KOMMISSIONES DIREKTIV

af 29. april 1981

om fastlæggelse af Fællesskabets analysemethode til officiel kontrol med vinylchlorid afgivet til levnedsmidler af materialer og genstande

(81/432/EKSF)

KOMMISSIONEN FOR DE EUROPÆISKE FÆLLESSKABER HAR —

under henvisning til traktaten om oprettelse af Det europæiske økonomiske Fællesskab,

under henvisning til Rådets direktiv 78/142/EØF af 30. januar 1978 om indbyrdes tilnærmelse af medlemsstaternes lovgivning verdrørende materialer og genstande, som indeholder monomert vinylchlorid, og som er bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler [1], særlig artikel 3, og

ud fra følgende betragtninger:

I henhold til artikel 2 i direktiv 78/142/EØF må materialer og genstande ikke til levnedsmidler, som er eller har været i berøring med disse materialer og genstande, afgive vinylchlorid der kan bestemmes med en metode med en detektionsgrænse på 0,01 mg/kg, i henhold til artikel 3 skal denne grænse kontrolleres ved en fællesskabsanalysemetode;

den i bilaget angivne metode har på grundlag af fællesafprøvninger på forskellige laboratorier vist sig tilstrækkelig nøjagtig og reproducerbar til at blive vedtaget som fællesskabsanalysemetode;

de i dette direktiv fastsatte foranstaltninger er i overensstemmelse med udtalelsen fra Den stående Levnedsmiddelkomité —

UDSTEDT FØLGENDE DIREKTIV:

Artikel 1

De analyser, der er nødvendige for en officiel kontrol med vinylchlorid afgivet af materialer og genstande til levnedsmidler foretages efter den metode, der er beskrevet i bilaget.

Artikel 2

Medlemsstaterne sætter de nødvendige love eller administrative bestemmelser i kraft for at efterkomme dette direktiv senest den 1. oktober 1982. De underretter straks Kommissionen herom.

Artikel 3

Dette direktiv er rettet til medlemsstaterne.

Udfærdiget i Bruxelles, den 29. april 1981.

På Kommissionens vegne

Karl-Heinz NARJES

Medlem af Kommissionen

---

[1] EFT nr. L 44 af 15. 2. 1978, s. 15.

BILAG

BESTEMMELSE AF MÆNGDEN AF VINYLCHLORID AFGIVET AF MATERIALER OG GENSTANDE TIL LEVNEDSMIDLER

1. ANVENDELSESFORMÅL OG -OMRÅDE

Med denne metode er det muligt at bestemme indholdet af vinylchlorid i levnedsmidler.

2. PRINCIP

Indholdet af vinylchlorid i levnedsmidler bestemmes ved gaskromatografi under anvendelse af »headspace«.

3. REAGENSER

3.1. Vinylchlorid (VC), over 99,5 % (v/v) rent.

3.2. N,N-dimethylacetamid (DMA), fri for urenheder med samme retentionstid som VC eller som den interne standard (3.3.) under prøvebetingelserne.

3.3. Diethylether eller cis-2-buten opløst i DMA (3.2.) som intern standardopløsning. Disse interne standarder skal være fri for urenheder med samme retentionstid som VC under prøvebetingelserne.

3.4. Destilleret vand eller demineraliseret vand med tilsvarende renhed.

4. APPARATUR

N.B:
Kun specielle instrumenter og apparater, der kræver særlige specifikationer, er nævnt; sædvanligt laboratorieudstyr forudsættes at være til stede.

4.1. Gaskromatograf enten med automatisk headspace-prøveudtagning eller med udstyr til manuel prøveindsprøjtning.

4.2. Flammeionisationsdetektor eller andre under punkt 7. nævnte detektorer.

4.3. Gaskromatografikolonne

Kolonnen skal være i stand til at adskille toppene fra luft, VC og den interne standard, hvis en sådan benyttes. Iøvrigt skal det kombinerede system 4.2. og 4.3. have en sådan følsomhed, at det signal, som opnås med en opløsning indeholdende 0,005 mg VC/l DMA eller 0,005 mg VC/kg DMA, er mindst fem gange så kraftig som baggrundsstøjen.

