

Qualitätsmanagement-Handbuch für die Arbeitsgruppe "Pestizide"
der Lebensmittelchemischen Gesellschaft
Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Arbeitsexemplar (unterliegt dem Änderungsdienst, incl. Nachträge)

Informationsexemplar (unterliegt nicht dem Änderungsdienst)

Inhaltsverzeichnis:

a) Qualitätspolitik	1
b) Organisation des koordinierenden Gremiums.....	2
c) Schulung und Kompetenz des Personals.....	2
d) Aufgaben und Verantwortlichkeiten des Personals.....	2
e) Steuerung der Dokumentation	2
f) Audits und Reviews	4
g) Ziele, Anwendungsbereich, statistische Grundlagen der Eignungsprüfungen.....	4
h) Verfahrensweisen zur Durchführung	4
i) Vorbereitung und Ausgabe des Berichts.....	8
j) Handlungen und Rückkopplung der Teilnehmer	9
k) Dokumentation und Archivierung von Aufzeichnungen.....	9
l) Behandlung von Beschwerden.....	9
m) Verfahrensweisen zur Vertraulichkeit und zur Vermeidung von betrügerischem Einverständnis oder von Verfälschung von Ergebnissen.....	9
n) Informationen zur Berechnung	9
o) Sicherheits- und Umweltaspekte.....	10
p) Unterverträge	10
q) Teilnahmegebühren	10
r) Umfang der Verwendbarkeit.....	10
s) Generelle Verfahrensweisen zur Teilnahme und zur Verwendung von Ergebnissen.....	10

Dieses Handbuch ist Eigentum der Arbeitsgruppe "Pestizide" und darf nicht ohne schriftliche Genehmigung vervielfältigt werden!

geprüft von Dr. Schöneweiß am	7.11.2002
genehmigt von Dr. Kempe am	5.1.2005

Verteiler:

- 1
- 2

a) Qualitätspolitik

Laboreignungsprüfungen sind ein wichtiges Instrument zur Bewertung aller Laboratorien, die regelmäßig Untersuchungen auf Pestizidrückstände in Lebensmitteln durchführen, um die Einhaltung der rechtlich vorgeschriebenen Höchstmengen zu kontrollieren. Die Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse aus verschiedenen Laboratorien ist eine wesentliche Voraussetzung zur gegenseitigen Anerkennung der Befunde

sowohl auf nationaler Ebene als auch im Bereich der Europäischen Gemeinschaft, in der die Höchstmengen bereits weitgehend harmonisiert sind.

Die Arbeitsgruppe "Pestizide" zählt es zu ihren Zielen, dafür geeignete Laboreignungsprüfungen im deutschsprachigen Raum zu planen, allen interessierten Laboratorien anzubieten und durchzuführen. Sie bezieht sich dabei auf die allgemein akzeptierte Grundlage des ISO/IEC Guide 43-1:1997 (E) 1 und erfüllt damit die Voraussetzungen, dass ihre Laboreignungsprüfungen von den zuständigen Akkreditierungsstellen akzeptiert werden.

Die Arbeitsgruppe "Pestizide" ist ein Ausschuss der Fachgruppe "Lebensmittelchemische Gesellschaft" in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Varrentrappstraße 40-42, D-60486 Frankfurt/M. Die Arbeitsgruppe wird vertreten durch ihren gewählten Obmann. Er kann die Verantwortung für eine gesamte Laboreignungsprüfung oder nur für einzelne Arbeitsschritte daraus an seinen Stellvertreter oder an ein anderes Mitglied der Arbeitsgruppe delegieren.

b) Organisation des koordinierenden Gremiums

Der Obmann oder sein Vertreter organisiert die Laboreignungsprüfung und ist für ihre Durchführung verantwortlich. Er kann mit der Durchführung oder mit einzelnen Arbeitsschritten daraus ein anderes Mitglied der Arbeitsgruppe oder eine andere geeignete Person mit den erforderlichen fachlichen und statistischen Kenntnissen beauftragen.

