

**DIN EN 15742**

ICS 65.120

Einsprüche bis 2018-09-27  
Vorgesehen als Ersatz für  
DIN EN 15742:2009-06

**Entwurf**

**Futtermittel –  
Probenahme- und Untersuchungsverfahren –  
Bestimmung von OCPs mittels GC/ECD;  
Deutsche und Englische Fassung prEN 15742:2018**

Animal feeding stuffs –  
Methods of sampling and analysis –  
Determination of OCPs by GC/ECD;  
German and English version prEN 15742:2018

Aliments des animaux –  
Méthodes d'échantillonnage et d'analyse –  
Détermination des OCP par CPG/DCE;  
Version allemande et anglaise prEN 15742:2018

**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-07-27 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter [www.din.de/go/entwuerfe](http://www.din.de/go/entwuerfe) bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter [www.entwuerfe.normenbibliothek.de](http://www.entwuerfe.normenbibliothek.de), sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an [nal@din.de](mailto:nal@din.de) möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter [www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe](http://www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe) oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter [www.dke.de/stellungnahme](http://www.dke.de/stellungnahme) abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 53 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)



## Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15742:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 327 „Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-03-03 AA „Futtermittel“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

ISO 5725-5 siehe DIN ISO 5725-5

## Änderungen

Gegenüber DIN EN 15742:2009-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die Analyse von polychlorierten Biphenylen (PCBs) wurde aus der Norm genommen, da die derzeitigen Höchstwerte durch den Gesetzgeber eine Empfindlichkeit fordern, die mittels GC/ECD nicht geliefert werden kann;
- b) Einleitung neu aufgenommen;
- c) Abschnitt 12 „Untersuchungsbericht“ wurde überarbeitet/aktualisiert;
- d) Literaturhinweise überarbeitet/aktualisiert;
- e) Norm redaktionell überarbeitet und den derzeit gültigen Gestaltungsregeln angepasst.

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-5, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 5: Alternative Methoden für die Ermittlung der Präzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

## **Futtermittel - Probenahme- und Untersuchungsverfahren — Bestimmung von OCPs mittels GC/ECD**

*Aliments des animaux: Méthodes d'échantillonnage et d'analyse — Détermination des OCP par CPG/DCE*

*Animal feeding stuffs: Methods of sampling and analysis — Determination of OCPs by GC/ECD*

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9d

## Inhalt

|                                                                                        | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Europäisches Vorwort .....                                                             | 4     |
| Einleitung .....                                                                       | 5     |
| 1 Anwendungsbereich .....                                                              | 6     |
| 2 Normative Verweisungen .....                                                         | 6     |
| 3 Begriffe .....                                                                       | 6     |
| 4 Kurzbeschreibung .....                                                               | 7     |
| 5 Reagenzien und Materialien .....                                                     | 7     |
| 5.1 Allgemeines .....                                                                  | 7     |
| 5.2 Chemikalien .....                                                                  | 7     |
| 5.3 Stammlösungen, 100 µg/ml .....                                                     | 10    |
| 5.4 Stammlösungsgemische .....                                                         | 10    |
| 5.4.1 OCP-Stammlösungsgemisch (ohne Endosulfan und Toxaphen) .....                     | 10    |
| 5.4.2 Endosulfan-Stammlösungsgemisch .....                                             | 11    |
| 5.4.3 Toxaphen-Stammlösungsgemisch, 10,0 µg/ml .....                                   | 12    |
| 5.4.4 Stammlösung des Internen PCB 198-Standards, 2,0 µg/ml .....                      | 12    |
| 5.4.5 Stammlösung des Internen PCB 209-Standards, 2,0 µg/ml .....                      | 12    |
| 5.5 Standardlösungsgemisch .....                                                       | 12    |
| 5.5.1 OCP-Standardlösungsgemisch .....                                                 | 12    |
| 5.5.2 Endosulfan-Standardlösungsgemisch .....                                          | 12    |
| 5.5.3 Toxaphen-Standardlösungsgemisch, 0,5 µg/ml .....                                 | 12    |
| 5.6 Lösungen des Internen Standards .....                                              | 12    |
| 5.6.1 PCB 198, 0,1 µg/ml .....                                                         | 12    |
| 5.6.2 PCB 209, 0,1 µg/ml .....                                                         | 13    |
| 5.7 GC-Standardlösungen — GC-Standard für OCP, Endosulfan, Toxaphen .....              | 13    |
| 5.8 Reines Futtermittel .....                                                          | 14    |
| 5.9 Glaswolle .....                                                                    | 14    |
| 6 Geräte .....                                                                         | 14    |
| 6.1 Allgemeines .....                                                                  | 14    |
| 6.2 Analysenwaage, Fehlergrenze 0,01 mg .....                                          | 14    |
| 6.3 Analysenwaage, Fehlergrenze 10 mg .....                                            | 14    |
| 6.4 Röhrchen, 50 ml .....                                                              | 14    |
| 6.5 Mechanisches Schüttelgerät .....                                                   | 14    |
| 6.6 Verdampfungssystem, ausgerüstet mit 10-ml-Messglasröhrchen und Stickstoffgas ..... | 14    |
| 6.7 GPC-Reinigungssystem .....                                                         | 14    |
| 6.7.1 HPLC-Pumpe .....                                                                 | 14    |
| 6.7.2 Automatisches Injektionssystem .....                                             | 14    |
| 6.7.3 GPC-Säule .....                                                                  | 14    |
| 6.7.4 Fraktionssammler .....                                                           | 15    |
| 6.8 GC-ECD .....                                                                       | 15    |
| 6.8.1 Automatisches Injektionssystem .....                                             | 15    |
| 6.8.2 Gaschromatograph .....                                                           | 15    |
| 7 Probenahme .....                                                                     | 15    |
| 8 Vorbereitung der Untersuchungsprobe .....                                            | 15    |

