

Angabe und Interpretation von Messergebnissen

Positionspapier der Arbeitsgruppe Pestizide

Stand: April 2020

Das Positionspapier vom Oktober 2019 wurde nach Veröffentlichung des SANTE-Leitfadens 12682/2019 vom 01.01.2020 redaktionell überarbeitet. Inhaltlich unterscheidet sich das vorliegende Positionspapier bezüglich der Angabe der erweiterten Messunsicherheit. Diese wird nach SANTE „kaufmännisch“ gerundet (Anhang D, Buchstabe e), während die Arbeitsgruppe Pestizide weiterhin die Auffassung vertritt, die erweiterte Messunsicherheit immer aufzurunden, um eine Unterschätzung dieses Wertes bei der lebensmittelrechtlichen oder toxikologischen Bewertung zu vermeiden. Wir weisen aber darauf hin, dass bei Anwendung der im SANTE-Leitfaden (E13) empfohlenen erweiterten Messunsicherheit von 50% keine unterschiedlichen Rundungsergebnisse vorkommen.

Einleitung

Beim vorliegenden Positionspapier handelt es sich um eine Empfehlung zur Angabe von Messergebnissen bei der Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, um eine Basis für möglichst einheitliche Ergebnisangaben und Bewertungen zu erhalten. Um die Anforderung des derzeit gültigen SANTE-Dokumentes 12682/2019 [1] zur Rundung von Ergebnissen auf zwei signifikante Stellen zu erfüllen, muss die verwendete Analytik sicherstellen, dass die quantitative Bestimmung der Pflanzenschutzmittelrückstände in Lebens- und Futtermitteln mit einer ausreichenden Präzision erfolgt (SANTE-Kriterien zur Wiederholbarkeit $\leq 20\%$).

Allgemeines zur Angabe von Messergebnissen

Laut SANTE/12682/2019 müssen im Prüfbericht die Ergebnisse der detektierten Wirkstoffe/Metaboliten in mg/kg angegeben werden. Wenn die Rückstandsdefinition mehr als einen Analyten beinhaltet, muss die Summe der Analyten entsprechend der Rückstandsdefinition berechnet werden. Mit diesem Ergebnis wird die Einhaltung der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 [2] und ggf. zusätzlicher noch gültiger nationaler Verordnungen bezüglich der Rückstandshöchstgehalte (RHG) kontrolliert und bewertet.

Für quantitative Methoden sind die Ergebnisse der einzelnen Analyten unterhalb des Reporting Limits als $< RL$ mg/kg anzugeben.

Runden von Messergebnissen

Nach den Anforderungen von SANTE/12682/2019 sollte das Runden auf eine bestimmte Anzahl signifikanter Stellen nach der Endberechnung des Messwertes erfolgen.

Messwerte am oder über dem Reporting Limit bis zu einem Gehalt von 10 mg/kg sollten auf zwei signifikante Stellen gerundet und angegeben werden. Messwerte über 10 mg/kg sollten auf drei signifikante Stellen gerundet und angegeben werden.

Beispiel 1:

- (1) 0,013 mg/kg = Drei Kommastellen, zwei signifikante Stellen
- (2) 1,3 mg/kg = Eine Kommastelle, zwei signifikante Stellen
- (3) 40,1 mg/kg = Eine Kommastelle, drei signifikante Stellen

Um dieser Anforderung gerecht werden zu können, müssen die Gehalte mit einer entsprechenden Genauigkeit erfasst werden können. Dies hat bei der Methodvalidierung (Auswahl der Dotierungsniveaus) zur Folge, dass die SANTE-Kriterien (Wiederholbarkeit $\leq 20\%$ und Wiederfindung zwischen 70 und 120 %) auf allen Dotierungsniveaus eingehalten werden. Zum Runden sollte jeweils das Verfahren „kaufmännisches Runden“ des Anhangs B der DIN EN ISO 80000-1 [3] und [1] angewendet werden. Dabei ist zu beachten, dass mehrfaches Runden nicht zulässig ist.

