zudotiert wurden, sind die Gehalte der Parameter natürlichen Ursprungs.

Nach Sieben und Homogenisierung der Rohstoffe Sahne- und Caseinpulver (<500 mesh) erfolgte die Dotierung der o.g. Elemente mittels Standard-Lösungen durch Zugabe zu einem Aliquot der Grundmischung. Die Mischung wurde bei 40°C über Nacht getrocknet, homogenisiert und gesiebt (mesh <600µm). Anschließend wurde portionsweise erneut Grundmischung in 3 weiteren Schritten zugegeben und jeweils homogenisiert bis die Gesamtmenge erreicht war.

Anschließend wurden die Proben zu Portionen von ca. 8 g in metallisierte PET-Folienbeutel abgefüllt und chronologisch nummeriert.

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

<u>Tabelle 1:</u> Zusammensetzung der DLA-Probe

Zutaten	Gehalt
Sahnepulver  Zutaten: 100% Sprühsahnepulver  Nährwertangaben pro 100 g:  Fett 75 g, Kohlenhydrate 12,5 g, Eiweiß 9,4 g	78 <b>,</b> 2 g/100 g
Bio-Caseinpulver Zutaten: 100% Bio-Milchcasein Konzentrat Nährwertangaben pro 100 g: Fett 2 g, Kohlenhydrate 5 g, Eiweiß 78 g	21,8 g/100 g
As - Arsen (Standardlösung)	0,21 mg/kg
Cd - Cadmium (Standardlösung)	0,081 mg/kg
Cr - Chrom (Standardlösung)	1,0 mg/kg
Hg - Quecksilber (Standardlösung)	0,080 mg/kg
Pb - Blei (Standardlösung)	0,21 mg/kg
Se - Selen (Standardlösung)	0,40 mg/kg

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

#### 2.1.1 Homogenität

Die Homogenität der abgefüllten nummerierten DLA-Proben wurde anhand einer 8 fach Bestimmung von Kupfer und Blei mittels ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2) überprüft. Die Wiederholstandardabweichungen liegen mit 1,5% bzw. 11% im Bereich üblicher relativer Wiederholstandardabweichungen vergleichbarer Methoden (z.B. ASU §64 L 00.00-144, s. 3.6.2 [24]) Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung sind in der Dokumentation angegeben.

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung S**r der Doppelbestimmungen der **Teilnehmer** wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Sie liegt für alle Analyten, für die jeweils mehr als 7 Ergebnissätze vorlagen, im Bereich von 1,1% - 8,6%. Die Wiederholstandardabweichungen sind somit vergleichbar mit den Präzisionsdaten der jeweiligen genormten Methoden (z.B. ASU §64 L 00.00-144, s. 3.6.2) (vgl. Tab. 3) [18-28]. Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 bis 4.20).

Desweiteren wurde die Homogenität anhand der **Trendlinien-Funktion der Teilnehmerergebnisse für die chronologisch abgefüllten Einzel-Proben** graphisch zur Information charakterisiert (s. 5.2.1).

Falls die Kriterien für eine ausreichende Homogenität des Probenmaterials bezüglich eines Parameters nicht erfüllt sind, werden die Auswirkungen auf die Zielstandardabweichung geprüft und ggf. erfolgt die Bewertung der Ergebnisse der Teilnehmer mittels z'-Score unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes (s. 3.8 und 3.11) [3].

#### 2.1.2 Stabilität

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

Die Erfahrungen mit diversen DLA-Materialien zeigen bei vergleichbarer Matrix und Wasseraktivität (a $_W$ -Wert < 0,5) eine gute Haltbarkeit der EP-Proben und Lagerstabilität gegenüber mikrobiellem Verderb und bezüglich des Gehalts an den EP-Parametern.

Der  $a_W$ -Wert der EP-Proben lag bei ca. 0,55 (15°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 40. Kalenderwoche 2020 zwei Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 11. Dezember 2020.

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

Schwermetalle und Spurenelemente in fettreichem Lebensmittel (mit Milchprodukt und Caseinatpulver), ca. 20 Elemente inkl. As, Cd, Hg und Pb

Bei den beiden Mustern handelt es sich um zwei identische Proben mit den Parametern As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, S, Se, Sn und Zn in der Matrix Sportlernahrung (Getränkepulver) mit einem Fettgehalt >50%. Die Analysenmethode ist freigestellt.

Bitte beachten Sie die beiliegenden Informationen zur Eignungsprüfung. (siehe Dokumentation unter Punkt 5.4 EP-Informationen)

#### 2.3 Ergebnisübermittlung

Die Ergebnisabgabe erfolgte einheitlich mittels an die teilnehmenden Labore übergebenen Übermittlungstabellen (per eMail).

Zur statistischen Auswertung kamen die abschließend als Mittelwert der nummerierten Proben angegebenen Gehalte der Analyten. Für die Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandabweichung wurden auch die Einzelwerte der Doppelbestimmungen herangezogen.

Abgefragt und dokumentiert wurden Einzelergebnisse, Angaben zur Wiederfindung und Stichpunkte zur durchgeführten Methode.

Falls Teilnehmer mehrere Ergebnisse für denselben Parameter abgegeben haben, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, wurden diese Ergebnisse mit derselben Auswertenummer mit einem Buchstaben als Suffix unter Angabe der jeweiligen Methode ausgewertet.

Alle 9 Teilnehmer haben fristgerecht Ergebnisse abgegeben.

#### 3. Auswertung

#### 3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert)

Für die Auswertung wurde als zugewiesener Wert (Xpt) der robuste Mittelwert der eingesandten Ergebnisse verwendet ("Konsenswert 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:  $\Delta$  Median - rob. Mittelwert >  $0, 3 \sigma pt)[3]$ .

Voraussetzung ist, dass die Mehrzahl der Ergebnisse der teilnehmenden Laboratorien einer Normalverteilung unterliegen bzw. unimodal und symmetrisch verteilt sind. Hierzu erfolgt eine Prüfung der Verteilung u.a. anhand der Kern-Dichte-Schätzung [3, 12].

Falls Hinweise für Quellen von höherer Variabilität, wie z.B. eine bimodale Verteilung der Ergebnisse, vorliegen, werden Ursachen dafür gesucht. In Frage kommt häufig die Verwendung unterschiedlicher Untersuchungsmethoden. Ist dies der Fall, werden nach Möglichkeit getrennte Auswertungen mit eigenen zugewiesenen Werten (Xpti) vorgenommen.

Die Durchführung der Bewertung wird in der Regel ab 7 Ergebnissen durchgeführt, in begründeten Fällen ist eine Bewertung auch ab 5 Ergebnissen zulässig.

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

## 3.2 Robuste Standardabweichung

Zum Vergleich mit der Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  (Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) wird die robuste Standardabweichung (S\*) der eingesandten Ergebnisse verwendet. Die Berechnung erfolgt nach Algorithmus A gemäß Anhang C der ISO 13528 [3].

### 3.3 Wiederholstandardabweichung

Die Wiederholstandardabweichung Sr 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 Wiederholstandabweichung Sr, auch als Standardabweichung innerhalb der Laboratorien Sw bezeichnet, nach: [3, 4].

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

#### 3.4 Vergleichsstandabweichung

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

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

Die relative Vergleichsstandardabweichung in Prozent des Mittelwerts ist als Variationskoeffizient  $VK_R$  bei den statistischen Kenndaten im Ergebnisteil mit angegeben, sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, und die Bedeutung unter 3.9 näher erläutert.

#### 3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer

Ergebnisse können vorab von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden, wenn offensichtliche grobe Fehler, wie z.B. falsche Einheiten, Dezimalstellen, zu geringe Anzahl signifikanter Stellen (gültige Ziffern) oder Angaben für einen falschen Prüfgegenstand vorliegen [2]. Auch wenn ein Ergebnis z.B. mit einem Faktor >10 deutlich vom Mittelwert abweicht und einen Einfluss auf die robuste Statistik hat, kann ein Ergebnis von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden [3].

Alle Ergebnisse sollen mit mindestens 2 signifikanten Stellen (gültige Ziffern) angegeben werden. Die Angabe von 3 Stellen ist i.d.R. ausreichend.

Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Verfahren erhalten wurden und zu einer erhöhten Variabilität und/oder zu einer bi- oder mehrmodalen Verteilung der Ergebnisse führen, werden separat behandelt oder, wenn dafür zu wenige Ergebnisse vorliegen, ausgeschlossen. Hierfür erfolgt die Prüfung der Ergebnisse anhand der Kern-Dichte-Schätzung [3, 12].

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

#### 3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

Die Zielstandardabweichung des zugewiesenen Wertes  $\sigma_{pt}$  (= Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) kann nach unten dargestellten, unterschiedlichen Verfahren bestimmt werden.

Sofern ein akzeptabler Quotient  $S^*/\sigma_{P^t}$  vorliegt, wird für die Eignungsbeurteilung bevorzugt die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz verwendet, da diese in der Regel für Auswertungen von Laborvergleichsuntersuchungen, bei denen von den Teilnehmern unterschiedliche Analysenmethoden eingesetzt werden, geeignet ist. Die Zielstandardabweichung aus der Auswertung von Präzisionsdaten eines Versuchs leitet sich dagegen aus Ringversuchen mit vorgegebener Analysenmethode ab.

In Fällen, in denen beide o.g. Modelle ungeeignet sind, wird die Zielstandardabweichung anhand von Werten aus Erkenntnissen nach 3.6.3 ermittelt.

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

Zur Bewertung der Ergebnisse wurde für <u>alle Elemente außer Ca und P</u> die Zielstandardabweichung nach dem <u>allgemeinen Modell nach Horwitz oder Horwitz/ Thompson</u> herangezogen (s. 3.6.1). Für <u>Ca und P</u> wurde jeweils die Zielstandardabweichung nach Kenndaten eines <u>Versuchs zur Präzision</u> (s. 3.6.2, ASU §64 Methode L 00.00-144) herangezogen.

<u>Zusätzlich</u> wurde für <u>das Element B</u> die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.6.8).

Aufgrund der Anzahl von < 5 wurden die Ergebnisse für <u>S und Sn</u> nicht mittels z-Scores bewertet.

#### 3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

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

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

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

Tabelle 2: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD<sub>r</sub>) und relative Vergleichsstandabweichungen (RSD<sub>R</sub>) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$ [21, 25-28]

Parame- ter	Matrix	Mittelwe rte [mg/kg]	RSD <sub>r</sub>	RSD <sub>R</sub>	<b>σ</b> pt	Methode / Literatur
Al	Kakaopulver	205	3,25%	5,83%	5,36% <sup>1</sup>	ICP-MS [18]
	Kakaopulver	210	1,91%	8,71%	8,61%	ICP-OES [19]
As	Fischhomogenat	1,6	4,6%	8,8%	8,18%1	ICP-MS [20]
	Muscheln	9,3	4,5%	13%	12,6%	ICP-MS [20]
Ca	Hummer	183	4,90%	6,31%	5,27%	ICP-OES [24]
	Kindernährmittel Soja	6191	3,41%	7,97%	7,60% <sup>1</sup>	ICP-OES [24]
Cd	Fischhomogenat	0,87	7,3%	11%	9,71%1	ICP-MS [20]
	Muscheln	1,7	3,9%	9,5%	9,09%	ICP-MS [20]
Cr	Säuglingsnahrung	0,17	7,3%	19%	18,3%	GF-AAS [22]
	Reispulver	0,11	19,2%	35%	32,3%1	GF-AAS [22]
Cu	Hummer	16,40	5 <b>,</b> 72%	6,82%	5,49%	ICP-OES [24]
	Kindernährmittel Soja	4,51	4,30%	11,06%	10,6%1	ICP-OES [24]
Fe	Hummer	12,1	6,45%	8,59%	7,28%	ICP-OES [24]
	Kindernährmittel Soja	77	2,75%	6,98%	6,70% <sup>1</sup>	ICP-OES [24]
I	Kabeljaumuskel	4,15	0,7%	8,9%	8,89%	ICP-MS (18)
	Sojanahrung	1,26	3,7%	6,7%	6,17%	ICP-MS (18)
K	Hummer	871	3,63%	6,27%	5,71%	ICP-OES [24]
	Kindernährmittel Soja	6733	4,08%	5,49%	4,67%1	ICP-OES [24]
Mg	Hummer	85	3,73%	8,63%	8,21%	ICP-OES [24]
	Kindernährmittel Soja	599	4,30%	7,64%	7,01%1	ICP-OES [24]
Mn	Hummer	1,20	4,74%	7,95%	7,21%	ICP-OES [24]
	Kindernährmittel Soja	2,19	4,67%	13,7%	13,3%1	ICP-OES [24]
Мо	Säuglingsnahrung	0,50	6,6%	21%	20,5%	GF-AAS [22]
	Reispulver	0,56	8,7%	20%	19,0%1	GF-AAS [22]
Na	Hummer	186	3,31%	6,60%	6,17%	ICP-OES [24]
	Kindernährmittel Soja	2220	3,67%	4,89%	4,15% <sup>1</sup>	ICP-OES [24]
P	Hummer	973	3,16%	7,13%	6,78%	ICP-OES [24]
	Kindernährmittel Soja	4129	3,45%	7,87%	7,48%1	ICP-OES [24]
Pb	Fischhomogenat	2,1	5,0%	8%	7,18%¹	ICP-MS [20]
	Muscheln	2,5	13%	16%	13,1%	ICP-MS [20]
S	Hummer	876	3,13%	7,54%	7,21%	ICP-OES [24]
	Kindernährmittel Soja	1234	3,86%	10,71%	10,4%	ICP-OES [24]
Se	Katfisch	1,797	9,85%	10,1%	7,31%	AAS [23]
	Reis	0,374	2,41%	11,8%	11,7%1	AAS [23]
Zn	Hummer	13,9	4,63%	7,90%	7,19%	ICP-OES (24)
	Kindernährmittel Soja	43,5	2,60%	6,89%	6,64%1	ICP-OES (24)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> in der Auswertung (s. Abschnitt 4) angegebene oder verwendete Werte

#### 3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichsstandardabweichung  $\sigma_R$  und der Wiederholstandardabweichung  $\sigma_r$  eines Versuchs zur Präzision einer Methode (Ringversuch oder LVU) kann unter Berücksichtigung der Anzahl der Wiederholmessungen m der Teilnehmer in der vorliegenden Vergleichsuntersuchung die Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  abgeleitet werden [3]:

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

Die in Tabelle 2 angegebenen relativen Wiederholstandardabweichungen  $(RSD_r)$  und relativen Vergleichsstandabweichungen  $(RSD_R)$  wurden in Ringversuchen mittels der angegebenen Methoden ermittelt.