|              |                                                                                               |           |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>9</b>     | <b>Durchführung .....</b>                                                                     | <b>15</b> |
| <b>9.1</b>   | <b>Allgemeines .....</b>                                                                      | <b>15</b> |
| <b>9.2</b>   | <b>Extraktion.....</b>                                                                        | <b>16</b> |
| <b>9.2.1</b> | <b>Futtermittel .....</b>                                                                     | <b>16</b> |
| <b>9.2.2</b> | <b>Ölproben.....</b>                                                                          | <b>16</b> |
| <b>9.3</b>   | <b>Reinigungsverfahren.....</b>                                                               | <b>17</b> |
| <b>9.3.1</b> | <b>Gelpermeationschromatographie-Reinigung.....</b>                                           | <b>17</b> |
| <b>9.3.2</b> | <b>Säulenchromatographie mit teilweise deaktiviertem Siliciumoxid.....</b>                    | <b>17</b> |
| <b>9.4</b>   | <b>Gaschromatographie.....</b>                                                                | <b>17</b> |
| <b>9.4.1</b> | <b>Vorbereitung des Systems.....</b>                                                          | <b>17</b> |
| <b>9.4.2</b> | <b>Bestimmung auf der GC-Säule 1 (mittlere Polarität) .....</b>                               | <b>17</b> |
| <b>9.4.3</b> | <b>Bestimmung auf der GC-Säule 2 (nicht-polar) für die Bestätigung der Verbindungen .....</b> | <b>18</b> |
| <b>10</b>    | <b>Berechnung und Angabe der Ergebnisse .....</b>                                             | <b>18</b> |
| <b>10.1</b>  | <b>Kalibrierkriterien .....</b>                                                               | <b>18</b> |
| <b>10.2</b>  | <b>Identifizierung und Bestätigung .....</b>                                                  | <b>18</b> |
| <b>10.3</b>  | <b>Berechnung.....</b>                                                                        | <b>18</b> |
| <b>10.4</b>  | <b>Wiederfindungsrate .....</b>                                                               | <b>19</b> |
| <b>10.5</b>  | <b>Identifizierung und Bestätigung .....</b>                                                  | <b>20</b> |
| <b>11</b>    | <b>Präzision.....</b>                                                                         | <b>20</b> |
| <b>11.1</b>  | <b>Ringversuch.....</b>                                                                       | <b>20</b> |
| <b>11.2</b>  | <b>Wiederholpräzision und Präzision innerhalb der teilnehmenden Laboratorien .....</b>        | <b>21</b> |
| <b>11.3</b>  | <b>Vergleichpräzision und Präzision zwischen den teilnehmenden Laboratorien.....</b>          | <b>21</b> |
| <b>12</b>    | <b>Untersuchungsbericht .....</b>                                                             | <b>22</b> |
| <b>13</b>    | <b>Wichtige Überlegungen zu diesem Verfahren .....</b>                                        | <b>23</b> |
| <b>13.1</b>  | <b>Alternative Extraktionstechniken.....</b>                                                  | <b>23</b> |
| <b>13.2</b>  | <b>Menge an Kieselsäure .....</b>                                                             | <b>23</b> |
| <b>13.3</b>  | <b>Interne Standards.....</b>                                                                 | <b>23</b> |
|              | <b>Anhang A (informativ) Ergebnisse der Ringversuche .....</b>                                | <b>24</b> |
|              | <b>Literaturhinweise.....</b>                                                                 | <b>25</b> |

## Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15742:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 327 „Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15742:2009 ersetzen.

Im Vergleich zur Vorgängerversion wurden folgende technische Änderungen vorgenommen:

Die Analyse von polychlorierten Biphenylen (PCB) wurde aus dieser Norm gestrichen, da die derzeitige Gesetzgebung zu Höchstgrenzen eine Empfindlichkeit erfordert, die GC/ECD nicht bieten kann. Zusätzlich wurden redaktionelle Änderungen vorgenommen.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

## Einleitung

Dieses Dokument wurde als Reaktion auf die Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in Futtermitteln entwickelt.

Die vorherige Ausgabe dieses Dokuments (EN 15742:2009) wurde durch einen Ringversuch für Aldrin, Dieldrin, Endrin, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-TDE, pp-DDE, Alpha-Endosulfan, Beta-Endosulfan, HCB, Alpha-HCH, Beta-HCH und Gamma-HCH vollständig validiert. Versuche im Rahmen des dritten Mandates der Europäischen Kommission an das CEN/TC 327, eine zusätzliche Validierung des Verfahrens durch einen vollständigen Ringversuch (2017) für Photoheptachlor, cis/trans-Nonachlor und Keto-Endrin durchzuführen, waren nicht erfolgreich, da nur drei Labore anboten, Ergebnisse [1] einzusenden.

**WARNUNG — Die Anwendung dieses Dokuments kann den Einsatz gefährlicher Substanzen, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Norm erhebt nicht den Anspruch, dass alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme angesprochen werden. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Dokuments, vor Anwendung angemessene Sicherheits- und Gesundheitsvorkehrungen zu treffen und zu prüfen, welche einschränkenden Vorschriften zu berücksichtigen sind.**

## 1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) für die Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP) in Futtermitteln fest.

Das Verfahren ist auf Futtermittel mit einem Wassergehalt bis zu etwa 20 % (Massenanteil) und für öl-/fetthaltige Proben anwendbar, die Rückstände von einem oder mehreren der folgenden OCP, Toxaphen und einige von deren Isomeren und Abbauprodukten enthalten:

- Aldrin;
- Dieldrin;
- Chlordan (als Summe von Chlordanisomeren und Oxychlordan);
- Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) (als Summe der Isomere von op'-DDT, pp'-DDT, pp'-TDE (pp'-DDD) und pp'-DDE);
- Endosulfan (als Summe von  $\alpha$ -/ $\beta$ -Isomeren und Endosulfan-Sulfat);
- Endrin (als Summe von Endrin und Delta-Keto-Endrin);
- Heptachlor (als Summe von Heptachlor und Heptachlorepoxyd);
- Hexachlorbenzol (HCB);
- Hexachlorcyclohexan-Isomere  $\alpha$ -HCH ( $\alpha$ -BHC),  $\beta$ -HCH ( $\beta$ -BHC),  $\gamma$ -HCH ( $\gamma$ -BHC oder Lindan);
- Photoheptachlor;
- cis- und trans-Nonachlor.

Für die betreffenden OCP wird eine Bestimmungsgrenze (LOQ) von 5 ng/g angestrebt. Jedoch gilt bei Heptachlor, Aldrin, Endrin, Dieldrin und Endosulfan ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und Sulfat) eine Bestimmungsgrenze von 10 ng/g. Die einzelnen Labore sind dafür verantwortlich, dass die von ihnen verwendeten Geräte diese Bestimmungsgrenzen erreichen. Die Bestimmungsgrenzen gelten für die einzelnen OCP.

