

Position der Fachgruppen VI und VIII des VDLUFA zur Angabe der Messunsicherheit und Wiederfindungsrate gemäß VO (EG) Nr. 152/2009

Zielgröße der Analytik ist die Bestimmung eines „richtigen“ Gehaltes mit möglichst hoher Präzision (z.B. im Bezug zum Gehalt einer zertifizierten Referenzprobe).

Es wird hervorgehoben, dass der „richtige“ Gehalt durch die Analysenmethode festgelegt wird und nicht immer dem Gesamtgehalt des Analyten in der Probe entsprechen muss.

In der analytischen Praxis muss eine möglichst enge Näherung an den „richtigen“ Gehalt erreicht werden. Jeder im Zuge einer Analyse ermittelte Messwert ist demnach ein Näherungswert zum „richtigen“ Gehalt.

Analysenmethoden sind durch Leistungskriterien (z.B. Selektivität, Sensitivität, **Richtigkeit, Präzision**) gekennzeichnet, die im Rahmen von Validierungen ermittelt werden. Sie beschreiben, inwieweit die Methode geeignet ist, der analytischen Zielgröße der Bestimmung eines „richtigen“ Gehaltes nahe zu kommen. Die Anwendung validierter Methoden sichert die Zuverlässigkeit, Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen.

Das Erreichen der Leistungskriterien einer validierten Methode in einem Labor muss laborverantwortlich durch die Untersuchung von Referenzproben (unter Wiederholbedingungen) bzw. durch die Teilnahme an entsprechenden Ringanalysen (unter Vergleichsbedingungen) nachgewiesen werden.

Ein absolut präzises Analyseergebnis kann es dabei aus statistischen Gründen nicht geben, da das Auftreten von zufälligen Fehlern in der Analytik unvermeidbar ist. Benötigt wird demnach eine Angabe zur Messungenauigkeit des Analyseergebnisses, um dieses bei Bewertungen wie z.B. in Bezug zu Deklarationen, Höchstgehalten sowie Richt- und Grenzwerten korrekt interpretieren zu können.

Methodisch bedingt kann es während der Analyse zu Veränderungen in der Analytkonzentration und damit zu Differenzen zwischen dem gemessenen und dem „richtigen“ Gehalt kommen. Diese systematischen Fehler sind quantifizierbar und werden als Wiederfindungsrate dokumentiert.

Diesen Gedanken trägt die EU in der VO (EG) Nr.152/2009, Anhang II, Abschnitt C, Punkt 6 Rechnung. Darin wird festgelegt, dass mit dem Analyseergebnis für unerwünschte Stoffe (im Sinne der RL 2002/32/EG einschließlich Dioxinen und dioxinähnlichen PCB) eine „erweiterte Messungenauigkeit“ und eine „Wiederfindungsrate“ anzugeben sind.

Tabelle 1:

Substanzgruppen, für welche die Regelungen der VO (EG) Nr.152/2009 gelten

(Stand lt. Anhang der VO (EG) Nr. 574/2011).

Anorganische Verunreinigungen und Stickstoffverbindungen	Arsen
	Cadmium
	Fluor
	Blei
	Quecksilber
	Nitrit
	Melamin
Mykotoxine	Aflatoxin B1
	Mutterkorn
Pflanzeigene Toxine	Freies Gossypol
	Blausäure
	Theobromin
	Vinylthiooxazolidon
	Senföl, flüchtig
Organische Chlorverbindungen (ausgenommen Dioxine und PCB)	Aldrin
	Dieldrin
	Campechlor (Toxaphen)
	Chlordan
	DDT
	Endosulfan
	Endrin
	Heptachlor
	Hexachlorbenzol
	Hexachlorcyclohexan
Dioxine und PCB	Dioxin
	Dioxine und dioxinähnliche PCB
Infolge von unvermeidbarer Verschleppung in Futtermittel für Nichtzieltierarten zulässige Futtermittelzusatzstoffe	Decoquinat
	Diclazuril
	Halofuginion
	Lasalocid
	Maduramicin
	Monensin
	Narsin
	Nicarbazin
	Robenidin
	Salinomycin
	Semduramicin
Schädlingsbekämpfungsmittel	Pflanzenschutzmittel (n. Anlage 5a FMVO)

Ausdrücklich ausgenommen sind nach VO (EG) Nr.152/2009 unerwünschte Stoffe, die mit mikroskopischen Methoden quantifiziert werden, für welche die Bestimmung einer Messunsicherheit und WFR nicht möglich ist.

