

DIN EN 15662



ICS 67.050

Ersatz für
DIN EN 15662:2009-02

**Pflanzliche Lebensmittel –
Multiverfahren zur Bestimmung von Pestizidrückständen mit GC und LC
nach Acetonitril-Extraktion/Verteilung und Reinigung mit dispersiver
SPE –
Modulares QuEChERS-Verfahren;
Deutsche Fassung EN 15662:2018**

Foods of plant origin –

Multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analysis
following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE –

Modular QuEChERS-method;

German version EN 15662:2018

Aliments d'origine végétale –

Multiméthode de détermination des résidus de pesticides par analyse CG et CL après
extraction/partition avec de l'acétonitrile et purification par SPE dispersive –

Méthode modulaire QuEChERS;

Version allemande EN 15662:2018

Gesamtumfang 88 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15662:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 *Lebensmittelanalytik – Horizontale Verfahren* erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird. Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-01-08 AA *Pestizide* des DIN-Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Diese Europäische Norm enthält neben den gesetzlichen Einheiten auch die Einheiten „Å“, „psi“ und „Torr“, die in Deutschland nicht zugelassen sind. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Anwendung dieser Einheiten im nationalen amtlichen und geschäftlichen Verkehr auf Grund des Gesetzes über Einheiten im Messwesen und die Zeitbestimmung (EinhZeitG) nicht zulässig ist. Die Angabe dieser Einheiten dient lediglich als Hilfe im amtlichen und geschäftlichen Verkehr (z. B. bei Einfuhr und Ausfuhr) mit solchen Staaten, die diese Einheiten anwenden.

Umrechnung:

Nicht zugelassene Einheit	Zugelassene Einheit	Umrechnung
Å	m	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm} = 100 \text{ pm}$
psi	Pa	$1 \text{ psi} = 6\,894,757 \text{ Pa}$
Torr	Pa	$1 \text{ Torr} = 133,322 \text{ Pa}$

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15662:2009-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- Titel der Norm angepasst;
- eine genauere Unterscheidung zwischen möglichen Untersuchungsmodulen (Tabelle 1 bis Tabelle 5);
- die Gelegenheit, die angewendeten Untersuchungsmodule (z. B. Extraktions- oder Reinigungsmodule) in einer einfachen Weise anzugeben;
- klare Angabe der angewendeten Module für spezielle Matrices (Tabelle 6);
- die Optimierung der Extraktionseffizienz durch längere Extraktionsdauer;
- die Angabe geeigneter Parameter für die Detektion mit UPLC-MS/MS und GC-MS/MS;
- neue Herangehensweise für die Quantifizierung von Pestizidrückständen mit einer vereinfachten Vorgehensweise zur Berechnung der Rückstandsgehalte;
- Verweisungen auf die verbesserten Validierungsdaten des Verfahrens (siehe Tabelle 7 und CEN/TR 17063);
- Norm redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN EN 15662: 2009-02

Deutsche Fassung

**Pflanzliche Lebensmittel - Multiverfahren zur Bestimmung
von Pestizidrückständen mit GC und LC nach Acetonitril-
Extraktion/Verteilung und Reinigung mit dispersiver SPE -
Modulares QuEChERS-Verfahren**

Foods of plant origin - Multimethod for the
determination of pesticide residues using GC- and LC-
based analysis following acetonitrile
extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE
- Modular QuEChERS-method

Aliments d'origine végétale - Multiméthode de
détermination des résidus de pesticides par analyse GC
et CL après extraction/partition avec de l'acétonitrile et
purification par SPE dispersive - Méthode modulaire
QuEChERS

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 27. Dezember 2017 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung	4
4 Vorbereitung und Lagerung von Proben	4
5 Durchführung	6
6 Auswertung der Ergebnisse	18
7 Absicherungsverfahren	26
8 Präzision	26
9 Prüfbericht	26
Anhang A (informativ) Beschreibung der Module	27
Anhang B (informativ) Ergänzende Informationen	81
Anhang C (informativ) Abkürzungen	84
Literaturhinweise	86

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 15662:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik – Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis November 2018, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis November 2018 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN 15662:2008.

Für die revidierte Version wurden einige Änderungen und Verbesserungen berücksichtigt und insbesondere:

- eine genauere Unterscheidung zwischen möglichen Untersuchungsmodulen (Tabelle 1 bis Tabelle 5);
- die Gelegenheit, die angewendeten Untersuchungsmodule (z. B. Extraktions- oder Reinigungsmodule) in einer einfachen Weise anzugeben;
- klare Angabe der angewendeten Module für spezielle Rohstoffe (Tabelle 6);
- die Optimierung der Extraktionseffizienz durch längere Extraktionsdauer;
- die Angabe geeigneter Parameter für die Detektion mit UPLC-MS/MS und GC-MS/MS;
- neue Herangehensweise für die Quantifizierung von Pestizidrückständen mit einer vereinfachten Vorgehensweise zur Berechnung der Rückstandsgehalte;
- Verweisungen auf die verbesserten Validierungsdaten des Verfahrens (siehe Tabelle 7 und CEN/TR 17063);
- eine Liste der Abkürzungen wurde in Anhang C hinzugefügt.

WARNUNG — Bei der Anwendung dieser Norm ist es möglich, dass gefährliche Substanzen, Arbeitsgänge und Geräte angewendet werden. Diese Norm erhebt nicht den Anspruch, dass alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme angesprochen werden. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Norm, geeignete Vorkehrungen für den Arbeits- und Gesundheitsschutz zu treffen und vor der Anwendung festzulegen, welche einschränkenden Vorschriften gelten.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm beschreibt ein Verfahren für die Analyse von Pestizidrückständen in pflanzlichen Lebensmitteln wie z. B. Früchten (einschließlich Trockenfrüchten), Gemüse (einschließlich getrocknetem Gemüse), Getreide und vielen verarbeiteten Erzeugnissen aus diesen Produkten unter Verwendung von GC, GC-MS(/MS) und/oder LC-MS(/MS). Das Verfahren wurde im Ringversuch mit einer großen Anzahl an Rohstoff-/Pestizidkombinationen geprüft. Die Präzisionsdaten sind in CEN/TR 17063 zusammengefasst. Leitfäden für die Kalibrierung sind in CEN/TS 17061 angegeben.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

CEN/TS 17061:2017, *Lebensmittel — Anleitung zur Kalibrierung und quantitativer Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen und organischen Kontaminanten mit chromatographischen Verfahren*