## 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).

EN ISO 6498, *Futtermittel — Leitfaden für die Probenvorbereitung (ISO 6498)*

## 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: unter <http://www.iso.org/obp>

### 3.1

#### **Nachweisgrenze**

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

Anmerkung 1 zum Begriff: 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 1 zum Begriff: 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, die der in der Verordnung (EG) Nr. 1831/2003 des Europäischen Parlaments und des Rates angeführten Definition über Zusatzstoffe zur Verwendung in der Tierernährung entsprechen

## 4 Kurzbeschreibung

Um auf das Vorhandensein von OCP zu prüfen, wird eine Prüfmenge von Tierfutter mit Internem Standard (PCB 198) angereichert und mit Ethylacetat extrahiert. Der Extrakt wird eingeeengt und anschließend gereinigt durch:

- Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Cyclohexan oder Ethylacetat als Elutionsmittel;
- Chromatographie an teilweise deaktiviertem Silicagel.

Die gesammelte Fraktion, die die zu analysierenden Verbindungen enthält, wird eingeeengt und in einer Lösung, die einen anderen Internen Standard (PCB 209) als Referenzstandard enthält, wieder gelöst. Nach der Reinigung werden die Analyten mit GC-ECD gemessen. Die Identifizierung erfolgt auf der Grundlage des Vergleiches von Retentionszeiten an Kapillarsäulen der unterschiedlichen Polarität. Die Quantifizierung erfolgt nach dem Verfahren des Internen Standards.

## 5 Reagenzien und Materialien

### 5.1 Allgemeines

Es sind nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit und mit einer für die OCP- 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.

### 5.2 Chemikalien

#### 5.2.1 Cyclohexan

#### 5.2.2 Ethylacetat

#### 5.2.3 Hexan

#### 5.2.4 Dichlormethan

#### 5.2.5 Isooctan

#### 5.2.6 Toluol

#### 5.2.7 Hexan/Toluol = 3+7, Volumenteile

30 ml Hexan (5.2.3) werden mit 70 ml Toluol (5.2.6) gründlich gemischt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur in einer dicht verschlossenen Glasflasche aufbewahrt.

#### 5.2.8 Natriumsulfat, wasserfrei

Für mindestens 24 h auf 160 °C bis 200 °C erhitzt.

#### 5.2.9 Ethylacetat/Cyclohexan = 1+1, Volumenteile

500 ml Ethylacetat (5.2.2) werden mit 500 ml Cyclohexan (5.2.1) gründlich gemischt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur in einer dicht verschlossenen Glasflasche aufbewahrt.

#### 5.2.10 Silicagel, deaktiviert mit 3,5 % Wasser

Silicagel 60 (63 µm bis 200 µm = 70 mesh bis 230 mesh) wird bei 130 °C mindestens 5 h erhitzt, in einem Exsikkator abgekühlt und in einem dicht verschlossenen Gefäß im Exsikkator aufbewahrt.

96,5 g getrocknetes Silicagel werden in einen 300-ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliff gegeben, 3,5 ml Wasser werden tropfenweise von einer Bürette unter kontinuierlichem Schwenken hinzugefügt.

Der Kolben wird sofort mit einem Schliffstopfen verschlossen und 5 min kräftig geschüttelt, bis alle Klumpen verschwunden sind.

Danach wird die Lösung für 2 h mit einem mechanischen Schüttelgerät geschüttelt und dann in einem dicht verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Deaktiviertes Silicagel ist ungefähr 2 Wochen haltbar, wenn sichergestellt ist, dass es sorgfältig aufbewahrt wird.

#### 5.2.11 Interner Standard (PCB 198)

#### 5.2.12 Interner Standard (PCB 209)

#### 5.2.13 OCP-Referenzstandards, 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-dimethanonaphthalin; 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-dimethanonaphthalin; CAS-Nummer: 60-57-1.

Delta-Ketoendrin

CAS-Nummer: 53494-70-5.

Chlordan, α-Isomer

1,2,4,5,6,7,8,8-Octachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-ethano-1H-inden;  $\alpha$ -Isomer; CAS-Nummer: 5103-71-9.

Chlordan,  $\beta$ -Isomer

1,2,4,5,6,7,8,8-Octachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-ethano-1H-inden;  $\beta$ -Isomer; CAS-Nummer: 5103-74-2.