1. Angabe der Messunsicherheit

Der Terminus Messungenauigkeit, der in der RL 2002/32/EG verwendet wird, ist sinngleich mit dem Terminus Messunsicherheit¹.

Die Messunsicherheit ist ein Leistungskriterium einer Analysenmethode, das die Summe der zufälligen Fehler beschreibt und hier als quantitativer Begriff für das Streuungsmaß gebraucht wird.

Die Messunsicherheit gibt die größtmögliche Abweichung des attestierten Messergebnisses vom „richtigen“ Gehalt an. Sie ist ein geschätzter Betrag, der einen Wertebereich um das Messergebnis kennzeichnet, innerhalb dessen sich der „richtige“ Gehalt mit einer definierten Wahrscheinlichkeit befindet.

Die Messunsicherheit ist folglich eine statistische Größe (Streuungsmaß), der immer eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden muss.

Unter Zugrundelegung einer Normalverteilung beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass der „richtige“ Gehalt in dem durch den Messwerte \pm der Messunsicherheit beschriebenen Bereich liegt, 68%.

Bei Anwendung eines statistischen Erweiterungsfaktors von rund 2 (siehe VO (EG) Nr.152/2009) auf die Angabe zur Messunsicherheit ergibt sich die erweiterte Messunsicherheit.

Der Vertrauensbereich (Wahrscheinlichkeit) dieser Angabe beträgt 95%.

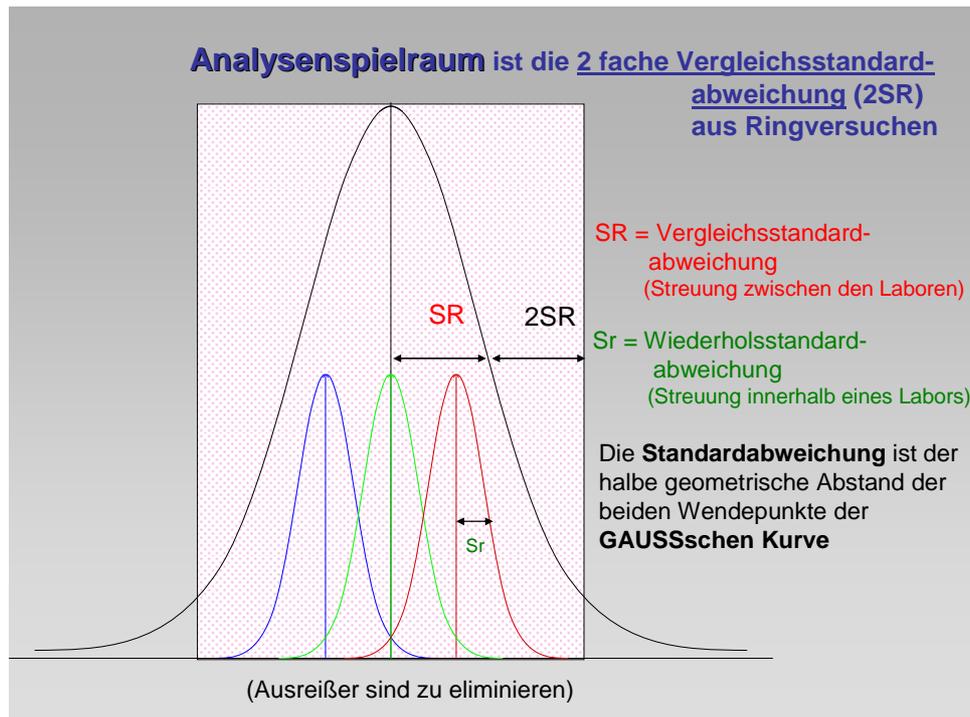
Die Messunsicherheit ist immer im Zusammenhang mit dem Analysenergebnis zu betrachten. Sie ist konzentrationsabhängig sowie methoden- und matrixspezifisch (eigentlich probenspezifisch).