3 Kurzbeschreibung

Die homogene Probe wird mit Hilfe von Acetonitril extrahiert. Proben mit einem geringen Wassergehalt (< 80 %) erfordern vor der anfänglichen Extraktion die Zugabe von Wasser, damit eine Gesamtmenge von etwa 10 g Wasser vorliegt. Nach Zugabe von Magnesiumsulfat, Natriumchlorid und puffernden Citratsalzen wird die Mischung noch einmal kräftig geschüttelt und zur Phasentrennung zentrifugiert. Ein aliquoter Anteil der organischen Phase wird mit dispersiver Festphasenextraktion (D-SPE) aufgereinigt, wobei loses Sorbens sowie Magnesiumsulfat zur Entfernung des Restwassers eingesetzt werden. Nach einer Reinigung mit Aminosorbentien (z. B. Amino-Phase mit primären und sekundären Aminogruppen, PSA) und gegebenenfalls mit Graphitkohle (GCB) oder Octadecylsilan (ODS) werden die Extrakte durch Zugabe einer geringen Menge an Ameisensäure angesäuert, um die Lagerstabilität von bestimmten basenempfindlichen Pestiziden zu verbessern. Das resultierende Extrakt kann direkt zur Bestimmung mit GC und LC eingesetzt werden. Für die Gaschromatographie (GC) sind massenselektive Detektoren (MS bzw. MS/MS) mit einfacher oder hoher Massenauflösung oder andere GC-Detektoren wie flammenphotometrische Detektoren (FPD) und Elektroneneinfang-Detektoren (ECD) geeignet. Bei der Flüssigchromatographie ist die Kopplung mit Tandem-Massenspektrometern (LC-MS/MS) oder mit hochauflösenden Massenspektrometern besonders geeignet. Die Quantifizierung darf unter Anwendung eines internen Standards erfolgen, der der Untersuchungseinheit vor der ersten Extraktion hinzugefügt wird, aber nicht zwingend vorgeschrieben ist. Einzelheiten zur Kalibrierung sind in CEN/TS 17061 angegeben.

4 Vorbereitung und Lagerung von Proben

4.1 Allgemeines

Probenverarbeitungs- und -lagerungsverfahren sollten nachweislich keinen signifikanten Einfluss auf die in der Untersuchungsprobe (manchmal auch „Analysenprobe“ genannt) vorhandenen Rückstände haben. Die Verarbeitung sollte auch sicherstellen, dass die Untersuchungsprobe ausreichend homogen ist, damit die Schwankung zwischen Untersuchungseinheiten (Subprobenahme) akzeptabel ist. Wenn es unwahrscheinlich ist, dass eine einzelne Einwaage (Analysenportion) die Untersuchungsprobe repräsentiert, müssen größere Mengen oder mehrere einzelne Einheiten analysiert werden, um den wahren Wert besser beurteilen zu können. Der Zerkleinerungsgrad sollte die quantitative Extraktion der Rückstände unterstützen.

4.2 Laborprobe

Eine Laborprobe, die völlig oder stark verdorben oder zersetzt ist, sollte nicht analysiert werden. Wenn möglich, werden die Laborproben unmittelbar nach dem Eintreffen im Labor und auf jeden Fall vor dem Eintreten signifikanter Anzeichen für physikalische oder chemische Veränderungen untersucht. Falls die Laborprobe nicht ohne Verzögerung bearbeitet werden kann, sollte sie unter geeigneten Bedingungen gelagert werden, um sie frisch zu halten und um ihren Verderb zu vermeiden. Getrocknete oder ähnlich behandelte Proben sollten innerhalb ihrer angegebenen Haltbarkeitsdauer untersucht werden.

4.3 Teilweise vorbereitete Untersuchungsprobe

Für die Herstellung der partiell vorbereiteten Untersuchungsprobe wird nur der Anteil der Laborprobe verwendet, für den der Rückstandshöchstgehalt gilt. Weitere Pflanzenteile dürfen nicht entfernt werden.

Die Laborprobe muss so reduziert werden, dass sich daraus repräsentative Einwaagen ergeben (z. B. durch Teilen in vier Teile und Auswahl von gegenüberliegenden Vierteln). Bei kleinstückigen Proben (z. B. kleine Früchte, wie z. B. Beeren, Hülsenfrüchte, Getreide) muss die Probe vor dem Auswiegen der partiell vorbereiteten Untersuchungsprobe unbedingt gut durchgemischt werden. Bei großstückigen Proben werden keilförmige Segmente (z. B. bei Melonen) oder Scheiben (z. B. bei Gurken) herausgeschnitten, die die Haut/Schale (Oberfläche) jedes Stückes einschließen [1].

4.4 Untersuchungsprobe

Von den teilweise vorbereiteten Untersuchungsproben sollten jene Teile entnommen werden, die bei dem Homogenisierungsprozess stören könnten. Im Falle von Steinobst müssen die Steine entfernt werden. Dies ist die Untersuchungsprobe. Die Masse der Probe vor und nach dem Entfernen der störenden Probenanteile muss notiert werden. Es sollten Vorkehrungen getroffen werden, um jeglichen Verlust von Saft oder festen Probenanteilen zu vermeiden. Die Berechnung des Rückstands in der Untersuchungsprobe muss sich allerdings auf die ursprüngliche Untersuchungsprobe (einschließlich der Steine, soweit erforderlich) beziehen.

Wenn die Untersuchungsprobe nicht hinreichend homogen ist oder wenn die Extraktion der Rückstände durch große Stücke wesentlich beeinträchtigt werden kann, sollte die Untersuchungsprobe mit geeigneten Mitteln intensiv zerkleinert werden. Das ist bei Raumtemperatur möglich, wenn Fleisch und Saft nicht getrennt werden oder die zu untersuchenden Pestizide nicht signifikant abgebaut werden. Die Zerkleinerung der Proben im gefrorenen Zustand kann Verluste von chemisch instabilen Pestiziden signifikant reduzieren und ergibt meistens kleinere Partikelgrößen und somit einen höheren Grad an Homogenität. Das grobe (z. B. 3 cm × 3 cm) Zerschneiden der Proben mit einem Messer und die Lagerung in einem Gefrierschrank (z. B. über Nacht bei -18 °C) vor der Zerkleinerung unterstützt die nachfolgende Verarbeitung. Die Verarbeitung kann auch durch Tieftemperatur-Mahlen (mit Trockeneis oder flüssigem Stickstoff) unterstützt und verbessert werden, wobei die Temperatur unterhalb von 0 °C gehalten wird. Besonders im Falle von Obst und Gemüse, mit fester Schale (z. B. Tomaten oder Weinbeeren), ist Tieftemperatur-Mahlen viel effektiver für die Homogenisierung als das Mahlen bei Raumtemperatur. Ausgehend von der Tatsache, dass nicht-systemische Pestizide bevorzugt auf der Oberfläche von Proben vorkommen, reduziert Tieftemperatur-Mahlen signifikant die Variabilität der Probenteilung. Wenn die Untersuchungsproben bei niedrigen Temperaturen verarbeitet werden, sollte eine Kondensation von Feuchtigkeit vermieden werden. Übriggebliebenem Kohlendioxid sollte ermöglicht werden, ausreichend zu entweichen, damit dessen Anteil an der Masse der Probe vernachlässigbar ist.

4.5 Einwaage

Einzelne Einwaagen, die jeweils groß genug für eine Untersuchung sind, sollten von der zerkleinerten Untersuchungsprobe entnommen werden. Diese Einwaagen sollten sofort untersucht werden. Falls die Einwaagen nicht direkt untersucht werden können, müssen die Untersuchungsprobe oder die Einwaagen bis zum Gebrauch eingefroren werden. Wenn festgestellt wird, dass die Homogenität der Untersuchungsprobe während der Lagerung beeinträchtigt wurde, muss die Untersuchungsprobe gemischt werden, bevor Einwaagen entnommen werden, um sicherzustellen, dass die Homogenität wiederhergestellt wurde.

