

# Kemisk bestemmelse af fosfor i foder varierer meget mellem danske laboratorier

Jens Hansen-Møller, Per Tybirk, Hanne Damgaard Poulsen



**Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet**

# Kemisk bestemmelse af fosfor i foder varierer meget mellem danske laboratorier

Jens Hansen-Møller og Hanne Damgaard Poulsen  
Institut for Husdyrsundhed, Velfærd og Ernæring  
Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet  
Aarhus Universitet  
Postboks 50  
8830 Tjele

Per Tybirk  
Dansk Svineproduktion  
Landscenteret  
Skejby  
8200 Aarhus N

Rapporterne indeholder hovedsagelig forskningsresultater og forsøgsopgørelser rettet mod danske forhold. Endvidere kan de beskrive større samlede forskningsprojekter eller fungere som bilag til temamøder. Rapporterne udkommer i serierne:  
Markbrug, Husdyrbrug og Havbrug.

Abonnenter opnår 25% rabat, og abonnement kan tegnes ved henvendelse til:  
Aarhus Universitet  
Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet  
Postboks 50, 8830 Tjele  
Tlf. 8999 1028

Alle publikationer kan bestilles på nettet: [www.agrsci.au.dk](http://www.agrsci.au.dk)

Tryk: [www.digisource.dk](http://www.digisource.dk)

ISBN 87-91949-29-7



## Indholdsfortegnelse

Forord .....	5
Sammendrag .....	6
Summary .....	7
Indledning .....	8
Arbejdsgangen i en metode til måling af fosfor .....	9
Oplukning af prøver .....	9
Detektion af fosfor .....	9
Den officielle EU metode (71/393/EØF) .....	9
AOAC 984.27: “Ca, Cu, Mg, Mn, P, K, Na and Zn in Infant Formulas. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopic Method” .....	10
AOAC 985.01: “Metals and Other Elements in Plants and Pet Foods” .....	10
DS 259:2003. Vandundersøgelse – Bestemmelse af metaller i vand, jord, slam og sedimenter – Almene principper og retningslinjer for bestemmelse ved atomabsorptionsspektrofotometri i flamme .....	10
Egen udviklet metode .....	10
Quimociac: AOAC 962.02 Phosphorus (Total) in Fertilizers (gravimetrisk metode, d.v.s. vejemetode) .....	11
Hvad er en præstationsprøvning .....	12
Præstationsprøvningen i 2005 (bilag 4) .....	12
Konklusion .....	18
Konsekvenser .....	19
Anbefaling .....	19
Forklaring af forkortelser .....	19
Referencer .....	20



## **Førord**

Vandmiljøplan III (VMP III) har som mål at halvere udledningen af fosfor fra landbruget inden år 2015. Det skal bl.a. ske ved at reducere foderets indhold af fosfor. Det handler om at tildele husdyrene den mængde fosfor, der er nødvendig for optimal vækst og produktion. Det er derfor en forudsætning, at foderets fosforindhold kan måles præcist. Europakommissionen har i ”Kommissionens andet direktiv 71/393/EØF af 18. november 1971 om fastsættelse af fællesskabsanalysemetoder til officiel kontrol af foderstoffer” fastsat, hvordan totalindholdet af fosfor skal måles. I Danmark er det Plantedirektoratet, der er den kontrollerende myndighed, og Plantedirektoratet skal derfor sikre, at Europakommissionens krav bliver overholdt ved bl.a. handel med foderstoffer. En gennemgang af de senere års kontrol har vist, at der på danske laboratorier er anvendt op til 5 andre metoder til kemisk bestemmelse af fosfor end den officielle metode.

Gennemgangen viser også, at analyseresultaterne varierer meget fra laboratorium til laboratorium. Kun få laboratorier er i stand til at opnå ensartede resultater. Dette er også blevet bemærket gennem flere år af bl.a. Dansk Svineproduktion og Dansk Kvæg.

I forbindelse med det specifikke forskningsprogram for VMP III er situationen derfor søgt klarlagt og beskrevet i nærværende rapport. Arbejdet med nærværende rapport er støttet af Direktoratet for FødevarerErhverv under Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri.

## Sammendrag

Vandmiljøplan III har sat fokus på at reducere udledningen af fosfor fra landbruget. Det skal bl.a. ske ved at reducere foderets indhold af fosfor gennem reduceret brug af foderfosfat. Det handler om at tildele husdyrene præcis den mængde fosfor, de har behov for. Det er derfor en forudsætning, at foderets fosforindhold kan måles præcist ved de kemiske analyser, der danner grundlag for sammensætningen af de forskellige fodermidler. Den analysemetode der anvendes ved den officielle kontrol af foderstoffer er fastsat af Europakommissionen i ”Kommissionens andet direktiv 71/393/EØF af 18. november 1971 om fastsættelse af fællesskabsanalysemetoder til officiel kontrol af foderstoffer”.

Plantedirektoratet er den danske myndighed, der skal sikre, at Europakommissionens krav bliver overholdt ved bl.a. handel med foderstoffer. Plantedirektoratet afholder som en del af denne kontrol præstationsprøvninger (ringtest) på bl.a. bestemmelse af fosfor. Resultaterne, der ikke er anonyme, kan findes på Plantedirektoratets hjemmeside. En gennemgang af resultaterne for fosfor i de præstationsprøvninger, der har været udført i perioden 2003-2006 har vist, at der f.eks. i 2005 er anvendt ikke mindre end seks forskellige målemetoder. De omfatter forskellige AOAC metoder, en Dansk Standard metode eller en egen udviklet metode. For de fems vedkommende anvendes forskellige oplukningsmetoder eller forskellige detektionsmetoder, hvor ICP er den mest udbredte metode. For de fires vedkommende er der tale om metoder, der alle afviger fra den officielle EU standard.

Det kan konstateres, at to til tre af de laboratorier der anvender EU metoden er i stand til at håndtere metoden, så de får næsten ens resultater for de sammenlignede fodermidler i perioden.

Det må konkluderes, at der ikke er nogen entydig forskel mellem de anvendte metoder. De største variationer ses dog blandt de laboratorier, der anvender ICP baserede målemetoder. De kan give værdier, der er højere end Plantedirektoratets det ene år og omvendt det næste år. Et enkelt laboratorium, der anvender EU metoden finder konsekvent et højere indhold end Plantedirektoratet, idet gennemsnitsafvigelsen er 7,2 % for de 33 prøver, der er rapporteret tal for. Et andet laboratorium finder i en enkelt afgrøde 24,6 % mere end Plantedirektoratet. Det skal bemærkes, at der har været et forsøg på at etablere en metode inden for ISO/CEN<sup>1</sup> til måling af fosfor baseret på optisk ICP. Forsøget har slået fejl, fordi variationerne laboratorierne i mellem var umulige at bringe ned til et acceptabelt niveau.

Gennemgangen af de seneste fire års præstationsprøvninger i regi af Plantedirektoratet tyder på, at den kemiske bestemmelse af fosfor er en analyse, der kræver fornyet opmærksomhed. Ikke mindst hvis det skal lykkes at føre planerne med Vandmiljøplan III ud i livet.

---

<sup>1</sup> ISO/CEN: ISO er et internationalt netværk mellem nationale standardiserings instituter i 157 lande med et sekretariat i Geneve. CEN er den europæiske komite for standardisering under EU

## Summary

The Action Plan for The Aquatic Environment III focuses on the reduction of phosphorus emission from agriculture. This can partly be achieved by reducing the use of feed phosphate supplementation. In general, livestock should be fed phosphorus according to their physiological need to ensure optimal growth, performance and health. Therefore, it is essential that the phosphorus content of feed and feedstuffs can be measured accurately by the chemical analyses. The analytical method used for official control of feeds is provided by the European Commission in “The Second Commission directive 71/393/EEC 18 November 1971 establishing Community methods of analysis for the official control of feeds”.

The Danish Plant Directorate is the Danish authority that ensures that the European Commission standards are met. As a part of this control, The Danish Plant Directorate conducts proficiency tests on e.g. phosphorus determination. The unanymous results can be found on the website of the Danish Plant Directorate. An evaluation of the phosphorus results in the proficiency tests carried out during the period 2003-2006 shows that not less than six different analytical methods have been used in e.g. 2005. They include different AOAC-methods, a Danish Standard method or an individually developed method. As regards five of the methods, digestion methods or different detection methods are used, among these the ICP is the most disseminated. Four of the methods used differ from the official EU-standard.

Two to three of the laboratories using the EU-method are able to manage the method so they obtain almost identical results for the compared feeds during the period. However, it is concluded that there is no clear difference between the methods used. However, the largest variations are seen among the laboratories using ICP-based methods. Thus one year a laboratory may obtain values higher than those obtained by the Danish Plant Directorate, and the next year it is the other way around. One laboratory, using the EU-method, consistently finds a higher content than the Danish Plant Directorate; the average is 7.2 % for the 33 results reported. Another laboratory finds, in a single crop sample, 24.6 % more than the Danish Plant Directorate.

It should be observed that it has been attempted to establish a method within ISO/CEN<sup>2</sup> for measuring phosphorus based on optical ICP. The attempt failed because the variations among the laboratories were impossible to reduce to an acceptable level.

Evaluation of the latest four years of proficiency tests under the auspices of the Danish Plant Directorate indicates that the chemical determination of phosphorus is an analysis which requires renewed awareness. Especially, if the goal defined in The Action Plan for the Aquatic Environment III is going to be fulfilled.

---

<sup>2</sup> ISO/CEN: ISO is an international network between national standardisation institutes in 157 countries with a secretariat in Geneva. CEN is the European committee for standardisation under EU.



## Indledning

I de seneste år er der sat fokus på at reducere udledningen af fosfor fra landbruget. Virkemidlerne i VMP III (vandmiljøplan III) har som mål at reducere udledningen af fosfor betydeligt. Det kan ske ved, at foderets indhold af fosfor reduceres, så det kun indeholder den mængde fosfor, der er nødvendig for optimal vækst. Det betyder, at den hidtil anvendte sikkerhedsmargen for dosering af fosfor skal minimeres. En forudsætning for det er, at foderets fosforindhold kan måles præcist nok ved de kemiske analyser. Europakommissionen har i ”Kommissionens andet direktiv 71/393/EØF af 18. november 1971 om fastsættelse af fællesskabsanalysemetoder til officiel kontrol af foderstoffer” fastsat, hvordan totalindholdet af fosfor skal måles i foderstoffer (Anonym, 1971).

I Danmark er det Plantedirektoratet (PD), der er den kontrollerende myndighed, der skal sikre, at Europakommissionens krav bliver overholdt ved handel med foderstoffer. Kontrolordningen er i dag lagt ud som en egenkontrol-ordning, hvor grovvare-virksomhederne selv skal kontrollere deres foderstoffer ud fra de anerkendte metoder. De enkelte laboratorier skal endvidere deltage i en autorisationsordning, hvor PD med jævne mellemrum aflægger laboratorierne besøg for at tilse, at deres kvalitetskontrol fungerer, og at metodebeskrivelserne lever op til autorisationsordningens krav.

PD afholder som en del autorisationsordningen præstationsprøvnings (ringtest) på analysemetoderne. Resultaterne af disse offentliggøres løbende på Plantedirektoratets hjemmeside <http://www.pdir.dk>. Uddrag af offentliggørelserne for perioden 2003 til 2006 kan findes i bilagene 1 til 5. En gennemgang af resultaterne for fosfor i de præstationsprøvnings, der har været udført i perioden samt kontakt til enkelte af deltagerne har vist, at der f.eks. i 2005 er anvendt seks forskellige metoder (Tabel 1) (Bilag 4). Det dækker dels over forskellige oplukningsmetoder eller forskellige detektions metoder, der afviger fra den officielle EU standard.

**Tabel 1** Målemetoder anvendt ved bestemmelse af fosfor ved PD's præstationsprøvnings i 2005 (bilag 4). Hvilket laboratorium det enkelte lab nr. refererer til kan ses i tabel 3.

Lab Nr.	Metode
1	71/393/EØF: Bestemmelse af total fosfor, spektrofotometrisk metode (farvereaktion)
2	AOAC 984.27: Ca, Cu, Mg, Mn, P, K, Na and Zn in Infant Formulas. ICP
3	AOAC 985.01: Metals and Other Elements in Plants and Pet Foods. ICP
4	DS 259: Vandundersøgelse – Bestemmelse af metaller i vand, jord, slam og sedimenter – Almene principper og retningslinjer for bestemmelse ved atomabsorptionsspektrofotometri i flamme
5	ICP kombineret med en egen udviklet oplukning i mikrobølgeovn
6	Quimociac: AOAC 962.02 Phosphorus (Total) in Fertilizers (gravimetrisk metode, d.v.s. vejemetode. I bilag 4 er stavemåden ”kimociac” anvendt)

I de samme præstationsprøvninger har det vist sig, at der er stor forskel på laboratoriers formåen til at finde samme indhold af fosfor i ens prøver. I det efterfølgende vil forskelle mellem målemetoderne blive belyst og resultaterne af præstationsprøvningerne blive gennemgået.

### **Arbejdsgangen i en metode til måling af fosfor**

Metoderne indeholder typisk to trin. Det første er en oplukning af prøverne efterfulgt af en måling af det frigjorte fosfat.