Es wird empfohlen, die in Methodenvergleichsringanalysen ermittelten Vergleichbarkeiten (SR oder VR) als Grundlage der Angabe der erweiterten Messunsicherheit heranzuziehen.

Für VDLUFA-Methoden wird empfohlen, die vom VDLUFA für viele Parameter und Konzentrationen veröffentlichten Analysenspielräume² (ASR) als erweiterte Messunsicherheit anzugeben (Tabelle 2).

¹ Die statistischen Daten, die aus Ringanalysen des VDLUFA abgeleitet werden (Wiederholbarkeiten, Vergleichbarkeiten), beinhalten i. d. R. auch die durch die Probenentzug und –vermahlung im Labor auftretenden Fehler (der Fehler der Probenahme ist nicht inbegriffen). Somit ist der Begriff Messunsicherheit nicht ganz zutreffend und müsste eigentlich **Ergebnisunsicherheit** heißen.

² Die ASR sind in der Fachzeitschrift KRAFTFUTTER/FeedMagazine sowie im Anhang des Methodenbuch III VDLUFA „Die chemische Untersuchung von Futtermitteln“ (www.vdlufa.de) veröffentlicht.



ASR sind die aus Ringanalysen mathematisch-statistisch abgeleiteten 2-fachen Vergleichbarkeitsstandardabweichungen³ ($2 \cdot SR$ oder $2 \cdot VR$) einer VDLUFA-Methode. Der Vertrauensbereich der ASR beträgt 95%, d. h. dass nur in 5% der Fälle damit zu rechnen ist, dass ein Analysenwert um mehr als den ASR vom Mittelwert aller Befunde („richtiger“ Gehalt) abweicht.

Bei Anwendung des ASR auf einseitige Grenzregelungen (z.B. Höchstgehalte unerwünschter Stoffe) beträgt die statistische Sicherheit 97,5%.

ASR werden zumeist konzentrationsabhängig gestaffelt und als absolute Werte (Vielfaches der Vergleichbarkeitsstandardabweichung SR) oder als relative Werte (Vielfaches des Variationskoeffizienten der Vergleichbarkeit VR) angegeben.

Die Anwendung der ASR als Angabe zur erweiterten Messunsicherheit beinhaltet notwendigerweise Verallgemeinerungen, denn ein Katalog von ASR, der jeden Konzentrationsbereich in jeder erdenklichen Futtermittelmatrix (Probe) berücksichtigt, ist nicht erstellbar, wäre zu kompliziert und praxisfern.

Die Angabe des ASR stellt jedoch sicher, dass die Bewertung eines Analyseergebnisses im Bezug zu einem Höchstgehalt unter Berücksichtigung der erweiterten Messunsicherheit unabhängig von dem Labor (und damit von dessen laborinterner Wiederholbarkeit [Sr oder Vr] für den analysierten Parameter) ist, in welchem der Messwert analysiert wurde.

³ Die Vergleichbarkeit ist die laborübergreifende Reproduzierbarkeit, d. h. die in verschiedenen Laboren unter definierten Bedingungen (identische Methode und Testmaterial) durch verschiedene Untersucher mit unterschiedlicher Ausrüstung erzielte Präzision. Die Vergleichbarkeitsstandardabweichung (SR) u./o. der Variationskoeffizient der Vergleichbarkeit (VR) werden aus diesem Streuungsmaß abgeleitet.

Kommentar:

Bei der Überprüfung einer Probe auf einen unerwünschten Stoff mit Höchstgehaltsbegrenzung liegt dem Auftraggeber (vorerst) nur der Mittelwert und die Angabe einer erweiterten Messunsicherheit eines Labors vor. Wird dabei als erweiterte Messunsicherheit die doppelte Wiederholbarkeitsstandardabweichung dieses Labors ($2 \cdot Sr$) angegeben, so beinhaltet dies, dass nur in 5% der Fälle damit zu rechnen ist, dass ein Analysenwert aus diesem Labor um mehr als $2 \cdot Sr$ vom Mittelwert aller Befunde, die dieses eine Labor unter Wiederholbarkeitsbedingungen ermitteln würde, abweicht.