5 Durchführung

Die Extraktion wird in den Modulen E1 bis E9 beschrieben. Die erhaltenen Rohextrakte werden in der Regel nach der Extraktion durch die Module C1 bis C5 gereinigt. Diese Reinigungsschritte dürfen aber auch ausgelassen werden, wenn keine störende Matrixbelastung während der Untersuchung mit chromatographischen Verfahren mit den Modulen D1 bis D6 vorliegt. In einigen Fällen konnte die Reinigung durch die Verdünnung der Rohextrakte (Modul C0) ersetzt werden. In der Regel wird vor der Bestimmung eine Extraktstabilisierung (Modul S1) vorgeschaltet. Alle Module sind ausführlich im Anhang A beschrieben. Ergänzende Informationen sind im Anhang B aufgeführt.

Die Tabellen 1 bis 4 enthalten eine kurze Beschreibung der Module, Hinweise zur Anwendung und einige Beispiele dazu. Für die Berechnung der Rückstandskonzentrationen in den Probenextrakten sind alle Vorgehensweisen zur Kalibrierung und alle Quantifizierungsverfahren geeignet, die in den Optionen Q1 bis Q7 (Tabelle 5) beschrieben sind. In der Praxis bevorzugte Kombinationen von Probenextraktions- und Cleanup-Modulen für Rohextrakte werden für eine Vielzahl von Rohstoffen (unverarbeitet und verarbeitet) in der Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 1 — Extraktion (E)

Modul	Beschreibung	Bevorzugte Anwendung	Beispiele
Extraktion ohne Hydrolyse			
E1	Extraktion von 10 g Einwaage mit Acetonitril ohne Wasserzusatz	Pflanzenmaterial und Lebensmittel mit hohem Wassergehalt ($\geq 80\%$)	Obst, Gemüse und Säfte
E2	10 g Einwaage werden extrahiert durch 10 ml Acetonitril nach Hinzugabe von (a) 0,6 ml oder (b) 0,2 ml Natriumhydroxidlösung.	Pflanzenmaterial und Lebensmittel mit einem hohen Wassergehalt ($\geq 80\%$) und hohen Säuregehalt	(a) Zitronen, Limetten, rote Johannisbeeren (b) Himbeere, Brombeere
E3	Einer Einwaage von 10 g werden (a) 2,5 ml oder (b) 4,5 ml Wasser hinzugegeben. Anschließend wird die Probe mit Acetonitril extrahiert.	Pflanzenmaterial und Lebensmittel mit mittlerem Wassergehalt ($> 40\%$ bis $< 80\%$)	(a) Bananen, Wurzel- und Knollengemüse (Kartoffeln, Süßkartoffeln, Pastinaken) (b) Brot, frische Datteln, Esskastanien
E4	Die Untersuchungsprobe wird mit Wasser homogenisiert und eine Einwaage von 13,5 g des Homogenats wird mit Acetonitril extrahiert.	Pflanzenmaterial und Lebensmittel mit geringem Wassergehalt (15% bis 40%)	Trockenfrüchte und ähnliche Erzeugnisse
E5	Eine Einwaage von 5 g wird mit 10 ml Wasser aufgefüllt und anschließend mit Acetonitril extrahiert	Pflanzenmaterial und Lebensmittel mit sehr geringem Wassergehalt ($< 15\%$) und Honig	Getreidekörner und Produkte daraus, Honig
E6	Eine Einwaage von 5 g wird mit 6 ml Wasser aufgefüllt und anschließend mit Acetonitril extrahiert	Pflanzenmaterial und Lebensmittel mit mittlerem Wassergehalt ($> 40\%$ bis 80%) und hoher Matrixbelastung oder hohem Fettgehalt ($> 5\%$)	Knoblauch, Avocado
E7	Eine Einwaage von 2 g wird mit 10 ml Wasser aufgefüllt und anschließend mit Acetonitril extrahiert	Pflanzenmaterial und Lebensmittel mit sehr geringem Wassergehalt ($< 15\%$) und hoher Matrixbelastung sowie gefriergetrocknete Produkte	Gewürze, Kaffee, Tabak, Tee, Linsen, gefriergetrocknetes Obst

Modul	Beschreibung	Bevorzugte Anwendung	Beispiele
Extraktion mit Hydrolyse			
E8	Hydrolyse der Ester und Konjugate saurer Pestizide in der Suspension der 10-g-Probe in Acetonitril, gefolgt von der Extraktion mit Acetonitril (vorgeschlagenes Referenzprüfverfahren für die alkalische Hydrolyse)	Pflanzenmaterial und Lebensmittel mit neutralem oder saurem pH-Wert und hohem Wassergehalt ($\geq 80\%$)	Obst und Gemüse, Säfte, Zitronen
E9	Hydrolyse der Ester und Konjugate saurer Pestizide in der Suspension der 2 g bis 5 g Probe in Acetonitril, gefolgt von der Extraktion mit Acetonitril (vorgeschlagenes Referenzprüfverfahren für die alkalische Hydrolyse)	Pflanzenmaterial und Lebensmittel mit einem geringeren Wassergehalt	Getreide und Getreideerzeugnisse, Knoblauch, Gewürze, Kaffee, Tabak, Tee, Linsen, gefriergetrocknetes Obst

Tabelle 2 — Reinigung (C)

Modul	Beschreibung	Bevorzugte Anwendung	Beispiele
C0	Keine Reinigung	Basenempfindliche und saure Pestizide ($pK_a < 5$), die mit den in den Modulen C2 bis C5 verwendeten Amino-Phasen mit primären und sekundären Aminogruppen (PSA) interagieren, Analyse von Extrakten mit geringer Matrixbelastung	Gurke, Apfel, Extrakte nach ausreichender Verdünnung
C1	Ausfrieren	Entfernung von mitextrahiertem Fett (auch in Kombination mit anderen Reinigungsschritten, z. B. C2, C3, C5)	Orangen, Zitronen, Getreidekörner
C2	dispersive SPE mit Amino-Phase mit primären und sekundären Aminogruppen (PSA)	Reinigung von Rohextrakten vor der Bestimmung neutraler und basischer Pestizide	Standardprozedur für alle nicht gesondert genannten Erzeugnisse
C3	dispersive SPE mit erhöhtem Anteil einer Amino-Phase mit primären und sekundären Aminogruppen (PSA)	Reinigung von Rohextrakten aus Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs mit hoher Matrixbelastung vor der Bestimmung neutraler und basischer Pestizide	Rohextrakte aus E5 (z. B. Getreide und Getreideerzeugnisse) und aus E7 (z. B. Kaffee, Tee, trockene Kräuter, Gewürze)
C4	Dispersive SPE mit einer Mischung aus Aminosorbens und silikabasiertem Umkehrphasen-Sorbens (PSA/ODS)	simultane Reinigung von Rohextrakten und Entfernung von mitextrahiertem Fett	Zitrusfrüchte, Getreide und Getreideerzeugnisse, Avocado, Oliven
C5	Dispersive SPE mit einer Mischung aus einer Amino-Phase mit primären und sekundären Aminogruppen und Sorbens aus Graphitkohle (PSA/GCB)	Reinigung von stark gefärbten Rohextrakten vor der Bestimmung neutraler und basischer Pestizide	Eisbergssalat, Kopfsalat, Rucolasalat

