

DIN EN ISO 12099



ICS 65.120

**Futtermittel, Getreide und gemahlene Getreideerzeugnisse –
Anleitung für die Anwendung von Nahinfrarot-Spektrometrie
(ISO 12099:2010);
Deutsche Fassung EN ISO 12099:2010**

Animal feeding stuff, cereals and milled cereal products –
Guidelines for the application of near infrared spectrometry (ISO 12099:2010);
German version EN ISO 12099:2010

Aliments pour animaux, céréales et produits de mouture des céréales –
Lignes directrices pour l'application de la spectrométrie dans le proche infrarouge
(ISO 12099:2010);
Version allemande EN ISO 12099:2010

Gesamtumfang 40 Seiten

Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält unverändert die Internationale Norm ISO 12099:2010, die vom Unterkomitee SC 10 „Futtermittel“ des Technischen Komitees ISO/TC 34 „Food products“ (Sekretariat: AFNOR, Frankreich) erarbeitet wurde. Auf Grund des Beschlusses des CEN/TC 327 wurde die Bearbeitung im parallelen Abstimmungsverfahren unter Federführung des CEN/TC 327 durchgeführt.

Die Mitarbeit des DIN beim Europäischen Komitee für Normung (CEN) wird für den Bereich des CEN/TC 327 „Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) 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 712	siehe	DIN EN ISO 712
ISO 5983-2	siehe	DIN EN ISO 5983-2
ISO 6497	siehe	DIN EN ISO 6497
ISO 6865	siehe	DIN EN ISO 6865
ISO 9622	siehe	DIN ISO 9622
ISO 11085	siehe	DIN EN ISO 11085
ISO 13906	siehe	DIN EN ISO 13906
ISO 16472	siehe	DIN EN ISO 16472
ISO 16634-1	siehe	DIN EN ISO 16634-1
ISO/TS 16634-2	siehe	DIN SPEC 1138 * DIN ISO/TS 16634-2
ISO 20483	siehe	DIN EN ISO 20483
ISO 24333	siehe	DIN EN ISO 24333

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 712, *Getreide und Getreideerzeugnisse — Bestimmung des Feuchtegehaltes — Routine-Referenzverfahren*

DIN EN ISO 5983-2, *Futtermittel — Bestimmung des Stickstoffgehaltes und Berechnung des Rohprotein-gehaltes — Teil 2: Blockaufschluss- und Dampfdestillationsverfahren*

DIN EN ISO 6497, *Futtermittel — Probenahme*

DIN EN ISO 6865, *Futtermittel — Bestimmung des Rohfasergehaltes — Verfahren mit Zwischenfiltration*

DIN EN ISO 11085, *Getreide, Getreideerzeugnisse und Futtermittel — Bestimmung des Rohfettgehaltes und Gesamtfettgehaltes mit dem Extraktionsverfahren nach Randall*

DIN EN ISO 13906, *Futtermittel — Bestimmung des Gehalts an Säure-Detergens-Faser (ADF) und Säure-Detergens-Lignin (ADL)*

DIN EN ISO 16472, *Futtermittel — Bestimmung des amylase-behandelten neutral gereinigten Fasergehaltes*

DIN EN ISO 16634-1, *Lebensmittelerzeugnisse — Bestimmung des Gehaltes an Gesamtstickstoff mit dem Verbrennungsverfahren nach Dumas und Berechnung des Gehaltes an Rohprotein — Teil 1: Ölsaatschrote und Futtermittel*

DIN EN ISO 20483, *Getreide und Hülsenfrüchte — Bestimmung des Stickstoffgehaltes und Berechnung des Rohproteingehaltes — Kjeldahl-Verfahren*

DIN EN ISO 24333, *Getreide und Getreideerzeugnisse — Probenahme*

DIN ISO 9622, *Vollmilch — Bestimmung des MilCHFett-, Protein- und Lactosegehaltes — Leitfaden für den Betrieb von Mittel-Infrarot-Geräten*

