

II

(Nem jogalkotási aktusok)

RENDELETEK

A BIZOTTSÁG 252/2012/EU RENDELETE

(2012. március 21.)

az egyes élelmiszerekben előforduló dioxinok, dioxinszerű PCB-k és nem dioxinszerű PCB-k koncentrációjának hatósági ellenőrzésére szolgáló mintavételi és vizsgálati módszerek megállapításáról és az 1883/2006/EK rendelet hatályon kívül helyezéséről

(EGT-vonatkozású szöveg)

AZ EURÓPAI BIZOTTSÁG,

tekintettel az Európai Unió működéséről szóló szerződésre,

tekintettel a takarmány- és élelmiszerjog, valamint az állat-egészségügyi és az állatok kíméletére vonatkozó szabályok követelményeinek történő megfelelés ellenőrzésének biztosítása céljából végrehajtott hatósági ellenőrzésekről szóló, 2004. április 29-i 882/2004/EK európai parlamenti és tanácsi rendeletre ⁽¹⁾ és különösen annak 11. cikke (4) bekezdésére,

mivel:

- (1) Az élelmiszerekben előforduló egyes szennyező anyagok felső határértékeinek meghatározásáról szóló, 2006. december 19-i 1881/2006/EK bizottsági rendelet ⁽²⁾ megállapítja az egyes élelmiszerekben előforduló nem dioxinszerű PCB-k, dioxinok és furánok, valamint a dioxinok, a furánok és a dioxinszerű PCB-k összegének felső határértékeit.
- (2) A takarmányokban és élelmiszerekben előforduló dioxinok, furánok és PCB-k csökkentéséről szóló, 2011. augusztus 23-i 2011/516/EU bizottsági ajánlás ⁽³⁾ beavatkozási szinteket állapít meg, hogy az élelmiszerekben előforduló poliklórozott dibenzo-para-dioxinok (PCDD-k) és a poliklórozott dibenzo-furánok (PCDF-ek), valamint a dioxinszerű PCB-k csökkentését célzó proaktív megközelítésre ösztönözzenek. Ezek a beavatkozási szintek az illetékes hatóságok és a gazdasági szereplők eszközei, amelyek segítségével meghatározhatják azokat az eseteket, amelyekben azonosítani kell a szennyeződés forrását és intézkedni kell a csökkentéséről vagy megszüntetéséről.

- (3) Az egyes élelmiszerek dioxin- és dioxinszerű PCB-tartalmának hatósági ellenőrzésére szolgáló mintavételi és vizsgálati módszerek megállapításáról szóló, 2006. december 19-i 1883/2006/EK bizottsági rendelet ⁽⁴⁾ a hatósági ellenőrzés során alkalmazandó mintavételi eljárásokra és vizsgálati módszerekre vonatkozó konkrét rendelkezéseket állapít meg.
- (4) Az Európai Élelmiszer-biztonsági Hatóság (EFSA) nem dioxinszerű PCB-kre vonatkozó tudományos szakvéleményének elkészülte után az uniós szintű harmonizálás érdekében megállapított, nem dioxinszerű PCB-kre vonatkozó felső határértékek alkalmazása és a szűrési módszerekre vonatkozó kritériumok frissítése jelentős mértékű módosításokat igényel. Az egyértelműség érdekében indokolt, ha az 1883/2006/EK rendelet helyébe e rendelet lép.
- (5) Az e rendeletben megállapított rendelkezések csak az 1881/2006/EK rendelet végrehajtása tekintetében vonatkoznak a dioxinok, a dioxinszerű PCB-k és a nem dioxinszerű PCB-k mintavételére és vizsgálatára. A rendelkezések nem érintik az egyes élő állatokban és állati termékekben lévő anyagok és azok maradványainak ellenőrzésére szolgáló intézkedésekről, valamint a 85/358/EGK és 86/469/EGK irányelvek, továbbá a 89/187/EGK és 91/664/EGK határozat hatályon kívül helyezéséről szóló, 1996. április 29-i 96/23/EK tanácsi irányelv ⁽⁵⁾ III. és IV. mellékletében meghatározott mintavételi stratégiát, mintavételi szinteket és mintavételi gyakoriságot. Nem érintik továbbá az egyes élő állatokban és állati termékekben lévő anyagok és azok maradványainak ellenőrzésére szolgáló hatósági mintavételes vizsgálatra vonatkozó részletes szabályok megállapításáról szóló, 1998. február 23-i 98/179/EK bizottsági határozatban ⁽⁶⁾ meghatározott mintavételi célkritériumokat.

⁽¹⁾ HL L 165., 2004.4.30., 1. o.⁽²⁾ HL L 364., 2006.12.20., 5. o.⁽³⁾ HL L 218., 2011.8.24., 23. o.⁽⁴⁾ HL L 364., 2006.12.20., 32. o.⁽⁵⁾ HL L 125., 1996.5.23., 10. o.⁽⁶⁾ HL L 65., 1998.3.5., 31. o.

- (6) A PCDD-ket/PCDF-eket és dioxinszerű PCB-ket jelentős mennyiségben tartalmazó minták beazonosításához széles körben elfogadott hitelesítésű, nagy teljesítményű analitikai szűrő módszer alkalmazható (lehetőleg olyan mintákat kell választani, amelyekben a koncentráció meghaladja a beavatkozási szinteket, és biztosítani kell a felső határértéket meghaladó koncentrációjú minták kiválasztását). Az ezekben a mintákban lévő PCDD/PCDF és dioxinszerű PCB mennyiségét analitikai megerősítő módszerrel kell meghatározni. Indokolt ezért megfelelő követelményeket megállapítani a szűrő módszerekre, biztosítva, hogy a felső határértékek tekintetében a „hamis megfelelő” arány 5 % alatt legyen, az analitikai megerősítő módszerekre pedig szigorú követelményeket kell megállapítani. A megerősítő módszereknek továbbá lehetővé kell tenniük a koncentrációk meghatározását a kis háttér-koncentrációk tartományában is. Ez fontos az időbeli tendenciák követéséhez, az expozíciófelméréshez, valamint a felső határértékek és a beavatkozási szintek újraértékeléséhez.
- (7) A nagyon nagy halak mintavételéhez meg kell határozni a mintavételi módszert, hogy az az egész Unió területén egységes legyen.
- (8) Ugyanabba a fajba tartozó és azonos régióból származó halak esetében a dioxinok, a dioxinszerű PCB-k és a nem dioxinszerű PCB-k szintje a hal méretétől és korától függően eltérhet. Ezenkívül a dioxinok, a dioxinszerű PCB-k és a nem dioxinszerű PCB-k szintje nem szükségszerűen azonos a hal valamennyi részében. Ezért meg kell határozni a mintavétel és a minta előkészítésének módszerét, hogy az az egész Unió területén egységes legyen.
- (9) Fontos az analitikai eredmények egységes módon történő jelentése és értelmezése, hogy a végrehajtás az egész Unió területén egységes legyen.
- (10) Az e rendeletben előírt intézkedések összhangban vannak az Élelmiszerlánc- és Állategészségügyi Állandó Bizottság véleményével, és sem az Európai Parlament, sem a Tanács nem ellenezte őket,

ELFOGADTA EZT A RENDELETET:

1. cikk

E rendelet alkalmazásában az I. mellékletben szereplő meghatározásokat és rövidítéseket kell alkalmazni.

2. cikk

Az 1881/2006/EK rendelet mellékletének 5. szakaszában felsorolt élelmiszerekben előforduló dioxinok, furánok, dioxinszerű PCB-k és nem dioxinszerű PCB-k koncentrációjának hatósági ellenőrzésére szolgáló mintavételt az e rendelet II. mellékletében meghatározott módszereknek megfelelően kell végrehajtani.

3. cikk

Az 1881/2006/EK rendelet mellékletének 5. szakaszában felsorolt élelmiszerekben előforduló dioxinok, furánok és dioxinszerű PCB-k koncentrációjának hatósági ellenőrzésére szolgáló minta-előkészítést és mintaelemzést az e rendelet III. mellékletében meghatározott módszereknek megfelelően kell elvégezni.

4. cikk

Az 1881/2006/EK rendelet mellékletének 5. szakaszában felsorolt élelmiszerekben előforduló nem dioxinszerű PCB-k koncentrációjának hatósági ellenőrzésére szolgáló mintaelemzést az e rendelet IV. mellékletében meghatározott analitikai eljárásokra vonatkozó követelményeknek megfelelően kell végrehajtani.

5. cikk

Az 1883/2006/EK rendelet hatályát veszti.

A hatályon kívül helyezett rendeletre való hivatkozásokat erre a rendeletre való hivatkozásként kell értelmezni.

6. cikk

Ez a rendelet az *Európai Unió Hivatalos Lapjában* való kihirdetését követő huszadik napon lép hatályba.

Ezt a rendeletet a hatálybalépésének napjától kell alkalmazni.

Ez a rendelet teljes egészében kötelező és közvetlenül alkalmazandó valamennyi tagállamban.

Kelt Brüsszelben, 2012. március 21-én.

a Bizottság részéről
az elnök

José Manuel BARROSO

I. MELLÉKLET

Fogalom meghatározások és rövidítések

I. FOGALOMMEGHATÁROZÁSOK

E rendelet alkalmazásakor a 96/23/EK tanácsi irányelvnek az analitikai módszerek elvégzése és az eredmények értelmezése tekintetében történő végrehajtásáról szóló, 2002. augusztus 14-i 2002/657/EK bizottsági határozat⁽¹⁾ I. mellékletében meghatározott fogalom meghatározások alkalmazandók.

Az említett fogalom meghatározásokon kívül e rendelet alkalmazásában a következő fogalom meghatározásokat kell alkalmazni:

- 1.1. „Beavatkozási szint”: adott anyagnak a 2011/516/EU ajánlás mellékletében megállapított azon mennyisége, amely fölött vizsgálatot indítanak az anyag forrásának azonosítására, amennyiben az anyagot nagy mennyiségben mutatják ki.
- 1.2. „Bioanalitikai módszerek”: biológiai elveken működő módszerek, például sejtalapú tesztek, receptortesztek vagy immuntesztek. Ezek a szűrőmódszerek az eredményeket nem vegyületek szintjén adják meg, hanem csupán bioanalitikai egyenértékként (BEQ) jelzik a TEQ-értéket⁽²⁾, ami azt jelenti, hogy a méréskor analitikai jelet adó, a mintakivonatban jelen lévő vegyületek közül esetleg nem felel meg mindegyik a TEQ-elv összes követelményének.
- 1.3. „Biológiai teszt látszólagos kihozatala”: a TCDD vagy a PCB-126 kalibrációs görbéjéből számított, a vakminta eredményeivel korrigált BEQ-érték osztva a GC/HRMS módszerrel meghatározott TEQ-értékkel. Olyan hatásokat igyekeznek korrigálni, mint például a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű vegyületek vesztesége az extrakció és a mintatisztítás során, az extrakcióval átmenő más vegyületek reakciót erősítő vagy gyengítő (agonisztikus és anta-agonisztikus) hatása, a görbeilleszkedés minősége vagy a toxikológiai egyenérték-tényező (TEF) és a relatív hatóképesség (REP) értékei közötti különbségek. A biológiai teszt látszólagos kihozatalának kiszámítása reprezentatív vegyületkombinációkat a keresett koncentráció körüli koncentrációkban tartalmazó, alkalmas referenciamintákból történik.
- 1.4. „Félkvantitatív módszerek”: olyan módszerek, amelyek megközelítőleg megadják a feltételezett analit koncentrációját, a számszerű eredmények azonban nem teljesítik a mennyiségi (kvantitatív) meghatározás eredményeire vonatkozó követelményeket.
- 1.5. „Egy adott vegyület mennyiségi meghatározásának elfogadott határértéke”: a mintakivonatban mért azon analitkoncentráció, amelynél két különböző vizsgált ion olyan analitikai jelet ad, amelynél a jel/zaj (S/N) arány a kisebb intenzitású jelre 3:1, és teljesülnek a – például a prEN 16215: Állati takarmányok. Dioxinok és dioxinszerű PCB-k meghatározása gázkromatográfiás/nagyfelbontású tömegspektrometriás (GC/HRMS) módszerrel és indikátor PCB-k meghatározása GC/HRMS módszerrel) (Animal feed – Determination of dioxins and dioxin-like PCBs by Gas chromatography/High resolution mass spectrometry (GC/HRMS) and of indicator PCBs by GC/HRMS) szabványban vagy az EPA 1613 (B. módosítás) módszerben – leírt azonosítási kritériumok.
- 1.6. „Felfelé kerekített érték”: e fogalom szerint a mennyiségileg nem meghatározott egyes vegyületek hozzájárulásának értéke a mennyiségi meghatározás határértékével egyenlő.
- 1.7. „Lefelé kerekített érték”: e fogalom szerint a mennyiségileg nem meghatározott egyes vegyületek hozzájárulásának értéke nullával egyenlő.
- 1.8. „Középre kerekített érték”: e fogalom szerint a mennyiségileg nem meghatározott egyes vegyületek hozzájárulásának értéke a mennyiségi meghatározás határértékének felével egyenlő.
- 1.9. „Tétel”: egy élelmiszer cikk azonosítható, egyszerre szállított mennyisége, amelyről a hatósági ellenőr megállapította, hogy a származás, fajta, csomagolási típus, csomagoló, feladó és jelölések szempontjából közös jellemzőkkel bír. Hal és halászati termékek esetében a hal méretének is összehasonlíthatónak kell lennie. A szállítmány akkor is egy tételnek tekinthető, ha a hal mérete és/vagy tömege a szállítmányon belül nem összehasonlítható, de ebben az esetben különleges mintavételi eljárást kell alkalmazni.
- 1.10. „Altétel”: egy nagy tétel kijelölt része, amelyen a mintavételi eljárást alkalmazzák. Minden egyes altételnek fizikailag elkülönítettnek és azonosíthatónak kell lennie.
- 1.11. „Elemi minta”: a tétel vagy az altétel egyetlen pontjáról vett anyagmennyiség.
- 1.12. „Egyesített minta”: a tételből vagy altételből vett összes elemi minta egyesítésével kapott minta.
- 1.13. „Laboratóriumi minta”: az egyesített minta laboratóriumba küldendő reprezentatív része/mennyisége.

II. ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK

BEQ Bioanalitikai egyenérték

GC Gázkromatográfia

⁽¹⁾ HL L 221., 2002.8.17., 8. o.

⁽²⁾ A bioanalitikai módszerek nem specifikusak a TEF-rendszerben szereplő vegyületekre. A mintakivonatban lehetnek szerkezetileg hasonló más AhR-aktív vegyületek, amelyek hozzájárulnak az összreakcióhoz. A bioanalitikai eredményeket ezért nem lehet a minta TEQ-értéke becslésének tekinteni, hanem csupán jelzik azt.

HRMS	Nagyfelbontású tömegspektrometria
LRMS	Kisfelbontású tömegspektrometria
PCB	Poliklórozott bifenilek
PCDD	Poliklórozott dibenzo-p-dioxinok
PCDF	Poliklórozott dibenzofuránok
QC	Minőség-ellenőrzés
REP	Relatív hatóképesség
TEF	Toxicitási egyenérték-tényező
TEQ	Toxicitási egyenérték
TCDD	Tetraklór-dibenzo-dioxin
U	Kiterjesztett mérési bizonytalanság

II. MELLÉKLET

Mintavételi módszerek az egyes élelmiszerekben előforduló dioxinok (PCDD-K/PCDF-EK), dioxinszerű PCB-K és nem doxinszerű PCB-K koncentrációjának hatósági ellenőrzéséhez

I. ALKALMAZÁSI KÖR

Az élelmiszerekben előforduló dioxinok (PCDD-k/PCDF-ek), dioxinszerű PCB-k és nem dioxinszerű PCB-k (a továbbiakban: dioxinok és PCB-k) koncentrációjának hatósági ellenőrzéséhez az e mellékletben leírt módszereknek megfelelően kell mintát venni. Az így nyert egyesített minták reprezentatívnak tekintendők azon tételekre és altételekre, amelyekből a mintavétel történt. Az élelmiszerekben előforduló egyes szennyező anyagok felső határértékeinek meghatározásáról szóló 1881/2006/EK bizottsági rendeletben előírt felső határértékeknek való megfelelést a laboratóriumi minták elemzésével kapott koncentrációk alapján kell megállapítani.

II. ÁLTALÁNOS RENDELKEZÉSEK

1. Személyzet

A mintavételt egy, a tagállam által felhatalmazott személy végzi.

2. Mintavételre szánt anyag

Minden megvizsgálandó tételből vagy altételből külön-külön kell mintát venni.

3. Óvintézkedések

A mintavétel és a minták előkészítése során óvintézkedéseket kell tenni minden olyan változás elkerülésére, amely befolyásolná a dioxin- és a PCB-tartalmat, károsan befolyásolná az analitikai meghatározást, vagy csorbítaná az egyesített minták reprezentativitását.

4. Elemi minták

Az elemi mintákat lehetőség szerint a tétel vagy az altétel különböző, egymástól távoli helyeiről kell venni. Az ezen eljárástól történő eltéréseket fel kell jegyezni az e melléklet II.8. pontjában előírt mintavételi naplóba.

5. Az egyesített minta előállítása

Az egyesített mintát az összes elemi minta egyesítésével kell előállítani. Tömege legalább 1 kg, kivéve, ha ez a gyakorlatban nem megvalósítható, pl. ha egyetlen csomagból vesznek mintát, vagy ha a termék nagyon nagy kereskedelmi értéket képvisel.

6. Párhuzamos minták

Az ellenőrzési, kereskedelmi (érdekvédelmi) és összehasonlítási (szakértői) célokra szolgáló párhuzamos mintákat a homogenizált egyesített mintából kell venni, ha ez nem ütközik az adott tagállam jogszabályaiba az élelmiszer-ipari szereplők jogai tekintetében. A hatósági ellenőrzésre vett laboratóriumi minták nagyságát úgy kell megválasztani, hogy az legalább két vizsgálatot lehetővé tegyen.

7. A minták csomagolása és szállítása

Minden mintát olyan tiszta, inert edénybe kell helyezni, amely megfelelő védelmet nyújt a szennyeződések, az edény belső fala általi adszorpció miatti komponensveszteség és a szállítás okozta károsodások ellen. Minden szükséges óvintézkedést meg kell tenni a minta összetételében a szállítás vagy a tárolás során esetleg bekövetkező változás elkerülése érdekében.

8. A minták lezárása és címkézése

A hatósági felhasználásra vett mintákat a mintavétel helyszínén le kell zárni, és a tagállamok szabályainak megfelelően azonosítóval kell ellátni.

A mintavételről jegyzőkönyvet kell felvenni – amely alapján a tétel egyértelműen azonosítható –, feljegyezve benne a mintavétel időpontját és helyét, továbbá minden olyan további információt, amely segítheti az elemzést végző személy munkáját.

III. MINTAVÉTELI TERV

Az alkalmazott mintavételi módszernek biztosítania kell, hogy az egyesített minta az ellenőrizendő (al)tétel vonatkozásában reprezentatív legyen.

1. A tételek felosztása altételekre

Amennyiben az altétel fizikailag elkülöníthető, a nagy tételeket altételekre kell osztani. A nagy ömlesztett szállítmányok formájában forgalmazott termékek esetében (pl. növényi olajok), az 1. táblázatot kell alkalmazni. Egyéb termékek a 2. táblázatot alkalmazandó. Tekintettel arra, hogy a tétel tömege nem mindig pontosan többszöröse az altételek tömegének, az altétel tömege – legfeljebb 20 %-kal – meghaladhatja az említett tömeget.

1. táblázat

A tételek felosztása altételekre, ömlesztett szállítmányok formájában forgalmazott termékek esetében

A tétel tömege (tonna)	Az altételek tömege vagy száma
≥ 1 500	500 tonna
> 300 és < 1 500	3 altétel
≥ 50 és ≤ 300	100 tonna
< 50	—

2. táblázat

A tételek felosztása altételekre egyéb termékek esetében

A tétel tömege (tonna)	Az altételek tömege vagy száma
≥ 15	15–30 tonna
< 15	—

2. Az elemi minták száma

Az összes elemi mintát összesítő egyesített mintának legalább 1 kg tömegűnek kell lennie (lásd e melléklet II.5. pontját).

A tételből vagy altételből veendő elemi minták legkisebb számát a 3. és 4. táblázat szerint kell meghatározni.

Folyékony ömlesztett termékek esetében a tételt vagy altételt kézi vagy gépi eszközökkel közvetlenül a mintavétel megelőzően a lehetőségekhez mérten alaposan össze kell keverni, amennyiben ez nem befolyásolja a termék minőségét. Ebben az esetben feltételezhető a szennyező anyagok homogén eloszlása egy adott tételen vagy altételen belül. Az egyesített minta előállításához ezért egy tételből vagy altételből elegendő három elemi mintát venni.

Az elemi minták tömegének hasonlóknak kell lenniük. Egy elemi minta tömege legalább 100 gramm.

Az ezen eljárástól történő eltéréseket fel kell jegyezni az e melléklet II.8. pontjában előírt mintavételi naplóba. Az egyes állati termékekben lévő egyes anyagok és azok maradványai ellenőrzése céljából a 96/23/EK tanácsi irányelvben előírt mintavétel szintjeinek és gyakoriságának a megállapításáról szóló, 1997. október 27-i 97/747/EK bizottsági határozat ⁽¹⁾ rendelkezéseinek megfelelően tyúktojások esetében az egyesített minta mennyisége legalább 12 tojás (ömlesztett tételek és egyedi csomagokból álló tételek esetében a 3. és a 4. táblázatot kell alkalmazni).

3. táblázat

Az egy tételből vagy altételből veendő elemi minták minimális száma

A tétel/altétel tömege vagy térfogata (kg vagy liter)	A veendő elemi minták minimális száma
< 50	3
50–500	5
> 500	10

Ha a tétel vagy altétel egyedi csomagokból vagy egységekből áll, akkor az egyesített minta előállításához szükséges csomagok vagy egységek számát a 4. táblázat tartalmazza.

⁽¹⁾ HL L 303., 1997.11.6., 12. o.

4. táblázat

Az egyesített minta előállításához felhasználandó csomagok vagy egységek (elemi minták) száma, ha a tétel vagy altétel különálló csomagokból vagy egységekből áll

A tétel/altételt képező csomagok vagy egységek száma	A veendő csomagok vagy egységek száma
1–25	legalább 1 csomag vagy egység
26–100	hozzávetőleg 5 %, de legalább 2 csomag vagy egység
> 100	hozzávetőleg 5 %, de legfeljebb 10 csomag vagy egység

3. Egyedi rendelkezések az összehasonlítható méretű és tömegű egész halakat tartalmazó tételek mintavételéhez

A halak akkor tekinthetők összehasonlítható méretűnek és tömegűnek, ha a méretbeli és tömegbeli különbség nem haladja meg a hozzávetőleg 50 %-ot.

A tételből veendő elemi minták száma a 3. táblázatban található. Az összes elemi mintát összesítő egyesített mintának legalább 1 kg tömegűnek kell lennie (lásd a II.5. pontot).

