



Probenahme und Analyseergebnisse:

***Wie hängt das
zusammen ?***

Probenahme

- **Zweck** der Probenahme?
z.B. Monitoring oder Konformität mit gesetzl. Regelungen
oder Kundenspezifikationen oder Betrugsverdacht oder...
- Welche **Parameter** sollen untersucht werden?
z.B. Pestizide oder Mykotoxine oder PA/TA oder ...
- Welche Art von **Ware** soll untersucht werden?
z.B. frisches Obst/Gemüse oder Schüttgut (Getreide, Soja,..)
oder Tee/Gewürze oder verarbeitete Produkte
(Schokolade) oder ...

Probenahme

- Einfache Fragen / Ansätze !
aber: wehe es geht ins Detail ...



- Beispiele aus der aktuellen Praxis:

➔ Tafel-Trauben



➔ Tomaten



➔ Rapssamen





Tafeltrauben

Pestizidrückstände in Weintrauben

Anlieferung als 1 Charge, willkürlich 4 Schalen entnommen und analysiert

Was ist hier los?

- Schale 1: **Betrug?**
- Schale 2: **Abdrift?**
- Schale 3: **Abdrift plus Kreuzkontamination?**
- Schale 4: **????**

	Schale 1	Schale 2	Schale 3	Schale 4
	0,06		0,07	0,05
				0,24
	0,02	0,02	0,01	0,04
	0,02	0,17	0,05	0,01
	0,06			0,14
	0,03		0,55	0,32
	0,04		0,32	0,31
	0,02			0,01
	0,04		0,18	0,17
	0,07			0,03
	0,01			0,04
	0,12	0,01	0,01	0,16
	2,5			0,36
	0,01			0,05
	0,29			0,22
Triadimenol	0,01	0,01		0,04
Trifloxystrobin	0,02			

