

**KOMISSION ASETUS (EU) 2017/644,****annettu 5 päivänä huhtikuuta 2017,****näytteenotto- ja määrittämenetelmistä tietyissä elintarvikkeissa olevien dioksiinien, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien tarkastusta varten sekä asetuksen (EU) N:o 589/2014 kumoamisesta****(ETA:n kannalta merkityksellinen teksti)**

EUROOPAN KOMISSIO, joka

ottaa huomioon Euroopan unionin toiminnasta tehdyn sopimuksen,

ottaa huomioon rehu- ja elintarvikelainsäädännön sekä eläinten terveyttä ja hyvinvointia koskevien sääntöjen mukaisuuden varmistamiseksi suoritetusta virallisesta valvonnasta 29 päivänä huhtikuuta 2004 annetun Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 882/2004 <sup>(1)</sup> ja erityisesti sen 11 artiklan 4 kohdan,

sekä katsoo seuraavaa:

- (1) Komission asetuksessa (EY) N:o 1881/2006 <sup>(2)</sup> asetetaan enimmäismäärät muille kuin dioksiinien kaltaisille polyklooratuille bifenyyleille (PCB-yhdisteille), dioksiineille ja furaaneille sekä dioksiinien, furaanien ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summalle tietyissä elintarvikkeissa.
- (2) Jotta voidaan edistää proaktiivista lähestymistapaa polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien (PCDD:t), polykloorattujen dibentsofuraanien (PCDF:t) ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden esiintymisen vähentämiseksi elintarvikkeissa, niiden toimintaratat vahvistetaan komission suosituksessa 2013/711/EU <sup>(3)</sup>. Toimintaratat on toimivaltaisten viranomaisten ja toimijoiden käyttämä väline sellaisten tapausten esiin saamiseksi, joissa on asianmukaista määrittää saastumisen lähde ja toteuttaa tarvittavat toimenpiteet sen vähentämiseksi tai poistamiseksi.
- (3) Komission asetuksessa (EY) N:o 589/2014 <sup>(4)</sup> vahvistetaan dioksiinien, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien virallisessa tarkastuksessa sovellettavia näytteenottomenettelyä ja määrittämenetelmiä koskevat erityissäännökset.
- (4) Tässä asetuksessa vahvistetut säännökset koskevat ainoastaan dioksiinien, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden määrittämistä ja niihin liittyvää näytteenottoa asetuksen (EY) N:o 1881/2006 ja suosituksen 2013/711/EU panemiseksi täytäntöön. Ne eivät vaikuta neuvoston direktiivin 96/23/EY <sup>(5)</sup> liitteissä III ja IV esitettyjen näytteenottostrategian, -tasojen ja -taajuuden soveltamiseen. Ne eivät vaikuta myöskään komission päätöksessä 98/179/EY <sup>(6)</sup> säädettyjen kohdentamiskriteerien soveltamiseen.
- (5) On aiheellista varmistaa, että Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 852/2004 <sup>(7)</sup> 4 artiklan puitteissa suoritettavia tarkastuksia soveltavat elintarvikealan toimijat käyttävät näytteenottomenettelyjä, jotka vastaavat tässä asetuksessa säädettyjä näytteenottomenettelyjä, jotta voidaan varmistaa, että kyseisiä tarkastuksia varten otettavat näytteet ovat edustavia. Lisäksi dioksiineja ja PCB-yhdisteitä käsittelevä Euroopan unionin vertailulaboratorio on esittänyt näyttöä siitä, että määrittäytulokset eivät tietyissä tapauksissa ole luotettavia, jos laboratoriot eivät sovelta tässä asetuksessa säädettyjä suorituskykyvaatimuksia suorittaessaan määrittäyksiä elintarvikealan toimijoiden asetuksen (EY) N:o 852/2004 4 artiklan mukaisesti ottamista näytteistä. Siksi on aiheellista tehdä myös suorituskykyvaatimusten soveltamisesta pakollista kyseisiä näytteitä määrittäessä.

<sup>(1)</sup> EUVL L 165, 30.4.2004, s. 1.

<sup>(2)</sup> Komission asetus (EY) N:o 1881/2006, annettu 19 päivänä joulukuuta 2006, tiettyjen elintarvikkeissa olevien vieraiden aineiden enimmäismäärien vahvistamisesta (EUVL L 364, 20.12.2006, s. 5).

<sup>(3)</sup> Komission suositus 2013/711/EU, annettu 3 päivänä joulukuuta 2013, dioksiinien, furaanien ja PCB-yhdisteiden vähentämisestä rehuista ja elintarvikkeista (EUVL L 323, 4.12.2013, s. 37).

<sup>(4)</sup> Komission asetus (EU) N:o 589/2014, annettu 2 päivänä kesäkuuta 2014, näytteenotto- ja määrittämenetelmistä tietyissä elintarvikkeissa olevien dioksiinien, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien tarkastusta varten sekä asetuksen (EU) N:o 252/2012 kumoamisesta (EUVL L 164, 3.6.2014, s. 18).

<sup>(5)</sup> Neuvoston direktiivi 96/23/EY, annettu 29 päivänä huhtikuuta 1996, elävissä eläimissä ja niistä saatavissa tuotteissa olevien tiettyjen aineiden ja niiden jäämien osalta suoritettavista tarkastustoimenpiteistä ja direktiivin 85/358/ETY ja 86/469/ETY sekä päätösten 89/187/ETY ja 91/664/ETY kumoamisesta (EYVL L 125, 23.5.1996, s. 10).

<sup>(6)</sup> Komission päätös 98/179/EY, tehty 23 päivänä helmikuuta 1998, eräiden elävistä eläimistä ja eläintuotteista seurattavien aineiden ja niiden jäämien määrittämistä varten tehtävää virallista näytteenottoa koskevista yksityiskohtaisista säännöistä (EYVL L 65, 5.3.1998, s. 31).

<sup>(7)</sup> Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 852/2004, annettu 29 päivänä huhtikuuta 2004, elintarvikehygieniasta (EUVL L 139, 30.4.2004, s. 1).

- (6) Koska komission päätöksessä 2002/657/EY<sup>(1)</sup> säädettyä päätösrajan käyttöön perustuvaa lähestymistapaa sen varmistamiseksi, että määritystulos ylittää enimmäismäärän tietyllä todennäköisyydellä, ei enää sovelleta elintarvikkeissa olevien dioksiinien ja PCB-yhdisteiden määrittämiseen, on aiheellista poistaa kyseinen lähestymistapa ja säilyttää vain laajennetun epävarmuuden lähestymistapa, jossa käytetään peittokerrointa 2, jolloin luottamustaso on noin 95 prosenttia.
- (7) Bioanalyttisiä seulontamenetelmiä koskevia raportointivaatimuksia vastaavasti on aiheellista säätää myös seulonnassa käytettäviä fysikaalis-kemiallisia menetelmiä koskevista erityisistä raportointivaatimuksista.
- (8) Koska dioksiinit, dioksiinien kaltaiset PCB-yhdisteet ja muut kuin dioksiinien kaltaiset PCB-yhdisteet määritetään useimmissa tapauksissa yhdessä, on aiheellista yhdenmukaistaa muita kuin dioksiinien kaltaisia PCB-yhdisteitä koskevat suorituskykyvaatimukset dioksiineja ja dioksiinien kaltaisia PCB-yhdisteitä koskevien suorituskykyvaatimusten kanssa. Kyse on yksinkertaistamisesta, joka ei aiheuta merkittäviä muutoksia käytännössä, sillä muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden tapauksessa sekundaaristen ionien suhteellinen intensiteetti verrattuna kohdeioneihin on > 50 prosenttia.
- (9) Lisäksi nykyiseen lainsäädäntöön ehdotetaan useita muita pieniä muutoksia, jotka edellyttävät asetuksen (EU) N:o 589/2014 kumoamista ja sen korvaamista uudella asetuksella, jotta tekstin luottavuus säilyy.
- (10) Tässä asetuksessa säädetty toimenpiteet ovat pysyvän kasvi-, eläin-, elintarvike- ja rehukomitean lausunnon mukaiset,

ON HYVÄKSYNYT TÄMÄN ASETUKSEN:

#### 1 artikla

Tässä asetuksessa sovelletaan liitteessä I esitettyjä määritelmiä ja lyhenteitä.

#### 2 artikla

Asetuksen (EY) N:o 1881/2006 liitteessä olevassa 5 jaksossa lueteltujen elintarvikkeiden dioksiini- ja furaanipitoisuuksien sekä dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien viralliseen tarkastukseen tarkoitettut näytteet on otettava tämän asetuksen liitteessä II vahvistettujen menetelmien mukaisesti.

#### 3 artikla

Asetuksen (EY) N:o 1881/2006 liitteessä olevassa 5 jaksossa lueteltujen elintarvikkeiden dioksiini- ja furaanipitoisuuksien sekä dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien tarkastukseen tarkoitettujen näytteiden valmistus ja määritykset on suoritettava tämän asetuksen liitteessä III vahvistettujen menetelmien mukaisesti.

#### 4 artikla

Asetuksen (EY) N:o 1881/2006 liitteessä olevassa 5 jaksossa lueteltujen elintarvikkeiden muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien tarkastukseen tarkoitettujen määritykset on suoritettava tämän asetuksen liitteessä IV vahvistettujen määrittymenetelmiä koskevien vaatimusten mukaisesti.

#### 5 artikla

Kumotaan asetus (EU) N:o 589/2014.

Viittauksia kumottuun asetukseen pidetään viittauksina tähän asetukseen.

(<sup>1</sup>) Komission päätös 2002/657/EY, tehty 14 päivänä elokuuta 2002, neuvoston direktiivin 96/23/EY täytäntöönpanosta määrittymenetelmien suorituskyvyn ja tulosten tulkinnan osalta (EYVL L 221, 17.8.2002, s. 8);

*6 artikla*

Tämä asetus tulee voimaan kahdentenkymmenentenä päivänä sen jälkeen, kun se on julkaistu *Euroopan unionin virallisessa lehdessä*.

Tämä asetus on kaikilta osiltaan velvoittava, ja sitä sovelletaan sellaisenaan kaikissa jäsenvaltioissa.

Tehty Brysselissä 5 päivänä huhtikuuta 2017.

*Komission puolesta*  
*Puheenjohtaja*  
Jean-Claude JUNCKER

---

## LIITE I

## MÄÄRITELMÄT JA LYHENTEET

## I MÄÄRITELMÄT

Tässä asetuksessa sovelletaan päätöksen 2002/657/EY liitteessä I vahvistettuja määritelmiä.

Kyseisten määritelmien lisäksi tässä asetuksessa sovelletaan seuraavia määritelmiä:

- 1.1 'Toimintarajalla' tarkoitetaan tietyn aineen määrää, joka on määritetty suosituksen 2013/711/EU liitteessä ja jonka ylittyessä käynnistetään tutkimukset saastumislähteen tunnistamiseksi tapauksissa, joissa havaitaan aineen kohonneita pitoisuuksia.
- 1.2 'Seulontamenetelmillä' tarkoitetaan niiden näytteiden valitsemista, joissa PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuudet ylittävät enimmäismäärät tai toimintarajat. Seulontamenetelmien on mahdollistettava suuri näytteenkäsittelykapasiteetti, joka on kustannustehokas ja parantaa mahdollisuutta havaita uusia tapauksia, joissa suurille pitoisuuksille altistuminen voi aiheuttaa kuluttajille terveysriskejä. Seulontamenetelmien on perustuttava bioanalyttisiin tai GC-MS-menetelmiin. Enimmäismäärän noudattamisen tarkastamiseksi vahvistetun cut-off-arvon ylittävistä näytteistä saadut tulokset on tarkistettava tekemällä alkuperäisestä näytteestä täydellinen uusi analyysi käyttäen varmistusmenetelmää.
- 1.3 'Varmistusmenetelmillä' tarkoitetaan menetelmiä, joilla saadaan täydelliset tiedot tai lisätietoja, joiden avulla PCDD/PCDF-yhdisteet ja dioksiinien kaltaiset PCB-yhdisteet voidaan tunnistaa ja kvantifioida yksiselitteisesti enimmäistasolla tai tarvittaessa toimintarajalla. Tällaisia varmistusmenetelmiä ovat korkean erotuskyvyn kaasukromatografia / korkean erotuskyvyn massaspektrometria (GC-HRMS) tai kaasukromatografia/tandemmassaspektrometria (GC-MS/MS).
- 1.4 'Bioanalyttisillä menetelmillä' tarkoitetaan biologisiin periaatteisiin perustuvia menetelmiä, esimerkiksi solupohjaisia määrytyksiä, reseptorimäärytyksiä tai immunomäärytyksiä. Niiden kautta ei saada tuloksia kongeneeritasolla, vaan ainoastaan viite <sup>(1)</sup> TEQ-arvosta bioanalyttisinä ekvivalentteina (BEQ) ilmaistuna sen vuoksi, että kaikki testissä vasteen tuottavassa näyteuutteessa olevat yhdisteet eivät välttämättä täytä kaikkia TEQ-periaatteen vaatimuksia.
- 1.5 'Biotestin korjatulla saannolla' tarkoitetaan BEQ-arvoa, joka on laskettu TCDD:n tai PCB 126:n kalibrointikäyrästä korjattuna nollanäytteelle ja sen jälkeen jaettu varmistusmenetelmällä määritetyllä TEQ-arvolla. Sillä pyritään korjaamaan sellaisia tekijöitä kuin PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten yhdisteiden hävikkiä uuttamis- ja puhdistusvaiheissa, sellaisten mukana uuttuneiden yhdisteiden vaikutusta, jotka voivat voimistaa tai heikentää vastetta (agonistiset ja antagonistiset vaikutukset), käyrän sovituksen laatua, tai toksisuus-ekvivalenssikertoimen (TEF) arvojen ja suhteellisen voimakkuuden (REP) arvojen välisiä eroja. Biotestin korjattu saanto lasketaan soveltuvista vertailunäytteistä, joissa on edustava kongeneerijakauma lähellä enimmäismäärää tai toimintarajaa olevissa pitoisuuksissa.
- 1.6 'Toistomäärittelyllä' tarkoitetaan tarkasteltavien analyttien erillistä määrittämistä käyttäen toista osaa samasta homogeenidusta näytteestä.
- 1.7 'Yksittäisen kongeneerin hyväksytyllä määritysrajalla <sup>(2)</sup> näytteessä' tarkoitetaan matalinta analyytin pitoisuutta, joka voidaan mitata kohtuullisella tilastollisella varmuudella ja joka täyttää tunnistamista koskevat kriteerit, jotka on kuvattu kansainvälisesti tunnustetuissa standardeissa, esimerkiksi standardissa EN 16215:2012 ("Animal feed – Determination of dioxins and dioxin-like PCBs by GC/HRMS and of indicator PCBs by GC/HRMS") ja/tai tarkistetuissa EPA-menetelmissä 1613 ja 1668.