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

#### 3.6.3 Werte aus Erkenntnissen

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

In der vorliegenden LVU wurden die Zielstandardabweichungen gemäß 3.6.1 oder 3.6.2 als geeignet angesehen.

Tabelle 3 zeigt ausgewählte Kenndaten der Teilnehmer-Ergebnisse der vorliegenden LVU im Vergleich zu LVU Ergebnissen der Vorjahre.

#### 3.7 z-Score

Der z-Score wird herangezogen zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore. Er besagt um welches Vielfache der Zielstandardabweichung  $(\sigma_{pt})$  das Ergebnis  $(x_i)$  des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert  $(X_{pt})$  abweicht [3].

Die Berechnung erfolgt nach:

$$z_i = \frac{\left(x_i - x_{pt}\right)}{\sigma_{pt}}$$

Die Anforderungen an die Analytik gelten im Allgemeinen als erfüllt, wenn

$$-2 \le z \le 2$$
.

Der für die Eignungsprüfung gültige z-Score wird in der Auswertung mit z-Score ( $\sigma_{pt}$ ) bezeichnet, während der als z-Score (Info) bezeichnete Wert rein informativen Charakter hat. Die beiden z-Scores werden mit den unterschiedlichen Zielstandardabweichungen nach 3.6 berechnet.

<u>Tabelle 3:</u> Kenndaten der aktuellen LVU (grau unterlegt) im Vergleich zu den vorangegangenen LVUs ab 2017 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Para- meter	Matrix (Pulver)	rob. Mit- telwert [mg/kg]	rob. SD (S*) [mg/kg]	rel. SD (VK <sub>S*</sub> ) [%]	Quotient S*/opt	DLA- Bericht
As	Sahne/Casein	0,230	0,0212	9,21%	0,46	ptSU08 (2020)
В	Kartoffel	3,88	0,689	17,8%	1,4	DLA 46/2017
В	Moringablätter	31,5	2,89	9,19%	0,97	DLA 49/2019
В	Sahne/Casein	0,681	0,294	43,3%	1,61	ptSU08 (2020)
Ва	Kartoffel	0,220	-	_	-	DLA 46/2017
Ва	Aufbaunahrung	0,708	0,0791	11,2%	0,66	DLA 49/2018
Ва	Moringablätter	71,3	2,00	2,80%	0,33	DLA 49/2019
Ва	Sahne/Casein	0,949	0,0708	7,46%	0,46	ptSU08 (2020)
Ca	Kartoffel	238	12,0	5,04%	0,72	DLA 46/2017
Ca	Aufbaunahrung	6540	259	3,97%	0,93	DLA 49/2018
Ca	Moringablätter	19588	1727	8,81%	1,2	DLA 49/2019
Ca	Sahne/Casein	10300	1110	10,7%	1,4	ptSU08 (2020)
Cd	Kartoffel	0,0399	0,0029	7,30%	0,28	DLA 46/2017
Cd	Aufbaunahrung	0,0116	0,00263	22,7%	0,73	DLA 49/2018
Cd	Sahne/Casein	0,0757	0,00994	13,2%	0,60	ptSU08 (2020)
Cr	Aufbaunahrung	0,218	0,0594	27,2%	1,4	DLA 49/2018
Cr	Sahne/Casein	1,09	0,0797	7,31%	0,46	ptSU08 (2020)
Cu	Kartoffel	1,98	0,117	5,90%	0,41	DLA 46/2017
Cu	Aufbaunahrung	4,28	0,611	14,3%	1,1	DLA 49/2018
Cu	Moringablätter	4,86	0,291	5,98%	0,47	DLA 49/2019
Cu	Sahne/Casein	0,444	0,0499	11,2%	0,62	ptSU08 (2020)
Fe	Kartoffel	15,0	1,22	8,10%	0,76	DLA 46/2017
Fe	Aufbaunahrung	60,3	4,41	7,31%	0,85	DLA 49/2018
Fe	Moringablätter	108	6,65	6,14%	0,78	DLA 49/2019
Fe	Sahne/Casein	2,16	0,537	24,9%	1,7	ptSU08 (2020)
Нд	Sahne/Casein	0,0701	0,0136	19,4%	0,88	ptSU08 (2020)
K	Kartoffel	13162	604	4,59%	1,2	DLA 46/2017
K	Aufbaunahrung	3931	347	8,83%	1,9	DLA 49/2018
K	Moringablätter	12420	1223	9,85%	1,71	DLA 49/2019
K	Sahne/Casein	8800	528	6,01%	1,5	ptSU08 (2020)
Mg	Kartoffel	736	27,1	3,68%	0,62	DLA 46/2017
Mg	Aufbaunahrung	1149	36,3	3,16%	0,57	DLA 49/2018
Mg	Moringablätter	4704	261	5,56%	1,2	DLA 49/2019
Mg	Sahne/Casein	735	51,1	6,95%	1,2	ptSU08 (2020)
Mn	Kartoffel	3,66	0,327	8,9%	0,68	DLA 46/2017
Mn	Aufbaunahrung	3,58	0,326	9,10%	0,69	DLA 49/2018
Mn	Moringablätter	61,9	4,93	7,96%	0,93	DLA 49/2019
Mn	Sahne/Casein	0,321	0,0313	9,73%	0,51	ptSU08 (2020)

<sup>1</sup> mit Zielstandardabweichung opt'

Fortsetzung nächste Seite

#### Fortsetzung Tabelle 3:

Para- meter	Matrix (Pulver)	rob. Mit- telwert [mg/kg]	rob. SD (S*) [mg/kg]	rel. SD (VK <sub>S*</sub> ) [%]	Quotient S*/opt	DLA- Bericht
Мо	Kartoffel	0,197	0,0161	8,2%	0,40	DLA 46/2017
Мо	Aufbaunahrung	0,830	0,130	15,7%	0,95	DLA 49/2018
Мо	Moringablätter	0,449	0,0385	8,59%	0,48	DLA 49/2019
Мо	Sahne/Casein	0,297	0,0542	18,2%	0,95	ptSU08 (2020)
Na	Kartoffel	195	13,7	7,03%	1,0	DLA 46/2017
Na	Aufbaunahrung	2944	154	5,23%	1,1	DLA 49/2018
Na	Moringablätter	2478	92,0	4,08%	0,75	DLA 49/2019
Na	Sahne/Casein	2040	188	9,20%	1,8	ptSU08 (2020)
Р	Kartoffel	1451	49,1	3,38%	0,63	DLA 46/2017
P	Aufbaunahrung	4870	386	7,92%	1,8	DLA 49/2018
Р	Moringablätter	2310	167	7,24%	1,0	DLA 49/2019
P	Sahne/Casein	7980	995	12,5%	1,7	ptSU08 (2020)
Pb	Moringablätter	0,258	0,0288	11,2%	0,57	DLA 49/2019
Pb	Sahne/Casein	0,194	0,0191	9,84%	0,48	ptSU08 (2020)
Se	Aufbaunahrung	0,219	0,0461	21,1%	1,0	DLA 49/2018
Se	Moringablätter	0,578	0,0961	16,6%	0,96	DLA 49/2019
Se	Sahne/Casein	0,761	0,180	23,7%	1,4	ptSU08 (2020)
Sn	Moringablätter	1,52	0,0731	4,80%	0,32	DLA 49/2019
Zn	Kartoffel	7,83	0,726	9,3%	0,79	DLA 46/2017
Zn	Aufbaunahrung	109	15,2	14,0%	1,8	DLA 49/2018
Zn	Moringablätter	14,5	2,19	15,2%	1,4	DLA 49/2019
Zn	Sahne/Casein	36,9	4,70	12,7%	1,4	ptSU08 (2020)

1 mit Zielstandardabweichung opt'

#### 3.7.1 Warn- und Eingriffssignale

Gemäß der ISO 13528 für statistische Verfahren für Eignungsprüfungen wird empfohlen, dass ein Ergebnis, das einen z-Wert > 3,0 oder < - 3,0 ergibt, als "Eingriffssignal" zu werten ist [3]. Gleichermaßen ist ein z-Wert > 2,0 oder < -2,0 als "Warnsignal" zu beurteilen. Ein einzelnes "Eingriffssignal" oder aber "Warnsignale" bei zwei aufeinander folgenden LVU-Runden sind als Beleg dafür zu werten, dass eine Anomalie aufgetreten ist, die untersucht werden muss. Eine Fehler- bzw. Ursachenanalyse kann durch Prüfung des Analysenablaufs inkl. Verständnis und Umsetzung der Messung durch das Personal, Einzelheiten des Messablaufs, Kalibrierung von Geräten und Zusammensetzung von Reagenzien, Übertragungs- bzw. Berechnungsfehler, Richtigkeit und Präzision sowie Einsatz von Referenzmaterial durchgeführt werden. Falls notwendig, muss auf die Probleme durch angemessene Korrekturmaßnahmen reagiert werden [3].

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

#### 3.8 z'-Score

Der z'-Score kann u.a. zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore herangezogen werden, wenn die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes berücksichtigt werden muss (s. 3.11). Der z'-Score drückt das Verhältnis der Abweichung des Ergebnisses (xi) des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert zur Wurzel aus der Quadratsumme von Zielstandardabweichung ( $\sigma_{pt}$ ) 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  $\sigma_{pt}$ ' definiert.

Die Anforderungen an die Analytik gelten im Allgemeinen als erfüllt, wenn

$$-2 \le z' \le 2$$
.

Zu Warn- und Eingriffssignalen siehe 3.7.1.

#### 3.9 Variationskoeffizient (VKR)

Der Variationskoeffizient (VK\_R) der Vergleichspräzision (= relative Vergleichsstandardabweichung) errechnet sich aus der Vergleichsstandabweichung  $S_R$  und dem Mittelwert [4, 13]:

$$VK_R = \underbrace{S_R * 100}_{X}$$

Im Gegensatz zur Standardabweichung als ein Maß für die absolute Variabilität gibt der  $VK_R$  die relative Variabilität innerhalb eines Datenbereichs an. Während ein niedriger  $VK_R$  von z.B. < 5-10% als Beleg für einen homogenen Ergebnissatz gelten kann, deutet ein  $VK_R$  von mehr als 50% auf eine "starke Inhomogenität der statistischen Masse" hin, sodass die Eignung für bestimmte Anwendungszwecke wie die Beurteilung von Höchstwertüberschreitungen oder die Leistungsbeurteilung der teilnehmenden Laboratorien ggf. nicht mehr gegeben sein kann [3].

#### 3.10 Quotient S\*/opt

In Anlehnung an den HorRat-Wert kann die Bewertung einer Laborvergleichs- untersuchung als aussagekräftig gelten, wenn der Quotient von robuster Standardabweichung S\* und Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  nicht über 2 liegt. Ein über 2 liegender Wert bedeutet, dass die Präzision nicht zufriedenstellend ist, d.h., dass die Präzision aus analytischen Gründen zu variabel ist oder die festgestellte Variation höher ist als für die angewandte Methode geschätzt wurde. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse nicht gewährleistet [3].

#### 3.11 Standardunsicherheit 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(Xpt)) wird für die vorliegende LVU wie folgt berechnet [3]:

$$u_{(x_{pt})} = 1,25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

Ist  $U(x_{pt}) \leq 0$ ,3  $\sigma_{pt}$  muss die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes nicht berücksichtigt werden [3]. Ein deutliches Überschreiten des Wertes von 0,3 ist ein Hinweis darauf, dass die Zielstandardabweichung ggf. zu gering für die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes gewählt wurde.

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

#### 4. Ergebnisse

#### Anmerkung zur Verteilung der Ergebnisse:

Die Kerndichte-Schätzungen zeigen für alle Parameter annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse (Abb. siehe Dokumentation 5.3). Teilweise sind Schultern und separate kleinere Peaks zu erkennen, die auf Einzelwerte und Ausreißer zurückzuführen sind.

#### Anmerkungen zu den Kenndaten:

Für die Parameter S und Sn lagen < 5 Ergebnisse vor, sodass keine statistische Auswertung vorgenommen werden konnte.

Für B und P lagen < 7 Ergebnisse vor. Aufgrund der geringen Anzahl der Ergebnisse kann die Aussagekraft der statistischen Auswertung eingeschränkt sein. Die statistischen Kenndaten erlauben jedoch eine Bewertung der Ergebnisse.

Die Zielstandardabweichungen wurden für alle Parameter außer Ca und P nach dem Modell nach Horwitz berechnet, bzw. nach Horwitz/ Thompson für Cd und Hg. Für Ca und P wurde die Zielstandardabweichung nach Kenndaten eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 Methode) berechnet.

Zur Information wurde soweit verfügbar die Zielstandardabweichung nach Kenndaten eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 Methode) mit angegeben. Für Ca und P wurde zur Information zusätzlich die Zielstandardabweichung nach dem Modell nach Horwitz berechnet.

Für B zeigte die Verteilung der Ergebnisse eine erhöhte Variabilität. Die Quotienten  $S^*/\sigma_{pt}$  lagen teilweise deutlich über 2,0. Die Parameter wurden daher unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Die Quotienten  $S^*/\sigma_{pt}$ ' lagen dann im Bereich von 2,0 (s. Tab. 3).

Für die anderen Parameter zeigte die Verteilung der Ergebnisse eine normale Variabilität. Die Quotienten  $S*/\sigma_{pt}$  lagen alle im Bereich von 0,46 bis 1,8 (s. Tab. 4).

Die robusten Standardabweichungen sowie Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen mit Ausnahme von B und Fe im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2, soweit vorhanden) sowie im Bereich vorangegangener LVUs (vgl. Tab. 3). Für B und Fe sind die Werte leicht erhöht. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Es liegen 75% bis 100% der Ergebnisse im jeweiligen Zielbereich.

