



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 – Fassung vom 25.04.2018

Einleitung

Die Kenntnis der mit Messergebnissen verbundenen Unsicherheit ist für die Interpretation der Ergebnisse unerlässlich. Ohne quantitative Bewertungen der Unsicherheit ist es unmöglich zu entscheiden, ob beobachtete Unterschiede zwischen Ergebnissen mehr als die normale statistische Streuung um den wahren Wert wiedergeben, ob Spezifikationen oder Rechtsvorschriften, die auf Zielwerte¹ Bezug nehmen, verletzt worden sind. Ohne Informationen über die Unsicherheit analytischer Ergebnisse besteht ein Risiko zur Fehlinterpretation. Entscheidungen, die auf Grund von Fehlinterpretation analytischer Resultate getroffen werden, können bei allen Beteiligten in der Lebensmittelwirtschaft zu unnötigen Ausgaben führen bis hin zu strafrechtlichen Konsequenzen.

Von Laboratorien, die unter dem ISO/IEC 17025 Akkreditierungssystem und/oder unter ähnlichen Systemen arbeiten, wird demzufolge gefordert, die erweiterte Messunsicherheit von Untersuchungsergebnissen zahlenmäßig zu bestimmen und sie auszuweisen, wo dies von Bedeutung ist.

Die Probenahme, die bedeutenden Einfluss auf das Endergebnis haben kann, ist nicht Bestandteil dieses Positionspapiers. Ausgenommen ist auch der Bereich Mikrobiologie.

Ermittlung und Angabe der erweiterten Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit kennzeichnet einen Wertebereich, der den wahren Wert der Messgröße unter Berücksichtigung von zufälligen und systematischen Fehlern mit hoher statistischer Wahrscheinlichkeit enthält. Die Mindestanforderungen an die Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit sind in einer Vielzahl von Veröffentlichungen beschrieben [1][2][3][4][5].

Die erweiterte Messunsicherheit ist abhängig von dem Verfahren (Untersuchungsmethode), der Matrix und dem Konzentrationsbereich. Die erweiterte Messunsicherheit wird ermittelt, indem die (kombinierte) Messunsicherheit u_c mit einem Erweiterungsfaktor k multipliziert wird. Der GUM [6] empfiehlt $k=2$, was einem Signifikanzniveau von etwa 95% entspricht. Das bedeutet, dass der „wahre“ Wert der ermittelten Größe mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 95 % in diesem Vertrauensbereich liegt.

Die Angabe der einfachen (kombinierten) Messunsicherheit u_c oder einer einfachen Standardabweichung (s_r bzw. s_R) ist unzureichend.

Die Angabe der erweiterten Messunsicherheit im Prüfbericht erfolgt in absoluten Zahlen in der gleichen Einheit und mit der gleichen Anzahl an Kommastellen wie der eigentliche Messwert [7]. Die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit erfolgt aus dem gerundeten Messwert, wobei die letzte Stelle stets aufgerundet wird [8].

Das Vertrauensintervall (95%) und/oder der Erweiterungsfaktor k sind im Prüfbericht anzugeben.

¹ Zielwert: in Rechtsvorschriften genannte Grenzwerte, Höchstgehalte, Mindestgehalte, Richtwerte oder kundenspezifische Spezifikationen. In diesem Positionspapier wird beispielhaft davon ausgegangen, dass es sich bei dem Zielwert um einen maximalen Wert handelt. Handelt es sich bei dem Zielwert um einen Mindestgehalt, der hinsichtlich einer Unterschreitung zu bewerten ist, sind die getroffenen Aussagen entsprechend reziprok anzuwenden.

Beispiel für eine Angabe im Prüfbericht

$$2,53 \text{ mg/kg} \pm 0,78^* \text{ mg/kg} \text{ oder } 2,53 \pm 0,78^* \text{ mg/kg}$$

*Die erweiterte Messunsicherheit wurde mit dem Erweiterungsfaktor $k=2$ berechnet, was einem Vertrauensintervall von etwa 95% entspricht und schließt die Probenahme NICHT mit ein.

Die Angabe der erweiterten Messunsicherheit im Prüfbericht ist nur erforderlich, wenn das Endergebnis im Bereich eines Zielwertes liegt oder wenn der Auftraggeber dies ausdrücklich wünscht.²

Beurteilung

Die Beurteilung eines gemessenen Gehaltes w' mit der dazugehörigen erweiterten Messunsicherheit (Gauss-Kurve in Abb. 1) im Vergleich zu einem Zielwert ist in der folgenden Graphik dargestellt.

