

31981L0432

L 167/6

AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK HIVATALOS LAPJA

1981.6.24.

A BIZOTTSÁG IRÁNYELVE

(1981. április 29.)

az anyagokból és tárgyakból élelmiszerbe kerülő vinil-klorid hatósági ellenőrzésére szolgáló közösségi vizsgálati módszer megállapításáról

(81/432/EGK)

AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK BIZOTTSÁGA,

tekintettel az Európai Gazdasági Közösséget létrehozó szerződésre,

tekintettel a vinil-klorid-monomert tartalmazó és élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő anyagokra és tárgyakra vonatkozó tagállami jogszabályok közelítéséről szóló, 1978. január 30-i 78/142/EGK tanácsi irányelvre ⁽¹⁾ és különösen annak 3. cikkére,

mivel a 78/142/EGK irányelv 2. cikke megállapítja, hogy az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő vagy már érintkezésbe került anyagok és tárgyak nem vihetnek át az élelmiszerekbe olyan mennyiségű vinil-kloridot, amelyet egy 0,01 mg/kg ki-mutathatósági határral rendelkező módszer segítségével ki lehet mutatni, a 3. cikk pedig előírja, hogy e határt közösségi vizsgálati módszerrel kell ellenőrizni;

mivel a laboratóriumok közötti együttműködésben végzett próbák alapján a mellékletben leírt módszer kellően pontosnak és megismételhetőnek bizonyult ahhoz, hogy azt közösségi módszerként el lehessen fogadni;

mivel az ezen irányelvben előírt intézkedések összhangban vannak az Élelmiszerügyi Állandó Bizottság véleményével,

ELFOGADTA EZT AZ IRÁNYELVET:

1. cikk

Az anyagokból és tárgyakból élelmiszerekbe kerülő vinil-klorid hivatalos ellenőrzéséhez szükséges vizsgálatot a mellékletben leírt módszerrel kell végezni.

2. cikk

A tagállamok hatályba léptetik azokat a törvényi, rendeleti és közigazgatási rendelkezéseket, amelyek szükségesek ahhoz, hogy ennek az irányelvnek 1982. október 1. előtt megfeleljenek. Erről haladéktalanul tájékoztatják a Bizottságot.

3. cikk

Ennek az irányelvnek a tagállamok a címzettjei.

Kelt Brüsszelben, 1981. április 29-én.

a Bizottság részéről

Karl-Heinz NARJES

a Bizottság tagja

(¹) HL L 44., 1978.2.15., 15. o.

MELLÉKLET

AZ ANYAGOKBÓL ÉS TÁRGYAKBÓL ÉLELMISZEREKBE KIBOCSÁTOTT VINIL-KLORID MEGHATÁROZÁSA

1. TÁRGY ÉS ALKALMAZÁSI TERÜLET

A módszerrel az élelmiszerekben levő vinil-klorid-mennyiséget lehet meghatározni.

2. VIZSGÁLATI ALAPELV

Az élelmiszerekben levő vinil-klorid (VC) mennyiségét gázkromatográfiával határozzák meg, a *headspace*-módszer alkalmazásával.

3. REAGENSEK

3.1. 99,5 térfogatszázaléknál nagyobb tisztaságú vinil-klorid (VC).

3.2. N,N-dimetilacetamid (DMA), szennyeződésmentes, a vinil-kloriddal vagy a mérési körülmények között a belső standarddal (3.3.) azonos retenciós idejű.

3.3. DMA-ban (3.2.) oldott dietil-éter vagy cisz-2-butén, mint belső standardoldat. E belső standardok nem tartalmazhatnak olyan szennyeződést, amelynek retenciós ideje a mérési körülmények között azonos a vinil-kloridéval.

3.4. Desztillált víz vagy ennek megfelelő tisztaságú ioncserélt víz.

4. ESZKÖZÖK

Megjegyzés:

Csak akkor szerepel a felsorolásban egy műszer vagy készülék, ha az speciális vagy pedig különleges előírások alapján készült. Feltételezzük, hogy a szokásos laboratóriumi készülékek rendelkezésre állnak.