Werte in mg/kg; leere Felder: nicht nachweisbar

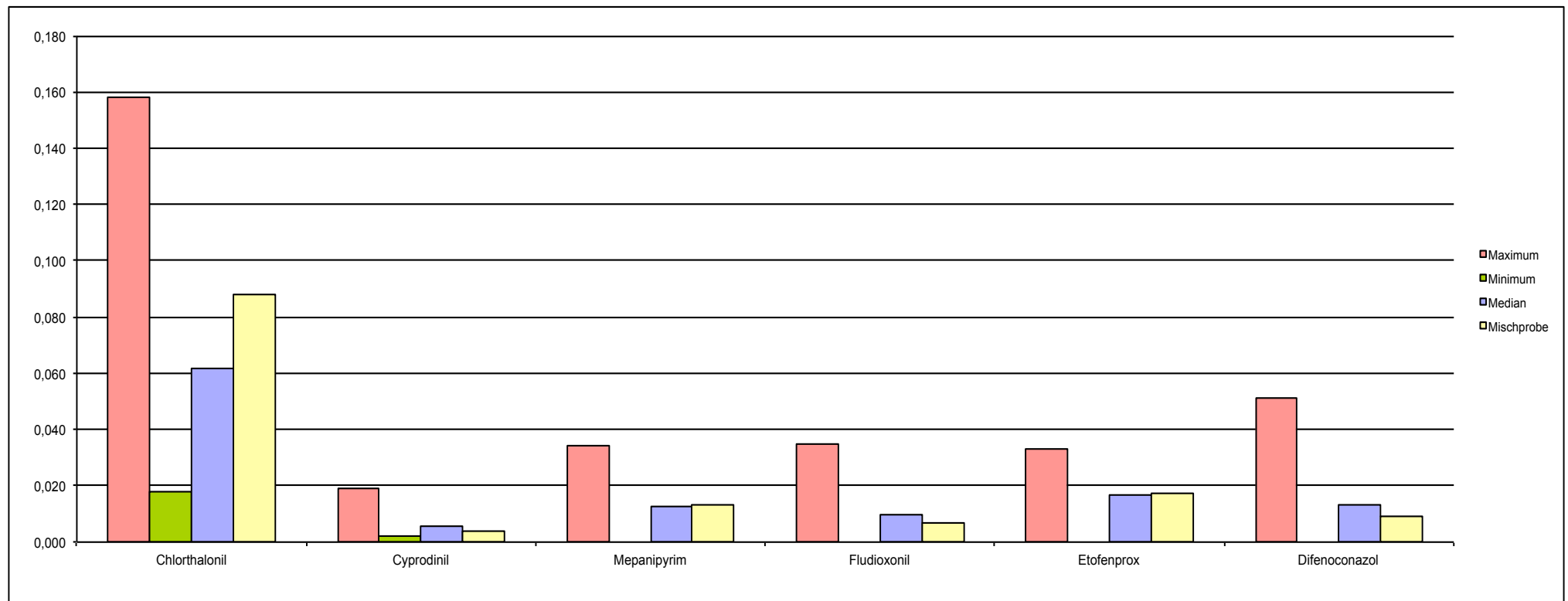


Tomaten

Pesticide	PVT 85	PVT 86	PVT 87	PVT 88	PVT 89	PVT 90	PVT 91	PVT 92	PVT 93	PVT 94	PVT 95	PVT 96	max	min	Median	mixed sample
Pyrimethanil	0,002	0,002	0,000	0,000	0,002	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,003	0,000	0,002	0,001
Chlorthalonil	0,057	0,029	0,142	0,158	0,057	0,088	0,018	0,024	0,086	0,028	0,030	0,023	0,158	0,018	0,062	0,088
Chlorpyrifos- methyl	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,010	0,004	0,004	0,002	0,009	0,004	0,010	0,002	0,004	0,003
Cyprodinil	0,007	0,004	0,003	0,003	0,007	0,004	0,005	0,003	0,004	0,002	0,019	0,005	0,019	0,002	0,006	0,004
Mepanipyrim	0,016	0,024	0,011	0,011	0,009	0,013	0,000	0,034	0,002	0,009	0,008	0,011	0,034	0,000	0,012	0,013
Fludioxonil	0,007	0,002	0,012	0,010	0,015	0,007	0,006	0,000	0,005	0,007	0,035	0,012	0,035	0,000	0,010	0,007
Benalaxyl	0,000	0,002	0,001	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,001
Tebuconazol	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,001	0,000
Spiromesifen	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,001	0,007	0,000	0,001	0,000
Bifenthrin	0,003	0,003	0,006	0,003	0,001	0,002	0,006	0,002	0,008	0,001	0,006	0,003	0,008	0,001	0,004	0,002
Etofenprox	0,000	0,033	0,011	0,028	0,019	0,017	0,003	0,024	0,007	0,014	0,024	0,018	0,033	0,000	0,017	0,017
Difenoconazol	0,000	0,029	0,010	0,003	0,003	0,009	0,000	0,051	0,013	0,012	0,012	0,015	0,051	0,000	0,013	0,009



Tomaten





Rapssamen

- *Kontrollstelle **X** nimmt **Probe A** im **Ursprung***
Ergebnis: n.n.
- *Kontrollstelle **Y** nimmt **Probe B***
*im **Empfänger-Land**:*
Ergebnis: 0,068 mg/kg Haloxyfop !

Wie das?

Probenahme - wie ?



Kontaminationen sind oft ungleichmäßig verteilt:

- ➔ *Wie sind Felder / Lots sinnvoll zu beproben?*
- ➔ *Wie kann ich “hot spots” erkennen?*
- ➔ *Was sagt das Ergebnis einer Einzel- oder Misch-Probe über die Gesamt-Menge des Produktes aus?*

Probenahme - wie ?

Kontaminationen oder illegale Anwendungen sind oft ungleichmäßig verteilt:

➔ *Wie sind Felder / Lots sinnvoll zu beproben?*





Probenahme - wie ?

Zweck:

Wie ist der Status der Ware bzgl. von
Pestiziden und chemischen **Kontaminanten** ?

1. Schritt: Im Ursprung

Definiere ein **eindeutiges** und **rückführbares**

- Feld / Schlag
- Gebinde
-

Exakte Beschreibung / Bezeichnung Probenahme-Ort



Exakte Beschreibung / Bezeichnung Probenahme-Ort





Probenahme - wie ?