DIN ISO/TS 16634-2 (DIN SPEC 1138), *Lebensmittelerzeugnisse — Bestimmung des Gehaltes an Gesamtstickstoff mit dem Verbrennungsverfahren nach Dumas und Berechnung des Gehaltes an Rohprotein — Teil 2: Getreide, Hülsenfrüchte und gemahlene Getreideerzeugnisse*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Futtermittel, Getreide und gemahlene Getreideerzeugnisse —
Anleitung für die Anwendung von Nahinfrarot-Spektrometrie
(ISO 12099:2010)

Animal feeding stuffs, cereals and
milled cereal products —
Guidelines for the application of near infrared spectrometry
(ISO 12099:2010)

Aliments des animaux, céréales et
produits de mouture des céréales —
Lignes directrices pour l'application de la spectrométrie
dans le proche infrarouge (ISO 12099:2010)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 12. Juni 2010 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, Kroatien, 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
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Begriffe	5
3 Kurzbeschreibung	6
4 Prüfgeräte	6
5 Kalibrierung und Anfangsvalidierung	6
6 Statistiken für die Leistungsbeurteilung	9
7 Probenahme	16
8 Verfahren	16
9 Überprüfung der Messbeständigkeit	17
10 Laufende Leistungsprüfung der Kalibrierung	18
11 Präzision und Genauigkeit	19
12 Prüfbericht	20
Anhang A (informativ) Anleitungen für spezifische NIR-Normen	21
Anhang B (informativ) Beispielbilder	22
Anhang C (informativ) Ergänzende Begriffe und Definitionen	28
C.1 Allgemeines	28
C.2 Kalibriertechniken	29
C.3 Statistischer Angaben	32
Literaturhinweise	35

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 12099:2010) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 327 „Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee ISO/TC 34 „Food products“ 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 Dezember 2010, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 2010 zurückgezogen werden.

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

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, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 34 „Food products“, Unterkomitee SC 5 „Milk and milk products“, und der International Dairy Federation (IDF) als Grundlage für die ISO 21543/IDF-Norm 201 [15] konzipiert.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm stellt eine Anleitung für die Bestimmung von Bestandteilen, wie z. B. Feuchte, Fett, Protein, Stärke und Rohfaser, und von Parametern, wie z. B. Verdaubarkeit des Futtermittels, von Getreide und gemahlenen Getreideerzeugnissen, mit Nahinfrarot-Spektroskopie bereit.

Die Bestimmungen basieren auf einer spektrometrischen Messung im Nahinfrarotbereich.

2 Begriffe

Für die Anwendung dieser Internationalen Norm gelten die folgenden Begriffe.

2.1

Nahinfrarot-Gerät

NIR-Gerät

Gerät, das den Gehalt von Bestandteilen (2.3) und technologische Parameter (2.4) in einer Matrix durch die Beziehungen zu Absorptionen im Nahinfrarotbereich vorhersagt, wenn es unter festgelegten Bedingungen verwendet wird

ANMERKUNG In Zusammenhang mit dieser Internationalen Norm sind die Matrices Futtermittel, Getreide und gemahlene Getreideprodukte.

2.2

Futtermittel

jede Substanz oder jedes Produkt, einschließlich der Zusatzstoffe, ob verarbeitet, teilweise verarbeitet oder unverarbeitet, die/das für die orale Fütterung von Tieren vorgesehen ist

BEISPIEL Rohmaterial, Trockenfutter, Tiermehl, Mischfutter und andere Endprodukte und Haustierfutter.

2.3

Gehalt der Bestandteile

Massenanteil von Substanzen, der durch geeignete standardisierte oder validierte chemische Verfahren bestimmt wird

ANMERKUNG 1 Der Massenanteil wird häufig in Prozentanteilen angegeben.

ANMERKUNG 2 Beispiele von ermittelten Bestandteilen sind Feuchte-, Fett-, Protein-, Rohfaser-, Neutral-Detergentien-Faser-, Säure-Detergentien-Faser-Gehalt. Für geeignete Methoden siehe z. B. Referenz [1] bis [16].

2.4

Technologische Parameter

Eigenschaft oder Funktionsweise einer Matrix, die durch das (die) geeignete(n) standardisierte(n) oder validierte(n) Verfahren bestimmt werden kann

BEISPIEL Verdaubarkeit.

ANMERKUNG 1 Im Zusammenhang mit dieser Internationalen Norm sind die Matrices Futtermittel, Getreide und gemahlene Getreideprodukte.