— Kis halakat tartalmazó tétel esetében (az egyes halak tömege hozzávetőleg 1 kg-nál kisebb) az egyesített mintát alkotó elemi mintaként egész halat kell venni. Ha az így kapott egyesített minta több mint 3 kg, az egyesített mintát alkotó halak középső, egyenként legalább 100 gramm tömegű részei képezhetik az elemi mintákat. A minta homogenizálásához azt az egész mennyiséget fel kell használni, amelyre a felső határérték vonatkozik.

A halnak az a középső része, ahová a súlypontja esik. Ez legtöbbször a hátúszónál (ha a halnak van hátúszója) vagy a kopolyúnyílás és a végbélnyílás közötti távolság felénél található.

— Nagyobb halakat tartalmazó tétel esetében (az egyes halak tömege hozzávetőleg 1 kg-nál nagyobb) az elemi minta a halak középső részéből áll. Minden elemi minta tömege legalább 100 gramm.

Közepes méretű (hozzávetőleg 1–6 kg-os) halak esetében az elemi mintát a hal közepéből, a gerinctől a has felé vágott szelet formájában kell venni.

Nagyon nagy (például hozzávetőleg 6 kg-nál nagyobb) halak esetében az elemi mintát a hal középső részéből, (előlnézetben) a jobb oldali hátsó-oldalsó színhúsból kell venni. Amennyiben egy ekkora darab kivétele a hal középső részéből jelentős gazdasági kárt okozna, három, egyenként legalább 350 gramm tömegű elemi minta vétele elegendőnek tekinthető a tétel nagyságától függetlenül, vagy ehelyett a hal farok- és fejtájékaról vett azonos nagyságú színhúsminta alkothatja az egész hal dioxinszintjét illetően reprezentatívnak tekintett elemi mintát.

4. Mintavétel különböző méretű és/vagy tömegű egész halakat tartalmazó tételekből

— A minta összeállításával kapcsolatban a III.3. pont rendelkezéseit kell alkalmazni.

— Amennyiben egy méret- vagy tömegosztály/-kategória túlsúlyban van (a tétel kb. 80 %-át, vagy még nagyobb hányadot képvisel), a mintát a meghatározó méretű vagy tömegű osztályba/kategóriába tartozó halakból kell venni. Úgy kell tekinteni, hogy ez a minta az egész tételre nézve reprezentatív.

— Amennyiben egyik méret- vagy tömegosztály/-kategória sincs túlsúlyban, akkor gondoskodni kell arról, hogy a mintavételre kiválasztott halak a tételre nézve reprezentatívak legyenek. Az ilyen esetekre vonatkozó különleges iránymutatást a „Guidance document on sampling of whole fishes of different size and/or weight (Útmutató a különböző méretű és/vagy tömegű egész halakból történő mintavételhez)” című kiadvány⁽²⁾ tartalmazza.

5. Mintavétel a kiskereskedelemben

A kiskereskedelemben az élelmiszerekből lehetőség szerint e melléklet III.2. pontjában megállapított rendelkezések szerint kell mintát venni.

Amennyiben ez nem lehetséges, akkor más mintavételi módszer is alkalmazható a kiskereskedelemben, feltéve, hogy biztosítja, hogy a minta kielégítően reprezentatív legyen a mintavétel alapjául szolgáló tételre vagy altételre nézve.

⁽²⁾ http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/dioxins_en.htm

IV. A TÉTEL VAGY ALTÉTEL MEGFELELÉSE A SPECIFIKÁCIÓNAK

1. A nem dioxinszerű PCB-k tekintetében

A tétel akkor fogadható el, ha az analitikai eredmény – a mérési bizonytalanságot is figyelembe véve – nem haladja meg az 1881/2006/EK rendeletben a nem dioxinszerű PCB-kre megállapított felső határértéket.

A tétel nem felel meg az 1881/2006/EK rendeletben megállapított felső határértéknek, ha a felfelé kerekített analitikai eredmény két párhuzamos elemzéssel⁽³⁾ megerősítve és a mérési bizonytalanságot is figyelembe véve az ésszerűség határain belül kétséget kizáróan meghaladja a felső határértéket.

A mérési bizonytalanságot a következő módszerek egyikével lehet figyelembe venni:

- a kiterjesztett bizonytalanság kiszámítása 2-es kiterjesztési tényező alkalmazásával, ami megközelítőleg 95 %-os megbízhatósági szintet ad. A tétel vagy altétel nem megfelelő, ha az U-val csökkentett mért érték meghaladja a megállapított megengedett határértéket,
- a 2002/657/EK határozat rendelkezéseinek megfelelő döntési határérték (CC_α) meghatározása (a határozat I. mellékletének 3.1.2.5. pontja – meghatározott engedélyezett határértékkel rendelkező anyagok esete). A tétel vagy altétel nem megfelelő, ha a mért érték egyenlő a CC_α-val, vagy meghaladja azt.

A fent említett szabályokat a hatósági ellenőrzés céljából vett mintákkal kapott analitikai eredményekre kell alkalmazni. Érdekvédelem vagy referencia céljából végzett elemzések esetében a nemzeti szabályok alkalmazandók.

2. A dioxinok (PCDD-k/PCDF-ek) és a dioxinszerű PCB-k tekintetében

A tétel el kell fogadni, ha

- 5 % alatti „hamis megfelelő” arányt biztosító szűrőmódszerrel végzett egyetlen elemzés eredménye azt mutatja, hogy a koncentráció nem haladja meg az 1881/2006/EK rendeletben a PCDD-kre/PCDF-ekre, illetve a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összegére megállapított határértéket,
- megerősítő módszerrel végzett egyetlen elemzés eredménye – a mérési bizonytalanságot is figyelembe véve – nem haladja meg az 1881/2006/EK rendeletben a PCDD-kre/PCDF-ekre, illetve a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összegére megállapított határértéket.

A szűrőeszközök alsó küszöbértéket kell megállapítani, amely alapján eldönthető, hogy a minta elérheti-e a PCDD-kre/PCDF-ekre, illetve a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összegére megállapított vonatkozó koncentrációhatárt, vagy sem.

A tétel nem felel meg az 1881/2006/EK rendeletben megállapított felső határértéknek, ha a megerősítő módszerrel kapott felfelé kerekített analitikai eredmény, két párhuzamos elemzéssel⁽³⁾ megerősítve és a mérési bizonytalanságot is figyelembe véve az ésszerűség határain belül kétséget kizáróan meghaladja a felső határértéket.

A mérési bizonytalanságot a következő módszerek egyikével lehet figyelembe venni:

- a kiterjesztett bizonytalanság kiszámítása 2-es kiterjesztési tényező alkalmazásával, ami megközelítőleg 95 %-os megbízhatósági szintet ad. A tétel vagy altétel nem megfelelő, ha az U-val csökkentett mért érték meghaladja a megállapított megengedett határértéket. A PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k külön történő meghatározása esetén a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k külön-külön kapott analitikai eredményeinél kapott kiterjesztett bizonytalanságok összegét kell használni a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összegének kiszámításához,
- a 2002/657/EK határozat rendelkezéseinek megfelelő döntési határérték (CC_α) meghatározása (az említett határozat I. mellékletének 3.1.2.5. pontja – meghatározott engedélyezett határértékkel rendelkező anyagok esete). A tétel vagy altétel nem megfelelő, ha a mért érték egyenlő a CC_α-val, vagy meghaladja azt.

A fent említett szabályokat a hatósági ellenőrzés céljából vett mintákkal kapott analitikai eredményekre kell alkalmazni. Érdekvédelem vagy referencia céljából végzett elemzések esetében a nemzeti szabályok alkalmazandók.

⁽³⁾ A két párhuzamos elemzésre azért van szükség, hogy ki lehessen zárni a minták belső keresztiszennyeződésének vagy véletlen összecszerelődésének lehetőségét. Az első elemzés – a mérési bizonytalanságot is figyelembe véve – szolgál a megfelelőség ellenőrzésére. Ha szennyeződési eset miatt történik az elemzés, el lehet tekinteni a két párhuzamos elemzéssel történő megerősítéstől abban az esetben, ha az elemzésre kiválasztott minták nyomon követhetően a szennyeződéshez kapcsolódnak.

V. A BEAVATKOZÁSI SZINTEK TÚLLÉPÉSE

A beavatkozási szintek a minták kiválasztásának eszközei azokban az esetekben, amelyekben azonosítani kell a szennyeződés forrását és intézkedni kell a csökkentéséről vagy megszüntetéséről. A szűrőműszereknél megfelelő alsó küszöbértékeket kell meghatározni az ilyen minták kiválasztásához. Egy szennyeződés forrásának beazonosításához és a szennyeződés csökkentéséhez vagy megszüntetéséhez szükséges lépéseket csak akkor kell megtenni, ha két párhuzamos, megerősítő módszerrel ⁽⁴⁾ végzett elemzés – a mérési bizonytalanságot is figyelembe véve – megerősítette a beavatkozási szint túllépését.

⁽⁴⁾ A cselekvési küszöbértékek ellenőrzésére szolgáló párhuzamos elemzés indokolása és követelményei azonosak a felső határértékre a 3. lábjegyzetben leírtakkal.

III. MELLÉKLET

Az egyes élelmiszerekben előforduló dioxinok (pcdd-k/pcdf-ek) és dioxinszerű pcb-k koncentrációjának hatósági ellenőrzéséhez használt minta-előkészítés és az elemzési módszerekre vonatkozó követelmények

1. ALKALMAZÁSI KÖR

Az e mellékletben előírt követelményeket kell alkalmazni az élelmiszereknek a 2,3,7,8-as szénatomokon helyettesített poliklórozott dibenzo-p-dioxinok és poliklórozott dibenzo-furánok (PCDD-k/PCDF-ek), és a dioxinszerű poliklórozott bifenilek (dioxinszerű PCB-k) koncentrációja tekintetében történő hatósági ellenőrzéséhez, valamint szabályozási célokra.

Az élelmiszerekben előforduló PCDD-k/PCDF-ek és dioxinszerű PCB-k koncentrációjának figyelemmel kísérése két különböző célból történhet:

- a) azoknak a mintáknak a kiválasztása, melyekben a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k koncentrációja meghaladja a felső határértéket vagy a beavatkozási szintet. Ilyenkor alkalmazható szűrő módszer, amellyel költséghatékonyan lehet nagy mennyiségű mintát feldolgozni, és így nagyobb az esély az olyan új szennyeződési esetek felismerésére, amelyek nagy fogyasztói expozíciót és egészségi kockázatot jelenthetnek. A szűrő módszerek közé tartozhatnak bioanalitikai módszerek és gázkromatográfiás/tömegspektrometriás (GC/MS) módszerek. Alkalmazásuknak arra kell irányulnia, hogy ne forduljanak elő „hamis megfelelő” eredmények. A keresett vegyületeket jelentős mennyiségben tartalmazó mintákban a PCDD-k/PCDF-ek koncentrációját, valamint a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összkoncentrációját megerősítő módszerrel kell meghatározni/megerősíteni.
- b) az élelmiszerekben előforduló PCDD-knek/PCDF-eknek és dioxinszerű PCB-knek a kis háttér-koncentrációk tartományába eső koncentrációjának meghatározása. Ez fontos az időbeli tendenciák nyomon követéséhez, a lakossági expozíció felméréséhez, valamint a beavatkozási szintek és a felső határértékek esetleges újraértékeléséhez szükséges adatbázis kialakításához. Ez a cél olyan megerősítő módszerekkel érhető el, amelyek lehetővé teszik a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k azonosítását és egyértelmű mennyiségi meghatározását a keresett koncentrációtartományban. Ezek a módszerek az élelmiszerellenőrzési programokban a szűrő módszerekkel kapott eredmények megerősítésére és a kis háttér-koncentrációk meghatározására használhatók. Fontosak továbbá a vegyületkombinációk megállapításához, hogy azonosítani lehessen egy szennyeződés lehetséges forrását. Jelenleg az ilyen módszerek nagyfelbontású gázkromatográfiát/nagyfelbontású tömegspektrometriát (HRGC/HRMS) használnak.