Oxychlordan

4,7-Methanoindan, 1,2,4,5,6,7,8,8-Octachlor-2,3-epoxy-3a,4,7,7a-tetrahydro-, exo, endo-; CAS-Nummer: 27304-13-8.

op'-DDT

1,1,1-Trichlor-2-(2-chlorphenyl)-2-(4-chlorophenyl)ethan; CAS-Nummer: 789-02-6.

pp'-DDT

1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan; CAS-Nummer: 50-29-3.

pp'-TDE

(p,p'-DDD)1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan; CAS-Nummer: 72-54-8.

pp'-DDE.

1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethylen; CAS-Nummer: 72-55-9.

Endosulfan,  $\alpha$ -Stereoisomer

6,9-Methano-2,4,3-benzodioxathiepin, 6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-, 3-oxid, (3 $\alpha$ , 5a $\beta$ , 6 $\alpha$ , 9 $\alpha$ , 9a $\beta$ ); CAS-Nummer: 959-98-8.

Endosulfan,  $\beta$ -Stereoisomer

6,9-Methano-2,4,3-benzodioxathiepin, 6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-, 3-oxid, (3 $\alpha$ , 5a $\alpha$ , 6 $\beta$ , 9 $\beta$ , 9a $\alpha$ ); CAS-Nummer: 33213-65-9.

Endosulfan-Sulfat

6,9-Methano-2,4,3-benzodioxathiepin, 6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-, 3,3-dioxid; CAS-Nummer: 1031-07-8.

Endrin

(1R,4S,4aS,5S,6S,7R,8R,8aR)-1,2,3,4,10,10-Hexachlor-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-6,7-epoxy-1,4:5,8-dimethanonaphthalin; CAS-Nummer: 72-20-8.

Delta-Ketoendrin

2,5,7-Metheno-3H-cyclopenta[a]pentalen-3-on, 3b,4,5,6,6a-Hexachlordecahydro, (2 $\alpha$ , 3a $\beta$ , 3b $\beta$ , 4 $\beta$ , 5 $\beta$ , 6a $\beta$ , 7 $\alpha$ 7a $\beta$ , 8R\*); CAS-Nummer: 53494-70-5.

Heptachlor

1,4,5,6,7,8,8-Heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindan; CAS-Nummer: 76-44-8.

$\beta$ -Heptachlorepoxyd

1,4,5,6,7,8,8-Heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoinden(exo); CAS-Nummer: 1024-57-3.

HCB

Hexachlorbenzol; CAS-Nummer: 118-74-1.

$\alpha$ -HCH ( $\alpha$ -BHC)

$\alpha$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan; CAS-Nummer: 319-84-6.

$\beta$ -HCH ( $\beta$ -BHC)

$\beta$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan; CAS-Nummer: 319-85-7.

$\gamma$ -HCH ( $\gamma$ -BHC; Lindan)

1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan; CAS-Nummer: 58-89-9.

Photoheptachlor

CAS-Nummer: 33442-83-0.

cis-Nonachlor

CAS-Nummer: 5103-73-1.

trans-Nonachlor

CAS-Nummer: 39765-80-5.

Alternativ zu jedem einzelnen oben aufgeführten OCP-Referenzstandard wird ein zertifiziertes Gemisch mit einer Konzentration von 10  $\mu\text{g/ml}$  verwendet.

#### 5.2.14 Chlорcamphen (Toxaphen)

### 5.3 Stammlösungen, 100 $\mu\text{g/ml}$

5 mg bis 10 mg ( $\pm 0,01$  mg) von jeder Verbindung (5.2.11, 5.2.12, 5.2.13 und 5.2.14) werden in gesonderte 100-ml-Medizinflaschen aus Braunglas eingewogen und Isooctan (5.2.5) wird hinzugefügt, um eine Konzentration von 100  $\mu\text{g/ml}$  zu erhalten.

Die Lösungen werden in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens fünf Jahre haltbar, wenn das Gewicht sorgfältig kontrolliert wird.

$\beta$ -HCH wird in 10 ml Toluol (5.3) aufgelöst, um die vollständige Lösbarkeit zu erreichen, und es wird weiter mit Isooctan (5.2.5) verdünnt, um eine Konzentration von 100  $\mu\text{g/ml}$  zu erhalten.