Was ist ein Lot / eine Partie / eine Charge?

→ Im einfachsten Fall: **1** Feld (Anbaufläche)

→ Probenahme:

a) **repräsentativ** (Monitoring/Sorgfaltspflicht)

b) **risiko-orientiert** bei „Auffälligkeiten“,
„Verdacht“, „Randflächen-Management“ etc.

Probenahme - wie ?

Auffäll





Probenahme - wie ?

2. Schritt: Zusammenstellung von Lots/ Partien / Chargen

➔ Eindeutige Dokumentation nötig!

Grundlage:

EU-Basis-Verordnung Nr. 178/2002

Artikel 18 Rückverfolgbarkeit

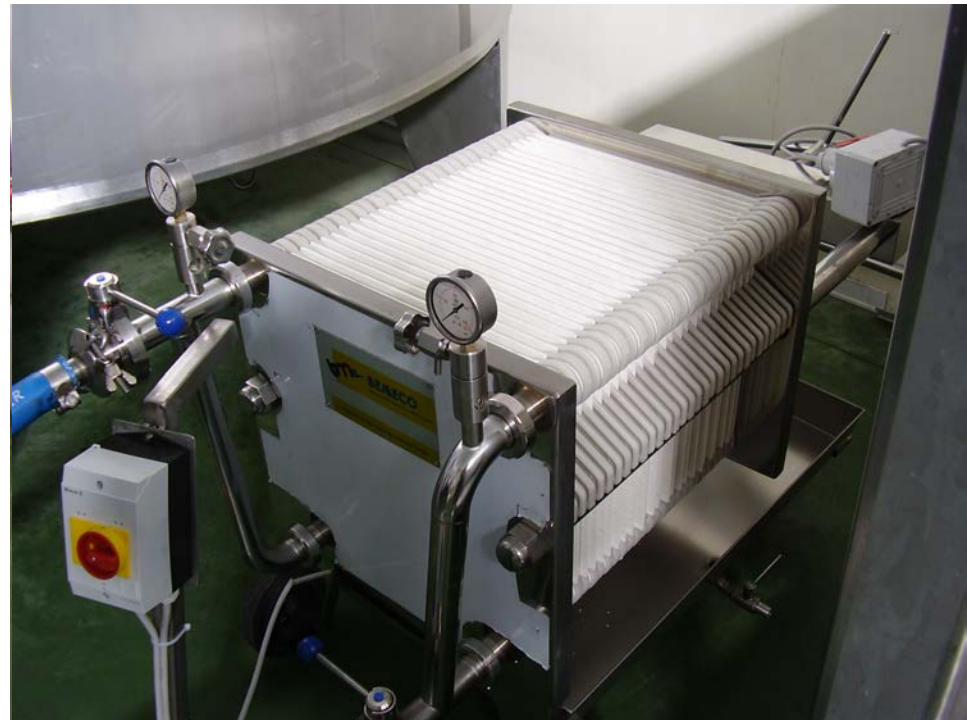
(1) Die Rückverfolgbarkeit von Lebensmitteln und Futtermitteln, ... , ist in allen Produktions-, Verarbeitungs- und Vertriebsstufen sicherzustellen.

Exakte Dokumentation bei Verarbeitung / Vermischung

Öl-Kompositionen



Platten-Filtration (PVC)



Exakte Dokumentation bei Verarbeitung / Vermischung

Einlagerung Erzeuger



Einlagerung Abpacker





Probenahme - wie ?

Zusammenstellung von Lots / Partien / Chargen

- *Einzelcharge* → *Sammelcharge* (Erzeuger):
z.B. von 5 Feldern (Schlägen)
- Einzel- und/oder Sammelchargen werden im
Großhandel bzw. von Zwischenhändlern
gemischt:
Silo oder Container → neue „Chargen“

Achtung: Sicherstellung der Rückverfolgung!

Probenahme - wie ?

3. Schritt: Lots / Partien / Chargen nach einer technologischen Verarbeitung

→ *Produktionscharge:*

Herstellung eines Erzeugnisses

- während eines definierten Zeitabschnittes

- unter den gleichen Bedingungen (Rohstoffen, Maschinen, Personal etc.).