Die Angabe von $2 \cdot Sr$ als erweiterte Messunsicherheit beinhaltet jedoch, dass die Bewertung des Analyseergebnisses im Bezug zum zulässigen Höchstgehalt davon abhängig wird, welches Labor den Wert analysiert hat. Denn die Wiederholbarkeitsstandardabweichung ist auch unter Vergleichbarkeitsbedingungen von Labor zu Labor verschieden (siehe Ergebnisse bei Ringanalysen). Im ärgsten Fall kann das dazu führen, dass zwei Labore in der gleichen Probe zwar den gleichen Wert ermitteln, dieser aber unter Einbeziehung von $2 \cdot Sr$ in einem Fall den Höchstgehalt nicht überschreitet oder im anderen Falle überschreitet (wenn $Sr_{\text{Labor 1}} > Sr_{\text{Labor 2}}$).

Aus diesem Grund müssten Erstuntersuchungen, die den Höchstgehalt eines unerwünschten Stoffes unter Berücksichtigung der erweiterten Messunsicherheit von $2 \cdot Sr$ überschreiten, prinzipiell in mindestens einem Labor nachuntersucht werden (bei "ungünstiger" Befundlage in weiteren Laboren). Dies verursacht Aufwand und Kosten, die eingespart werden können, denn mit 95%iger Sicherheit wird der im ersten Labor ermittelte Wert in einem Bereich von $\pm 2 \cdot SR$ um den Mittelwert liegen, den eine Vielzahl von Laboren unter Vergleichbarkeitsbedingungen ermitteln würden.

Demzufolge sollte gleich der ASR ($2 \cdot SR$ oder $2 \cdot VR$) als erweiterte Messunsicherheit auf den Wert der ersten Untersuchung angesetzt werden.

Diese Vorgehensweise setzt jedoch voraus, dass das Labor, in dem die Erstuntersuchung durchgeführt wurde, nachgewiesen hat (z.B. durch Teilnahme an Ringanalysen zu der verwendeten Methode und Matrix), dass es unter den o.g. Vergleichbarkeitsbedingungen (für die der ASR gilt) richtige Ergebnisse liefert (s.o.).

Durch regelmäßig durchgeführte Ringanalysen werden diese statistischen Kenndaten der VDLUFA-Methoden ständig kontrolliert, ggf. korrigiert und bei Entwicklung neuer Methoden auch ersetzt. Die Rahmenbedingungen zur nachvollziehbaren Ableitung der ASR sind im „Leitfaden zur Ableitung der Analysenspielräume“ beschrieben (www.vdlufa.de).

Da amtliche EU-Methoden für unerwünschte Stoffe zum Teil bereits vorhanden sind oder sich Normen in Bearbeitung befinden (ISO, CEN), sind für solche Methoden auch Validierungsdaten aus Ringanalysen vorhanden.

Diese Daten beschreiben im o.g. Sinne die Leistungsfähigkeit der Methoden. Demnach könnten, sinngleich zu den ASR des VDLUFA, auch Vergleichbarkeiten ($2 \cdot SR$ oder $2 \cdot VR$) aus solchen Ringanalysen als erweiterte Messunsicherheit angegeben werden.

Wenn kein ASR veröffentlicht ist, sollte die erweiterte Messunsicherheit vorzugsweise aus Ringanalysedaten abgeleitet werden. Unter Beachtung statistischer Regeln ist die Vergleichbarkeitsstandardabweichung zu ermitteln und mit dem Faktor 2 zu multiplizieren (Vertrauensbereich 95%).

Sind keine Ringanalysedaten vorhanden, muss die erweiterte Messunsicherheit laborintern abgeleitet werden.

Sie wird aus der Mehrfachbestimmung der Probe selbst oder einer geeigneten Kontrollprobe (z.B. zertifiziertes Referenzmaterial) in einem Labor unter Beachtung statistischer Regeln berechnet und als Wiederholbarkeitsstandardabweichung⁴ (Sr) ausgedrückt.