Er legt fest, wie die Daten zu verarbeiten sind (z.B. die Mindestanforderungen an den PC, die zu verwendende Software und die Art der Datenspeicherung).

c) Schulung und Kompetenz des Personals

Der Obmann oder sein Vertreter stellt sicher, dass an der Durchführung der Eignungsprüfung nur Personen mitwirken, die über die erforderlichen fachlichen und statistischen Kenntnisse und über einschlägige Erfahrungen verfügen.

d) Aufgaben und Verantwortlichkeiten des Personals

Der Obmann oder sein Vertreter dokumentiert alle wesentlichen Informationen in Zusammenhang mit der Eignungsprüfung. Dazu gehören:

- Namen und Anschriften des Herstellers oder Lieferanten des Untersuchungsmaterials und der Referenzlaboratorien, die dessen Homogenität und Stabilität prüfen,
- die Anzahl der erwarteten Teilnehmer,
- die Beschreibung des Untersuchungsmaterials und die Begründung für dessen Auswahl,
- die Beschreibung der Herkunft des Untersuchungsmaterials, der Bearbeitung, Prüfung und des Versands,
- der Zeitplan zum Ablauf der Eignungsprüfung,
- Einzelheiten über die Durchführung der Eignungsprüfung,
- ein Überblick über das vorgesehene statistische Verfahren zur Auswertung,
- eine Beschreibung der den Teilnehmern überlassenen Daten und Informationen,
- die Grundlagen für die Bewertung,
- eine Beschreibung der zu veröffentlichenden Ergebnisse und Schlussfolgerungen.

e) Steuerung der Dokumentation

➤ Informationen zu einer geplanten Eignungsprüfung

Die Teilnahme an einer Eignungsprüfung wird interessierten Laboratorien schriftlich (z.B. per Post oder durch E-Mail) angeboten. Darüber hinaus werden die aktiven und korrespondierenden Mitgliedern der Arbeitsgruppe im Rahmen der Sitzungen der Arbeitsgruppe und durch das Protokoll über bevorstehende Laboreignungsprüfungen informiert.

¹ Proficiency testing by interlaboratory comparisons- Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes [ISO Guide]

Eine geplante Eignungsprüfung sollte der Deutschen Koordinierungsstelle für Laboreignungsprüfungen im Bereich der amtlichen Lebensmittelüberwachung (DKLL) gemeldet und der Bundesanstalt für Materialforschung (Datenbank IRIS) zur Veröffentlichung mitgeteilt werden.

➤ Termine

Für jede Eignungsprüfung wird ein Zeitplan erstellt. Er enthält die Termine für die Herstellung, für die Stabilitäts- und Homogenitätsprüfung und für den Versand des Untersuchungsmaterials, für die Durchführung der Untersuchungen durch die Teilnehmer, für die Abgabe der Analysenergebnisse, für die Zusammenstellung und Auswertung der Ergebnisse und für die Benachrichtigung der Teilnehmer von der Auswertung. Er wird den Teilnehmern zugeschickt.

➤ Vorgaben zur Durchführung und zur Übermittlung der Ergebnisse

Jedem Teilnehmer werden folgende Formblätter (ggf. in elektronischer Form bzw. auf Diskette) mit der Bitte um Rücksendung zugeschickt.

- Liste des möglichen Untersuchungsumfangs.

Die Liste enthält alle Analyte, die in die Eignungsprüfung einbezogen werden sollen. Der Teilnehmer wird gebeten, in der Liste diejenigen Analyte zu kennzeichnen, die er in seinem Labor bestimmen kann.

Außerdem ist jeweils die untere Grenze des praktischen Arbeitsbereichs einzutragen. Art und Gehalt der Analyte im Untersuchungsmaterial bleiben dem Teilnehmer aber unbekannt.

- Empfangsbestätigung über den Eingang des Untersuchungsmaterials.
- Ergebnistabelle

In dieser Liste wird der Teilnehmer gebeten, seine einzelnen Analysenergebnisse und den Mittelwert daraus einzutragen. Massenanteile unter 0,100 mg/kg werden dabei mit 2 signifikanten Ziffern angegeben (z.B. 0,058 mg/kg) und über 0,100 mg/kg mit 3 signifikanten Ziffern (z.B. 0,156 mg/kg, 1,64 mg/kg, 10,3 mg/kg). Für Analyte, deren Gehalte unter der Grenze des praktischen Arbeitsbereichs gefunden werden, soll diese Grenze mit einer signifikanten Ziffer angegeben werden.

Die Analysenergebnisse werden nicht durch die Wiederfindung korrigiert.