### 5.4 Stammlösungsgemische

#### 5.4.1 OCP-Stammlösungsgemisch (ohne Endosulfan und Toxaphen)

Von jeder OCP-Stammlösung (5.3) wird das angegebene Volumen (Tabelle 1) in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Isooctan (5.2.5) wird auf 100 ml aufgefüllt und die Lösung wird gemischt. Die erreichte Konzentration ist in Tabelle 1 angegeben. Diese Lösung wird in eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas

überführt und in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens fünf Jahre haltbar, wenn das Gewicht sorgfältig kontrolliert wird.

#### 5.4.2 Endosulfan-Stammlösungsgemisch

Von jeder Endosulfan-Stammlösung (5.3.) wird das angegebene Volumen (Tabelle 1) in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Isooctan (5.2.5) wird auf 100 ml aufgefüllt und die Lösung wird gemischt. Die erreichte Konzentration ist in Tabelle 1 angegeben. Diese Lösung wird in eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas überführt und in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens 5 Jahre haltbar, wenn das Gewicht sorgfältig kontrolliert wird.

**Tabelle 1 — Konzentration der OCP im Stammlösungsgemisch (5.4) und im Standardlösungsgemisch (5.5)**

| Verbindung             | Pipettiertes<br>Volumen<br>(ml) | Stammlösungs-<br>gemisch (5.4.1 und<br>5.4.2)<br>(µg/ml) | Standardlösungs-<br>gemisch (5.5.1.1 und<br>5.5.1.2)<br>(µg/ml) |
|------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Aldrin                 | 2,0                             | 2,0                                                      | 0,10                                                            |
| Dieldrin               | 2,0                             | 2,0                                                      | 0,10                                                            |
| $\alpha$ -Chlordan     | 1,0                             | 1,0                                                      | 0,05                                                            |
| $\gamma$ -Chlordan     | 1,0                             | 1,0                                                      | 0,05                                                            |
| Oxychlordan            | 1,0                             | 1,0                                                      | 0,05                                                            |
| o,p'-DDT               | 4,0                             | 4,0                                                      | 0,20                                                            |
| p,p'-DDT               | 4,0                             | 4,0                                                      | 0,20                                                            |
| p,p'-TDE               | 4,0                             | 4,0                                                      | 0,20                                                            |
| p,p'-DDE               | 4,0                             | 4,0                                                      | 0,20                                                            |
| $\alpha$ -Endosulfan   | 2,0                             | 2,0                                                      | 0,10                                                            |
| $\beta$ -Endosulfan    | 2,0                             | 2,0                                                      | 0,10                                                            |
| Endosulfan-Sulfat      | 1,0                             | 1,0                                                      | 0,05                                                            |
| Endrin                 | 1,0                             | 1,0                                                      | 0,05                                                            |
| Heptachlor             | 2,0                             | 2,0                                                      | 0,10                                                            |
| Heptachlorepoxyd       | 2,0                             | 2,0                                                      | 0,10                                                            |
| HCB                    | 1,0                             | 1,0                                                      | 0,05                                                            |
| $\alpha$ -HCH          | 2,0                             | 2,0                                                      | 0,10                                                            |
| $\beta$ -HCH           | 1,0                             | 1,0                                                      | 0,05                                                            |
| $\gamma$ -HCH (Lindan) | 1,0                             | 1,0                                                      | 0,05                                                            |
| Photoheptachlor        | 2,0                             | 2,0                                                      | 0,10                                                            |
| cis-Nonachlor          | 2,0                             | 2,0                                                      | 0,10                                                            |
| trans-Nonachlor        | 2,0                             | 2,0                                                      | 0,10                                                            |

### 5.4.3 Toxaphen-Stammlösungsgemisch, 10,0 µg/ml

10,0 ml Toxaphen-Stammlösung (5.3.) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Isooctan (5.2.5) wird auf 100 ml aufgefüllt und die Lösung wird gemischt. Diese Lösung wird in eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas überführt und in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens fünf Jahre haltbar, wenn das Gewicht sorgfältig kontrolliert wird.

### 5.4.4 Stammlösung des Internen PCB 198-Standards, 2,0 µg/ml

2,0 ml PCB 198-Stammlösung (5.3) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Isooctan (5.2.5) wird auf 100 ml aufgefüllt und die Lösung wird gemischt. Diese Lösung wird in eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas überführt und in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens fünf Jahre haltbar, wenn das Gewicht sorgfältig kontrolliert wird.