Bei der Berechnung der erweiterten Messunsicherheit aus der Wiederholbarkeitsstandardabweichung (Sr) gibt es zwei Möglichkeiten:

- A) Die Sr wird mit dem Faktor 4 multipliziert. Der Faktor 4 ist ein pragmatischer Wert und unterstellt, dass die laborinterne Streuung (entspricht hier dem englischen Terminus „repeatability“) von Mehrfachbestimmungen unter idealen Wiederholbedingungen (identisch: Methode, Testmaterial, Mitarbeiter, kurzer Bearbeitungszeitraum) halb so groß ist wie die Streuung zwischen den Labors.
- B) Weicht man von idealen Wiederholbedingungen ab und führt unabhängige Mehrfachbestimmungen durch (bei identischer Methode und identischem Testmaterial, aber verschiedenen Mitarbeitern und Geräten über einen längeren Zeitraum) nähert man sich den Vergleichsbedingungen (d.h. Sr nähert sich SR an) und der Faktor 4 wäre zu hoch. In solchen Fällen sollte man auf Datenmaterial von Regelkarten zurückgreifen und über einen längeren Zeitraum die tatsächliche Sr (entspricht hier dem englischen Terminus „within-laboratory reproducibility“) berechnen. Der Faktor, der mit der Sr multipliziert wird, würde dann nur noch 2 betragen. Diese Art der Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit ist die allgemein anerkannte Praxis im Labor, wenn keine Ringanalysedaten vorhanden sind.

Bei der Angabe einer derart berechneten erweiterten Messunsicherheit soll auf dem Prüfbericht vermerkt werden, dass die angegebene Messunsicherheit ein vorläufiger und laborspezifischer Wert ist.

Die Berechnung der Messunsicherheit aus der unabhängigen Mehrfachbestimmung einer Probe ohne gut gesicherten Soll-Gehalt ist durch die Möglichkeit des Auftretens systematischer Unsicherheiten sehr zweifelhaft und sollte vermieden werden.

Die beschriebene Vorgehensweise soll prinzipiell für alle in Tabelle 1 genannten Substanzgruppen gelten. Es ist jedoch anzumerken, dass speziell im Fall der organischen Rückstandsanalytik (z.B. Schädlingsbekämpfungsmittel) für die Vielzahl möglicher Wirkstoffe in der Vielzahl möglicher Matrices die Messunsicherheit meist nicht exakt bekannt ist und mit vertretbarem Aufwand auch nicht ermittelt werden kann. Es sind deshalb in diesem Bereich Verallgemeinerungen und Analogschlüsse zu bekannten artverwandten Stoffen zulässig, von denen es im Einzelfall jedoch Abweichungen geben kann.

Sofern keine Daten aus Ringanalysen vorliegen, gilt für den Bereich der **Rückstandsanalytik organischer Stoffe** (z.B. Bestimmung von Schädlingsbekämpfungsmittel nach §12a Futtermittel-Probenahme- u.

⁴ Die Wiederholbarkeit ist die laborinterne Reproduzierbarkeit, d. h. die in einem Labor unter definierten Bedingungen (identisch: Methode, Testmaterial, Untersucher) erzielte Präzision. Die Wiederholstandardabweichung (Sr) u./o. der Variationskoeffizient der Wiederholbarkeit (Vr) werden aus diesem Streuungsmaß abgeleitet.

Analyseverordnung) eine erweiterte Messunsicherheit von $\pm 60\%$ relativ zum Messwert als allgemein anerkannt und wird zur Angabe empfohlen.

Für die Bestimmung von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln und der daraus folgenden Berechnung des Gesamt-Toxizitätsäquivalent (TEQ)-Wertes sind im Anhang II Nr. 5 der Richtlinie 2002/70/EG Anforderungen an das Verfahren hinterlegt, die einzuhalten sind. Der dort für Bestätigungsmethoden festgelegte Variationskoeffizient für den berechneten Gesamt-TEQ-Wert von $< 15\%$ ist als Mindestkriterium anzusehen. Daraus ergibt sich eine erweiterte Messunsicherheit von $< 30\%$ für Dioxine und Furane.

