



Institut luxembourgeois de la normalisation
de l'accréditation, de la sécurité et qualité
des produits et services

ILNAS-EN 15662:2018

Aliments d'origine végétale - Multiméthode de détermination des résidus de pesticides par analyse CG et CL après extraction/partition avec de

Foods of plant origin - Multimethod for
the determination of pesticide residues
using GC- and LC-based analysis
following acetonitrile extraction/

Pflanzliche Lebensmittel - Multiverfahren
zur Bestimmung von
Pestizidrückständen mit GC und LC nach
Acetonitril-Extraktion/Verteilung und

05/2018



Avant-propos national

Cette Norme Européenne EN 15662:2018 a été adoptée comme Norme Luxembourgeoise ILNAS-EN 15662:2018.

Toute personne intéressée, membre d'une organisation basée au Luxembourg, peut participer gratuitement à l'élaboration de normes luxembourgeoises (ILNAS), européennes (CEN, CENELEC) et internationales (ISO, IEC) :

- Influencer et participer à la conception de normes
- Anticiper les développements futurs
- Participer aux réunions des comités techniques

<https://portail-qualite.public.lu/fr/normes-normalisation/participer-normalisation.html>

CETTE PUBLICATION EST PROTÉGÉE PAR LE DROIT D'AUTEUR

Aucun contenu de la présente publication ne peut être reproduit ou utilisé sous quelque forme ou par quelque procédé que ce soit - électronique, mécanique, photocopie ou par d'autres moyens sans autorisation préalable !

Version Française

**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**

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

La présente Norme européenne a été adoptée par le CEN le 27 décembre 2017.

Les membres du CEN sont tenus de se soumettre au Règlement Intérieur du CEN/CENELEC, qui définit les conditions dans lesquelles doit être attribué, sans modification, le statut de norme nationale à la Norme européenne. Les listes mises à jour et les références bibliographiques relatives à ces normes nationales peuvent être obtenues auprès du Centre de Gestion du CEN-CENELEC ou auprès des membres du CEN.

La présente Norme européenne existe en trois versions officielles (allemand, anglais, français). Une version dans une autre langue faite par traduction sous la responsabilité d'un membre du CEN dans sa langue nationale et notifiée au Centre de Gestion du CEN-CENELEC, a le même statut que les versions officielles.

Les membres du CEN sont les organismes nationaux de normalisation des pays suivants: Allemagne, Ancienne République yougoslave de Macédoine, Autriche, Belgique, Bulgarie, Chypre, Croatie, Danemark, Espagne, Estonie, Finlande, France, Grèce, Hongrie, Irlande, Islande, Italie, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Malte, Norvège, Pays-Bas, Pologne, Portugal, République de Serbie, République Tchèque, Roumanie, Royaume-Uni, Slovaquie, Slovénie, Suède, Suisse et Turquie.



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

CEN-CENELEC Management Centre: Rue de la Science 23, B-1040 Bruxelles

Sommaire

	Page
Avant-propos européen	3
1 Domaine d'application	4
2 Références normatives	4
3 Principe.....	4
4 Préparation et stockage des échantillons	4
5 Mode opératoire.....	6
6 Évaluation des résultats	17
7 Essais de confirmation	24
8 Fidélité	24
9 Rapport d'essai	24
Annexe A (informative) Description des modules	26
Annexe B (informative) Informations complémentaires	85
Annexe C (informative) Abréviations	88
Bibliographie	90

Avant-propos européen

Le présent document (EN 15662:2018) a été élaboré par le Comité Technique CEN/TC 275 « Analyse des produits alimentaires - Méthodes horizontales », dont le secrétariat est tenu par DIN.

Cette Norme européenne devra recevoir le statut de norme nationale, soit par publication d'un texte identique, soit par entérinement, au plus tard en novembre 2018, et toutes les normes nationales en contradiction devront être retirées au plus tard en novembre 2018.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. Le CEN ne saurait être tenu pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

Le présent document remplace l'EN 15662:2008.

Avec la version révisée, certaines modifications et améliorations ont été prises en compte, notamment :

- la différenciation plus précise entre les modes de fonctionnement possibles (Tableau 1 à Tableau 5) ;
- la possibilité de consigner les modes de fonctionnement appliqués (par exemple, modules d'extraction ou de purification) de manière simple ;
- des indications claires concernant les modes de fonctionnement approuvés pour des denrées particulières (Tableau 6) ;
- l'optimisation du rendement d'extraction par une durée d'extraction plus longue ;
- la spécification de paramètres adaptés pour la détection par UPLC-SM/SM et CG-SM/SM ;
- de nouvelles approches pour la quantification des résidus de pesticides, notamment un mode opératoire simplifié pour le calcul des teneurs en résidus ;
- des références aux données de validation améliorées pour la méthode (voir le Tableau 7 et le CEN/TR 17063) ;
- une liste d'abréviations a été ajoutée en Annexe C.