Wenn nicht anders bei der Ausschreibung der Laboreignungsprüfung festgelegt,

- werden Analysenergebnisse unter einem festgelegten Massenanteil nicht eingetragen;
- gibt der Teilnehmer an der Eignungsprüfung an, ob er bei der quantitativen Bestimmung mit einer Lösung der Standardsubstanzen in einem Lösungsmittel oder in einer Lösung mit Matrixbestandteilen (z.B. gereinigter Extrakt aus einer Kontrollprobe) kalibriert hat;
- muss jede Gehaltsangabe der Rückstandsdefinition der geltenden RHmV entsprechen, vor allem wenn z.B. Isomere oder Umwandlungsprodukte getrennt bestimmt worden sind. Wenn einzelne Anteile, die nach der RHmV zum Rückstand gehören, nicht bestimmt worden sind, muss dies besonders vermerkt werden;
- trägt der Teilnehmer in die Ergebnistabelle außerdem die Wiederfindung für alle Analyte ein, die er im Untersuchungsmaterial quantitativ bestimmt hat. Die Werte stammen aus Zusatzversuchen mit Konzentrationen, die in der Nähe der gefundenen Gehalte liegen. Die Wiederfindung wird in % mit einer Dezimalstelle angegeben;
- trägt der Teilnehmer in eine Spalte ‚Blindwerte‘ der Ergebnistabelle seine Ergebnisse aus der Untersuchung gleichzeitig analysierter, unbehandelter Proben ein;
- Berichtsbogen mit Angaben zur Arbeitsweise
Wenn nicht schon in der Ergebnistabelle gefordert, werden üblicherweise auf einem gesonderten Berichtsbogen vom Teilnehmer stichwortartige Informationen zu folgenden Arbeitsschritten erwartet: Extraktionsmittel, Art der Extraktreinigung, Bestimmungstechnik (z.B. Art der GC-Säulen und Detektoren), Art der Kalibrierung, Art der Absicherung der Identität.

➤ Informationen zu ausgewerteten Eignungsprüfungen

f) Audits und Reviews

Die Durchführung von internen Audits und die Bewertung des Qualitätsmanagementsystems werden nicht als notwendig angesehen.

g) Ziele, Anwendungsbereich, statistische Grundlagen der Eignungsprüfungen

Eine Eignungsprüfung wird angeboten, damit die Teilnehmer ihre Arbeitsweise überprüfen und mit den Ergebnissen anderer Teilnehmer vergleichen können. Grundsätzlich steht es jedem Teilnehmer frei, welche Analysemethoden er verwenden will. Wenn ein Labor erfolgreich an einer Eignungsprüfung teilnimmt, kann es damit seine Kompetenz gegenüber Dritten (z.B. einem Kunden oder einer Akkreditierungsstelle) unter Beweis stellen.

Bei einer Eignungsprüfung werden Teilmengen eines definierten Untersuchungsmaterials an die Teilnehmer (mindestens 10) versandt. Die Teilnehmer haben die Aufgabe, die darin enthaltenen Analyte zu identifizieren und ihre Gehalte quantitativ zu bestimmen.

Wenn die Ergebnisse der Teilnehmer ausgewertet werden, ist die Basis dafür der Median als robuster Mittelwert aller Teilnehmer oder einer Untergruppe davon, falls einige Ergebnisse aus Gründen, die jeweils benannt werden müssen, nicht einbezogen werden sollen. Üblicherweise kommt dieser robuste Mittelwert dem wahren Gehalt sehr nahe, wenn die Teilnehmer über ausreichende Erfahrungen mit ihren Analysemethoden verfügen. Der robuste Mittelwert kann allerdings vom wahren Wert abweichen, wenn die Ergebnisse der Teilnehmer nicht normal verteilt sind.

Die Richtigkeit der Analyseergebnisse wird durch die Bestimmung der Wiederfindung in Zusatzversuchen abgeschätzt. Die als Maßstab für die Berechnung des Z-Scores benötigte typische Präzision ergibt sich aus der statistischen Auswertung.

h) Verfahrensweisen zur Durchführung

➤ Herstellung des Untersuchungsmaterials

Die Herstellung und der Versand des Untersuchungsmaterials werden von kompetenten Personen durchgeführt. Die dazu verwendeten Verfahren werden dokumentiert.

Untersuchungsmaterial, das gewachsene Rückstände enthält, wird homogenisiert und geteilt.

Dotiertes Untersuchungsmaterial wird nach einer der folgenden zwei Arbeitsweisen hergestellt:

- Das Substrat wird homogenisiert, geteilt und jede Teilmenge in ein geeignetes Gefäß gefüllt. Zu jedem Gefäß wird die definierte Menge einer Standardlösung zugefügt. In diesem Fall wird der Teilnehmer an der Eignungsprüfung angewiesen, den gesamten Inhalt eines Gefäßes zu untersuchen.
- Das Substrat wird homogenisiert, mit der definierten Menge einer Standardlösung versetzt, gründlich gemischt und die Mischung geteilt. Die Teilmengen werden in geeignete Gefäße gefüllt und tiefgefroren.