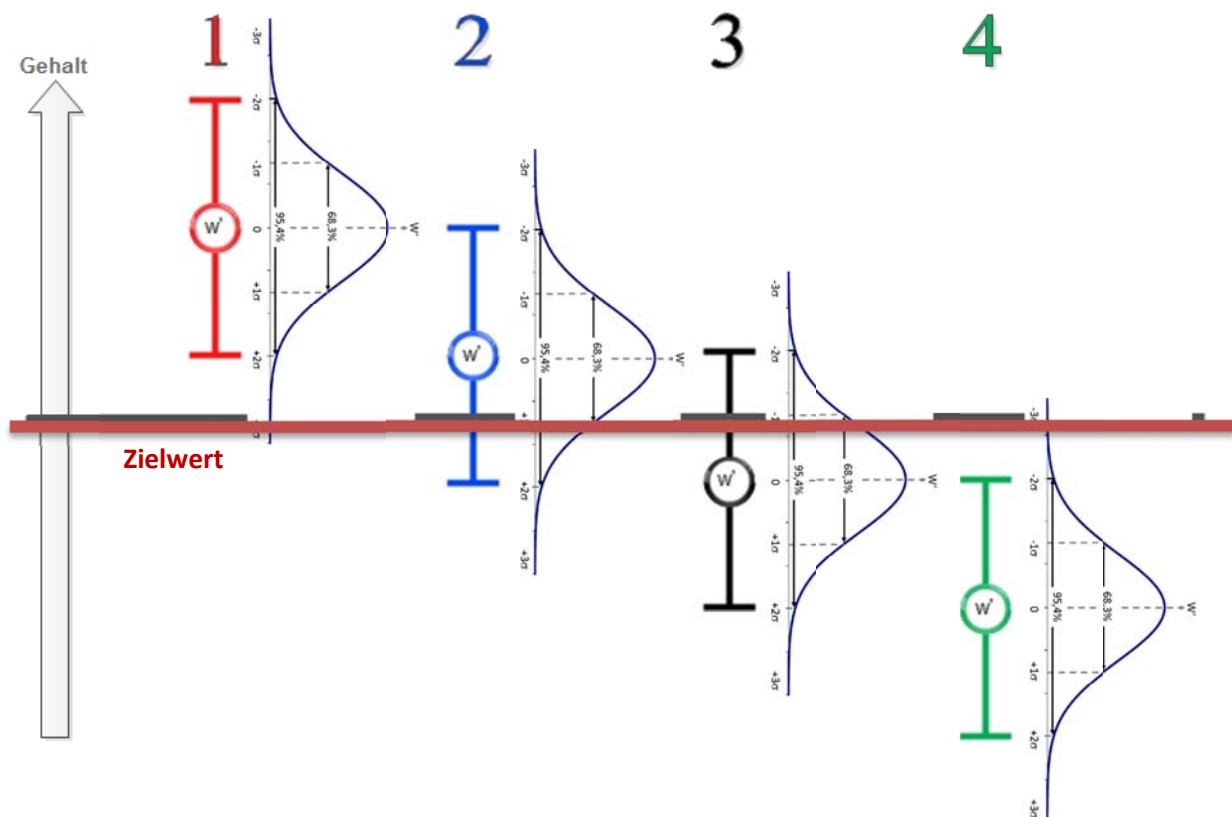


Abb. 1 Darstellung des Messwertes (w') mit seinem Vertrauensbereich (etwa 95%) im Vergleich zu einem Zielwert

Es ist demnach zu unterscheiden zwischen

- Fall 1: einer ‚**SICHEREN**‘ Überschreitung
- Fall 2: einer ‚**NICHT SICHEREN**‘ Überschreitung
- Fall 3: einer ‚**NICHT SICHEREN**‘ Unterschreitung (keine Überschreitung)
- Fall 4: einer ‚**SICHEREN**‘ Unterschreitung

eines Zielwertes.