4.4. Glas eller kolber med silicone- eller butylgummimembran. Når der anvendes manuel prøveindsprøjtning, kan udtagelse af headspaceprøven med sprøjten bevirke et delvist vakuum i glasset eller kolben. Ved manuel fremgangsmåde anbefales det derfor at anvende et større glas, dersom glasset ikke sættes under tryk før udtagelsen af prøven.

4.5. Mikrosprøjter.

4.6. Gastætte sprøjter til manuel headspace-prøveudtagning.

4.7. Analysevægt, nøjagtighed 0,1 mg.

5. FREMGANGSMÅDE

ADVARSEL: VC er et farligt stof og er i gasform ved stuetemperatur. Tilberedningen af opløsninger bør derfor udføres i et stinkskab med god udluftning.

N. B:

— Der må træffes alle fornødne foranstaltninger for at undgå tab af VC eller DMA;

— Når der benyttes manuel prøveudtagning, bør der anvendes en intern standard (3.3.);

— Hvis der anvendes en intern standard, skal den samme opløsning anvendes under hele proceduren.

5.1. Fremstilling af VC-standardopløsning (Opløsning A)

5.1.1. Koncentreret VC-standardopløsning på ca. 2 000 mg/kg

En egnet glasbeholder afvejes med en nøjagtighed på 0,1 mg. Derefter anbringes en vis mængde (f.eks. 50 ml) DM (3.2.) i beholderen, der vejes på ny. Der tilsættes en vis mængde (f.eks. 0,1 g) VC (3.1.) i flydende form eller som gas til DMA ved langsomt at sprøjte det ind. VC kan også tilsættes ved at blæse det gennem DMA på betingelse af, at der benyttes en indretning, hvorved man undgår tab af DMA. Der vejes igen med en nøjagtighed 0,1 mg og ventes to timer for at opnå ligevægt. Hvis der anvendes intern standard, skal der tilsættes intern standard, således at koncentrationen af denne i den koncentrerede VC-standardopløsning er den samme som i den interne standardopløsning forberedt under pkt. 3.3. Standardopløsningen opbevares i køleskab.

5.1.2. Fremstilling af fortyndet VC-standardopløsning

Der udtages en afvejet mængde koncentreret VC-standardopløsning (5.1.1.), som fortyndes med DMA (3.2.) eller med intern standardsopløsning (3.3.) til et kendt rumfang eller en kendt vægt. Den fremkomne fortyndede standardopløsnings (opløsning A) koncentration udtrykkes i henholdsvis mg/l eller mg/kg.

5.1.3. Udarbejdelse af standardkurve med opløsning A

N.B:

— kurven skal omfatte mindst syv dobbeltpunkter;

— repeterbarheden af svarene [1] skal være mindre end 0,002 mg VC/l eller kg DMA;

— kurven skal beregnes fra disse punkter ved hjælp af de mindste kvadraters metode, dvs. standardkurven skal beregnes efter følgende ligning

$$y = a_1 x + a_0$$

hvor:

$$a_1 = \frac{n\Sigma x y - (\Sigma x) \cdot (\Sigma y)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

og:

$$a_0 = \frac{(\Sigma y)\ (\Sigma x^2) - (\Sigma x)\ (\Sigma xy)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

hvor:

y = højde eller areal af toppene i den enkelte bestemmelse

x = den tilsvarende koncentration på standardkurven

n = antallet af udførte bestemmelse ($n \geqslant 14$);

— kurven skal være lineær, dvs. standardafvigelsen (s) af differencerne mellem det målte udslag (y_1) og den tilsvarende beregnede værdi fra regressionslinien (z_1) divideret med det gennemsnitlige udslag ($\bar{y}$) af alle udslagene må ikke være større end 0,07.