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

In der oberen Tabelle sind die Kenndaten aufgeführt:

Anzahl der Messergebnisse  Anzahl der Ausreißer  Mittelwert  Median  Robuster Mittelwert (Xpt)  Robuste Standardabweichung (S*)  Anzahl mit m Wiederholmessungen  Wiederholstandardabweichung (Sr)  Variationskoeffizient (VKr) in %  Vergleichsstandardabweichung (SR)  Variationskoeffizient (VKR) in %  Zielkenndaten:
Mittelwert  Median  Robuster Mittelwert (Xpt)  Robuste Standardabweichung (S*)  Anzahl mit m Wiederholmessungen  Wiederholstandardabweichung (Sr)  Variationskoeffizient (VKr) in %  Vergleichsstandardabweichung (SR)  Variationskoeffizient (VKR) in %
Median  Robuster Mittelwert (Xpt)  Robuste Standardabweichung (S*)  Anzahl mit m Wiederholmessungen  Wiederholstandardabweichung (Sr)  Variationskoeffizient (VKr) in %  Vergleichsstandardabweichung (SR)  Variationskoeffizient (VKR) in %
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 %
Robuste Standardabweichung (S*)  Anzahl mit m Wiederholmessungen  Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )  Variationskoeffizient ( $VK_r$ ) in %  Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )  Variationskoeffizient ( $VK_R$ ) in %
Anzahl mit m Wiederholmessungen Wiederholstandardabweichung $(S_r)$ Variationskoeffizient $(VK_r)$ in $%$ Vergleichsstandardabweichung $(S_R)$ Variationskoeffizient $(VK_R)$ in $%$
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$ Variationskoeffizient $(VK_r)$ in $\%$ Vergleichsstandardabweichung $(S_R)$ Variationskoeffizient $(VK_R)$ in $\%$
Variationskoeffizient (VK $_{\rm r}$ ) in %
$\label{eq:Vergleichsstandardabweichung (S_R)} Variationskoeffizient (VK_R) in \ensuremath{\%}$
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )in %
Zielkenndaten:
2101Kelmaa een.
Zielstandardabweichung $\sigma_{pt}$ oder $\sigma_{pt}$ '
Zielstandardabweichung zur Information
untere Grenze des Zielbereichs ( $\mathit{Xpt}$ - $2\sigma_{pt}$ )*
obere Grenze des Zielbereichs ( $Xpt + 2\sigma_{pt}$ )*
Quotient S*/opt oder S*/opt'
$Standardunsicherheit\ U(Xpt)$
Ergebnisse im Zielbereich
Prozent im Zielbereich

<sup>\*</sup> Zielbereich berechnet mit z-Score oder z'-Score

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

Auswerte-		Abweichung			Hinweis
nummer	Parameter		z-Score	z-Score	
Evaluation number	[Einheit / Unit]	Deviation	<b>σ</b> pt	(Info)	Remark

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

### 4.1 As - Arsen in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	-
Mittelwert	0,240
Median	0,223
Robuster Mittelwert (Xpt)	0,230
Robuste Standardabweichung (S*)	0,0212
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	0,0171
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	7,54%
$Vergleichsstandardabweichung (S_R)$	0,0200
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	8,81%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{P}t$	0,0460
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0188
Untere Grenze des Zielbereichs	0,138
Obere Grenze des Zielbereichs	0,322
Quotient S*/opt	0,46
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,00937
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	888

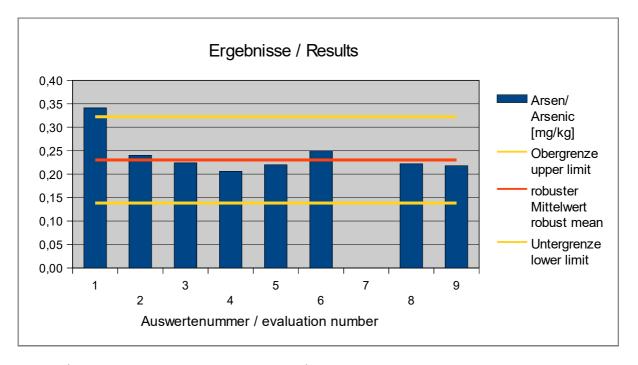


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse Arsen / Results arsenic

Auswerte- nummer	Arsen/ Arsenic [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	0,341	0,1107	2,4	5,9	
2	0,240	0,0097	0,21	0,52	
3	0,224	-0,0063	-0,14	-0,33	
4	0,206	-0,0243	-0 <b>,</b> 53	-1,3	
5	0,220	-0,0103	-0,22	-0,54	
6	0,250	0,0197	0,43	1,0	
7					
8	0,222	-0,0083	-0,18	-0,44	
9	0,218	-0,0123	-0,27	-0,65	



Abb. / Fig. 2: z-Scores Arsen / arsenic

### 4.2 B - Bor in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	6
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,678
Median	0,813
Robuster Mittelwert (Xpt)	0,681
Robuste Standardabweichung (S*)	0,294
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	6
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	0,0671
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	9,96%
	0,265
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	39,4%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung opt	0,189
Untere Grenze des Zielbereichs	0,302
Obere Grenze des Zielbereichs	1,06
Quotient S*/opt'	1,6
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,150
Ergebnisse im Zielbereich	5
Prozent im Zielbereich	838

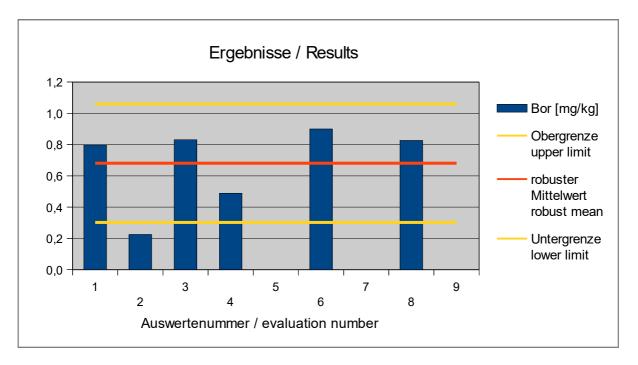


Abb. / Fig. 3: Ergebnisse Bor / Results boron

Auswerte- nummer	Bor [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z'-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	( <b>o</b> pt)	Remark
1	0,798	0,117	0,62	
2	0,225	-0,456	-2,4	
3	0,831	0,150	0,79	
4	0,489	-0,192	-1,0	
5				
6	0,900	0,219	1,2	
7				
8	0 <b>,</b> 827	0,146	0,77	
9				

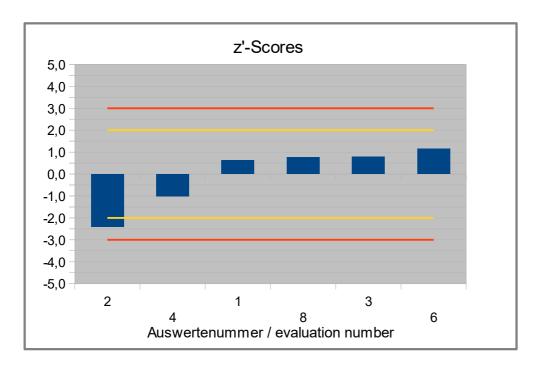


Abb. / Fig. 4: z'-Scores Bor

### 4.3 Ba - Barium in mg/kg

Kenndaten			
Anzahl der Messergebnisse	8		
Anzahl der Ausreißer	-		
Mittelwert	1,16		
Median	0,943		
Robuster Mittelwert (Xpt)	0,949		
Robuste Standardabweichung (S*)	0,0708		
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7		
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	0,0103		
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	1,10%		
	0,048		
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	5,18%		
Zielkenndaten:			
Zielstandardabweichung $\sigma_{P}t$	0,153		
Untere Grenze des Zielbereichs	0,643		
Obere Grenze des Zielbereichs	1,26		
Quotient S*/opt	0,46		
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,0313		
Ergebnisse im Zielbereich	7		
Prozent im Zielbereich	888		

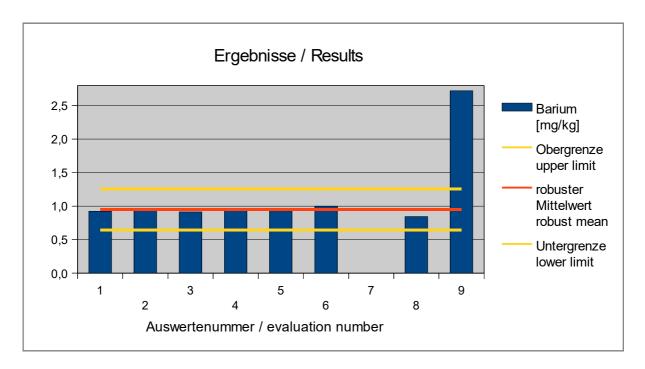


Abb. / Fig. 5: Ergebnisse Barium / Results barium

Auswerte- nummer	Barium [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	Remark
1	0,924	-0,0252	-0,16	
2	0,968	0,0188	0,12	
3	0,915	-0,0342	-0,22	
4	0,956	0,0068	0,04	
5	0,930	-0,0192	-0,13	
6	1,00	0,0508	0,33	
7				
8	0,845	-0,1042	-0,68	
9	2 <b>,</b> 72	1,7708	12	

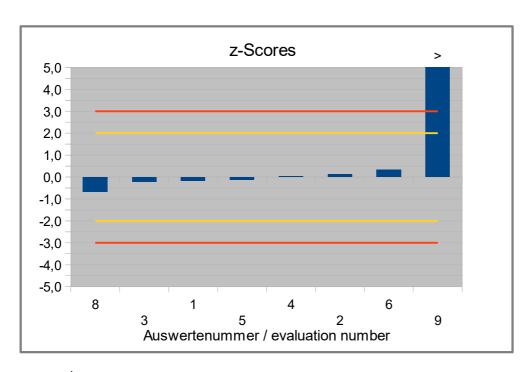


Abb. / Fig. 6: z-Scores Barium

## 4.4 Ca - Calcium in mg/kg

Kenndaten			
Anzahl der Messergebnisse	8		
Anzahl der Ausreißer	0		
Mittelwert	10300		
Median	10000		
Robuster Mittelwert (Xpt)	10300		
Robuste Standardabweichung (S*)	1110		
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	8		
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	152		
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	1,48%		
$Vergleichsstandardabweichung (S_R)$	973		
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	9,46%		
Zielkenndaten:			
Zielstandardabweichung $\sigma_{\!P} t$	782		
Zielstandardabweichung (zur	410		
Information)	110		
Untere Grenze des Zielbereichs	8740		
Obere Grenze des Zielbereichs	11900		
Quotient S*/opt	1,4		
Standardunsicherheit U(Xpt)	489		
Ergebnisse im Zielbereich	8		
Prozent im Zielbereich	100%		

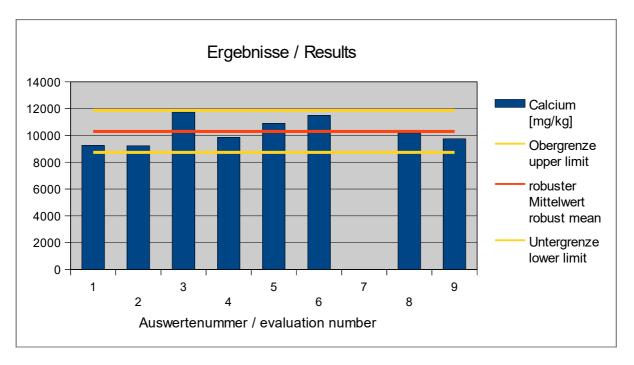


Abb. / Fig. 7: Ergebnisse Calcium / Results calcium

Auswerte- nummer	Calcium [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	9250	-1050	-1,3	-2,6	
2	9220	-1080	-1,4	-2,6	
3	11700	1440	1,8	3,5	
4	9850	-450	-0 <b>,</b> 58	-1,1	
5	10900	606	0,77	1,5	
6	11500	1200	1,5	2,9	
7					
8	10200	-115	<b>-0,</b> 15	-0,28	
9	9750	-550	-0,70	-1,3	

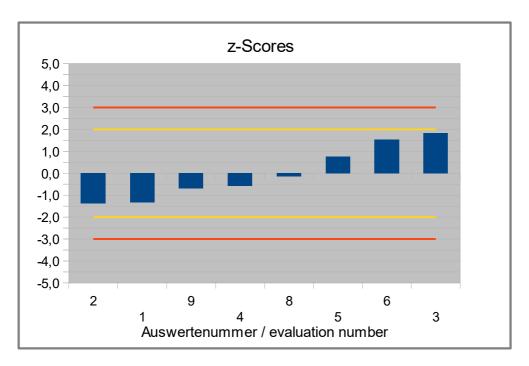


Abb. / Fig. 8: z-Scores Calcium

### 4.5 Cd - Cadmium in mg/kg

	I
Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse°	7
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,0757
Median	0,0705
Robuster Mittelwert (Xpt)	0,0757
Robuste Standardabweichung (S*)	0,00994
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	0,00619
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	8,26%
$Vergleichsstandardabweichung (S_R)$	0,00980
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	13,1%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{P}t$	0,0166
Zielstandardabweichung (zur	0,00735
Information)	·
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0424
Obere Grenze des Zielbereichs	0,109
Quotient S*/opt	0,60
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,00470
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	100%

<sup>°</sup> Messergebnisse ohne Ausreißer (Ergebnis Nr. 6)

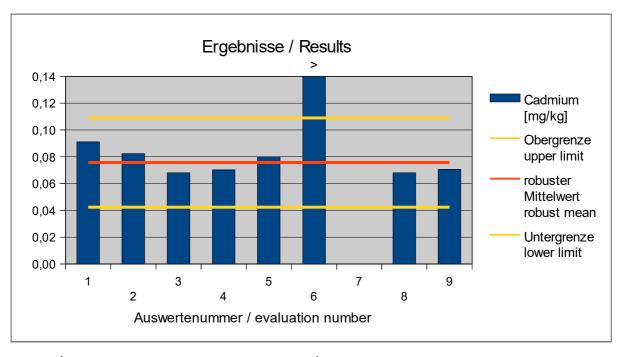


Abb. / Fig. 9: Ergebnisse Cadmium / Results cadmium

Auswerte- nummer	Cadmium [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	0,0910	0,0153	0,92	2,1	
2	0,0824	0,0067	0,41	0,92	
3	0,0680	-0,0077	-0,46	-1,0	
4	0,0701	-0,0056	-0,33	-0,8	
5	0,0800	0,0043	0,26	0,59	
6	0,870				Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded
7					
8	0,0680	-0,0077	-0,46	-1,0	
9	0,0705	-0,0052	-0,31	-0,7	

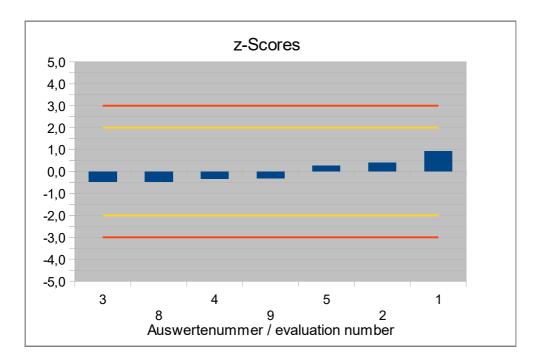


Abb. / Fig. 10: z-Scores Cadmium

### 4.6 Cr - Chrom in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	1,09
Median	1,10
Robuster Mittelwert (Xpt)	1,09
Robuste Standardabweichung (S*)	0,0797
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	8
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	0,0937
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	8,60%
Vergleichsstandardabweichung (S <sub>R</sub> )	0,0943
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	8,66%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{P}t$	0,172
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,352
Untere Grenze des Zielbereichs	0,746
Obere Grenze des Zielbereichs	1,44
Quotient S*/opt	0,46
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,0352
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	100%

