

DIN EN 15741

ICS 65.120

Futtermittel –**Bestimmung der OC-Pestizide und PCB's mittels GC/MS-Verfahren;
Deutsche Fassung EN 15741:2009**

Animal feeding stuffs –

Determination of OC-pesticides and PCB's by GC/MS;

German version EN 15741:2009

Aliments des animaux –

Détermination des pesticides organochlorés (OC) et des polychlorobiphényles (PCB) par
GC/MS;

Version allemande EN 15741:2009

Gesamtumfang 27 Seiten

Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15741:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 327 „Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Die Mitarbeit des DIN beim Europäischen Komitee für Normung (CEN) wird für den Bereich des CEN/TC 327 über das nationale Spiegelgremium, den Arbeitsausschuss NA 057-03-03 AA „Futtermittel“ des Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), wahrgenommen.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 6497 siehe DIN EN ISO 6497

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6497, *Futtermittel — Probenahme*

Deutsche Fassung

Futtermittel —
Bestimmung der OC-Pestizide und
PCB's mittels GC/MS-Verfahren

Animal feeding stuffs —
Determination of OC-pesticides and PCB's by GC/MS

Aliments des animaux —
Détermination des pesticides organochlorés (OC) et des
polychlorobiphényles (PCB) par GC/MS

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 24. Januar 2009 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 Management-Zentrum des CEN 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, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Reagenzien und Materialien	5
6 Prüfeinrichtung	10
7 Probenahme	13
8 Vorbereitung der Untersuchungsprobe	13
9 Durchführung	13
10 Berechnung und Auswertung	15
11 Präzision	18
12 Untersuchungsbericht	21
13 Wichtige Hinweise	21
Anhang A (informativ) Ergebnisse der Ringversuche	22
Anhang B (informativ) Beschreibung des PTV-Injektionssystems (falls dieses zur Verfügung steht)	23
Literaturhinweise	25

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15741:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 327 „Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis August 2009, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis August 2009 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EG-Richtlinien.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein gaschromatographisches/massenspektrometrisches Verfahren für die Bestimmung von Organochlorpestiziden (OC-Pestizide) und polychlorierten Biphenylen (PCB's) in Futtermitteln und Öl fest.

Das Verfahren ist auf Futtermittel mit einem Wassergehalt bis zu etwa 20 % (Massenanteil) und für öl-/fett-haltige Proben anwendbar, die Rückstände von einem oder mehreren der folgenden OC-Pestiziden und PCB's und einige von deren Isomeren und Abbauprodukten enthalten:

- Aldrin;
- Dieldrin;
- Chlordan (= Summe von Chlordanisomeren und Oxychlordan);
- DDT (= Summe der Isomere von *op'*-DDT, *pp'*-DDT, *pp'*-TDE (*pp'*-DDD) und *pp'*-DDE);
- Endosulfan (Summe von α -/ β -Isomeren und Endosulfan-Sulfat);
- Endrin;
- Heptachlor (= Summe von Heptachlor und β -Heptachlorepoxyd);
- Hexachlorbenzen (HCB);
- Hexachlorcyclohexan-Isomere α -HCH (α -BHC), β -HCH (β -BHC), γ -HCH (γ -BHC oder Lindan);
- PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 („Indikator-PCB's“) und PCB 198, 209.

Das Verfahren ist jedoch nicht anwendbar auf Chlorcamphen (Toxaphen), eine komplexe Mischung von polychlorierten Champhenen. Chlorcamphen hat ein sehr ausgeprägtes chromatographisches Profil und ist leicht erkennbar durch GC/ECD. Eine positive Identifizierung der Toxaphen-Isomere kann mit einer Massenspektrometrie mit negativen Ionen bei chemischer Ionisation (NCI-MS), einer Elektronenstoß-Tandem-Massenspektrometrie (EI-MS $\times$ MS) oder einer hochauflösenden Elektronenstoß-Massenspektrometrie (EI-HRMS) [1] durchgeführt werden, die nicht im Rahmen des Anwendungsbereichs dieses Verfahrens sind.

Die Bestimmungsgrenze der betreffenden Organochlorpestizide und PCB's beträgt gewöhnlich 5 ng/g. Jedoch gilt bei Heptachlor, Aldrin, Endrin, Dieldrin und Endosulfan (α -, β - und Sulfat) 10 ng/g. Einzelne Laboratorien sind verantwortlich für die Absicherung, dass die von ihnen verwendeten Laborgeräte die quantitativen Bestimmungsgrenzen erreichen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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).