Beregningen udføres således:

$$\frac{s}{\bar{y}} \leq 0{,}07$$

[1] Se ISO rekommandationen DIS 5725 : 1977.

hvor:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - z_i)^2}{n-1}}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} y_i$$

y_i = det enkelte målte udslag

z_i = den til y_i svarende værdi på regressionslinien

$n \geqslant 14$

Der fremstilles to serier hver på mindst 7 glas (4.4). Til hvert glas sættes en sådan mængde fortyndet VC-standardopløsning (5.1.2.) og DMA (3.2.) eller intern standardopløsning i DMA (3.3.), at den endelige VC-koncentration i paralleloplösningerne vil være på 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050 osv. mg/l eller mg/kg DMA og således, at det samlede rumfang er ens i alle glas. Mængden af tilsat fortyndet VC opløsning (5.1.2.) skal være således, at forholdet mellem rumfang (µl) af tilsat VC opløsning og mængde (g) DMA eller intern standardopløsning (3.3.) er mindre end 5. Glassene forsegles, og der fortsættes som beskrevet under punkterne 5.4.1., 5.4.3. og 5.4.5. Der konstrueres en kurve med arealerne (eller højderne) af VC-toppene fra de to serier eller forholdene mellem disse arealer (eller højderne) og arealerne af toppene for den interne standard som ordinat og koncentrationerne af de to serier af opløsninger som abcisse.

5.2. **Kontrol af fremstilling af standardopløsningerne under punkt 5.1.**

5.2.1. *Fremstilling af endnu en VC-standardopløsning (Opløsning B)*

Den under punkterne 5.1.1. og 5.1.2. beskrevne fremgangsmåde gentages for at få endnu en fortyndet standardopløsning med i dette tilfælde en koncentration på ca. 0,02 mg VC/l eller 0,02 mg VC/kg DMA eller intern standardopløsning. Denne opløsning fyldes på to glas (4.4.), som forsegles. Derefter fortsættes som beskrevet. Derefter fortsættes som beskrevet under punkterne 5.4.2., 5.4.3. og 5.4.5.

5.2.2. *Kontrol af opløsning A*

Gennemsnittet af to gaskromatografiske bestemmelser af opløsning B (se punkt 5.2.1.) må ikke afvige mere end 5 % fra det tilsvarende punkt på den under punkt 5.2.2. opnåede standardkurve. Er forskellen større end 5 %, bortkastes alle opløsninger fremkommet under punkterne 5.1. of 5.2., og der begyndes forfra.

5.3. **Udarbejdelse af tilsætningskurven**

N.B:

— kurven skal omfatte mindst syv dobbeltpunkter;

— kurven skal beregnes fra disse punkter ved hjælp af de mindste kvadraters metode (se punkt 5.1.3., tredje led);

— kurven skal være lineær, dvs. standardafvigelsen (s) af differencerne mellem det målte udslag (y_i) og den tilsvarende beregnede værdi fra regressionslinjen (z_i) divideret med det gennemsnitlige udslag ($\bar{y}$) af alle udslagene må ikke være større end 0,07 (se punkt 5.1.3., fjerde led).

5.3.1. *Fremstilling af prøver*

Den levnedsmiddelprøve, der bliver analyseret, skal være repræsentativ for det levnedsmiddel, der skal undersøges. Levnedsmidlet skal derfor være blandet eller findelt og blandet, inden prøven udtages.

5.3.2. *Fremgangsmåde*

Der fremstilles to serier hver på mindst 7 glas (4.4.). Til hvert glas sættes en mængde, ikke under 5 g, af det levnedsmiddel, der skal undersøges (se punkt 5.3.1.). Man må forsøge at sikre, at der kommer en lige stor mængde i hvert glas. Glasset lukkes straks. Hvert glas tilsættes for hvert gram prøve 1 ml destilleret vand eller demineraliseret vand af mindst tilsvarende renhed eller et andet egnet opløsningsmiddel om nødvendigt (anm: ved homogene levnedsmidler er det unødvendigt at tilsætte destilleret eller demineraliseret vand). Hvert glas tilsættes sådanne mængder fortyndet VC-standardopløsning (5.1.2.), om nødvendigt indeholdende den interne standard (3.3.), at koncentrationerne af den tilsatte VC er 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040 og 0,050 osv. mg/kg levnedsmiddel. Det samlede rumfang DMA eller DMA indeholdende intern standard (3.3.) skal være ens i alle glas. Mængden af fortyndet VC standardopløsning (5.2.1.) og tilsat DMA skal være således, at forholdet mellem det samlede rumfang (µl) af disse opløsninger og mængden (g) af levnedsmiddel i glasset er lavest muligt og ikke over 5 og er ens i alle glas. Glassene forsegles, og der fortsættes som beskrevet under punkt 5.4.