4.1. Gázkromatográf, automata *headspace* mintavevővel vagy kézi mintabefecskendezővel ellátva.

4.2. Lángionizációs detektor vagy a 7. pontban említett egyéb detektorok.

4.3. Gázkromatográfiás oszlop

Az oszlopnak lehetővé kell tennie a levegő, a VC, és ha alkalmazzák, a belső standard csúcsainak elkülönítését.

Emellett a kombinált 4.2. és 4.3. pont szerinti rendszereknek biztosítaniuk kell, hogy az 1 liter DMA-ban 0,005 mg VC-ot vagy az 1 kilogramm DMA-ban 0,005 mg VC-ot tartalmazó oldatokkal kapott jel legalább ötszöröse legyen a háttérzajnak.

4.4. Mintafiolák vagy -palackok, szilikon vagy butilkaucsuk septummal ellátva.

A kézi mintavételi technika alkalmazásakor a minta fecskendő segítségével történő kivétele a *headspace*-ből részleges vákuum képződését okozhatja a fiola vagy a palack belsejében. Ezért kézi technikáknál, ahol a mintavétel előtt a fiolákat nem helyezik nyomás alá, nagy fiolák használata ajánlatos.

4.5. Mikrofecskendők.

4.6. Légzáró fecskendők a kézi *headspace* mintavételhez.

4.7. 0,1 mg pontosságú analitikai mérleg.

5. ELJÁRÁS

FIGYELMEZTETÉS: a VC veszélyes anyag, szobahőmérsékleten gáz halmazállapotú, ezért az oldatokat jól szellőző elszívófülkében kell elkészíteni.

Megjegyzés:

Tegyük meg a szükséges óvintézkedéseket annak biztosítására, hogy egyáltalán ne jusson ki VC vagy DMA.

Kézi mintavételi technika alkalmazásakor egy belső standardot (3.3.) kell használni.

Belső standard használata esetén az egész eljárás alatt ugyanazon oldatot kell használni.

5.1. A VC-standardoldat elkészítése (A oldat)

5.1.1. Kb. 2000 mg/kg-os koncentrált VC-standardoldat

Egy megfelelő üvegedényt mérjük le 0,1 mg pontossággal, és helyezzünk bele egy bizonyos mennyiségű (pl. 50 ml) DMA-t (3.2.). Mérjük le újra. A DMA-hoz lassan befecskendezve adjunk egy kevés (pl. 0,1 g) folyadék vagy gáz halmazállapotú VC-ot (3.1.). A VC-ot bele is fúvathatjuk a DMA-ba, ha olyan készüléket használunk, amely megelőzi a DMA-veszteséget. Mérjük le újra 0,1 mg pontossággal. Várjunk két órát, hogy kialakuljon az egyensúlyi állapot. Ha belső standardot alkalmazunk, annyi belső standardot adjunk hozzá, hogy a koncentrált VC-standardoldatban a belső standard koncentrációja azonos legyen a 3.3. pont szerint készített belső standardoldatával. A standardoldatot tartsuk hűtőszekrényben.

5.1.2. Hígított VC-standardoldat készítése

Mérjük le egy adott mennyiséget a koncentrált VC-standardoldatból (5.1.1.), és hígítsuk ismert térfogatra vagy ismert súlyra DMA-val (3.2.) vagy belső standardoldattal (3.3.). Az így keletkező híg standardoldat (A oldat) koncentrációját mg/literben, illetve mg/kg-ban fejezzük ki.

5.1.3. A reakciógörbe elkészítése az A oldattal

Megjegyzés:

A görbének legalább hét pontpárt kell tartalmaznia.

A reakciók megismételhetőségének ⁽¹⁾ 1 liter vagy 1 kilogramm DMA-ban 0,002 mg VC-nál alacsonyabbnak kell lennie.

A görbét a legkisebb négyzetek módszerével kell kiszámítani e pontokból, vagyis a regressziós vonalat a következő egyenlettel kell kiszámítani:

$$y = a_1 x + a_0$$

ahol:

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

és

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

ahol:

y = az egyes méréseknél a csúcsok magassága vagy területe;

x = a megfelelő koncentráció a regressziós vonalon;

n = a végzett mérések száma ($n \geq 14$).

A görbének lineárisnak kell lennie, vagyis a mért reakciók (y_i) és a regressziós vonalból számított reakciók (z_i) megfelelő értékei közötti különbségek standard eltérése (s) osztva az összes reakció átlagértékével ($\bar{y}$) nem lehet több 0,07-nél.