2. A MÓDSZEREK BESOROLÁSA A MENNYISÉGI MEGHATÁROZÁS ALAPJÁN ⁽¹⁾

A kvalitatív módszerek igen/nem választ adnak arra a kérdésre, hogy a keresett analitok jelen vannak-e, de nem adnak mennyiségi információt a feltételezett analit koncentrációjáról. Ezek a módszerek képesek lehetnek arra, hogy félkvantitatív eredményeket adjanak, de kizárólag olyan igen/nem típusú döntésekhez alkalmazhatók, hogy az adott koncentrációk egy adott tartomány (például kimutatási határérték, mennyiségi meghatározás határértéke vagy alsó küszöbértékek) felett vagy alatt vannak-e.

Az élelmiszerekben előforduló PCDD-k/PCDF-ek és dioxinszerű PCB-k esetében a felső határértékek és a beavatkozási szintek ellenőrzéséhez olyan szűrő módszerek alkalmazhatók, amelyek az analitikai eredmények egy alsó küszöbértékkel történő összehasonlításán alapulnak, és igen/nem választ adnak a keresett koncentráció lehetséges túllépéséről. Erre a célra bevezették a bioanalitikai módszereket. Általában fizikai-kémiai módszereket is ki lehetne fejleszteni, azonban a TEQ-értékeken alapuló felső határértékek és beavatkozási szintek, valamint az egyes rokon vegyületek kötelező meghatározását célzó összetett elemzés tekintetében nem léteznek gyakorlati példák.

A félkvantitatív módszerek megközelítőleg jelzik a koncentrációt, ami az analit koncentrációs tartományáról nyújt hasznos információt, továbbá a laboránsnak a későbbiekben elvégzendő megerősítő vizsgálat kalibrációs tartományának kiválasztásában, valamint minőség-ellenőrzési célból jelenthet segítséget. Erre példák a következők:

- olyan bioanalitikai módszerek, amelyek képesek kimutatni a keresett analitokat, van kalibrációs görbéjük, igen/nem választ adnak a keresett koncentráció lehetséges túllépésére és eredményeik megadhatók a minta TEQ-értékét jelző bioanalitikai egyenértékként (BEQ-érték),
- fizikai-kémiai mérések (például GC-MS/MS vagy GC/LRMS), ahol a mért módszerpontossági jellemzők nem felelnek meg a mennyiségi meghatározás követelményeinek.

(1) Az „Útmutató állatgyógyászati készítmények maradékanyagait vizsgáló szűrő módszerek hitelesítéséhez” (Guidelines for the validation of screening methods for residues of veterinary medicines) című útmutató PCDD-kre/PCDF-ekre és dioxinszerű vegyületekre adaptálva (Állatgyógyászati készítmények maradékanyagait és állati eredetű élelmiszerek szennyeződéseit vizsgáló európai uniós referencialaboratóriumok (EURL), Fougères, Berlin és Bülthoven, 2010.1.20., http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/residues/lab_analysis_en.htm).

A kvantitatív módszerek az adatpontosság, a dinamikus tartomány és a módszerpontosság tekintetében ugyanazoknak a követelményeknek felelnek meg, mint a megerősítő elemzések. Ha mennyiségi meghatározás szükséges, akkor a kvantitatív módszereket megerősítő módszerként hitelesíteni kell, a PCDD-kre/PCDF-ekre és a dioxinszerű PCB-kre vonatkozóan részletesen leírt módszer szerint.

3. HÁTTÉR

A toxicitási egyenértékben (TEQ) kifejezett koncentráció kiszámításához az egyes anyagok adott mintában mért koncentrációját meg kell szorozni az Egészségügyi Világszervezet (WHO) által megállapított és e melléklet függelékében felsorolt, hozzájuk tartozó toxicitási egyenérték-tényezővel (TEF), majd össze kell adni őket, és ez adja a dioxinszerű vegyületek toxicitási egyenértékben (TEQ) kifejezett összkoncentrációját.

Egy adott mátrix ellenőrzésére csak akkor alkalmazhatók szűrési és megerősítő módszerek, ha azok kellően érzékenyek ahhoz, hogy megbízhatóan ki tudják mutatni a keresett koncentráció (beavatkozási szint vagy felső határérték) körüli koncentrációkat.

4. MINŐSÉGBIZTOSÍTÁSI ELŐÍRÁSOK

- Intézkedéseket kell hozni, hogy a mintavétel és az analitikai eljárás szakaszaiban ne fordulhasson elő a minták keresztzennyeződése.
- A mintákat olyan üveg, alumínium, polipropilén vagy polietilén edényekben kell tárolni és szállítani, amelyek alkalmasak a minták olyan tárolására, hogy az azokban lévő PCDD-k/PCDF-ek és dioxinszerű PCB-k koncentrációját semmilyen hatás ne érhesse. A papírpormaradékokat el kell távolítani a mintatartóból.
- A minták tárolása és szállítása során gondoskodni kell az élelmiszer minta épségének megőrzéséről.
- Adott esetben az egyes laboratóriumi mintákat finomra kell őrölni és alaposan össze kell keverni bizonyítottan teljes homogenizációt eredményező eljárással (például őrlés olyan finomságúra, hogy 1 mm-es szitán áthulljon); a túl nagy nedvességtartalmú mintákat őrlés előtt szárítani kell.
- Fontos ellenőrizni, hogy a reagensek, a laboratóriumi üvegeszközök és berendezések nem befolyásolhatják-e a TEQ-értékre vagy BEQ-értékre alapozott eredményeket.
- Vakpróbát kell végezni, azaz végre kell hajtani a teljes analitikai eljárást, a mintát kihagyva belőle.
- Bioanalitikai módszereknél rendkívül fontos ellenőrizni az elemzéshez használt összes laboratóriumi üvegeszközt és oldószert, hogy mentesek legyenek olyan vegyületektől, melyek a munkatartományban zavarhatnak a keresett vegyületek kimutatását. Az üvegeszközöket ki kell öblíteni oldószerezrel és/vagy fel kell melegíteni olyan hőmérsékletre, amelyen a felületükről eltávoznak a nyomokban esetleg ott lévő PCDD-k/PCDF-ek, dioxinszerű vegyületek és zavaró vegyületek.
- Az extrakcióhoz használt minta mennyiségének elegendőnek kell lennie ahhoz, hogy teljesüljenek a keresett koncentrációkat magába foglaló, kellően alacsony munkatartományra vonatkozó követelmények.
- A vizsgált termékekre alkalmazott adott minta-előkészítési eljárásoknak nemzetközileg elfogadott iránymutatásokat kell követniük.
- Halak esetében a bőrt el kell távolítani, hiszen a felső határérték a bőr nélküli színhúsra vonatkozik. Azonban a bőr belső oldalára tapadó minden színhúst és zsírszövetet gondosan és teljes egészében le kell kaparni a bőrről, és ezeket hozzá kell adni a vizsgálandó mintához.

5. A LABORATÓRIUMOKRA VONATKOZÓ KÖVETELMÉNYEK

- A 882/2004/EK rendeletnek megfelelően az analitikai minőségbiztosítás alkalmazásának biztosítása érdekében a laboratóriumokat az ISO 58 útmutató szerint működő elismert testületnek kell akkreditálnia. A laboratóriumokat az EN ISO/IEC 17025 szabvány szerint kell akkreditálni.
- A laboratóriumok szakmai felkészültségét olyan laboratóriumközi körvizsgálatokban való folyamatos, sikeres részvétellel kell bizonyítani, amelyek a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k meghatározására irányulnak a megfelelő élelmiszer mátrixokban és koncentrációtartományokban.
- A minták rutinszerű ellenőrzésére szűrőmódszereket alkalmazó laboratóriumoknak szoros együttműködést kell kialakítaniuk a megerősítő módszert alkalmazó laboratóriumokkal mind a minőség-ellenőrzés, mind a feltehetően nem megfelelő minták analitikai eredményeinek megerősítése terén.

6. DIOXINOKHOZ (PCDD-K/PCDF-EK) ÉS DIOXINSZERŰ PCB-KHEZ HASZNÁLT ANALITIKAI ELJÁRÁSOKRA VONATKOZÓ ALAPKÖVETELMÉNYEK

6.1. Alacsony munkatartomány és a mennyiségi meghatározás határértéke

- A PCDD-k/PCDF-ek esetében a kimutatható mennyiségnek a femtogrammos (10^{-15} g) tartomány felső részébe kell esnie, mivel az említett vegyületek közül több rendkívül mérgező. A legtöbb PCB-vegyület esetében már az is elegendő, ha a mennyiségi meghatározás határértéke a nanogrammos (10^{-9} g) tartományban van. A mérgezőbb dioxinszerű PCB-vegyületek (és különösen a nem orto-helyzetben helyettesített vegyületek) méréséhez azonban a munkatartomány aljának el kell érnie a pikogrammos (10^{-12} g) tartomány alját.

6.2. Nagy szelektivitás (specifikusság)

- Meg kell tudni különböztetni a PCDD-eket/PCDF-eket és a dioxinszerű PCB-eket azoktól a sokféle, együtt extrahálódó és a mérést esetleg zavaró más vegyületektől, amelyek több nagyságrenddel nagyobb koncentrációban lehetnek jelen, mint a keresett analitok. A gázkromatográfiás/tömegspektrometriás (GC/MS) módszerekkel meg kell tudni különböztetni egymástól a homológ csoportba tartozó különböző vegyületeket is, így például a mérgező vegyületeket (például a 2,3,7,8-as szénatomokon helyettesített tizenhét PCDD-t/PCDF-et és a tizenkét dioxinszerű PCB-t) a többi vegyülettől.
- A bioanalitikai módszerekkel ki kell tudni mutatni a keresett vegyületeket a PCDD-k/PCDF-ek, illetve dioxinszerű PCB-k összegeként. A mintatisztítás célja az olyan vegyületek eltávolítása, amelyek „hamis nem megfelelő” eredményeket okoznak, vagy az olyanokét, amelyek a reakció gyengítésével „hamis megfelelő” eredményt okoznak.

6.3. Nagy adatpontosság (valódiság és módszerpontosság, biológiai teszt látszólagos kihozatala)

- A GC/MS módszerekkel a meghatározásnak hiteles becslést kell adnia a minta valódi koncentrációjáról. Nagy adatpontosság (a mérés pontossága: a mérés eredménye milyen pontosan egyezik meg a mérendő mennyiség valódi vagy hozzárendelt értékével) szükséges ahhoz, hogy a mintaelemzés eredményét ne kelljen elutasítani a kapott TEQ-érték gyenge megbízhatósága miatt. Az adatpontosság a valódiság (egy hitelesített anyagban az adott analitra mért átlagérték és a hitelesített érték közötti különbség, ez utóbbi százalékában kifejezve) és a módszerpontosság (a reprodukálhatósági körülmények között kapott eredményekből kiszámított relatív szórás (RSD_R)) összege.
- A bioanalitikai módszereknél a biológiai teszt látszólagos kihozatalát kell meghatározni.