➤ Homogenitätsprüfung

Die Untersuchung einer ausreichenden Anzahl von Proben aus unterschiedlichen Gefäßen in mindestens einem Referenzlabor stellt sicher und dokumentiert, dass die Standardabweichung der dort gefundenen Analyseergebnisse nicht einen festgelegten Wert übersteigt² oder dass diese Standardabweichung im F-Test nicht signifikant größer ist als die Standardabweichung aus Wiederholungsmessungen einer einzelnen Probe.

Die Standardabweichung s_n der Ergebnisse von mehreren Teilen eines als homogen angesehenen Materials soll nicht signifikant größer sein als die Standardabweichung s_1 der Ergebnisse aus einem Teil dieses Materials.

Beispiel: Es wurden 100 Gläser mit dem als homogen angesehenen Material gefüllt. 10 Gläser davon wurden separat untersucht. Die Ergebnisse für die 10 Gläser werden verglichen mit z. B. 5 Ergebnissen, die bei der Untersuchung des Materials aus dem selben Glas erzielt wurden. Mit dem F-Test wird geprüft, ob s_n und s_1 vergleichbar sind.

² M. Thompson, R. Wood: International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories. J. AOAC Int. 76, 926 – 940 (1993), Appendix II.

➤ Stabilitätsprüfung

Die Untersuchung einer festgelegten Anzahl von Teilmengen des Untersuchungsmaterials in mindestens einem Referenzlabor stellt sicher und dokumentiert, dass die bestimmten Analyte im Untersuchungsmaterial so stabil sind, dass keine wesentliche Abnahme ihrer Gehalte bis zum Termin der Abgabe der Analysenergebnisse der Teilnehmer zu erwarten ist.

➤ Logistik

Der Obmann oder sein Vertreter stellt sicher, dass die Teilmengen des Untersuchungsmaterials angemessen verpackt und so transportiert werden, dass ihre Eigenschaften erhalten bleiben. .

➤ Ausstattung bei der Auswertung

Der Obmann oder sein Vertreter stellt sicher, dass für die Datenverarbeitung eine adäquate Ausstattung vorhanden ist, dass die Software und die von dieser benutzten Rechenwege stichprobenartig mit Testdatensätzen geprüft wird und die Speicherung und Sicherheit der Datenfiles geregelt ist.

Es ist beispielsweise an Stichproben in einem festzulegenden Umfang zu prüfen, ob die übermittelten Ergebnisse der Teilnehmer korrekt in die Tabellen übertragen wurden, in denen die statistischen Daten des Ringversuchs berechnet werden. Ebenso ist die Software stichprobenartig zu prüfen. Die Berechnung durch z. B. Formeln, die für bestimmte Bereiche gelten, ist mit einem unabhängigen Verfahren zu prüfen. Diese Prüfungen sind zu dokumentieren.

➤ Verfahren zur Feststellung des angenommenen Wertes ³

Der angenommene Wert ist ein Schätzwert für den tatsächlichen Gehalt eines Stoffes im Untersuchungsmaterial und dient als Grundlage für die statistische Auswertung der Analysenergebnisse aller Teilnehmer.

Als angenommener Wert gilt der Median (50. Percentil) aus den Mittelwerten der Analysenergebnisse aller Teilnehmer. Dabei können einzelne Analysenergebnisse aus Gründen, die jeweils benannt werden müssen, außer Betracht bleiben. Der Median ist ein besonders robustes Maß für einen Mittelwert, denn er wird durch stark abweichende Analysenergebnisse einzelner Teilnehmer kaum verändert.

➤ Datenanalyse

Die für die Auswertung zusammengestellten Ergebnistabellen werden den Teilnehmern an der Eignungsprüfung zwecks Kontrolle der korrekten Datenübernahme bekannt gegeben. Die Analysenergebnisse und die daraus berechneten Daten werden über einen festgelegten Zeitraum hinweg auf einem geeigneten Datenträger aufbewahrt.

Der Einfluss von extremen Ergebnissen einzelner Teilnehmer auf die Berechnung des angenommenen Wertes der Analytkonzentration und die typische Präzision wird durch die Auswertung mit robusten statistischen Verfahren gering gehalten.

Falls bei der Analyse der Daten begründete Zweifel auftreten, dass das Untersuchungsmaterial trotz eines erfolgreichen Homogenitäts- und Stabilitätstests nicht ausreichend homogen und/oder stabil war, werden keine z-scores berechnet.