### 5.4.5 Stammlösung des Internen PCB 209-Standards, 2,0 µg/ml

2,0 ml PCB 209-Stammlösung (5.3) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Isooctan (5.2.5) wird auf 100 ml aufgefüllt und die Lösung wird gemischt. Diese Lösung wird in eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas überführt und in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens fünf Jahre haltbar, wenn das Gewicht sorgfältig kontrolliert wird.

## 5.5 Standardlösungsgemisch

### 5.5.1 OCP-Standardlösungsgemisch

5,0 ml PCB-Stammlösungsgemisch (5.4.1) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Isooctan (5.2.5) wird auf 100 ml aufgefüllt und die Lösung wird gemischt. Die erreichte Konzentration ist in Tabelle 1 angegeben. Diese Lösung wird in eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas überführt und in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens fünf Jahre haltbar, wenn das Gewicht sorgfältig kontrolliert wird. Die Kalibrierlösungen können auch auf der Basis eines zertifizierten Standardlösungsgemischs von beispielsweise 10 µg/ml hergestellt werden. In diesem Fall müssen die Lösungen den Konzentrationsbereich nach Tabelle 2 abdecken.

### 5.5.2 Endosulfan-Standardlösungsgemisch

5,0 ml Endosulfan-Stammlösungsgemisch (5.4.2) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Isooctan (5.2.5) wird auf 100 ml aufgefüllt und die Lösung wird gemischt. Die erreichte Konzentration ist in Tabelle 1 angegeben. Diese Lösung wird in eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas überführt und in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens fünf Jahre haltbar, wenn das Gewicht sorgfältig kontrolliert wird.

### 5.5.3 Toxaphen-Standardlösungsgemisch, 0,5 µg/ml

5,0 ml Toxaphen-Stammlösungsgemisch (5.4.3) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Isooctan (5.2.5) wird auf 100 ml aufgefüllt und die Lösung wird gemischt. Diese Lösung wird in eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas überführt und in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens fünf Jahre haltbar, wenn das Gewicht sorgfältig kontrolliert wird.

## 5.6 Lösungen des Internen Standards

### 5.6.1 PCB 198, 0,1 µg/ml

5,0 ml PCB 198-Standardlösung (5.4.4) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Ethylacetat/Cyclohexan (5.2.9) wird aufgefüllt und die Lösung wird gemischt. Diese Lösung wird in eine

100-ml-Medizinflasche aus Braunglas überführt und in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens fünf Jahre haltbar.

#### **5.6.2 PCB 209, 0,1 µg/ml**

5,0 ml PCB 209-Standardlösung (5.4.5) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Ethylacetat/Cyclohexan (5.2.9) wird aufgefüllt und die Lösung wird gemischt. Diese Lösung wird in eine 100-ml-Medizinflasche aus Braunglas überführt und in einem Kühlschrank bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens fünf Jahre haltbar.

### **5.7 GC-Standardlösungen — GC-Standard für OCP, Endosulfan, Toxaphen**

Nach Tabelle 2 werden Kalibriergemische für OCP, Endosulfan und Toxaphen, jedes mit einem Endvolumen von 5,0 ml Ethylacetat/Cyclohexan (5.2.9), hergestellt. Die Lösung wird bei 4 °C ( $\pm 3$  °C) in einem Kühlschrank aufbewahrt. Die Lösung ist unter diesen Bedingungen mindestens ein Jahr haltbar.

In Abhängigkeit von den erwarteten Massenanteilen in den Proben dürfen die in Tabelle 2 dargestellten höchsten Niveaus (6 und 7) ignoriert werden. Die Reaktion im Probenextrakt sollte jedoch im Bereich der Kalibrierlösungen liegen.