ANMERKUNG 2 Es ist möglich, NIR-Verfahren für andere, als die oberhalb angegebenen Parameter und Probenarten zu entwickeln und zu bestätigen, solange das Verfahren dieser Norm beachtet wird. Die Maßeinheiten der zu bestimmenden Parameter müssen die in den Referenzverfahren verwendeten Einheiten einhalten.

3 Kurzbeschreibung

Spektraldaten im Nahinfrarot-(NIR)-Bereich werden gesammelt und mit Kalibriermodellen, die aus repräsentativen Proben des betreffenden Produktes entstanden sind, zu Bestandteilen oder zu Parametern der Konzentrationen umgewandelt.

4 Prüfgeräte

4.1 Nahinfrarot-Geräte

Nahinfrarot-Geräte basieren auf der diffusen Reflexion oder der Messung der Lichtdurchlässigkeit im nahen NIR-Wellenlängenbereich von 770 nm bis 2 500 nm ($12\,900\text{ cm}^{-1}$ bis $4\,000\text{ cm}^{-1}$), Segmenten davon oder bei ausgewählten Wellenlängen oder Wellenzahlen. Das optische Prinzip kann dispersiv (z. B. Gitter-Monochrometer), interferometrisch oder nicht-thermisch (z. B. Leuchtdioden, Laserdioden und Laser) sein. Das Gerät sollte mit einem diagnostischen Prüfsystem für die Prüfung des photometrischen Rauschens und der Vergleichspräzision, der Genauigkeit der Wellenlänge oder Wellenzahl und der Präzision der Wellenlänge oder Wellenzahl (für registrierende Spektralphotometer) ausgerüstet sein.

Um jeden signifikanten Einfluss, der sich aus der Ungleichmäßigkeit der chemischen Zusammensetzung oder der physikalischen Eigenschaften der Probe ergibt, auszuschließen, sollte das Gerät ein(e) ausreichend(e) großes Probenvolumen oder -oberfläche messen können. Die Weglänge durch die Probe (Probendicke) bei den Messungen der Lichtdurchlässigkeit sollte nach den Empfehlungen des Herstellers hinsichtlich der Signalintensität zur Erlangung der Linearität und dem maximalen Signal/Rausch-Verhältnis optimiert werden. Um die Auswirkung der Trocknung auszuschließen, sollte bei den Reflexionsmessungen vorzugsweise ein Quarzfenster oder ein anderes geeignetes Material die interagierende Oberflächenschicht der Probe abdecken.

4.2 Geeignete Vorrichtung zum Mahlen oder Zermahlen, für die Vorbereitung der Probe (falls notwendig)

ANMERKUNG Änderungen der Zermahl- oder Mahlbedingungen können die NIR-Messungen beeinflussen.

5 Kalibrierung und Anfangsvalidierung

5.1 Allgemeines

Das Gerät ist vor der Anwendung zu kalibrieren. Da für NIR-Geräte eine Anzahl unterschiedlicher Kalibrier-systeme eingesetzt werden kann, kann kein bestimmtes Verfahren für die Kalibrierung angegeben werden.

Für Erläuterungen der Verfahren zum Kalibrierablauf siehe zum Beispiel Referenz [17] und die entsprechenden Unterlagen der Hersteller. Für die Validierung ist das Vorhandensein einer ausreichenden Anzahl repräsentativer Proben wichtig, die Variationen abdecken in Bereichen wie z. B.:

- a) Kombinationen und Zusammensetzungsbereiche der Haupt- und Nebenbestandteile der Probe;
- b) saisonabhängige, geografische und genetische Einflüsse auf Grünfutter, Futterrohstoffe und Getreide;
- c) Verarbeitungstechniken und -bedingungen;
- d) Lagerbedingungen;
- e) Temperatur der Probe und des Gerätes;
- f) Geräteabweichungen (Unterschiede zwischen Geräten).

ANMERKUNG Für eine zuverlässige Validierung werden mindestens 20 Proben benötigt.

5.2 Referenzverfahren

Für die Bestimmung von Feuchte, Fett, Protein und anderen Bestandteilen und Parametern sollten international anerkannte Referenzverfahren angewendet werden. Für Beispiele siehe Literaturhinweise [1] bis [16].