Yksittäisen kongeneerin hyväksyty määräysraja voi olla

- a) se näyteuutteessa olevan analyytin pitoisuus, joka tuottaa kahdelle mitattavalle ionille mittalaitteessa vasteen, jossa vähemmän herkän raakadatasignaalin signaali-kohinasuhde on 3:1;

<sup>(1)</sup> Bioanalyttiset menetelmät eivät kohdistu suoraan TEF-järjestelmään sisältyviin kongeneereihin. Näyteuutteessa voi olla muita rakenteellisesti samankaltaisia AhR-aktiivisia yhdisteitä, jotka vaikuttavat kokonaisvasteeseen. Sen vuoksi bioanalyttisillä menetelmillä saadut tulokset eivät ole arvio näytteen TEQ-arvosta vaan viite siitä.

<sup>(2)</sup> Tarvittaessa on noudatettava asiakirjassa "Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food" [link to website] kuvattuja periaatteita.

tai, jos teknisistä syistä signaali-kohinasuhteen laskelma ei tuota luotettavia tuloksia,

- b) kalibrointikäyrällä oleva alin pitoisuus, joka antaa hyväksyttävän ( $\leq 30\%$ ) ja johdonmukaisen (mitattuna vähintään näytesarjan alusta ja lopusta) poikkeaman keskimääräisestä suhteellisesta vastekertoimesta, joka on laskettu kalibrointikäyrän kaikille pisteille kussakin näytesarjassa <sup>(1)</sup>.
- 1.8 'Suurimmilla arvoilla' tarkoitetaan käsitettä, jonka mukaan kunkin määrittämättä jääneen kongeneerin arvon oletetaan olevan määritysrajaa vastaava arvo.
- 1.9 'Pienimmillä arvoilla' tarkoitetaan käsitettä, jonka mukaan kunkin määrittämättä jääneen kongeneerin arvon oletetaan olevan nolla.
- 1.10 'Väliarvoilla' tarkoitetaan käsitettä, jonka mukaan kunkin määrittämättä jääneen kongeneerin arvon oletetaan olevan puolet määritysrajaa vastaavasta arvosta.
- 1.11 'Erällä' tarkoitetaan yhdellä kertaa toimitettua tunnistettavaa määrää elintarviketta, jonka osalta viranomainen vahvistaa, että sillä on samoja ominaisuuksia, kuten alkuperä, lajike, pakkaustapa, pakkaaja, lähettäjä tai merkinnät. Kalojen ja kalastustuotteiden on lisäksi oltava kooltaan vertailukelpoisia. Mikäli tavaralähetysten kalat eivät ole kooltaan ja/tai painoltaan vertailukelpoisia, tavaralähetystä voidaan silti pitää yhtenä eränä, mutta näytteenottoon on sovellettava erityismenettelyä.
- 1.12 'Osaerällä' tarkoitetaan suuremmasta erästä näytteenottoa varten erotettua tiettyä osaa. Kunkin osaerän on oltava fyysisesti erillinen ja yksilöitävissä.
- 1.13 'Osanäytteellä' tarkoitetaan tutkittavan erän tai osaerän yhdestä ainoasta kohdasta otettua näytettä.
- 1.14 'Kokoomanäytteellä' tarkoitetaan kaikkien tutkittavasta erästä tai osaerästä otettujen osanäytteiden muodostamaa kokonaisuutta.
- 1.15 'Laboratorionäytteellä' tarkoitetaan laboratoriolle tarkoitettua kokoomanäytteen edustavaa osaa tai määrää.

## II KÄYTETYT LYHENTEET

BEQ	bioanalyttinen ekvivalentti
GC	kaasukromatografia
HRMS	korkean erotuskyvyn massaspektrometria
LRMS	matalan erotuskyvyn massaspektrometria
MS/MS	tandem-massaspektrometria
PCB	polykloorattu bifenyyl
Muut kuin dioksiinin kaltaiset PCB:t	PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 ja PCB 180
PCDD	polyklooratut dibentso-p-dioksiinit
PCDF	polyklooratut dibentsofuraanit
QC	laadunvalvonta
REP	suhteellinen voimakkuus
TEF	toksisuusekvivalenssikerroin
TEQ	toksisuusekvivalentti
TCDD	2,3,7,8-tetraklooridibentso-p-dioksiini
U	laajennettu mittausepävarmuus

<sup>(1)</sup> Määritysraja lasketaan alimmasta pitoisuudesta ottaen huomioon sisäisten standardien saannot ja näytesaanti.

## LIITE II

**NÄYTTEENOTTOMENETELMÄT TIETYISSÄ ELINTARVIKKEISSA OLEVIA DIOKSIINIEN (PCDD/PCDF), DIOKSIINIEN KALTAISTEN PCB-YHDISTEIDEN JA MUIDEN KUIN DIOKSIINIEN KALTAISTEN PCB-YHDISTEIDEN PITOISUUKSIEN VIRALLISTA TARKASTUSTA VARTEN**

## I SOVELTAMISALA

Elintarvikkeiden dioksiinipitoisuuksien (PCDD-/PCDF-pitoisuuden), dioksiinin kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien ja muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien viralliseen tarkastukseen tarkoitetut näytteet on otettava tässä liitteessä esitettyjen menetelmien mukaisesti. Tällä tavoin saatujen kokoomanäytteiden katsotaan edustavan eriä tai osaaeriä, joista ne on otettu. Laboratorionäytteistä määritettyjen pitoisuuksien perusteella arvioidaan, noudattavatko tutkittavat erät asetuksessa (EY) N:o 1881/2006 vahvistettuja enimmäismääriä.

Jotta voidaan varmistaa, että asetuksen (EY) N:o 852/2004 4 artiklan säännöksiä noudatetaan, kun elintarvikealan toimijat ottavat näytteitä dioksiinipitoisuuksien (PCDD-/PCDF-pitoisuuden), dioksiinin kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien ja muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien virallista tarkastusta varten, niiden on suoritettava näytteenotto tämän liitteen III luvussa kuvattujen menetelmien mukaisesti tai sovellettava vastaavaa näytteenottomenetelmää, jonka on osoitettu olevan edustavuudeltaan samaa tasoa kuin tämän liitteen III luvussa kuvattu näytteenottomenetelmä.

## II YLEISET SÄÄNNÖKSET

**1. Henkilöstö**

Virallisen näytteen ottajan on oltava kyseisen jäsenvaltion tähän tehtävään osoittama henkilö.

**2. Tuote, josta näyte otetaan**

Jokaisesta tutkittavasta erästä tai osaaerästä on otettava erilliset näytteet.

**3. Varotoimenpiteet**

Näytteenoton ja näytteiden valmistuksen aikana on toteutettava varotoimenpiteitä, joilla vältetään kaikki mahdolliset muutokset, jotka voivat vaikuttaa dioksiinien ja PCB-yhdisteiden pitoisuuksiin, määrittämiseen tai kokoomanäytteiden edustavuuteen.

**4. Osanäytteet**

Osanäytteet on mahdollisuuksien mukaan otettava tutkittavan erän tai osaaerän eri kohdista. Jos tästä menettelystä poiketaan, siitä on ilmoitettava II.8 kohdassa tarkoitettussa näytteenottotodistuksessa.

**5. Kokoomanäytteen valmistus**

Kokoomanäyte saadaan yhdistämällä osanäytteet. Näytteen painon on oltava vähintään 1 kg, ellei tämä ole epäkäytännöllistä esimerkiksi siksi, että näyte on yksittäinen pakkaus tai tuotteen kaupallinen arvo on hyvin korkea.

**6. Rinnakkaisnäytteet**

Valvonta-, suoja- ja riitojenratkaisutoimenpiteitä varten tarkoitetut rinnakkaisnäytteet on otettava homogeenidusta kokoomanäytteestä, jos tällainen menettely on jäsenvaltiossa noudatettavien, elintarvikealan toimijan oikeuksia koskevien sääntöjen mukainen. Valvontatoimenpiteisiin tarkoitettujen laboratorionäytteiden on oltava kooltaan riittävän suuria, jotta määrittämisen suorittaminen ainakin toiseen kertaan on mahdollista.

**7. Näytteiden pakkaaminen ja lähettäminen**

Jokainen näyte on pakattava inertistä materiaalista valmistettuun puhtaaseen astiaan, joka suojaaa näytettä riittävästi kontaminaatiolta, määritettävien aineiden imeytymiseltä astian sisäseinämiin sekä kuljetusvaurioilta. On myös toteutettava kaikki tarvittavat varotoimenpiteet, joilla estetään näytteen koostumuksen muuttuminen kuljetuksen tai varastoinnin aikana.

## 8. Näytteiden sinetöinti ja merkitseminen

Jokainen viralliseen käyttöön otettu näyte on sinetöitävä näytteenottopaikalla ja merkittävä jäsenvaltiossa voimassa olevien sääntöjen mukaisesti.

Kustakin näytteenotosta on laadittava näytteenottotodistus, jonka perusteella on mahdollista yksiselitteisesti tunnistaa erä, josta näyte on otettu. Näytteenottotodistuksessa on ilmoitettava näytteenottopaikka ja -aika sekä kaikki lisätiedot, joista voi olla hyötyä määrityksen tekijälle.

### III NÄYTTEENOTTOSUUNNITELMA

Käytettävällä näytteenottomenetelmällä on varmistettava, että kokoomanäyte on edustava otos tarkastettavasta erästä tai osaerästä.

#### 1. Erien jakaminen osaeriksi

Suuret erät on jaettava osaeriksi, jos osaerien erottaminen on mahdollista. Suurina irtotavaraerinä myytäviin tuotteisiin (esim. kasvisöljyt) sovelletaan taulukkoa 1. Muihin tuotteisiin sovelletaan taulukkoa 2. Koska erän paino ei aina ole osaerien painojen täsmällinen summa, osaerän paino saa ylittää ilmoitetun painon enintään 20 prosentilla.

Taulukko 1

#### Irtotavarana myytävien tuote-erien jakaminen osaeriksi

Erän paino (tonnia)	Osaerien paino tai lukumäärä
$\geq 1\ 500$	500 tonnia
$> 300$ mutta $< 1\ 500$	3 osaerää
$\geq 50$ ja $\leq 300$	100 tonnia
$< 50$	—

Taulukko 2

#### Muiden tuote-erien jakaminen osaeriksi

Erän paino (tonnia)	Osaerien paino tai lukumäärä
$\geq 15$	15–30 tonnia
$< 15$	—

#### 2. Osanäytteiden lukumäärä

Kaikki osanäytteet yhdistävän kokoomanäytteen painon on oltava vähintään 1 kg (ks. II.5 kohta).

Erästä tai osaerästä otettavien osanäytteiden vähimmäismäärän on oltava taulukoissa 3 ja 4 annetun mukainen.

Kun kyseessä on irtotavarana myytävä nestemäinen tuote, erä tai osaerä on sekoitettava huolellisesti joko käsin tai koneellisesti juuri ennen näytteenottoa, jos se on mahdollista ja edellyttäen, että se ei vaikuta tuotteen laatuun. Tällöin voidaan olettaa, että vierasaineet ovat jakautuneet homogeenisesti tietyssä erässä tai osaerässä. Sen vuoksi riittää, että erästä tai osaerästä otetaan kolme osanäytettä kokoomanäytettä varten.

Osanäytteiden on oltava samanpainoisia. Osanäytteen painon on oltava vähintään 100 grammaa.

Jos tästä menettelystä poiketaan, siitä on ilmoitettava tämän liitteen II.8 kohdassa tarkoitettussa näytteenottotodistuksessa. Komission päätöksen 97/747/EY<sup>(1)</sup> säännösten mukaisesti kananmunien kokoomanäytteen koko on vähintään 12 munaa (irtoeristä ja erillisistä pakkauksista koostuviin eriin sovelletaan taulukoita 3 ja 4).