Achtung: Sicherstellung der Rückverfolgung!

Probenahme - wie ?

Lots / Partien / Chargen nach einer technologischen Verarbeitung

→ *Produktionscharge:*

Welche Rohstoffe? Lieferanten? Chargen und Bezeichnungen? Verarbeitungsbedingungen (potentielle Schadstoffquellen)?

→ *Chargengröße:*

wenige **Kilogramm** (Gewürze) /
etliche **Tonnen** (Getreide)?

Probenahme – wann und wie ?

→ Urproduktion

- 1) Repräsentativ (im Rahmen der Sorgfaltspflicht)
- 2) Risiko-orientiert wegen
 - Risikopotential des **Erzeugnisses**
 - Risikopotential des **Erzeugers** (Lieferanten)
 - Risikopotential der **Fläche** (regionaler Aspekt)
 - Erfahrungen aus der **Vergangenheit**
 - ...



Probenahme – wann und wie ?

→ Urproduktion

3) Häufigkeit der Lieferungen

4) Chargengröße → Analyse von Teilmengen?

FRAGE: Wie definiert sich eine Charge?

Oft sind Chargen bzw. Partien nur kaufmännisch unterteilte Lieferungen bzw. Abrechnungseinheiten.

Probenahme – wann und wie ?

→ *Urproduktion*

5) Sind die Erzeugnisse homogen?

→ *ja: eine repräsentative Stichprobe möglich!*
(Bsp.: Zucker, Speisefette)

→ *nein: mehrere „zufällige“ Stichproben nötig!*
(Bsp. Weintrauben (Rosinen) verschiedener Primärerzeuger vereint zu einem Lot).

→ *VO (EU) Nr. 691/2013*

Probenahme – wann und wie ?

➔ **Pestizide** in/auf Lebensmitteln
RL 2002/63/EG



Achtung: Pestizid-Einsatz gemäß GLP

==> gleichmäßige Verteilung wird vorausgesetzt

==> bei **BIO** nicht zutreffend (außer bei Betrug)

besser ➔ VO (EU) Nr. 691/2013

Probenahme – wann und wie ?

➔ **Mykotoxine** in/auf Lebensmitteln:

VO (EG) Nr. 401/2006
(akt. VO (EU) Nr. 519/2014)



==> *gilt ausschließlich für Mykotoxin-Probenahme!*

==> *auch für **BIO**-Ware !*



Probenahme – wann und wie ?

VO (EU) Nr. 691/2013
(urspr. VO (EG) 152/2009)

***Festlegung der Probenahmeverfahren
und Analysenmethoden für die amtliche
Untersuchung von Futtermitteln***

*(geändert durch VO (EU) Nr. 709/2014:
betrifft nur Analysenmethode für Dioxine)*



Probenahme – wann und wie ?

VO (EU) Nr. 691/2013

→ Empfehlung:

***für alle ungleichmäßig vorkommenden
unerwünschten Stoffe / Kontaminanten***

***z.B. PA / TA (Alkaloide); chemische Stoffe
durch Abdrift / Kreuzkontamination etc.***



Probenahme – wann und wie ?

VO (EU) Nr. 691/2013

➔ *Ergebnis der Analyse:*

„Gut-Befund: Lot / Partie ist für den bestimmungsgemäßen Gebrauch geeignet“

„Schlecht-Befund: Hinweis auf mögliche Nicht-Konformität mit Anforderungen an die Lebensmittelsicherheit“

Probenahme – wann und wie ?

VO (EU) Nr. 691/2013

„Schlecht-Befund: Hinweis auf mögliche Nicht-Konformität mit Anforderungen an die Lebensmittelsicherheit“

Beispiel PA/TA:

Hinweis auf unzureichende Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verringerung von PA-/TA-haltigen Pflanzen auf landwirtschaftlichen Flächen

➔ **„Code of Practice“** des Codex Alimentarius
(CAC/RCP 74-2014 und BfR-Stellungnahme 030/2016)

Probenahme – wann und wie ?