Tabelle 3 — Extraktstabilisierung (S)

Modul	Beschreibung	Bevorzugte Anwendung	Beispiele
S0	Keine Extraktstabilisierung	säurelabile Analyte	Flazasulfuron, Mesosulfuron, Tribenuron, Triflursulfuron
S1	Extraktstabilisierung mit Ameisensäure	basenlabile und säurestabile Analyte	Mehrzahl aller Analyte

Tabelle 4 — Nachweis (D)

Modul	Beschreibung	Bevorzugte Anwendung	Beispiele
D1	LC-MS/MS	Extrakte aus den Modulen E1 bis E9 nachfolgend gereinigt mit den Modulen C0 bis C5	mit ESI/APCI ionisierbare Analyte in Extrakten aus jedem Rohstoff
D2	LC-HR-MS	Extrakte aus den Modulen E1 bis E9 nachfolgend gereinigt mit den Modulen C0 bis C5	mit ESI/APCI ionisierbare Analyte in Extrakten aus jedem Rohstoff
D3	GC-MS/MS	Extrakte aus den Modulen E1 bis E7 nachfolgend gereinigt mit den Modulen C0 bis C5	mit EI/PCI/NCI ionisierbare Analyte in Extrakten aus jedem Rohstoff
D4	GC-MS (incl. ITD und TOF)	Extrakte aus den Modulen E1 bis E7 nachfolgend gereinigt mit den Modulen C0 bis C5	mit EI/PCI/NCI ionisierbare Analyte in Extrakten aus Rohstoffen mit geringer Matrixbelastung
D5	GC-FPD	Extrakte aus den Modulen E1 bis E7 nachfolgend gereinigt mit den Modulen C1 bis C5	Organophosphor- und schwefelhaltige Verbindungen
D6	GC-ECD	Extrakte aus den Modulen E1 bis E7 nachfolgend gereinigt mit den Modulen C1 bis C5	Organochlorverbindungen

Die gaschromatographische Bestimmung mit Single-Quadrupol-massenspektrometrischer Detektion (vorzugsweise im SIM-Modus) mit Ion-Trap-Detektoren und mit time-of-flight-massenspektrometrischer Detektion (unabhängig von der MS-Auflösung) ist geeignet für alle Analyten. Die Untersuchung mit GC-MS ohne Reinigung ist nur bei starker Verdünnung (Modul C0) möglich.

Tabelle 5 — Quantifizierung (Q)

Option	Beschreibung	Bevorzugte Anwendung	Verweis
Q1	Quantifizierung mit externen Standards in Lösemittel	Bestimmungen, bei denen Matrixeffekte vermutlich vernachlässigt werden können	siehe CEN/TS 17061:2017, 4.4.2 bis 4.4.5
Q2	Quantifizierung mit externen Standards in Matrix	Bestimmungen, bei denen Matrixeffekte berücksichtigt werden müssen	siehe CEN/TS 17061:2017, 4.3 und 4.4.2 bis 4.4.5
Q3	Quantifizierung mit einem verfahrensinternen Standard und Standards in Lösemitteln	Bestimmungen, bei denen Matrixeffekte vermutlich vernachlässigt werden können	siehe CEN/TS 17061:2017, 4.5.2
Q4	Quantifizierung durch Standardaddition zum Endextrakt	Bestimmungen, bei denen Matrixeffekte berücksichtigt werden müssen und geeignete rückstandsfreie Matrices fehlen	siehe CEN/TS 17061:2017, 4.6.2
Q5	Quantifizierung mit einem verfahrensinternen Standard und Standards in Matrix oder stabilisotopmarkierte interne Standards	Bestimmungen, bei denen Matrixeffekte zur Kompensation einer geringen Wiederfindung berücksichtigt werden müssen	siehe CEN/TS 17061:2017, 4.3, 4.5.2 und 4.5.3
Q6	Quantifizierung durch Standardaddition zur Probe	Bestimmungen, bei denen Matrixeffekte berücksichtigt werden müssen ohne Verfügbarkeit von Leerwert-(Kontroll-)Proben, oder wenn unvollständige Extraktionen von Analyten erfolgen	siehe CEN/TS 17061:2017, 4.6.3
Q7	Quantifizierung durch Kalibrierung des Gesamtverfahrens	Bestimmungen, bei denen Matrixeffekte berücksichtigt werden müssen, oder wenn unvollständige Extraktionen von Analyten erfolgen	siehe CEN/TS 17061:2017, 4.7

Tabelle 6 — Bevorzugte Kombinationen von Extraktions- und Reinigungsmodulen für bestimmte Rohstoffe

Matrix	Extraktion (E)	Bezeichnung (E) ^a	Reinigung (C)	Bezeichnung (C) ^b	Reinigung (C alternativ)	Bezeichnung (C alternativ) ^b
Apfelsaft	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Apfeltrester	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Äpfel	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Äpfel, getrocknet	E4	500 g/850 ml	C2	PSA 25	—	—
Aprikosen	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Aprikosen, getrocknet	E4	500 g/850 ml	C2	PSA 25	—	—
Aprikosensaft	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Spargel	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Aubergine	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Avocado	E6	5 g/6 ml	C1 + C2	Ausfrieren + PSA 25	C4	PSA 25 + C18 25
Bananen	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Bananen, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Basilikum	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Bohnen- samen, frisch	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Bohnen, getrocknet	E5	5 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Rote Bete	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Brombeeren	E2b	10 g/NaOH 2	C2	PSA 25	—	—
Brombeeren, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	C3a	PSA 50
Blaubeeren	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Blaubeeren, getrocknet (14 % Wasser)	E4	500 g/850 ml	C2	PSA 25	—	—
Blaubeeren, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	C3a	PSA 50

Matrix	Extraktion (E)	Bezeichnung (E) ^a	Reinigung (C)	Bezeichnung (C) ^b	Reinigung (C alternativ)	Bezeichnung (C alternativ) ^b
Brot (34 % bis 43 % Wasser)	E3b	10 g/4,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Brotfrucht (70 % Wasser)	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Broccoli	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Möhren	E1	10 g/0 ml	C5a	PSA 25 + GCB 2,5	—	—
Möhren, gefriergetrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	C5a	PSA 25 + GCB 2,5
Blumenkohl	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Sellerie/ Knollensellerie	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	C5a	PSA 25 + GCB 2,5
Stangensellerie	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Sellerie, gefriergetrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	C5b	PSA 25 + GCB 7,5
Getreide, Mehl	E5	5 g/10 ml	C1 + C3a	Ausfrieren + PSA 50	C4	PSA 25 + C18 25
Getreide, Korn	E5	5 g/10 ml	C1 + C3a	Ausfrieren + PSA 50	C4	PSA 25 + C18 25
Getreide, Grieß	E5	5 g/10 ml	C1 + C 3a	Ausfrieren + PSA 50	C4	PSA 25 + C18 25
Getreide, Flocken	E5	5 g/10 ml	C1 + C3a	Ausfrieren + PSA 50	C4	PSA 25 + C18 25
Kirschen	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Maronen (45 % bis 52 % Wasser)	E3b	10 g/4,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Chinakohl	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Schnittlauch	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Schnittlauch, gefriergetrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	C5b	PSA 25 + GCB 7,5
Kokosnuss, frisch	E6	5 g/6 ml	C2	PSA 25	—	—