- Behandlung falsch positiver Ergebnisse

Wenn ein Teilnehmer im Untersuchungsmaterial einen Stoff gefunden hat, der zwar zum vorgesehenen Untersuchungsumfang gehört, dessen Anwesenheit aber dem Organisator der Eignungsprüfung nicht bekannt war, wird dieses Ergebnis als falsch positiv behandelt.

Wenn allerdings mehr als 5 % der Teilnehmer einen solchen Stoff gefunden haben, wird ein Referenzlabor beauftragt, die Unstimmigkeit zu überprüfen. Je nach dem Ergebnis wird im Einzelfall über die Bewertung entschieden.

- Behandlung falsch negativer Ergebnisse

Wenn ein Teilnehmer einen im Untersuchungsmaterial enthaltenden Analyten nicht gefunden hat, wird dieses Ergebnis in Abhängigkeit von seiner unteren Grenze des praktischen Arbeitsbereiches entweder als "falsch negativ" oder als "unzureichende Empfindlichkeit" bewertet.

³ Definition des angenommenen Wertes (assigned value) siehe VIM:1993, 1.20 and notes 1 and 2

Ein "falsch negatives" Ergebnis liegt dann vor, wenn die angenommene Konzentration des Analyten vermindert um die doppelte Standardabweichung ($\hat{X} - 2s_R$) noch oberhalb der unteren Grenze des praktischen Arbeitsbereiches liegt. Gibt das Labor für die untere Grenze des praktischen Arbeitsbereiches dagegen einen höheren Wert an, ist von einer nicht ausreichenden Nachweisempfindlichkeit auszugehen.

Z-scores werden nur für falsch negative Ergebnisse berechnet, wobei anstelle des Analysenwertes die vom Labor angegebene untere Grenze des praktischen Arbeitsbereiches einzusetzen ist.

- Festlegung des angenommenen Wertes der Analytkonzentration

Als angenommener Wert für den Gehalt eines Analyts gilt der Median (\hat{X}) aus den Mittelwerten der Analysenergebnisse der Teilnehmer. Ergebnisse "< ... mg/kg" werden bei dieser Berechnung nicht berücksichtigt. Liegt der angenommene Wert nahe an der durchschnittlichen unteren Grenze des praktischen Arbeitsbereiches oder liegt die ermittelte relative Standardabweichung bei einzelnen Analyten über 50%, erfolgt eine Festlegung des wahren Wertes erst nach einer Ursachendiskussion in der AG Pestizide der GDCh.

- Festlegung der Vergleichsstandardabweichung s_R oder der relativen Vergleichsstandardabweichung RSD_R zur Berechnung eines z-scores

Folgende Werte können prinzipiell zur Berechnung der Z-Scores als Standardabweichungen genutzt werden:

- die mit Hilfe der Horwitz-Gleichung oder einem analogen Verfahren empirisch berechnete relative Standardabweichung RSD_R (HOR);
- eine aufgrund der Aufgabenstellung zwingend benötigte Mindestpräzision (fit-for-purpose RSD, durch den Ausrichter der Laborvergleichsuntersuchung festzulegen);
- die tatsächlich in der Eignungsprüfung ermittelten Standardabweichung s_R ;
- die für Pestizidrückstände in pflanzlichen Lebensmitteln typische RSD von 30% (konzentrationsunabhängig)

Mit der Horwitz-Gleichung oder analog abgeleiteten Beziehungen zwischen der Konzentration und der RSD läßt sich eine relative Vergleichsstandardabweichung (RSD_R HOR) abschätzen, die üblicherweise bei dem vorliegenden Gehalt des Analyts zu erwarten ist. Dieser Wert berücksichtigt allerdings nicht die tatsächliche Streuung der Analysenwerte und ist nicht zutreffend, wenn störende Stoffe aus der Matrix, außergewöhnliche Eigenschaften des zu bestimmenden Analyten oder andere spezielle Faktoren eine maßgebliche Rolle spielen. Analog ist die Festlegung einer für die Aufgabenstellung notwendigen Mindestpräzision in Form einer dem Zweck angepassten Standardabweichung ("fit-for-purpose"-Standardabweichung) zu bewerten.

Eine Berücksichtigung der in Rahmen der Laboreignungsprüfung vorgefundenen Streuung erfolgt über die Berechnung der tatsächlichen Standardabweichung s_R . Zur Vermeidung von Problemen, welche durch Ausreißerwerte unterschiedlicher statistischer Relevanz hervorgerufen werden, wird s_R bevorzugt mit einem Verfahren der robusten Statistik berechnet. Diese tatsächlich vorgefundene Standardabweichung spiegelt die individuelle Komplexität jeder einzelnen Bestimmung am besten wieder.