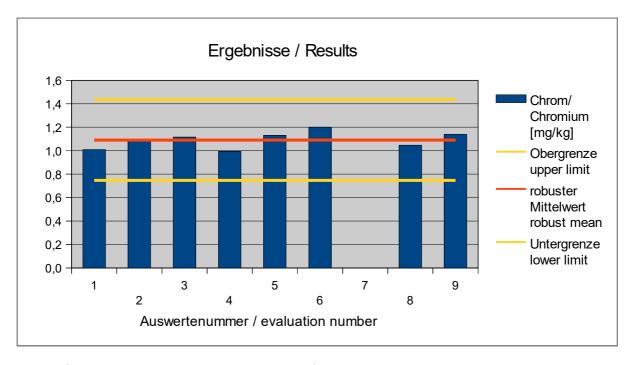


Abb. / Fig. 11: Ergebnisse Chrom / Results chromium

Auswerte- nummer	Chrom/ Chromium	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number	[mg/kg]	Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	1,01	-0,0809	-0,47	-0,23	
2	1,09	-0,0009	-0,01	0,00	
3	1,12	0,0261	0,15	0,07	
4	0,993	-0,0979	-0 <b>,</b> 57	-0,28	
5	1,13	0,0391	0,23	0,11	
6	1,20	0,1091	0,63	0,31	
7					
8	1,05	-0,0439	-0,25	-0,12	
9	1,14	0,0491	0,29	0,14	

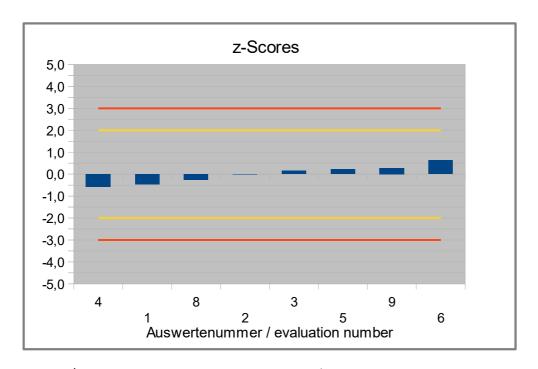


Abb. / Fig. 12: z-Scores Chrom / chromium

### 4.7 Cu - Kupfer in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,444
Median	0,463
Robuster Mittelwert (Xpt)	0,444
Robuste Standardabweichung (S*)	0,0499
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	0,0161
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	3,64%
$Vergleichsstandardabweichung (S_R)$	0,0441
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	9,95%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{P}t$	0,0803
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0472
Untere Grenze des Zielbereichs	0,283
Obere Grenze des Zielbereichs	0,604
Quotient S*/opt	0,62
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,0236
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	100%

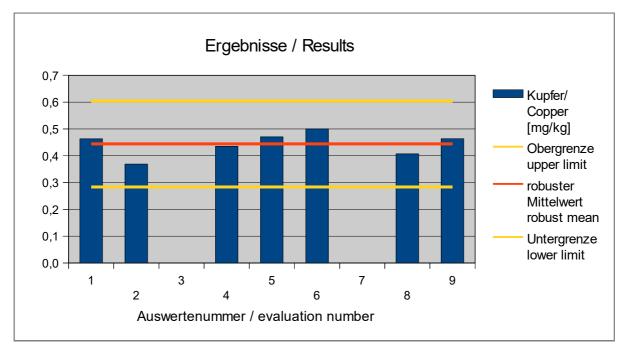


Abb. / Fig. 13: Ergebnisse Kupfer / Results copper

Auswerte- nummer	Kupfer/ Copper [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	0,463	0,0191	0,24	0,40	
2	0,369	-0,0749	-0,93	-1,6	
3	<0,5				
4	0,435	-0,0089	-0,11	-0,19	
5	0,470	0,0261	0,32	0,55	
6	0,500	0,0561	0,70	1,2	
7					
8	0,407	-0,0369	-0,46	-0,78	
9	0,464	0,0196	0,24	0,41	

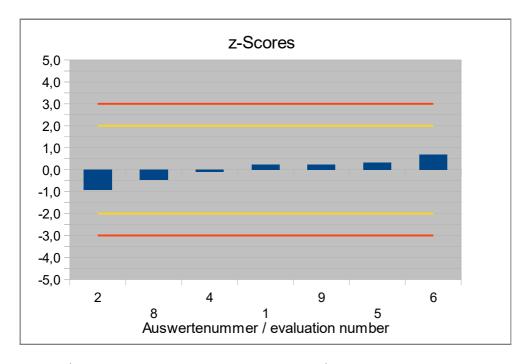


Abb. / Fig. 14: z-Scores Kupfer / copper

### 4.8 Fe - Eisen in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	2,19
Median	1,92
Robuster Mittelwert (Xpt)	2,16
Robuste Standardabweichung (S*)	0,537
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	0,0755
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	3,46%
Vergleichsstandardabweichung (S <sub>R</sub> )	0,531
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	24,3%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{Pt}$	0,308
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,145
Untere Grenze des Zielbereichs	1,54
Obere Grenze des Zielbereichs	2,77
Quotient S*/opt	1,7
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,254
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	86%

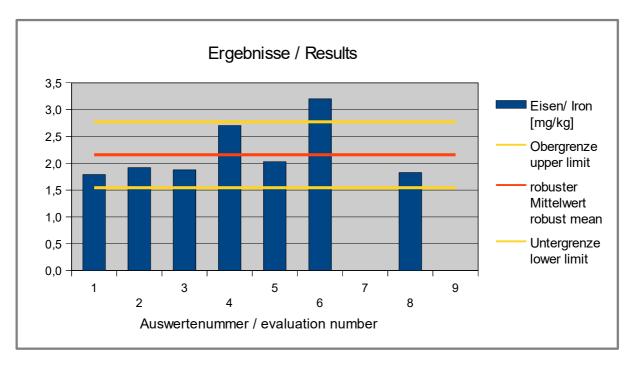


Abb. / Fig. 15: Ergebnisse Eisen / Results iron

Auswerte- nummer	Eisen/ Iron [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	1,79	-0,369	-1,2	-2,5	
2	1,92	-0,239	-0,78	-1,6	
3	1,88	-0,284	-0,92	-2,0	
4	2 <b>,</b> 70	0,545	1,8	3,8	
5	2,03	-0,129	-0,42	-0,89	
6	3 <b>,</b> 20	1,041	3,4	7,2	
7					
8	1,83	-0,330	-1,1	-2,3	
9					

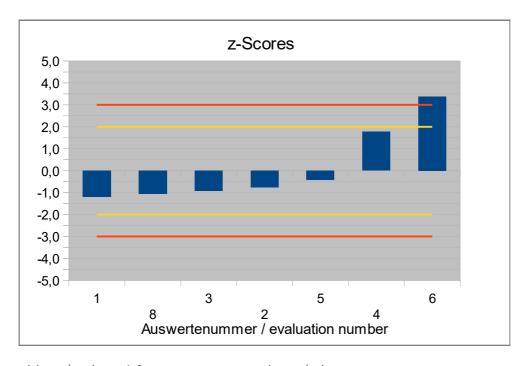


Abb. / Fig. 16: z-Scores Eisen/ iron

### 4.9 Hg - Quecksilber in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	-
Mittelwert	0,0674
Median	0,0741
Robuster Mittelwert (Xpt)	0,0701
Robuste Standardabweichung (S*)	0,0136
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	0,00420
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	5 <b>,</b> 74%
	0,00983
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	13,5%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{P}t$	0,0154
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0393
Obere Grenze des Zielbereichs	0,101
Quotient S*/opt	0,88
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,00600
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	88%

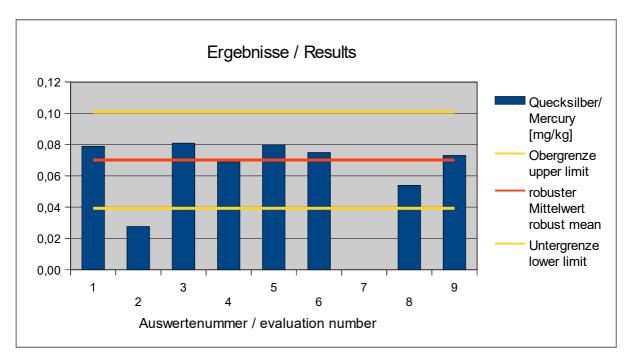


Abb. / Fig. 17: Ergebnisse Quecksilber / Results mercury

Auswerte- nummer	Quecksilber/ Mercury	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number	[mg/kg]	Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	0,0790	0,0089	0,58	0,54	
2	0,0277	-0,0424	-2,7	-2,6	
3	0,0810	0,0109	0,71	0,66	
4	0,0690	-0,0011	-0,07	-0,07	
5	0,0800	0,0099	0,64	0,60	
6	0,0750	0,0049	0,32	0,30	
7					
8	0,0540	-0,0161	-1,0	-0,97	
9	0,0731	0,0030	0,19	0,18	

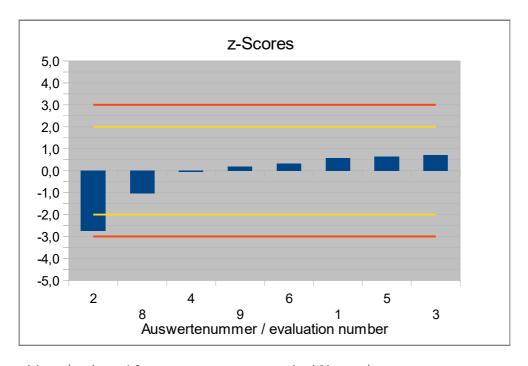


Abb. / Fig. 18: z-Scores Quecksilber / mercury

### 4.10 K - Kalium in mg/kg

7
0
8800
8930
8800
528
7
171
1,94%
471
5,36%
359
411
111
8080
9510
1,5
250
7
100%

<sup>°</sup> Messergebnisse ohne Ausreißer (Ergebnis Nr. 2)

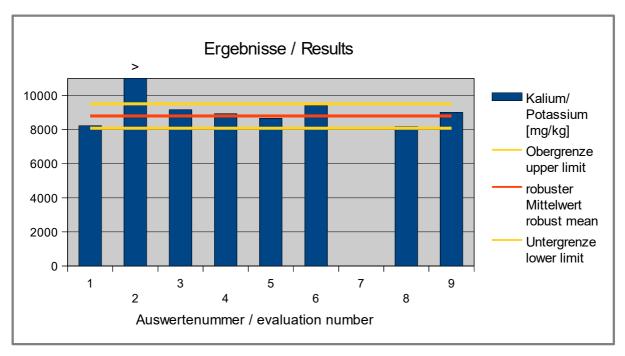


Abb. / Fig. 19: Ergebnisse Kalium / Results potassium

Auswerte- nummer	Kalium/ Potassium	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number	[mg/kg]	Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	8230	-566	-1,6	-1,4	
2	92800				Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded
3	9170	374	1,0	0,91	
4	8930	137	0,38	0,33	
5	8650	-141	-0,39	-0,34	
6	9400	605	1,7	1,5	
7					
8	8170	-625	-1,7	-1,5	
9	9010	215	0,60	0,52	

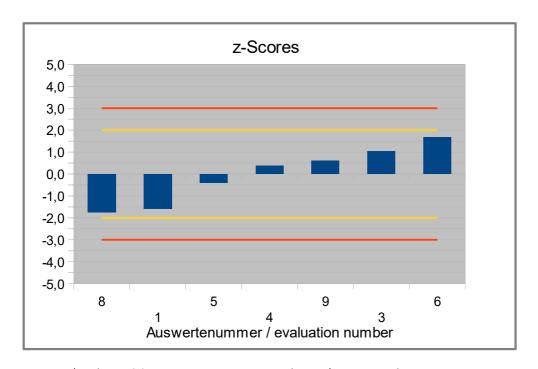


Abb. / Fig. 20: z-Scores Kalium / potassium

### 4.11 Mg - Magnesium in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	735
Median	746
Robuster Mittelwert (Xpt)	735
Robuste Standardabweichung (S*)	51,1
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	8
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	14,8
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	2,00%
Vergleichsstandardabweichung (S <sub>R</sub> )	41,6
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	5,64%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{Pt}$	43,6
Zielstandardabweichung (zur Information)	51,5
Untere Grenze des Zielbereichs	648
Obere Grenze des Zielbereichs	822
Quotient S*/opt	1,2
Standardunsicherheit U(Xpt)	22,6
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	100%

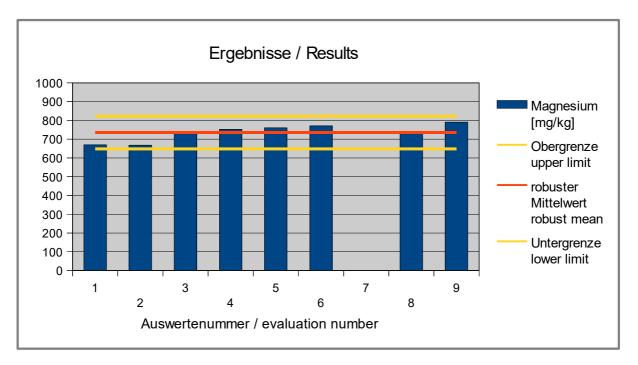


Abb. / Fig. 21: Ergebnisse Magnesium / Results magnesium

Auswerte- nummer	Magnesium [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	669	-66,2	<b>-1,</b> 5	-1,3	
2	668	-67,2	-1,5	-1,3	
3	741	5,8	0,13	0,11	
4	752	16,7	0,38	0,32	
5	760	25,2	0,58	0,49	
6	770	34,8	0,80	0,68	
7					
8	730	-5,2	-0,12	-0,10	
9	791	55 <b>,</b> 8	1,3	1,1	

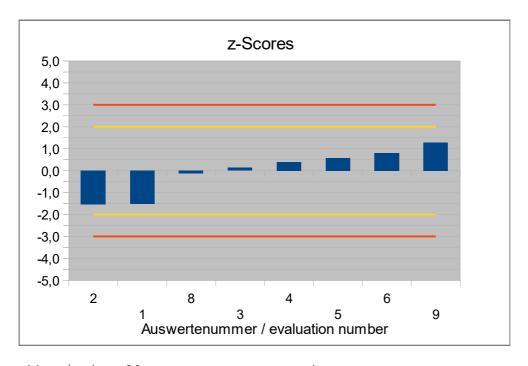


Abb. / Fig. 22: z-Scores Magnesium

#### 4.12 Mn - Mangan in mg/kg

8
0
0,325
0,316
0,321
0,0313
8
0,0128
3,95%
0,0352
10,9%
0,0610
0,0427
0,0427
0,199
0,443
0,51
0,0138
8
100%