Matrix	Extraktion (E)	Bezeichnung (E) ^a	Reinigung (C)	Bezeichnung (C) ^b	Reinigung (C alternativ)	Bezeichnung (C alternativ) ^b
Kaffeebohnen	E7	2 g/10 ml	C3b	PSA 75	—	—
Koriander	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Mais, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Mais, frisch	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Zucchini	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Kresse	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Salatgurke	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Johannis- beeren	E2a	10 g/NaOH 1	C2	PSA 25	—	—
Johannis- beeren, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Johannis- beersaft	E2a	10 g/NaOH 1	C2	PSA 25	—	—
Datteln, getrocknet	E4	500 g/850 ml	C2	PSA 25	—	—
Datteln, frisch (50 % bis 60 % Wasser)	E3b	10 g/4,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Durian	E6	5 g/6 ml	C1 + C2	Ausfrieren + PSA 25	C4	PSA 25 + C18 25
Endivie	E1	10 g/0 ml	C5a	PSA 25 + GCB 2,5	—	—
Feigen, getrocknet	E4	500 g/850 ml	C2	PSA 25	—	—
Zuchtpilze	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Pilze, getrocknet (z. B. Shitake, Boletus)	E5	5 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—

Matrix	Extraktion (E)	Bezeichnung (E)^a	Reinigung (C)	Bezeichnung (C)^b	Reinigung (C alternativ)	Bezeichnung (C alternativ)^b
Knoblauch (59 % Wasser)	E6	5 g/6 ml	C2	PSA 25	—	—
Ingwer (79 % Wasser)	E6	5 g/6 ml	C2	PSA 25	—	—
Ginkgosamen (55 % Wasser)	E3b	10 g/4,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Artischocken	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Stachel- beeren	E2b	10 g/NaOH 2	C2	PSA 25	—	—
Weinblätter	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Weinblätter	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Grapefruit	E1	10 g/0 ml	C1 + C2	Ausfrieren + PSA 25	—	—
Trauben	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Gemüsekohl	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Kopfsalat	E1	10 g/0 ml	C5a	PSA 25 + GCB 2,5	—	—
Honig	E5	5 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Honigmelone	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Meerrettich	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Jackfrucht (74 % Wasser)	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Grünkohl	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Kiwi	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Kohlrabi	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Feldsalat	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Lauch	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Lauch, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—

Matrix	Extraktion (E)	Bezeichnung (E) ^a	Reinigung (C)	Bezeichnung (C) ^b	Reinigung (C alternativ)	Bezeichnung (C alternativ) ^b
Zitronengras, frisch (71 % Wasser)	E6	5 g/6 ml	C2	PSA 25	—	—
Zitronensaft	E2a	10 g/NaOH 1	C2	PSA 25	—	—
Zitronen	E2a	10 g/NaOH 1	C1 + C2	Ausfrieren + PSA 25	—	—
Linsen, getrocknet	E5	5 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Limettensaft	E2a	10 g/NaOH 1	C2	PSA 25	—	—
Limetten	E2a	10 g/NaOH 1	C1 + C2	Ausfrieren + PSA 25	—	—
Lotuswurzel (79 % Wasser)	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Lotussamen	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Lotussamen, getrocknet (14 % Wasser)	E5	5 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Mandarinen	E1	10 g/0 ml	C1 + C2	Ausfrieren + PSA 25	—	—
Mango	E1	10 g/0 ml	C5a	PSA 25 + GCB 2,5	—	—
Mango, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	C5b	PSA 25 + GCB 7,5
Mirabelle	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Nektarinen	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Oliven	E6	5 g/6 ml	C1 + C2	Ausfrieren + PSA 25	C4	PSA 25 + C18 25
Zwiebeln	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Orangen	E1	10 g/0 ml	C1 + C2	Ausfrieren + PSA 25	—	—
Papaya	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Petersilie	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Pastinake	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Pfirsiche	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—

Matrix	Extraktion (E)	Bezeichnung (E)^a	Reinigung (C)	Bezeichnung (C)^b	Reinigung (C alternativ)	Bezeichnung (C alternativ)^b
Pfirsiche, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Birnen	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Erbsen, getrocknet	E5	5 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Erbsen, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Pfeffer, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	C5b	PSA 25 + GCB 7,5
Paprika, grün, gelb	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Paprika, rot	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Pfefferminze, frisch	E3a	10 g/2,5 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Pfefferminze, frisch (78 % Wasser)	E6	5 g/6 ml	C2	PSA 25	—	—
Ananas	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Ananas, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Kochbanane	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Pflaumen	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Pflaumen, getrocknet	E4	500 g/850 ml	C2	PSA 25	—	—
Kartoffeln	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Kartoffeln	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Kürbis	E1	10 g/0 ml	C5a	PSA 25 + GCB 2,5	—	—
Quitten	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Rettich	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Rosinen	E4	500 g/850 ml	C2	PSA 25	—	—
Himbeeren	E2b	10 g/NaOH 2	C2	PSA 25	—	—
Rotkohl	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Rhabarber	E2b	10 g/NaOH 2	C2	PSA 25	—	—

Matrix	Extraktion (E)	Bezeichnung (E) ^a	Reinigung (C)	Bezeichnung (C) ^b	Reinigung (C alternativ)	Bezeichnung (C alternativ) ^b
Rhabarber- saft	E2b	10 g/NaOH 2	C2	PSA 25	—	—
Rucola	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Römersalat	E1	10 g/0 ml	C5a	PSA 25 + GCB 2,5	—	—
Rosmarin (68 % Wasser)	E6	5 g/6 ml	C2	PSA 25	—	—
Rosmarin, frisch	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Salbei, frisch	E6	5 g/6 ml	C2	PSA 25	—	—
Salbei, frisch	E3a	10 g/2,5 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Schwarz- wurzeln	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Wirsing	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Schalotten	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Schalotten, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Grüne Minze	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Gewürze	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	—	—
Spinat	E1	10 g/0 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—
Erdbeeren	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Erdbeeren, gefrier- getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	C3a	PSA 50
Süßkartoffeln	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Tamarinde (31 % Wasser)	E4	500 g/850 ml	C2	PSA 25	—	—
Taro	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Tee	E7	2 g/10 ml	C3b	PSA 75	—	—
Thymian, getrocknet	E7	2 g/10 ml	C2	PSA 25	C5b	PSA 25 + GCB 7,5
Thymian, frisch	E3a	10 g/2,5 ml	C5b	PSA 25 + GCB 7,5	—	—

Matrix	Extraktion (E)	Bezeichnung (E) ^a	Reinigung (C)	Bezeichnung (C) ^b	Reinigung (C alternativ)	Bezeichnung (C alternativ) ^b
Thymian, frisch (65 % Wasser)	E6	5 g/6 ml	C2	PSA 25	—	—
Tomaten	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Tomaten, getrocknet (14,5 % Wasser)	E4	500 g/850 ml	C2	PSA 25	—	—
Gemüse	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Dicke Bohne (mit Hülse)	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Weizenkeime (47 % Wasser)	E3b	10 g/4,5 ml	C2	PSA 25	—	—
Wein	E1	10 g/0 ml	C2	PSA 25	—	—
Yams	E3a	10 g/2,5 ml	C2	PSA 25	—	—

^a Das Volumen in ml bezieht sich auf die Zugabe von Wasser; NaOH 1 bedeutet die Zugabe von 0,6 ml NaOH (5 mol/l); NaOH 2 bedeutet die Zugabe von 0,2 ml von NaOH (5 mol/l).