Taulukko 3

### Tutkittavasta erästä tai osanerästä otettavien osanäytteiden vähimmäislukumäärä

Erän/osaerän paino tai tilavuus (kilogrammaa tai litraa)	Osanäytteiden vähimmäislukumäärä
< 50	3
50–500	5
> 500	10

Jos erä tai osanerä koostuu erillisistä pakkauksista tai yksiköistä, kokoomanäytteen muodostamiseksi otettavien pakkausten tai yksiköiden lukumäärä esitetään taulukossa 4.

Taulukko 4

### Kokoomanäytteen muodostamiseksi otettavien pakkausten tai yksiköiden (osanäytteiden) lukumäärä, jos erä tai osanerä koostuu erillisistä pakkauksista tai yksiköistä

Pakkausten tai yksiköiden lukumäärä erässä/osaerässä	Näytteeksi otettavien pakkausten tai yksiköiden lukumäärä
1–25	vähintään 1 pakkaus tai yksikkö
26–100	noin 5 %, vähintään 2 pakkausta tai yksikköä
> 100	noin 5 %, enintään 10 pakkausta tai yksikköä

### 3. Erityissäännökset, joita sovelletaan otettaessa näytteitä kooltaan ja painoltaan vertailukelpoisia kokonaisia kaloja sisältävistä eristä

Kalojen katsotaan olevan kooltaan ja painoltaan vertailukelpoisia, jos koon ja painon ero on enintään noin 50 prosenttia.

Erästä otettavien osanäytteiden lukumäärä määritellään taulukossa 3. Kaikki osanäytteet yhdistävän kokoomanäytteen painon on oltava vähintään 1 kg (ks. II.5 kohta).

— Jos tutkittavaan erään sisältyy pienikokoisia kaloja (noin alle 1 kg:n painoisia yksittäisiä kaloja), kokonainen kala otetaan osanäytteenä mukaan kokoomanäytteeseen. Jos tulokseksi saadun kokoomanäytteen paino on yli 3 kg, osanäytteet voivat koostua kokoomanäytteen muodostavien kalojen keskiosista, joista kunkin paino on vähintään 100 grammaa. Näytteen homogenointiin käytetään koko se määrä, johon sovelletaan enimmäismäärää.

Kalan painopiste on kalan keskiosassa. Se sijaitsee useimmiten selkäevän kohdalla (jos kalalla on selkäevä) tai kidusaukon ja peräaukon puolivälissä.

— Jos tutkittavaan erään sisältyy suurempia kaloja (noin yli 1 kg:n painoisia yksittäisiä kaloja), osanäyte koostuu kalan keskiosasta. Kukin osanäyte painaa vähintään 100 grammaa.

Keskikokoisista (noin 1–6 kg:n painoisista) kaloista otetaan osanäyte leikkaamalla kalan keskiosasta viipale, joka ulottuu selkärangasta vatsaan.

<sup>(1)</sup> Komission päätös 97/747/EY, tehty 27 päivänä lokakuuta 1997, neuvoston direktiivissä 96/23/EY säädettyjen näytteenottotasojen ja -taajuuksien vahvistamisesta tiettyjen aineiden ja niiden jäämien valvomiseksi tietyissä eläintuotteissa (EYVL L 303, 6.11.1997, s. 12).



Hyvin suurikokoisista (esim. yli 6 kg painavista) kaloista otetaan osanäyte edestä katsoen oikeanpuoleisesta selkä- ja kylkilihaksesta kalan keskiosasta. Jos tällaisen näytepalan ottaminen kalan keskiosasta merkitsisi merkittävää taloudellista tappiota, voidaan pitää riittävänä, että otetaan erän koosta riippumatta joko kolme osanäytettä, joista kukin painaa vähintään 350 grammaa, tai vastaavan kokoiset näytteet pyrstön ja pään läheltä, jotta saadaan koko kalan dioksiinipitoisuuden kannalta edustava osanäyte.

#### 4. Näytteenotto eristä, joihin sisältyy kooltaan ja/tai painoltaan erilaisia kokonaisia kaloja

- Näytteen koostumukseen sovelletaan III.3 kohdassa vahvistettuja säännöksiä.
- Jos jokin koko- tai painoluokka on vallitseva (noin 80 % tai enemmän erästä), näyte otetaan vallitsevan kokoisista tai painoisista kaloista. Kyseisen näytteen katsotaan edustavan koko erää.
- Ellei mikään koko- tai painoluokka ole vallitseva, on varmistettava, että näytteeseen valitut kalat edustavat koko erää. Kyseisiä tapauksia varten annetaan erityisohjeita oppaassa "Guidance document on sampling of whole fishes of different size and/or weight" <sup>(2)</sup>.

#### 5. Näytteenotto vähittäismyyntivaiheessa

Elintarvikkeista on otettava vähittäismyyntivaiheessa mahdollisuuksien mukaan näytteet III.2 kohdassa vahvistettujen näytteenottosäännösten mukaisesti.

Jos se ei ole mahdollista, vähittäismyyntivaiheessa voidaan käyttää muuta näytteenottomenetelmää edellyttäen, että sillä varmistetaan tutkittavan erän tai osaerän riittävä edustavuus.

### IV ERÄN VAATIMUSTENMUKAISUUS

#### 1. Muut kuin dioksiinien kaltaiset pcb-yhdisteet

Erä on vaatimustenmukainen, jos muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summaa koskeva määrittystulos ei ylitä asetuksessa (EY) N:o 1881/2006 vahvistettua enimmäismäärää, kun otetaan huomioon mittausepävarmuus <sup>(2)</sup>.

Erä ei ole asetuksessa (EY) N:o 1881/2006 vahvistettujen enimmäismäärää koskevien vaatimusten mukainen, jos toistomäärityksellä <sup>(4)</sup> saatujen kahden suurimman määrittystuloksen keskiarvo ylittää enimmäismäärän selvästi, kun otetaan huomioon mittausepävarmuus.

Laajennettu mittausepävarmuus lasketaan käyttämällä kattavuuskerrointa 2, jolloin luotettavuustaso on noin 95 prosenttia. Erä ei ole vaatimustenmukainen, jos mitattujen arvojen keskiarvo, josta on vähennetty keskiarvon laajennettu mittausepävarmuus, ylittää vahvistetun enimmäismäärän.

Edellä tässä kohdassa mainittuja sääntöjä sovelletaan virallista valvontaa varten otettujen näytteiden määrittystuloksiin. Suoja- ja riitojenratkaisutoimenpiteitä varten suoritettaviin määrittäisiin sovelletaan kansallisia sääntöjä.

#### 2. Dioksiinit (PCDD/PCDF) ja dioksiinien kaltaiset PCB-yhdisteet

Erä on vaatimustenmukainen, jos yhden analyysin tulos,

- joka on saatu seulontamenetelmällä, jossa väriin vaatimustenmukaisten tulosten osuus on alle 5 prosenttia, osoittaa, ettei pitoisuus ylitä enimmäismäärää, joka on vahvistettu PCDD/PCDF-yhdisteille sekä PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summalle asetuksessa (EY) N:o 1881/2006,

<sup>(2)</sup> [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/cs\\_contaminants\\_catalogue\\_dioxins\\_guidance-sampling\\_exemples-dec2006\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/cs_contaminants_catalogue_dioxins_guidance-sampling_exemples-dec2006_en.pdf)

<sup>(3)</sup> Tarvittaessa on noudatettava asiakirjassa "Guidance Document on Measurement Uncertainty for Laboratories performing PCDD/F and PCB Analysis using Isotope Dilution Mass Spectrometry" [link to website] kuvattuja periaatteita.

<sup>(4)</sup> Toistomääritys on tarpeen, jos ensimmäisen määrittäytksen tulos ei ole vaatimustenmukainen. Toistomääritys on tarpeen, jotta voidaan sulkea pois mahdollinen sisäinen ristikontaminaatio tai näytteiden sekoittuminen vahingossa. Jos määrittäytse suoritetaan kontaminaatio-tapauksen yhteydessä, varmistus toistomäärityksellä voidaan jättää tekemättä, mikäli määrittäytseen valitut näytteet liittyvät jäljitettävyyden perusteella kontaminaatiotapaukseen ja havaittu määrä ylittää huomattavasti enimmäismäärän.

- joka on saatu varmistusmenetelmällä, ei ylitä enimmäismääriä, jotka on vahvistettu PCDD/PCDF-yhdisteille sekä PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summalle asetuksessa (EY) N:o 1881/2006, kun otetaan huomioon mittausepävarmuus <sup>(5)</sup>.

Seulontamääritysten osalta on vahvistettava cut-off-arvo sen määrittämiseksi, noudattaako näyte niitä enimmäispitoisuuksia, jotka on vahvistettu joko PCDD/PCDF-yhdisteille tai PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summalle.

Erä ei ole asetuksessa (EY) N:o 1881/2006 vahvistettujen enimmäismäärää koskevien vaatimusten mukainen, jos varmistusmenetelmää käyttäen saatujen kahden suurimman määritystuloksen (toistomääritys <sup>(6)</sup>) keskiarvo ylittää enimmäismäärän selvästi, kun otetaan huomioon mittausepävarmuus.

Laajennettu mittausepävarmuus lasketaan käyttämällä kattavuuskerrointa 2, jolloin luotettavuustaso on noin 95 prosenttia. Erä ei ole vaatimustenmukainen, jos mitattujen arvojen keskiarvo, josta on vähennetty keskiarvon laajennettu mittausepävarmuus, ylittää vahvistetun enimmäismäärän.

PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden erillisten määritystulosten yhteenlaskettua arvioitua laajennettua epävarmuutta on käytettävä PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summan laajennettuna epävarmuutena.

Edellä tässä kohdassa mainittuja sääntöjä sovelletaan virallista valvontaa varten otettujen näytteiden määritystuloksiin. Suoja- ja riitojenratkaisutoimenpiteitä varten suoritettaviin määrittäisiin sovelletaan kansallisia sääntöjä.

#### V. TOIMINTARAJOJEN YLITTYMINEN

Toimintarajojen avulla voidaan valita näytteet niissä tapauksissa, joissa on tarpeen tunnistaa saastumisen lähde ja toteuttaa toimia sen vähentämiseksi tai poistamiseksi. Seulontamenetelmillä määritetään tarkoituksenmukaiset cut-off-arvot näiden näytteiden valitsemiseksi. Jos lähteen tunnistamiseksi ja saastumisen vähentämiseksi tai poistamiseksi tarvitaan huomattavia ponnistuksia, toimintarajan ylittyminen saattaa olla aiheellista vahvistaa toistomäärityksellä käyttäen varmistusmenetelmää ja ottaen huomioon mittausepävarmuus <sup>(7)</sup>.

---

<sup>(5)</sup> Guidance Document on Measurement Uncertainty for Laboratories performing PCDD/F and PCB Analysis using Isotope Dilution Mass Spectrometry [link to website], Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food [link to website].

<sup>(6)</sup> Toistomääritys on tarpeen, jos ensimmäisen määrittämisen tulos, kun käytetään varmistusmenetelmää ja <sup>13</sup>C-leimattua sisäistä standardia asianomaisten analyttien osalta, ei ole vaatimustenmukainen. Toistomääritys on tarpeen, jotta voidaan sulkea pois mahdollinen sisäinen ristikontaminaatio tai näytteiden sekoittuminen vahingossa. Jos määrittäminen suoritetaan kontaminaatiotapauksen yhteydessä, varmistus toistomäärityksellä voidaan jättää tekemättä, mikäli määrittämiseen valitut näytteet liittyvät jäljitettävyyden perusteella kontaminaatiotapaukseen ja havaittu määrä ylittää huomattavasti enimmäismäärän.

<sup>(7)</sup> Toimintarajojen tarkastukseen liittyvään toistomääritykseen sovelletaan samoja perusteita ja vaatimuksia kuin enimmäismääriin, ks. alaviite 6.

## LIITE III

**NÄYTTEIDEN VALMISTUS SEKÄ TIETYISSÄ ELINTARVIKKEISSA OLEVIA DIOKSIINIA (PCDD/PCDF) JA DIOKSIINIA KALTAISTEN PCB-YHDISTEIDEN PITOISUUKSIEN TARKASTUKSESSA KÄYTETTÄVIÄ MÄÄRITYSMENETELMIÄ KOSKEVAT VAATIMUKSET**

## 1. SOVELTAMISALA

Tässä liitteessä vahvistettuja vaatimuksia on sovellettava analysoitaessa elintarvikkeita 2,3,7,8-substituoitujen polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien (PCDD:t), polykloorattujen dibentsofuraanien (PCDF:t) ja dioksiinien kaltaisten polykloorattujen bifenyyliden (dioksiinien kaltaiset PCB:t) pitoisuuksien virallista tarkastusta varten ja kun on kyse näytteiden valmistuksesta ja määräysvaatimuksista muita sääntelytarkoituksia varten, mukaan lukien elintarvikealan toimijan asetuksen (EY) N:o 852/2004 säännösten noudattamisen varmistamiseksi suorittamat tarkastukset.

PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden esiintymistä elintarvikkeissa voidaan valvoa kahdella erityyppisellä määritysmenetelmällä:

a) *Seulontamenetelmät*

Seulontamenetelmillä pyritään valitsemaan ne näytteet, joissa PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuudet ylittävät enimmäismäärät tai toimintarajat. Seulontamenetelmien on varmistettava suuri näytteenkäsittelykapasiteetti, joka on kustannustehokas ja parantaa mahdollisuutta havaita uusia tapauksia, joissa suurille pitoisuuksille altistuminen voi aiheuttaa kuluttajille terveysriskejä. Niiden soveltamisen tavoitteena on oltava väärien vaatimustenmukaisten tulosten välttäminen. Niihin voi kuulua bioanalyttisiä menetelmiä ja GC-MS-menetelmiä.

Seulontamenetelmät perustuvat määritystuloksen ja cut-off-arvon keskinäiseen vertailuun ja antavat myönteisen tai kielteisen viitteen siitä, ylittyykö enimmäismäärä tai toimintaraja. PCDD/PCDF-pitoisuus sekä PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summa näytteissä, joiden epäillään olevan enimmäismäärää koskevien vaatimusten vastaisia, on määritettävä tai vahvistettava varmistusmenetelmän avulla.

Lisäksi seulontamenetelmät voivat antaa viitteen PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksista näytteessä. Sovellettaessa bioanalyttisiä seulontamenetelmiä tulos ilmaistaan bioanalyttisinä ekvivalentteina (BEQ), kun taas sovellettaessa fyysikaalis-kemiallisia GC-MS-menetelmiä se ilmaistaan toksisuusekvivalentteina (TEQ). Seulontamenetelmien numeerisesti ilmoitetut tulokset soveltuvat vaatimustenmukaisuuden, epäillyn vaatimustenvastaisuuden tai toimintarajojen ylittymisen osoittamiseen, ja ne antavat viitteen pitoisuuksien vaihteluvälistä, kun suoritetaan jatkotoimia varmistusmenetelmin. Ne eivät sovellu esimerkiksi taustapitoisuustasojen arvioimiseen, saannin arvioimiseen, pitoisuuksien kehityssuuntausten seuraamiseen tai toimintarajojen ja enimmäismäärien uudelleenarviointiin.

b) *Varmistusmenetelmät*

Varmistusmenetelmät mahdollistavat näytteessä esiintyvien PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden yksiselitteisen tunnistamisen ja määrittämisen ja antavat täydelliset tiedot kongeneerin perusteella. Sen vuoksi kyseisten menetelmien avulla voidaan valvoa enimmäismääriä ja toimintarajoja sekä vahvistaa seulontamenetelmillä saadut tulokset. Lisäksi tuloksia voidaan käyttää muihin tarkoituksiin, kuten matalien taustapitoisuustasojen määrittämiseen elintarvikevalvonnassa, kehityssuuntausten seuraamiseen, väestön altistumisen arvioimiseen ja tietokannan luomiseen enimmäismäärien ja toimintarajojen mahdollista uudelleenarviointia varten. Ne ovat merkittäviä myös kongeneerijakauman määrittämisessä, jotta mahdolliset saastumislähteet voidaan kartoittaa. Tällaiset menetelmät ovat GC-HRMS-menetelmiä. Sen vahvistamiseksi, noudattaako näyte enimmäismäärää koskevia vaatimuksia, voidaan käyttää myös GC-MS/MS-menetelmää.

## 2. TAUSTA

Toksisuusekvivalenttien (TEQ) pitoisuudet lasketaan siten, että annetussa näytteessä olevien yksittäisten aineiden pitoisuudet kerrotaan WHO:n vahvistamalla ja tämän liitteen lisäyksessä mainitulla kunkin aineen toksisuusekvivalentensikertoimella (TEF) ja saadut määrät lasketaan yhteen, jolloin tulokseksi saadaan dioksiinien kaltaisten yhdisteiden kokonaispitoisuus toksisuusekvivalentteina ilmaistuna.

Seulonta- ja varmistusmenetelmiä voidaan käyttää ainoastaan tietyn matriisin tarkastuksessa, jos menetelmät ovat riittävät herkkiä ja kykenevät luotettavasti havaitsemaan määrät enimmäistasolla tai toimintarajalla.

### 3. LAADUNVARMISTUSTA KOSKEVAT VAATIMUKSET

- On toimittava ristikontaminaation välttämiseksi näytteenotto- ja määritysmenettelyn kussakin vaiheessa.
- Näytteet on varastoitava ja kuljetettava varastointiin soveltuviin lasista, alumiinista, polypropyleenistä tai polyetyleenistä valmistetuissa säiliöissä, jotka eivät vaikuta PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksiin näytteissä. Paperipölyjäämät on poistettava näytesäiliöistä.
- Näytteiden varastointi ja kuljetus on toteutettava siten, että elintarvikenäyte pysyy koskemattomana.
- Jokainen laboratorionäyte jauhetaan tarvittaessa hienoksi ja sekoitetaan huolellisesti käyttäen menetelmää, jonka on osoitettu homogenoivan näytteen täydellisesti (esim. hienonnus 1 mm:n siivilän läpäiseviksi hiukkasiksi); jos näytteiden kosteuspitoisuus on liian korkea, ne on kuivattava ennen hienontamista.
- Reagenssit, lasi ja laitteet on yleisesti syytä tarkistaa sen varalta, että ne voivat vaikuttaa TEQ- ja BEQ-arvoihin perustuviin tuloksiin.
- On suoritettava ilman näytettä tehtävä nolla-analyysi, jossa käydään läpi kaikki analyysin vaiheet.
- Bioanalyttisten menetelmien osalta määrityksessä käytettävät lasitavarat ja liuottimet on testattava sen toteamiseksi, ettei niissä ole yhdisteitä, jotka voivat häiritä kohdeyhdisteiden havaitsemista mitta-alueella. Lasitavarat on huuhdeltava liuottimilla ja/tai kuumennettava lämpötiloihin, jotka soveltuvat PCDD/PCDF-yhdisteiden, dioksiinien kaltaisten yhdisteiden ja lasitavaroiden pinnalta peräisin olevien häiriöitä aiheuttavien yhdisteiden poistamiseen.
- Uuttamisessa käytettävän näytteen määrän on oltava riittävä, jotta täytetään vaatimukset, jotka koskevat riittävän matalaa mitta-alueetta, joka käsittää enimmäismäärien tai toimintarajojen suuruiset pitoisuudet.
- Tarkasteltavien tuotteiden yhteydessä käytettäviin näytteiden valmistusmenetelmiin on sovellettava kansainvälisesti hyväksytyjä suuntaviivoja.
- Kalan nahka on poistettava, koska enimmäismäärä koskee nahatonta lihaa. Kaikki lihan ja rasvakudoksen jäänteet on kuitenkin kaavittava huolellisesti ja kokonaisuudessaan nahan sisäpuolelta ja lisättävä analysoitavaan näytteeseen.

### 4. LABORATORIOITA KOSKEVAT VAATIMUKSET

- Asetuksen (EY) N:o 882/2004 säännösten mukaisesti laboratorioden on oltava ISO-oppaan 58 mukaisesti toimivan tunnustetun laitoksen hyväksymiä, millä varmistetaan, että laboratoriot soveltavat analyttistä laadunvarmistusta. Laboratorioden hyväksyntä on tehtävä EN ISO/IEC 17025 -standardin mukaisesti. Tarvittaessa on noudatettava asiakirjassa ”Technical Guidelines for the estimation of measurement uncertainty and limits of quantification for PCDD/F and PCB analysis” kuvattuja periaatteita <sup>(1)</sup>.
- Laboratorion pätevyys osoitetaan sen osallistumisella jatkuvasti hyvin tuloksin laboratorioden välisiin tutkimuksiin, jotka koskevat PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden määrittämistä asianmukaisissa elintarvikematriiseissa ja pitoisuusalueilla.
- Seulontamenetelmiä näytteiden rutiinitarkastuksissa käyttävien laboratorioden on tehtävä tiivistä yhteistyötä varmistusmenetelmää käyttävien laboratorioden kanssa sekä laadunvalvonnan että vaatimustenvastaisiksi epäiltyjen näytteiden määritystuloksen varmistusta varten.

### 5. PERUSVAATIMUKSET DIOKSIINIEN (PCDD/PCDF) JA DIOKSIINIEN KALTAISTEN PCB-YHDISTEIDEN MÄÄRITYSMENETTELYLLE

#### 5.1 Matala mitta-alue ja määritysrajat

- Koska osa PCDD/PCDF-yhdisteistä on erittäin toksisia, ne on pystyttävä havaitsemaan jo femtogrammoina ( $10^{-15}$  g) ilmaistavan alueen ylemmillä arvoilla. Useimpien PCB-kongeneerien osalta määritysrajaksi riittää nanogrammoina ( $10^{-9}$  g) ilmaistava alue. Toksisempien dioksiinien kaltaisten PCB-kongeneerien (erityisesti ei-orto-substituoitujen kongeneerien) mittauksessa mitta-alueen ala-arvojen on oltava pikogrammoina ( $10^{-12}$  g) ilmaistavan alueen alimpia arvoja.

<sup>(1)</sup> Guidance Document on Measurement Uncertainty for Laboratories performing PCDD/F and PCB Analysis using Isotope Dilution Mass Spectrometry [link to website], Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food [link to website].

## 5.2 Hyvä selektiivisyys (spesifisyys)

- PCDD/PCDF-yhdisteet sekä dioksiinien kaltaiset PCB-yhdisteet on voitava erottaa lukuisista muista uuttamisessa mukana tulevista ja mahdollisesti häiriöitä aiheuttavista yhdisteistä, joiden pitoisuudet voivat olla moninkertaisia verrattuna tarkasteltavien analyttien pitoisuuksiin. Kaasukromatografia/massaspektrometriamenetelmissä (GC-MS) on pystyttävä tarvittaessa erottelemaan eri kongeneerit, kuten toksiset kongeneerit (esim. seitsemäntoista 2,3,7,8-substituoitua PCDD- ja PCDF-yhdistettä ja kaksitoista dioksiinien kaltaista PCB-yhdistettä) muista kongeneereista.
- Bioanalyttisten menetelmien on kyettävä havaitsemaan kohdeyhdisteet PCDD/PCDF-yhdisteiden ja/tai dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summana. Näytteen puhdistamisella pyritään poistamaan yhdisteet, jotka voivat aiheuttaa vääriä vaatimustenvastaisia tuloksia, tai yhdisteet, jotka voivat heikentää vastetta ja johtaa vääriin vaatimustenmukaisiin tuloksiin.

## 5.3 Hyvä tarkkuus (oikeellisuus ja täsmällisyys, biotestin korjattu saanto)

- GC-MS-menetelmien osalta määrittämisessä on pystyttävä antamaan pätevä arvio aineen todellisesta pitoisuudesta näytteessä. Hyvä tarkkuus (mittauksen tarkkuus: mittauksen tuloksen ja mittaussuureen todellisen tai annetun arvon läheisyys) on välttämätöntä, jotta voidaan välttää näytteen määritystuloksen hylkääminen sen perusteella, että määritetyn TEQ-arvon luotettavuus on heikko. Tarkkuus ilmaistaan oikeellisuutena (sertifioidusta materiaalista mitatun tutkittavan aineen määrän keskiarvon ja sertifioidun arvon erotus prosentteina tästä arvosta) ja täsmällisyytenä ( $RSD_R$  on uusittavissa olosuhteissa saaduista tuloksista laskettu suhteellinen standardipoikkeama).
- Bioanalyttisten menetelmien osalta on määritettävä biotestin korjattu saanto.

## 5.4 Validointi enimmäispitoisuusalueella ja yleiset laadunvalvontatoimet

- Laboratorioiden on osoitettava menetelmän suorituskyky enimmäispitoisuuksilla, esimerkiksi  $0,5 \times$ ,  $1 \times$  ja  $2 \times$  enimmäismäärä, ja toistomittausten hajonnan on oltava hyväksyttävä validointimenettelyn ja/tai rutiinianalyysin aikana.
- Sisäistä laadunvalvontaa varten on analysoitava säännöllisesti nollanäytteitä tai näytteitä, joihin on lisätty analyttia, tai erityisiä kontrollinäytteitä (mieluiten sertifioidulla vertailumateriaalilla, jos saatavilla). Nollanäytteiden, näytteiden, joihin on lisätty analyttia, tai kontrollinäytteiden tulokset on kirjattava laadunvalvontakortteihin. Tulosten avulla on varmistettava, että määrittämenetelmien suorituskyky täyttää vaatimukset.

## 5.5 Määrittärajat

- Määrittärajat (LOQ) vahvistaminen ei ole bioanalyttisessä seulontamenetelmässä välttämätöntä, mutta menetelmällä on pystyttävä erottamaan toisistaan nolla- ja cut-off-arvo. BEQ-arvon ilmoittamista varten on vahvistettava raportointipitoisuus, jotta voidaan käsitellä näytteitä, joiden vaste alittaa tätä pitoisuutta vastaavan vasteen. On osoitettava, että raportointipitoisuus eroaa vähintään kertoimella kolme sellaisen nollanäytteen pitoisuudesta, jonka vaste on mittausalueen alarajan alapuolella. Siksi se lasketaan näytteistä, jotka sisältävät kohdeyhdisteitä noin vaaditun vähimmäispitoisuuden verran, eikä signaali-kohinasuhteesta tai nollamäärittämisestä.
- Varmistusmenetelmän määrittärajat (LOQ) on oltava noin yksi viidesosa enimmäispitoisuudesta.