Eine geeignete Methode der robusten Statistik ist das Qn-Verfahren. Dabei werden abseits liegende Analysenergebnisse nicht als Ausreißer eliminiert, aber geringer gewichtet. Das Verfahren beruht darauf, dass von n Laboratorien, die einen Labormittelwert für einen Wirkstoff angegeben haben, $n \cdot (n-1)/2$ Differenzen zwischen den n Labormittelwerten berechnet und in aufsteigender Reihenfolge geordnet; der Wert des 25. Percentils wird mit dem "Anpassungsfaktor" von 2,2194 multipliziert. Auf diese Weise ergibt sich ein guter Schätzwert für die Standardabweichung nach der klassischen Berechnungsweise, ohne dass eventuelle Ausreißer diesen Schätzwert der Präzision verfälschen können.

Als Alternative kann als relative Vergleichsstandardabweichung RSD_R auch der Wert von 30 % verwendet werden, der sich bei Auswertung zahlreicher Ringversuche mit Pestizidrückständen (etwa 0,01 – 3 mg/kg) in pflanzlichen Lebensmitteln als kaum konzentrationsabhängiger Durchschnittswert ergeben hat.

Auf welche Weise s_R oder RSD_R berechnet wird, entscheidet der Obmann im Einzelfall je nach der Struktur des Datenmaterials.

- Berechnung des z-score

Für jeden Stoff in jedem Labor wird ein z-score (Z) nach folgender Gleichung berechnet:

$$Z = \frac{x - \hat{X}}{s_R}$$

Dabei ist

- x der vom Labor angegebene Mittelwert der Analytkonzentration
- \hat{X} der Median der Analytkonzentration aus allen Labormittelwerten
- s_R die geforderte Vergleichsstandardabweichung

Bei einem falsch negativen Ergebnis wird für x der **Konzentrationswert der unteren Grenze des praktischen Arbeitsbereiches** eingesetzt.

Falsch positive Ergebnisse werden in einer gesonderten Tabelle angegeben, ohne dass für diese Ergebnisse Z-scores berechnet werden

- Bewertung des z-scores

Der z-score für einen Stoff wird wie folgt bewertet:

- innerhalb ± 2 gut bis befriedigend;
- von + 2 bis + 3 und von - 2 bis - 3: fragwürdig;
- über + 3 und über - 3: ungenügend

- Berechnung und Bedeutung von kombinierten z-scores

Ziel der Einführung von Kombinationsscores ist es, die verschiedenen z-scores eines Laboratoriums (ermittelt für die unterschiedlichen Analyten) in geeigneter Weise zusammenzufassen und damit zu einer "Gesamtbewertung" des Labors im Rahmen einer LVU oder sogar mehrerer LVU zu gelangen. So läßt der RSZ-Wert (Rescaled Sum of Scores) erkennen, ob systematische Abweichungen vorliegen, d.h. ob ein Teilnehmer durchweg zu niedrigerer oder zu häufig höhere Analysenergebnisse im Vergleich zum jeweiligen Median erhalten hat.

Der RSZ-Wert wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$RSZ = \sum z / \sqrt{n}$$

Dabei ist

- $\sum z$: die Summe der z-scores (unter Berücksichtigung der Vorzeichen)
- n : die Anzahl der summierten z-scores

Ein RSZ-Wert wird wie der z-score eines einzelnen Analysenergebnisses bewertet.

Erreicht ein Labor einen guten RSZ-Wert und liegen alle z-scores im Bereich von -2 bis +2 bedeutet dies nicht zwangsläufig, dass das Labor eine zufriedenstellende Leistung erbracht hat. Dies gilt für den Fall, dass alle oder die meisten z-scores außerhalb des Bereiches -1 bis +1 liegen. Die normale Wahrscheinlichkeit, dass ein einzelner z-score außerhalb ± 1 liegt, beträgt 32%. Werden zwei Analyten berücksichtigt, reduziert sich für ein durchschnittliches Labor die statistische Chance in beiden Fällen einen z-score außerhalb des Bereiches ± 1 zu erzielen auf $0,32 \times 0,32 = 0,1$ bzw. 10%. Ganz analog errechnet sich bei 3 Analyten eine Chance von 3% für den Fall, dass ein durchschnittliches Labor in allen drei Fällen keinen z-score im Bereich ± 1 zu erzielt. Je mehr Analyten berücksichtigt werden, um so häufiger müssen also bei Laboratorien mit durchschnittlicher Präzision einzelne z-scores in den Bereich ± 1 fallen.