**Oplukning af prøver.** I foderstoffer findes fosfor ikke kun som fri fosfat, men derimod oftest bundet i forskellige strukturer, som det skal frigøres fra inden målingen. Hovedkilden til fosfor i foderstoffer er fytinsyre, der udgør mellem 50 og 80 % af det totale fosforindhold. Fosfolipider og DNA materiale bidrager også til det totale fosforindhold. Oplukningen tjener to formål, dels frigøres det bundne fosfor, og dels bringes prøverne på opløst form, som er en forudsætning for at kunne måle indholdet i næste trin. Ved oplukningen anvendes der enten en tør oplukning, hvor prøvematerialet opvarmes til 500-550 °C i en muffelovn. Ved den høje temperatur brænder det organiske materiale af, og fosfor vil, sammen med andre mineraler, ligge tilbage i asken. Asken opløses herefter typisk i syre eventuelt efterfulgt af yderligere en inddampning for at fjerne de sidste rester af organisk materiale. Den anden typisk anvendte oplukning er "våd-foraskning". Det vil sige, at prøvematerialet opvarmes til kogepunktet med en oxiderende syre, der kan være perklorisyre eller salpetersyre. Herved "brændes" det organiske materiale af, og man står tilbage med en opløst prøve, der er klar til at analysere på.

**Detektion af fosfor.** Blandt de anvendte metoder findes 3 forskellige måder at detektere fosfor på. I den officielle metode tilsættes en sur opløsning af ammoniummolybdatovanadat til prøven. Herved dannes et gulfarvet kompleks mellem fosfor, vanadium og molybdat. Intensiteten af den gule farve måles spektrofotometrisk ved 430 nm og ved almindelig forholdsregning i forhold til en standard omsættes intensiteten til en koncentration, der regnes tilbage til et indhold i prøven.

I flere metoder anvendes optisk ICP (Inductively Coupled Plasma). I denne teknik forstøves den opløste prøve ind i en 6-10.000 °C varm argon plasma. Fosfor vil ved den høje temperatur udsende lys med en bølgelængde på 214,9 nm. Intensiteten af lyset registreres og omsættes ved sammenligning med en standardkurve til en koncentration.

I den tredje fremgangsmåde anvendes en gravimetrisk bestemmelse, hvor man danner et uopløseligt salt af fosfor, som filtreres fra, tørres og vejes.

**Den officielle EU metode (71/393/EØF) (Anonym, 1971).** Metoden er beregnet til at måle det totale indhold af fosfor i foderstoffer. Metoden er specielt velegnet til analyse af prøver med et ringe fosfor indhold, uden at termen "ringe" dog præciseres. I bestemte tilfælde, hvor der er tale om fosforrige produkter, kan en gravimetrisk metode anvendes. Det er heller ikke uddybet nærmere, hvad der forstås ved fosforrige produkter. Hvordan den gravimetriske metode skal udføres er ikke omtalt, og der er heller ikke henvisninger til litteratur på området.

I metoden anvendes en oplukning med en vådforsøgning med svovlsyre og salpetersyre eller en tørforaskning. Vådforsøgningen anvendes til mineralske blandinger og flydende foder. Her koges prøven i svovlsyre, og der tilsættes salpetersyre, indtil man har opnået en klar opløsning, som fortyndes med vand. Tørforaskningen skal anvendes til prøver med stort indhold af organisk materiale, men som er fri for calcium og magnesium dihydrogenfosfat. Her blandes prøven med calciumcarbonat og opvarmes til 550 °C, indtil man har en hvid eller grå aske.

Asken opløses først i saltsyre, som herefter dampes af. Herefter opløses asken i salpetersyre, som også dampes af. Til sidst genopløses prøven i vand.

Ved vådforskningen opslømmes prøven først i koncentreret svovlsyre og opvarmes til kogning. Efter lidt afkøling tilsættes salpetersyre, og der opvarmes igen. Dette gentages til opløsningen er klar.

Efter begge oplukninger fortyndes opløsningerne, og der dannes en gul farve ved tilsætning af et vanadatmolybdat-reagens. Intensiteten af den gule farve måles ved 430 nm i spektrofotometeret og omsættes ved hjælp af en standardkurve til et fosforindhold.

Vedrørende reproducerbarhed af metoden anføres, at differencen mellem to parallelbestemmelser ikke må være større end 3 % relativt ved prøver med et indhold på mindre end 5 % fosfor. For prøver med et fosforindhold på 5 % eller mere må forskellen maksimalt være 0,15 % absolut. Der er i forskriften ingen henvisninger til en validering af metoden.

**AOAC 984.27: “Ca, Cu, Mg, Mn, P, K, Na and Zn in Infant Formulas. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopic Method”** (Chase, 2000). Her anvendes vådforskning med salpetersyre og perchlorsyre. Prøven opvarmes med en blanding af salpetersyre og perchlorsyre i forholdet 1:2, indtil udviklingen af nitrose gasser stopper. Opvarmningen fortsætter til vand og salpetersyre er fordampet og indtil den brusende reaktion er stoppet. Herefter afkøles opløsningen, som fortyndes med vand. Fosfor kvantificeres ved hjælp af optisk ICP ved 214,9 nm. Metoden er ikke ufarlig at arbejde med, idet der er en fin balance mellem, at man står med en prøve, der er blevet destrueret korrekt og et destruktionsrør, som kan detonere momentant! Metoden er beregnet til pulverformet eller flydende babymad. Hvilket må formodes at være mælkeerstatninger, grødtyper eller grøntsagsmos. Det vil sige matricer, som ligner husdyrfoder. Der foreligger ikke noget om, at metoden er valideret til at kunne anvendes på f.eks. mineralske forblandinger.

**AOAC 985.01: “Metals and Other Elements in Plants and Pet Foods”**(Foch, 2000). Her anvendes tørforaskning ved 550 °C i to timer. Efter en afkøling tilsættes vand og salpetersyre, og der foraskes yderligere 1 time ved 550 °C. Asken opløses i fortyndet saltsyre, og koncentrationen bestemmes ved hjælp af optisk ICP, som tidligere beskrevet. Metoden er beregnet til plantemateriale og foder til kæledyr (husdyr), det vil sige matricer, som ligner foderstoffer, men der foreligger intet om, at metoden også er valideret til f.eks. mineralske forblandinger.

**DS 259:2003. Vandundersøgelse – Bestemmelse af metaller i vand, jord, slam og sedimentter – Almene principper og retningslinjer for bestemmelse ved atomabsorptionsspektrofotometri i flamme** (Anonym, 2003). Her anvendes en våd oplukning ved autoklavering ved 200 kPa (120 °C) med 7 mol L<sup>-1</sup> salpetersyre i 30 minutter. Der anvendes typisk atomabsorptionsspektrofotometri (AAS) i flamme eller grafitovn eller optisk ICP samt ICP-MS. Det må konstateres, at de matricer (vand, jord, slam og sedimentter), som metoden er indkørt til, afviger stærkt fra det, der forstås ved foder. Hvis metoden med rimelighed skal anvendes til foderstoffer, er det derfor nødvendigt med en grundig validering af metoden over for den type af matricer.

**Egen udviklet metode.** Et laboratorium har udviklet en oplukningsprocedure, hvor foderstoffet opvarmes under tryk med en blanding af salpetersyre og saltsyre i en mikrobølgeovn. Efter en fortynding måles mængden af fosfor med optisk ICP, som tidligere beskrevet. Labora-

toriet arbejder til dagligt med analyse af foderstoffer til pelsdyr og det er omfattet af PD's autorisationsordning.

**Quimociac: AOAC 962.02 Phosphorus (Total) in Fertilizers (gravimetrisk metode, d.v.s. vejemetode)** (Kane, 2000). I følge AOAC beskrivelsen skal der anvendes en vådforaskning ved kogning med svovlsyre og natrium- eller kalium-nitrat eller en våd foraskning med salpetersyre og perchlorsyre. Laboratoriet har dog oplyst, at til præstationsprøvningen er prøverne tørforasket ved 550 °C og opløses i saltsyre på samme måde som i den officielle EU metode. Herefter tilsættes et quinolin-molybdat reagens, der danner et veldefineret uopløseligt bundfald med orto-phosphat. Bundfaldet suges fra på en filterdug, tørres ved 250 °C i 30 minutter og vejes. Det vil sige at, der i sin grundform er tale om en gravimetrisk metode, der falder ind under de krav, der er angivet i teksten til EU metoden for bestemmelse af fosfor i foderstoffer.

Forskellene mellem de enkelte målemetoder er sammenfattet i **Tablet 2**. Forklaringerne på, at der er anvendt så mange forskellige målemetoder, der afviger fra den officielle metode, skal søges i flere forhold. Den officielle metode er relativt dyr sammenlignet med de ICP baserede metoder. Det skyldes, at den officielle metode kun giver et måleresultat for indhold af fosfor, hvorimod fosfor målt ved en af de ICP baserede metoder ofte vil være en del af en pakke løsning, fordi der med ICP kan måles mange mineraler i samme arbejdsgang. Valget kan også være bestemt af laboratoriets traditioner. Hvis et laboratorium er startet som miljølaboratorium eller gødningslaboratorium er det nærliggende at forsøge at anvende "miljø" eller "gødnings" analysemetoderne på foderstoffer, sådan som det tilsyneladende er sket med DS 259 og quimociac-proceduren.

**Tablet 2** Forskelligheder ved de anvendte målemetoder til bestemmelse af fosfor ved PD's præstationsprøvning i 2005. (Bilag 4)

	71/393/EØF	AOAC 984.27	AOAC 985.01	DS 259	Egen udvikling	Quimociac (AOAC 962.02)
Matrice	Foderstoffer	Babymad	Dyrefoder	Miljø prøver	Foderstoffer	Gødningsstoffer
Tør oplukning	550 °C		500 °C			550 °C
Våd oplukning	Svovlsyre/-salpetersyre	Salpetersyre/-perchlorsyre		Salpetersyre	Salpetersyre/-saltsyre	
Måleprincip	Farverektion	ICP	ICP	ICP	ICP	Gravimetrisk
Tidsforbrug	****	***	**	**	**	***
Analysepris	Høj	Lav (pakke løsning)	Lav (pakke)	Lav (pakke)	Lav (pakke)	Høj
Overholder EU krav	Ja	Nej	Nej	Nej	Nej	(Ja)
Tekniske krav	Middel	Høj	Høj	Høj	Høj	Lav

For laboratorierne er der i princippet metodefrihed til at vælge netop den metode, der passer det enkelte laboratorium bedst. Vælger man at benytte sig af denne frihed og bruger en anden end den officielle metode, så er betingelsen, at man validerer metoden udførligt. Det vil sige, man skal igennem en lang procedure, hvor man undersøger metodens reproducerbarhed og repeterbarhed. Metodens akkurathed, hvor man undersøger, hvor god metoden er til at bestemme den pågældende analyt i materialer med kendt indhold (certificerede referencematerialer) skal undersøges. Dette skal i princippet gentages for alle de matricer, man ønsker at anvende metoden til.

## Hvad er en præstationsprøvning

En præstationsprøvning (ofte kaldet en ringtest) er en test, hvor man sender identiske prøver ud til laboratorierne, som herefter analyserer de forskellige parametre. Prøverne er som regel tørret og formalet til den krævede partikelstørrelse. Det er altafgørende, at de prøver, der sendes ud, er identiske. Derfor anvendes et neddelingsapparat til deling af prøverne i mindre portioner, hvilket i teorien sikrer, at prøverne ikke er afblandet inden udsendelsen. Inden prøverne udsendes, testes de for homogenitet blot ved, at der måles en eller flere parametre i materialerne. Der er tale om en ideel situation, der dog langt fra ligner den virkelige verden, men sigtet er også at klarlægge, om de enkelte laboratorier formår at få det samme analyseresultat på identiske prøver. Præstationsprøvninger er normalt fuldt anonyme. PD's præstationsprøvning er dog en undtagelse, da den er en del af en offentlig kontrol. For at gennemføre en god præstationsprøvning skal antallet af deltagere helst være 7 eller flere.

I teorien burde de enkelte laboratorier ikke være vidende om, at de tilsendte prøver er en del af en præstationsprøvning, da det så er muligt, at der bliver "kælet lidt ekstra" for resultaterne i forhold til, hvordan analyser normalt håndteres. I praksis er det ikke muligt at undlade at informere deltagerne, da de næsten altid vil kunne gennemskue, hvad der er hensigten med prøverne. Det har dog vist sig, at laboratorier kan aflevere fejlbehæftede tal, selv om de ved, at det gælder.

Måden, data opgøres på, er aftalt på forhånd. Først testes datasættet for outliers ved hjælp af en Grubbs test, og eventuelle outliers sorteres fra i det videre forløb. Herefter beregnes middelværdi og standardafvigelse for den enkelte prøve. Efterfølgende beregnes det enkelte laboratoriums Z-værdier, der angiver, hvor mange standardafvigelser det enkelte laboratorium afviger fra den totale middelværdi for alle laboratorier efter frasortering af outliers. Det vil sige, den ideelle situation er, at alle laboratorier har både positive og negative Z værdier. Har et laboratorium udelukkende positive eller negative værdier, så finder laboratoriet generelt enten et for højt eller et for lavt indhold. Hvis antallet af deltagende laboratorier er større end 7, vil Z-værdier, der er større end 2, blive betragtet som outliers.