VO (EU) Nr. 691/2013

Beispiel Teilmengen:

VO (EG) Nr. 178/2002 Abs. 6

*Gehört ein nicht sicheres Lebensmittel zu einer Charge, einem Posten oder einer Lieferung von Lebensmitteln der gleichen Klasse oder Beschreibung, so ist davon auszugehen, dass sämtliche Lebensmittel in dieser Charge, diesem Posten oder dieser Lieferung ebenfalls nicht sicher sind, **es sei denn**, bei einer **eingehenden Prüfung** wird **kein Nachweis** dafür gefunden, **dass der Rest der Charge**, des Postens oder der Lieferung **nicht sicher ist**.*

Probenahme – und Analytik

Typische Situation:

*Gleiches LOT aber unterschiedliche Probenahmen
mit unterschiedlichen Ergebnissen
(Bedingung: kein Laborfehler)*

Kontrollstelle X nimmt Probe A (gem. VO 691/2013)

Kontrollstelle Y nimmt Probe B (gem. VO 691/2013)

Und nun?

➔ **Rückverfolgung** (1. Stufe, dann 2. Stufe, ...); wie setzen sich das/die Lots zusammen (Verarbeiter, Abpacker, Rohstoff-Lieferanten, Erzeuger) ➔ gibt es Hinweise auf eine mögliche Ursache für eine „**Ungleichverteilung**“?

Probenahme – und Analytik

Typische Situation:

Gleiches LOT aber unterschiedliche Probenahmen mit unterschiedlichen Ergebnissen

Labor-Analytik korrekt und angemessen ?

→ Wurde von den Auftraggebern (z.B. Kontrollstellen) der gleiche **Analysen-Umfang („scope“)** beauftragt?

Bsp.: Kontrollstelle **X** beauftragt „nur Pestizidscreening“,
aber Kontrollstelle **Y** **zusätzlich** noch Einzelmethode(n)!

→ **Herausforderung:** *Erkenne am Prüfbericht, welche Analytik die jeweiligen Labore tatsächlich durchgeführt haben!*

Probenahme – und Analytik

Typische Situation:

Gleiches LOT aber unterschiedliche Probenahmen mit unterschiedlichen Ergebnissen

Labor-Analytik korrekt und angemessen ?

→ Haben die Labore eine **angemessene Methode** verwendet oder mindestens auf die **Limitierungen** hingewiesen, falls solche existieren?

→ **Beispiel: Analytik von *Haloxyfop***

Probenahme – und Analytik

Analytik von Haloxyfop

Eigenschaften von **Haloxyfop-P-methyl** (“Galant Super”):

Half-Life in soil (Disappearance Time 50% = DT 50):

DT50 in soil < 24 h: “In environmental matrices, **rapidly hydrolysed** to **haloxyfop-P**, with nearly **quantitative conversion** in **1 day or less**. Subsequent degradation then follows the pathways and rates for **haloxyfop-P**.

Half-Life of **Haloxyfop-P** in soil

ave. **DT50 ca. 9 d**. The major soil metabolite, **haloxyfop-pyridinol**, was more persistent, **DT50 c. 200 d**.

Probenahme – und Analytik

Analytik von Haloxyfop

Rückstandsdefinition für Haloxyfop

(gemäß VO (EG) Nr. 396/2005):

→ **Haloxyfop = Summe von Haloxyfop, seinen Estern, Salzen und Konjugaten, berechnet als Haloxyfop**

→ Haloxyfop:	„freie Säure“ Haloxyfop	→ Multimethode
→ Ester:	z.B. Haloxyfop-P-methyl	→ Multimethode
→ Konjugate:	z.B. Haloxyfop-Pyridinol	→ Einzelmethode!