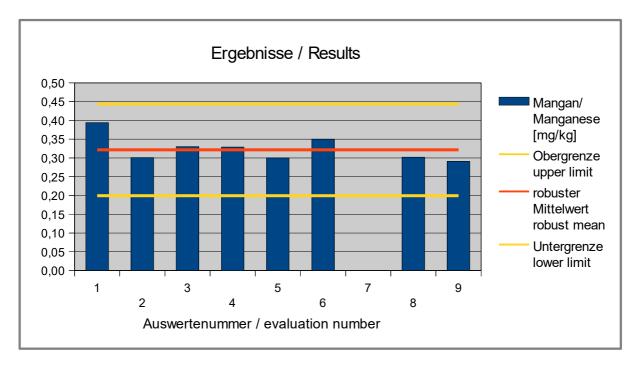


Abb. / Fig. 23: Ergebnisse Mangan / Results manganese

Auswerte- nummer	Mangan/ Manganese	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number	[mg/kg]	Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	0,394	0,0726	1,2	1,7	
2	0,301	-0,0204	-0,33	-0,48	
3	0,330	0,0086	0,14	0,20	
4	0,329	0,0076	0,12	0,18	
5	0,300	-0,0214	<b>-</b> 0,35	-0,50	
6	0,350	0,0286	0,47	0,67	
7					
8	0,302	-0,0194	-0,32	-0,45	
9	0,291	-0,0304	-0,50	-0,71	

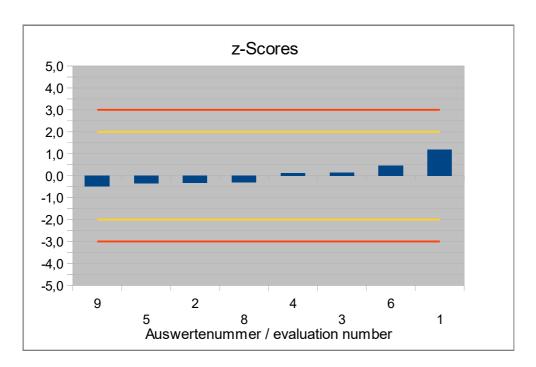


Abb. / Fig. 24: z-Scores Mangan/manganese

### 4.13 Mo - Molybdän in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	-
Mittelwert	0,350
Median	0,291
Robuster Mittelwert (Xpt)	0,297
Robuste Standardabweichung (S*)	0,0542
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	0,0104
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	3,69%
$Vergleichsstandardabweichung (S_R)$	0,0351
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	12,4%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{Pt}$	0,0571
Zielstandardabweichung (zur	0,0565
Information)	0,0303
Untere Grenze des Zielbereichs	0,183
Obere Grenze des Zielbereichs	0,411
Quotient S*/opt	0,95
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,0239
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	888

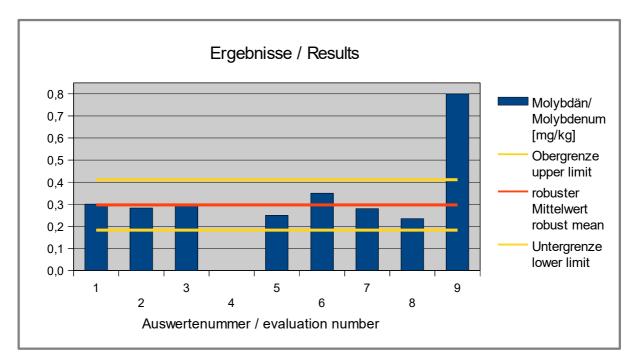


Abb. / Fig. 25: Ergebnisse Molybdän / Results molybdenum

Auswerte- nummer	Molybdän/ Molybdenum	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number	[mg/kg]	Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	0,301	0,0040	0,07	0,07	
2	0,283	-0,0140	-0,25	-0,25	
3	0,299	0,0020	0,03	0,03	
4					
5	0,250	-0,0470	-0,82	-0,83	
6	0,350	0,0530	0,93	0,94	
7	0,280	-0,0170	-0,30	-0,30	
8	0,235	-0,0620	-1,1	-1,1	
9	0,800	0,5025	8,8	8,9	

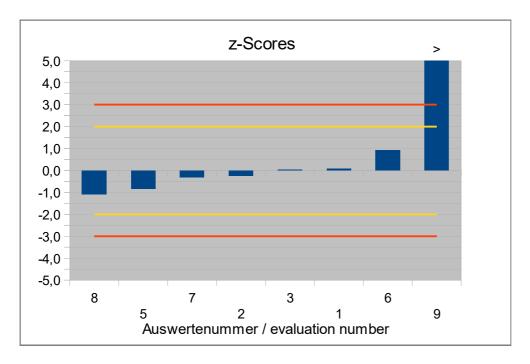


Abb. / Fig. 26: z-Scores Molybdan/ molybdenum

### 4.14 Na - Natrium in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	2040
Median	2040
Robuster Mittelwert (Xpt)	2040
Robuste Standardabweichung (S*)	188
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	8
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	33,7
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	1,65%
Vergleichsstandardabweichung (S <sub>R</sub> )	171
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	8,39%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{P}t$	104
Zielstandardabweichung (zur Information)	84,6
Untere Grenze des Zielbereichs	1840
Obere Grenze des Zielbereichs	2250
Quotient S*/opt	1,8
Standardunsicherheit U(Xpt)	83,0
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	75%

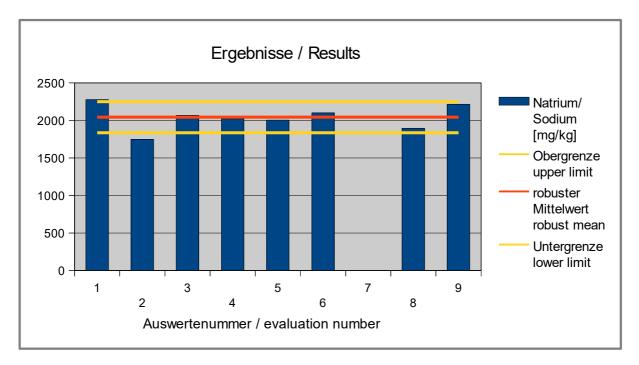


Abb. / Fig. 27: Ergebnisse Natrium / Results sodium

Auswerte- nummer	Natrium/ Sodium [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	2280	235	2,3	2,8	
2	1750	-296	-2,9	-3,5	
3	2070	24	0,23	0,28	
4	2020	-23	-0,22	-0,27	
5	2000 *	-38	-0 <b>,</b> 37	-0,45	
6	2100	58	0,56	0,68	
7					
8	1900	-147	-1,4	-1,7	
9	2220	173	1,7	2,0	

<sup>\*</sup> Mittelwert von DLA berechnet

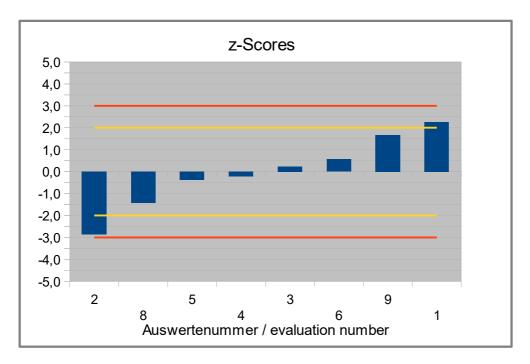


Abb. / Fig. 28: z-Scores Natrium / sodium

### 4.15 P - Phosphor in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	5
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	7980
Median	7720
Robuster Mittelwert (Xpt)	7980
Robuste Standardabweichung (S*)	995
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	5
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	97,3
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	1,22%
Vergleichsstandardabweichung (S <sub>R</sub> )	861
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	10,8%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{\!P} t$	597
Zielstandardabweichung (zur Information)	330
Untere Grenze des Zielbereichs	6790
Obere Grenze des Zielbereichs	9170
Quotient S*/opt	1,7
Standardunsicherheit U(Xpt)	556
Ergebnisse im Zielbereich	4
Prozent im Zielbereich	80%

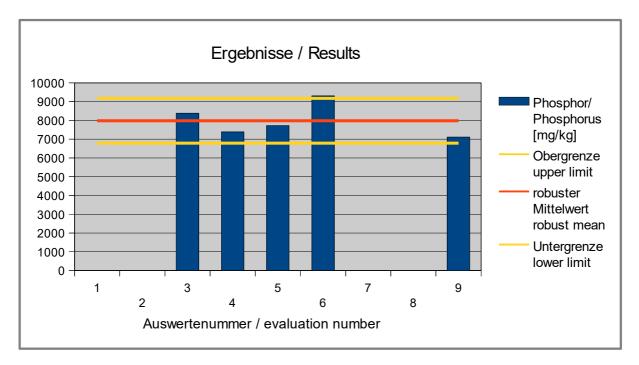


Abb. / Fig. 29: Ergebnisse Phosphor / Results phosphorus

Auswerte- nummer	Phosphor/ Phosphorus	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number	[mg/kg]	Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1					
2					
3	8383	403	0,67	1,2	
4	7381	-599	-1,0	-1,8	
5	7723	-258	-0,43	-0,78	
6	9300	1320	2,2	4,0	
7					
8					
9	7115	-865	-1,4	-2,6	

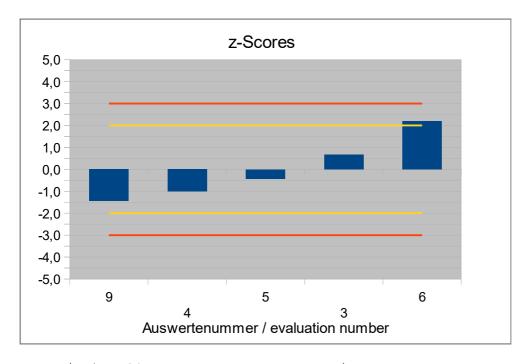


Abb. / Fig. 30: z-Scores Phosphor / phosphorus

### 4.16 Pb - Blei in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,194
Median	0,189
Robuster Mittelwert (Xpt)	0,194
Robuste Standardabweichung (S*)	0,0191
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	8
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	0,0158
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	8,15%
Vergleichsstandardabweichung (S <sub>R</sub> )	0,0201
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	10,4%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{\!P} t$	0,0398
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0139
Untere Grenze des Zielbereichs	0,115
Obere Grenze des Zielbereichs	0,274
Quotient S*/opt	0,48
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,00845
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	100%

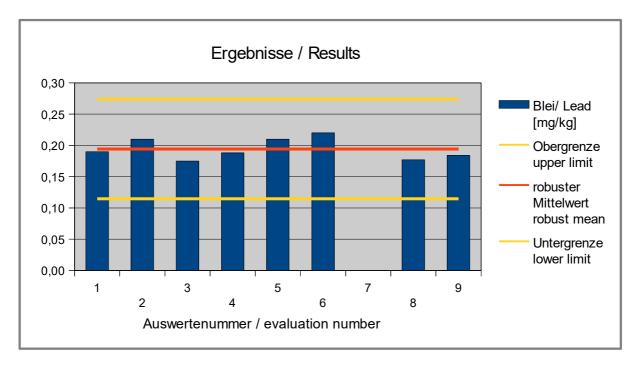


Abb. / Fig. 31: Ergebnisse Blei / Results lead

Auswerte- nummer	Blei/ Lead [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	0,190	-0,0042	-0,11	-0,30	
2	0,210	0,0158	0,40	1,1	
3	0,175	-0,0193	-0,48	-1,4	
4	0,188	-0,0062	-0,16	-0,45	
5	0,210	0,0158	0,40	1,1	
6	0,220	0,0258	0,65	1,8	
7					
8	0,177	-0,0173	-0,43	-1,2	
9	0,184	-0,0103	-0,26	-0,74	

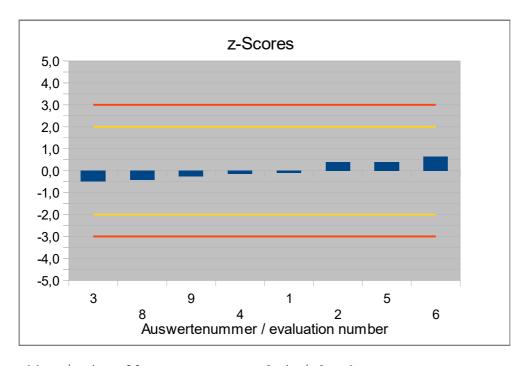


Abb. / Fig. 32: z-Scores Blei / lead

# 4.17 S - Schwefel in mg/kg

### <u>Vergleichsuntersuchung</u> / <u>Proficiency Test</u>

3
2970
2820
2970
326

Aufgrund der geringen Anzahl der vorliegenden Ergebnisse (<5) wurde keine statistische Auswertung vorgenommen.