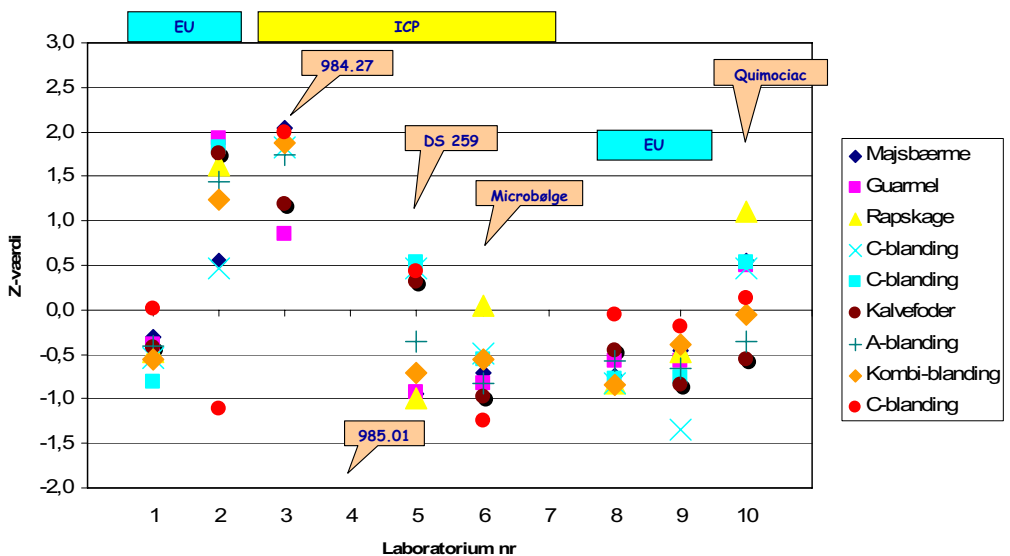
### *Præstationsprøvningen i 2005 (bilag 4)*

Ved præstationsprøvningen i 2005 deltog: AnalyCen A/S nu Lantmännen AnalyCen A/S, Dansk Pelsdyr Foder, Danmarks JordbrugsForskning nu Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet, DLG Centrallaboratorium, Nordjyske Andel, Plante Direktoratet, PP Hedegaard, SAB, Eurofins Kolding og Steins Laboratorium (Eurofins og Steins er i 2006 fusioneret til Eurofins Steins Laboratorium). I tabel 3 er det nummer de enkelte laboratorier deltog under i præstationsprøvningen vist. I præstationsprøvningen indgik 15 prøver, hvoraf der er analyseret fosfor i de 9. Z-værdierne for de 9 af de 10 laboratorier, der deltog i præstationsprøvningen i 2005 kan ses på **Figur 1**.

Fire laboratorier har anvendt EU standard metoden. De tre AOAC metoder og den egenudviklede metode er anvendt på hver sit laboratorium, det skal dog bemærkes at AOAC 985.0 angiveligt er anvendt på laboratorium 4, uden at der figurerer tal i opgørelsen. Af de fire laboratorier, der har anvendt EU metoden, er tre af dem er meget enige (1,8 og 9) om resultaterne. De ICP baserede målinger giver generelt større variation i Z. To giver dog værdier, der ligger tæt på Z=0, hvorimod laboratorium 3 finder for høje værdier. Quimociac proceduren giver værdier, der ligger tæt på Z=0 dog med en stor variation.

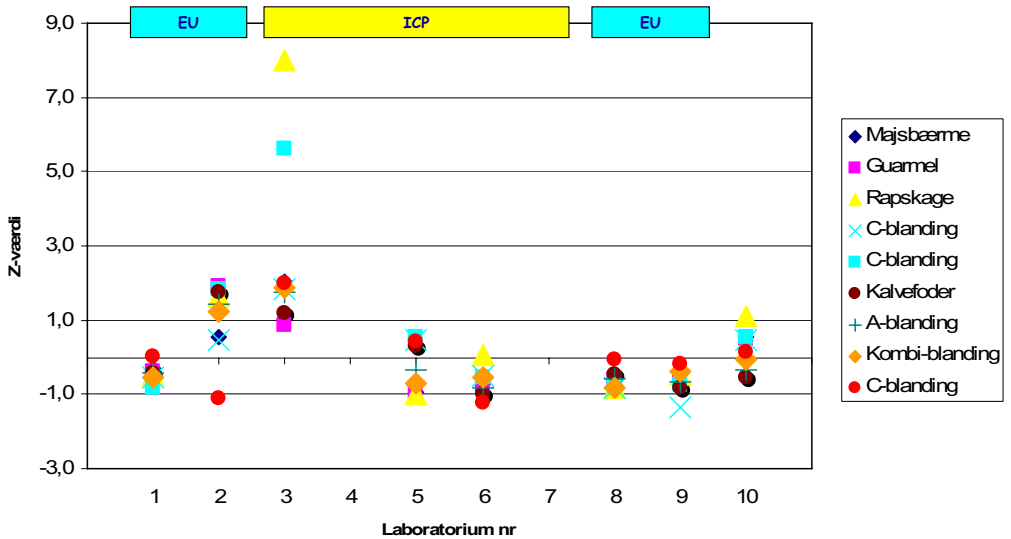
**Tabel 3** Ved opgørelsen af Plantedirektoratets præstationsprøvning i 2005 er de deltagende laboratorier tildelt de i tabellen viste numre.

Laboratorium	Nr. på figurer
Lantmännen AnalyCen	5
Dansk Pelsdyr Foder	6
Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet	8
DLG Centrallaboratorium	2
Nordjyske Andel	10
Plante Direktoratet	1
PP Hedegaard	9
SAB	7
Eurofins Kolding	4
Steins Laboratorium	3



**Figur 1** Z-værdier for præstationsprøvning udført af PD 2005 for bestemmelse af fosfor i foderstoffer primært til kvæg. Kilde PD's hjemmeside på: <http://www.pdir.dk>, og bilag 4.

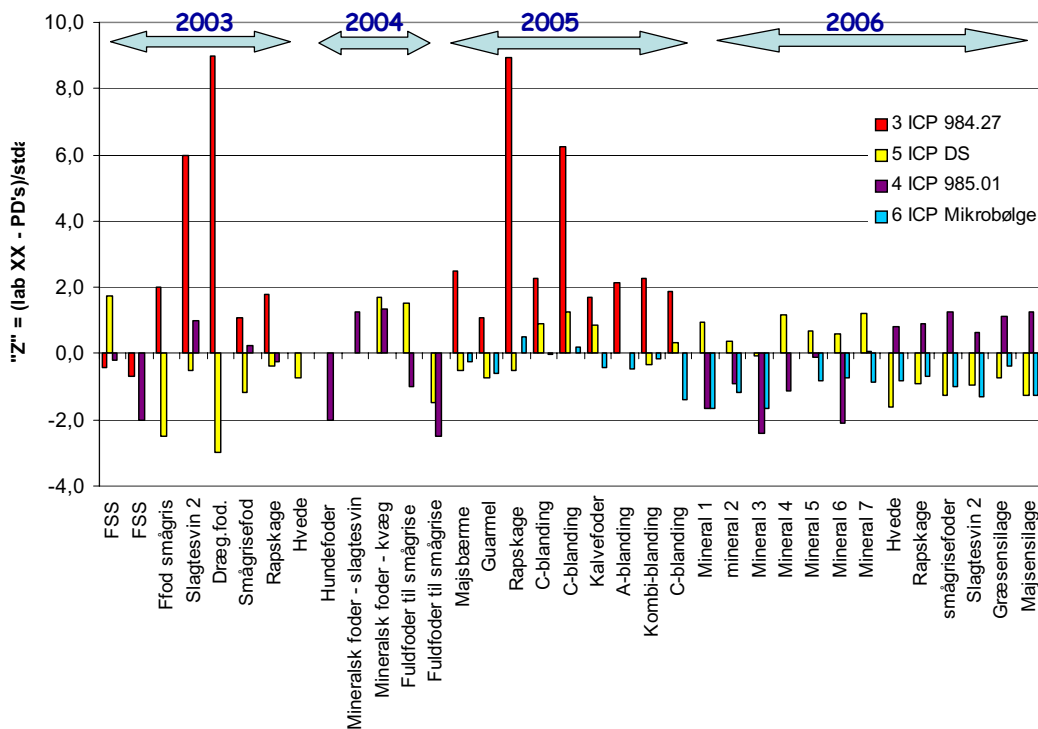
En nærlæsning af resultaterne på hjemmesiden viser, at der er fjernet to outliers med værdierne 5,6 og 8,4 for henholdsvis rapskage og C-blanding (■) fra resultaterne fra laboratorium 3. Medtages de, ville billedet have set ud som vist på **Figur 2**.



**Figur 2** Z-værdier for præstationsprøvning udført af PD 2005 for bestemmelse af fosfor i foderstoffer primært til kvæg. I forhold til **Figur 1** er to outliers for laboratorium 3 nu medtaget. Kilde PD's hjemmeside på: <http://www.pdir.dk> og bilag 4.

Det kan konkluderes, at laboratorium 1, 8 og 9 får stort set identiske resultater ved anvendelse af EU standardmetoden. En gennemgang af resultaterne for præstationsprøvningerne for årene 2003, 2004 og 2006 viser det samme billede for laboratorium 1 (PD) og laboratorium 8 (DJF). I det efterfølgende vil PD's resultater blive anvendt som reference (middelværdi) ved beregning af Z-værdier for de enkelte laboratorier for at sammenligne resultater over flere år.

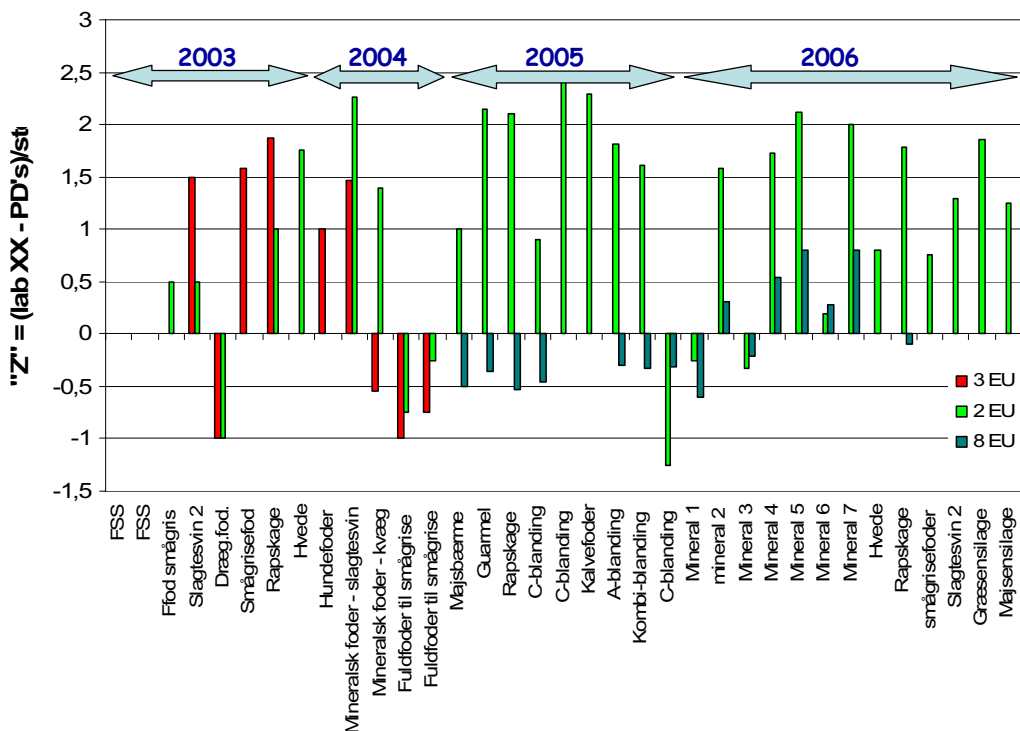
På **Figur 3** er Z-værdierne for de laboratorier, der har anvendt ICP til måling af fosfor vist. I dataopgørelsen er outliers medtaget. Det ses, at laboratorium 2 har fem prøver med Z-værdier større end 2, heraf er to prøver større end 8! Laboratorium 6 har generelt Z-værdier, der er negative.



**Figur 3** Resultater fra laboratorier der har anvendt ICP til måling af fosfor i PD's præstationsprøvninger i perioden 2003-2006. Z-værdierne er beregnet med anvendelse af PD's resultater som reference (middelværdi). Outliers er ikke sorteret fra. Kilde PD's hjemmeside på: <http://www.pdir.dk> som er gengivet i uddrag i bilag 1-5.

På **Figur 4** er Z-værdierne for de laboratorier, der har anvendt EU metoden til måling af fosfor vist. Blandt disse laboratorier var der ingen outliers i det oprindelige materiale. Det ses, at laboratorium 2 generelt har meget høje Z-værdier, heraf er  $Z > 2$  for seks prøver.