Beispiel 2:

- (1) Rohdaten: 0,118623 mg/kg
 Ergebnis: gerundeter Messwert auf zwei signifikante Stellen: **0,12 mg/kg**
- (2) Rohdaten: 0,114623 mg/kg
 Ergebnis: gerundeter Messwert auf zwei signifikante Stellen: **0,11 mg/kg**
- (3) Rohdaten: 0,0118623 mg/kg
 Ergebnis: gerundeter Messwert auf zwei signifikante Stellen: **0,012 mg/kg**
- (4) Rohdaten: 0,0114623 mg/kg
 Ergebnis: gerundeter Messwert auf zwei signifikante Stellen: **0,011 mg/kg**
- (5) Rohdaten: 0,00118623 mg/kg
 Ergebnis: gerundeter Messwert auf zwei signifikante Stellen: **0,0012 mg/kg**
- (6) Rohdaten: 0,00114623 mg/kg
 Ergebnis: gerundeter Messwert auf zwei signifikante Stellen: **0,0011 mg/kg**

Summenbildung

Erfordert die Rückstandsdefinition eine Summenbildung, wird das ungerundete Ergebnis eines jeden einzelnen Analyten summiert und die Summe auf zwei oder ggf. drei (siehe oben) signifikante Stellen gerundet. Die einzelnen Wirkstoffe/Metaboliten werden auf zwei oder ggf. drei signifikante Stellen gerundet angegeben.

Beispiel 3 (alle Zahlenangaben in mg/kg):

Wirkstoff/Metabolit	Faktor ⁴	(roh) Messwert ¹	Messwert x Faktor	gerundete Angabe im Bericht
Spirotetramat	1,00	0,242689	0,242689	0,24 ²
Spirotetramat BYI 03380-enol	1,24	0,191158	0,23703592	0,19 ²
Spirotetramat BYI 03380-enol-glucosid	0,806	0,150025	0,12092015	0,15 ²
Spirotetramat BYI 03380-ketohydroxy	1,18	0,022365	0,0263907	0,022 ²

¹ Die Anzahl der Nachkommastellen für den Rohmesswert ist zu definieren

² ohne Faktor

<i>Spirotetramat BYI 03380-monohydroxy</i>	1,23	0,011444	0,01407612	0,011 ²
<i>Spirotetramat und seine 4 Metaboliten BYI08330-enol, BYI08330-ketohydroxy, BYI08330-monohydroxy und BYI08330enolglucosid, ausgedrückt als Spirotetramat (R)</i>			0,64111189	0,64 ¹²

Auf Grund der Rundung auf zwei signifikante Stellen kann es in der Ergebnisdarstellung (wie z.B. im Prüfbericht) zur Abweichung der Summe der Einzelwerte und der angegebenen Summe kommen (siehe Beispiel 4).

Beispiel 4 (alle Zahlenangaben in mg/kg):

Wirkstoff	Messwert vor Runden	gerundete Angabe im Bericht
<i>Spinosyn A</i>	3,354	3,4
<i>Spinosyn D</i>	1,383	1,4
<i>Spinosad, berechnet</i>	4,737	4,7

In diesem Fall wird im Prüfbericht ein Hinweis empfohlen, dass die Abweichung zwischen der Summe und den Einzelwerten auf das Runden zurückzuführen ist. Der zu bewertende Gehalt ergibt sich aus der Summenbildung der nicht gerundeten Einzelwerte (im Beispiel 4: 4,7 mg/kg).

Angabe der erweiterten Messunsicherheit

Nach SANTE/12982/2019 ist eine erweiterte Messunsicherheit (U') von 50 % anzuwenden. Wenn notwendig (zur Interpretation von Ergebnissen für Überwachungs-/Durchsetzungszwecke) sollte der Messwert gemeinsam mit der erweiterten Messunsicherheit angegeben werden:

$$\text{(Mess-)Ergebnis} = x \pm U' \quad x: \text{Messwert}$$

Die erweiterte Messunsicherheit U' muss die gleiche Anzahl an Nachkommastellen wie das Messergebnis aufweisen. Dabei ist der Wert für die erweiterte Messunsicherheit stets aufzurunden [4]. Bei der Summenbildung wird die erweiterte Messunsicherheit von 50 % auf die gerundete Summe angewendet.

Für die Angabe der erweiterten Messunsicherheit wird auf das Positionspapier der Arbeitsgruppen Lebensmittelwirtschaft, Lebensmittelüberwachung, Qualitätsmanagement und Hygiene, Lebensmittellaboratorien, Elemente und Elementspezies sowie Pestizide der Lebensmittelchemischen Gesellschaft (LChG) zur Angabe und Anwendung der erweiterten Messunsicherheit [5] verwiesen.