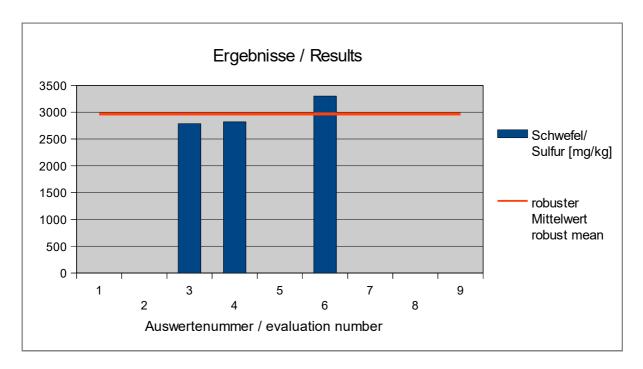


Abb. / Fig. 33: Ergebnisse Schwefel / Results sulfur

Auswerte- nummer	Schwefel/ Sulfur [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	Remark
1				
2				
3	2790	-181		
4	2820	-151		
5				
6	3300	332		
7	_			
8				
9				

### 4.18 Se - Selen in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	9
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,761
Median	0,817
Robuster Mittelwert (Xpt)	0,761
Robuste Standardabweichung (S*)	0,180
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung (S <sub>r</sub> )	0,0416
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	5,49%
Vergleichsstandardabweichung (S <sub>R</sub> )	0,159
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	21,0%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{\!P} t$	0,127
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0888
Untere Grenze des Zielbereichs	0,507
Obere Grenze des Zielbereichs	1,01
Quotient S*/opt	1,4
Standardunsicherheit U(Xpt)	0,0750
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	100%

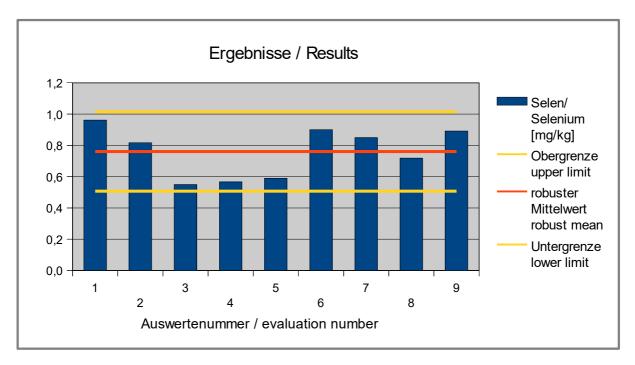


Abb. / Fig. 34: Ergebnisse Selen / Results Selenium

Auswerte- nummer	Selen/ Selenium	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number	[mg/kg]	Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	0,962	0,201	1,6	2,3	
2	0,817	0,056	0,44	0,63	
3	0,550	-0,211	-1,7	-2,4	
4	0,566	-0,195	-1,5	-2,2	
5	0,590	-0,171	-1,3	-1,9	
6	0,900	0,139	1,1	1,6	
7	0,850	0,089	0,70	1,0	
8	0,719	-0,042	-0,33	-0,47	
9	0,892	0,131	1,0	1,5	

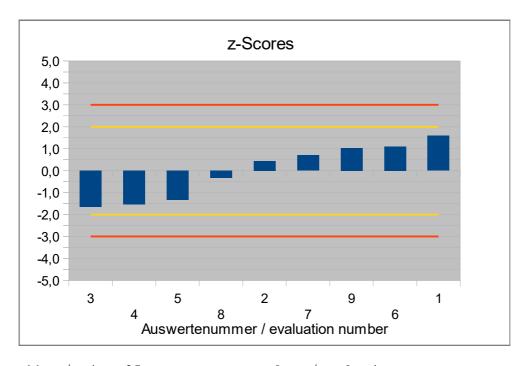


Abb. / Fig. 35: z-Scores Selen / selenium

# 4.19 Sn - Zinn in mg/kg

### <u>Vergleichsuntersuchung</u> / <u>Proficiency Test</u>

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	3
Anzahl der Ausreißer	
Mittelwert	0,116
Median	0,0900
Robuster Mittelwert (Xpt)	0,116
Robuste Standardabweichung (S*)	0,146
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	
Wiederholstandardabweichung $(S_r)$	
Variationskoeffizient (VK <sub>r</sub> )	
$Vergleichsstandardabweichung (S_R)$	
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{\!P}{}^{t}$	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
Quotient S*/opt	
Standardunsicherheit U(Xpt)	
Ergebnisse im Zielbereich	
Prozent im Zielbereich	

Aufgrund der geringen Anzahl der vorliegenden Ergebnisse (<5) wurde keine statistische Auswertung vorgenommen.

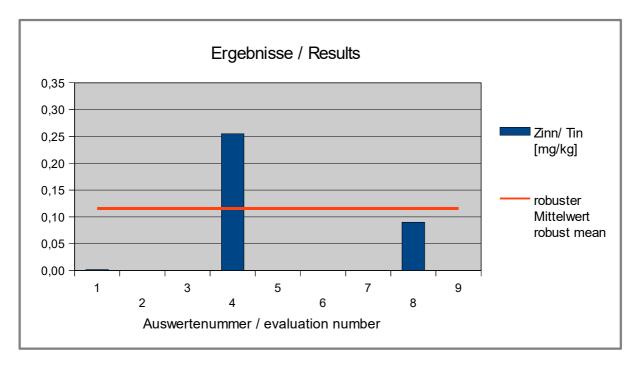


Abb. / Fig. 36: Ergebnisse Zinn / Results tin

Auswerte- nummer	Zinn/ Tin [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	( <b>o</b> pt)	Remark
1	0,00165	-0,114		
2	<loq< td=""><td></td><td></td><td></td></loq<>			
3	<0,1			
4	0 <b>,</b> 255	0,139		
5	<0,05			
6	<0,05			
7				
8	0,0900	-0,026		
9				

### 4.20 Zn - Zink in mg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	9
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	36,9
Median	38,3
Robuster Mittelwert (Xpt)	36,9
Robuste Standardabweichung (S*)	4,70
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung (S <sub>r</sub> )	0,663
Variationskoeffizient (VK)	1,79%
Vergleichsstandardabweichung (S <sub>R</sub> )	4,21
Variationskoeffizient (VK <sub>R</sub> )	11,4%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\sigma_{\!P} t$	3,43
Zielstandardabweichung (zur Information)	2,45
Untere Grenze des Zielbereichs	30,1
Obere Grenze des Zielbereichs	43,8
Quotient S*/opt	1,4
Standardunsicherheit U(Xpt)	1,96
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	100%

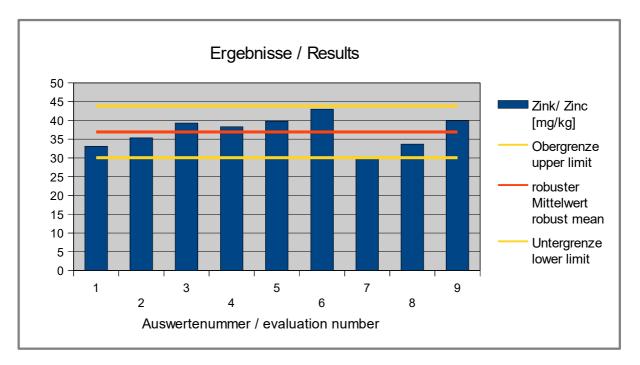


Abb. / Fig. 37: Ergebnisse Zink / Results zinc

Auswerte- nummer	Zink/ Zinc [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	(Info)	Remark
1	33,1	-3,83	-1,1	-1,6	
2	35 <b>,</b> 3	-1,63	-0,47	-0,66	
3	39 <b>,</b> 3	2,37	0,69	0,97	
4	38 <b>,</b> 3	1,37	0,40	0,56	
5	39,8	2,86	0,83	1,2	
6	43,0	6 <b>,</b> 07	1,8	2,5	
7	30,0	-6,93	-2,0	-2,8	
8	33 <b>,</b> 7	-3,26	<b>-</b> 0 <b>,</b> 95	-1,3	
9	39 <b>,</b> 9	2 <b>,</b> 97	0,87	1,2	

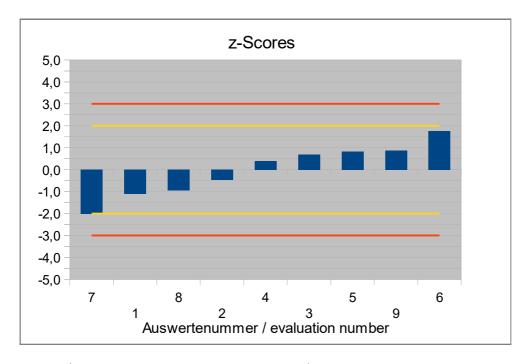


Abb. / Fig. 38: z-Scores Zink / zinc

# 4.21 Sonstige Elemente in mg/kg

Auswerte- nummer	Rubidium [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	Remark
1	7,50	-0,350		
2	8,20	0,350		
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				

Auswerte- nummer	Strontium [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	$(\sigma_{pt})$	Remark
1	4,08	-0,125		
2	4,33	0,125		
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				

### 4.22 z-Scores der Teilnehmer: Übersichtstabelle

Auswerte- nummer	As	В	Ва	Са	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Мо	Na	Р	Pb	S	Se	Sn	Zn
			- 1-																	
1	2,4	0,62	-0,16	-1,3	0,92	-0,47	0,24	-1,2	0,58	-1,6	-1,5	1,2	0,07	2,3		-0,11		1,6		-1,1
2	0,21	-2,4	0,12	-1,4	0,41	-0,01	-0,93	-0,78	-2,7		-1,5	-0,33	-0,25	-2,9		0,40		0,44		-0,47
3	-0,14	0,79	-0,22	1,8	-0,46	0,15		-0,92	0,71	1,0	0,13	0,14	0,03	0,23	0,67	-0,48		-1,7		0,69
4	-0,53	-1,0	0,04	-0,58	-0,33	-0,57	-0,11	1,8	-0,07	0,38	0,38	0,12		-0,22	-1,0	-0,16		-1,5		0,40
5	-0,22		-0,13	0,77	0,26	0,23	0,32	-0,42	0,64	-0,39	0,58	-0,35	-0,82	-0,37	-0,43	0,40		-1,3		0,83
6	0,43	1,2	0,33	1,5		0,63	0,70	3,4	0,32	1,7	0,80	0,47	0,93	0,56	2,2	0,65		1,1		1,8
7													-0,30					0,70		-2,0
8	-0,18	0,77	-0,68	-0,15	-0,46	-0,25	-0,46	-1,1	-1,0	-1,7	-0,12	-0,32	-1,09	-1,4		-0,43		-0,33		-0,95
9	-0,27		11,6	-0,70	-0,31	0,29	0,24		0,19	0,60	1,3	-0,50	8,81	1,7	-1,4	-0,26		1,0		0,87

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

<sup>-2 ≤</sup> z-score ≤ 2 erfolgreich / successful (in green)

<sup>-2 &</sup>gt; z-score > 2 "Warnsignal" / warning signal (in yellow)

<sup>-3 &</sup>gt; z-score >3 "Eingriffssignal" / action signal (in red)

### 5. Dokumentation

Hinweis: Angaben in englischer Sprache wurden von DLA nach bestem Wissen ins Deutsche übersetzt (ohne Gewähr der Richtigkeit).

# 5.1 Angaben der Teilnehmer

### 5.1.1 Primärdaten

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0,341	0,329	0,353	0,002	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	0.240	0,237	0,242	0,003	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	0,224	0,232	0,216	<0,01	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,206	0,186	0,225	keine	ja	80-120
As - Arsen / Arsenic	5	mg/kg	44	48	20.10.20	0,22	0,24	0,21	0,09	nein	n.a.
Aiseilic	6	mg/kg	16	76	23.10.20	0,25	0,25	0,26	0,02	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,222	0,237	0,207	0,01	ja	100
	9	mg/kg	35	57	11.11.20	0,218	0,228	0,208	16ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0,798	0,685	0,893	0,005	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	0,225	0,258	0,191	0,02	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	0,831	0,846	0,816	<1,5	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,489	0,508	0,469	keine	ja	80-120
B - Bor / Boron	5	mg/kg	44	48	nicht untersucht	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	6	mg/kg	16	76	23.10.20	0,9	0,85	0,91	0,2	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,827	0,834	0,82	0,05	ja	100
	9	mg/kg	35	57							

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0,924	0,923	0,926	0,001	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	0,968	0,973	0,964	0,003	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	0,915	0,92	0,91	<0,50	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,956	0,959	0,954	keine	ja	80-120
Ba - Barium	5	mg/kg	44	48	19.10.20	0,93	0,93	0,93	0,09	nein	n.a.
	6	mg/kg	16	76	23.10.20	1	0,98	1,01	0,05	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,845	0,836	0,855	0,01	ja	100
	9	mg/kg	35	57	11.11.20	2,72	2,62	2,82	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	9253	9186	9319	0,02	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	9216	9157	9274	0,8	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	11738	11778	11698	<50	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	9849,8	9858,1	9841,5	keine	ja	80-120
Ca - Calcium	5	mg/kg	44	48	26.10.20	10905,95	10979,72	10832,17	18	nein	n.a.
	6	mg/kg	16	76	23.10.20	11500	11500	11400	200	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	10185	10034	10335	2	ja	100
	9	mg/kg	35	57	09.11.20	9750	9520	9980	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0.0910	0,0841	0,0979	0,001	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	0.0824	0.0838	0,0811	0,00006	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	0,068	0,069	0,067	<0,005	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,0701	0,0642	0,0759	0,0025	ja	80-120
Cd - Cadmium	5	mg/kg	44	48	20.10.20	0,08	0,08	0,07	0,03	nein	n.a.
Caumum	6	mg/kg	16	76	23.10.20	0,87	0,86	0,88	0,02	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,068	0,071	0,064	0,01	ja	100
	9	mg/kg	35	57	11.11.20	0,0705	0,074	0,067	8ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	1,01	0,98	1,04	0,001	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	1,09	1.10	1,09	0,0003	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	1,117	1,105	1,129	<0,10	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,993	0,973	1,013	0,0375	ja	80-120
Cr - Chrom / Chromium	5	mg/kg	44	48	20.10.20	1,13	1,2	1,06	0,3	nein	n.a.
Cilionilani	6	mg/kg	16	76	23.10.20	1,2	1,15	1,22	0,05	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	1,047	1,136	0,958	0,01	ja	100
	9	mg/kg	35	57	10.11.20	1,14	1,28	1	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0,463	0,482	0,443	0,001	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	0,369	0.370	0,368	0,0008	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	<0,5	<0,5	<0,5	<0,50	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,435	0,439	0,43	0,025	ja	80-120
Cu - Kupfer / Copper	5	mg/kg	44	48	20.10.20	0,47	0,47	0,48	0,06	nein	n.a.
Сорреі	6	mg/kg	16	76	23.10.20	0,5	0,47	0,51	0,1	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,407	0,398	0,416	0,01	ja	100
	9	mg/kg	35	57	10.11.20	0,4635	0,462	0,465	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	1,79	1.90	1,68	0,001	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	1,92	1,93	1,91	0,06	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	1,875	1,88	1,87	<0,50	nein	
,	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	2,704	2,772	2,635	0,25	ja	80-120
Fe - Eisen / Iron	5	mg/kg	44	48	20.10.20	2,03	2,01	2,05	3	nein	n.a.
IIOH	6	mg/kg	16	76	23.10.20	3,2	3,1	3,2	0,2	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	1,829	1,816	1,841	0,1	ja	100
	9	mg/kg	35	57							

