

	Lebensmittel Nachweis von bestrahlten fetthaltigen Lebensmitteln Gaschromatographische Untersuchung auf Kohlenwasserstoffe Deutsche Fassung EN 1784:2003	DIN EN 1784
ICS 67.050 Ersatz für DIN EN 1784:1997-03 Foodstuffs — Detection of irradiated food containing fat — Gas chromatographic analysis of hydrocarbons; German version EN 1784:2003 Produits alimentaires — Détection d'aliments ionisés contenant des lipides — Analyse par chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures; Version allemande EN 1784:2003 Die Europäische Norm EN 1784:2003 hat den Status einer Deutschen Norm. Nationales Vorwort Diese Europäische Norm ist vom Technischen Komitee TC 275 „Lebensmittelanalytik — Horizontale Verfahren“ (Sekretariat: DIN) des Europäischen Komitees für Normung (CEN) nach eingehenden Vorarbeiten der Arbeitsgruppe 8 „Bestrahlte Lebensmittel“ erarbeitet worden. Das zuständige deutsche Arbeitsgremium ist der Arbeitsausschuss „Bestrahlte Lebensmittel“ des Normenausschusses „Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte“ (NAL) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Deutsche Experten aus dem Arbeitsausschuss „Bestrahlte Lebensmittel“ haben maßgeblich an der Erarbeitung dieser Norm mitgewirkt. Für die im Abschnitt 2 zitierte Norm wird im Folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm hingewiesen: EN ISO 3696 siehe DIN ISO 3696 Fortsetzung Seite 2 und 22 Seiten EN Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.		

Änderungen

Gegenüber DIN 1784:1997-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktuelle Informationen über die Anwendbarkeit auf andere Lebensmittel als die im Anwendungsbereich genannten wurden ergänzt.
- b) Als alternative Verfahren für die Extraktion und/oder Reinigung wurden beispielhaft die miniaturisierte Festphasenextraktion und die superkritische Flüssigextraktion angeführt.
- c) Als geeignetes Detektionsverfahren für geringe Gehalte wurde beispielhaft die Silberchromatographie angeführt.
- d) Die Extraktionsverfahren wurden genauer strukturiert und beschrieben.
- e) Die Literaturhinweise wurden aktualisiert und erweitert.
- f) Die Norm wurde redaktionell den derzeit gültigen Gestaltungsregeln angepasst.

Frühere Ausgaben

DIN EN 1784: 1997-03

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1987.*

Deutsche Fassung

Lebensmittel - Nachweis von bestrahlten fetthaltigen
Lebensmitteln - Gaschromatographische Untersuchung auf
Kohlenwasserstoffe

Foodstuffs - Detection of irradiated food containing fat -
Gas chromatographic analysis of hydrocarbons

Produits alimentaires - Détection d'aliments ionisés
contenant des lipides - Analyse par chromatographie en
phase gazeuse des hydrocarbures

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 20. Juni 2003 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 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, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, der Slowakei, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn und dem Vereinigten Königreich.



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Kurzbeschreibung	3
4 Chemikalien	4
5 Geräte	5
6 Probenahme-Technik	6
7 Durchführung	6
8 Auswertung	10
9 Grenzen des Verfahrens	10
10 Validierung	11
11 Untersuchungsbericht	12
Anhang A (normativ) Tabellen	13
Anhang B (informativ) Bilder	14
Literaturhinweise	20

Vorwort

Dieses Dokument (EN 1784:2003) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik — Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2004, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2004 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument ersetzt EN 1784:1996.

Diese Europäische Norm wurde auf der Grundlage einer Vorschrift erarbeitet, die im Rahmen einer von der Kommission der Europäischen Union (DG XII C.5) unterstützten gemeinsamen Aktion entwickelt wurde. Fachleute und Laboratorien aus EU- und EFTA-Mitgliedsstaaten trugen gemeinsam zur Ausarbeitung dieser Vorschrift bei.

Der Vorgänger der vorliegenden Norm (EN 1784:1996) wurde mit einem Mandat der Kommission der Europäischen Union erarbeitet.

Anhang A ist normativ. Anhang B ist informativ.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren für die Identifizierung einer Strahlenbehandlung von fetthaltigen Lebensmitteln fest. Das Verfahren basiert auf dem gaschromatographischen (GC) Nachweis strahleninduzierter Kohlenwasserstoffe (KW). Es wurde in Ringversuchen erfolgreich an rohem Hähnchen-, Schweine- und Rindfleisch geprüft [1] bis [4] wie auch an Camembert, Avocado, Papaya und Mango [5], [6].

Andere Untersuchungen haben gezeigt, dass das Verfahren für viele andere Lebensmittel anwendbar ist [7] bis [28].

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

EN ISO 3696:1995, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen (ISO 3696:1987)*.