## 5.6 Analyttiset vaatimukset

- Varmistus- tai seulontamenetelmistä saatujen luotettavien tulosten osalta TEQ- tai BEQ-arvojen on täytettävä seuraavat vaatimukset enimmäismäärien vaihteluvälillä, määritettiin ne sitten TEQ-kokonaisarvoina tai BEQ-kokonaisarvoina, (eli PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summana) tai erikseen PCDD/PCDF-yhdisteille ja dioksiinien kaltaisille PCB-yhdisteille).

	Seulonta bioanalyttisin tai fysikaalisemiallisin menetelmin	Varmistusmenetelmät
Värien vaatimustenmukaisten tulosten osuus (*)	< 5 %	
Oikeellisuus		- 20 % - + 20 %

	Seulonta bioanalyttisin tai fysikaalis- miällisin menetelmin	Varmistusmenetelmät
Toistettavuus (RSD <sub>r</sub> )	< 20 %	
Kohtalainen tarkkuus (RSD <sub>R</sub> )	< 25 %	< 15 %

(\*) Enimmäismäärien osalta

### 5.7 Seulontamenetelmiä koskevat erityisvaatimukset

- Seulontaan voidaan käyttää sekä GC-MS-menetelmiä että bioanalyttisiä menetelmiä. GC-MS-menetelmien on täytettävä 6 kohdassa esitetyt vaatimukset. Solupohjaisten bioanalyttisten menetelmien erityisvaatimukset esitetään 7 kohdassa.
- Seulontamenetelmiä näytteiden rutiinitarkastuksissa käyttävien laboratorioiden on tehtävä tiivistä yhteistyötä varmistusmenetelmää käyttävien laboratorioiden kanssa.
- Seulontamenetelmän suorituskyky on tarkistettava rutiinianalyysin aikana analyttisellä laadunvalvonnalla ja menetelmän jatkuvalla validoinnilla. Vaatimustenmukaisia tuloksia on valvottava jatkuvalla ohjelmalla.
- Soluvasteen mahdollinen vaimentuminen ja sytotoksisuus on tarkistettava.

Varsinaisen määrityksen lisäksi rutiiniseurannassa 20 %:iin näyteuutteista lisätään enimmäismäärää tai toimintarajaa vastaava pitoisuus TCDD-yhdistettä. Tällä tarkistetaan, vaimentavatko näyteuutteessa olevat häiritsevät aineet mahdollisesti määritysmenetelmän vastetta. Mitattua lisänsäntteen pitoisuutta verrataan sellaisen uutteen pitoisuuden, johon ei ole lisätty analyttisiä, ja lisätyn analyytin pitoisuuden summaan. Jos tämä mitattu pitoisuus on enemmän kuin 25 % matalampi kuin laskettu pitoisuuksien summa, se on indikaatio mahdollisesta signaalin vaimentumisesta, jolloin kyseiselle näytteelle on tehtävä varmistusmääritys. Tuloksia seurataan laadunvalvontakortilla.

- Vaatimustenmukaisten näytteiden laadunvalvonta

Näytematriisista ja laboratoriossa saadusta kokemuksesta riippuen noin 2–10 % vaatimustenmukaisista näytteistä on varmistettava.

- Väärien vaatimustenmukaisten näytteiden osuuden määrittäminen laadunvalvontatiedoista

Enimmäismäärän tai toimintarajan ylittävien ja alittavien väärien vaatimustenmukaisten tulosten osuus näytteiden seulonnassa on määritettävä. Todellisten väärien vaatimustenmukaisten tulosten osuuden on oltava alle 5 %.

Kun vaatimustenmukaisten näytteiden laadunvalvonnasta on saatavissa vähintään 20 vahvistettua tulosta matriisista tai matriisiryhmää kohti, väärien vaatimustenmukaisten näytteiden osuutta koskevat johtopäätökset on tehtävä kyseisestä tietokannasta. Väärien vaatimustenmukaisten näytteiden osuuden arviointia varten tarvittavaan 20 tuloksen vähimmäismäärään voidaan sisällyttää myös vertailutesteissä tai kontaminaatio-tapausten yhteydessä analysoitujen näytteiden ne tulokset, joissa pitoisuudet ovat enimmillään esim. 2 × enimmäismäärä. Näytteiden on katettava erilaisia näytelähteitä edustavat yleisimmät kongeneerijakaumat.

Vaikka seulontamäärityksissä on mieluiten pyrittävä havaitsemaan toimintarajan ylittävät näytteet, väärien vaatimustenmukaisten näytteiden osuuden määrittämisen kriteerinä on enimmäismäärä, kun otetaan huomioon laajennettu mittausepävarmuus varmistusmenetelmässä.

- Seulontaan mahdollisesti vaatimustenvastaiset tulokset on aina tarkistettava tekemällä alkuperäisestä näytteestä täydellinen uusi analyysi varmistusmenetelmällä. Näitä näytteitä voidaan myös käyttää väärien vaatimustenmukaisten tulosten osuuden arvioimiseen. Seulontamenetelmien osalta väärien vaatimustenmukaisten tulosten osuuden muodostavat ne tulokset, joiden on varmistusmäärityksellä vahvistettu olevan vaatimustenmukaisia, vaikka edeltävän seulonnan perusteella näytteen on epäilty olevan vaatimustenmukaisten. Seulontamenetelmän hyödyllisyyden arviointi perustuu kuitenkin siihen, että väärien vaatimustenmukaisten näytteiden määrää verrataan tarkistettujen näytteiden kokonaismäärään. Tämän osuuden pitää olla niin pieni, että seulontavälineen käytöstä on hyötyä.

- Bioanalyttisten menetelmien on ainakin validointiolosuhteissa tuotettava pätevä indikaatio TEQ-tasosta, laskettuna ja ilmaistuna BEQ-arvona.
- Bioanalyttisten menetelmien laboratorionsisäisen RSD<sub>r</sub>:n tulisi toistettavissa olosuhteissa tyyppillisesti olla pienempi kuin uusittavuus RSD<sub>r</sub>.

## 6. SEULONNASSA TAI VARMISTUKSESSA KÄYTETTÄVIÄ GC-MS-MENETELMIÄ KOSKEVAT ERITYISVAATIMUKSET

### 6.1 WHO:n suurimman ja pienimmän TEQ-arvon hyväksyttävät erot

- Enimmäismäärän tai tarvittaessa toimintarajan ylityksen varmistuksessa suurimman ja pienimmän arvon ero saa olla enintään 20 %.

### 6.2 Saantojen valvonta

- Määritysmenetelmän validoimiseksi on aivan menetelmän alussa eli esimerkiksi ennen uuttamista lisättävä <sup>13</sup>C-leimattuja 2,3,7,8-kloorisubstituoituja sisäisiä PCDD/PCDF-standardeja ja <sup>13</sup>C-leimattuja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden sisäisiä standardeja. On lisättävä vähintään yhtä kongeneeria kutakin tetra- ja oktakloorattua PCDD/PCDF-homologiryhmää kohden ja vähintään yhtä kongeneeria kutakin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden homologiryhmää kohden (tai vaihtoehtoisesti vähintään yhtä kongeneeria kutakin PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden valvonnassa käytettyä massaspektrillä määritettyä ionia kohden). Varmistusmenetelmien yhteydessä on käytettävä kaikkia 17:ää <sup>13</sup>C-leimattua 2,3,7,8-kloorisubstituoitua sisäistä PCDD/PCDF-standardia ja kaikkia 12:ta <sup>13</sup>C-leimattua dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden sisäistä standardia.
- Suhteelliset vastekertoimet on asianmukaista kalibrointiliuosta käyttäen määritettävä myös niille kongeneereille, joiden osalta ei lisätä <sup>13</sup>C-leimattua analogia.
- Kasviperaisistä elintarvikkeista ja alle 10 % rasvaa sisältävistä eläinperäisistä elintarvikkeista otettuihin näytteisiin sisäiset standardit on lisättävä ennen uuttamista. Yli 10 % rasvaa sisältävistä eläinperäisistä elintarvikkeista otettuihin näytteisiin ne voidaan lisätä joko ennen uuttamista tai rasvojen uuttamisen jälkeen. Uuttamisen tehokkuus on validoitava asianmukaisesti sen mukaan, missä vaiheessa sisäiset standardit lisätään, ja sen mukaan, ilmoitetaanko tulokset tuotteessa vai rasvassa olevan pitoisuuden perusteella.
- Ennen GC-MS-analyysia on lisättävä 1 tai 2 saantostandardia.
- Saantojen valvonta on välttämätöntä. Varmistusmenetelmissä sisäisten standardien saantojen on oltava 60–120 %. Pienemmät tai suuremmat saantoarvot voidaan hyväksyä erityisesti hepta- ja oktakloorattujen dibentso-p-dioksiinien ja dibentsofuraanien osalta edellyttäen, että niiden vaikutus TEQ-arvoon on enintään 10 % TEQ-arvon kokonaismäärästä (perustana PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summa). GC-MS-seulontamenetelmissä saantojen on oltava olla 30–140 prosenttia.

### 6.3 Häiritsevien aineiden poistaminen

- PCDD/PCDF-yhdisteet on erotettava häiriöitä aiheuttavista klooratuista yhdisteistä – esimerkiksi muista kuin dioksiinien kaltaisista PCB-yhdisteistä ja klooratuista bifenyylieettereistä – soveltuvilla kromatografiatekniikoilla (mieluiten florisil-, alumiinioksidi- ja/tai hiilikolonneilla).
- Isomeerien erotuksen kaasukromatografian avulla on oltava riittävä (< 25 % laakso 1,2,3,4,7,8-HxCDF:n ja 1,2,3,6,7,8-HxCDF:n välillä).

### 6.4 Kalibrointi standardikäyrän avulla

- Kalibrointikäyrän vaihteluvälin laajuuden on oltava riittävä kattaakseen enimmäismäärien tai toimintarajojen relevantin vaihteluvälin.

### 6.5 Varmistusmenetelmiä koskevat erityisvaatimukset

- GC-HRMS:

HRMS-menetelmässä erotuskyvyn on yleensä oltava koko massa-alueella suurempi kuin 10 000 käyttäen 10 % laakson määritelmää.

Tunnistamista ja varmistamista koskevien lisäkriteerien, jotka on kuvattu kansainvälisesti tunnistetussa standardissa, esim. standardissa EN 16215:2012 (Animal feed – Determination of dioxins and dioxin-like PCBs by GC/HRMS and of indicator PCBs by GC/HRMS) ja/tai tarkistetuissa EPA-menetelmissä 1613 ja 1668, täyttäminen.

— GC-MS/MS:

Vähintään kahden spesifisen prekursori-ionin valvonta, joista kummallakin on spesifinen vastaava siirtymätuoteioni kaikilla leimatuilla ja leimaamattomilla analyteilla tutkittavalla alueella.

Suhteellisten ioni-intensiteettien suurin sallittu toleranssi  $\pm 15\%$  valituilla siirtymätuoteioneilla verrattuna laskettuihin tai mitattuihin arvoihin (kalibrointistandardien keskiarvo) identtisissä MS/MS-olosuhteissa, etenkin törmäysenergian ja törmäyskaasupaineen suhteen, kullakin analyytin siirtymällä.

Kunkin kvadrupolin erotuskyky asetetaan vähintään yhtä suureksi tai paremmaksi kuin yksikkömassaresoluutio (yksikkömassaresoluutio: riittävä resoluutio kahden vierekkäisillä kokonaisilla massaluvuilla olevan piikin erottumiseksi ilman merkittävää päällekkäisyyttä) tarkasteltavana oleviin analyytteihin mahdollisesti kohdistuvien häiriöiden minimoimiseksi.

Lisäkriteerien, jotka on kuvattu kansainvälisesti tunnistetussa standardissa, esim. standardissa EN 16215:2012 (Animal feed – Determination of dioxins and dioxin-like PCBs by GC/HRMS and of indicator PCBs by GC/HRMS) ja/tai tarkistetuissa EPA-menetelmissä 1613 ja 1668, täyttäminen, lukuun ottamatta velvoitetta käyttää GC-HRMS-menetelmää.

## 7. BIOANALYYTTISIA MENETELMIÄ KOSKEVAT ERITYISVAATIMUKSET

Bioanalyttiset menetelmät ovat menetelmiä, jotka perustuvat biologisiin periaatteisiin, esimerkiksi solupohjaiset määritykset, reseptorimääritykset tai immunomääritykset. Tässä kohdassa vahvistetaan bioanalyttisia menetelmiä koskevat yleiset vaatimukset.