Probenahme – und Analytik

Analytik von *Haloxyfop*

Labor A: „nur“ **Multimethode**

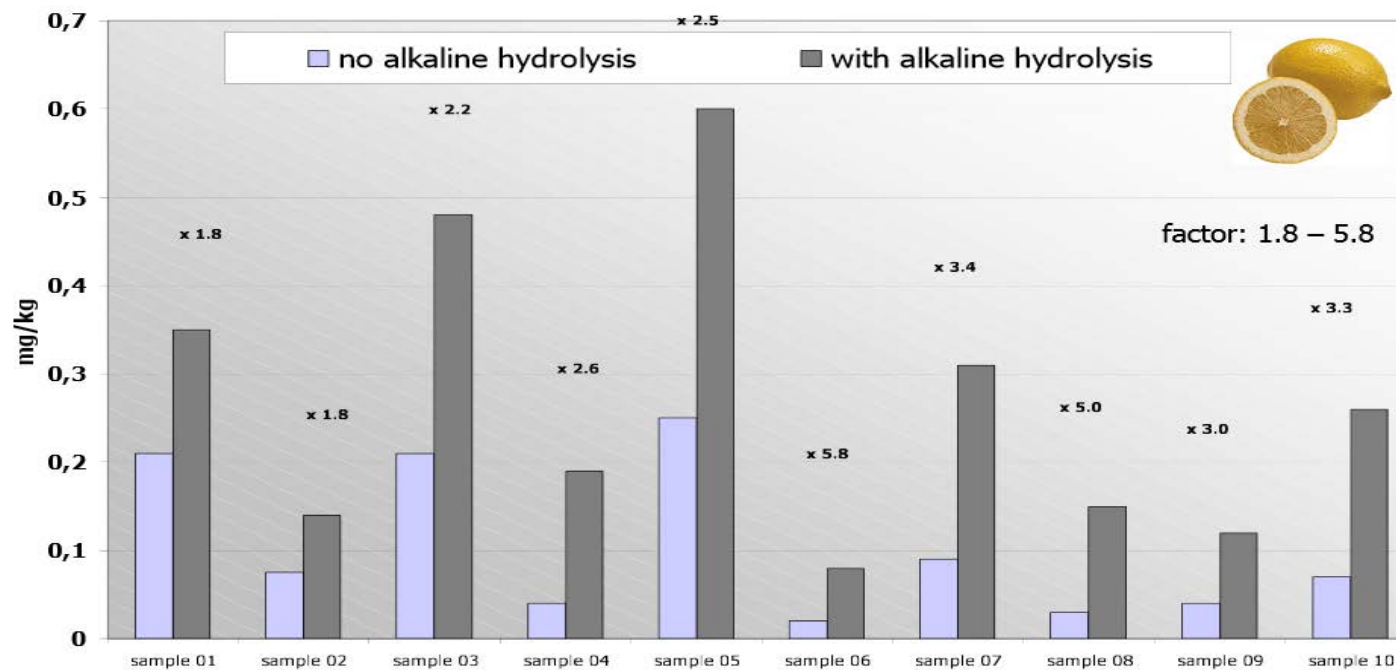
- Haloxyfop (freie Säure) und
- Haloxyfop-P-methyl (Ester) → **Ergebnis: n.n.**

Labor B: **Einzelmethode** (SRM = single residue method) mit „**Hydrolyseschritt**“

- Haloxyfop (freie Säure) und
- Haloxyfop-P-methyl (Ester) **UND**
- Haloxyfop-pyridinol (Konjugat) → **Ergebnis: 0,068 mg/kg**