^b Die Zahlen beziehen sich auf das Gewicht in mg PSA (Primary secondary amine sorbent) und/oder GCB (Graphitized carbon black) je ml Extrakt.

6 Auswertung der Ergebnisse

6.1 Identifizierung und Quantifizierung

Eine Reihe von Parametern können verwendet werden, um die Analyten im Probenextrakt zu identifizieren. Hierzu zählen:

- die Retentionszeit (en: retention time, Rt) des in Frage kommenden Analyten, oder sogar besser, die relative Retentionszeit berechnet gegen den internen Standard ISTD ($Rt_{(A)}/Rt_{(ISTD)}$) aus demselben Chromatogramm;
- im Fall von MS oder MS/MS-Detektion die relative Intensität von gleichzeitig aufgenommenen Signalen bzw. Übergängen (im Allgemeinen sind 2 SRM-Übergänge bei der MS/MS und 3 Ionen für die MS-Detektion erforderlich); siehe auch [2], [3], [4]; und
- charakteristische Spitzenform/Spitzenmuster des Analyts.

Die Parameter für den im Probenextrakt zu bestimmenden Analyten werden mit den Parametern verglichen, die für die Pestizide in der (den) Kalibrierlösung(en) erhalten wurden. Ist zur Identifizierung der Analyten eine weitere Absicherung erforderlich, können zusätzliche Maßnahmen notwendig sein, wie z. B. das Anwenden anderer chromatographischer Trennbedingungen oder das Miteinbeziehen zusätzlicher m/z oder SRM-Übergänge. Bzgl. weiterer Informationen zu erforderlichen Identifizierungskriterien (z. B. die empfohlene höchste Toleranz für Ionenverhältnisse mit verschiedenen MS-Techniken) siehe EU „Quality control guidelines“, die in SANTE/11813/2017 [5] beschrieben sind. Tabelle A.1 listet die ISTDs auf, die verwendet werden können. Die Verwendung von mehr als einem ISTD gibt dem Anwender eine höhere Sicherheit, falls einer der ISTDs gestört sein sollte.

Zur Prüfung der Linearität und Bestimmung der Kalibrierfunktion für jedes Analyt werden Standardlösungen verwendet. Die Verwendung von „matrixmatched“ Standardlösungen wird bevorzugt, allerdings kann auch die Standardlösung in reinem Lösemittel für die Abschätzung des Rückstandsgehaltes im Lebensmittel verwendet werden oder auch, um die Abwesenheit der Rückstände zu zeigen. Standardlösungen in reinem Lösemittel können auch für die Quantifizierung verwendet werden, wenn Vorversuche zeigen, dass beobachtete Unterdrückungs- oder Verstärkungseffekte das Ergebnis nicht signifikant beeinflussen. So bald relevante Rückstandsgehalte detektiert werden (z. B. vermutete MRL-Überschreitungen), sollte eine genauere Bestimmung mit matrixabgestimmten Standardlösungen durchgeführt oder das Standard-Additionsverfahren verwendet werden.

ANMERKUNG Matrixeffekte beeinflussen den Response der Zielanalyten im Probenextrakt verglichen mit dem Response der Standardlösungen in reinem Lösemittel.

Der Kalibrierbereich sollte dem zu quantifizierenden Rückstandsgehalt entsprechen. Daher kann es erforderlich sein, mehr als eine Kalibriergerade aus den Ergebnissen der Kalibriermessungen zu erstellen.

Diese Norm enthält die Option, einen internen Standard für die Quantifizierung und Identifizierung zu verwenden. Dennoch ist es möglich, ohne ISTD zu quantifizieren. Ohne ISTD wird das Volumen der Acetonitrilphase als identisch zu dem Volumen des der Probe zugesetzten Acetonitrils (10 ml) angenommen.

6.2 Kalibrierung

Das Analyseverfahren wird nach CEN/TS 17061 oder den in SANTE 11813/2017 [5] beschriebenen EU-Qualitätslenkungsleitfaden kalibriert. Eine geeignete Kalibrierung sollte aus einer der Quantifizierungsoptionen Q1 bis Q7 in A.7 ausgewählt werden.

6.3 Berechnung der Rückstandskonzentration

Der Massenanteil w_A jedes identifizierten Analyts hängt von der Massenkonzentration der Probe im Endextrakt $\rho_{\text{Probe}}^{\text{Endextrakt}}$ nach Anwendung der Reinigungsmodule (C0 bis C5) und von der Massenkonzentration ρ_A dieser Substanz in diesem Extrakt (bestimmt nach einer der Optionen Q1 bis Q7 in A.7) ab. Er wird in mg/kg angegeben und wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$w_A = \frac{\rho_A}{\rho_{\text{Probe}}^{\text{Endextrakt}}} \quad (1)$$

Dabei ist

ρ_A die Massenkonzentration des Analyts in dem Probenextrakt (Option Q, siehe A.7.1.3, A.7.2.3, A.7.3.3 und A.7.5.3) in µg/ml;

$\rho_{\text{Probe}}^{\text{Endextrakt}}$ die Massenkonzentration der Probe im Endextrakt (Module C, siehe A.4.1.3, A.4.2.3, A.4.3.3 usw.) in g/ml.

6.4 Validität des Verfahrens

Die Wiederfindungen, aus Untersuchungen (Aufstockgehalte 0,01 mg/kg bis 0,25 mg/kg) betrugen üblicherweise zwischen 70 % und 110 %.

Ringversuche deckten eine Vielzahl an Analyten in repräsentativen Matrices ab (üblicherweise Salatgurken, Zitrone, Weizenmehl und Rosinen). Des Weiteren wurden zahlreiche individuelle Validierungsuntersuchungen durchgeführt. Alle Validierungsdaten, die von den Laboratorien zur Verfügung gestellt wurden, sind im Datenpool der Referenzlaboratorien der Europäischen Unionen enthalten [6].