**Figur 4** Resultater fra laboratorier der har anvendt Europæiske standardmetode til måling af fosfor i PD's præstationsprøvninger i perioden 2003-2006. Z-værdierne er beregnet med anvendelse af PD's resultater som reference (middelværdi). Kilde PD's hjemmeside på: <http://www.pdir.dk> som er gengivet i uddrag i bilag 1-5.

For at få et overblik over hvordan størrelsen af de forskellige Z-værdier påvirker det absolutte indhold i fosfor i de analyserede foderstoffer, er resultaterne fra de deltagende laboratorier blevet sammenlignet med PD's resultater som reference. I **Tablet 4** ses den absolutte afvigelse i % for de enkelte laboratorier, og de anvendte metoder opgjort per år og samlet over alle fire år. Et enkelt laboratorium (2) finder konsekvent mere fosfor end PD, idet laboratoriet finder fra 4,1 til 9,6 % mere med et gennemsnit på 7,2 % for de i alt 33 analyserede prøver. Laboratorium 3 finder 9 % mere i 2003 og 1,3 % mindre i 2004. Det samme laboratorium finder ved anvendelse af ICP i gennemsnit 10,3 % mere end PD med høje værdier begge år (2003 og 2006), hvor metoden rapporteres anvendt. De øvrige laboratorier, der har anvendt EU metoden eller "quimociac" proceduren, afviger mindre end 2 % fra PD's resultater, hvilket må antages at være en forventelig variation.

For de ICP baserede metoders vedkommende varierer laboratorium 5's resultater fra -3,7 til +3,4 % de første to år for derefter at ligge tæt på gennemsnittet de to sidste år. Laboratorium 6 finder lavere indhold af fosfor og i 2006 afviger det med -6,8 % fra PD's resultater. Laboratorium 4 får tilsyneladende resultater, som i gennemsnit afviger mindre end -1,4 % fra PD's resultater. Overordnet ses det, at tre ud af de fem laboratorier, der har anvendt EU eller quimociac proceduren, finder samme indhold som PD. For de laboratorier, der anvender ICP er det et laboratorium (4), der finder stort set det samme som PD.

**Tabel 4** De enkelte laboratoriers afvigelse i forhold til PD's resultater for perioden 2003-2006 opgjort per metode, per år og samlet. PD's resultater er anvendt som reference.

Lab. Nr		3	2	8	9	10
År		EU	EU	EU	EU	Quimociac
2003	Middel (%)	9,0	5,9			
2004	Middel (%)	-1,3	4,1			
2005	Middel (%)		6,1	-1,0		
2006	Middel (%)		9,6	1,7	-1,0	1,8
	Middel (%)	3,9	7,2	0,5	-1,0	1,8
Alle år	Stdafv	10,0	7,8	3,1	1,1	1,5
	Antal (n)	10	33	22	9	9

Lab. Nr		3	5	4	6
År		ICP 984.27	ICP DS	ICP 985.01	ICP Mikrob.
2003	Middel (%)	11,0	-3,7	-0,3	
2004	Middel (%)		3,4	-1,0	
2005	Middel (%)	9,8	0,6		-1,5
2006	Middel (%)		-0,4	-1,4	-6,8
	Middel (%)	10,3	-0,2	-1,0	-4,6
Alle år	Stdafv	7,7	7,5	8,2	3,6
	Antal (n)	16	34	26	22

I **Tabel 5** er de enkelte laboratoriers afvigelser fra PD opgjort på grovfoder, kraftfoder, mineralske forblandinger, rene afgrøder og svinefoder. Et enkelt fodermiddel (hundefoder) er ikke medregnet. Laboratorierne 3, 8, 9 og 10 er nu generelt tæt på PD's resultater, dog med undtagelse af laboratorium 3's resultat for en ren afgrøde, der afviger med hele 24,6 %. Laboratorium 2 har igen generelt høje værdier dog undtaget svinefoder, hvor resultaterne ligner PD's. For de ICP baserede laboratorier ses, at laboratorium 5's resultater varierer fra -6,8 til +6,6 %, laboratorium 4 fra -4,3 % til +7,2 %.

For svinefoder ses det, at fire af de seks laboratorier ligger meget tæt på PD's resultater. Det overordnede billede er at laboratorier, der anvender EU metoden eller quimociac proceduren, har størst sandsynlighed for at finde det samme indhold som PD.

**Table 5.** De enkelte laboratoriers afvigelse i forhold til PD's resultater for perioden 2003-2006 opgjort pr fodertype. PD's resultater er anvendt som reference. En prøve som hundefoder fra 2004 er ikke medtaget i opgørelsen.

Lab. nr	3	2	8	9	10	5	4	6	3
Type	EU	EU	EU	EU	Quimociac	ICP DS	ICP 985.01	ICP Mikrobølge	ICP 984.27
<b>Grovfoder</b>									
Middel		10,1	0,0			-5,7	7,2	-4,2	
Stdafv		6,5	0,0			0,2	2,3	1,8	
n		2	2			2	2	2	
<b>Krafftoder</b>									
Middel		5,7	-0,9	-1,0	1,3	1,5		-1,7	9,5
Stdafv		6,9	0,7	1,1	1,3	2,9		1,9	3,1
n		7	7	7	7	7		7	7
<b>Mineral</b>									
Middel	0,7	10,6	3,2			6,6	-4,3	-7,5	
Stdafv	9,2	9,2	4,5			5,8	10,6	3,6	
n	2	9	7			9	9	7	
<b>Rene afgrøder</b>									
Middel	24,6	12,1	-1,0			-6,8	2,9	-3,9	
Stdafv		6,3	0,8			4,4	5,7	3,6	
n	1	6	4			6	4	4	
<b>Svinfoder</b>									
Middel	1,7	1,0	0,0			-2,9	-0,9	-6,8	
Stdafv	8,2	3,8	0,0			8,9	6,4	1,7	
n	6	8	2			9	10	2	

## Konklusion

Det kan konstateres, at to til tre laboratorier i Danmark er i stand til at håndtere EU standardmetoden, så de stort set får ens resultater for de år, hvor der findes offentligt tilgængelige resultater fra præstationsprøvninger.

Det må konkluderes, at der ikke er nogen entydig forskel mellem de anvendte metoder. De største variationer ses dog blandt de laboratorier, der anvender ICP baserede målemetoder.

Det skal bemærkes, at der har været et forsøg på at etablere en fælles metode inden for ISO/CEN<sup>3</sup> til måling af fosfor baseret på optisk ICP. Forsøget har slået fejl, fordi variationerne laboratorierne i mellem var umulige at bringe ned til et acceptabelt niveau.

Et amerikansk studie fra 1992 omhandlende bestemmelse af makro uorganiske næringsstoffer i fødevarer har vist, at hele 20 % af de deltagende 420 laboratorier fik resultater, som må betegnes som uacceptable (Horwitz et al., 1992). Den europæiske standardmetode er fra 1971 (46 år) og er dermed en af de ældste inden for EU samarbejdet. Gennemgangen af de seneste 4 års præstationsprøvninger i regi af Plantedirektoratet tyder på, at den kemiske bestemmelse af fosfor er en analyse, der kræver fornyet opmærksomhed. Ikke mindst hvis det skal lykkes at føre planerne med VMP III ud i livet.

## Konsekvenser

Korrekt bestemmelse af fosfor i foder og foderstoffer er meget vigtig, og forkert vurdering af indholdet kan få flere uheldige konsekvenser.

Hvis der ved den kemiske analyse findes et lavere fosforindhold, end der i virkeligheden er, betyder det, at foderets indhold af fosfor bliver beregnet til at være lavere, end det reelt er. Det betyder, at der måske tilsættes unødvendigt ekstra fosfor i form af foderfosfat. Resultatet er, at dyrene overforsynes, og at fosfatudskillelsen med gødning bliver for stor, hvilket belaster miljøet.

Hvis den kemiske analyse derimod viser, at fosforindholdet er større, end det er i virkeligheden, betyder det, at dyrenes behov ikke bliver dækket. Det kan resultere i nedsat produktion og knoglestyrke.

For at opnå samtidig høj produktivitet, sundhed og velfærd kombineret med en høj fosforudnyttelse og mindst mulig fosforudskillelse, er det uhyre vigtigt, at fosforindholdet i foder og foderstoffer bestemmes korrekt ved de kemiske analyser. For meget og for lidt vil være uheldigt af hensyn til miljøet og husdyrene.

## Anbefaling

De danske laboratorier, der har en autorisation fra PD eller måske en Danak akkreditering, er forpligtiget til at have et kvalitetsstyringssystem, der bl.a. indebærer, at man skal deltage i præstationsprøvninger på de metoder, som laboratoriet er autoriseret/akkrediteret til at udføre. Hver gang laboratoriet har deltaget i en præstationsprøvning, skal der foreligge en skriftlig redegørelse for, hvordan eventuelle afvigelser kan forklares og hvilken handlingsplan, der er iværksat for at undgå fremtidige afvigelser. Disse skal på opfordring være tilgængelige for brugerne. Det kan derfor anbefales at kræve indsigt i dette materiale for at sikre sig, at der er pålidelighed i analyserne.

## Forklaring af forkortelser

C-blanding: Foderblanding til kvæg

A-blanding: Foderblanding til kvæg

AOAC: American Organisation of Analytical Chemistry

ICP: Inductively coupled plasma

PD: Plantedirektoratet

## Referencer

Anonym, 1971. Kommissionens andet direktiv 71/393/EØF af 18. november 1971 om fastsættelse af fælleskabsanalysemetoder til officiel kontrol af foderstoffer. EF-Tidende L 279, 7-18. 20-12-1971.

Anonym, 2003. Vandundersøgelse - Bestemmelse af metaller i vand, jord, slam og sedimenter - Almene principper og retningslinjer for bestemmelse ved atomabsorptionsspektrofotometri i flamme. Dansk Standard DS 259, 1-11. 12-8-2003.

Chase, G. W., 2000. AOAC Official method 984.27. Calcium, Copper, Magnesium, Manganese, Phosphorus, Potassium, Sodium and Zinc in Infant Formula. Inductively Coupled Plasma Spectroscopic Method. Official Methods of Analysis of AOAC International. Chap. 50.1.15. Ed. Horwitz, W. AOAC International. Gaithersburg, MA, USA.

Focht, C. L., 2000. AOAC Official method 985.01. Metals and other Elements in Plants and Pet Foods. Inductively Coupled Plasma Spectroscopic Method. Official Methods of Analysis of AOAC International. Chap. 3.2.06. Ed. Horwitz, W. AOAC International. Gaithersburg, MA, USA.

Horwitz W, Albert R, Deutsch M and Thompson JN 1992 Precision Parameters of Methods of Analysis Required for Nutrition Labeling .2. Macro Elements - Calcium, Magnesium, Phosphorus, Potassium, Sodium, and Sulfur. Journal of AOAC International 75: 227-239.

Kane, P. F., 2000. AOAC Official method 962.02. Phosphorus (Total) in Fertilizers. Gravimetric Quinolinium Molybdophosphate Method. Official Methods of Analysis of AOAC International. Chap. 2.3.03. Ed. Horwitz, W. AOAC International. Gaithersburg, MA, USA.

## Bilag 1 Uddrag af Plantedirektoratets ringtest september 2003

### Rapportering af ringanalyse i foder 2003 (september)

Plantedirektoratet fører tilsyn med de autoriserede foderstoflaboratorier i Danmark og afholder årlige ringanalyser.

Plantedirektoratet udsendte 8 foderstofprøver til ringanalyse i december 2003. Følgende autoriserede foderstoflaboratorier deltog i ringanalysen:

Steins Laboratorium  
Eurofins, Kolding  
AnalyCen A/S  
Dansk Pelsdyr Foder A/S  
S.A.B.  
DLG  
Plantedirektoratet

I det omfang laboratorierne udbyder nedenstående analyser, har de analyseret de udsendte foderprøver for: Vandindhold, tørstof, råaske, råprotein, træstof, råfedt, total lysin, total methionin, total threonin, total cystin, P, Mg, Ca, Mn, Zn, Cu, Fe, Na, K og Se.

#### Statistiske analyser

Statistisk dataanalyse er udført i overensstemmelse med ISO/IEC Guide 43.

Laboratorierne har rapporteret resultaterne af analyserne som en enkelt værdi pr. variabel pr. prøve. Middelværdi ( $X$ ), standardafvigelse ( $SD$ ) og  $Z$ -score ( $(X_{\text{prøve}} - X_{\text{total}})/SD$ ) er beregnet for hver variabel. Analyseresultaterne er testet ved Grubb's test for Detecting Outliers på 5% niveau, (ISO 5725-2). Outliers er markeret i tabellerne og udeladt af de efterfølgende beregninger. Middelværdi, standardafvigelse og  $Z$ -score er genberegnet efter udelukkelse af outliers.

Ved anvendelse af Grubbs Test på 7 laboratorier betragtes enhver  $z$ -score  $>2,02$  konsekvent som en outlier. Efterfølgende beregnede  $Z$ -scores tæt på denne værdi vil derfor anses for kritiske. Det skal i den forbindelse anføres at  $Z$ -scores beregnet på baggrund af mindre end 6 analyseresultater er behæftet med stor usikkerhed, og derfor skal tages med et vist forbehold.