Probenahme – und Analytik

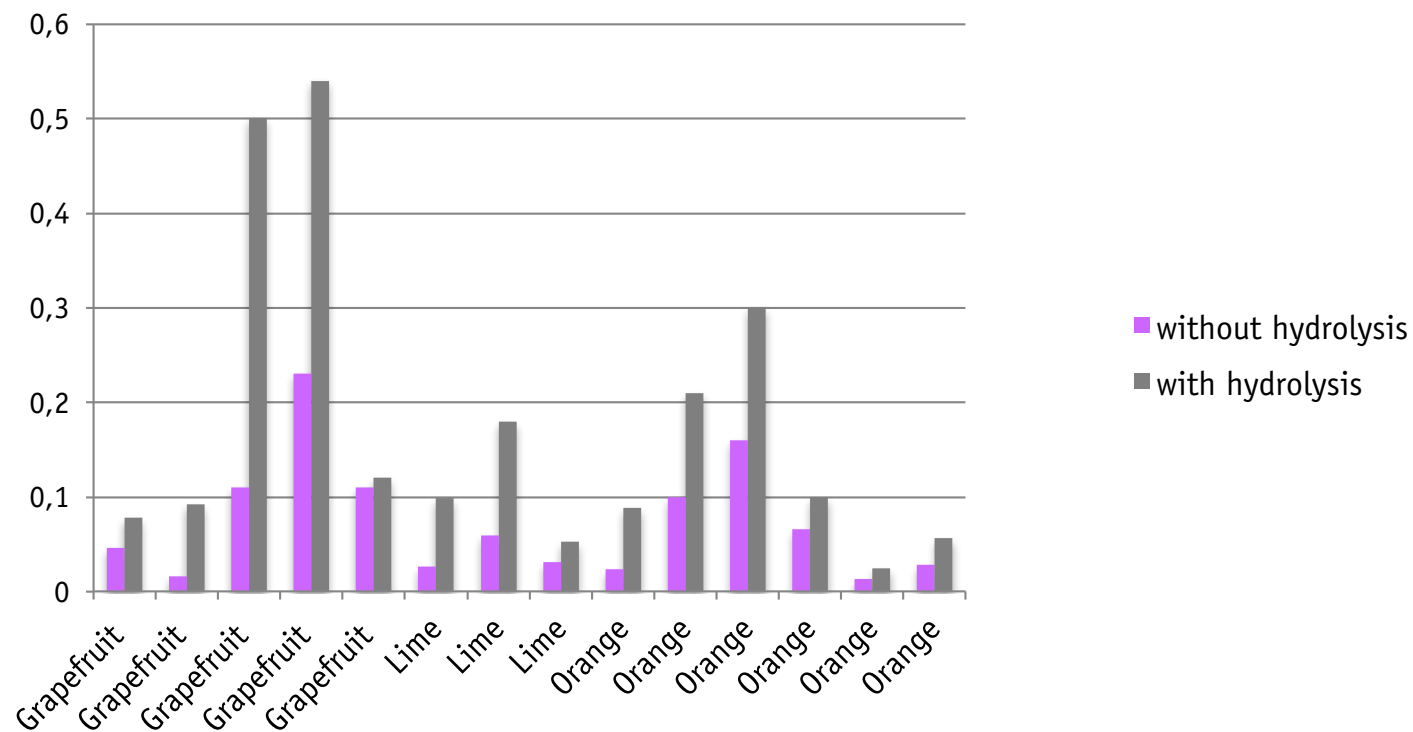
Analytik von „Sauren Herbiziden“



Levels of 2,4-D in lemons without and with hydrolysis
(Data: Acidic pesticides using QuEChERS method, CVUA Stuttgart)

Probenahme – und Analytik

Analytik von „Sauren Herbiziden“



Levels of 2,4-D in several citrus fruits without and with hydrolysis
(Data: Karsten Ott, bilacon GmbH, Berlin)