Das für die Kalibrierung verwendete Referenzverfahren sollte statistisch abgesichert sein, d. h. jede Probe sollte die Variabilität zufälliger Abweichungen in einem reproduzierbaren System beinhalten. Es ist wichtig, dass die Präzision des Referenzverfahrens bekannt ist.

5.3 Ausreißer

In vielen Situationen werden statistische Ausreißer während der Kalibrierung und Validierung beobachtet. Ausreißer können mit NIR-Daten (Spektralausreißer, nachstehend als x-Ausreißer bezeichnet) oder mit Fehlern in den Referenzdaten oder mit Proben, die ein unterschiedliches Verhältnis zwischen den Referenzdaten und den NIR-Daten haben (nachstehend als y-Ausreißer bezeichnet), zusammenhängen (siehe Bild B.1 bis B.5).

Zum Zweck der Validierung werden Proben nicht als Ausreißer angesehen, wenn:

- a) sie innerhalb des Geltungsbereichs der Kalibrierung(en) für die Bestandteile/Parameter liegen;
- b) sie innerhalb der Spektralabweichungen der Kalibrierproben liegen, wie z. B. durch die Mahalanobis-Distanz abgeschätzt, oder
- c) das spektrale Residuum unterhalb einer durch den Kalibrierungsprozess festgelegten Grenze liegt;
- d) das Vorhersage-Residuum unterhalb einer durch den Kalibrierungsprozess festgelegten Grenze liegt.

Falls eine Probe als Ausreißer erscheint, dann sollte zunächst geprüft werden, ob sie ein x-Ausreißer ist. Wenn die Probe die bei der Kalibrierung festgelegten Grenzen für x-Ausreißer überschreitet, dann sollte sie entfernt werden. Wenn sie kein x-Ausreißer ist, dann sollte sowohl der Referenzwert als auch der vorhergesagte NIR-Wert geprüft werden. Wenn diese die Originalwerte bestätigen, dann sollte die Probe nicht verworfen werden, und die Validierstatistik sollte diese Probe berücksichtigen. Falls die Werte der Wiederholpräzision anzeigen, dass entweder die ursprünglichen Referenzwerte oder der vorhergesagte NIR-Wert fehlerhaft waren, dann sollten die neuen Werte verwendet werden.

5.4 Validierung der Kalibriermodelle

5.4.1 Allgemeines

Vor ihrer Anwendung müssen vor Ort Kalibriergleichungen durch einen unabhängigen Prüfsatz, der für die Grundgesamtheit der zu untersuchenden Probe repräsentativ ist, vor Ort bestätigt werden. Für die Bestimmung der systematischen Abweichung werden mindestens 10 Proben, für die Bestimmung des Standardfehlers der Vorhersage (SEP, siehe 6.5) mindestens 20 Proben benötigt. Die Validierung muss für jede Grundgesamtheit der Proben, jeden Bestandteil/Parameter und jede Temperatur durchgeführt werden. Die Kalibrierung ist nur zulässig für die Variationen, das heißt die Probenarten, den Bereich und die Temperatur, die bei der Validierung verwendet wurden.

Um einen visuellen Eindruck der Kalibrierleistung zu erhalten, werden die mit dem unabhängigen Prüfsatz ermittelten Ergebnisse in einem Diagramm dargestellt, die Referenzwerte gegen NIR-Werte und die Residuen gegen die Referenzwerte. Der SEP wird berechnet (siehe 6.5) und die graphische Darstellung der Residuumdaten, korrigiert um den mittleren systematischen Fehler (Bias), wird auf Ausreißer geprüft, d. h. Proben mit einem Residuum von mehr als $\pm 3 s_{SEP}$.

Wenn der Validierungsprozess zeigt, dass das Modell keine akzeptablen statistischen Angaben ergeben kann, sollte es nicht angewendet werden.

ANMERKUNG Was akzeptabel ist, hängt von Kriterien ab wie der Güte der Referenzmethode, dem abgedeckten Bereich, dem Zweck der Analyse und den Beteiligten, die die Entscheidungen treffen.