AVERTISSEMENT — La présente norme peut impliquer l'utilisation de produits et la mise en œuvre de modes opératoires et d'appareillages à caractère dangereux. La présente norme n'a pas pour but d'aborder tous les problèmes de sécurité liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de la présente norme d'établir, avant de l'utiliser, des pratiques d'hygiène et de sécurité appropriées et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires.

Selon le Règlement Intérieur du CEN-CENELEC les instituts de normalisation nationaux des pays suivants sont tenus de mettre cette Norme européenne en application : Allemagne, Ancienne République Yougoslave de Macédoine, Autriche, Belgique, Bulgarie, Chypre, Croatie, Danemark, Espagne, Estonie, Finlande, France, Grèce, Hongrie, Irlande, Islande, Italie, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Malte, Norvège, Pays-Bas, Pologne, Portugal, République Tchèque, Roumanie, Royaume-Uni, Serbie, Slovaquie, Slovénie, Suède, Suisse et Turquie.

1 Domaine d'application

La présente Norme européenne décrit une méthode d'analyse CG, CG-SM(/SM) et/ou CL-SM(/SM) des résidus de pesticides dans les aliments d'origine végétale, notamment les fruits (y compris les fruits secs), les légumes (y compris les légumes secs), les céréales et les nombreux produits transformés dérivés de ceux-ci. La méthode a fait l'objet d'un essai interlaboratoires portant sur un grand nombre de combinaisons denrée/pesticide. Les données de fidélité sont résumées dans le CEN/TR 17063. Les lignes directrices relatives à l'étalonnage sont données dans le CEN/TS 17061.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

CEN/TS 17061:2017, *Denrées alimentaires — Lignes directrices relatives à l'étalonnage et la détermination quantitative des résidus de pesticides et des contaminants organiques à l'aide de méthodes chromatographiques*

3 Principe

L'échantillon homogène est extrait avec de l'acétonitrile. Des échantillons ayant une faible teneur en eau (< 80 %) nécessitent un ajout d'eau avant l'extraction initiale pour obtenir un total d'environ 10 g d'eau. Après ajout du sulfate de magnésium, du chlorure de sodium et des sels tampons de citrate, le mélange est agité énergiquement et centrifugé pour séparer les phases. Une aliquote de la phase organique est purifiée par extraction en phase solide dispersive (D-SPE) utilisant des adsorbants en vrac ainsi que du sulfate de magnésium pour éliminer l'eau résiduelle. Après purification avec des amino-adsorbants (par exemple, adsorbant à amines primaires et secondaires, PSA) et, si nécessaire du noir de carbone graphite (NCG) ou de l'octadécylsilane (ODS), les extraits sont acidifiés par ajout d'une petite quantité d'acide formique, afin d'améliorer la stabilité au stockage de certains pesticides sensibles aux bases. L'extrait final peut être directement utilisé pour l'analyse par CG et CL. Des détecteurs appropriés pour l'analyse CG sont les détecteurs de masse (SM ou SM/SM) à résolution unitaire ou haute résolution ou d'autres détecteurs CG spécifiques, notamment le détecteur à photométrie de flamme (FPD) et le détecteur à capture d'électrons (ECD). Pour l'analyse CL, des combinaisons avec la spectrométrie de masse en tandem (CL-SM/SM) ou la spectrométrie de masse haute résolution sont particulièrement appropriées. La quantification peut être effectuée à l'aide d'un étalon interne qui est ajouté à la prise d'essai avant extraction, mais ceci n'est pas obligatoire. Pour plus d'informations sur l'étalonnage, voir le CEN/TS 17061.

4 Préparation et stockage des échantillons

4.1 Généralités

Il convient de prouver que les modes opératoires de transformation et de stockage des échantillons n'ont aucun effet significatif sur les résidus présents dans l'échantillon pour essai (parfois également appelé « échantillon analytique »). Il convient également que la transformation garantisse que l'échantillon pour essai est suffisamment homogène pour que la variabilité d'une prise d'essai à l'autre (sous-échantillonnage) soit acceptable. Si une seule fraction analytique n'est pas représentative de l'échantillon pour essai, des fractions plus importantes ou répétées doivent être analysées pour fournir une meilleure estimation de la valeur vraie. Il convient que le degré de broyage soit compatible avec une extraction quantitative des résidus.