Seulontamenetelmän perusteella periaatteessa luokitellaan, onko näyte vaatimusten mukainen vai epäilläänkö, ettei se täytä vaatimuksia. Laskettua BEQ-arvoa verrataan tätä varten cut-off-arvoon (ks. 7.3 kohta). Jos näytteen arvo on alle cut-off-arvon, sitä pidetään vaatimustenmukaisena. Jos näytteen arvo on yhtä suuri tai suurempi kuin cut-off-arvo, näytteen epäillään olevan vaatimusten vastainen, ja sille on tehtävä analyysi varmistusmenetelmällä. Käytännössä cut-off-arvona voidaan pitää BEQ-arvoa, joka on kasi kolmasosa enimmäismäärästä, edellyttäen, että väärin vaatimustenmukaisten tulosten osuus jää alle 5 %:n ja että väärin vaatimustenvastaisten tulosten osuus on hyväksyttävä. Koska PCDD/PCDF-yhdisteillä sekä PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summalla on erilliset enimmäismäärät, näytteiden vaatimustenmukaisuuden tarkistaminen ilman fraktiointislausta edellyttää, että PCDD/PCDF-yhdisteillä on tarkoituksenmukaiset cut-off-arvot biotestejä varten. Toimintarajat ylittävien näytteiden tarkastuksen yhteydessä cut-off-arvoksi soveltuu tarkoituksenmukainen prosenttiosuus kustakin toimintarajasta.

Jos ilmaistaan indikaatiivinen määrä BEQ-arvona, on annettava mittausalueella olevat ja raportointirajan ylittävät näytetulokset (ks. 7.1.1 ja 7.1.6 kohta).

### 7.1 Testivasteen arviointi

#### 7.1.1 Yleiset vaatimukset

— Laskettaessa pitoisuuksia TCDD-kalibrointikäyrän avulla käyrän yläpäässä olevissa arvoissa on suurta vaihtelua (korkea variaatiokerroin, jäljempänä 'CV'). Mittausalue on alue, jossa tämä CV on alle 15 %. Mittausalueen ala-arvot (raportointiraja) on lisäksi asetettava huomattavasti menettelyn nolla-analyysin tulosta korkeammaksi (soveltamalla vähintään kerrointa kolme). Mittausalueen yläarvo esitetään yleensä EC<sub>70</sub>-arvona (70 % vaikuttavan pitoisuuden enimmäismäärästä), mutta se on matalampi, jos CV on suurempi kuin 15 % tällä vaihteluvälillä. Mittausalue on määritettävä validoinnin aikana. Cut-off-arvojen (ks. 7.3 kohta) on oltava mittausalueen sisällä.

— Standardiliuokset ja näyteutteen on testattava kolmena tai vähintään kahtena toistomäärityksenä. Toistomäärityksiä käytettäessä mikrotitrauslevyn eri osista valituissa 4–6 kuopassa testatun standardiliuoksen tai varmistusutteen on tuotettava vaste tai pitoisuus (mahdollinen vain mittausalueella), jossa CV < 15 %.



## 7.1.2 Kalibrointi

### 7.1.2.1 Kalibrointi standardikäyrän avulla

- Näytteissä olevat pitoisuudet voidaan arvioida vertaamalla testivastetta TCDD:n (tai PCB 126:n tai PCDD:n/PCDF:n/dioksiinien kaltaisen PCB:n standardiseoksen) kalibrointikäyrään ja laskea sen perusteella BEQ-arvo uutteessa ja sitä kautta näytteessä.
- Kalibrointikäyriin on sisällyttävä 8–12 pitoisuutta (vähintään toistomäärityksinä) siten, että käyrän alapäässä on riittävästi pitoisuuksia (mittausalue). Erityistä huomiota on kiinnitettävä käyrän sovitukseen mittausalueella.  $R^2$ -arvolla sellaisenaan on vain vähäinen tai olematon arvo arvioitaessa epälineaarisen regression sovitusta. Parempi sovitus saadaan aikaan minimoimalla laskettujen ja havaittujen määrien välinen ero käyrän mittausalueella (esim. minimoimalla neliön korotettujen jäämien summa).
- Seuraavaksi näyteuutteen arvioitu pitoisuus korjataan perustana matriisi- tai liuotin-nollanäytteelle lasketun BEQ-arvon (jotta otetaan huomioon epäpuhtaudet käytetyistä liuottimista ja kemikaaleista) ja korjatun saannon perusteella (lasketaan sellaisten soveltuvien vertailunäytteiden BEQ-arvosta, joissa on edustava kongeneerijakauma lähellä enimmäismäärää tai toimintarajaa olevilla pitoisuuksilla). Jotta saanto voidaan korjata, korjatun saannon on aina oltava vaadittavan vaihteluvälin sisällä (ks. 7.1.4 kohta). Saannon korjaamisessa käytettävien vertailunäytteiden on täytettävä 7.2 kohdassa esitetyt vaatimukset.

### 7.1.2.2 Kalibrointi vertailunäytteiden avulla

Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää kalibrointikäyrää, joka on tuotettu vähintään neljän vertailunäytteen avulla (ks. 7.2 kohta): yksi matriisinolla ja kolme vertailunäytettä, joiden pitoisuudet ovat  $0,5 \times$ ,  $1,0 \times$  ja  $2,0 \times$  enimmäismäärä tai toimintaraja, jolloin nollanäytettä ja saantoa ei tarvitse korjata, jos vertailunäytteiden matriisin ominaisuudet ovat samat kuin tuntemattomien näytteiden. Tällöin testivaste, joka vastaa kahta kolmasosaa enimmäismäärästä (ks. 7.3 kohta), voidaan laskea suoraan näistä näytteistä ja sitä voidaan käyttää cut-off-arvona. Toimintarajat ylittävien näytteiden tarkastuksen yhteydessä cut-off-arvoksi soveltuu tarkoituksenmukainen prosenttiosuus kustakin toimintarajasta.

### 7.1.3 PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden erillinen määrittäminen

Uutteet voidaan jakaa PCDD/PCDF-yhdisteitä ja dioksiinien kaltaisia PCB-yhdisteitä sisältäviin fraktioihin, jotta PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden TEQ-arvot (BEQ:ina) voidaan ilmoittaa erillisinä. Dioksiinien kaltaisia PCB-yhdisteitä sisältävän fraktion tulosten arvioinnissa olisi mieluiten käytettävä PCB 126:n standardilla tuotettua kalibrointikäyrää.

### 7.1.4 Biotestien korjatut saannot

”Biotestin korjattu saanto” on laskettava soveltuvista vertailunäytteistä, joissa kongeneerijakauma on lähellä enimmäismäärää tai toimintarajaa ja ilmaistaan prosenttiosuutena BEQ-arvosta verrattuna TEQ-arvoon. Sen mukaan, minkä tyyppistä testiä ja TEF-arvoa <sup>(1)</sup> käytetään, dioksiinien kaltaisiin PCB-yhdisteisiin sovellettavien TEF- ja REP-kertoimien väliset erot voivat johtaa siihen, että dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden korjatut saannot ovat matalia PCDD/PCDF-yhdisteisiin verrattuna. Jos PCDD/PCDF-yhdisteille ja dioksiinien kaltaisille PCB-yhdisteille tehdään erillinen määrittäminen, biotestien korjatut saannot ovat sen vuoksi seuraavat: dioksiinien kaltaisille PCB-yhdisteille 20–60 % ja PCDD/PCDF-yhdisteille 50–130 % (vaihteluvälejä sovelletaan TCDD:n kalibrointikäyrään). Koska dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden vaikutus PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summaan voi vaihdella eri matriisien ja näytteiden välillä, biotestin korjatut saannot summamuuttujan osalta heijastavat näitä vaihteluvälejä ja niiden on oltava 30–130 %.

### 7.1.5 Saantojen valvonta puhdistusta varten

Yhdisteiden hävikki puhdistuksen aikana on tarkistettava validoinnin yhteydessä. Eri yhdisteillä säädetylle nollanäytteelle on tehtävä puhdistus (vähintään  $n = 3$ ), ja saanto ja vaihtelevuus on tarkistettava varmistusmenetelmällä. Saannon on oltava 60–120 % etenkin niiden yhdisteiden osalta, joiden vaikutus eri seosten TEQ-arvoon on enemmän kuin 10 %.

<sup>(1)</sup> Nykyiset vaatimukset perustuvat seuraavassa asiakirjassa julkaistuihin TEF-arvoihin: M. Van den Berg et al, Toxicol Sci 93 (2), 223–241 (2006).

### 7.1.6 Raportointiraja

BEQ-arvojen raportoinnista varten raportointiraja on määritettävä relevanttien matriisinäytteiden perusteella, joilla on tyypillinen kongeneerijakauma, mutta ei standardien kalibrointikäyrän perusteella, koska käyrän alarvojen tarkkuus ei ole riittävä. Uttamisen ja puhdistuksen vaikutukset on otettava huomioon. Raportointiraja on asetettava huomattavasti menettelyn nolla-analyysin tulosta korkeammaksi (soveltamalla vähintään kerrointa kolme).

### 7.2 Vertailunäytteiden käyttö

- Vertailunäytteiden on edustettava näytematriisia, kongeneerijakaumia ja pitoisuusalueita PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden osalta lähellä enimmäismäärää tai toimintarajaa olevilla pitoisuuksilla.
- Kuhunkin testisarjaan on sisällytettävä nolla-analyysi tai mieluiten nollamatriisi sekä vertailunäyte, jonka pitoisuus vastaa enimmäismäärää tai toimintarajaa. Nämä näytteet on uutettava ja testattava samanaikaisesti identtisissä oloissa. Vertailunäytteen vasteen on oltava selvästi kohonnut verrattuna nollanäytteeseen, jotta testin soveltuvuus voidaan varmistaa. Kyseisiä näytteitä voidaan käyttää nolla- ja saantokorjauksiin.
- Saantokorjauksen suorittamiseen valittujen vertailunäytteiden on edustettava testinäytteitä, eli näytteiden kongeneerijakauma ei saa johtaa määrien aliarvioimiseen.
- Lisäksi voidaan käyttää esimerkiksi 0,5- ja 2-kertaista enimmäismäärää tai toimintarajaa edustavia ylimääräisiä vertailunäytteitä, joilla osoitetaan testin toimivuus halutulla mittausalueella enimmäismäärän tai toimintarajan valvontaa varten. Yhdessä näitä näytteitä voidaan käyttää testinäytteiden BEQ-arvojen laskemiseen (ks. 7.1.2.2 kohta).

### 7.3 Cut-off-arvojen määrittäminen

BEQ-arvoina ilmaistujen bioanalyttisten tulosten ja TEQ-arvoina ilmaistujen varmistusmenetelmien tulosten välinen suhde on määritettävä esimerkiksi kalibroinnilla, jossa vertailunäytteisiin, joissa on samanlainen matriisi, on lisätty analyttinäytteitä 0 x, 0,5 x, 1 x ja 2 x enimmäismäärää, ja jossa kukin näyte määritetään 6 kertaa (n = 24). Korjauskertoimet (nolla ja saanto) voidaan arvioida tämän suhteen perusteella, mutta ne on tarkistettava kussakin testisarjassa sisällyttämällä mukaan menetelmänollat ja/tai matriisinollat ja saantonäytteet (ks. 7.2 kohta).

Cut-off-arvot on määritettävä sen arvioimiseksi, vastaako näyte enimmäismääriä koskevia vaatimuksia, tai haluttaessa toimintarajojen tarkistusta varten, ja vastaavat enimmäismäärät tai toimintarajat on vahvistettava joko erikseen PCDD/PCDF-yhdisteille ja dioksiinien kaltaisille PCB-yhdisteille taikka PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summalle. Niitä edustaa bioanalyttisten tulosten jakauman *alempi* piste (korjattuna nollanäytteelle ja saannolle), joka vastaa varmistusmenetelmän päätösrajaa 95 %:n luottamusrajalla, mikä tarkoittaa, että väriin vaatimustenmukaisten tulosten osuus on < 5 % ja  $RSD_R < 25$  %. Varmistusmenetelmän päätösraja on sama kuin enimmäismäärä, kun otetaan huomioon mittausepävarmuus.