6.4. Hitelesítés a keresett koncentráció tartományában és általános minőség-ellenőrző intézkedések

- A laboratóriumoknak a hitelesítés és/vagy a rutinszerű elemzés során igazolniuk kell a módszerek alkalmasságát a keresett koncentrációtartományban – például a keresett koncentráció felénél, egyszeresenél és kétszeresenél – azzal, hogy az ismételt elemzések variációs együtthatója elfogadható.
- Belső minőség-ellenőrzési intézkedésként rendszeresen vakkontrollokkal és preparált mintákkal való kísérleteket vagy kontrollminta-elemzést (lehetőleg hitelesített referenciaanyaggal) kell végezni. A vakkontrollokkal vagy preparált mintákkal végzett kísérletekről vagy a kontrollminta-elemzésekről minőség-ellenőrzési (QC) nyilvántartást kell vezetni, és ellenőrizni kell, hogy az analitikai alkalmasság valóban megfelel-e a követelményeknek.

6.5. A mennyiségi meghatározás határértéke

- A bioanalitikai szűrőmódszereknél nem feltétlenül szükséges, hogy meg legyen határozva a mennyiségi meghatározás határértéke (LOQ), de a módszerről bizonyítani kell, hogy meg tudja különböztetni a vakmintával kapott eredményeket az alsó küszöbértéktől. BEQ-érték megadásakor meg kell határozni egy jelentési határértéket, az e koncentráció alatti reakciót mutató minták kezelése céljából. A jelentési határértéknek igazoltan legalább háromszor nagyobbnak kell lennie az elemzési vakmintákkal kapott eredménynél úgy, hogy az értékek a munkatartomány alá kell esnie. Ezért ezt a keresett vegyületet az előírt minimumkoncentráció körüli koncentrációban tartalmazó mintákból, nem pedig a jel/zaj arányból vagy mérési vakmintából kell kiszámítani.
- Megerősítő módszer esetében a mennyiségi meghatározás határértékének (LOQ) a keresett koncentráció körülbelül egyötödénél kell lennie.

6.6. Analitikai kritériumok

- Ahhoz, hogy a megerősítő vagy szűrőmódszerek megbízható eredményeket adjanak, a következő kritériumoknak kell teljesülniük a TEQ-értékre, illetve a BEQ-értékre, függetlenül attól, hogy a meghatározás TEQ-összértékként (a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összegéként) vagy külön a PCDD-kre/PCDF-re és külön a dioxinszerű PCB-kre történik:

	Szűrés bioanalitikai vagy fizikai-kémiai módszerekkel	Megerősítő módszerek
„Hamis megfelelő” arány (*)	< 5 %	
Valódiság		-20 % +20 %
Megismételhetőség (RSD _r)	< 20 %	
Laboratóriumon belüli reprodukálhatóság (RSD _R)	< 25 %	< 15 %

(*) a felső határértékhez képest.

6.7. A szűrőmódszerekre vonatkozó egyedi követelmények

— A szűréshez használhatók mind GC/MS módszerek, mind bioanalitikai módszerek. A GC/MS módszerekre az e melléklet 7. pontjában előírt követelményeket kell alkalmazni. A sejtalapú bioanalitikai módszerekre vonatkozó egyedi követelményeket e melléklet 8. pontja írja le.

— A minták rutinszerű ellenőrzéséhez szűrőmódszereket alkalmazó laboratóriumoknak szoros együttműködést kell kialakítaniuk a megerősítő módszert alkalmazó laboratóriumokkal.

— A szűrőmódszerek alkalmasságát a rutinszerű elemzések során analitikai minőség-ellenőrzéssel és a módszer folyamatos hitelesítésével ellenőrizni kell. A „megfelelő” eredmények ellenőrzésére folyamatos programot kell alkalmazni.

— A sejtreakció és a citotoxicitás esetleges elnyomásának ellenőrzése:

A mintakivonatok 20 %-át kell mérni rutinszerű szűréssel, a keresett koncentrációnak megfelelően hozzáadott 2,3,7,8-TCDD-vel és anélkül, ellenőrizendő, hogy előfordulhat-e reakcióelnyomás a mintakivonatban jelen lévő zavaró anyagok miatt. A preparált minta mért koncentrációját össze kell hasonlítani a preparálás nélküli kivonat koncentrációjának és a preparálási koncentráció összegével. Ha a mért koncentráció több mint 25 %-kal kisebb a számított (össz)koncentrációnál, akkor ez azt mutatja, hogy fennáll a reakcióelnyomás lehetősége, és az illető mintát meg kell vizsgálni GC/HRMS megerősítő elemzéssel. Az eredményeket figyelemmel kell kísérni a minőség-ellenőrző nyilvántartásban.

— A „megfelelő” minták minőség-ellenőrzése:

A mintamátrixtól és a laboratóriumi gyakorlattól függően a „megfelelő” minták megközelítőleg 2–10 %-ával el kell végezni a megerősítést GC/HRMS módszerrel.

— A „hamis megfelelő” arányok meghatározása a minőség-ellenőrzési adatokból:

A felső határérték vagy a beavatkozási szint alatti és feletti minták szűrése alapján meg kell határozni a hamis megfelelő eredmények arányát. A tényleges „hamis megfelelő” arálynak 5 % alatt kell lennie.

Ha mátrixonként vagy mátrixcsoportonként van legalább 20 megerősített eredmény a „megfelelő” minták minőség-ellenőrzéséből, akkor a „hamis megfelelő” arányt ebből az adatbázisból kell megállapítani. A körvizsgálatokban vagy a szennyeződési esetek során elemzett minták eredményei, amelyek például akár a felső határérték kétszereséig terjedő koncentrációtartományokba is eshetnek, szintén felvehetők a „hamis megfelelő” arány kiszámításához minimumként használandó 20 eredmény közé. A mintáknak le kell fedniük a különféle forrásokat reprezentáló, leggyakoribb vegyületkombinációkat.

Noha a szűrőteszteknek lehetőleg azt kell célozniuk, hogy kimutassák a beavatkozási szintet meghaladó mintákat, a „hamis megfelelő” arányok meghatározásának kritériuma a felső határérték, figyelembe véve a megerősítő módszer mérési bizonytalanságát.

— A szűrés alapján „feltehetően nem megfelelő” mintákat mindig ellenőrizni kell megerősítő elemzési módszerrel (GC/HRMS). Ezek a minták a „hamis nem megfelelő” eredmények arányának kiszámításához is használhatók. A szűrőmódszereknél a „hamis nem megfelelő” eredmények aránya a korábbi szűréskor „feltehetően nem megfelelő”-nek minősített minták GC/HRMS megerősítő elemzéssel „megfelelő”-ként megerősített eredmények hányada. A szűrőmódszer előnyösségének értékelése a „hamis nem megfelelő” mintáknak az összes ellenőrzött mintával való összehasonlításán alapul. Ennek az arálynak elég kicsinek kell lennie ahhoz, hogy a szűrővizsgálati módszer alkalmazása előnyös legyen.

- A bioanalitikai módszereknek, legalábbis a hitelesítési körülmények között, hitelesen kell jelezniük – a BEQ-érték kiszámításával és megadásával – a TEQ-értéket.
- A megismételhetőségi körülmények között alkalmazott bioanalitikai módszerekre is igaz, hogy a laboratóriumon belüli RSD_r jellemzően kisebb, mint az RSD_R reprodukálhatóság.

7. A SZŰRÉS ÉS MEGERŐSÍTÉS CÉLJÁBÓL ALKALMAZOTT GC/HRMS MÓDSZEREKRE VONATKOZÓ EGYEDI KÖVETELMÉNYEK

7.1. Általános követelmények

- A felfelé kerekített és a lefelé kerekített koncentrációk közötti különbség nem haladhatja meg a 20 %-ot olyan élelmiszerekben, amelyek szennyeződése körülbelül 1 pg WHO-TEQ/g zsír (a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összege alapján). A körülbelül 1 pg WHO-TEQ/g termék szennyezettségét, alacsony zsírtartalmú élelmiszerek esetében ugyanezt a követelményt kell alkalmazni. Ennél kisebb szennyeződés – például 0,5 pg WHO-TEQ/g termék – esetében a felfelé kerekített és a lefelé kerekített koncentrációk közötti különbség a 25–40 %-os tartományban mozoghat.

7.2. A kihozatalok ellenőrzése

- Az elemzési eljárás hitelesítéséhez a 2,3,7,8-as szénatomokon helyettesített PCDD-kból/PCDF-ekből készített, ^{13}C -jelölésű belső standardokat és a dioxinszerű PCB-kből készített, ^{13}C -jelölésű belső standardokat az analitikai eljárás legelején, például az extrakció előtt hozzá kell adni a mintákhoz. A tetraklórozottól az oktaklórozottig terjedő PCDD/PCDF homológ csoportok mindegyikéből legalább egy vegyületet, és a dioxinszerű PCB homológ csoportok mindegyikéből legalább egy vegyületet kell hozzáadni a mintához (más megoldásként legalább egy-egy vegyületet a PCDD-k/PCDF-ek és dioxinszerű PCB-k ellenőrzéséhez használt tömegspektrometriás szelektív ionkövetéses funkciókhoz). A megerősítő módszerek esetében a 2,3,7,8-as szénatomokon helyettesített mind a tizenhét PCDD-ből/PCDF-ből készített, ^{13}C -jelölésű belső standardot és mind a tizenkét dioxinszerű PCB-ből készített, ^{13}C -jelölésű belső standardot használni kell.
- Ezenkívül megfelelő kalibráló oldatok alkalmazásával relatív válaszfaktorokat kell meghatározni azon vegyületekre, amelyek ^{13}C -jelölésű analógia nem lett hozzáadva a mintához.
- A növényi eredetű élelmiszerek és a 10 %-nál kevesebb zsírt tartalmazó állati eredetű élelmiszerek esetében a belső standardokat kötelezően az extrahálás előtt kell a mintához adni. A 10 %-nál nagyobb zsírtartalmú állati eredetű élelmiszerek esetében a belső standardokat vagy a zsírextrakció előtt vagy az után kell a mintához adni. Az extrakció hatékonyságát megfelelően hitelesíteni kell, figyelembe véve, hogy a belső standardok hozzáadása melyik szakaszban történt, illetve hogy az eredményeket termékre vagy zsírra kell-e megadni.
- GC/MS elemzés előtt a kihozatal mérésére egy vagy két (kísérő) standardot is hozzá kell adni a mintához.
- A kihozatalt ellenőrizni kell. A megerősítő módszerek esetében az egyes belső standardoknál a kihozatalnak a 60–120 %-os tartományban kell lennie. Egyes vegyületeknél, különösen néhány 7, illetve 8 klóratomot tartalmazó dibenzo-p-dioxin és dibenzo-furán esetében ennél kisebb vagy nagyobb kihozatal is elfogadható, feltéve, hogy TEQ-értékük részaránya a PCDD-k/PCDF-ek és dioxinszerű PCB-k összegén alapuló TEQ-összértéken belül legfeljebb 10 %. GC/MS szűrőmódszerek esetében a kihozatalnak a 30–140 %-os tartományban kell lennie.

7.3. A zavaró anyagok eltávolítása

- A PCDD-ket/PCDF-eket megfelelő kromatográfias eljárással (lehetőleg florisil-, alumínium-oxid- és/vagy szénoszlopon) el kell választani a zavaró klórozott vegyületektől, így például a nem dioxinszerű PCB-ktől és a klórozott difenil-éterektől.
- Az izomereket elegendő gázkromatográfias eljárással elválasztani (az 1,2,3,4,7,8-HxCDF és az 1,2,3,6,7,8-HxCDF esetében az alapzajnak 25 %-nál kisebbnek kell lennie).

7.4. Kalibrálás standard görbével

- A kalibrációs görbe tartományának le kell fednie a keresett koncentrációk megfelelő tartományát.