3 Kurzbeschreibung

Während der Bestrahlung werden chemische Bindungen über Primär- und Sekundärreaktionen gespalten. In den Fettsäuregruppen von Triglyceriden finden vorzugsweise Spaltungen in α - und β -Stellung zur Carbonylgruppe statt. Dadurch entstehen die jeweiligen C_{n-1} ¹⁾ und $C_{n-2;1}$ ²⁾ KW. Um diese hauptsächlich Radiolyseprodukte vorherzusagen, muss die Fettsäurezusammensetzung der Probe bekannt sein (siehe Tabellen A.1 und A.2).

Für den Nachweis von KW wird das Fett durch Ausschmelzen oder durch Lösemittlextraktion aus der Probe isoliert. Die KW-Fraktion wird durch Adsorptionschromatographie gewonnen und gaschromatographisch aufgetrennt. Detektiert werden die KW mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) oder einem Massenspektrometer (MS).

ANMERKUNG Als alternative Verfahren für die Extraktion und/oder Reinigung von KW wurden die miniaturisierte Festphasenextraktion (solid phase extraction, SPE) [18], [22], superkritische Flüssigextraktion (supercritical fluid extraction, SFE) [27] und Silberchromatographie [22] erfolgreich eingesetzt. Beim Nachweis einer Strahlenbehandlung von Avocado mit 0,025 kGy und bei der Untersuchung von verarbeiteten Lebensmitteln, die geringe Anteile an bestrahlten Bestandteilen enthielten, wurde die Silberchromatographie [22] erfolgreich eingesetzt. Dieses Verfahren war auch vorteilhaft, um die Matrixeffekte z. B. bei bestrahltem Paprikapulver zu vermindern. Die Flüssigchromatographie (LC)-GC-MS Kopplung wurde erfolgreich als alternatives Verfahren für die Reinigung und den Nachweis eingesetzt [8], [17], [20]. Es sollte jedoch beachtet werden, dass diese alternativen Verfahren nicht im Ringversuch validiert wurden.

1) C_{n-1} : KW, der ein C-Atom weniger hat als die ursprüngliche Fettsäure.

2) $C_{n-2;1}$: KW, der zwei C-Atome weniger als die ursprüngliche Fettsäure hat und zusätzlich eine Doppelbindung in Position 1 enthält.

4 Chemikalien

4.1 Allgemeines

Alle verwendeten Chemikalien und Materialien müssen analysenrein sein. Die Reinheit muss regelmäßig anhand von Blindproben überprüft werden. Wasser muss mindestens der Qualität 3 nach EN ISO 3696:1995 entsprechen.

4.2 Natriumsulfat, wasserfrei, bei 650 °C geglüht.

4.3 Florisil^{®3)}, 150 µm bis 250 µm (60 mesh bis 100 mesh), deaktiviert durch Zusatz von Wasser.

Florisil[®] wird mindestens 5 h oder über Nacht auf 550 °C erhitzt (5.10) und in einem fest verschlossenen Behälter (5.22) gelagert. Wenn das Florisil[®] innerhalb von 3 Tagen nicht benutzt wird, wird es mindestens 5 h bei 130 °C erhitzt (5.21) und zur Abkühlung in einen Exsikkator (5.11) gestellt, bevor 3 Teile Wasser 100 Teilen Florisil[®] (m/m) zur Deaktivierung zugesetzt werden. Das Gemisch wird mindestens 20 min geschüttelt und anschließend verschlossen mindestens 10 h bis 12 h aufbewahrt, um eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Das deaktivierte Florisil[®], das weiterhin verschlossen aufbewahrt wird, darf innerhalb der nächsten 3 Tage verwendet werden. Danach muss es erneut, wie oben beschrieben, auf 130 °C erhitzt und durch Zugabe von Wasser deaktiviert werden.

4.4 n-Pentan

4.5 n-Hexan⁴⁾

4.6 2-Propanol

4.7 Isooctan

4.8 Stickstoff, zum Einengen von Lösungen.

4.9 Wasserstoff, Stickstoff oder Helium als Trägergas.

4.10 KW-Standardlösung mit Massenkonzentrationen von etwa 1 µg/ml bis 4 µg/ml, hergestellt durch Lösen in n-Pentan, n-Hexan oder Isooctan:

1-Dodecen (wahlweise),	1-12:1
n-Tridecan (wahlweise),	13:0
1-Tetradecen,	1-14:1
n-Pentadecan,	15:0
n-Hexadecan (wahlweise),	16:0
1-Hexadecen,	1-16:1
1,7-Hexadecadien ⁵⁾ ,	1,7-16:2
n-Heptadecan,	17:0
8-Heptadecen ⁵⁾ ,	8-17:1
n-Octadecan (wahlweise),	18:0

3) Florisil[®] ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Information dient lediglich zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses Produktes durch CEN.

4) Für die Validierung des Verfahrens wurde als Lösemittel n-Hexan verwendet. Aus Gesundheitsgründen es ist jedoch auch möglich n-Pentan zu verwenden, wenn nachweislich gleiche Ergebnisse erhalten werden.