² „In Ergänzung zu den in 7.8.2 geforderten Anforderungen müssen, wo es für die Interpretation der Prüfergebnisse erforderlich ist, Prüfberichte noch die folgenden Angaben enthalten [...] falls anwendbar, eine Angabe zur Messunsicherheit [...], wenn sie für die Gültigkeit oder Anwendung der Prüfergebnisse von Bedeutung sind, wenn sie vom Kunden verlangt wurden oder wenn die Messunsicherheit die Konformität vorgegebener Spezifikationsgrenzen beeinträchtigt.“ – DIN EN ISO/IEC 17025:2018 Pkt. 7.8.3.1 c

Aus einer nicht gesicherten Überschreitung (Fall 2) kann nicht automatisch Nichtkonformität abgeleitet werden. Die erweiterte Messunsicherheit ist hierbei immer vom Messwert abzuziehen. Jedoch ist bei jeder nicht gesicherten Überschreitung ein Hinweis an die jeweiligen Auftraggeber notwendig, da das Resultat den vorgegebenen Zielwert verletzt. Der Hinweis muss durch das untersuchende Labor erläutert werden, insbesondere, wenn davon ausgegangen werden muss, dass der Auftraggeber nicht zwingend über Kenntnisse der analytischen Chemie und der lebensmittelrechtlichen Einordnung verfügt. Es wird darauf hingewiesen, dass nach der DIN EN ISO/IEC 17025:2018 bei Aussagen zur Konformität in einem Prüfbericht klar erkennbar ist, für welche(s) Ergebnis(se) die Aussage gilt, welcher Zielwert erfüllt oder nicht erfüllt ist und welche Entscheidungsregel angewandt wurde. Die angewandte Entscheidungsregel ist vom Laboratorium zu dokumentieren³.

Es wird weiterhin empfohlen, auch bei einer nicht gesicherten Unterschreitung (Fall 3) einen Hinweis auf die nicht völlig auszuschließende Zielwertüberschreitung zu formulieren.

Beispiele

(I) Pflanzenschutzmittel

In einer Probe Karotten wurde der Wirkstoff Chlorpyrifos nachgewiesen.

Der Befund ist nach der VO (EG) Nr. 396/2005⁴ zu beurteilen:

- Der Rückstandshöchstgehalt (RHG) für diese Wirkstoff/Produkt-Kombination beträgt 0,1 mg/kg.
- gemäß SANTE/11813/2017⁵ sind die Ergebnisse in diesem Konzentrationsbereich mit zwei signifikanten Stellen anzugeben und für die Beurteilung wird die Anwendung einer erweiterten Messunsicherheit (U_{95}) von 50% empfohlen.

Bsp.	Ergebnis [mg/kg]	U_{95} [mg/kg]	Ergebnis $\pm U_{95}$ [mg/kg]	RHG [mg/kg]	Bewertung	Hinweis
I.1	0,056	0,028	0,056 \pm 0,028	0,1	SICHERE RHG-Unterschreitung	Nein
I.2	0,078	0,039	0,078 \pm 0,039	0,1	NICHT SICHERE RHG-Unterschreitung	Ja, empfohlen
I.3	0,19	0,095	0,19 \pm 0,10	0,1	NICHT SICHERE RHG-Überschreitung	Ja
I.4	0,21	0,105	0,21 \pm 0,11	0,1	NICHT SICHERE RHG-Überschreitung	Ja
I.5	0,22	0,11	0,22 \pm 0,11	0,1	SICHERE RHG-Überschreitung	Nein, Beurteilung als nicht konform

³ vgl. DIN EN ISO 17025:2018 Pkt. 7.8.6 Aussagen zur Konformität in Berichten

⁴ Verordnung (EG) Nr. 396/2005 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Februar 2005 über Höchstgehalte an Pestizidrückständen in oder auf Lebens- und Futtermitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs und zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates, zuletzt geändert 19. Januar 2017

⁵ Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed

(II) Toxine

In einer Probe Haselnuss wurden Aflatoxine bestimmt.

Die Befunde sind nach der VO (EG) Nr. 1881/2006⁶ zu beurteilen:

- Die Höchstgehalte (HG) für dieses Erzeugnis betragen für Aflatoxin B₁: 5,0 µg/kg und für die Summe der Aflatoxine B₁, B₂, G₁, G₂: 10,0 µg/kg.
- Die gemäß der internationalen Norm DIN EN ISO 16050:2011⁷ intern ermittelte erweiterte Messunsicherheit (U₉₅) beträgt für die Bestimmung der Aflatoxine B₁, B₂, G₁ und G₂ jeweils 35%. (In den folgenden Beispielen wird nur das Aflatoxin B₁ betrachtet.)

