

# **DAP-TM-38**

---

## **Anforderungen an Laboratorien hinsichtlich der Akkreditierung einer Wirkstoff - Multimethode in der Pestizidanalytik**

© Copyright DAP 2008

## **Anforderungen an Laboratorien hinsichtlich der Akkreditierung einer Wirkstoff - Multimethode in der Pestizidanalytik**

### **0. Einleitung**

Das Wesentliche einer Pestizid-Multimethode besteht darin, dass in der Regel über 200 Einzelsubstanzen in einem Aufarbeitungsgang aus einer komplexen Matrix, wie zum Beispiel Gemüse und Obst, extrahiert und mit einem und/oder mehreren spezifischen Detektoren bestimmt werden müssen.

Qualitätssichernde Anforderungen an ein Pestizidlabor müssen sich somit neben Validierung und Verifizierung auch auf die ständige Pflege der Wirkstoffliste hinsichtlich Aktualität erstrecken.

### **1. Wirkstoffliste(n)**

In den verschiedenen amtlichen Methoden (siehe 2.) existieren im Anhang ein oder mehrere Listen mit Wirkstoffen, die mit der jeweiligen Methode bestimmbar sind. Um die entsprechende Methode im Anhang zur Urkunde nennen zu können, muss das Laboratorium für eine uneingeschränkte Nennung mindestens 75% dieser Wirkstoffe abdecken und nachweisen, dass diese auch in der Matrix mit entsprechender Empfindlichkeit bestimmbar sind (Verifizierung). Umfasst das Wirkungsspektrum des Laboratoriums nicht die oben genannte Mindestanforderung wäre die entsprechende Methode einzuschränken.

Wirkstoff/Matrix-Kombinationen, für die derzeit keine externen Validierungsdaten vorliegen, müssen mit einem entsprechenden Mehraufwand vom Laboratorium selbst validiert werden. Außerdem ergeben sich aus der Wirkstoffliste des Laboratoriums auch die erforderlichen Analysengeräte.

### **2. Methoden**

Es gibt folgende amtliche nationale Multimethoden:

ASU L 00.00-34	Modulare Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Lebensmitteln
ASU L 00.00-113	Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Lebensmitteln mittels LC-MS/MS nach Methanolextraktion und Aufreinigung an Diatomeenerde
ASU L 00.00-115	Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in pflanzlichen Lebensmitteln mittels GC-MS(/MS) oder LC-MS/MS nach Acetonitril-Extraktion/Verteilung und Aufreinigung mittels dispersiver SPE(QuEChERS)

und internationale Multimethoden:

DIN EN 12393-1,2,3	Fettarme Lebensmittel – Multiverfahren zur gaschromatographischen Bestimmung von Pestizidrückständen
DIN EN 1528-1,2,3	Fetteiche Lebensmittel – Bestimmung von Pestiziden und polychlorierten Biphenylen (PCB)
AOAC official method 970.52 18.Ed.Rev.1(2006)	Determination of Organochlorine and Organophosphorus Pesticide Residues (non-fatty-foods – Multiresidue Method for the Gas Chromatography)

Daneben existieren Hausverfahren, die sich in erster Linie in der Aufarbeitung von den genannten unterscheiden, sowie Literaturverfahren, die aber überwiegend nur einen Teil des Wirkstoffspektrums der oben genannten Verfahren abdecken können.

### **3. Qualitätssichernde Maßnahmen**

Jedes Laboratorium, das Pestiziduntersuchungen im Lebensmittel- und Futtermittelbereich durchführt, muss über ein spezielles Qualitätssicherungssystem dazu verfügen.

Literaturhinweis:

- Document No SANCO/2007/3131 vom 31. Oktober 2007: *Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed*

#### **3.1 Standardsubstanzen**

Die Prüfung der Reinheit liegt im Verantwortungsbereich des Herstellers. Das Laboratorium muss darauf achten, entsprechend zertifizierte Standardsubstanzen zu erlangen und die Zertifikate auch vorweisen zu können. Im Labor sollte dann die Überprüfung des Standards durch Vergleich mit alten Daten oder den Daten markierter Standards erfolgen. Die Abweichung zwischen diesen Messdaten darf maximal 5-10% betragen (vgl. SANCO 2007/3131 Pkt. 23).