Die Validität des Verfahrens ist bestätigt, wenn für jede Lebensmittel/Pestizid-Kombination mindestens zwei Laboratorien unabhängig voneinander Validierungsuntersuchungen an derselben Matrix mit zwei identischen Aufstockungsniveaus mit mindestens fünf Wiederholungen je Level durchgeführt haben und dabei eine Wiederfindung zwischen 70 % und 120 % erhalten wurde. Des Weiteren musste die relative Standardabweichung kleiner oder gleich 20 % für beide Aufstockgehalte in jedem Laboratorium betragen. CEN/TR 17063 enthält alle wichtigen Pestizide, die diese Bedingungen für mindestens eine Matrixgruppe erfüllen.

Tabelle 7 zeigt die bestätigten Präzisionsdaten des Verfahrens für spezifische Analyte und Matrixgruppen.

Tabelle 7 — Validierungsdaten

Nr.	Analyt	CAS-Nr.	Matrixgruppe (siehe [5])			
			Hoher Wassergehalt	Hoher Wassergehalt und hoher Säuregehalt	Geringer Wassergehalt und hoher Stärkeanteil	Geringer Wassergehalt und hoher Zuckeranteil
1	2,4-D	94-75-7	x	x	x	x
2	Acephat	30 560-19-1	x	x	x	x
3	Acetamiprid	135 410-20-7	x	x	x	x
4	Acrinathrin	101 007-06-1	x	x	x	x
5	Aldicarb	116-06-3	x	x	x	x
6	Avermectin B1a	65 195-55-3	x	x	x	x
7	Azinphosmethyl	86-50-0	x	x	x	x
8	Azoxystrobin	131 860-33-8	x	x	x	x
9	Benalaxyl	71 626-11-4	x	x	x	x
10	Bifenthrin	82 657-04-3	x	x	x	x
11	Biphenyl	92-52-4	x	x	x	x
12	Bitertanol	70 585-36-3	x			
13	Boscalid	188 425-85-6	x	x	x	x
14	Bromopropylat	18 181-80-1	x	x	x	x
15	Bromoxynil	1 689-84-5	x	x	x	x
16	Bromuconazol	116 255-48-2	x	x	x	x
17	Bupirimat	41 483-43-6	x	x	x	x
18	Buprofezin	69 327-76-0	x	x	x	x
19	Carbaryl	63-25-2	x	x	x	x
20	Carbendazim	10 605-21-7	x	x	x	x
21	Carbofuran	1 563-66-2	x	x	x	x
22	Carbofuran, 3-hydroxy	16 655-82-6	x	x	x	x
23	Carboxin	5 234-68-4	x	x	x	x
24	Chlorfenapyr	122 453-73-0	x	x	x	x
25	Chlorfenvinphos	470-90-6	x			

Nr.	Analyt	CAS-Nr.	Matrixgruppe (siehe [5])			
			Hoher Wassergehalt	Hoher Wassergehalt und hoher Säuregehalt	Geringer Wassergehalt und hoher Stärkeanteil	Geringer Wassergehalt und hoher Zuckeranteil
26	Chlorpropham	101-21-3	x			
27	Chlorpyrifos (ethyl)	2 921-88-2	x	x		
28	Chlorpyrifosmethyl	5 598-13-0	x	x	x	x
29	Chlorthalldimethyl	1 861-32-1	x	x	x	x
30	Clofentezin	74 115-24-5	x	x	x	x
31	Clomazon	81 777-89-1	x	x	x	x
32	Clothianidin	210 880-92-5	x	x	x	x
33	Cyazofamid	120 116-88-3	x	x	x	x
34	Cyfluthrin	68 359-37-5	x	x		
35	Cyhalothrin, lambda	91 465-08-6	x	x		
36	Cymoxanil	57 966-95-7	x	x	x	x
37	Cypermethrin	52 315-07-8	x	x		
38	Cyproconazol	94 361-06-5	x	x	x	x
39	Cyprodinil	121 552-61-2	x	x	x	x
40	DDD, p,p-	72-54-8	x			
41	DDE, p,p-	72-55-9	x			
42	Deltamethrin	52 918-63-5	x			
43	Demeton-S-methyl sulphon	17 040-19-6	x	x	x	x
44	Diazinon	333-41-5	x			
45	Dichlorprop-P	15 165-67-0	x	x	x	x
46	Dichlorvos	62-73-7	x	x	x	x
47	Dicloran	99-30-9	x	x	x	x
48	Dicrotophos	3 735-78-3	x	x	x	x
49	Dieldrin	60-57-1	x	x	x	x
50	Diethofencarb	87 130-20-9	x	x	x	x
51	Difenoconazol	119 446-68-3	x	x	x	x
52	Diffubenzuron	35 367-38-5	x	x	x	
53	Dimethoat	60-51-5	x	x	x	x
54	Dimethomorph	110 488-70-5	x	x	x	
55	Diniconazol	83 657-24-3	x	x	x	x
56	Diphenylamin	122-39-4	x	x		x
57	Diuron	330-54-1	x	x	x	x
58	Endosulfansulfat	1 031-07-8	x	x	x	x

Nr.	Analyt	CAS-Nr.	Matrixgruppe (siehe [5])			
			Hoher Wassergehalt	Hoher Wassergehalt und hoher Säuregehalt	Geringer Wassergehalt und hoher Stärkeanteil	Geringer Wassergehalt und hoher Zuckeranteil
59	Endosulfan, alpha-	33 213-66-0	x	x	x	x
60	Endosulfan, beta-	33 213-65-9	x	x	x	x
61	Epoxiconazol	133 855-98-8	x	x	x	x
62	Ethofumesat	26 225-79-6	x	x	x	x
63	Ethoprophos	13 194-48-4	x	x	x	x
64	Etofenprox	80 844-07-1	x	x	x	x
65	Etridiazol	2 593-15-9	x	x	x	x
66	Famoxadon	131 807-57-3	x	x	x	x
67	Fenamidon	161 326-34-7	x	x	x	x
68	Fenarimol	60 168-88-9	x	x	x	x
69	Fenazaquin	120 928-09-8	x	x	x	x
70	Fenbuconazol	114 369-43-6	x	x	x	x
71	Fenhexamid	126 833-17-8	x	x	x	x
72	Fenitrothion	122-14-5	x	x	x	x
73	Fenoxycarb	79 127-80-3	x	x	x	x
74	Fenpropathrin	64 257-84-7	x	x	x	x
75	Fenpropidin	67 306-00-7	x	x	x	x
76	Fenpropimorph	67 306-03-0	x	x	x	x
77	Fenpyroximat	111 812-58-9	x	x	x	x
78	Fenthion	55-38-9	x	x	x	x
79	Fenvalerat	51 630-58-1	x	x	x	x
80	Fipronil	120 068-37-3	x	x	x	x
81	Flonicamid	158 062-67-0	x	x	x	x
82	Fluazifop	69 335-91-7	x	x	x	x
83	Fluazifop-P	83 066-88-0	x	x	x	x
84	Fludioxonil	131 341-86-1	x	x	x	x
85	Flufenoxuron	101 463-69-8	x	x	x	x
86	Fluopicolid	239 110-15-7	x	x	x	x
87	Fluquinconazol	136 426-54-5	x			
88	Flusilazol	85 509-19-9	x	x	x	x
89	Flutolanil	66 332-96-5	x	x	x	x
90	Flutriafol	76 674-21-0	x	x	x	x
91	Fluvalinat	69 409-94-5	x			
92	Formetanat	22 259-30-9	x	x	x	x