Der nächste Schritt ist das Angleichen der NIR-Daten y_{NIR} und Referenzdaten y_{ref} durch lineare Regression ($y_{\text{ref}} = b \cdot y_{\text{NIR}} + a$), um statistische Angaben zu erhalten, die die Ergebnisse der Validierung beschreiben.

5.4.2 Korrektur der systematischen Abweichung

Die Daten werden auch auf eine systematische Abweichung zwischen den Verfahren geprüft. Wenn sich die Abweichung zwischen den vorhergesagten NIR-Werten und den Referenzwerten signifikant von Null unterscheidet, ist das ein Zeichen dafür, dass die Kalibrierung unausgewogen ist. Eine systematische Abweichung kann durch Korrektur des Absolutgliedes (siehe 6.3) in der Kalibriergleichung beseitigt werden.

5.4.3 Korrektur der Steigung

Falls die Steigung (der Regressionsgeraden) b signifikant von 1 abweicht, ist die Kalibrierung verzerrt.

Die Korrektur der Steigung/des Achsenabschnitts der Kalibrierung ist üblicherweise nicht zu empfehlen, außer wenn die Kalibrierung bei neuen Probenarten oder Geräten zum Einsatz kommt. Falls eine wiederholte Untersuchung keine Ausreißer erkennt, besonders Ausreißer mit großem Einfluss, ist es vorzuziehen, den Kalibriersatz zu erweitern, um mehr Proben zu erfassen. Wenn die Steigung korrigiert wurde, sollte jedoch dann die Kalibrierung mit einem neuen Prüfsatz überprüft werden.

5.4.4 Erweiterung des Kalibriersatzes

Wenn die Präzision der Kalibrierung nicht die Erwartungen trifft, sollte der Kalibriersatz erweitert werden, um mehr Proben zu erfassen, oder es sollte eine neue Kalibrierung durchgeführt werden. In allen Fällen, sobald eine neue Kalibrierung mit einem erweiterten Kalibriersatz entwickelt wurde, sollte der Validierungsprozess mit einem neuen Validiersatz wiederholt werden. Falls erforderlich, sollte die Erweiterung des Kalibriersatzes wiederholt werden, bis akzeptable Ergebnisse mit dem Validiersatz erreicht werden.

5.5 Änderungen in den Mess- und Gerätebedingungen

Sofern nicht eine nachträgliche Kalibrierung durchgeführt wird, kann eine Validierung des NIR-Verfahrens vor Ort, die die Genauigkeit (Messunsicherheit) des Verfahrens bestätigt, üblicherweise nicht als zulässig betrachtet werden, wenn die Prüfbedingungen geändert wurden.

Zum Beispiel können Kalibrierungen, die für eine bestimmte Grundgesamtheit von Proben entwickelt wurden, nicht für Proben außerhalb dieser Grundgesamtheit zulässig sein, obwohl der Konzentrationsbereich des Analyten nicht verändert wird. Eine Kalibrierung, die für Grassilagen von einer Fläche entwickelt wurde, kann nicht die gleiche Genauigkeit für Silagen von einer anderen Fläche liefern, wenn die genetischen, Wachstums- und Anbaubedingungen unterschiedlich sind.

Änderungen bei der Technik der Probenpräsentation oder den Messbedingungen (z. B. der Temperatur), die nicht von dem Kalibriersatz umfasst werden, können auch die Analysenergebnisse beeinflussen.

Für ein bestimmtes Gerät entwickelte Kalibrierungen können nicht immer direkt auf ein anderes identisches Gerät übertragen werden, das mit dem gleichen Prinzip arbeitet. Für die Kalibriergleichung kann es erforderlich sein, die mittlere systematische Abweichung und die Korrekturen der Steigung/des Achsenabschnitts durchzuführen. Bevor Kalibriergleichungen übertragen werden können (Referenz [17]) wird es in vielen Fällen notwendig sein, die beiden Geräte gegeneinander zu standardisieren. Standardisierungsverfahren können zur Übertragung von Kalibrierungen zwischen unterschiedlichen Gerätetypen verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Proben auf die gleiche Weise gemessen werden (Reflexions-, Durchlässigkeitsgrad) und der Spektralbereich bekannt ist.

Wenn die Bedingungen geändert wurden, sollte eine zusätzliche Validierung durchgeführt werden.