Zur objektiven Bewertung der Gesamtpräzision innerhalb der Eignungsprüfung läßt sich der SSZ-Wert (Sum of Squared Scores) nach folgender Gleichung berechnen:

$$SSZ\text{-score} = (z\text{-score } 1)^2 + (z\text{-score } 2)^2 + \dots + (z\text{-score } n)^2$$

Der Vergleich des SSZ-Werts eines Labors mit tabellierten Vergleichswerten (Werte der χ^2 Verteilung) zeigt, ob dieses Labor insgesamt eine Präzision erreicht hat, die unterhalb oder oberhalb der allgemein erreichten Präzision liegt. Verschiedene Tabellenwerte der χ^2 Verteilung müssen deshalb herangezogen werden, da der SSZ-Wert auch für ein gutes Labor mit der Zahl der berücksichtigten Analyten ansteigt. Die tabellierten Vergleichswerte sind für eine unterschiedliche Anzahl von Analysenwerten sowie für unterschiedliche Vertrauensbereiche berechnet und erlauben damit wie die z-scores eine Bewertung in den Kategorien gut, befriedigend, fragwürdig und ungenügend (**Tabelle 1**). Allerdings ist es für eine ausgeglichene Berücksichtigung der einzelnen z-scores notwendig, dass diese anhand der tatsächlich beobachteten Standardabweichung berechnet wurden.

Tabelle 1: Vergleichswerte der χ^2 Verteilung zur Beurteilung von SSZ-Werten

Anzahl Analyten	Bewertung, % akzeptierte Werte (Signifikanzgrenze)			Durchschnittswert für zufriedenstellende Z-Scores
	sehr gut / gut 68,27% (0,3173)	Zufriedenstellend 95,45% (0,0455)	Fragwürdig 99,73% (0,0027)	
2	2,3	6,2	11,8	1,8
3	3,5	8,0	14,2	1,6
4	4,7	9,7	16,3	1,6
5	5,9	11,3	18,2	1,5
6	7,0	12,8	20,1	1,5
7	8,2	14,3	21,8	1,4
8	9,3	15,8	23,6	1,4
9	10,4	17,2	25,3	1,4
10	11,5	18,6	26,9	1,4
11	12,6	20,0	28,5	1,3
12	13,7	21,3	30,1	1,3
13	14,8	22,7	31,7	1,3
14	15,9	24,0	33,2	1,3
15	17,0	25,3	34,7	1,3
16	18,1	26,7	36,2	1,3
17	19,2	28,0	37,7	1,3
18	20,3	29,2	39,2	1,3
19	21,4	30,5	40,6	1,3
20	22,4	31,8	42,1	1,3
30	33,1	44,2	56,0	1,2

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Berechnung der SSZ-scores neben dem RSZ-Wert eine weitere Möglichkeit darstellt, die Gesamtleistung eines Labors zu bewerten. Allerdings werden hier im Gegensatz zum RSZ systematische und zufällige Abweichungen der Laborergebnisse gleichermaßen berücksichtigt.

Ein nicht zu vernachlässigender Aspekt bei der Bildung der SSZ-scores ist die Bewertung von Extremwerten bzw. nicht gefundenen Analyten. Um zu verhindern, dass gute Laboratorien mit einmaligen "Ausrutschern" nicht prinzipiell die Gesamtbeurteilung "ungenügend" erhalten, empfiehlt es sich, die z-scores nach oben bzw. unten zu begrenzen. Als Grenzen haben sich hier die Werte - 3,5 +3,5 bewährt.

i) Vorbereitung und Ausgabe des Berichts

Der Bericht über die Auswertung der Eignungsprüfung enthält folgende Elemente:

- Name und Anschrift des Verantwortlichen
- Namen der an der Durchführung und Auswertung beteiligten Personen
- Ausgabedatum und Nummer des Berichts und Benennung des Eignungsprüfungssystems
- Beschreibung des Untersuchungsmaterials, seine Herstellung und Prüfung
- Ergebnisse der Teilnehmer und die ihnen zugewiesenen Nummern des Labaorcodes
- Auswertungsdaten
- Verfahren zur Ermittlung des angenommenen Wertes
- Einzelheiten zur Rückverfolgbarkeit und zur Messunsicherheit des angenommenen Wertes
- Kommentare der an der Durchführung beteiligten Personen über die Laboratorien
- Angaben zur statistischen Analyse der Daten

j) Handlungen und Rückkopplung der Teilnehmer

Die Teilnehmer werden angeregt, Fragen, Mitteilungen und Verbesserungsvorschläge an den Obmann zu richten.

k) Dokumentation und Archivierung von Aufzeichnungen

Alle Aufzeichnungen zu einer Eignungsprüfung werden 10 Jahre lang bei der im Abschlussbericht genannten Stelle aufbewahrt.

l) Behandlung von Beschwerden

Ein Teilnehmer muss eine eventuelle Beschwerde oder Reklamation schriftlich vorbringen.

