

## Laborvergleichsuntersuchung Ochratoxin A in Traubensaft

Im Herbst 2002 wurde unter den Mitgliedern der AG Fruchtsaft und fruchtsafthaltige Getränke der GDCh eine Laborvergleichsuntersuchung für Ochratoxin A in Traubensaft durchgeführt.

Hintergrund für die Initialisierung dieser LVU war ein in den vergangenen Jahren häufig diskutierter Grenzwert für Ochratoxin A in Traubensaft. Aufgrund von EU-Verordnungen wurden die Mitgliedstaaten verpflichtet Untersuchungen zum Gehalt von Ochratoxin A unter anderem in Traubensaft durchzuführen und die Ergebnisse der Kommission zu übermitteln. Mit der Verordnung (EG) Nr. 123/2005 der Kommission vom 26.01.05 wurde nunmehr ein Grenzwert für Ochratoxin A in Traubensaft von 2,0 µg/l festgelegt.

In diesem Zusammenhang sollte die LVU einen Beitrag zur Überprüfung der eingesetzten analytischen Methode in Bezug auf deren Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit liefern.

Angewandt wurde die Norm DIN EN 14133 „Bestimmung von Ochratoxin A in Wein und Bier“, die zum Zeitpunkt der Durchführung der LVU als Entwurf vorlag und seit Juli 2004 unter der Ziffer L 36.00-13 Eingang in die Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG gefunden hat.

Das Prinzip der Methode beruht auf dem Einsatz einer Immunoaffinitätsäule auf der Basis monoklonaler Antikörper, die das Ochratoxin A selektiv und hochspezifisch binden.

Beteiligt waren insgesamt neun Laboratorien, zu deren Arbeitsgebiet die Fruchtsaftanalytik zählt.

Untersucht wurden weißer und roter Traubensaft, sowie ein roter, trüber Traubensaft. Die natürlich kontaminierten Ausgangsproben wurden mit unterschiedlichen Mengen Ochratoxin A dotiert. Von jeder Probe sollte mindestens eine Dreifachbestimmung durchgeführt werden.

Die Auswertung der Daten erfolgte nach den Vorgaben der Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG „Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodvalidierung“.

Die ermittelten Präzisionsdaten sind in Tabelle 1 bis 3 aufgeführt. Dargestellt sind der Mittelwert der Ochratoxin A-Gehalte, die Wiederholstandardabweichung und die Wiederholgrenze, sowie die Vergleichstandardabweichung und die Vergleichgrenze.

Wie die statistische Überprüfung zeigt, besteht eine Abhängigkeit der Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung von der Konzentration des Analyten. Es konnte festgestellt werden, dass der Zusammenhang von Gehalt und Standardabweichungen sehr straff und hoch gesichert ist. Eine Darstellung der Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung als lineare Funktion der Konzentration des Analyten ist somit möglich und als sachgerecht zu beurteilen.

Die **Präzision des Verfahrens** lässt sich daher wie folgt darstellen:

**Wiederholstandardabweichung  $s_r$**

$$s_r = 0,007 + 0,023 \rho \text{ } \mu\text{g/L}$$

$\rho$  = gemessener Gehalt

**Wiederholgrenze  $r$**

$$r = 2,8 s_r$$

**Vergleichstandardabweichung  $s_R$**

$$s_R = 0,002 + 0,168 \rho \text{ } \mu\text{g/L}$$

$\rho$  = gemessener Gehalt

**Vergleichgrenze  $R$**

$$R = 2,8 s_R$$

**Tabelle 1: Präzisionsdaten für Traubensaft, weiß**

Traubensaft, weiß	natürlich kontaminierte Probe	Ochratoxin A zugesetzt* [µg/L]	
		0,27	1,87
Jahr des Ringversuches	2002	2002	2002
Anzahl der Laboratorien	9	9	9
Anzahl der nach dem Eliminieren der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	9	8	8
Anzahl der Ausreißer	-	3	3
Anzahl der anerkannten Ergebnisse <sup>1</sup>	30	27	27
Mittelwert $\bar{x}$ [µg/L]	0,017 <sup>2</sup>	0,20	1,46
Wiederholstandardabweichung $s_r$ [µg/L]		0,01	0,04
Relative Wiederholstandardabweichung $RSD_r$ [%]		4,5	3,0
Wiederholgrenze $r$ [µg/L]		0,03	0,12
Vergleichstandardabweichung $s_R$ [µg/L]		0,05	0,27
Relative Vergleichstandardabweichung $RSD_R$ [%]		24,5	18,7
Vergleichgrenze $R$ [µg/L]		0,14	0,77
Wiederfindung [%]		70,7	77,5

\* Ochratoxin A wurde zu der als „natürlich kontaminierte Probe“ bezeichneten Probe zugesetzt.