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0,079	0.080	0,078	0,001	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	0,0277	0.0284	0.0270	-	nein	
	3	mg/kg	26	66	16.10.20	0,081	0,077	0,084	<0,005	nein	
Hg -	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,069	0,066	0,072	keine	ja	80-120
Quecksilber /	5	mg/kg	44	48	20.10.20	0,08	0,08	0,08	0,03	nein	n.a.
Mercury	6	mg/kg	16	76	23.10.20	0,075	0,074	0,078	0,005	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,054	0,052	0,056	0,007	ja	100
	9	mg/kg	35	57	12.11.20	0,0731	0,0787	0,0675	1ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	8229	8007	8451	0,03	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	92760	91330	94190	0,17	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	9169	9216	9121	<50	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	8931,4	8890,7	8972,1	8,75	ja	80-120
K - Kalium / Potassium	5	mg/kg	44	48	26.10.20	8654,04	8716,56	8591,48	18	nein	n.a.
Fotassium	6	mg/kg	16	76	23.10.20	9400	9300	9400	100	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	8170	8091	8249	1	ja	100
	9	mg/kg	35	57	09.11.20	9010	8820	9200	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	669	661	677	0,04	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	668	691	694	0,0047	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	741	744	737	<50	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	751,9	743,2	760,5	0,25	ja	80-120
Mg -	5	mg/kg	44	48	26.10.20	760,41	765,83	754,98	6	nein	n.a.
Magnesium	6	mg/kg	16	76	23.10.20	770	764	774	10	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	730	721	740	0,1	ja	100
	9	mg/kg	35	57	09.11.20	791	767	815	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0,394	0,396	0,392	0,001	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	0.301	0.300	0.302	0,001	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	0,33	0,32	0,34	<0,50	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,329	0,339	0,319	0,0375	ja	80-120
Mn - Mangan	. h	mg/kg	44	48	30.10.20	0,3	0.30	0,29	0,03	nein	n.a.
/ Manganese	6	mg/kg	16	76	23.10.20	0,35	0,32	0,36	0,1	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,302	0,299	0,306	0,01	ja	100
	9	mg/kg	35	57	10.11.20	0,291	0,288	0,294	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0,301	0,306	0,297	0,01	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	0,283	0,284	0,281	0,0006	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	0,299	0,299	0,299	<0,01	nein	
Mo -	4	mg/kg									
Molybdän /	5	mg/kg	44	48	19.10.20	0,25	0,24	0,25	0,03	nein	n.a.
Molybdenum	6	mg/kg	16	76	23.10.20	0,35	0,32	0,35	0,1	nein	100
	7	mg/kg	# 32	# 60	05.11.20	0.28ppm	0.27ppm	0.29ppm			
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,235	0,232	0,238	0,01	ja	100
	9	mg/kg	35	57	10.11.20	0,7995	0,849	0,75	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	2277	2284	2270	0,02	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	1746	1723	1768	0.10	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	2066	2074	2057	<50	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	2019,3	1988,3	2050,2	0,375	ja	80-120
Na - Natrium / Sodium	5	mg/kg	44	48	26.10.20	200.79	2022,25	1985,33	9	nein	n.a.
Socium	6	mg/kg	16	76	23.10.20	2100	2080	2130	50	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	1895	1867	1922	1	ja	100
	9	mg/kg	35	57	09.11.20	2215	2180	2250	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	-			-	-	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	-	-	-	-	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	8383	8399	8367	<50	nein	
Р-	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	7380,8	7330,3	7431,2	keine	ja	80-120
Phosphor /	5	mg/kg	44	48	26.10.20	7722,55	7734,84	7710,26	9	nein	n.a.
Phosphorus	6	mg/kg	16	76	23.10.20	9300	9200	9300	200	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg									
	9	mg/kg	35	57	09.11.20	7115	6980	7250	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0.190	0,185	0,194	0,001	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	0.210	0.210	0.210	0,0008	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	0,175	0,18	0,17	<0,01	nein	
DI DI : /	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,188	0,166	0,209	0,169	ja	80-120
Pb - Blei / Lead	5	mg/kg	44	48	20.10.20	0,21	0,23	0,2	0,03	nein	n.a.
Leau	6	mg/kg	16	76	23.10.20	0,22	0,21	0,22	0,02	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,177	0,189	0,165	0,01	ja	100
	9	mg/kg	35	57	11.11.20	0,184	0,194	0,174	9ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	-			-	-	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	-	-	-	-	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	2787	2805	2768	<50	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	2817,5	2798,8	2836,2	keine	ja	80-120
S - Schwefel / Sulfur	5	mg/kg	44	48	nicht untersucht	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	6	mg/kg	16	76	23.10.20	3300	3150	3450	200	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg									
	9	mg/kg	35	57							

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0,962	0,915	1,01	0,02	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	0,817	0,819	0,815	0,004	nein	
	3	mg/kg	26	66	10.11.20	0,55	0,56	0,539	<0,10	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,566	0,551	0,58	0,1	ja	80-120
Se - Selen / Selenium	5	mg/kg	44	48	19.10.20	0,59	0,61	0,57	0,03	nein	n.a.
Selenium	6	mg/kg	16	76	23.10.20	0,9	0,85	0,91	0,05	nein	100
	7	mg/kg	# 32	# 60	05.11.20	0.85ppm	0.88ppm	0.81ppm			
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,719	0,768	0,669	0,01	ja	100
	9	mg/kg	35	57	10.11.20	0,892	0,907	0,877	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	0,00165	0,00177	0,00154	0,001	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0,0005</td><td>nein</td><td></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0,0005</td><td>nein</td><td></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0,0005</td><td>nein</td><td></td></loq<>	0,0005	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	<0,1	<0,1	<0,1	<0,10	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	0,255	0,254	0,255	keine	ja	80-120
Sn - Zinn / Tin	5	mg/kg	44	48	19.10.20	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05	nein	n.a.
	6	mg/kg	16	76	23.10.20	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	nein	100
	7	mg/kg									
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	0,09	0,083	0,097	0,01	ja	100
	9	mg/kg	35	57							

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
	1	mg/kg	20	72	13.10.20	33,1	33,8	32,5	0,004	nein	
	2	mg/kg	5	87	30.10.20	35,3	35,6	35,1	0,006	nein	
	3	mg/kg	26	66	12.10.20	39,3	39,5	39,1	<0,5	nein	
	4	mg/kg	No. 38	No. 54	13.11.20	38,297	38,332	38,261	0,2	ja	80-120
Zn - Zink / Zinc	5	mg/kg	44	48	20.10.20	39,79	39,96	39,62	0,9	nein	n.a.
ZITIC	6	mg/kg	16	76	23.10.20	43	42,8	43,7	0,5	nein	100
	7	mg/kg	# 32	# 60	05.11.20	30ppm	31ppm	29ppm			
	8	mg/kg	6	86	02.12.20	33,67	33,3	34,03	0,2	ja	100
	9	mg/kg	35	57	10.11.20	39,9	39,6	40,2	5ug/kg	No	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Rb -	1	mg/kg	20	72	13.10.20	7.50	7,82	7,19		nein	
Rubidium	2	mg/kg	5	87		8.20	8,09	8,29	0,001	nein	

Parameter	Teil- nehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Ergebnis (Mittelwert)	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Cr. Ctrontium	1	mg/kg	20	72	13.10.20	4,08	4,23	3,92		nein	
Sr - Strontium	2	mg/kg	5	87		4.33	4.30	4,34	0,0002	nein	

## 5.1.2 Analytische Methoden

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	3	DIN EN ISO 17294-2 (E 29)(2005- 02)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
As	4	Quantitative Analyse ICP-MS	Mikrowellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-MS	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	Nein	
	5	Parameter mit ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss	mischen	ICP-MS	ext. mit IS In	n.a.	ja	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7							
	8	§64 L00.00-19/1	HNO3-Aufschluss	ICP-MS	Externe Standards	ja	ja	-
	9	AOAC 993.14	Heizblock-Aufschluss	ICP-MS	Sigma Aldrich	nein	ja	

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	3	DIN EN ISO 11885 (E 22)(2009-09)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
В	4	Quantitative Analyse ICP-MS	Mikorwellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-MS	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	Nein	
	5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7							
	8	§64 L00.00-19/1	HNO3-Aufschluss	ICP-MS	Externe Standards	ja	ja	-
	9							

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	3	DIN EN ISO 11885 (E 22)(2009-09)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
Ba / Ca	4	Quantitative Analyse ICP-MS	Mikorwellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-MS	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	Nein	
	5	Parameter mit ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss	mischen	ICP-MS	ext. mit IS In	n.a.	nein	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
-	7							
	8	§64 L00.00-19/1	HNO3-Aufschluss	ICP-MS	Externe Standards	ja	ja	-
	9	AOAC 993.14	Heizblock-Aufschluss	ICP-MS	Sigma Aldrich	nein	Nein	

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg					Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg					Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
		DIN EN ISO 17294-2 (E 29)(2005- 02)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
Cd / Cr / Pb	4	Quantitative Analyse ICP-MS	Mikorwellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-MS	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	ja	
	1 5	Parameter mit ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss	mischen	ICP-MS	ext. mit IS In	n.a.	ja	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7							
	8	§64 L00.00-19/1	HNO3-Aufschluss	ICP-MS	Externe Standards	ja	ja	-
	9	AOAC 993.14	Heizblock-Aufschluss	ICP-MS	Sigma Aldrich	nein	ja	

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg					Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	3	DIN EN ISO 11885 (E 22)(2009-09)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
Cu / Fe / K / Mg / Mn / Na	4	Quantitative Analyse ICP-MS	Mikorwellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-MS	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	ja	
3	5	Parameter mit ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss	mischen	ICP-MS	ext. mit IS In	n.a.	ja	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7							
	8	§64 L00.00-19/1	HNO3-Aufschluss	ICP-MS	Externe Standards	ja	ja	-
	9	AOAC 993.14	Heizblock-Aufschluss	ICP-MS	Sigma Aldrich	nein	ja	

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	3	DIN EN ISO 12846 (E 12)(2012-08)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
	4	Quantitative Analyse ICP-MS	Mikorwellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-MS	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	Nein	
Hg	5	Hg mit ICP-MS nach MikrowellenaufschlusHg mit ICP- MS nach Mikrowellenaufschlus	mischen	ICP-MS	ext. mit IS In	n.a.	ja	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7							
	8	§64 L00.00-19/1	HNO3-Aufschluss	ICP-MS	Externe Standards	ja	ja	-
	9	EPA 7473	Direkte Analyse	DMA	Sigma Aldrich	nein	ja	

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v:v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	3	DIN EN ISO 17294-2 (E 29)(2005- 02)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
	4							
Мо	5	Mo mit ICP-MS nach MikrowellenaufschlusMo mit ICP- MS nach Mikrowellenaufschlus	mischen	ICP-MS	ext. mit IS In	n.a.	ja	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7	ICP-OES with acid digestion			Spex Certiprep		The method is, but not for this analyte	
	8	§64 L00.00-19/1	HNO3-Aufschluss	ICP-MS	Externe Standards	ja	ja	-
	9	AOAC 993.14	Heizblock-Aufschluss	ICP-MS	Sigma Aldrich	nein	ja	

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	-	-				-	nicht bestimmt
	2	Hausmethode	-				nein	nicht bestimmt
	3	DIN EN ISO 11885 (E 22)(2009-09)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
	4	Quantitative Analyse ICP-OES	Mikorwellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-OES	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	Nein	
Р	1 5	P mit ICP-MS nach Mikrowellenaufschlus	mischen	ICP-MS	ext. mit IS In	n.a.	nein	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7							
	8							
	9	AOAC 993.14	Heizblock-Aufschluss	ICP-MS	Sigma Aldrich	nein	ja	

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	-	-				-	nicht bestimmt
	2	Hausmethode	-				nein	nicht bestimmt
	3	DIN EN ISO 11885 (E 22)(2009-09)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
	4	Quantitative Analyse ICP-OES	Mikorwellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-OES	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	Nein	
S	5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7							
	8							
	9							

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v:v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	3	DIN 38405-D 23 (1194-10)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
_	4	Quantitative Analyse ICP-MS	Mikorwellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-MS	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	Nein	
Se	5	Se mit ICP-MS nach Mikrowellenaufschlus	mischen	ICP-MS	ext. mit IS In	n.a.	ja	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7	ICP-OES nach Säureaufschluss			Spex Certiprep		Methode ja, nicht für den Analyten	
	8	§64 L00.00-19/1	HNO3-Aufschluss	ICP-MS	Externe Standards	ja	ja	-
	9	AOAC 993.14	Heizblock-Aufschluss	ICP-MS	Sigma Aldrich	nein	ja	

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	<b>Methode</b> akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v:v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v:v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	3	DIN EN ISO 11885 (E 22)(2009-09)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
Sn	4	Quantitative Analyse ICP-MS	Mikorwellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-MS	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	ja	
	5	Sn mit ICP-MS nach Mikrowellenaufschlus	mischen	ICP-MS	ext. mit IS In	n.a.	ja	n.a.
-	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7							
	8	§64 L00.00-19/1	Königswasser-Aufschluss	ICP-MS	Externe Standards	ja	ja	-
	9							

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v:v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	3	DIN EN ISO 17294-2 (E 29)(2005- 02)	VDLUFA VII, 2.1.3 (2011)		Ja		ja	
Zn	4	Quantitative Analyse ICP-MS	Mikorwellendruckaufschluss	Quantitative Analyse ICP-MS	externe Kalibration und Referenzwasser	nein	Nein	
	5	Zn mit ICP-MS nach Mikrowellenaufschlus	mischen	ICP-MS	ext. mit IS In	n.a.	ja	n.a.
	6	EN 15763 - EN 17294-2	Mikrowellenaufschluss	ICP-MS	TMDA51.5 ICP-MS	nein	ja	
	7	ICP-OES nach Säureaufschluss			Spex Certiprep		ja	
	8	§64 L00.00-19/1	HNO3-Aufschluss	ICP-MS	Externe Standards	ja	ja	-
	9	AOAC 993.14	Heizblock-Aufschluss	ICP-MS	Sigma Aldrich	nein	ja	

Parameter	Teil- nehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfin- dung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
			Aufschluss: Methode / Lösung			ja / nein	ja / nein	
Rb / Sr	1	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter
	2	Hausmethode	Mikrowellensäureaufschluss mit HNO3 und H2O2 (4:1, v.v). Probenmenge: ~500 mg				nein	Homogenisieren durch Rühren nach Überführung in einen Probenbehälter

# 5.2 Homogenität

# 5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben

Homogenitätsprüfung anhand der Bestimmung von Kupfer und Blei mittels ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2):