5) Über die Verfügbarkeit von 1,7-16:2 und 8-17:1 informiert das jeweilige nationale Normungsinstitut.

1-Octadecen (wahlweise), und, soweit verfügbar,	1-18:1
1,7,10-Hexadecatrien,	1,7,10-16:3
6,9-Heptadecadien	6,9-17:2

4.11 n-Eicosan-Lösung (innerer Standard) mit einer Konzentration von etwa 1 µg/ml bis 4 µg/ml in Lösemittel (n-Pentan, n-Hexan oder Isooctan).

5 Geräte

5.1 Allgemeines

Übliche Laborausrüstung und insbesondere Folgendes:

5.2 Elektrischer Mixer und Homogenisiergerät

5.3 Zentrifuge mit ausschwingendem Rotor und geeigneten Zentrifugengläsern, z. B. 100 ml, für eine Zentrifugalkraft von mindestens 900 g am äußeren Ende der Zentrifugengläser.

5.4 Wasserbad, einstellbar auf $(50 \pm 5) ^\circ\text{C}$

5.5 Soxhletapparat, mit Rundkolben, z. B. 250 ml und Extraktionsaufsatz, z. B. 100 ml.

5.6 Extraktionshülsen, z. B. aus Zellulose, zur Dekontamination mit Lösemittel gewaschen, oder aus Glasfaser, zur Dekontamination auf 470 °C über Nacht erhitzt, 25 mm x 100 mm.

5.7 Rückflussapparatur, mit Rundkolben, z. B. 250 ml und Kühler.

5.8 Verschließbare Messzylinder, z. B. Nennvolumen 100 ml.

5.9 Verschließbare Probengläser, z. B. Nennvolumen 10 ml.

5.10 Muffelofen, einstellbar auf 550 °C und 650 °C.

5.11 Exsikkator

5.12 Chromatographierohr, aus Glas, 200 mm bis 300 mm lang, Innendurchmesser 20 mm, mit Fritte, einem Polytetrafluorethylen (PTFE)-Hahn und Normglasschliff am oberen Ende.

5.13 Graduierter Tropftrichter, z. B. Nennvolumen 100 ml, mit Druckausgleich.

5.14 Spitzkolben, z. B. Nennvolumen 100 ml.

5.15 Graduierte Reagenzgläser mit Spitzboden, z. B. Nennvolumen 10 ml.

5.16 Messkolben, oder GC-Gläschen, z. B. Nennvolumen 1 ml.

5.17 Rotationsverdampfer, mit Verdampferkolben und Wasserbad, auf 45 °C temperierbar.

5.18 Abblasvorrichtung zum Einengen von Lösungen unter Stickstoff.

5.19 Gaschromatograph (GC), mit Flammenionisationsdetektor (FID) ausgerüstet oder an ein Massenspektrometer (MS) gekoppelt.

5.20 Kapillarsäule, mit geeigneter Trennleistung, siehe Anhang B.

5.21 Trockenschrank, einstellbar auf 100 °C bis 130 °C.

5.22 Verschließbare Gefäße

5.23 Rundkolben, z. B. 250 ml.

5.24 Papierfilter, zur Dekontamination mit Lösemittel gewaschen.

6 Probenahme-Technik

Bei der Probenahme werden die Teile bevorzugt, die einen hohen Fettanteil aufweisen (z. B. Hähnchenhaut). Die Probe wird in einem verschließbaren Probenglas oder einer fettfreien Metallfolie aufbewahrt. Folien mit einer Wachsschicht oder Verpackungsmaterial aus Polyethylen sollten nicht verwendet werden.

7 Durchführung

7.1 Reagenzienblindwert

Zu jeder Analysenreihe muss ein Reagenzienblindwert erstellt werden.

Als Verunreinigungen finden sich vor allem gesättigte KW. Insbesondere wurden diese in Florisil[®], Lösemittel, Filterpapier und Extraktionshülsen (für Soxhletextraktion) gefunden. Zur Beseitigung der Verunreinigungen werden Filterpapier und Extraktionshülsen aus Zellulose mit Lösemittel gespült, bis diese Verunreinigungen nicht mehr nachweisbar sind. Lösemittel sollten zur Blindwertermittlung eingeengt werden. Kunststoffmaterialien sollten für die Analysen nicht verwendet werden. Es sollten ausschließlich gründlich gereinigte Glasgefäße verwendet werden.

7.2 Fettextraktionsverfahren

7.2.1 Extraktion des Fettes aus Fleisch

7.2.1.1 Allgemeines

Die Probe (Hähnchen-, Schweine- oder Rindfleisch) wird zunächst grob zerkleinert und anschließend im Mixer (5.2) homogenisiert.

Jedes der folgenden Fettextraktionsverfahren darf verwendet werden, da nach den vorliegenden Erfahrungen die einzelnen Verfahren auf das qualitative Ergebnis keinen Einfluss haben.