Ligger  $Z$ -scores meget ensidigt i forhold til 0 for et laboratorium, kan dette skyldes, at laboratoriet har en systematisk afvigelse i forhold til laboratorier, hvor  $Z$ -scores svinger mere tilfældigt fra positive til negative  $Z$ -scores.

#### Analyseresultater

Analyseresultaterne er afbildet for hver variabel i tabelform med beregnede middelværdier, standardafvigelser og  $z$ -scores. Endvidere er  $z$ -scores opført i grafisk form for hver variabel.

De deltagende laboratorier har haft mulighed for at bekræfte, at resultaterne i rapporten svarer til de indsendte analyseresultater.

Med venlig hilsen

Niels Ellermann / Kristina Knudsen  
Tilsynsførende / Kemiker

## Bilag 1 Uddrag af Plantedirektoratets ringtest september 2003

### Outliers

Grubbs Test ligger til grund for outlier beregning

#### Vand

Dansk Pelsdyr 11,6 (n=5) som outlier for 2003-15

#### Tørstof

Dansk Pelsdyr 88 (n=5) som outlier for 2003-15

#### Aske

AnalyCen 6,4 (n=7) som outlier for 2003-11

#### Træstof

AnalyCen 2,63 (n=6) som outlier for 2003-9

#### Råprotein, Aminosyrer

Intet at bemærke

#### Råfedt

AnalyCen 5,1 (n=7) som outlier for 2003-10

#### Zink

DLG 156 (n=5) som outlier for 2003-15

#### Øvrige mineraler

Intet at bemærke

**Bilag 1 Uddrag af Plantedirektoratets ringtest september 2003**

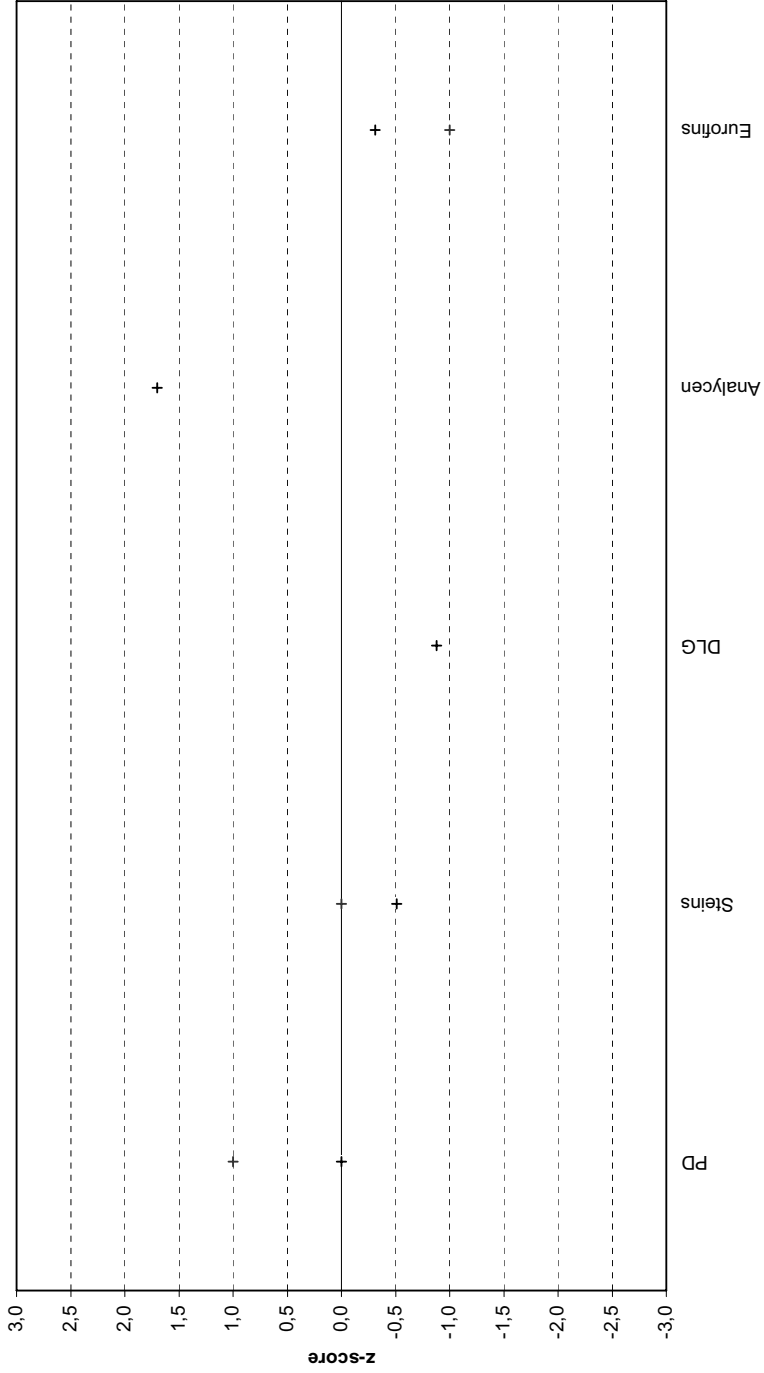
**Fosfor (%)**

Laboratorium/Prøve nr./Prøve ID.	15/FSS	16/FSS
PD	0,52	0,80
Steins	0,50	0,79
DLG	0,48	
Analycen	0,60	
Eurofins	0,51	0,77
Gennemsnit	0,50	0,80
Standardafvigelse	0,046	0,015
Variationskoefficient	9,2	1,9
<b>Z-scores</b>		
PD	0,0	1,0
Steins	-0,5	0,0
DLG	-0,9	
Analycen	1,7	
Eurofins	-0,3	-1,0



# Bilag 1 Uddrag af Plantedirektoratets ringtest september 2003

## Fosfor



## Bilag 1 Uddrag af Plantedirektoratets ringtest september 2003

### Bilag: Anvendte analysemetoder

Mineralanalyser		Fosfor	Mg	Ca	Mn	Zn	Cu	Fe	Na	K	Se
PD		71/393/EØF	73/46/EØF	71/250/EØF	78/633/EØF	78/633/EØF	78/633/EØF	78/633/EØF	71/250/EØF	71/250/EØF	PD-metode
Steins		-	-	-	-	Mikrobdgeom/ICP for alle metaller	-	-	-	-	-
Dansk Pelsdyr						Ingen resultater					
AnalyCen		-	-	-	-	ICP for alle metaller	-	-	-	-	ICP-MS NNMKL 161
DLG		-	-	-	-	Torforaskning/ICP For alle metaller					HGA
Eurofinns		-	-	-	-	AOAC 985.01 17,ed for alle metaller	-	-	-	-	Ingen resultater
SAB						Ingen resultater					



## Bilag 2 Uddrag af Plantedirektoratets ringtest december 2003

### Rapportering af ringanalyse i foder 2003 (december)

Plantedirektoratet fører tilsyn med de autoriserede foderstoflaboratorier i Danmark og afholder årlige ringanalyser.

Plantedirektoratet udsendte 6 foderstofprøver til ringanalyse i september 2003. Følgende autoriserede foderstoflaboratorier deltog i ringanalysen:

Steins Laboratorium  
Eurofins, Kolding  
AnalyCen A/S  
Dansk Pelsdyr Foder A/S  
S.A.B.  
DLG  
Plantedirektoratet

I det omfang laboratorierne udbyder nedenstående analyser, har de analyseret de udsendte foderprøver for: Tørstof, råprotein, fedt, aske, fosfor, EFOS og FEs.

Plantedirektoratet er generelt tilfreds med analyseresultaterne...

### Statistisk analyse

Statistisk dataanalyse er udført i overensstemmelse med ISO/IEC Guide 43.

Laboratorierne har rapporteret resultaterne af analyserne som en enkelt værdi pr. variabel pr. prøve. Middelværdi ( $X$ ), standardafvigelse ( $SD$ ) og  $Z$ -score ( $(X_{\text{prøve}} - X_{\text{total}})/SD$ ) er beregnet for hver variabel. Analyseresultaterne er testet ved Grubb's test for Detecting Outliers på 5% niveau, (ISO 5725-2). Outliers er markeret i tabellerne og udeladt af de efterfølgende beregninger. Middelværdi, standardafvigelse og  $Z$ -score er genberegnet efter udelukkelse af outliers.

Ved anvendelse af Grubbs test på 7 laboratorier betragtes enhver  $z$ -score  $>2,02$  konsekvent som en outlier. Efterfølgende beregnede  $Z$ -scores tæt på denne værdi vil derfor anses for kritiske. Det skal i den forbindelse anføres at  $Z$ -scores beregnet på baggrund af mindre end 6 analyseresultater er behæftet med stor usikkerhed, og derfor skal tages med et vist forbehold.

Den optimale  $Z$ -score er 0.  $Z$ -scores over og under 0 angiver laboratoriets afvigelse i forhold til de øvrige laboratorier. Høj  $Z$ -score viser stor afvigelse. Ligger  $Z$ -scores meget ensidigt i forhold til 0 for et laboratorium, kan dette skyldes, at laboratoriet har en systematisk afvigelse i forhold til laboratorier, hvor  $Z$ -scores svinger mere tilfældigt fra positive til negative  $Z$ -scores.

### Analyseresultater

Analyseresultaterne er afbildet for hver variabel i tabelform med beregnede middelværdier, standardafvigelser og  $z$ -scores. Endvidere er  $z$ -scores opført i grafisk form for hver variabel.

De deltagende laboratorier har haft mulighed for at bekræfte, at resultaterne i rapporten svarer til de indsendte analyseresultater.

## Bilag 2 Uddrag af Plantedirektoratets ringtest december 2003

Med venlig hilsen

Niels Ellermann / Kristina Knudsen  
Tilsynsførende / Kemiker

### **Outliers**

Grubbs test ligger til grund for outlier beregning

### Fedt

2 outliers er fundet i resultaterne for fedtanalysen.

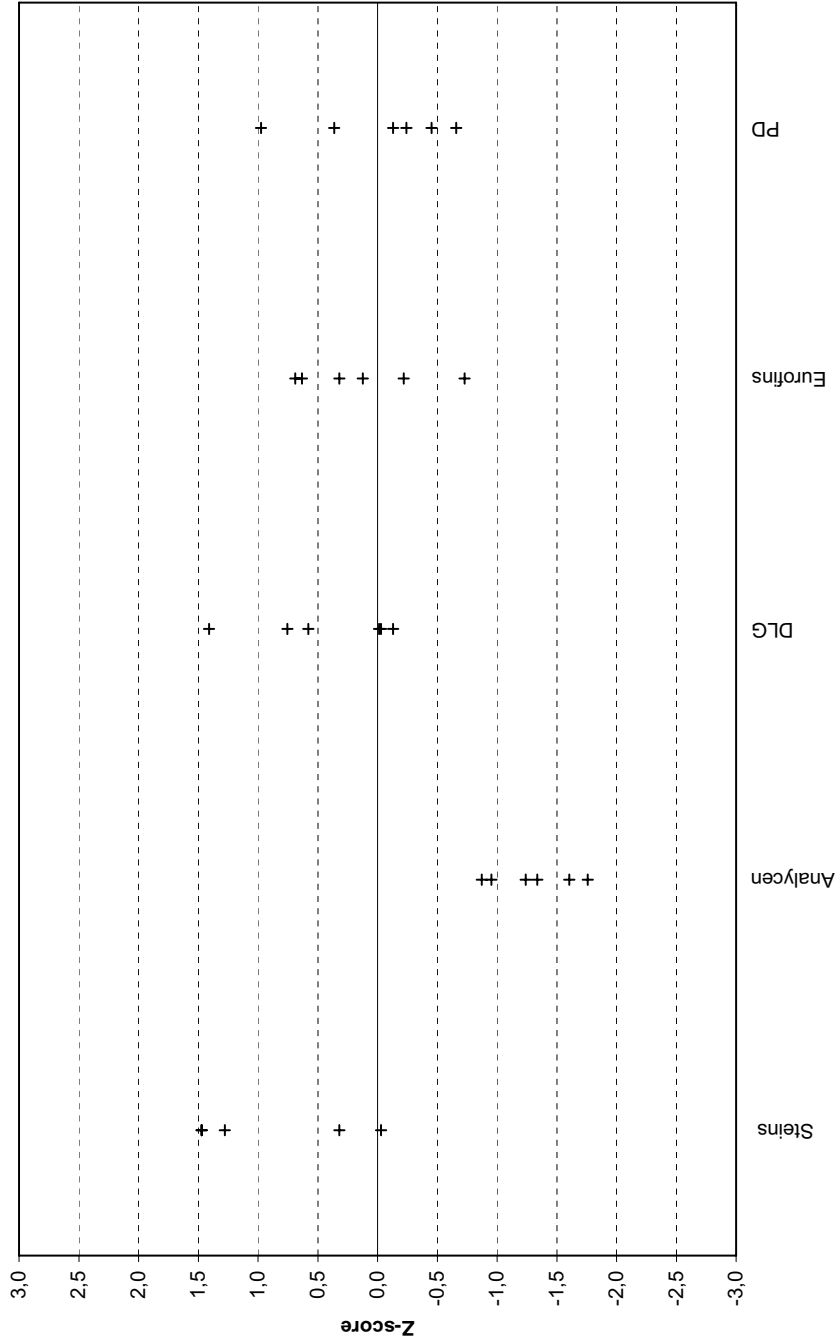
## Bilag 2 Uddrag af Plantedirektoratets ringtest december 2003