4.2 Échantillon pour laboratoire

Il convient de ne pas analyser un échantillon pour laboratoire entièrement ou fortement abîmé ou dégradé. Si possible, préparer les échantillons pour laboratoire dès leur arrivée et, dans tous les cas, avant que toute modification physique ou chimique significative ne se produise. S'il est impossible de préparer immédiatement un échantillon pour laboratoire, il convient de le stocker dans des conditions appropriées pour le garder frais et pour éviter toute détérioration. Il convient d'analyser des échantillons séchés ou transformés d'une façon similaire au cours de leur durée de conservation indiquée.

4.3 Échantillon pour essai partiellement préparé

Pour préparer l'échantillon pour essai partiellement préparé, ne prélever que la partie de l'échantillon pour laboratoire à laquelle s'applique la teneur maximale en résidus. Aucune autre partie de la plante ne doit être retirée.

La réduction de l'échantillon pour laboratoire doit être effectuée de façon à sélectionner les parties représentatives (par exemple, par subdivision en quatre et par sélection des quarts opposés). Pour les échantillons de petites unités (par exemple, les petits fruits tels que les baies, les légumineuses et les céréales), l'échantillon doit être soigneusement mélangé avant d'effectuer la pesée de l'échantillon pour essai partiellement préparé. Lorsque les échantillons sont constitués d'unités plus importantes, découper chaque unité en quartiers (par exemple, melons) ou de manière transversale (par exemple, concombres) afin de prélever des sections incluant la peau (surface externe) [1].

4.4 Échantillon pour essai

Il convient de retirer de chaque échantillon pour essai partiellement préparé toute partie susceptible d'entraîner des problèmes d'homogénéisation. Pour les fruits à noyaux, retirer les noyaux. On obtient ainsi l'échantillon pour essai. Un rapport indiquant quelles parties de la plante ont été retirées doit être conservé. Il convient de prendre des précautions pour éviter toute perte de jus ou de chair. Le calcul de la teneur en résidus doit reposer sur la masse de l'échantillon pour essai d'origine (noyaux compris si nécessaire).

Lorsque l'homogénéité de l'échantillon pour essai n'est pas suffisante ou que l'extraction des résidus peut être fortement compromise par la taille importante des particules, il convient d'effectuer un broyage intensif à l'aide de moyens appropriés. Ceci est réalisable à température ambiante, si la séparation de la chair et du jus ou si la dégradation des pesticides cibles n'est pas trop importante. Le broyage des échantillons à l'état congelé peut significativement réduire la perte de pesticides chimiquement labiles et produit généralement des tailles de particules plus petites et un degré d'homogénéité plus élevé. Découper grossièrement (par exemple, 3 cm x 3 cm) les échantillons au couteau et les placer au congélateur (par exemple, à -18 °C toute une nuit) avant le broyage facilitent la transformation. La transformation peut également être facilitée et améliorée par un broyage cryogénique (à l'aide de carboglace ou d'azote liquide) en maintenant la température au-dessous de 0 °C. Notamment dans le cas des fruits et des légumes, le broyage cryogénique est bien plus efficace pour homogénéiser les denrées à peau épaisse (par exemple, tomates ou raisins) que le broyage à température ambiante. Comme les pesticides non systémiques se trouvent principalement sur la peau, le broyage cryogénique réduit significativement la variabilité de sous-échantillonnage. En cas de transformation d'échantillons pour essai à faible température, il convient d'éviter toute condensation due à une forte humidité. Il convient de permettre au dioxyde de carbone résiduel de se dissiper suffisamment pour que sa contribution au poids de l'échantillon soit négligeable.

4.5 Prise d'essai

Il convient de prélever sur l'échantillon pour essai broyé des prises d'essai individuelles suffisantes pour l'analyse. Il convient d'analyser immédiatement ces prises d'essai. S'il est impossible de les analyser directement, l'échantillon pour essai ou les prises d'essai doivent être congelés jusqu'à nouvel ordre. S'il est constaté que l'homogénéité de la prise d'essai a été compromise durant le stockage, les échantillons pour essai doivent être mélangés avant de prélever les prises d'essai afin d'être certain que l'homogénéité a été rétablie.