Danach erst dienen sie zur Herstellung von Standardmischungen oder zur Dotierung von Probenmaterial sowie zur Bestimmung der detektorspezifischen Parameter.

#### **3.2 Verifizierung, Validierung**

Im Rahmen der Verifizierung sind bei Matrix/Wirkstoff-Kombinationen, für die externe Validierungsdaten vorliegen, vom Laboratorium objektive Nachweise zu fordern, die zeigen, dass die Bestimmungsgrenze (üblicherweise 0,01 mg/kg), eine Präzision unterhalb von 20% und eine Wiederfindung im Bereich von 70-120% erreicht werden.

Die umfangreichere Validierung ist für Matrix/Wirkstoff-Kombinationen erforderlich, für die derzeit keine externen Validierungsdaten vorliegen.

Die Nachweisführung kann sowohl mit Einzelstandards als auch mit Multistandardgemischen vorgenommen werden. Für einen Multistandard sollte das Labor sicherstellen, dass alle Substanzen eindeutig zugeordnet werden können.

Mit den Multistandards kann auch die Matrix-Validierung durchgeführt werden.

Umfang der durchzuführenden Validierungsmaßnahmen:

Spezifität / Selektivität: Überprüfung mit Einzelsubstanzen

Nachweisgrenze: Überprüfung mit Einzel- bzw. Multistandard an der jeweiligen Matrix (optional)

Bestimmungsgrenze: Überprüfung mit Einzel- bzw. Multistandard an der jeweiligen Matrix

Wiederfindung/  
Wiederholbarkeit: Überprüfung mit Einzel- bzw. Multistandard an der jeweiligen Matrix

Richtigkeit: Nutzung von zertifizierten Referenzmaterialien, Teilnahme an Eignungsprüfungen (vgl. Liste der RV-Anbieter, die für LM-Labore akzeptiert sind)

### 3.3 Matrix-Validierung

Alle im Untersuchungsspektrum befindlichen Substanzen müssen Matrix-validiert bzw. -verifiziert sein. Diese Matrix-Validierung/Verifizierung kann für Lebensmittel gruppenweise erfolgen. In der unteren Tabelle sind die relevanten Lebensmittelgruppen aufgelistet. Um eine Akkreditierung für Lebensmittel allgemein zu erhalten, müssen die Wirkstoffe (exemplarisch, begrenzt auf Wirkstoffgruppen) in jeder Gruppe validiert werden. Gruppe 6, 7 und 8 kann entfallen, wenn Matrix-Validierungen aus den entsprechenden anderen Gruppen vorliegen und die Bestimmungsgrenzen im geforderten Bereich liegen. Sofern die Validierung nur in einer oder einem Teil der Lebensmittelgruppen durchgeführt wurde, muss die Akkreditierung auf diese Lebensmittelgruppe/n eingeschränkt werden. Aus der Gruppe 4 müssen Tee, teeähnliche Erzeugnisse und Gewürze jeweils separat Matrix-validiert bzw. -verifiziert werden.