### Fosfor (%)

Laboratorium/Prøve nr./Prøve ID.	1/ffod smågris	3/slagtesvin 2	4/dræg.fod.	5/smågrise fod	9/rapskage	10/hvede
Steins	6,7	5,3	5,1	13,6	14,2	
Analycen	6,2	4,9	4,9	10,3	10,8	3,1
DLG	6,8	5,1	5,1	11,7	12,9	4,1
Eurofins	6,7	5,2	5,2	12,0	11,0	3,4
PD	6,7	5,0	5,2	11,7	11,4	3,4
Gennemsnit	6,6	5,1	5,1	11,9	12,1	3,5
Standardafvigelse	0,2	0,2	0,1	1,2	1,5	0,4
Variationskoefficient	3,5	3,0	2,7	10,0	12,1	12,5
<b>Z-scores</b>						
Steins	0,3	1,3	0,0	1,5	1,5	
Analycen	-1,8	-1,2	-1,6	-1,3	-0,9	-1,0
DLG	0,8	0,0	0,0	-0,1	0,6	1,4
Eurofins	0,3	0,6	0,7	0,1	-0,7	-0,2
PD	0,4	-0,7	1,0	-0,1	-0,5	-0,2

Bilag 2 Uddrag af Plantedirektoratets ringtest december 2003

Fosfor



## Bilag 2 Uddrag af Plantedirektoratets ringtest december 2003

### Bilag: Anvendte analysemetoder

#### Mineralanalyser

	Fosfor	Mg	Ca	Mn	Zn	Cu	Fe	Na	K	Se
PD	71/393/EØF	73/46/EØF	71/250/EØF	78/633/EØF	78/633/EØF	78/633/EØF	78/633/EØF	71/250/EØF	71/250/EØF	PD-metode
Steins	-	-	-	-	Mikrobølgeovn/ICP for alle metaller	-	-	-	-	-
Dansk Pels- dyr					Ingen resultater					
AnalyCen	-	-	-	-	ICP for alle metaller	-	-	-	-	ICP-MS NMKL 161
DLG	-	-	-	-	Tørforaskning/ICP For alle metaller					HGA
Eurofinns	-	-	-	-	AOAC 985.01 17.ed for alle metaller	-	-	-	-	Ingen resul- tater
SAB					Ingen resultater					





## **Rapportering af ringanalyse i foder 2004**

Plantedirektoratet fører tilsyn med de autoriserede foderstoflaboratorier i Danmark og afholder årlige ringanalyser.

Plantedirektoratet udsendte 6 foderstofprøver til ringanalyse i september 2004. Følgende laboratorier deltog i ringanalysen:

Steins Laboratorium  
Eurofins, Kolding  
AnalyCen A/S  
Dansk Pelsdyr Foder A/S  
S.A.B.  
DLG  
Plantedirektoratet

I det omfang laboratorierne udbyder nedenstående analyser, har de analyseret de udsendte foderprøver for: Mg, Ca, Na, Zn, Cu, Fe, Mn, Se, Vitamin A, alfa-tocophenol, Total Lysin, Total Methionin, Total Threonin, Total Cystin, Total Tryptophan, fedt, vand, træstof, fosfor, Aflatoxin B1.

Resultaterne for totale aminosyrer i mineralske foderblandinger er trukket tilbage, da analysemetoden har vist sig mindre velegnet for denne type foder.

### **Statistiske analyser**

Statistisk dataanalyse er udført i overensstemmelse med ISO/IEC Guide 43.

Laboratorierne har rapporteret resultaterne af analyserne som en enkelt værdi pr. variabel pr. prøve. Middelværdi ( $\bar{X}$ ), standardafvigelse (SD) og Z-score  $((X_{\text{prøve}} - \bar{X}_{\text{total}}) / \text{SD})$  er beregnet for hver variabel. Analyseresultaterne er testet ved Grubb's test for Detecting Outliers på 5 % niveau, (ISO 5725-2). Outliers er markeret i tabellerne og udeladt af de efterfølgende beregninger. Middelværdi, standardafvigelse og Z-score er genberegnet efter udelukkelse af outliers.

### Bilag 3 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2004

Ved anvendelse af Grubb's Test på 7 laboratorier betragtes enhver z-score  $>2,02$  konsekvent som en outlier. Efterfølgende beregnede Z-scores tæt på denne værdi vil derfor anses for kritiske. Det skal i den forbindelse anføres at Z-scores beregnet på baggrund af mindre end 6 analyseresultater er behæftet med stor usikkerhed, og derfor skal tages med et vist forbehold.

Ligger Z-scores meget ensidigt i forhold til 0 for et laboratorium, kan dette skyldes, at laboratoriet har en systematisk afvigelse i forhold til laboratorier, hvor Z-scores svinger mere tilfældigt fra positive til negative Z-scores.

#### **Analyseresultater**

Analyseresultaterne er afbildet for hver variabel i tabelform med beregnede middelværdier, standardafvigelser og z-scores. Endvidere er z-scores opført i grafisk form for hver variabel.

De deltagende laboratorier har haft mulighed for at bekræfte, at resultaterne i rapporten svarer til de indsendte analyseresultater.

Med venlig hilsen

Niels Ellermann  
Tilsynsførende

/

Kristina Knudsen  
Kemiker

## Bilag 3 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2004

### Indholdsfortegnelse

Plantedirektoratets generelle bemærkninger .....	4
Vand .....	6
Mg .....	7
Ca .....	8
Na .....	9
Råfedt .....	10
Zn .....	11
Cu .....	12
Fe .....	13
Mn .....	14
Se .....	15
Vitamin A .....	16
Alfa tocopherol .....	17
Total lysin .....	18
Total methionin .....	19
Total threonin .....	20
Total cystin .....	21
Total tryptophan .....	22
Træstof .....	23
Fosfor .....	24
Aflatoxin B1 .....	25
Z-score grafer .....	26-44
Bilag over anvendte analysemetoder .....	45-46

## Bilag 3 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2004

### Plantedirektoratets generelle bemærkninger

#### Vand

Et enkelt laboratorium havde Z-score 2,2 , hvilket resulterer i høj variationskoefficient for prøve 2004-13

#### Mg

Intet at bemærke

#### Ca

Intet at bemærke

#### Na

Intet at bemærke

#### Råfedt

Høj variationskoefficient for 2004-9. Der var 2 outliers

#### Zn

Store forskelle mellem laboratorium PD og Steins for 2004-11

#### Cu

Store forskelle mellem resultater for laboratorium Eurofins og AnalyCen samt en stor variationskoefficient for 2004-14

#### Fe

Intet at bemærke

#### Mn

Store forskelle mellem laboratorium PD og Steins for 2004-11

#### Se

Generelt er der store forskelle mellem laboratorierne

#### Vitamin A

Intet at bemærke

#### Alfa tocopherol

Intet at bemærke

### Bilag 3 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2004

Total lysin

Intet at bemærke

Total methionin

Intet at bemærke

Total threonin

Intet at bemærke

Total cystin

Der var 1 outlier

Total tryptophan

Intet at bemærke

Træstof:

Store variationer for 2004-9.

Fosfor

Intet at bemærke

Aflatoxin

Et laboratorium havde opgivet sit resultat som 0. Den korrekte angivelse er < D.L.

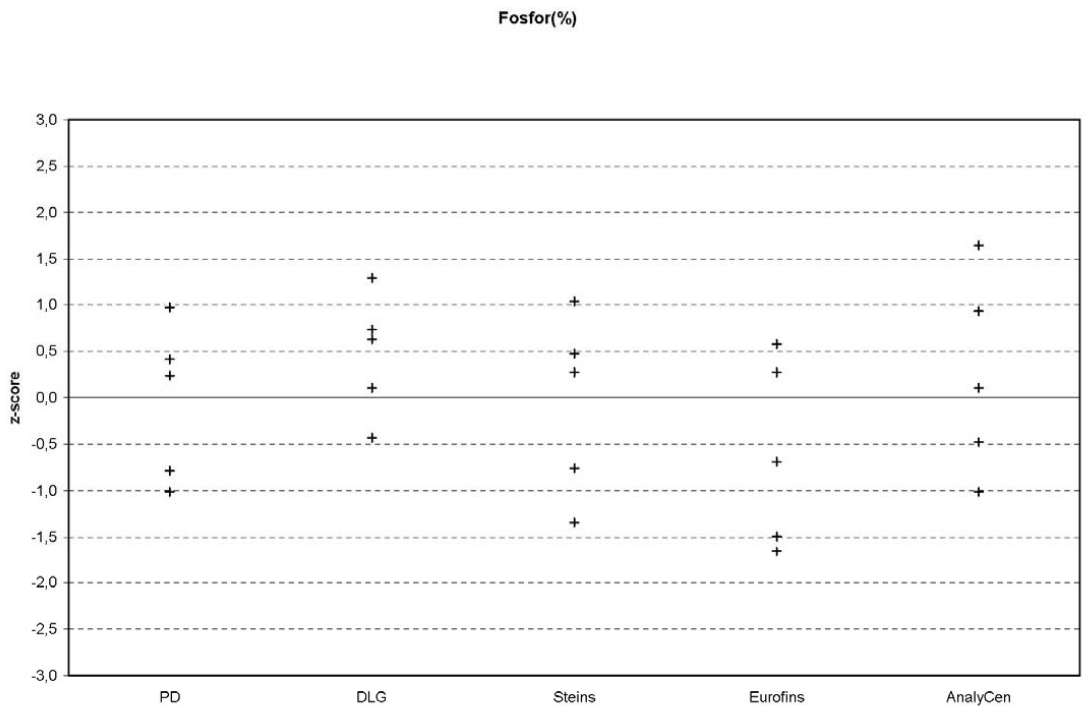
Generelt forløb ringanalysen tilfredsstillende.

### Bilag 3 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2004

#### Fosfor (%)

Laboratorium/Prøve nr.	2004-9 Hundefoder	2004-10 Mineralsk foder til slagtesvin	2004-11 Mineralsk foder til kvæg	2004-13 Fuldfoder til smågrise	2004-14 Fuldfoder til smågrise
PD	0,43	3,02	1,90	0,72	0,65
DLG	0,43	3,36	2,18	0,69	0,64
Steins	0,44	3,24	1,79	0,68	0,62
Eurofins	0,41	3,21	2,17	0,68	0,55
AnalyCen	0,43	3,02	2,24	0,78	0,59
Antal laboratorier	5	5	5	5	5
Gennemsnit	0,4	3,2	2,1	0,7	0,6
Standardafvigelse	0,01	0,15	0,20	0,04	0,04
Variationskoefficient	2,3	4,7	9,6	6,1	6,8
<b>Z-scores</b>					
PD	0,4	-1,0	-0,8	0,2	1,0
DLG	0,1	1,3	0,6	-0,4	0,7
Steins	1,0	0,5	-1,3	-0,8	0,3
Eurofins	-1,7	0,3	0,6	-0,7	-1,5
AnalyCen	0,1	-1,0	0,9	1,6	-0,5

### Bilag 3 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2004





## Bilag 3 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2004

### Bilag: Anvendte analysemetoder

	Vand (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	Råfedt (%)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)
PD	71/393/EOF	73/46/EOF	78/633/EOF	71/250/EOF	98/64/EF	78/633/EOF	78/633/EOF
DLG	71/393/EOF	ICP	ICP	ICP	98/64/EF	ICP	ICP
Steins							
Eurofins	71/393/EF	AOAC 985.01 (17.ed)	AOAC 985.01 (17.ed)	AOAC 985.01 (17.ed)	98/64/EF	AOAC 985.01 (17.ed)	AOAC 985.01 (17.ed)
AnalyCen							
Dansk pelsdyr	71/393/EF				98/64/EOF		
SAB							

	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Se (mg/kg)	Vitamin A (IU/g)	Alfa tocopherol (mg/kg)	Total lysin (g/kg)	Total methionin (g/kg)
PD	78/633/EOF	78/633/EOF	PD-AAS-Hydrid	2000/45/EF	2000/45/EF	98/64/EF	98/64/EF
DLG	ICP	ICP	HGA				
Steins						EF 98/64/EOF	EF 98/64/EOF
Eurofins	AOAC 985.01 (17.ed)	AOAC 985.01 (17.ed)	-	EN 12823-1	EF 2000/45/EF	EF 98/64/EOF	EF 98/64/EOF
AnalyCen							
Dansk pelsdyr					2000/45/EF +	EU 98/64/EOF	EU 98/64/EOF
SAB							

### Bilag 3 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2004

	Total threonin (g/kg)	Total cystin (g/kg)	Total tryptophan (g/kg)	Træstof (%)	Fosfor (%)	Aflatoxin B1 (mg/kg)
PD	98/64/EF	98/64/EF	2000/45/EF	92/89/EOF	71/393/EOF	92/95/EOF
DLG	98/64/EF	98/64/EF	-	92/89/EF	71/393/EOF	76/372/EOF
Steins	EF 98/64/EOF	EF 98/64/EOF				
Eurofins	EF 98/64/EOF	EF 98/64/EOF	2000/45/EF	92/89/EOF	AOAC 985.01 (17.ed)	-
AnalyCen						
Dansk pelsdyr	EU 98/64/EOF	EU 98/64/EOF	EU 98/64/EOF			
SAB						



### Rapportering af ringanalyse i foder 2005

Plantedirektoratet fører tilsyn med de autoriserede foderstoflaboratorier i Danmark og afholder årlige ringanalyser.