ISO 6498, *Animal feeding stuffs — Preparation of test samples*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Nachweisgrenze

geringster gemessener Gehalt, aus dem mit einer annehmbaren statistischen Sicherheit das Vorliegen des Analyten abgeleitet werden kann

ANMERKUNG Die Nachweisgrenze ist numerisch gleich dem Dreifachen der Standardabweichung des Mittelwertes der Blindwertbestimmungen ($n > 10$).

3.2

Bestimmungsgrenze

niedrigster Gehalt des Analyten, der mit einer annehmbaren statistischen Sicherheit gemessen werden kann

ANMERKUNG Wenn sowohl Richtigkeit als auch Präzision in einem Konzentrationsbereich um die Nachweisgrenze konstant sind, dann ist die Bestimmungsgrenze numerisch gleich dem Sechsfachen der Standardabweichung des Mittelwertes der Blindwertbestimmungen ($n > 10$).

3.3

Futtermittel-Zusatzstoffe

Substanzen sind Futtermittel-Zusatzstoffe, wenn sie der in der Verordnung 1831/2003 angeführten Definition von Futtermittel-Zusatzstoffen entsprechen

4 Kurzbeschreibung

Eine Untersuchungsmenge des Futtermittels wird mit internem Standard (PCB 198) angereichert und mit Ethylacetat extrahiert. Der Extrakt wird eingeeengt und anschließend gereinigt durch:

- Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Cyclohexan/Ethylacetat als Eluent;
- Chromatographie an teilweise desaktiviertem Silicagel.

Die gesammelte Fraktion, die die zu analysierenden Verbindungen enthält, wird eingeeengt und wieder in einer Lösung, die einen anderen internen Standard (PCB 209) als ein Referenzstandard enthält, gelöst. Nach dem Einengen wird ein Aliquot des Extraktes mit einem splitlosen Injektor (eine Alternative dabei ist eine PTV-Injektion, siehe nachstehende Anmerkung) in ein GC-MS injiziert.

ANMERKUNG Falls mehr Empfindlichkeit erforderlich ist oder weniger Volumeneinengung gewünscht wird, ist eine Injektion eines größeren Volumens durch PTV möglich (ein Beispiel ist in Anhang B beschrieben).

5 Reagenzien und Materialien

5.1 Allgemeines

Es sind nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit und mit einer für die OC-Pestizid- oder PCB-Rückstandsanalyse geeigneten Reinheit zu verwenden. Die Reinheit der Reagenzien ist durch die Durchführung einer Blindwertbestimmung unter den gleichen Bedingungen, die in dem Verfahren angewendet werden, zu überprüfen. Das Chromatogramm sollte während der Retentionszeit der zu analysierenden Verbindungen keine Anzeichen störender Verunreinigungen zeigen.

WARNUNG — Bei der Anwendung dieser Europäischen 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 zu ermitteln, welche einschränkenden Vorschriften gelten.

5.2 Ethylacetat

5.3 Cyclohexan

5.4 Ethylacetat/Cyclohexan = 1 + 1, Volumenteile

500 ml Ethylacetat (5.2) sind mit 500 ml Cyclohexan (5.3) gründlich zu mischen. Die Lösung ist bei Raumtemperatur in einer dicht verschlossenen Flasche aufzubewahren.

5.5 Hexan

5.6 Decan

5.7 Hexan/Decan = 95 + 5, Volumenteile

950 ml Hexan (5.5) sind mit 50 ml Decan (5.6) gründlich zu mischen. Die Lösung ist bei Raumtemperatur in einer dicht verschlossenen Flasche aufzubewahren.

5.8 Isooctan

5.9 Toluen

5.10 Silicagel, desaktiviert mit 3,5 % Wasser

Silicagel 60 (63 µm bis 200 µm = 70 mesh bis 230 mesh) ist bei 130 °C mindestens 5 h zu erhitzen, in einem Exsikkator abzukühlen und in einem dicht verschlossenen Gefäß im Exsikkator aufzubewahren. 96,5 g getrocknetes Silicagel sind in einen 300-ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliff zu geben, 3,5 ml Wasser sind tropfenweise von einer Bürette unter kontinuierlichem Schwenken hinzuzufügen. Der Kolben ist sofort mit einem Schliffstopfen zu verschließen und 5 min kräftig zu schütteln, bis alle Klumpen verschwunden sind. Danach ist die Lösung für 2 h mit einem mechanischen Schüttelgerät zu schütteln und dann in einem dicht verschlossenen Gefäß aufzubewahren. Wenn desaktiviertes Silicagel sorgfältig gelagert wird, ist es etwa zwei Wochen haltbar.

5.11 Hexan/Toluen = 3 + 7, Volumenteile

30 ml *n*-Hexan (5.5) sind mit 70 ml Toluen (5.9) gründlich zu mischen. Die Lösung ist bei Raumtemperatur in einer dicht verschlossenen Flasche aufzubewahren.