Wir schlagen vor, bei der Bewertung von Analysenergebnissen von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln zum Höchstgehalt prinzipiell nur diese, auf den Mindestanforderungen der RL 2002/70/EG basierende, erweiterte Messunsicherheit zur Anwendung zu bringen.

Tabelle 2:

Analysenspielräume, die der VDLUFA zu unerwünschten Stoffen bisher veröffentlicht hat.

Anorganische Verunreinigungen und Stickstoffverbindungen	Arsen	0,125-1 mg/kg $\rightarrow \pm 50\%$ rel. 1-2,5 mg /kg $\rightarrow \pm 0,5$ mg/kg 2,5-3,7 mg /kg $\rightarrow \pm 20\%$ rel.
	Blei	0,5-3 mg/kg $\rightarrow \pm 50\%$ rel. 3-5 mg /kg $\rightarrow \pm 1,5$ mg/kg 5-10 mg /kg $\rightarrow \pm 30\%$ rel.
	Quecksilber	0,05-0,06 mg/kg $\rightarrow \pm 50\%$ rel. 0,06-0,1 mg/kg $\rightarrow \pm 0,03$ mg/kg 0,1-0,2 mg /kg $\rightarrow \pm 30\%$ rel. 0,2-0,3 mg /kg $\rightarrow \pm 0,06$ mg/kg 0,3-2,0 mg /kg $\rightarrow \pm 20\%$ rel.
	Cadmium	0,05-0,2 mg/kg $\rightarrow \pm 50\%$ rel. 0,2-0,4 mg /kg $\rightarrow \pm 0,1$ mg/kg 0,4-1 mg /kg $\rightarrow \pm 25\%$ rel. 1-1,4 mg /kg $\rightarrow \pm 0,25$ mg/kg
	Fluor	Kein ASR veröffentlicht
	Nitrit	Kein ASR veröffentlicht
	Melamin	Kein ASR veröffentlicht
Mykotoxine	Aflatoxin B1	1-4 μ g/kg $\rightarrow \pm 50\%$ rel. 4-10 μ g/kg $\rightarrow \pm 2$ μ g/kg > 10 μ g/kg $\rightarrow \pm 20\%$ rel.
	Deoxinivalenol (vorläufig)	50-500 μ g/kg $\rightarrow \pm 50\%$ rel. 500-1000 μ g/kg $\rightarrow \pm 250$ μ g/kg > 1000 μ g/kg $\rightarrow \pm 25\%$ rel.
	Zearalenon (vorläufig)	5- 50 μ g/kg $\rightarrow \pm 50\%$ rel. 50-100 μ g/kg $\rightarrow \pm 25$ μ g/kg > 100 μ g/kg $\rightarrow \pm 25\%$ rel.
	Mutterkorn	Kein ASR veröffentlicht
Organische Chlorverbindungen	Aldrin, Dieldrin Camphechlor (Toxaphene),	6 -106 μ g/kg $\rightarrow \pm 55\%$ rel.

(ausgenommen Dioxine und dl-PCB)	Chlordan DDT, Endosulfan, HCB, HCH, PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)	
Dioxine und dioxinähnliche PCB	Dioxin	Kein ASR veröffentlicht → siehe Text (RL 2002/70/EG)
	Dioxinähnliche PCB	Kein ASR veröffentlicht → siehe Text
Schädlingsbekämpfungsmittel	Pflanzenschutzmittel nach Anlage 5a FMVO	Kein ASR veröffentlicht → siehe Text
Pflanzeneigene Toxine	Freies Gossypol	Kein ASR veröffentlicht
	Blausäure	Kein ASR veröffentlicht
	Theobromin	Kein ASR veröffentlicht
	Senföl	Kein ASR veröffentlicht
	Vinylthiooxazolidon	Kein ASR veröffentlicht
Schädliche botanische Verunreinigungen	nach VO (EG) Nr. 574/2011, Anhang, Abschnitt VI	Keine ASR veröffentlicht
Infolge von unvermeidbarer Verschleppung in Futtermittel für Nichtzieltierarten zulässige Futtermittelzusatzstoffe	nach VO (EG) Nr. 574/2011, Anhang, Abschnitt VII	Keine ASR veröffentlicht (die publizierten ASR für Monensin und Salinomycin sind mit Methoden zu Bestimmung zugesetzter Gehalte entwickelt worden)