Kupfer

Wiederholmessungen	mg/kg
1	0,47
2	0,49
3	0,48
4	0,48
5	0,47
6	0,48
7	0,47
8	0,48

Allgemeiner Mittelw ert	0,48	
Wiederholstandardabw eichung	0,0071	1,48%

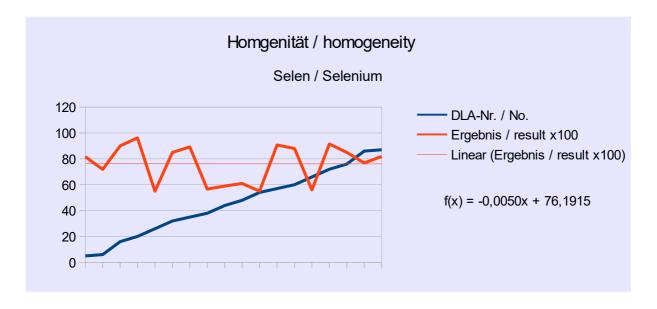
Blei

Wiederholmessungen	mg/kg
1	0,24
2	0,20
3	0,19
4	0,23
5	0,25
6	0,19
7	0,20
8	0,22

Allgemeiner Mittelw ert	0,22	
Wiederholstandardabw eichung	0,023	10,8%

## 5.2.3 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse

Aus der Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und den Messergebnissen der Teilnehmer lässt sich die Homogenität des chronologisch abgefüllten LVU-Materials zur Information darstellen:



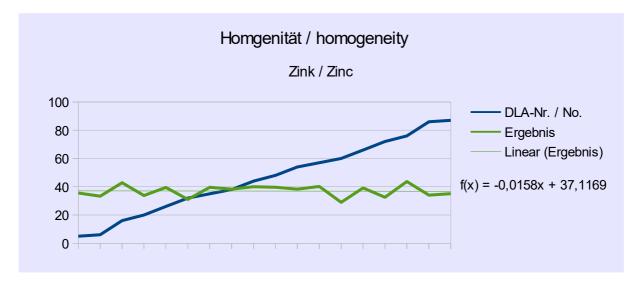
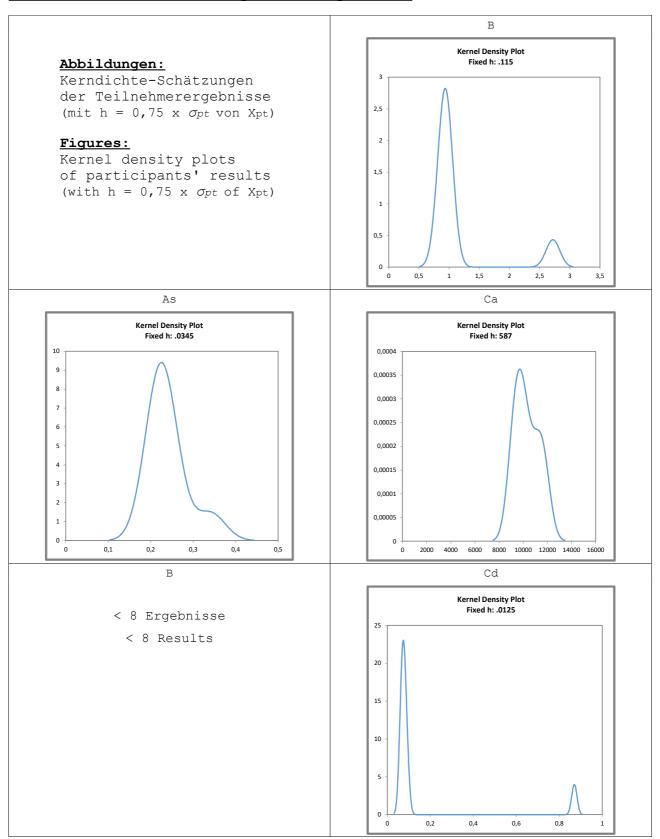


Abb./Fig. 39: Trendfunktion Probennummern vs. Ergebnisse: Selen (1\*100 dargestellt) und Zink trend line function sample number vs. results: selenium (1\*100 shown) and zinc

## 5.3 Kerndichte-Verteilungen der Ergebnisse

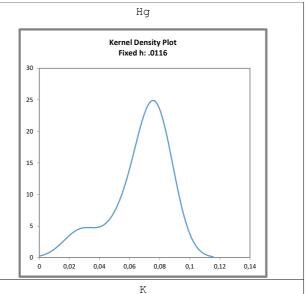


# Abbildungen:

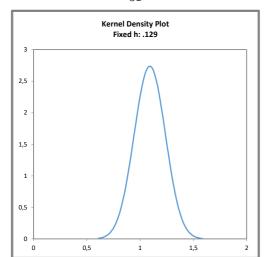
Kerndichte-Schätzungen der Teilnehmerergebnisse (mit  $h = 0,75 \times \sigma_{pt} \text{ von } X_{pt}$ )

#### Figures:

Kernel density plots of participants' results (with h = 0,75 x  $\sigma pt$  of Xpt)



Cr

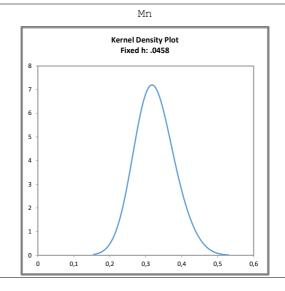


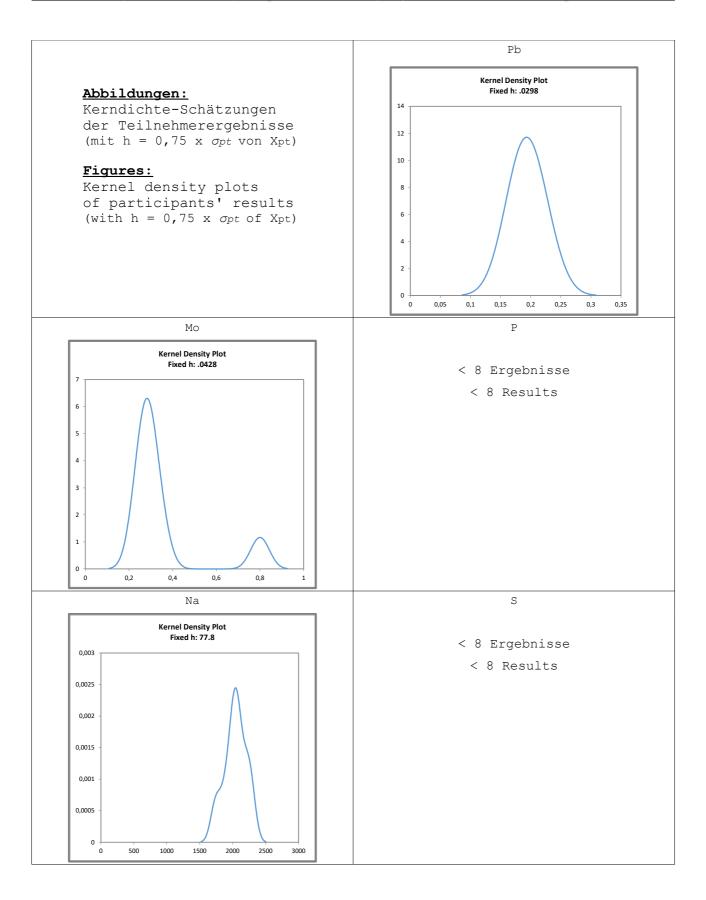
ohne Ausreißer < 8 Ergebnisse
without outlier < 8 Results</pre>

< 8 Ergebnisse

Cu

< 8 Results





Abbildungen:

Kerndichte-Schätzungen der Teilnehmerergebnisse (mit h = 0,75 x  $\sigma_{pt}$  von Xpt)

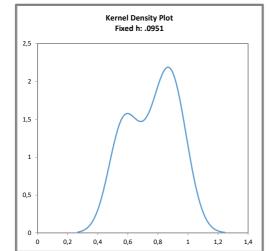
# <u>Figures:</u>

Kernel density plots of participants' results (with h = 0,75 x  $\sigma pt$  of Xpt)

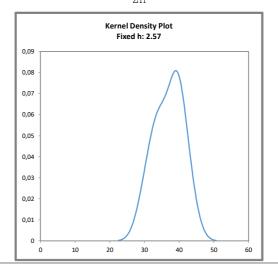
Sr

< 8 Ergebnisse
< 8 Results</pre>

Se



Zn



# 5.4 Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

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

EP-Nummer	DLA ptSU08 (2020)		
EP-Name	Schwermetalle und Spurenelementein fettreichem Lebensmittel		
Probenmatrix*	<b>Proben I + II:</b> Sportlernahrung (Getränkepulver) I Zutaten: Sahnepulver, Caseinpulver (Fettgehalt >50%)		
Probenzahl und Probenmenge	2 identische Proben I + II: je 8 g		
Lagerungsinformation	Proben I + II: Raumtemperatur		
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)		
Parameter	quantitativ: As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, S, Se, Sn und Zn		
Untersuchungsmethoden	Methode ist freigestellt		
Hinweise zur Analyse	Die Untersuchung der Eignungsprüfung soll entsprechend einer laborüblichen Routineanalyse vorgenommen werden. Generell empfehlen wir vor der Analyse, insbesondere bei kleinen Analyseeinwaagen, eine repräsentative Probenmenge entsprechend guter Laborpraxis zu homogenisieren.		
Ergebnisangabe	Es werden die Einzelergebnisse für Probe I und II sowie die Mittelwerte als Endergebnisse, berechnet aus der Doppelbestimmung (Probe I und II), in die Ergebnisabgabe-Datei eingetragen. Die Wiederfindung, wenn durchgeführt, ist in die Rechnung mit einzubeziehen.		
Einheiten	mg/kg		
Anzahl von signifikanten Stellen	Mindestens 2		
Weitere Angaben:	Zur Information ist anzugeben:  - Datum der Analyse  - DLA-Nr. der Probe I und II  - Bestimmungsgrenze  - Angabe inkl. Wiederfindung  - Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt.  - Methode ist akkreditiert		
Ergebnisabgabe	Die Ergebnisabgabe-Datei wird per eMail übermittelt an: pt@dla-lvu.de		
Letzter Abgabetermin	spätestens 11. Dezember 2020		
Auswertebericht	Der Auswertebericht wird voraussichtlich 6 Wochen nach Abgabetermin der Ergebnisse fertiggestellt und per eMail als PDF-Datei zugesandt.		

<sup>\*</sup> Die Kontrolle der Mischungshomogentitä wird von DLA durchgeführt. Die Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern wird von DLA im Unterauftrag vergeben.

# 6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer / Participant	Ort / Town	Land / Country
		USA
		USA
		Deutschland
		SCHWEIZ
		Deutschland
		Deutschland

[Die Adressdaten der Teilnehmer wurden für die allgemeine Veröffentlichung des Auswerte-Berichts nicht angegeben.]

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

#### 7. Verzeichnis relevanter Literatur

- 1. DIN EN ISO/IEC 17025:2005; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien / General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- 2. DIN EN ISO/IEC 17043:2010; Konformitätsbewertung Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen / Conformity assessment - General requirements for proficiency testing
- 3. ISO 13528:2015 & DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche / Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
- $4.~\mathrm{ASU}$  §64 LFGB: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodenvalidierung / DIN ISO 5725 series part 1, 2 and 6 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
- 5. Verordnung / Regulation 882/2004/EU; Verordnung über über amtliche Kontrollen zur Überprüfung der Einhaltung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts sowie der Bestimmungen über Tiergesundheit und Tierschutz / Regulation on official controls performed to ensure the verification of compliance with feed and food law, animal health and animal welfare rules
- 6. Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs; W. Horwitz; Analytical Chemistry, 54, 67-76 (1982)
- 7. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Ananlytical 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.
- $15. {
  m MTSE}$  SOP No. 010.01 (2014): Quantitative measurement of mixing uniformity and carry-over in powder mixtures with the rotary detector technique, MTSE Micro Tracers Services Europe GmbH
- 16. Homogeneity and stability of reference materials; Linsinger et al.; Accred Qual Assur, 6, 20-25 (2001)
- 17.AOAC Official Methods of Analysis: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, Appendix F, p. 2, AOAC Int (2016)
- 18.ASU §64 L 00.00-157 (2016-2): Bestimmung von Aluminium in Lebensmitteln mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
- 19.ASU §64 L 00.00-158 (2016-2): Bestimmung von Aluminium in Lebensmitteln mit der optischen Emmissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)
- 20.ASU §64 L 00.00-135 (2011-01) / DIN EN 15763:2010: Bestimmung von Arsen, Cadmium, Quecksilber und Blei in Lebensmitteln mit ICP-MS nach Druckaufschluss / Foodstuffs. Determination of trace elements. Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead in foodstuffs by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) after pressure digestion
- 21.ASU  $$64\ L$  00.00-19/2: Bestimmung von Eisen, Kupfer, Mangan und Zink mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Flamme
- 22.ASU §64 L 00.00-19/3 / DIN EN 14083: Bestimmung von Blei, Cadmium, Chrom und Molybdän mit Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie (GFAAS) nach Druckaufschluss / Foodstuffs. Determination of trace elements. Determination of lead, cadmium, chromium and molybdenum by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) after pressure digestion
- 23.ASU §64 L 00.00-19/5: Bestimmung von Selen mit der Atomabsorptionsspektrometrie

(AAS) -Hydridtechnik

- 24.ASU §64 L 00.00-144: Bestimmung der Mineralstoffe Ca, K, Mg, Na, P und S sowie der Spurenelemente Fe, Cu, Mn und Zn in Lebensmitteln mit ICP-OES
- 25.ASU §64 L 00.00-93 / DIN EN 15111: Bestimmung von Iod in Lebensmitteln ICP-MS-Verfahren / Foodstuffs. Determination of trace elements. Determination of iodine by ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)
- 26.ASU §64 L 00.00-127 / EN 15764: Bestimmung von Zinn in Lebensmitteln mit der Flammen- und Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GFAAS) nach Druckaufschluss / Foodstuffs. Determination of trace elements. Determination of tin by flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry (FAAS and GFAAS) after pressure digestion
- 27.ASU §64 L 00.00-128 / DIN EN 15765: Bestimmung Zinn in Lebensmitteln mit der Massensprektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nach Druckaufschluss / Foodstuffs. Determination of trace elements. Determination of tin by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) after pressure digestion
- 28.ASU §64 L 31.00-10: Bestimmung der Gehalte an Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium in Frucht- und Gemüsesäften Atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren (AAS)

## DLA ptSU08 (2020) - Schwermetalle und Spurenelemente

Alle 9 Teilnehmer haben fristgerecht Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung der Ergebnisse für die Bestimmung der Parameter in fettreicher Matrix erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz bzw. mit der Zielstandardabweichung nach Auswertung eines Versuchs zur Präzision, sofern mehr als 5 quantitative Ergebnisse vorlagen. Es lagen 75% bis 100% der Ergebnisse der Teilnehmer im Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebericht zu entnehmen.

Ein Teilnehmer hatte seinen Sitz im Europäischen Ausland (Schweiz) und zwei Teilnehmer in den USA.