8. A BIOANALITIKAI MÓDSZEREKRE VONATKOZÓ EGYEDI KÖVETELMÉNYEK

A bioanalitikai módszerek biológiai alapelveken alapuló módszerek, mint például sejtalapú tesztek, receptor-tesztek vagy immunteresztek. E 8. pont általánosságban leírja a bioanalitikai módszerekre vonatkozó követelményeket.

Egy szűrőmódszer alapvetően „megfelelő”-nek vagy „feltehetően nem megfelelő”-nek minősít egy mintát. Ehhez a számított BEQ-értéket össze kell hasonlítani az alsó küszöbértékkel (lásd a 8.3. pontot). Az alsó küszöbérték alatti minták „megfelelő”-nek minősülnek, az azzal egyenlő vagy a feletti értékű minták pedig „feltehetően nem megfelelő”-nek, és ezeket megerősítő módszerrel elemezni kell. A gyakorlatban a felső határérték 2/3-ának megfelelő BEQ-érték alkalmazható a legalkalmasabb alsó küszöbértékként, ami biztosítja, hogy a „hamis megfelelő” arány 5 % alatt legyen és a „hamis nem megfelelő” eredmények aránya is elfogadható legyen. Mivel külön felső határértékek vannak a PCDD-kre/PCDF-kre, illetve a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összegére, a minták frakcionálás nélküli megfelelés-ellenőrzéséhez a biológiai teszteknel megfelelő alsó küszöbérték kell a PCDD-kre/PCDF-ekre. A beavatkozási szinteket meghaladó minták ellenőrzéséhez a vonatkozó keresett koncentráció megfelelő százalékaránya lehet alkalmas alsó küszöbérték.

Egyes bioanalitikai módszereknél továbbá tájékoztató BEQ-érték adható meg a munkatartományba eső és a jelentési határértéket meghaladó mintákra (lásd a 8.1.1. és a 8.1.6. pontot).

8.1. A mérési reakciók kiértékelése

8.1.1. Általános követelmények

- Ha a koncentrációk kiszámítása TCDD-s kalibrációs görbével történik, akkor a görbe alsó és felső végénél lévő értékek nagy szórást (nagy variációs együtthatót (CV)) mutatnak. A munkatartomány az a terület, ahol ez a CV kisebb, mint 15 %. A munkatartomány alját (jelentési határérték) úgy kell meghatározni, hogy az jelentősen (legalább háromszor) nagyobb legyen az elemzési vakmintákkal kapott eredményeknél. A munkatartomány tetejét általában az EC_{70} jelenti (a legnagyobb hatásos koncentráció 70 %-a), de ennél kisebbnek kell lennie, ha ebben a tartományban a CV nagyobb, mint 15 %. A munkatartományt a hitelesítés során kell meghatározni. Az alsó küszöbértékeknek (lásd a 8.3. pontot) a munkatartomány belsejében kell lenniük.
- A standard oldatokat és a mintakivonatokat legalább két párhuzamos elemzéssel kell mérni. Két párhuzamos elemzést a lemezen elosztva 4–6 cellában mért standard oldatnak vagy kontrollkivonatnak olyan reakciókat vagy koncentrációkat kell adnia (ez csak a munkatartományban lehetséges), amelyek variációs együtthatója (CV) < 15 %.

8.1.2. Kalibrálás

8.1.2.1. Kalibrálás standard görbével

- A mintában lévő mennyiségeket a mérési reakció és a TCDD-vel (vagy a PCB-126-tal vagy pedig PCDD-ből/PCDF-ből/dioxinszerű PCB-ből álló standard keverékkel) készített kalibrációs görbe összehasonlításával kell megbecsülni, és ez alapján lehet kiszámítani a kivonatra és ezt követően a mintára jellemző BEQ-értéket.
- A kalibrációs görbéknek 8–12 (legalább két párhuzamos elemzéssel kapott) koncentrációt kell tartalmazniuk úgy, hogy elegendő koncentráció legyen a görbe alsó részén (a munkatartományban). Külön figyelmet kell fordítani a munkatartományban a görbeilleszkedés minőségére. Ennél az R^2 érték kevéssé vagy egyáltalán nem használható az illeszkedés jóságának becslésére a nem lineáris regresszió esetében. Jobb illeszkedést lehet elérni a görbe munkatartományában számított és mért koncentrációk közötti legkisebb különbségek, például a legkisebb maradék négyzetösszeg alkalmazásával.
- A mintakivonat becsült koncentrációját ezután korrigálni kell egy vakmátrixra/vakoldószerre számított BEQ-értékekkel (az alkalmazott oldószerek és vegyszerek szennyeződéseinek figyelembe vétele céljából) és a látszólagos kihozattal (ennek kiszámítása a reprezentatív vegyületkombinációkat a keresett koncentráció körüli koncentrációkban tartalmazó, alkalmas referenciaminták BEQ-értékéből történik). A kihozattal való korrigáláshoz a látszólagos kihozatalnak mindig az előírt tartományba kell esnie (lásd a 8.1.4. pontot). A kihozattal való korrigáláshoz használt referenciamintáknak meg kell felelniük a 8.2. pontban ismertetett követelményeknek.

8.1.2.2. Kalibrálás referenciamintákkal

Más megoldásként használható legalább négy, a keresett koncentráció körüli koncentrációjú referenciamintával (lásd a 8.2. pontot: egy vakmátrix, plusz három referenciaminta, melyek koncentrációja a keresett koncentráció 0,5-szerese, 1,0-szerese, illetve 2,0-szerese) készített kalibrációs görbe, így nincs szükség a vakminta eredményeivel és a kihozattal történő korrigálásra. Ebben az esetben a felső határérték 2/3-ának megfelelő mérési reakció (lásd a 8.3. pontot) közvetlenül kiszámítható ezekből a mintákból és alsó küszöbértékként használható. A beavatkozási szinteket meghaladó minták ellenőrzéséhez a beavatkozási szintek megfelelő százalékaránya lehet az alkalmas alsó küszöbérték.

8.1.3. A PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k meghatározása külön-külön

A kivonatok szétválaszthatók olyan frakciókra, melyek PCDD-eket/PCDF-eket, illetve dioxinszerű PCB-eket tartalmaznak, így külön-külön meghatározható a PCDD-k/PCDF-ek, illetve a dioxinszerű PCB-k TEQ-értéke (BEQ-értékként kifejezve). A dioxinszerű PCB-eket tartalmazó frakció eredményeinek kiszámításához lehetőleg a PCB-126-tal készített standarddal felvett kalibrációs görbét kell használni.

8.1.4. Biológiai tesztek látszólagos kihozatala

A „biológiai tesztek látszólagos kihozatalát” a keresett koncentráció körüli reprezentatív vegyületkombinációkat tartalmazó alkalmas referenciamintákból kell kiszámítani és a BEQ-értéknek a TEQ-értékhez képesti százalékában kell megadni. A teszt típusától és az alkalmazott TEF-értékektől⁽¹⁾ függően a dioxinszerű PCB-kre vonatkozó TEF- és REP-tényezők közötti különbségek a dioxinszerű PCB-k esetében a PCDD-khez/PCDF-ekhez képest kis látszólagos kihozatalt okozhatnak. Ezért ha a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k meghatározása külön-külön történik, akkor a biológiai teszt látszólagos kihozatalának a következőnek kell lennie: dioxinszerű PCB-knél 25–60 %, PCDD-knél/PCDF-eknél pedig 50–130 % (a tartományok a TCDD-s kalibrációs görbére vonatkoznak). Mivel a dioxinszerű PCB-k hozzájárulása a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összegéhez a mátrixoktól és a mintáktól függően változhat, a biológiai teszt összegparaméterre vonatkozó látszólagos kihozatalai tükrözik ezeket a tartományokat és ezeknek 30 % és 130 % között kell lenniük.

8.1.5. A kihozatalok ellenőrzése mintatisztításnál

— A mintatisztítás során előforduló vegyületvesztést a hitelesítéskor ellenőrizni kell. A homológ csoportba tartozó különböző vegyületek keverékével preparált vakmintán el kell végezni a mintatisztítást (n = legalább 3), és a kihozatalt és a variabilitást GC/HRMS elemzéssel kell ellenőrizni. A kihozatalnak 60 % és 120 % között kell lennie, főként olyan vegyületeknél, amelyek 10 %-nál nagyobb mértékben járulnak hozzá a TEQ-értékhez a különféle keverékekben.

8.1.6. Jelentési határérték

— A BEQ-értékeknek a jelentésben történő megadásához jelentési határértéket kell meghatározni jellemző vegyületkombinációkat tartalmazó adott mátrixmintákból (nem a standard kalibrációs görbéből, mivel a görbe alján kicsi a módszerpontosság). Figyelembe kell venni az extrakció és a mintatisztítás hatásait. A jelentési határértéket úgy kell meghatározni, hogy az jelentősen (legalább háromszor) nagyobb legyen az elemzési vakmintákkal kapott eredményeknél.

8.2. Referenciaminták használata

- A referenciamintáknak reprezentálniuk kell a mintamatrixot, a vegyületkombinációkat és a PCDD-knek/PCDF-eknek és a dioxinszerű PCB-knek a keresett koncentráció (felső határérték vagy beavatkozási szint) körüli koncentrációtartományait.
- Mindegyik mérésorozatban lennie kell lehetőleg egy vakmátrixnak vagy, ha ez nem lehetséges, elemzési vakmintának, valamint a keresett koncentráció körüli koncentrációjú referenciamintának. Ezeket a mintákat egy időben és azonos körülmények között kell extrahálni és elemezni. A referenciamintának egyértelműen nagyobb reakciót kell adnia, mint a vakmintának, így biztosítva az elemzés alkalmaságát. Ezek a minták használhatók a vakminta eredményeivel és a kihozattal való korrigáláshoz.
- A kihozattal való korrigáláshoz választott referenciamintáknak reprezentatívnak kell lenniük az elemzett mintákra, ami azt jelenti, hogy a vegyületkombinációk nem okozhatják a koncentrációk alábecslését.
- A keresett koncentráció ellenőrzésére például a keresett koncentráció felének és kétszeresének megfelelő további referenciamintákat is alkalmazni lehet annak igazolására, hogy az elemzés alkalmasága a keresett tartományban megfelelő. Ezek a minták együttesen használhatók az elemzett minták BEQ-értékeinek kiszámítására (lásd a 8.1.2.2. pontot).

8.3. Az alsó küszöbértékek meghatározása

Meg kell határozni a BEQ-értékként kapott bioanalitikai eredmények és a GC/HRMS módszerrel kapott TEQ-értékek közötti összefüggést, például egyeztetett mátrixokkal végzett kalibrálási kísérletekkel, a felső határérték 0-szorosával, 0,5-szeresével, 1-szeresével és 2-szeresével egyenlő koncentrációkra preparált referenciamintákat használva, mindegyik koncentrációnál hat-hat ismétléssel (n=24). Ebből az összefüggésből meg lehet becsülni a korrigálási tényezőket (vakminta és kihozatal), de azokat minden mérésorozatban elemzési vakminták/vakmátrixok és kihozatali minták segítségével ellenőrizni kell (lásd a 8.2. pontot).

Alsó küszöbértéket kell megállapítani annak eldöntéséhez, hogy a minta megfelel-e a PCDD-kre/PCDF-ekre és a dioxinszerű PCB-kre külön-külön, vagy pedig a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összegére meghatározott felső határértéknek, illetve adott esetben a beavatkozási szintnek. Ezeket a (vakminta eredményeivel és a kihozattal korrigált) bioanalitikai eredmények eloszlásának alsó végpontja jelenti, amely megfelel a GC/HRMS módszernél használt, 5 %-nál kisebb „hamis megfelelő” arányt és 25 %-nál kisebb RSD_R-t feltételező 95 %-os megbízhatósági szinten alapuló döntési határértéknek. A GC/HRMS módszernél használt döntési határérték a felső határérték, figyelembe véve a mérési bizonytalanságot.