5 Mode opératoire

L'extraction des échantillons est spécifiée dans les modules E1 à E9. L'extraction est généralement suivie d'une purification des extraits bruts obtenus selon les modules C1 à C5, sauf s'il n'est pas décelé d'interférence matricielle au cours de l'analyse selon les méthodes chromatographiques décrites dans les modules D1 à D6. Dans certains cas, la purification peut être remplacée par la dilution des extraits bruts (module C0). Une stabilisation des extraits est généralement effectuée (module S1) avant l'analyse. Tous les modules sont décrits en détail en Annexe A. Des informations complémentaires sont données en Annexe B.

Les Tableaux 1 à 4 contiennent de brèves descriptions des modules ainsi que des notes d'application et des exemples d'utilisation. Concernant le calcul des concentrations en résidus dans les extraits d'échantillon, tous les modes opératoires d'étalonnage et toutes les méthodes de quantification décrits dans les modules Q1 à Q7 (Tableau 5) sont applicables. Les combinaisons de modules privilégiées concernant l'extraction des échantillons et la purification des extraits bruts sont répertoriées dans le Tableau 6 pour un grand nombre de denrées (brutes et transformées).

Tableau 1 — Extraction (E)

Module	Description	Application privilégiée	Exemples
Extraction sans hydrolyse			
E1	Une prise d'essai de 10 g sans ajout d'eau est extraite avec de l'acétonitrile	Produits d'origine végétale et produits comestibles à haute teneur en eau (≥ 80 %)	Fruits et légumes, jus
E2	Une prise d'essai de 10 g est extraite par 10 ml d'acétonitrile après ajout de (a) 0,6 ml ou (b) 0,2 ml de solution d'hydroxyde de sodium.	Produits d'origine végétale et produits comestibles à haute teneur en eau (≥ 80 %) et haute teneur en acide	(a) Citrons, citrons verts, groseilles (b) Framboises, mûres
E3	Une prise d'essai de 10 g est complétée avec (a) 2,5 ml ou (b) 4,5 ml d'eau puis extraite avec de l'acétonitrile	Produits d'origine végétale et produits comestibles à teneur en eau intermédiaire (> 40 % et < 80 %)	(a) Bananes, légumes-racines et légumes-tubercules (pommes de terre, ignames, panais) (b) Pain, dattes fraîches, châtaignes
E4	L'échantillon pour essai est homogénéisé avec de l'eau et une prise d'essai de 13,5 g de l'homogénat est extraite avec de l'acétonitrile.	Produits d'origine végétale et produits comestibles à faible teneur en eau (15 % à 40 %)	Fruits secs et denrées similaires

Module	Description	Application privilégiée	Exemples
E5	Une prise d'essai de 5 g est complétée avec 10 ml d'eau puis extraite avec de l'acétonitrile	Produits d'origine végétale et produits comestibles à très faible teneur en eau (< 15 %) et miel	Grains de céréales et produits dérivés de ceux-ci, miel
E6	Une prise d'essai de 5 g est complétée avec 6 ml d'eau puis extraite avec de l'acétonitrile	Produits d'origine végétale et produits comestibles à teneur en eau intermédiaire (> 40 % à 80 %) et à forte charge matricielle ou haute teneur en huile (> 5 %)	Ail, avocats
E7	Une prise d'essai de 2 g est complétée avec 10 ml d'eau puis extraite avec de l'acétonitrile	Produits d'origine végétale et produits comestibles à très faible teneur en eau (< 15 %) et forte charge matricielle, ainsi que produits lyophilisés	Épices, café, tabac, thé, lentilles, fruits lyophilisés
Extraction avec hydrolyse			
E8	Hydrolyse des esters et des conjugués de pesticides acides dans la suspension de 10 g d'échantillon dans de l'acétonitrile suivie d'une extraction avec de l'acétonitrile (méthode d'essai de référence proposée pour l'hydrolyse alcaline)	Produits d'origine végétale et produits comestibles à pH neutre ou acide et haute teneur en eau (≥ 80 %)	Fruits et légumes, jus, citrons
E9	Hydrolyse des esters et des conjugués de pesticides acides dans la suspension de 2 g à 5 g d'échantillon dans de l'acétonitrile suivie d'une extraction avec de l'acétonitrile (méthode d'essai de référence proposée pour l'hydrolyse alcaline)	Produits d'origine végétale et produits comestibles à faible teneur en eau	Grains de céréales et produits dérivés de ceux-ci, ail, épices, café, tabac, thé, lentilles, fruits lyophilisés