5.4. **Gaskromatografisk bestemmelse**

5.4.1. Glassene rystes på en sådan måde, at man undgår kontakt mellem væsken i glasset og membranen (4.4.), for at opnå en så homogen opløsning eller suspensen af levnedsmiddelprøverne som muligt.

5.4.2. Alle de forseglede glas (5.2. og 5.3.) anbringes i to timer i vandbad ved 60° ± 1° C, så temperaturligevægt opnås. Om nødvendigt rystes glassene igen.

5.4.3. Der udtages en headspaceprøve i glasset. Anvendes manuel prøveudtagning, må der anvendes stor omhu for at opnå en reproducerbar prøve (se punkt 4.4.). Det er navnlig vigtigt, at sprøjten på forhånd opvarmes til prøvens temperatur. Man måler arealet (eller højden) af de toppe, der stammer fra VC og fra den interne standard, hvis en sådan anvendes.

5.4.4. Der tegnes en kurve, hvis ordinatværdi viser arealerne (eller højderne) af VC-toppe eller forholdet mellem arealerne (eller højderne) af VC-toppe og arealerne (eller højderne) af toppene fra den interne standard, og abscisseværdien viser mængden (mg) af tilsat VC i forhold til mængden af levnedsmiddelprøve i hvert glas (kg). Kurvens skæringspunkt med abscissen måles. Det således fremkomne resultat er koncentrationen af VC i den undersøgte levnedsmiddelprøve.

5.4.5. Overskydende DMA fjernes fra kolonnen (4.3.) ved en egnet metode, så snart der viser sig toppe fra DMA på kromatogrammet.

6. RESULTATER

Det af det undersøgte materiale eller den undersøgte genstand til levnedsmidler afgivne VC udtrykt i mg/kg er defineret som gennemsnittet af de to bestemmelser (se punkt 5.4.), under forudsætning af at kriteriet for repeterbarhed i punkt 8. er opfyldt.

7. BEKRÆFTELSE AF VC

Hvis den af materialer eller genstande til levnedsmidler afgivne mængde VC, som beregnet under punkt 6, overstiger den grænse, der er angivet i bilag II, stk. 2, i Rådets direktiv 78/142/EØF af 30. januar 1978, skal resultaterne af hver af de to bestemmelser (5.4.) bekræftes på en af følgende tre måder:

i) ved anvendelse af mindst én anden kolonne (4.3.) med en stationær fase med en anden polaritet. Denne fremgangsmåde fortsættes, indtil der fremkommer et kromatogram uden tegn på overlapning af VC- og/eller interne standardtoppe med bestanddele for levnedsmidlet;

ii) ved anvendelse af andre detektorer som f.eks. den mikroelektrolytiske ledningsevnedetektor [1];

iii) ved anvendelse af massespektrometri; i dette tilfælde kan tilstedeværelsen af molekylioner med masse (m/e) 62 og 64 i forholdet 3 : 1 med stor sandsynlighed betragtes som

[1] Se Journal af Chromatographic Science, bind 12, marts 1974, side 152.

en bekræftelse på tilstedeværelsen af VC. I tvivlstilfælde skal hele massespektret kontrolleres.

8. REPETERBARHED

Forskellen mellem resultaterne af to bestemmelser (5.4.) udført samtidigt eller hurtigt efter hinanden af samme person på samme prøve under samme betingelser må ikke overstige 0,003 mg VC/kg levnedsmiddel.