A gyakorlatban a (BEQ-értékként kifejezett) alsó küszöbérték a következő módszerek egyikével számítható ki (lásd az 1. ábrát):

⁽¹⁾ A jelenlegi előírások az alábbi kiadványban közzétett TEF-értékeken alapulnak: M. Van den Berg és mtsai., *Toxicol Sci* 93 (2), 223–241. o. (2006).

8.3.1. A 95 %-os predikációs intervallum alsó sávja a GC/HRMS módszernél használt döntési határértéknél:

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

ahol:

BEQ_{DL} A GC/HRMS módszer döntési határértékének – amely a mérési bizonytalanságot is tartalmazó felső határérték – megfelelő BEQ

$s_{y,x}$ maradék szórás

$t_{\alpha, f=m-2}$ Student-tényező ($\alpha = 5\%$, $f = \text{szabadságfok, egyoldali}$)

m a kalibrációs pontok összesen (j index)

n az ismétlések száma az egyes koncentrációknál

x_i az i . kalibrációs pontnál a minta GC/HRMS módszerrel mért koncentrációja (TEQ-értékként)

\bar{x} az összes kalibrálási minta koncentrációjának (TEQ-érték) átlaga

$$Q_{xx} = \sum_{j=1}^m (x_i - \bar{x})^2 \text{ négyzetösszeg-paraméter, } i = \text{az } i. \text{ kalibrálási pont indexe}$$

8.3.2. A GC/HRMS módszer döntési határértékének megfelelő szennyezettségű minták párhuzamos elemzéseinek ($n \geq 6$) (a vakminta eredményeivel és a kihozattal korrigált) bioanalitikai eredményeiből, az eloszlási görbének a megfelelő BEQ-átlagértéknél lévő alsó végpontjaként:

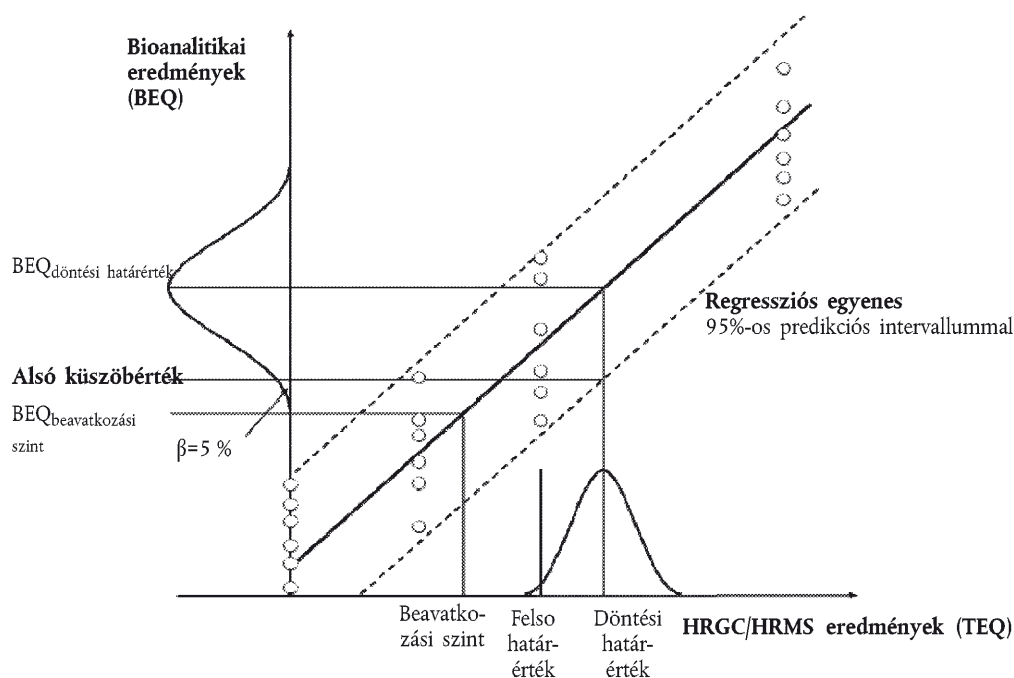
$$\text{Alsó küszöbérték} = \text{BEQ}_{\text{DL}} - 1,64x\text{SD}_R$$

ahol:

SD_R a biológiai tesztek BEQ_{DL} -értékre kapott eredményeinek szórása, a laboratóriumon belüli reprodukálhatóság körülményei között mérve.

8.3.3. Számítás a keresett koncentráció 2/3-ának megfelelő szennyezettségű minták párhuzamos elemzéseinek ($n \geq 6$) a (vakminta eredményeivel és a kihozattal korrigált, BEQ-értékként kifejezett) bioanalitikai eredmények átlagértékeként: Ez azon a megfigyelésen alapul, hogy a koncentráció a 8.3.1. pontban vagy a 8.3.2. pontban meghatározott alsó küszöbérték körül lesz.

1. ábra



5 %-nál kisebb „hamis megfelelő” arányt és 25 %-nál kisebb RSD_R -t feltételező 95 %-os megbízhatósági szinten alapuló alsó küszöbértékek kiszámítása: 1. a 95 %-os predikciós intervallum alsó sávja a HRGC/HRMS módszernél használt döntési határértéknél, 2. a HRGC/HRMS módszer döntési határértékének megfelelő szennyvezettségű minták párhuzamos elemzéseinek ($n > 6$) (a vakminta eredményeivel és a kihazattal korrigált) bioanalitikai eredményeiből, az eloszlási görbének (az ábrán a harang alakú görbe) a megfelelő BEQ-átlagértéknél lévő alsó végpontjaként.

8.3.4. Az alsó küszöbértékek korlátozásai:

A korlátozott számú, különböző mátrixú/vegyületkombinációjú mintákkal végzett hitelesítés során kapott RSD_R -ból kiszámított, BEQ-értéken alapuló alsó küszöbértékek nagyobbak lehetnek a TEQ-értéken alapuló keresett koncentrációknál, mivel hitelesítéskor nagyobb módszerpontosság érhető el, mint a rutinszerű elemzéseknél, ahol a lehetséges vegyületkombinációk ismeretlen skáláját kell ellenőrizni. Ilyen esetekben az alsó küszöbérték kiszámításához $RSD_R = 25$ %-ot kell venni, vagy pedig a keresett koncentráció kétharmadát célszerű alsó küszöbértéknek tekinteni.

8.4. Alkalmasságjellemzők

- Mivel a bioanalitikai módszereknél nem alkalmazható belső standard, a mérésorozatokon belüli és a sorozatok közötti szórás megállapításához vizsgálni kell a bioanalitikai módszerek megismételhetőségét. A megismételhetőségnek 20 % alatt, a laboratóriumon belüli reprodukálhatóságnak pedig 25 % alatt kell lennie. Ehhez a vakminta eredményeivel és a kihazattal korrigált BEQ-értékként számított koncentrációkat kell használni.
- A hitelesítési eljárás részeként a tesztről ki kell mutatni, hogy különbséget tesz a vakminta eredménye és az alsó küszöbérték között, és így lehetővé teszi a megfelelő alsó küszöbérték felett lévő minták azonosítását (lásd a 8.1.2. pontot).
- Meg kell határozni a keresett vegyületeket, az esetleges zavarásokat és a vakminták elfogadható legnagyobb értékeit.
- Egy mintakivonat három párhuzamos meghatározásakor kapott reakciók vagy az ilyen reakcióból számított koncentrációk (csak a munkatartományban lehetséges) százalékos szórása nem lehet nagyobb 15 %-nál.
- A referenciaminták BEQ-értékként kifejezett, korrigálás (vakminta és keresett koncentráció) nélküli eredményeit kell használni a bioanalitikai módszer egy meghatározott időszak alatti alkalmasságának értékelésére.
- Az elemzési vakmintákról és a referenciaminták egyes típusairól minőség-ellenőrzési nyilvántartást kell vezetni, és ellenőrizni kell, hogy az analitikai alkalmasság biztosan megfelel-e a követelményeknek, az elemzési vakminták esetében főként a munkatartomány aljához képest előírt legkisebb különbség, a referenciaminták esetében pedig főként a laboratóriumon belüli reprodukálhatóság tekintetében. Az elemzési vakmintáknál ügyelni kell arra, hogy a kivonás miatt ne keletkezessenek „hamis megfelelő” eredmények.
- A szűrőmódszer alkalmasságának, valamint a BEQ és a TEQ közötti összefüggés értékeléséhez a feltehetően nem megfelelő mintáknak és a megfelelő minták 2–10 %-ának (mátrixonként legalább 20 minta) GC/HRMS módszerrel végzett elemzéséből származó eredményeket kell összegyűjteni és felhasználni. Ez az adatbázis használható a hitelesített mátrixokkal végzett rutinszerű elemzésekre vonatkozó alsó küszöbértékek újraértékeléséhez.
- A módszerek alkalmassága igazolható körvizsgálatokban való részvétellel is. A körvizsgálatokban elemzett minták eredményei, a felső határérték kétszereséig terjedő koncentrációtartományokban, felhasználhatók a „hamis megfelelő” arány kiszámításához, ha a laboratórium igazolni tudja az alkalmasságot. A mintáknak le kell fedniük a különféle forrásokat reprezentáló, leggyakoribb vegyületkombinációkat.
- Szennyeződési eseteknél az alsó küszöbértékek átértékelhetők, hogy tükrözzék az adott külön esemény egyedi mátrix- és vegyületkombinációit.

9. AZ EREDMÉNYEK JELENTÉSE

Megerősítő módszerek

- Amennyire az alkalmazott analitikai eljárás lehetővé teszi, az analitikai eredmények között fel kell tüntetni az egyes PCDD-/PCDF- és dioxinszerű PCB-vegyületek koncentrációit, és ezeket felfelé, lefelé és középre kerekített értékként kell a jelentésben megadni, hogy az az eredményekről a lehető legtöbb információt tartalmazza, lehetővé téve az eredményeknek a vonatkozó követelmények szerinti értelmezését.
- A jelentésnek a PCDD-k/PCDF-ek, a dioxinszerű PCB-k és a lipidek extrahálásához használt módszert is tartalmaznia kell. Olyan élelmiszerminták esetében, amelyeknél a felső határérték vagy a beavatkozási szint zsírra vetítve van meghatározva, és a zsírtartalomnak 0–2 % között kell lennie (a jelenlegi jogszabályoknak megfelelően), a lipidtartalmat meg kell határozni, és jelteni kell, míg a többi minta esetében a lipidtartalom meghatározása nem kötelező.

- Meg kell adni az egyes belső standardok kihozatalát abban az esetben, ha a kihozatal kívül esik a 7.2. pontban megadott tartományon, ha az eredmények meghaladják a felső határértéket vagy más esetekben, ha arra kérés érkezik.
- Mivel a minta megfelelőségéről való döntésnél figyelembe kell venni a mérési bizonytalanságot, ezt a paramétert is meg kell adni. Az analitikai eredményeket tehát $x \pm U$ formában kell megadni a jelentésben, ahol x az analitikai eredmény, U a kiterjesztett mérési bizonytalanság – a kiterjesztési tényező 2, amely körülbelül 95 %-os megbízhatósági szintet eredményez. A PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k külön történő meghatározása esetén a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k külön-külön kapott analitikai eredményeinél kapott kiterjesztett bizonytalanságok összegét kell használni a PCDD-k/PCDF-ek és a dioxinszerű PCB-k összegének kiszámításához.
- Ha a mérési bizonytalanság figyelembevétele a CC α alkalmazásával történik (a II. melléklet IV. pontjának 2. alpontjában leírt módon), akkor ezt a paramétert is meg kell adni a jelentésben.
- Az eredményeket ugyanabban a mértékegységben és legalább ugyanannyi tizedesjeggyel kell megadni, ahogy az 1881/2006/EK rendelet a felső határértékeket megadja.