	<b>Lebensmittelgruppe</b>	<b>Kennzeichen</b>	<b>Beispiele</b>	<b>Anforderung an Bestimmungsgrenzen (BG)</b>
1	Obst und Gemüse			
1a	Obst und Gemüse	hoher Wassergehalt	Kirschen, Erdbeeren, Gurke, Salat	Mindestanforderungen: 0,01 mg/kg bzw. 10% der Höchstmengen gemäß RHmV* bzw. VO(EG) 396/2005
1b	Saures Obst	hoher Säuregehalt	Zitrone, Orange, Apfel	Mindestanforderungen: 0,01 mg/kg bzw. 10% der Höchstmengen gemäß RHmV* bzw. VO(EG) 396/2005
1c	Trockenobst	hoher Zuckergehalt	Rosinen, getr. Feigen	Mindestanforderungen: 0,01 mg/kg bzw. 10% der Höchstmengen gemäß RHmV* bzw. VO(EG) 396/2005
2	Getreide und Getreideerzeugnisse, Hülsenfrüchte (getr.)	geringer Wassergehalt, hoher Stärke- bzw Proteingehalt	Reis, Mais, Weizen, Kuchen, Müsli, Teigwaren, Hülsenfrüchte	Mindestanforderungen: 0,01 mg/kg bzw. 10% der Höchstmengen gemäß RHmV* bzw. VO(EG) 396/2005
3	Öle, Ölsaaten und fetthaltige Lebensmittel	hoher Fettanteil	Oliven, Avocados, Nüsse	Mindestanforderungen: 0,01 mg/kg bzw. 10% der Höchstmengen gemäß RHmV* bzw. VO(EG) 396/2005
4	Getr. Kräuter, Tee, Gewürze	Spezialmatrix	Hopfen, Pfefferminze, Kamille, Paprikapulver, ferm. Kakao, ferm. Kaffee	Mindestanforderungen: 0,01 mg/kg bzw. 10% der Höchstmengen gemäß RHmV* bzw. VO(EG) 396/2005

5	Tierische Lebensmittel			
5a	Fleisch, -erzeugnisse, Milch, -erzeugnisse		Fleisch, Milch, Eier	Mindestanforderungen: 0,01 mg/kg bzw. 10% der Höchstmengen gemäß RHmV* bzw. VO(EG) 396/2005
5b	Honig			Mindestanforderungen: 0,01 mg/kg bzw. 10% der Höchstmengen gemäß RHmV* bzw. VO(EG) 396/2005
6	Säuglingsnahrung	geringere BG erforderlich		0,01 mg/kg und Vorgaben der DiätV und VO(EG) 2006/141
7	Futtermittel	geringer Wassergehalt, hoher Stärke- bzw Proteingehalt		Mindestanforderungen: 0,01 mg/kg bzw. 10% der Höchstmengen gemäß RHmV* bzw. VO(EG) 396/2005 und FuttermittelV
8	Ökologische Lebensmittel	geringere BG erforderlich		0,01 mg/kg

\* RHmV = Rückstandshöchstmengen-Verordnung

#### Anforderungen an Bestimmungsgrenzen:

Im akkreditierten Bereich werden Bestimmungsgrenzen grundsätzlich nur matrixbezogen bestimmt und angegeben. Die Bestimmungsgrenze sollte bei 0,01 mg/kg liegen, diese ist jedoch bekanntermaßen nicht für alle Wirkstoffe erreichbar. Ziel muss es sein, eine Bestimmungsgrenze zu erreichen, die deutlich unterhalb gesetzlicher Vorgaben liegt, z.B. bei 10 – 20% der festgesetzten Höchstmenge. Sollte die Bestimmungsgrenze nicht erreicht werden, z.B. aufgrund von Methoden- bzw. gerätetechnischen Bedingungen, müssen die Bestimmungsgrenzen ausreichend gekennzeichnet und begründet werden.

### 3.4 Wiederfindungen

Wiederfindungen liegen in aller Regel im Bereich von 70 % bis 120 %. Liegt die Wiederfindung außerhalb dieses Bereiches, so ist zu zeigen, dass die Varianz des Verfahrens eine sichere quantitative Aussage zulässt. Die Wiederfindung ist dann im Prüfbericht – mit der Angabe, ob der Analysenwert korrigiert wurde oder nicht – anzugeben.