Bsp.	Ergebnis [µg/kg]	U ₉₅ [µg/kg]	Ergebnis ± U ₉₅ [µg/kg]	HG [µg/kg]	Bewertung	Hinweis
II.1	3,6	1,26	3,6 ± 1,3	5,0	SICHERE HG-Unterschreitung	Nein
II.2	4,8	1,68	4,8 ± 1,7	5,0	NICHT SICHERE HG-Unterschreitung	Ja, empfohlen
II.3	5,1	1,79	5,1 ± 1,8	5,0	NICHT SICHERE HG-Überschreitung	Ja
II.4	7,8	2,73	7,8 ± 2,8	5,0	NICHT SICHERE HG-Überschreitung	Ja
II.5	7,9	2,77	7,9 ± 2,8	5,0	SICHERE HG-Überschreitung	Nein, Beurteilung als nicht konform

(III) Metalle

In einer Probe Schweineleber wurde Cadmium nachgewiesen.

Der Befund ist nach der VO (EG) Nr. 1881/2006⁸ zu beurteilen.

- Der Höchstgehalt (HG) für dieses Erzeugnis beträgt 0,50 mg/kg.
- Die Arbeitsgruppe Elemente und Elementspezies der LChG empfiehlt in ihrem Positionspapier⁹ für die Beurteilung die maximale erweiterte Messunsicherheit (2*U_f) nach dem Tauglichkeitsansatz der VO (EG) Nr. 333/2007¹⁰ zu berechnen.
- In dem Tauglichkeitsansatz gehen als Konzentration C der ermittelte Messwert und die Nachweisgrenze (LOD) des Untersuchungsverfahrens gemäß dieser Verordnung mit ein. Die mindestens zu erreichende Nachweisgrenze für diesen HG liegt damit bei 0,03 mg/kg, wobei alle Angaben (C, LOD) in µg/kg einzusetzen sind.

Bsp.	Ergebnis [mg/kg]	2*U _f [mg/kg]	Ergebnis ± U ₉₅ [mg/kg]	HG [mg/kg]	Bewertung	Hinweis
III.1	0,25	0,095	0,25 ± 0,10	0,50	SICHERE HG-Unterschreitung	Nein
III.2	0,37	0,137	0,38 ± 0,14	0,50	NICHT SICHERE HG-Unterschreitung	Ja, empfohlen
III.3	0,51	0,156	0,51 ± 0,16	0,50	NICHT SICHERE HG-Überschreitung	Ja
III.4	0,70	0,212	0,70 ± 0,22	0,50	NICHT SICHERE HG-Überschreitung	Ja
III.5	0,75	0,227	0,75 ± 0,23	0,50	SICHERE HG-Überschreitung	Nein, Beurteilung als nicht konform

⁶ Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, zul. geänd. am 7. Juli 2017

⁷ Lebensmittel - Bestimmung von Aflatoxin B₁ und der Summe von Aflatoxin B₁, B₂, G₁ und G₂ in Getreiden, Nüssen und verwandten Produkten - Hochleistungsflüssigchromatographisches Verfahren

⁸ siehe Fußnote 6

⁹ Positionspapier zur Angabe von Messunsicherheiten im Rahmen der amtlichen Kontrolle von Elementspuren in Lebensmitteln (Okt. 2011) https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk_und_Strukturen/Fachgruppen/Lebensmittelchemiker/Arbeitsgruppen/elemente/posi_messunsicherheit.pdf

¹⁰ Verordnung (EG) Nr. 333/2007 der Kommission vom 28. März 2007 zur Festlegung der Probenahme- und Analysemethoden für die Kontrolle des Gehaltes an Spurenelementen und Prozesskontaminanten in Lebensmitteln, zul. geänd. am 15. April 2016

Literatur/Links

[1] DIN ISO 21748:2014 Leitfaden zur Verwendung der Schätzwerte der Wiederholpräzision, der Vergleichspräzision und der Richtigkeit beim Schätzen der Messunsicherheit

[2] Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, EURACHEM/CITAC Guide, 3rd edition, 2012
<https://eurachem.org/index.php/publications/guides/quam>

[3] NORDTEST Technical Report TR 537 ed. 3.1 “Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories”.
<http://www.nordtest.info>

[4] DIN ISO 11352:2013 – Wasserbeschaffenheit – Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten

[5] DIN EN ISO 20988:2007 – Luftbeschaffenheit – Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit

[6] Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, JCGM 100:2008
https://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf

[7] DAkKS Leitfaden zur Schätzung der Messunsicherheit gemäß der DIN EN ISO/IEC 17025 für Prüflaboratorien auf dem Gebiet der chemischen Analytik in den Bereichen Gesundheitlicher Verbraucherschutz, Agrarsektor, Chemie und Umwelt – 71 SD 4 016 Revision 1.0 vom 19.01.2017

[8] DIN 1333:1992 Zahlenangaben

Fassung, 25.04.2018