Probenahme – und Analytik

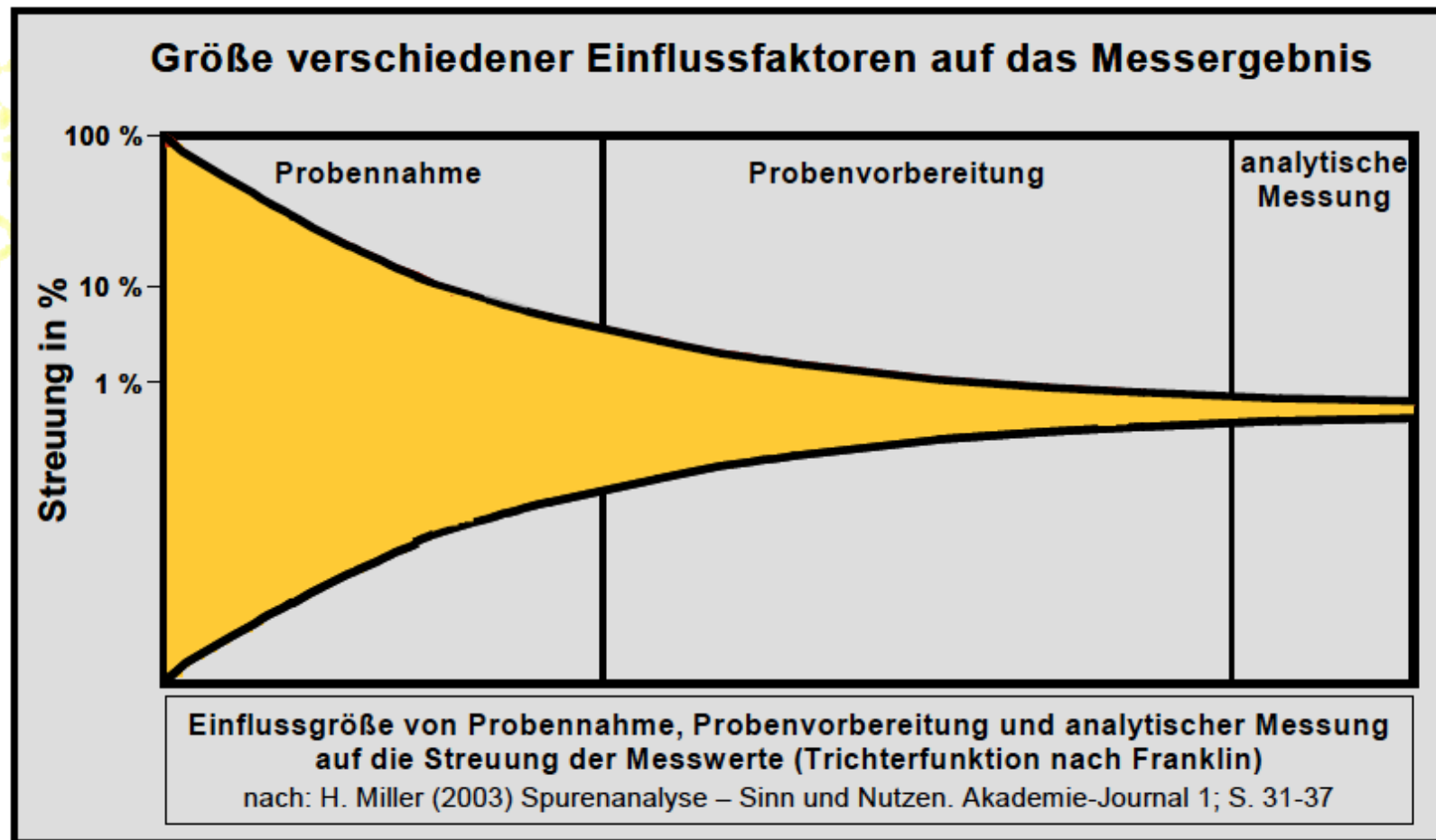
Labor-Analytik korrekt und angemessen ?

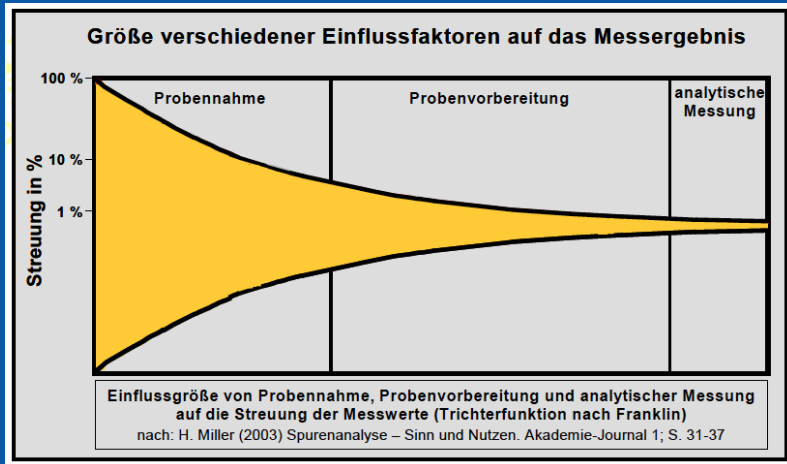
Hinweise / Empfehlungen unter

<http://www.relana-online.de/position-papers/>



Probenahme – und Analytik





Probenahme und Analysenergebnisse:

***Wie hängt das
zusammen ?***