Bioanalitikai szűrőmódszerek

- A szűrés eredményét „megfelelő” vagy „feltehetően nem megfelelő” megjelöléssel kell megadni.
- Ezenkívül az eredmény a PCDD-kre/PCDF-ekre, illetve dioxinszerű PCB-kre megadható (TEQ-érték helyett) bioanalitikai egyenértékként (BEQ-értékként) (lásd a III. melléklet 2. pontját).
- Ha a számított BEQ-értékre meg van adva mérési bizonytalanság, például szórásként, akkor annak a minta legalább három párhuzamos komplett elemzésén kell alapulnia (az extrakciótól, a mintatisztításon át a mérési reakciók meghatározásáig).
- A jelentési határérték alatti reakciókat adó mintákat „jelentési határérték alatt” megjelöléssel kell feltüntetni.
- A jelentésnek minden mintamátrix-típusnál tartalmaznia kell az értékelés alapját képező keresett koncentrációt (felső határérték, beavatkozási szint).
- A jelentésnek tartalmaznia kell az alkalmazott teszt típusát, a teszt alapelvét és a kalibráció típusát.
- A jelentésnek a PCDD-k/PCDF-ek, a dioxinszerű PCB-k és a lipidek extrahálásához használt módszert is tartalmaznia kell. Olyan élelmiszerminták esetében, amelyeknél a felső határérték vagy a beavatkozási szint zsírra vetítve van meghatározva, és a zsírtartalomnak 0–2 % között kell lennie (a jelenlegi jogszabályoknak megfelelően), a lipidtartalmat meg kell határozni, és jelteni kell, míg a többi minta esetében a lipidtartalom meghatározása nem kötelező.

A III. MELLÉKLET függeléke

Az Egészségügyi Világszervezet (WHO) Nemzetközi Kémiai Biztonsági Programja (IPCS) keretében 2005 júniusában Genfben tartott szakértői konferencia megállapításai alapján számított, a humán kockázatok felméréséhez használt WHO-TEF-értékek (Martin van den Berg és mtsai.: The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds (Dioxinok és dioxinszerű vegyületek emberekre és emlősökre vonatkozó toxicitási egyenérték-tényezőinek az Egészségügyi Világszervezet által 2005-ben végzett újraértékelése). *Toxicological Sciences* 93(2), 223–241 (2006)).

Vegyület	TEF-érték	Vegyület	TEF-érték
Dibenzo-p-dioxinok („PCDD-k”)		„Dioxinszerű” PCB-k: Nem orto-PCB-k + Mono-orto-PCB-k	
2,3,7,8-TCDD	1		
1,2,3,7,8-PeCDD	1	Nem orto-PCB-k	
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		
Dibenzo-furánok („PCDF-ek”)		Mono-orto PCB-k	
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		

Alkalmazott rövidítések: „T” = tetra; „Pe” = penta; „Hx” = hexa; „Hp” = hepta; „O” = okta; „CDD” = klór-dibenzo-dioxin; „CDF” = klór-dibenzo-furán; „CB” = klór-bifenil.

IV. MELLÉKLET

Az egyes élelmiszerekben előforduló nem dioxinszerű pcb-k (PCB-28, -52, -101, -138, -153, -180) koncentrációjának hatósági ellenőrzéséhez használt minta-előkészítés és az elemzési módszerekre vonatkozó követelmények

1. Az alkalmazandó kimutatási módszerek

Gázkromatográfia/elektronbefogásos kimutatás (GC/ECD), GC/LRMS, GC/MS-MS, GC/HRMS vagy hasonló módszerek.

2. A keresett analitok beazonosítása és megerősítése

— A belső standardokhoz vagy referenciastandardokhoz viszonyított relatív retenciók idő (elfogadható eltérés: $\pm 0,25\%$).

— Gázkromatográfias elválasztásnál meg kell erősíteni, hogy megtörtént-e mind a hat indikátor PCB (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 és PCB-180) elválasztása a zavaró anyagoktól, főként az együtt eluálódó PCB-ktől, különösen akkor, ha a minták koncentrációi a jogszabályi határértékek tartományában vagy a fölött vannak.

Megjegyzés: A tapasztalatok szerint a következő vegyületeknél például gyakran előfordul az együttes eluáció: PCB-28/-31, PCB-52/-69 és PCB-138/-163/-164. A GC/MS módszernél figyelembe kell venni az esetleg a nagyobb mértékben klórozott vegyületek fragmentumai által okozott zavarást is.

— A GC/MS módszerekre vonatkozó előírások:

— Mélni kell legalább a következőket:

— a HRMS-nél két meghatározott ion,

— LRMS-nél két meghatározott $m/z > 200$ ion vagy három meghatározott $m/z > 100$ ion,

— az MS-MS-nél 1 elővegyület- és 2 termékion.

— Kiválasztott tömegfragmentumok gyakoriságára megengedett tűrések:

Kiválasztott tömegfragmentumok gyakoriságának relatív eltérése az elméleti gyakorisághoz vagy a keresett ion (a vizsgált ionok közül a leggyakoribb) és a minősítő ion(ok) kalibrációs standardjához képest:

A minősítő ion(ok) relatív intenzitása a keresett ionhoz képest	GC-EI-MS (relatív eltérés)	GC-CI-MS, GC-MS ⁿ (relatív eltérés)
> 50 %	$\pm 10\%$	$\pm 20\%$
> 20 %–50 %	$\pm 15\%$	$\pm 25\%$
> 10 %–20 %	$\pm 20\%$	$\pm 30\%$
$\leq 10\%$	$\pm 50\%$ (*)	$\pm 50\%$ (*)

(*) Mivel van elég 10 %-nál nagyobb relatív intenzitású tömegfragmentum, a keresett ionhoz képest 10 %-nál kisebb relatív intenzitású minősítő ion(ok) használata nem ajánlott.

— A GC/ECD módszerekre vonatkozó előírások:

A tűrést meghaladó eredményeket különböző polaritású állófázist használó két gázkromatográfias oszloppal meg kell erősíteni.

3. A módszerek alkalmasságának igazolása

A módszerek alkalmasságát a keresett koncentráció tartományában (a keresett koncentráció felétől a kétszereséig) kell hitelesíteni úgy, hogy az ismételt elemzések elfogadható variációs együtthatót adnak (a közbenső módszerpontosságra vonatkozó előírásokat lásd a 8. pontban).

4. A mennyiségi meghatározás határértéke

A vakmintákkal kapott eredmények nem lehetnek nagyobbak a felső határértéknek megfelelő szennyeződésközpontosság 30 %-ánál⁽¹⁾.

5. Minőség-ellenőrzés

Rendszeres vakkontrollmérések, preparált minták elemzése, minőség-ellenőrzési minták, részvétel a vonatkozó mátrixokkal végzett laboratóriumközi körvizsgálatokban.

⁽¹⁾ Határozottan ajánlott, hogy a reagenssel készített vakminta koncentrációjának hozzájárulása a mintában lévő szennyeződés koncentrációjához ennél kisebb legyen. A laboratórium felelőssége a vakminták koncentrációeltéréseinek ellenőrzés alatt tartása, különösen akkor, ha a vakmintákkal kapott eredményeket le kell vonni az analitikai eredményekből.

6. A kihozatalok ellenőrzése

- A keresett analitokhoz hasonló fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkező alkalmas belső standardokat kell használni.
- Belső standardok használata:
 - Hozzáadás a termékekhez (extrahálás és mintatisztítás előtt),
 - Lehetséges hozzáadás az extrahált zsírhoz (a mintatisztítás előtt) is, ha a felső érték zsírra vetítve van meghatározva.
- A mind a hat izotópos jelölésű indikátor PCB-vegyületet használó módszerekre vonatkozó előírások:
 - az eredményeket korrigálni kell a belső standardok kihozatalával,
 - az izotópjelölésű belső standardok általánosan elfogadott kihozatala 50 és 120 % közé esik,
 - A hat indikátor PCB összegéhez 10 %-nál kisebb mértékben hozzájáruló egyes vegyületeknél elfogadható ennél kisebb vagy nagyobb kihozatal.
- A nem mind a hat izotópos jelölésű indikátor PCB-ből készített belső standardokat vagy más belső standardokat használó módszerekre vonatkozó előírások:
 - a belső standardok kihozatalát minden minta esetében ellenőrizni kell,
 - a belső standardok elfogadott kihozatala 60 és 120 % közé esik,
 - az eredményeket korrigálni kell a belső standardok kihozatalával.
- Az izotóppal nem jelölt vegyületek kihozatalát olyan preparált mintákkal vagy minőség-ellenőrzési mintákkal kell ellenőrizni, amelyek koncentrációja a keresett koncentráció körüli tartományba esik. Ezeknek a rokon vegyületeknek a kihozatala akkor elfogadható, ha 70 és 120 % közé esik.

7. A laboratóriumokra vonatkozó követelmények

A 882/2004/EK rendeletnek megfelelően az analitikai minőségbiztosítás alkalmazásának biztosítása érdekében a laboratóriumokat az ISO 58 útmutató szerint működő elismert testületnek kell akkreditálnia. A laboratóriumokat az EN ISO/IEC 17025 szabvány szerint kell akkreditálni.

8. Alkalmasságjellemzők: A keresett koncentrációban jelen lévő hat indikátor PCB összegére vonatkozó kritériumok

Valódiság	– 30–+ 30 %
Közbenső módszerpontosság (RSD%)	≤ 20 %
A felfelé és a lefelé kerekítés közötti különbség	≤ 20 %

9. Az eredmények jelentése

- Amennyire az alkalmazott analitikai eljárás lehetővé teszi, az analitikai eredmények között fel kell tüntetni az egyes PCB rokon vegyületek koncentrációit, és ezeket felfelé, lefelé és középre kerekített értéként kell a jelentésben megadni, hogy az az eredményekről a lehető legtöbb információt tartalmazza, lehetővé téve az eredményeknek a vonatkozó követelmények szerinti értelmezését.
- A jelentésnek a PCB-k és a lipidek extrahálásához használt módszert is tartalmaznia kell. Olyan élelmiszerminták esetében, amelyeknél a felső határérték zsírra vetítve van meghatározva, és a zsírtartalomnak 0–2 % között kell lennie (a jelenlegi jogszabályoknak megfelelően), a lipidtartalmat meg kell határozni, és jelenteni kell, míg a többi minta esetében a lipidtartalom meghatározása nem kötelező.
- Meg kell adni az egyes belső standardok kihozatalát abban az esetben, ha a kihozatal kívül esik a 6. pontban megadott tartományon, ha az eredmények meghaladják a felső határértéket vagy más esetekben, ha arra kérés érkezik.
- Mivel a minta megfelelőségéről való döntésnél figyelembe kell venni a mérési bizonytalanságot, ezt a paramétert is meg kell adni. Az analitikai eredményeket tehát $x \pm U$ formában kell megadni a jelentésben, ahol x az analitikai eredmény, U a kiterjesztett mérési bizonytalanság – a kiterjesztési tényező 2, amely körülbelül 95 %-os megbízhatósági szintet eredményez.
- Ha a mérési bizonytalanság figyelembevétele a CC α alkalmazásával történik (a II. melléklet IV. pontjának 1. alpontjában leírt módon), akkor ezt a paramétert is meg kell adni a jelentésben.
- Az eredményeket ugyanabban a mértékegységben és legalább ugyanannyi tizedesjeggyel kell megadni, ahogy az 1881/2006/EK rendelet a felső határértékeket megadja.