Käytännössä cut-off-arvo (BEQ-arvona ilmaistuna) voidaan laskea seuraavien mallien avulla (ks. kuva 1):

#### 7.3.1 Kun käytetään 95 %:n ennustevälin alemmaa kaistaa varmistusmenetelmän päätösrajalla

$$\text{Cut-off-arvo} = \text{BEQ}_{DL} - s_{y,x} \times t_{\alpha, f=m-2} \sqrt{1/n + 1/m + (x_i - \bar{x})^2 / Q_{xx}}$$

jossa

$\text{BEQ}_{DL}$  varmistusmenetelmän päätösrajaa vastaava BEQ, joka vastaa enimmäismäärää, jossa on otettu huomioon laajennettu mittausepävarmuus

$s_{y,x}$  jäännöksen keskiahajonta

$t_{\alpha, f=m-2}$  Studentin kerroin\*\* ( $\alpha = 5$  %,  $f =$  vapausasteet, yksipuoliset)

$m$  kalibrointipisteiden kokonaismäärä (indeksi  $j$ )

$n$  toistojen lukumäärä kullakin tasolla

$x_i$  Näytteen pitoisuus (TEQ-arvona) kalibrintipisteessä  $i$  varmistusmenetelmällä määritettynä

$\bar{x}$  kaikkien kalibrintinäytteiden pitoisuuksien keskiarvo (TEQ-arvona)

$$Q_{xx} = \sum_{j=1}^m (x_i - \bar{x})^2 \text{ neliösummamuuuttuja}$$

$i$  = kalibrintipisteen  $i$  indeksi

7.3.2 Laskeminen (nollan ja saannon suhteen korjatuista) bioanalyttisistä tuloksista, kun on analysoitu useita näytteitä ( $n \geq 6$ ), jotka on kontaminoitu varmistusmenetelmän päätösrajalla, joka on mittaustulosten jakauman *alempi* piste vastaavalla BEQ:n keskiarvolla:

$$\text{Cut-off-arvo} = \text{BEQ}_{\text{DL}} - 1,64 \times \text{SD}_R$$

jossa

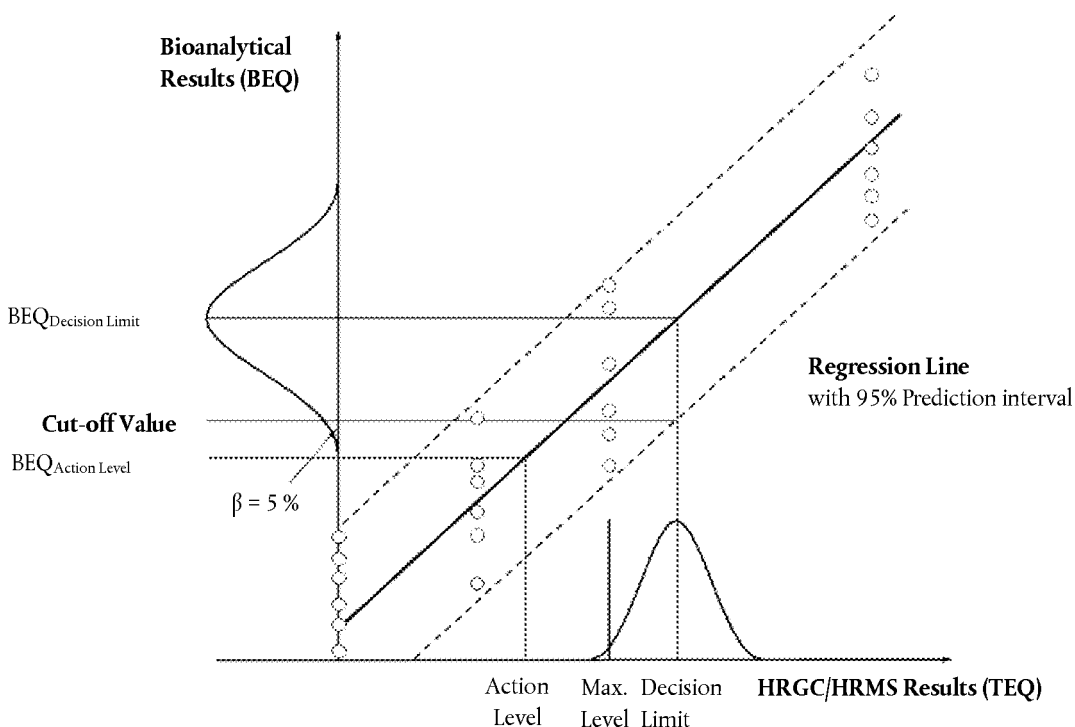
$\text{SD}_R$  biologisten määrittystulosten keskihajonta kohdassa  $\text{BEQ}_{\text{DL}}$ , mitattuna laboratorionsisäisissä uusittavuusoloissa

7.3.3 Laskeminen bioanalyttisten tulosten keskiarvona (BEQ-arvoina korjattuna nollan ja saannon suhteen), kun on analysoitu useita näytteitä ( $n \geq 6$ ), jotka on kontaminoitu tasolla kaksi kolmasosaa enimmäismäärästä tai toimintarajasta. Tämä perustuu havaintoon, että tämä taso on 7.3.1 tai 7.3.2 kohdan mukaan määritetyn cut-off-arvon lähistöllä.

95 %:n luottamustasoon perustuva cut-off-arvon laskenta, mikä tarkoittaa, että väärin vaatimustenmukaisten tulosten osuus on  $< 5\%$  ja  $\text{RSD}_R < 25\%$ :

1. kun käytetään 95 %:n ennustevälin *alempaa* kaistaa varmistusmenetelmän päätösrajalla
2. kun on analysoitu useita näytteitä ( $n \geq 6$ ), jotka on kontaminoitu varmistusmenetelmän päätösrajalla, joka on mittaustulosten jakauman *alempi* piste (jota kuvassa esittää kellonmuotoinen käyrä) vastaavalla BEQ:n keskiarvolla.

Kuva 1



### 7.3.4 Cut-off-arvoja koskevat rajoitukset

BEQ-arvoihin perustuvat cut-off-arvot, jotka on laskettu validoinnin aikana saadusta  $RSD_R$ -arvosta käyttämällä rajallista määrää näytteitä, joiden matriisit ja/tai kongeneerit ovat erilaisia, saattavat olla korkeammat kuin TEQ-arvoihin perustuvat enimmäismäärät tai toimintarajat, koska tarkkuus on tällöin parempi kuin rutiinitesteissä, joissa on otettava huomioon, että mahdollisten kongeneerijakaumien spektri voi olla tuntematon. Tällöin cut-off-arvot on laskettava siten, että  $RSD_R = 25 \%$ , tai mieluiten on käytettävä kaksi kolmasosaa enimmäismäärästä tai toimintarajasta.

## 7.4 Suorituskykyä koskevat tiedot

- Koska bioanalyttisissä menetelmissä ei voida käyttää sisäisiä standardeja, on toistettavuus testattava, jotta saadaan tietoja yksittäisen koesarjan sisäisestä ja koesarjojen välisestä keskihajonnasta. Toistettavuuden on oltava alle 20 % ja laboratorionsisäisen uusittavuuden on oltava alle 25 %. Tämän on perustuttava BEQ-arvona ilmaistuihin laskettuihin arvoihin nolla- ja saantokorjauksen jälkeen.
- Validointiprosessin yhteydessä on osoitettava, että testillä pystytään erottamaan toisistaan nolla- ja cut-off-arvo, jolloin vastaavan cut-off-arvon ylittävät näytteet voidaan tunnistaa (ks. 7.1.2 kohta).
- Kohdeyhdisteet, mahdolliset häiriöt sekä suurimmat hyväksyttävät nollassat on määriteltävä.
- Vasteen tai vasteesta lasketun pitoisuuden (mahdollista ainoastaan mittausalueella) prosentuaalinen keskihajonta kunkin näyteuutteen kolminkertaisessa määrityksessä saa olla enintään 15 %.
- BEQ-arvoina ilmaistuja vertailunäyte(id)en korjaamattomia tuloksia (nollanäyte ja enimmäistasolla tai toimintarajalla) käytetään bioanalyttisen menetelmän suorituskyvyn arviointiin vakiomittaisella ajanjaksolla.
- Menetelmänollanäytteille ja kullekin vertailunäytetyypille on luotava laadunvalvontakortit, jotka on tarkastettava. Näin varmistetaan, että analyttinen suorituskyky vastaa vaatimuksia. Tämä koskee etenkin menetelmänollanäytteiden ja mittausalueen alhaisten arvojen välistä vähimmäiseroa ja vertailunäytteiden laboratorionsisäistä uusittavuutta. Menetelmänollanäytteet on tarkastettava huolellisesti, jotta vältetään väärät vaatimustenmukaiset tulokset vähennyslaskun yhteydessä.
- Vaatimustenvastaisiksi epäilyille näytteille ja 2–10 prosentille vaatimustenmukaisista näytteistä (vähintään 20 näytettä matriisia kohden) suoritettujen varmistusmenetelmien tulokset on koottava, ja niitä on käytettävä seulontamenetelmän suorituskyvyn sekä BEQ-arvon ja TEQ-arvon välisen suhteen arvioimisessa. Tätä tietokantaa voitaisiin hyödyntää rutiininäytteisiin sovellettavien cut-off-arvojen uudelleen arvioinnissa validoitujen matriisien osalta.
- Menetelmän hyvä suorituskyky voidaan osoittaa myös osallistamalla vertailutesteihin. Jos laboratorio kykenee osoittamaan hyvän suorituskykynsä, vertailutesteissä analysoitujen näytteiden tulokset, joissa pitoisuudet ovat enimmillään esim. 2 x enimmäismäärä, voidaan sisällyttää myös väärin vaatimustenmukaisten näytteiden osuuden arviointiin. Näytteiden on katettava erilaisia näytelähteitä edustavat yleisimmät kongeneerijakaumat.
- Kontaminaatiotapauksissa cut-off-arvot voidaan arvioida uudelleen ottaen huomioon näytematriisi ja tapauksessa esiintyneet kongeneerijakaumat.

## 8. TULOSTEN RAPORTOINTI

### Varmistusmenetelmät

- Määritystuloksiin on sisällyttävä yksittäisten PCDD/PCDF-kongeneerien ja dioksiinien kaltaisten PCB-kongeneerien pitoisuudet, ja TEQ-arvot on ilmoitettava pienimpinä, suurimpina ja väliarvoina, jotta tulosten raportointiin saadaan mukaan mahdollisimman paljon tietoja. Näin tuloksia pystytään tulkitsemaan kulloistenkin vaatimusten mukaisesti.
- Raportissa on myös ilmoitettava PCDD/PCDF-yhdisteiden, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja rasva-aineiden uuttamisessa käytetty menetelmä. Näytteen rasva-ainepitoisuus on määriteltävä ja ilmoitettava sellaisten elintarvikematriisien osalta, joille enimmäismäärät ilmoitetaan rasvapitoisuutta kohti ja joiden rasvapitoisuuden odotetaan olevan 0–2 % (voimassa olevan lainsäädännön mukaisesti). Muiden näytteiden osalta rasva-ainepitoisuuden määrittäminen on vapaaehtoista.

- Yksittäisten sisäisten standardien saantotiedot on ilmoitettava, jos saantojen arvot ovat 6.2 kohdassa mainitun alueen ulkopuolella tai jos enimmäismäärä ylittyy (tällöin on ilmoitettava toisen toistomäärityksen saantotiedot). Muissa tapauksissa ne on toimitettava pyydettyinä.
- Koska laajennettu mittausepävarmuus on otettava huomioon päätettäessä näytteen vaatimustenmukaisuudesta, tiedot tästä muuttujasta on myös ilmoitettava. Siksi määrittystulos on ilmoitettava muodossa  $x \pm U$ , jossa  $x$  on määrittystulos ja  $U$  on laajennettu mittausepävarmuus, jossa käytetään kattavuuskerrointa 2, jolloin luotettavuustaso on noin 95 %. Jos PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuudet määritetään erikseen, erillisten analyysitulosten yhteenlaskettua arvioitua laajennettua epävarmuutta on käytettävä PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksien summaa varten.
- Tulokset on ilmaistava samoina yksikköinä ja yhtä monen merkitsevän numeron tarkkuudella kuin asetuksessa (EY) N:o 1881/2006 vahvistetut enimmäismäärät.

#### *Bioanalyttiset seulontamenetelmät*

- Seulonnan tuloksen perusteella näytteen ilmoitetaan olevan vaatimustenmukainen tai sen epäillään olevan vaatimustenvastainen.
- Lisäksi indikaatiivinen tulos PCDD/PCDF-yhdisteiden ja/tai dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden osalta voidaan ilmaista BEQ-arvona eikä TEQ-arvona (ks. 1 kohta). Jos näytteen vaste on raportointirajan alapuolella, näytteellä ilmoitetaan olevan raportointirajaa matalampi arvo. Jos näytteen vaste on mittausalueen yläpuolella, näytteellä ilmoitetaan olevan mittausalueen ylittävä arvo ja mittausalueen yläarvoa vastaava pitoisuus ilmaistaan BEQ-arvona.
- Kunkin näytematriisityypin osalta raportissa on mainittava merkittävänä pidetty taso (enimmäismäärä, toimintaraja), johon arviointi perustuu.
- Raportissa on mainittava käytetyn testin tyyppi, testin peruseriaate ja kalibrointimenetelmä.
- Raportissa on myös ilmoitettava PCDD/PCDF-yhdisteiden, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja rasva-aineiden uuttamisessa käytetty menetelmä. Näytteen rasva-ainepitoisuus on määritettävä ja ilmoitettava sellaisten elintarvikematriisien osalta, joille enimmäismäärät ilmoitetaan rasvapitoisuutta kohti ja joiden rasvapitoisuuden odotetaan olevan 0–2 % (voimassa olevan lainsäädännön mukaisesti). Muiden näytteiden osalta rasva-ainepitoisuuden määrittäminen on vapaaehtoista.
- Jos näytteiden epäillään olevan vaatimustenvastaisia, raporttiin on liitettävä selvitys toteutettavista toimenpiteistä. Jos näytteissä on merkittäviä PCDD/PCDF-pitoisuuksia sekä PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summan pitoisuuksia, kohonneet pitoisuudet on määritettävä tai vahvistettava varmistusmenetelmän avulla.
- Vaatimustenvastaiset tulokset on ilmoitettava vain varmistusmäärityksestä.