Diese ASR sind nur auf Analyseergebnisse anwendbar, die im genannten Konzentrationsbereich liegen und mit Analysemethoden ermittelt wurden, für die der ASR gilt.

2. Angabe der Wiederfindungsrate (WFR)

Die WFR ist ein Leistungskriterium einer Analysemethode und beschreibt systematische Unsicherheiten in der Analyse, die korrigiert werden müssen. Die Korrektur ist durchzuführen, weil „richtige Ergebnisse“ eine, wenn auch durch Korrektur errechnete Wiederfindung von 100% erfordern. Dieser korrigierte Gehalt ist auf dem Prüfattest auszuweisen.

Die WFR ist der Quotient des mit der Analysemethode messbaren Anteils des Analyten zum „richtigen“ Gehalt des Analyten in der Probe.

Die WFR ist konzentrationsabhängig sowie methoden- und matrixspezifisch (eigentlich probenspezifisch).

Es ist wichtig festzustellen, dass die Bestimmung einer WFR, genau wie die Bestimmung des Messwertes selbst, mit einer Unpräzision behaftet ist.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die WFR zu bestimmen.⁵

Es wird empfohlen, die WFR vorzugsweise im Rahmen einer Methodvalidierung zu ermitteln.

Unter Beachtung statistischer Regeln wird eine mittlere WFR berechnet.

Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten des Vorgehens:

- Die WFR wird durch die Mehrfachbestimmung einer mit der zu analysierenden Substanz dotierten Blindprobe ermittelt. Die Blindproben sollten in ihrer Zusammensetzung den zu analysierenden Proben entsprechen. Da solche Blindproben in der Praxis nur selten verfügbar sind, sollten sie die zu untersuchende Matrix hinsichtlich Zusammensetzung und möglicher Einflüsse auf das Analysegeschehen zumindest ausreichend repräsentieren.
- Der zu untersuchenden Probe wird in einem Parallelansatz zu Beginn der Analyse eine definierte Menge des Analyten zugesetzt. Aus der Differenz der gemessenen Konzentrationen des Analyten in den beiden Proben ergibt sich die WFR. Diese Herangehensweise ist besonders dann die Methode der Wahl, wenn kein Material ohne einen natürlichen Gehalt des Analyten verfügbar ist.
- Aus der Mehrfachmessung von zertifiziertem Referenzmaterial (oder von Proben aus Ringanalysen) wird durch Vergleich des Mittelwertes mit dem Zielwert die mittlere WFR berechnet. Es ist zu beachten, dass das zertifizierte Referenzmaterial (bzw. das Ringanalysenmaterial) die zu analysierenden Proben repräsentieren muss (s.o.).

Eine Korrektur von Analyseergebnissen um die WFR sollte nur mit diesen, im Rahmen der Validierung ermittelten WFR erfolgen, sofern kein Wiederfindungsstandard mitgeführt wurde.

Außer bei Verwendung eines Wiederfindungsstandards (siehe unten) sollte eine Tageskontrollprobe zur Bestimmung der WFR lediglich dazu dienen, die in der Validierung erzielten WFR zu überprüfen. Sie darf jedoch nicht zur Korrektur des Analysenwertes genutzt werden. Dies würde die Bedeutung einer solchen „Tageswiederfindungsrate“ überbewerten, da diese deutlich größere Unsicherheiten aufweist, als die im Rahmen der Validierung ermittelten WFR.

WFR, die im Rahmen der Methodvalidierung ermittelt wurden, sind ggf. beispielhaft für bestimmte Stoffgruppen anzuwenden.