### 3.5 Messunsicherheit

Für die Abschätzung der Messunsicherheit von Wirkstofffunden innerhalb der Multi-Methoden kann die Literaturangabe aus dem Dokument SANCO/2007/3131 vom 31. Oktober 2007 mit  $\pm 50$  % herangezogen werden. Das Laboratorium sollte aber in der Lage sein, aus eigenen Validierungs-, Verifizierungsdaten bzw. aus Daten zur Qualitätssicherung die laborinterne Messunsicherheit zu ermitteln, die unter den genannten 50% liegen soll.

### **3.6 Ringversuche/Eignungsprüfungen**

Das Laboratorium muss vor einer Akkreditierung mindestens an einem Pestizidringversuch in Lebensmitteln erfolgreich teilgenommen haben. Im Überwachungszeitraum muss dann regelmäßig jedes Jahr erneut mindestens an einem Pestizidringversuch im Bereich seiner Akkreditierung erfolgreich teilgenommen werden. Wenn das Laboratorium für mehrere Lebensmittelgruppen akkreditiert ist, reicht ebenfalls eine Teilnahme pro Jahr unabhängig von der Anzahl der akkreditierten Lebensmittelgruppen aus. Ein Ringversuch gilt nur dann als erfolgreich bestanden, wenn alle Wirkstoffe qualitativ richtig<sup>1</sup> nachgewiesen und mindestens 75% der Wirkstoffe quantitativ mit einem z-Score von  $\pm 2$  bestimmt wurden. Bei zwei nicht erfolgreich abgeschlossenen Ringversuchen in Folge, wird die Akkreditierung für diesen Bereich bis zum erneuten Kompetenznachweis ausgesetzt.

### **4. Qualitätssicherung im Laboralltag**

Mindestens ein interner Standard wird bei jeder Analyse mitgeführt. Ausgewählte Standards werden labortäglich mitgeführt, z.B. am Anfang und am Ende des Tages mit Nachweis der Einhaltung der definierten Bestimmungsgrenzen. Aufzeichnungen werden für ausgesuchte repräsentative Substanzen geführt (mindestens fünf bzw. 10% der in der aktuellen Wirkstoffliste des Laboratoriums genannten Wirkstoffe).

Das Laboratorium muss ein System etabliert haben, um Rückstandsbefunde abzusichern, zwingend vorgeschrieben im Bereich von Richt- oder Grenzwerten, z.B. durch eine zweite Aufarbeitung, durch Aufdotierung (Standardaddition) oder durch Mitführung von Matrix-Standards, um evtl. Retentionszeitverschiebungen erkennen zu können.

### **5. Untersuchungsspektrum**

Das Untersuchungsspektrum sollte an die zu untersuchende Lebensmittelgruppe angepasst sein. Das Laboratorium muss nachweisen, dass das Untersuchungsspektrum regelmäßig (mindestens 2 x im Jahr) der aktuellen Rückstandslage angepasst wird. Dies kann z.B. bei Obst und Gemüse durch regelmäßige Einsicht in Internet-Datenbanken oder Ergebnisberichten von Untersuchungsstudien der Untersuchungsämter, von Verbraucherverbänden oder Umweltorganisationen erfolgen. Des Weiteren gibt es für einzelne Lebensmittel eine Mindestuntersuchungsanforderung der entsprechenden Verbände (z.B. für Tee oder Getreide).

Der Kunde ist über das aktuelle Wirkstoffspektrum und die dazugehörige Bestimmungsgrenze zu informieren und auf dem Laufenden zu halten (Bsp.: Anlage zum Prüfbericht, Homepage, Zustellung auf Anforderung via Post, Fax oder E-Mail).

Außerdem hat das Laboratorium den Stand/die Version des Untersuchungsspektrums zu dokumentieren, um sicher zu stellen, welches Untersuchungsspektrum mit welchen Bestimmungsgrenzen in der jeweiligen Lebensmittelgruppe zu welchem Zeitpunkt und für welchen Prüfbericht aktuell gültig war.

---

<sup>1</sup> falsch positiv ermittelte Wirkstoffe gelten auch als nicht bestanden (= K.O. Kriterium)