**Tabelle 2 — Kalibriergemische für OCP, Endosulfan, Toxaphen und PCB, jedes mit einem Endvolumen von 5,0 ml Ethylacetat/Cyclohexan**

| <b>Niveau</b> | <b>PCB 198<br/>(5.6.1)</b> | <b>PCB 209<br/>(5.6.2)</b> | <b>Von der OCP-<br/>Lösung<br/>(5.5.1) oder<br/>der<br/>Endosulfan-<br/>Lösung<br/>(5.5.2) oder<br/>der<br/>Toxaphen-<br/>Lösung<br/>(5.5.3)<br/>pipettiert</b> | <b>Konzentration<br/>in der OCP-<br/>Kalibrierlösung</b> | <b>Konzentration<br/>in der<br/>Endosulfan-<br/>Kalibrierlösung</b> | <b>Konzentration<br/>in der<br/>Toxaphen-<br/>Kalibrierlösung</b> |
|---------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|               | ml                         | ml                         | ml                                                                                                                                                              | ng/ml                                                    | ng/ml                                                               | ng/ml                                                             |
| 1             | 0,25                       | 0,25                       | 0                                                                                                                                                               | 0                                                        | 0                                                                   | 0                                                                 |
| 2             | 0,25                       | 0,25                       | 0,05                                                                                                                                                            | 0,5 – 2,0                                                | 0,5 – 2,0                                                           | 5                                                                 |
| 3             | 0,25                       | 0,25                       | 0,10                                                                                                                                                            | 1,0 – 4,0                                                | 1,0 – 2,0                                                           | 10                                                                |
| 4             | 0,25                       | 0,25                       | 0,20                                                                                                                                                            | 2,0 – 8,0                                                | 2,0 – 4,0                                                           | 20                                                                |
| 5             | 0,25                       | 0,25                       | 0,40                                                                                                                                                            | 4,0 – 16,0                                               | 4,0 – 8,0                                                           | 40                                                                |
| 6             | 0,25                       | 0,25                       | 0,80                                                                                                                                                            | 8,0 – 32,0                                               | 8,0 – 16,0                                                          | 80                                                                |
| 7             | 0,25                       | 0,25                       | 1,60                                                                                                                                                            | 16,0 – 64,0                                              | 16,0 – 32,0                                                         | 160                                                               |

## 5.8 Reines Futtermittel

Die Probe sollte frei von OCP-Rückständen und störenden Verunreinigungen sein.

## 5.9 Glaswolle

# 6 Geräte

## 6.1 Allgemeines

Übliche Laborglasgeräte und -ausrüstung und insbesondere Folgendes:

Alle nachstehend aufgeführten technischen Beschreibungen sind Beispiele für mögliche Systemaufbauten und -parameter, die größtmäßig oder anderweitig an die Ausrüstung des Anwenders anzupassen sind.

## 6.2 Analysenwaage, Fehlergrenze 0,01 mg

## 6.3 Analysenwaage, Fehlergrenze 10 mg

## 6.4 Röhrchen, 50 ml

Zum Beispiel Polypropylen- oder Glasröhrchen.

## 6.5 Mechanisches Schüttelgerät

## 6.6 Verdampfungssystem, ausgerüstet mit 10-ml-Messglasröhrchen und Stickstoffgas

BEISPIEL Es wird ein Turbovap-Verdampfer verwendet.

## 6.7 GPC-Reinigungssystem

Das GPC-System (6.7) wird unter den empfohlenen Betriebsbedingungen abgeglichen und die Leistung der GPC-Säule wird, wie in dem EPA-Verfahren 3640 [2] beschrieben, überprüft.

Das GPC-Reinigungssystem muss aus den folgenden Komponenten bestehen:

**WARNUNG — Falls die Wiederfindungsrate von  $\beta$ -HCH und  $\gamma$ -Chlordan in der GPC-Kontrolle mit einer Standardlösung zu niedrig ist, muss mit dem Sammeln der OCP-Fraktion früher begonnen werden. Falls die Wiederfindungsrate von HCB zu gering ist, muss die Endzeit der OCP-Fraktion nach hinten verlegt werden.**

### 6.7.1 HPLC-Pumpe

Die HPLC-Pumpe muss zur Aufrechterhaltung eines Durchflusses von 1,0 ml/min Ethylacetat/Cyclohexan = 1 + 1, Volumenteile (5.2.9) geeignet sein.

### 6.7.2 Automatisches Injektionssystem

Das automatische Injektionssystem muss zur Durchführung einer Reihe von automatischen Injektionen mit einem Volumen von 500  $\mu$ l geeignet sein.

### 6.7.3 GPC-Säule

Die GPC-Säule muss zur Durchführung einer Trennung, wie in den Kriterien des EPA-Verfahrens 3640 [2] festgelegt, geeignet sein.