#### *Fysikaaliskemialliset seulontamenetelmät*

- Seulonnan tuloksen perusteella näytteen ilmoitetaan olevan vaatimustenmukainen tai sen epäillään olevan vaatimustenvastainen.
- Kunkin näytematriisityypin osalta raportissa on mainittava merkittävänä pidetty taso (enimmäismäärä, toimintaraja), johon arviointi perustuu.
- Lisäksi voidaan antaa yksittäisten PCDD/PCDF-kongeneerien ja /tai dioksiinien kaltaisten PCB-kongeneerien pitoisuudet ja TEQ-arvot ilmoitettuina pienimpinä, suurimpina ja väliarvoina, Tulokset on ilmaistava samoina yksikköinä ja (vähintään) yhtä monen merkitsevän numeron tarkkuudella kuin asetuksessa (EY) N:o 1881/2006 vahvistetut enimmäismäärät.
- Yksittäisten sisäisten standardien saantotiedot on toimitettava, jos saantojen arvo on 6.2 kohdassa mainitun alueen ulkopuolella, ja pyynnöstä myös muissa tapauksissa.
- Raportissa on mainittava sovellettu GC-MS-menetelmä.
- Raportissa on myös ilmoitettava PCDD/PCDF-yhdisteiden, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja rasva-aineiden uuttamisessa käytetty menetelmä. Näytteen rasva-ainepitoisuus on määritettävä ja ilmoitettava sellaisten elintarvikematriisien osalta, joille enimmäismäärät ilmoitetaan rasvapitoisuutta kohti ja joiden rasvapitoisuuden odotetaan olevan 0–2 % (voimassa olevan lainsäädännön mukaisesti). Muiden näytteiden osalta rasva-ainepitoisuuden määrittäminen on vapaaehtoista.

- 
- Jos näytteiden epäillään olevan vaatimustenvastaisia, raporttiin on liitettävä selvitys toteutettavista toimenpiteistä. Jos näytteissä on merkittäviä PCDD/PCDF-pitoisuuksia sekä PCDD/PCDF-yhdisteiden ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summan pitoisuuksia, kohonneet pitoisuudet on määritettävä tai vahvistettava varmistusmenetelmän avulla.
  - Vaatimustenvastaisuus voidaan vahvistaa vasta varmistusmäärityksen jälkeen.
-

## Lisäys

Ihmisille aiheutuvan riskin arvioinnissa käytettävät WHO:n toksisuusekvivalenssikertoimet (TEF), jotka perustuvat Genevessä kesäkuussa 2005 pidetyn Maailman terveysjärjestön (WHO) kansainvälisen kemikaaliturvallisuusohjelman (IPCS) asiantuntijakokouksen päätelmiin <sup>(1)</sup>

Kongeneeri	TEF-arvo	Kongeneeri	TEF-arvo
<b>Dibentso-p-dioksiinit (PCDD:t)</b>		<i>Dioksiinien kaltaiset PCB-yhdisteet</i>	
		<b>Ei-orto-PCB-yhdisteet + mono-orto-PCB-yhdisteet</b>	
2,3,7,8-TCDD	1		
1,2,3,7,8-PeCDD	1	<b>Ei-orto-PCB-yhdisteet</b>	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	PCB 77	0,0001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	PCB 81	0,0003
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	PCB 126	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	PCB 169	0,03
OCDD	0,0003		
<b>Dibentsofuraanit (PCDF:t)</b>		<b>Mono-orto-PCB-yhdisteet</b>	
2,3,7,8-TCDF	0,1	PCB 105	0,00003
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03	PCB 114	0,00003
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	PCB 118	0,00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	PCB 123	0,00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 156	0,00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	PCB 157	0,00003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 167	0,00003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	PCB 189	0,00003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01		
OCDF	0,0003		
Käytetyt lyhenteet: T = tetra; Pe = penta; Hx = heksa; Hp = hepta; O = okta; CDD = klooridibentsodioksiini; CDF = klooridibentsofuraani; CB = klooribifenyylä.			

<sup>(1)</sup> Nykyiset vaatimukset perustuvat seuraavassa asiakirjassa julkaistuihin TEF-arvoihin: M. Van den Berg et al, Toxicol Sci 93 (2), 223–241 (2006).

## LIITE IV

## NÄYTTEIDEN VALMISTUS JA TIETYISSÄ ELINTARVIKKEISSA OLEVIEN MUIDEN KUIN DIOKSIINIEN KALTAISTEN PCB-YHDISTEIDEN PITOISUUKSIEN TARKASTUKSESSA KÄYTETTÄVIÄ MÄÄRITYSMENETELMIÄ KOSKEVAT VAATIMUKSET

Tässä liitteessä vahvistettuja vaatimuksia on sovellettava analysoitaessa elintarvikkeita muiden kuin dioksiinien kaltaisten polykloorattujen bifenyyliden (muut kuin dioksiinien kaltaiset PCB:t) pitoisuuksien virallista tarkastusta varten ja kun on kyse näytteiden valmistuksesta ja määritysvaatimuksista muita sääntelytarkoituksia varten, mukaan lukien elintarvikealan toimijan asetuksen (EY) N:o 852/2004 säännösten noudattamisen varmistamiseksi suorittamat tarkastukset.

Tämän asetuksen liitteessä III olevassa 3 kohdassa vahvistettuja näytteiden valmistusta koskevia säännöksiä on sovellettava myös muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksia elintarvikkeissa koskevaan tarkastukseen.

### 1. Soveltuvat osoitusmenetelmät

Kaasukromatografia-elektronisieppausdetektio (GC-ECD), GC-LRMS, GC-MS/MS, GC-HRMS tai vastaavat menetelmät.

### 2. Tarkasteltavana olevien analyttien tunnistus ja varmistus

- Suhteellinen retentioaika verrattuna sisäisiin standardeihin tai vertailustandardeihin (hyväksyttävä poikkeama  $\pm 0,25$  %).
- On varmistettava, että muut kuin dioksiinien kaltaiset PCB-yhdisteet erotetaan kaasukromatografian avulla (mittausta häiritsevistä aineista ja eritoten mukana eluoituvista PCB-yhdisteistä, erityisesti jos näytteiden pitoisuudet ovat laillisissa rajoissa, ja vaatimustenvastaisuus on vahvistettava <sup>(1)</sup>).
- GC-MS-tekniikat:
  - Vähintään seuraavan molekyyli-ionien tai molekyyliklusterin tunnusomaisten ionien lukumäärän valvonta:
    - kaksi spesifistä ionia HRMS-menetelmässä,
    - kolme spesifistä ionia LRMS-menetelmässä,
    - kaksi spesifistä prekursori-ionia, joista kummallakin on yksi spesifinen vastaava siirtymätuoteioni, MS-MS-menetelmässä.
  - Suurimmat sallitut toleranssit valikoitujen massafragmenttien määrien suhteille:  
Valittujen massafragmenttien määräsuhteen suhteellinen poikkeama teoreettisesta määrästä tai kohdeionin (runsaimmin esiintyvä mitattu ioni) ja sekundaaris(t)en ioni(e)n kalibroitistandardista:  $\pm 15$  %.
- GC-ECD:  
Enimmäismäärän ylittävät tulokset on varmistettava kahdella kaasukromatografikolonnilla, joiden stationäärifaasin polariteetti on erilainen.

### 3. Menetelmän suorituskyvyn osoittaminen

Suorituskyky on validoitava enimmäispitoisuuden mittausalueella ( $0,5-2 \times$  enimmäismäärä), ja toistettujen mittausten variaatiokertoimen on oltava hyväksyttävä (ks. 8 kohta, kohtalaista tarkkuutta koskevat vaatimukset).

### 4. Määritysraja

Muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden LOQ-arvojen <sup>(2)</sup> summa ei saa olla suurempi kuin kolmasosa enimmäismäärästä <sup>(3)</sup>.

### 5. Laadunvalvonta

Nollanäytteiden säännöllinen mittaus; sellaisten näytteiden analyysi, joihin on lisätty analyyyttiä; laadunvalvontanäytteet; osallistuminen asianomaisia matriiseja koskeviin laboratorioiden välisiin tutkimuksiin.

<sup>(1)</sup> Mukana eluoituvia kongeneereja ovat usein esimerkiksi PCB 28/31, PCB 52/69 ja PCB 138/163/164. GC-MS-menetelmien osalta on otettava huomioon myös mahdolliset useampia klooriatomeja sisältävien kongeneerien osien aiheuttamat häiriöt.

<sup>(2)</sup> Tarvittaessa on noudatettava asiakirjassa "Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food" [link to website] kuvattuja periaatteita.

<sup>(3)</sup> On erittäin suositeltavaa, että reagenssinolla vaikuttaa vain vähän näytteessä olevan kontaminantin tasoon. Laboratorion on seurattava nollatasojen vaihtelua etenkin, jos nollatasot vähennetään mittauservoista.



## 6. Saantojen valvonta

- On käytettävä sopivia sisäisiä standardeja, joiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ovat samantapaiset kuin tarkasteltavana olevilla analyteillä.
- Sisäisten standardien lisääminen:
  - lisääminen tuotteisiin (ennen uuttoa ja puhdistusta),
  - myös lisäys uutettuun rasvaan (ennen puhdistusprosessia) on mahdollista, jos enimmäismäärä ilmoitetaan suhteessa rasvapitoisuuteen.
- Vaatimukset menetelmille, joissa käytetään kaikkia kuutta isotooppileimattua muuta kuin dioksiinien kaltaista PCB-kongeneeria:
  - tulokset on oikaistava sisäisten standardien saantojen suhteen,
  - isotooppileimattujen sisäisten standardien yleisesti hyväksytyt saannot ovat 60–120 %,
  - pienemmät tai suuremmat saannot voidaan hyväksyä yksittäisille yhdisteille, jos niiden osuus kuuden muun kuin dioksiinien kaltaisen PCB-yhdisteen yhteismäärästä on alle 10 %.
- Vaatimukset menetelmille, joissa ei käytetä kaikkia kuutta isotooppileimattua sisäistä standardia tai muuta sisäistä standardia:
  - sisäisten standardien saannot on tarkastettava kaikista näytteistä,
  - sisäisten standardien hyväksytyt saannot ovat 60–120 %,
  - tulokset on oikaistava sisäisten standardien saantojen suhteen.
- Leimaamattomien yhdisteiden saannot tarkastetaan sellaisten näytteiden avulla, joihin on lisätty analyttää, tai laadunvalvontanäytteiden avulla, joiden pitoisuudet ovat enimmäismäärän vaihteluvälillä. Näiden kongeneerien hyväksyttävät saannot ovat 60–120 %.

## 7. Laboratorioita koskevat vaatimukset

Asetuksen (EY) N:o 882/2004 säännösten mukaisesti laboratorioiden on oltava ISO-oppaan 58 mukaisesti toimivan tunnustetun laitoksen hyväksymiä, millä varmistetaan, että laboratoriot soveltavat analyttistä laadunvarmistusta. Laboratorioiden hyväksyntä on tehtävä EN ISO/IEC 17025 -standardin mukaisesti. Lisäksi on tarvittaessa noudatettava asiakirjassa "Technical Guidelines for the estimation of measurement uncertainty and limits of quantification for PCB analysis" kuvattuja periaatteita <sup>(1)</sup>.

## 8. Suorituskykyä koskevat tiedot: Kriteerit, jotka koskevat muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summaa enimmäispitoisuudella

	Isotooppilaimennusmassaspektrometria (*)	Muut menetelmät
Oikeellisuus	- 20 - + 20 %	- 30 - + 30 %
Kohtalainen tarkkuus (RSD <sub>R</sub> )	≤ 15 %	≤ 20 %
Suurimman ja pienimmän arvон erotus	≤ 20 %	≤ 20 %

(\*) Kaikkien kuuden <sup>13</sup>C-leimatun analogin käyttöä sisäisinä standardeina edellytetään.

## 9. Tulosten raportointi

- Määrittäytuloksiin on sisällyttävä yksittäisten muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-kongeneerien pitoisuudet ja muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden summa, jotka ilmoitetaan pienimpinä, suurimpina ja väliarvoina, jotta tulosten raportointiin saataisiin mukaan mahdollisimman paljon tietoja; näin tuloksia pystytään tulkitsemaan kulloistenkin vaatimusten mukaisesti.

<sup>(1)</sup> "Guidance Document on Measurement Uncertainty for Laboratories performing PCDD/F and PCB Analysis using Isotope Dilution Mass Spectrometry" [link to website], "Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food" [link to website].

- Raportissa on myös ilmoitettava PCB-yhdisteiden ja rasva-aineiden uuttamisessa käytetty menetelmä. Näytteen rasva-ainepitoisuus on määritettävä ja ilmoitettava sellaisten elintarvikematriisien osalta, joille enimmäismäärät ilmoitetaan rasvapitoisuutta kohti ja joiden rasvapitoisuuden odotetaan olevan 0–2 % (voimassa olevan lainsäädännön mukaisesti). Muiden näytteiden osalta rasva-ainepitoisuuden määrittäminen on vapaaehtoista.
  - Yksittäisten sisäisten standardien saantotiedot on toimitettava, jos saantojen arvo on 6 kohdassa mainitun alueen ulkopuolella tai jos enimmäismäärä ylittyy. Muissa tapauksissa ne on toimitettava pyydettyä.
  - Koska laajennettu mittausepävarmuus on otettava huomioon päätettäessä näytteen vaatimustenmukaisuudesta, tiedot kyseisestä muuttujasta on myös ilmoitettava. Siksi määrittystulokset on ilmoitettava muodossa  $x \pm U$ , jossa  $x$  on määrittystulos ja  $U$  on laajennettu mittausepävarmuus, jossa käytetään kattavuuskerrointa 2, jolloin luotettavuustaso on noin 95 %.
  - Tulokset on ilmaistava samoina yksikköinä ja yhtä monen merkitsevän numeron tarkkuudella kuin asetuksessa (EY) N:o 1881/2006 vahvistetut enimmäismäärät.
-