Plantedirektoratet udsendte 15 foderstofprøver til ringanalyse i maj 2005. Følgende autoriserede laboratorier deltog i ringanalysen:

Steins Laboratorium (nr. 3)

Eurofins, Kolding (nr. 4)

AnalyCen A/S (nr. 5)

Dansk Pelsdyr Foder A/S (nr. 6)

S.A.B. (nr. 7)

DLG (nr. 2)

Plantedirektoratet (nr.1)

Desuden deltog Danmarks Jordbrugsforskning (nr. 8), PP Hedegaard (nr. 9) og Nordjysk Andel (nr. 10).

I det omfang laboratorierne udbyder nedenstående analyser, har de analyseret de udsendte foderprøver for: Ny metode for EFOSkvæg, total lysin, total methionin, total threonin, total cystin, fedt, vand, aske, træstof, fosfor, råprotein, EFOSkvæg og Fe kvæg.

#### Statistiske analyser

Statistisk dataanalyse er udført i overensstemmelse med ISO/IEC Guide 43.

Laboratorierne har rapporteret resultaterne af analyserne som en enkelt værdi pr. variabel pr. prøve – bortset fra ny EFOSkvæg metode. Middelværdi ( $\bar{X}$ ), standardafvigelse ( $SD$ ) og  $Z$ -score ( $(X_{\text{prøve}} - X_{\text{total}})/SD$ ) er beregnet for hver variabel. Analyseresultaterne er testet ved Grubb's test for Detecting Outliers på 5 % niveau, (ISO 5725-2). Outliers er markeret i tabellerne og udeladt af de efterfølgende beregninger. Middelværdi, standardafvigelse og  $Z$ -score er genberegnet efter udelukkelse af outliers.

Ved anvendelse af Grubb's Test på 10 laboratorier betragtes enhver  $z$ -score  $>2,29$  konsekvent som en outlier. Efterfølgende beregnede  $Z$ -scores tæt på denne værdi vil derfor anses for kritiske. Det skal i den forbindelse anføres at  $Z$ -scores beregnet på baggrund af mindre end 8 analyseresultater er behæftet med stor usikkerhed, og derfor skal tages med et vist forbehold.

## Bilag 4 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2005

Ligger Z-scores meget ensidigt i forhold til 0 for et laboratorium, kan dette skyldes, at laboratoriet har en systematisk afvigelse i forhold til laboratorier, hvor Z-scores svinger mere tilfældigt fra positive til negative Z-scores.

### **Analyseresultater**

Analyseresultaterne er afbildet for hver variabel i tabelform med beregnede middelværdier, standardafvigelser og z-scores. Endvidere er z-scores opført i grafisk form for hver variabel.

De deltagende laboratorier har haft mulighed for at bekræfte, at resultaterne i rapporten svarer til de indsendte analyseresultater.

Tre laboratorier har korrigeret resultaterne grundet prøveombytning, indtastningsfejl, forkerte aflæsninger og forkert korrektion med hensyn til vandindhold. Tilsynet med de Autoriserede Laboratorier behandler disse hændelser med de enkelte laboratorier.

Med venlig hilsen

Niels Ellermann / Annette Plöger  
Tilsynsførende      Kemiker

## Indholdsfortegnelse

Plantedirektoratets generelle bemærkninger .....	4
Ny EFOS kvæg .....	5-6
Ny EFOS kvæg (c=0) .....	7-8
Vand .....	9
Fedt .....	10
Aske .....	11
Protein .....	12
Fosfor .....	13
Træstof .....	14
Lysin .....	15
Methionin .....	16
Threonin .....	17
Cystin .....	18
Fe-kvæg .....	19
EFOS kvæg .....	20
Z-score grafer .....	21-34
Bilag over anvendte analysemetoder .....	35

## Bilag 4 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2005

### Plantedirektoratets generelle bemærkninger

#### Ny metode for EFOS kvæg

Metoden gav resultater på niveau med den nuværende metode. Variationskoefficienten var ofte lavere for den nye metode.

#### Total lysin, total methionin og total threonin

Resultaterne fordeler sig som forventet.

#### Total cystin

Et laboratorium havde afvigende resultater, der alle 6 lå meget højere end gennemsnittet. Disse resultater blev fjernet som outliers.

#### Vand

Der var to outliers.

#### Fedt

1 outlier er fjernet. For guarmel, 2005-6 og C-blanding, 2005-15 er variationskoefficienten ret høj.

#### Aske

Outlier 2005-10 er fjernet.

#### Fosfor

2 outliers er fjernet.

For kalvefoder 2005-12 er variationskoefficienten 7,5%.

#### Råprotein

3 outliers er fjernet.

Variationskoefficienterne var generelt meget høje.

Laboratorium nr. 7 havde anvendt en afvigende analysemetode, og udgik derfor af statistikken.

#### Træstof

Der var 2 outliers.

For 2005-3, majsbærme er variationskoefficienten 10,7 %.

#### EFOSkvæg

2005-15 er fjernet som outlier.

Fekvæg Ingen bemærkninger

## Bilag 4 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2005

### Fosfor (%)

Laboratorium/Prøve nr.	2005-3 Majsbærme	2005-6 Guarmel	2005-7 Rapskage	2005-10 C-blanding	2005-11 C-blanding	2005-12 Kalvefoder	2005-13 A-blanding	2005-14 Kombi- blanding	2005-15 C-blanding
1	0,75	0,53	1,03	0,78	0,76	0,44	0,74	0,67	0,91
2	0,77	0,59	1,07	0,80	0,80	0,52	0,80	0,72	0,87
3	0,80	0,56	1,20	0,83	0,86	0,50	0,81	0,74	0,97
5	0,74	0,51	1,02	0,80	0,78	0,47	0,74	0,66	0,92
6	0,745	0,513	1,04	0,779	0,763	0,425	0,724	0,665	0,866
8	0,74	0,52	1,02	0,77	0,76	0,44	0,73	0,66	0,90
9	0,75	0,52	1,03	0,76	0,76	0,43	0,73	0,67	0,90
10	0,77	0,55	1,06	0,80	0,78	0,44	0,74	0,68	0,91
Antal laboratorier	8	8	7	8	7	8	8	8	8
Gennemsnit	0,76	0,54	1,04	0,79	0,77	0,46	0,75	0,68	0,91
Standardafvigelse	0,020	0,028	0,019	0,022	0,016	0,035	0,033	0,031	0,032
Variationskoefficient	2,6	5,2	1,8	2,8	2,0	7,5	4,4	4,5	3,6
<b>Z-scores</b>									
1	-0,30	-0,39	-0,48	-0,54	-0,81	-0,43	-0,41	-0,55	0,01
2	0,55	1,92	1,63	0,46	1,82	1,76	1,44	1,23	-1,11
3	2,04	0,85		1,82		1,19	1,74	1,88	2,00
5	-0,95	-0,93	-1,00	0,46	0,54	0,32	-0,35	-0,71	0,44
6	-0,70	-0,82	0,05	-0,49	-0,55	-0,98	-0,83	-0,55	-1,24
8	-0,74	-0,57	-0,82	-0,82	-0,78	-0,46	-0,57	-0,84	-0,05
9	-0,45	-0,57	-0,48	-1,35	-0,75	-0,84	-0,65	-0,39	-0,18
10	0,55	0,50	1,10	0,46	0,54	-0,55	-0,35	-0,06	0,13

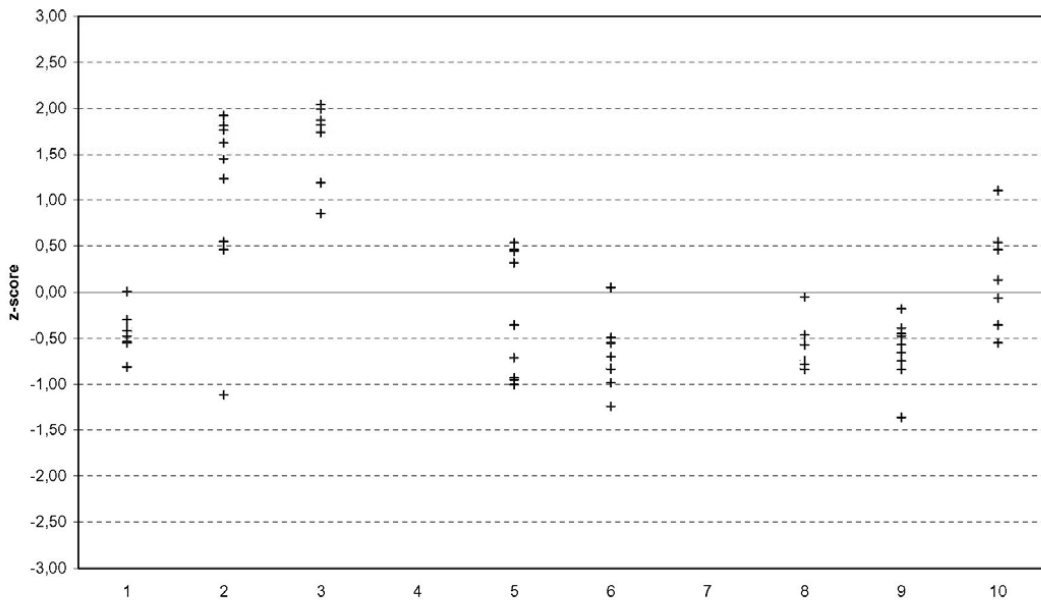
Outliers markeret



# Bilag 4 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2005

## Fosfor

(Outlier fjernet: 1x2005-7 og 1x2005-11)



## Bilag 4 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2005

### Anvendte metoder

Laboratorium	EFOSkvæg Ny metode	Aminosyrer	Vand	Fedt	Aske	Træstof
1	Ny metode	98/64/EF	71/393/EØF	98/64/EF	71/250/EØF	92/89/EF
2	Ny metode	98/64/EF	71/393/EØF	98/64/EF	71/250/EØF	92/89/EF
3	DJF	98/64/EØF	71/393/EØF	98/64/EF	71/250/EØF	92/89/EF
4		98/64/EØF	71/393/EØF	98/64/EF	71/250/EØF	92/89/EF
5		98/64/EØF	71/393/EØF	98/64/EF	71/250/EØF	Fiber CAP mod 92/89/EØF
6	X	98/64/EØF	71/393/EØF	98/64/EF	71/250/EØF	X
7	X	X	71/393/EØF	98/64/EF	72/89/EØF	71/89/EØF
8	DJF	98/64/EF	71/393/EØF	98/64/EF	71/250/EØF	92/89/EF
9		X	71/393/EØF	Modif.dok	71/250/EØF	92/89/EF
10		X	71/393/EØF	98/64/EF	71/250/EØF	92/89/EF

Laboratorium	Fosfor	Råprotein	EFOS kvæg FO 10/99	Fekvæg FO 10/99
1	71/393/EØF	93/28/EØF	FO 10/99	FO 10/99
2	71/393/EØF	93/28/EØF	FO 10/99	FO 10/99
3	ICP/AOAC 984.27	93/28/EØF	FO 10/99	
4	AOAC 985,01 ICP	93/28/EØF	PD met.9,2 ver.2	
5	ICP	DUMAS	FO 10/99	
6	ICP	93/28/EØF	X	X
7	X	Buchi	X	X
8	71/393/EØF	Hansen (1992)	FO 10/99	FO 10/99
9	71/393/EØF	93/28/EØF	FO 10/99	FO 10/99
10	Kimociac	Dumas	X	X



## Bilag 5 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2006

### Rapportering af ringanalyse for frie aminosyrer og mineraler i mineralske blandinger, fuldfoder samt fodermidler 2006

Plantedirektoratet har afholdt ringanalyse for bestemmelse af indhold af frie aminosyrer i mineralske blandinger samt mineraler i disse blandinger, fuldfoder og fodermidler.

Det primære formål er at få overblik over analyseusikkerheden for frie aminosyrer i mineralske blandinger.

Plantedirektoratet udsendte i september 2006 tretten prøver til analyse, der var syv mineralske blandinger (benævnt: mineral 1-7), fire fodermidler og to foderblandinger til svin.

”Mineral 1” (formalet) og ”mineral 4” (uformalet) var identiske. Ligeledes var ”mineral 2” (uformalet) og ”mineral 3” (formalet) identiske, se bilag.