Besonders im Fall der organischen Rückstandsanalytik (z.B. Schädlingsbekämpfungsmittel) sind für die Vielzahl möglicher Wirkstoffe in der Vielzahl möglicher Konzentrationen und Matrices die WFR meist nicht exakt bekannt und mit vertretbarem Aufwand auch nicht zu ermitteln.

Daher werden eine gewisse Anzahl an Matrices und Konzentrationen als repräsentative Vertreter ausgewählt. Für diese wird die WFR der zu untersuchenden Stoffe bestimmt.

⁵ Die beschriebenen Möglichkeiten zur Bestimmung der WFR sollen immer dann Anwendung finden, wenn in der verwendeten Analyseverfahren keine Angaben zur Bestimmung der WFR gemacht werden.

Unter diesen Voraussetzungen sind Verallgemeinerungen und Analogschlüsse der zu untersuchenden Stoffe für weitere Matrices und Konzentrationen zulässig.

Bei der Rückstandsanalytik von Schädlingsbekämpfungsmitteln und anderen komplexen organischen Verbindungen sind Analysemethoden einzusetzen, mit denen WFR von 70% - 110% erreicht werden. Eine Korrektur des Analysenergebnisses mit der WFR findet in diesen Fällen nicht statt, da bei der Bestimmung von Schädlingsbekämpfungsmitteln mittels Multiverfahren die erweiterte Messunsicherheit von +/- 60 % die Wiederfindung in den unterschiedlichen Matrices und den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen berücksichtigt.

Das Untersuchungslabor überprüft im Rahmen seiner Qualitätssicherungsmaßnahmen regelmäßig die Einhaltung dieser Vorgaben. Bei Abweichungen muss die Ursache ermittelt und abgestellt werden. Liefert eine Untersuchungsmethode im Ausnahmefall WFR unterhalb von 70% bzw. oberhalb von 110%, so ist dies im Analysenbericht explizit zu vermerken und eine Korrektur des Ergebnisses mit der durch eine Validierung ermittelten WFR vorzunehmen. Auf die erfolgte Korrektur ist im Analysenbericht hinzuweisen.

Bei der Bestimmung verschiedener organischer Analyten kann die Ermittlung der WFR unter Nutzung eines Wiederfindungsstandards die Methode der Wahl sein.

Ein Wiederfindungsstandard ist eine chemische Substanz, die der zu analysierenden Probe zugesetzt wird und deren physikalisch-chemisches Verhalten im Analysengang das des Analyten im höchst möglichen Maße repräsentiert. Die WFR des Wiederfindungsstandards wird der des Analyten gleichgesetzt. Im Unterschied zu einem internen Standard, welcher der Probenlösung als Surrogate zur Ermittlung der Messgenauigkeit nach der Extraktion und Aufreinigung zugesetzt wird, wird der Wiederfindungsstandard der Probe zu Beginn der Analyse zugegeben. Wird ein interner Standard der Probe zu Beginn der Analyse zugegeben, kann er auch im Sinne eines Wiederfindungsstandards zur Berechnung der WFR herangezogen werden.

Diese Vorgehensweise sichert die Ermittlung eines konzentrations- und probenspezifischen Wertes für die WFR, der eine fachlich richtige Korrektur des Analysenergebnisses ermöglicht.

Bei der **Analytik unerwünschte Elemente** (vgl. Tabelle 2) ist es grundsätzlich möglich, alle durch den Aufschluss in Lösung gebrachten Elemente richtig zu bestimmen. Somit beträgt die **WFR 100%**.

Eine Korrektur des Analysenergebnisses um die WFR erübrigt sich daher.

Die Attestierung der Ergebnisse erfolgt entsprechend VO (EG) Nr. 152/2009.

Die beschriebene Vorgehensweise steht in prinzipieller Übereinstimmung mit den von der EU im „European Commission Report on the relationship between analytical results, the measurement uncertainty, recovery factors and the provision in EU food legislation“ zur Angabe von Messunsicherheit und WFR im Bereich der unerwünschten Stoffe in Lebensmitteln und Futtermitteln dargestellten Möglichkeiten (http://europa.eu.int/coo/food/food/chemicalsafety/contaminants/sampling_en.htm).