5.12 Interner Standard (PCB 209)

5.12.1 PCB 209-Stammlösung 1, 100 µg/ml

5 mg bis 10 mg ($\pm 0,01$ mg) PCB 209 (5.12) sind in eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas einzuwägen und es ist Isooctan (5.8) hinzuzufügen, um eine Konzentration von 100 µg/ml zu erhalten. Die Lösung ist in einem Kühlschrank bei (4 ± 3) °C aufzubewahren. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens 5 Jahre haltbar, wenn sichergestellt wird, dass die Masse konstant bleibt. Oder es ist eine handelsübliche Standardlösung von 100 µg/ml zu verwenden.

5.12.2 PCB 209-Stammlösung 2, 10 µg/ml

10,0 ml PCB 209-Stammlösung 1 (5.12.1) sind mit Hexan (5.5) auf 100,0 ml zu verdünnen. Die Lösung ist in einem Kühlschrank bei (4 ± 3) °C aufzubewahren. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens 5 Jahre haltbar, wenn sichergestellt wird, dass die Masse konstant bleibt.

5.12.3 PCB 209-Arbeitslösung, Konzentration 1 000 ng/ml

10,0 ml PCB 209-Stammlösung 2 (5.12.2) sind mit Hexan (5.5) auf 100,0 ml zu verdünnen. Die Lösung ist in einem Kühlschrank bei (4 ± 3) °C aufzubewahren. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens 5 Jahre haltbar, wenn sichergestellt wird, dass die Masse konstant bleibt.

5.13 Interner Standard (PCB 198)

5.13.1 PCB 198-Stammlösung 1, 100 µg/ml

In eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas sind 5 mg bis 10 mg ($\pm 0,01$ mg) PCB 198 (5.13) einzuwägen und es ist Isooctan (5.8) hinzuzufügen, um eine Konzentration von 100 µg/ml zu erhalten. Die Lösung ist in einem Kühlschrank bei $(4 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufzubewahren. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens 5 Jahre haltbar, wenn sichergestellt wird, dass die Masse konstant bleibt. Oder es ist eine handelsübliche Standardlösung von 100 µg/ml zu verwenden.

5.13.2 PCB 198-Stammlösung 2, 5,0 µg/ml

5,0 ml PCB 198-Stammlösung 1 (5.13.1) sind mit Hexan (5.5) in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Die Lösung ist in einem Kühlschrank bei $(4 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufzubewahren. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens 5 Jahre haltbar, wenn sichergestellt wird, dass die Masse konstant bleibt.

5.13.3 PCB 198-Arbeitslösung, Konzentration 1 000 ng/ml

2,0 ml PCB 198-Stammlösung 2 (5.13.2) sind in einen 10-ml-Messkolben zu pipettieren und mit Hexan (5.5) auf 10,0 ml zu verdünnen. Die Lösung ist in einem Kühlschrank bei $(4 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufzubewahren. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens 5 Jahre haltbar, wenn sichergestellt wird, dass die Masse konstant bleibt.

5.14 Standard-Stammlösungen der PCB-Kongenere, 10 µg/ml

PCB 28 (2,4,4'-Trichlorbiphenyl); CAS-Nummer: 7012-37-5

PCB 52 (2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl); CAS-Nummer: 35693-99-3

PCB 101 (2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl); CAS-Nummer: 37680-73-2

PCB 138 (2,2',3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl); CAS-Nummer: 35065-28-2

PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl); CAS-Nummer: 35065-27-1

PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl); CAS-Nummer: 35065-29-3

Oder ein zertifiziertes Gemisch mit einer Konzentration von 10 µg/ml.

5.15 Arbeits-Standardlösungen der PCB-Kongenere, 2,0 µg/ml

2,0 ml Standard-Stammlösung der PCB-Kongenere (5.14) sind mit Hexan (5.5) auf 10,0 ml zu verdünnen. Die Lösung ist in einem Kühlschrank bei $(4 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufzubewahren. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens 5 Jahre haltbar, wenn sichergestellt wird, dass die Masse konstant bleibt.

5.16 Referenzstandards der OC-Pestizide, wie folgt:

Jeder mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99 %.

Aldrin

((1R,4S,4aS,5S,8R,8aR)-1,2,3,4,10,10-Hexachlor-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalen)
CAS-Nummer: 309-00-2

Dieldrin

((1R,4S,4aS,5R,6R,7S,8S,8aR)-1,2,3,4,10,10-Hexachlor-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-6,7-epoxy-1,4:5,8-dimethanonaphthalen)
CAS-Nummer: 60-57-1