<sup>1</sup> Von einem teilnehmenden Laboratorium wurden die Ergebnisse von zwei Analysenserien mitgeteilt, so dass insgesamt 30 Ergebnisse zur Auswertung herangezogen wurden.

<sup>2</sup> Der Mittelwert von 0,017 µg/L liegt im Bereich der Bestimmungsgrenze, die von der überwiegenden Anzahl der Laboratorien mit 0,03 µg/L angegeben wurde. Daher wurde für diesen Gehalt keine Wiederhol- bzw. Vergleichgrenze berechnet.

**Tabelle 2: Präzisionsdaten für Traubensaft, rot**

Traubensaft, rot	natürlich kontaminierte Probe	Ochratoxin A zugesetzt* [µg/L]	
		0,47	1,93
Jahr des Ringversuches	2002	2002	2002
Anzahl der Laboratorien	9	9	9
Anzahl der nach dem Eliminieren der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	9	8	8
Anzahl der Ausreißer	-	3	3
Anzahl der anerkannten Ergebnisse <sup>1</sup>	30	27	27
Mittelwert $\bar{x}$ [µg/L]	0,07	0,43	1,61
Wiederholstandardabweichung $s_r$ [µg/L]	0,01	0,03	0,04
Relative Wiederholstandardabweichung $RSD_r$ [%]	11,7	5,8	2,4
Wiederholgrenze $r$ [µg/L]	0,02	0,07	0,11
Vergleichstandardabweichung $s_R$ [µg/L]	0,02	0,06	0,26
Relative Vergleichstandardabweichung $RSD_R$ [%]	27,8	13,1	16,3
Vergleichgrenze $R$ [µg/L]	0,06	0,16	0,73
Wiederfindung [%]	-	79,7	80,2

\* Ochratoxin A wurde zu der als „natürlich kontaminierte Probe“ bezeichneten Probe zugesetzt

<sup>1</sup> Von einem teilnehmenden Laboratorium wurden die Ergebnisse von zwei Analysenserien mitgeteilt, so dass insgesamt 30 Ergebnisse zur Auswertung herangezogen wurden.

**Tabelle 3: Präzisionsdaten für Traubensaft, rot (trüb)**

Traubensaft, rot (trüb)	natürlich kontaminierte Probe	Ochratoxin A zugesetzt* [µg/L]	
		0,53	2,13
Jahr des Ringversuches	2002	2002	2002
Anzahl der Laboratorien	9	9	9
Anzahl der nach dem Eliminieren der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	9	8	8
Anzahl der Ausreißer	-	3	3
Anzahl der anerkannten Ergebnisse <sup>1</sup>	30	27	27
Mittelwert $\bar{x}$ [µg/L]	0,07	0,50	1,76
Wiederholstandardabweichung $s_r$ [µg/L]	0,01	0,02	0,05
Relative Wiederholstandardabweichung $RSD_r$ [%]	11,5	3,4	2,8
Wiederholgrenze $r$ [µg/L]	0,02	0,05	0,14
Vergleichstandardabweichung $s_R$ [µg/L]	0,02	0,06	0,29
Relative Vergleichstandardabweichung $RSD_R$ [%]	32,7	12,3	16,7
Vergleichgrenze $R$ [µg/L]	0,06	0,17	0,82
Wiederfindung [%]	-	82,9	80,1

\* Ochratoxin A wurde zu der als „natürlich kontaminierte Probe“ bezeichneten Probe zugesetzt

<sup>1</sup> Von einem teilnehmenden Laboratorium wurden die Ergebnisse von zwei Analysenserien mitgeteilt, so dass insgesamt 30 Ergebnisse zur Auswertung herangezogen wurden.

ANMERKUNG: Es besteht eine Lineare Beziehung zwischen  $r$ ,  $R$  und  $\bar{x}$ .