Interpretation der Messergebnisse

Ein Rückstandshöchstgehalt (RHG) ist als sicher überschritten (non-compliant) anzusehen, wenn das Ergebnis an einer repräsentativen Probe nach Abzug der erweiterten Messunsicherheit über dem Rückstandshöchstgehalt liegt ($x - U' > \text{RHG}$).

Beispiel 5:

RHG: 1 mg/kg, Messwert: 2,3 mg/kg

Ergebnis = 2,3 mg/kg \pm 1,2 mg/kg (50 % vom Messwert) = 1,1 mg/kg, also > RHG

Folglich ist bei einem Rückstandshöchstgehalt (RHG) unter 0,01 mg/kg dieser als sicher überschritten (non-compliant) anzusehen, wenn nach Abzug der erweiterten Messunsicherheit U der RHG in der zweiten signifikanten Stelle überschritten ist.

Beispiel 6:

$RHG = 0,001 \text{ mg/kg}$

(a) *Ergebnis (gerundet auf zwei signifikante Stellen): $0,0023 \text{ mg/kg}$, dann $x - U = 0,0023 \text{ mg/kg} - 0,0012 \text{ mg/kg}$ (= 50 % von $0,0023 \text{ mg/kg}$) = $0,0011 \text{ mg/kg}$, also $> RHG$*

(b) *Ergebnis (gerundet auf eine signifikante Stelle): $0,001 \text{ mg/kg}$, dann $x - U = 0,001 \text{ mg/kg} - 0,0005 \text{ mg/kg}$ (= 50 % von $0,001 \text{ mg/kg}$) = $0,0005 \text{ mg/kg}$, was nach Aufrunden auf die gleiche Nachkommastellenanzahl zu einer Ergebnisangabe von $0,001 \text{ mg/kg} \pm 0,001 \text{ mg/kg}$ führen würde.*

Das Beispiel 6 (b) belegt, dass eine signifikante Stelle in der Regel nicht ausreichend ist. Die Angabe von zwei signifikanten Stellen sollte erfolgen, da bei der Angabe von nur einer signifikanten Stelle der Rundungsfehler ansteigt (bei $0,001 \text{ mg/kg}$ beträgt er beispielsweise 90 % von $0,0005 \text{ mg/kg}$ bis $0,0014 \text{ mg/kg}$). Eine Messwertangabe mit einer signifikanten Stelle ist möglich, jedoch ist mit einer höheren erweiterten Messunsicherheit ($> 50 \%$) zu rechnen.

Zusammenfassung der Regeln

1. Das Runden auf zwei (bzw. drei) signifikante Stellen erfolgt nach der Endberechnung des Ergebnisses.
2. Aus dem auf zwei (bzw. drei) signifikante Stellen gerundeten Ergebnis erfolgt die Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit (50 %).
3. Die erweiterte Messunsicherheit enthält die gleiche Anzahl von Nachkommastellen wie das Ergebnis.
4. Die erweiterte Messunsicherheit ist immer aufzurunden.
5. Es handelt sich um eine sichere Überschreitung eines Rückstandshöchstgehaltes, wenn nach Abzug der erweiterten Messunsicherheit U der Rückstandshöchstgehalt (RHG) in der zweiten, bei Gehalten $> 10 \text{ mg/kg}$ in der dritten, signifikanten Stelle überschritten ist.

Literatur

- [1] SANTE/12982/2019: Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed
- [2] Verordnung (EG) Nr. 396/2005 des Europäischen Parlament und des Rates vom 23. Februar 2005 über Höchstgehalte an Pestizidrückständen in Lebens- und Futtermitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs und zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG, zuletzt geändert 18. Januar 2019
- [3] DIN EN ISO 80000-1 : 2013-08, Größen und Einheiten – Teil 1 Allgemeines
- [4] DIN 1333 : 1992-02 Zahlenangaben
- [5] Lebensmittelchemie 72, 109-111(2018) Positionspapier der Arbeitsgruppen Lebensmittelwirtschaft, Lebensmittelüberwachung, Qualitätsmanagement und Hygiene, Lebensmittellaboratorien, Element und Elementspezies sowie Pestizide der Lebensmittelchemischen Gesellschaft (LChG) zur Angabe und Anwendung der erweiterten Messunsicherheit – Fassung vom 25.04.2018
https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk_und_Strukturen/Fachgruppen/Lebensmittelchemiker/Positionspapiere_und_Drucksa chen/posi_messunsicherheit_2018.pdf