Følgende laboratorier deltog i ringanalysen:

Eurofins, Vejen (Lab. nr. 3 )

Lantmännen AnalyCen (Lab. nr. 4)

Dansk Pelsdyr Foder a. m. b. a. (Lab. nr. 5)

DLG Centrallaboratoriet, Odense (Lab. nr. 2 )

Danmarks Jordbrugsforskning, Foulum (Lab. nr. 6 )

Plantedirektoratet (Lab. nr. 1)

Laboratorierne har bestemt indholdet af frie aminosyrer, fosfor, selen og andre mineraler i prøverne. Analyseresultaterne er rapporteret til Plantedirektoratet som dobbeltbestemmelser.

#### Statistiske analyser

Statistisk dataanalyse er udført i overensstemmelse med DS/ISO 5725-1 og 5725-2.

Analyseresultaterne er testet ved Grubb's test for Detecting Outliers på 5 % niveau.

Outliers er markeret med kursiv i tabellerne. Outliers er ikke udelukket fra beregningerne, da outlier-værdierne ikke lå særligt langt fra ”Grubbs critical value”, og desuden ville en udelukkelse reducere det i forvejen lille antal deltagende laboratorier – de omtalte analyser udføres ikke af alle de seks laboratorier.

Ved anvendelse af Grubb's Test på seks laboratorier betragtes  $z$ -score  $>1,89$  som en outlier. Efterfølgende beregnede  $Z$ -scores tæt på denne værdi vil derfor anses for kritiske. Det skal i den forbindelse anføres at  $Z$ -scores beregnet på baggrund af mindre end 6 analyseresultater er behæftet med stor usikkerhed, og derfor skal tages med et vist forbehold.

Ved anvendelse af Grubb's Test på fem laboratorier betragtes  $z$ -score  $>1,71$  som en outlier.

Ved anvendelse af Grubb's Test på fire laboratorier betragtes  $z$ -score  $>1,48$  som en outlier.

Ligger  $Z$ -scores meget ensidigt i forhold til 0 for et laboratorium, kan dette skyldes, at laboratoriet har en systematisk afvigelse i forhold til laboratorier, hvor  $Z$ -scores svinger mere tilfældigt fra positive til negative  $Z$ -scores.

For analyseresultaterne af de frie aminosyrer er endvidere beregnet repeterbarhed ( $r$ ), reproducerbarhed ( $R$ ), standard afvigelse på repeterbarhed ( $S_r$ ), standard afvigelse på reproducerbarhed ( $S_R$ ), relativ standard afvigelse på repeterbarhed ( $RSD_r$ ) samt relativ standard afvigelse på reproducerbarhed ( $RSD_R$ ). De statistiske resultater skal tages med et vist forbehold, da der kun foreligger resultater for de frie aminosyrer fra fem laboratorier.

## **Bilag 5 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2006**

### **Analyseresultater**

Analyseresultaterne er afbildet i tabelform med beregnede middelværdier, standardafvigelser og z-scores samt reproducerbarhed og repeterbarhed for de frie aminosyrer. Endvidere er z-scores opført i grafisk form.

De deltagende laboratorier har haft mulighed for at bekræfte, at resultaterne i rapporten svarer til de indsendte analyseresultater.

Med venlig hilsen

Annette Plöger

## Bilag 5 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2006

### Plantedirektoratets generelle bemærkninger

Fri lysin De parvis identiske prøver, mineral 1 og mineral 4 samt mineral 2 og mineral 3 viser ikke ens resultater.

Fri methionin Der er tre outliers.

Fri threonin Intet at bemærke.

Fosfor For seks af de syv mineralske blandinger er der store forskelle mellem lab. 2 og 3.

Selen Intet at bemærke

Zn For 3 ud af fire prøver er der store forskelle mellem lab. 2 og 3.

Cu For tre ud af de fire prøver er der store forskelle mellem lab. 2 og 3. Laboratorium nr. 3 har en Z-score på -1,91.

Fe Der er stor forskel mellem resultaterne for to prøver for lab. 2 og 4. Laboratorium nr. 2 har en Z-score på 1,94.

Mn Laboratorium nr. 5 har en Z-score på -1,94.

Ca Intet at bemærke

Mg Laboratorium nr. 6 har en Z-score på -1,92.

Na Der er store forskelle mellem laboratorium 2 og 4.

K Der er intet at bemærke.

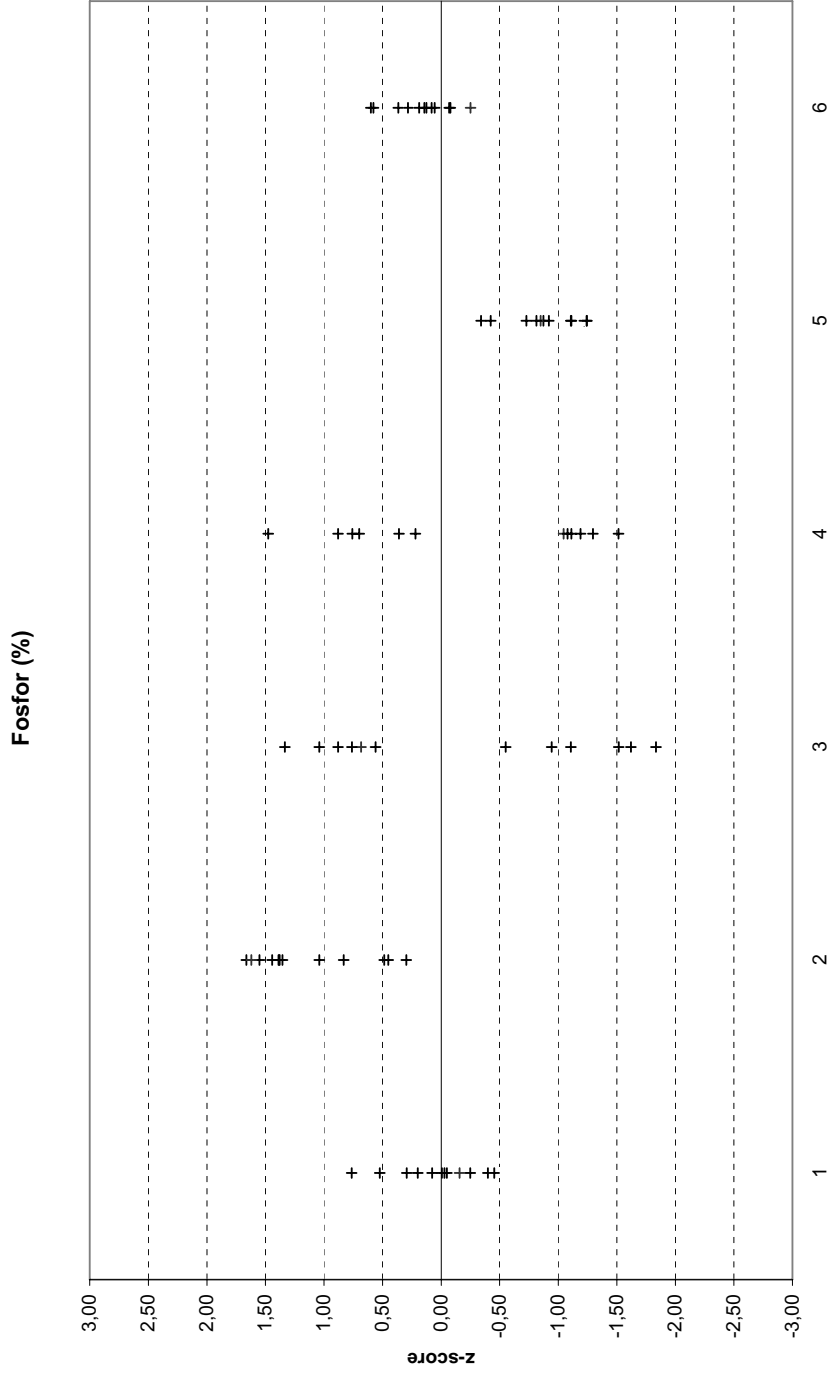
## Bilag 5 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2006

### Fosfor (%)

Laboratorium/ Prøve nr.	Mineral 1	Mineral 2	Mineral 3	Mineral 4	Mineral 5	Mineral 6	Mineral 7	Hvede	Rapskage	Smågriseføder	Slagtesvineføder	Græsensilage	Majsensilage
1	3,83	4,15	4,54	3,78	2,15	4,13	2,60	0,30	1,05	0,72	0,50	0,34	0,18
2	3,78	4,72	4,46	4,23	2,68	4,21	3,12	0,32	1,23	0,75	0,54	0,39	0,19
3	3,50	3,82	3,96	3,49	2,12	3,24	2,62	0,32	1,14	0,77	0,52	0,37	0,19
4	4,02	4,29	4,52	4,08	2,32	4,37	2,91	0,26	0,96	0,67	0,47	0,32	0,17
5	3,50	3,72	4,14	3,79	1,95	3,83	2,38	0,28	0,98	0,68	0,46	0,33	0,17
6	3,71	4,26	4,49	3,92	2,35	4,25	2,81	0,30	1,04	0,72	0,50	0,34	0,18
Antal laboratorier	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Gennemsnit	3,72	4,16	4,35	3,88	2,26	4,00	2,74	0,29	1,07	0,72	0,50	0,35	0,18
Standardafvigelse	0,20	0,36	0,24	0,26	0,25	0,42	0,26	0,025	0,101	0,040	0,031	0,027	0,008
Variationskoefficient	5,4	8,7	5,5	6,7	11,2	10,4	9,5	8,7	9,5	5,6	6,1	7,7	4,5
<b>Z-scores</b>													
1	0,52	-0,03	0,76	-0,40	-0,45	0,29	-0,55	0,08	-0,16	-0,01	0,20	-0,25	-0,05
2	0,30	1,55	0,45	1,35	1,66	0,49	1,46	1,04	1,62	0,83	1,38	1,44	1,39
3	-1,11	-0,94	-1,62	-1,52	-0,55	-1,83	-0,45	1,04	0,68	1,33	0,56	0,88	0,76
4	1,48	0,36	0,70	0,76	0,22	0,88	0,65	-1,51	-1,05	-1,30	-1,08	-1,19	-1,11
5	-1,11	-1,22	-0,87	-0,34	-1,24	-0,42	-1,37	-0,73	-0,85	-0,92	-1,24	-0,81	-1,11
6	-0,08	-0,28	0,58	0,14	0,36	0,60	0,27	0,08	-0,25	0,06	0,19	-0,07	0,12

## Bilag 5 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2006

### Z-scores





## Bilag 5 Uddrag af Plantedirektoratets offentliggørelse af ringtest fra 2006

### Anvendte metoder

Laboratorium	Aminosyrer	Fosfor	Selen	Mineraler
1	98/64/EF	71/393/EØF	PD med. FO 5/99	78/633/EØF
2	98/64/EF	71/393/EØF	HGA	ICP
3	EEC	Mineral metode:AOAC 985.01, LST AM 2351		
4	98/64/EF	ICP	-----	ICP
5	98/64/EF	Alle mineraler: Salpetersyre/HCl/ICP		
6	98/64/EF	71/393/EØF	-----	-----

### Bilag 1 Prøvemateriale

#### Materiale

Mineral 1  
 Mineral 2  
 Mineral 3  
 Mineral 4  
 Mineral 5  
 Mineral 6  
 Mineral 7  
 Hvede  
 Rapskage  
 Smågriseboder  
 Slagtesvinefoder  
 Græsensilage  
 Majsensilage

#### Handelsnavn

Flex-norm-mix 2401 (smågrise)  
 AFI-mix 3128 (slagtesvin)  
 AFI-mix 3128 (slagtesvin)  
 Flex-norm-mix 2401 (smågrise)  
 Landmix-45100  
 Vilo nr. 1  
 Vilo-afp 914

#### Formaling

Ja  
 Nej  
 Ja  
 Nej  
 Nej  
 Ja  
 Nej  
 Ja  
 Ja  
 Ja  
 Ja  
 Ja  
 Ja  
 Ja

(Foulum)  
 (Foulum)

Vandmiljøplan III har sat fokus på at reducere udledningen af fosfor fra landbruget ved bl.a. at lægge en afgift på brugen af foderfosfater. Målet er at reducere indholdet af fosfor i foderet til husdyrene og dermed øge deres udnyttelse af foderstoffernes indhold af fosfor. Dette stiller krav til sikker bestemmelse af fosforindholdet i husdyrenes foder. En gennemgang af Plantedirektoratets præstationsprøvninger for perioden 2003-2006 har vist, at der er anvendt ikke mindre end seks forskellige målemetoder til bestemmelse af fosforindholdet. For de fires vedkommende er der tale om metoder, der afviger fra den af Europakommissionen fastsatte officielle EU standard. Det må konkluderes, at der ikke er nogen entydig forskel mellem de anvendte metoder, men der er stor forskel i de forskellige laboratoriers resultater. De mindste variationer og dermed de mest præcise bestemmelser ses dog blandt de laboratorier, der anvender den officielle målemetode.

## MARKBRUG



## HAVEBRUG



## HUSDYRBRUG



Publikationen Grøn Viden udgives af Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet (DJF) ved Aarhus Universitet og udkommer i en have- mark- og en husdyrbrugserie.

Læs mere om publikationerne på vores hjemmeside [www.agrsci.au.dk](http://www.agrsci.au.dk)