Nr.	Analyt	CAS-Nr.	Matrixgruppe (siehe [5])			
			Hoher Wassergehalt	Hoher Wassergehalt und hoher Säuregehalt	Geringer Wassergehalt und hoher Stärkeanteil	Geringer Wassergehalt und hoher Zuckeranteil
93	Haloxypop-P	95 977-29-0	x	x	x	x
94	Hexachlorbenzol (HCB)	118-74-1	x			
95	Hexaconazol	79 983-71-4	x	x	x	x
96	Hexythiazox	78 587-05-0	x	x	x	x
97	Imazalil	35 554-44-0	x	x	x	x
98	Imidacloprid	138 261-41-3	x	x	x	x
99	Indoxacarb	173 584-44-6	x	x	x	x
100	Iprodion	36 734-19-7	x	x	x	x
101	Iprovalicarb	140 923-17-7	x	x	x	x
102	Isofenphosmethyl	99 675-03-3	x	x	x	x
103	Kresoximmethyl	143 390-89-0	x	x		
104	Linuron	330-55-2	x	x	x	x
105	Lufenuron	103 055-07-8	x	x		
106	Malaoxon	1 634-78-2	x	x	x	x
107	Malathion	121-75-5	x	x	x	x
108	Mandipropamid	374 726-62-2	x	x	x	x
109	MCPA	94-74-6	x	x	x	x
110	Mepanipyrim	110 235-47-7	x	x	x	x
111	Metalaxyl	57 837-19-1	x	x	x	x
112	Metamitron	41 394-05-2	x	x	x	x
113	Methamidophos	10 265-92-6	x	x	x	x
114	Methidathion	950-37-8	x	x	x	x
115	Methiocarb	2 032-65-7	x	x	x	x
116	Methiocarbsulfon	2 179-25-1	x		x	x
117	Methiocarbsulfoxid	2 635-10-1	x	x	x	x
118	Methomyl	16 752-77-5	x	x	x	x
119	Methoxyfenozid	161 050-58-4	x	x	x	x
120	Metolachlor (S)	51 218-45-2	x	x	x	x
121	Metrafenon	220 899-03-6	x	x	x	x
122	Metribuzin	21 087-64-9	x	x	x	x
123	Monocrotophos	6 923-22-4	x	x	x	x
124	Myclobutanil	88 671-89-0	x	x		
125	Omethoat	1 113-02-6	x	x	x	x
126	Oxadiazon	19 666-30-9	x			

Nr.	Analyt	CAS-Nr.	Matrixgruppe (siehe [5])			
			Hoher Wassergehalt	Hoher Wassergehalt und hoher Säuregehalt	Geringer Wassergehalt und hoher Stärkeanteil	Geringer Wassergehalt und hoher Zuckeranteil
127	Oxadixyl	77 732-09-3	x	x	x	x
128	Oxamyl	23 135-22-0	x	x	x	x
129	Paraoxonmethyl	950-35-6	x	x	x	x
130	Parathion	56-38-2	x			
131	Parathionmethyl	298-00-0	x			
132	Penconazol	66 246-88-6	x	x	x	x
133	Pencycuron	66 063-05-6	x	x	x	x
134	Pendimethalin	40 487-42-1	x	x	x	x
135	Permethrin	52 645-53-1	x			
136	Phenmedipham	13 684-63-4	x	x	x	x
137	Phenylphenol, 2-	90-43-7	x	x	x	x
138	Phosalon	2 310-17-0	x			
139	Phosmet	732-11-6	x			
140	Phoxim	14 816-18-3	x	x	x	x
141	Piperonylbutoxid	51-03-6	x	x	x	x
142	Pirimicarb	23 103-98-2	x	x	x	x
143	Pirimicarb, desmethyl	30 614-22-3	x	x	x	x
144	Pirimiphosmethyl	29 232-93-7	x	x	x	x
145	Procymidon	32 809-16-8	x	x		
146	Profenofos	41 198-08-7	x	x	x	x
147	Propamocarb hydrochlorid	24 579-73-5	x	x	x	x
148	Propargit	2 312-35-8	x	x	x	x
149	Propiconazol	60 207-90-1	x	x	x	x
150	Propoxur	114-26-1	x	x	x	x
151	Propyzamid	23 950-58-5	x	x	x	x
152	Prosulfocarb	52 888-80-9	x	x	x	x
153	Prothiofos	34 643-46-4	x			
154	Pymetrozine	123 312-89-0			x	x
155	Pyraclostrobin	175 013-18-0	x	x	x	x
156	Pyridaben	96 489-71-3	x	x		
157	Pyrifenox	88 283-41-4	x	x	x	x
158	Pyrimethanil	53 112-28-0	x	x	x	x
159	Pyriproxyfen	95 737-68-1	x	x	x	x

Nr.	Analyt	CAS-Nr.	Matrixgruppe (siehe [5])			
			Hoher Wasser- gehalt	Hoher Wassergehalt und hoher Säuregehalt	Geringer Wassergehalt und hoher Stärkeanteil	Geringer Wassergehalt und hoher Zuckeranteil
160	Quinalphos	13 593-03-8	x	x	x	x
161	Quinoxifen	124 495-18-7	x	x	x	x
162	Quintozen (PCNB)	82-68-8	x	x	x	x
163	Spinosyn A	131 929-60-7	x	x	x	x
164	Spinosyn D	131 929-63-0	x	x	x	x
165	Spirodiclofen	148 477-71-8	x	x	x	x
166	Spiroxamin	118 134-30-8	x	x	x	x
167	Tebuconazol	107 534-96-3	x	x	x	x
168	Tebufenozid	112 410-23-8	x	x	x	x
169	Tebufenpyrad	119 168-77-3	x	x	x	x
170	Teflubenzuron	83 121-18-0	x			
171	Tefluthrin	79 538-32-2	x	x	x	x
172	Tepraloxymid	149 979-41-9	x	x	x	x
173	Tetraconazol	112 281-77-3	x	x	x	x
174	Tetradifon	116-29-0	x	x	x	x
175	Tetramethrin	51 384-90-4	x			
176	Thiabendazol	148-79-8	x	x	x	x
177	Thiacloprid	111 988-49-9	x	x	x	x
178	Thiamethoxam	153 719-23-4	x	x	x	x
179	Tolclofosmethyl	57 018-04-9	x	x	x	x
180	Tolyfluanid	731-27-1	x	x		x
181	Triadimefon	43 121-43-3	x	x	x	x
182	Triadimenol	55 219-65-3	x			x
183	Triazophos	24 017-47-8	x			
184	Tricyclazol	41 814-78-2	x			
185	Trifloxystrobin	141 517-21-7	x	x	x	x
186	Triflumizol	68 694-11-1	x	x	x	x
187	Triflururon	64 628-44-0	x	x	x	x
188	Trifluralin	1 582-09-8	x			
189	Vinclozolin	50 471-44-8	x	x	x	x
190	Zoxamide	156 052-68-5	x	x	x	x