Der Obmann veranlasst die Bearbeitung, in der die Beschwerdegründe geprüft werden, und teilt das Ergebnis dem Beschwerdeführer mit. Er prüft, ob ggf. weitere Laboratorien betroffen sind und leitet, wenn erforderlich, Korrekturmaßnahmen ein. Wenn ein Teilnehmer aus einer Reklamation einen Schadenersatzanspruch ableitet, wird die GDCh unverzüglich eingeschaltet.

Wird auf Grund einer Reklamation eine Änderung an diesem Handbuch erforderlich, so wird dies vom Obmann veranlasst.

m) Verfahrensweisen zur Vertraulichkeit und zur Vermeidung von betrügerischem Einverständnis oder von Verfälschung von Ergebnissen

Die Daten der Teilnehmer werden vertraulich behandelt. Jedem Teilnehmer wird ein Laborcode zugewiesen, der bei der Auswertung und der Darstellung der Ergebnisse ausschließlich verwendet wird.

Es wird angestrebt, dass die Zuordnung der Teilnehmer zu Analyseergebnissen nur den Personen bekannt wird, die an der Auswertung der Eignungsprüfung beteiligt sind.

Die Teilnehmer werden darauf hingewiesen, dass sie keine Informationen untereinander über Analyseergebnisse austauschen dürfen, bevor die Ergebnisse an den Koordinator abgegeben sind.

Werden bei einer Eignungsprüfung mehrere Analyseergebnisse und ggf. ein Mittelwert angegeben, obwohl nur die Übermittlung eines einzigen Ergebnisses pro Analyt vereinbart war, erfolgt die Bewertung des Labors mit dem jeweils zuerst aufgeführten Einzelwert.

n) Informationen zur Berechnung

Die Berechnung der Kenndaten zur Bewertung der von den Laboratorien übermittelten Analyseergebnisse erfolgt wie unter h) angegeben. Dazu werden entweder Standard-Software (z.B. Microsoft Excel) oder spezielle, auf ihre Eignung überprüfte Software-Produkte verwendet.

Qualitätsmanagement-Handbuch für die Durchführung von Laboreignungsprüfungen QMH		
Version: 01	gültig ab: 5.1.2005	Seite 10 von 10

o) Sicherheits- und Umweltaspekte

Beim Versand des Untersuchungsmaterials werden die Aspekte der Sicherheit und des Umweltschutzes beachtet.

p) Unterverträge

Der Obmann der Arbeitsgruppe führt eine Liste der Unterauftragnehmer und bewertet die Qualität ihrer Zuarbeit.

q) Teilnahmegebühren

Eine Teilnahmegebühr wird erhoben, um die Unkosten bei der Herstellung, der Überprüfung und dem Versand des Untersuchungsmaterials abzudecken. Sie ist vor dem Versand des Untersuchungsmaterials fällig. Weitere Vorarbeiten und die Auswertung der Analyseergebnisse erfolgen ehrenamtlich und sind nicht mit Kosten verbunden.

r) Umfang der Verwendbarkeit

Die Ergebnisse aus einer Laboreignungsprüfung der Arbeitsgruppe "Pestizide" sind geeignet, die Kompetenz eines Laboratoriums auf dem Gebiet der Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln und ähnlichen Analyten (Wachstumsregulatoren, Vorratsschutzmittel, organische Kontaminanten) bei der Untersuchung von Lebensmitteln unter Beweis zu stellen.

s) Generelle Verfahrensweisen zur Teilnahme und zur Verwendung von Ergebnissen

➤ Teilnahmebedingungen

Die Teilnahme steht allen Laboratorien frei.

➤ Vereinbarung zur Durchführung

Bei einer Eignungsprüfung wird keine Reihenfolge der Teilnehmer (Ranking) aufgestellt.

Anmerkungen

Die Gliederung dieses Handbuches entspricht ISO/IEC Guide 43-1:1997 (E), Annex B.