Ezt a következő képletből lehet kiszámítani:

$$\frac{s}{\bar{y}} \leq 0.07$$

⁽¹⁾ Lásd az ISO DIS 5725: 1977 ajánlást.

ahol:

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

és:

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

ahol:

y_i = az egyes mért reakciók;

z_i = a megfelelő reakcióérték (y_i) a számított regressziós vonalon;

n = ≥ 14 .

Készítsünk két sorozatot legalább hét-hét fiolából (4.4.). Minden fiolához adjunk annyi híg VC-standardoldatot (5.1.2.) és DMA-t (3.2.) vagy DMA-ban oldott belső standardoldatot (3.3.), hogy a kettős oldatok végső VC-koncentrációja körülbelül 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050 stb. mg/liter vagy mg/kg DMA legyen, és minden fiolában ugyanannyi legyen az oldatok összterfoga. A híg VC-standardoldat (5.1.2.) mennyisége akkora legyen, hogy a hozzáadott VC-oldat összmennyiségének (µl) és a DMA (g vagy ml) vagy a belső standardoldat (3.3.) mennyiségének aránya ne legyen ötnél nagyobb. Zárjuk le a fiolákat és végezzük el az 5.4.2., 5.4.3. és 5.4.5. pontban leírt műveleteket. Szerkesszünk egy grafikont, amelyben az ordinátaértékek mutatják a kettős oldat VC-csúcsainak területét (vagy magasságát) vagy e területek (vagy magasságok) arányát a megfelelő belső standardcsúcsokhoz viszonyítva, az abszcissaértékek pedig a kettős oldatok VC-koncentrációját.

5.2. Az 5.1. pont szerinti standardoldatok elkészítésének hitelesítése

5.2.1. Egy második VC-standardoldat elkészítése (B oldat)

Ismételjük meg az 5.1.1. és 5.1.2. pontban leírt eljárást, hogy egy második híg standardoldatot kapjunk, amelynek ez esetben a koncentrációja körülbelül 0,02 mg VC/l vagy 0,02 mg VC/kg DMA vagy belső standardoldat. Ezen oldatot öntsük bele két fiolába (4.4.). Zárjuk le a fiolákat, és végezzük el az 5.4.2., 5.4.3. és 5.4.5. pontban leírt műveleteket.

5.2.2. Az A oldat érvényesítése

Ha a B oldatra (5.2.1.) vonatkozó két gázkromatográfiás meghatározás átlaga nem különbözik 5 %-nál nagyobb mértékben az 5.1.3. pont szerint kapott reakciós görbe megfelelő pontjától, az A oldat érvényesítése megtörtént. Ha a különbség 5 %-nál nagyobb, öntsük ki az 5.1. és 5.2. pont szerint nyert valamennyi folyadékot, és ismételjük meg az eljárást az elejétől kezdve.

5.3. Az „addíciós” görbe elkészítése

Megjegyzés:

A görbének legalább hét pontpárt kell tartalmaznia.

A görbét a legkisebb négyzetek módszerével kell e pontokból kiszámítani (5.1.3., harmadik francia bekezdés).

A görbének lineárisnak kell lennie, vagyis a mért reakciók (y_i) és a regressziós vonalból számított reakciók (z_i) megfelelő értékei közötti különbségek standard eltérése (s) osztva az összes reakció átlagértékével ($\bar{y}$) nem lehet több 0,07-nél (5.1.3., negyedik francia bekezdés).

5.3.1. A minta elkészítése

A vizsgálandó élelmiszermintának reprezentatívnak kell lennie az elemzésre beadott élelmiszere. Ezért az élelmiszert jól össze kell keverni, vagy apró darabokra kell vágni, és ezeket a mintavétel előtt össze kell keverni.

5.3.2. Az eljárás

Készítsünk két sorozatot legalább hét-hét fiolából (4.4.). Minden fiolába helyezzünk legalább 5 g mintát a vizsgált élelmiszerből (5.3.1.). Valamennyi fiolába azonos mennyiséget tegyünk. Azonnal zárjuk le a fiolákat. Adjunk minden fiolába a minta minden egyes grammjához 1 ml desztillált vizet, vagy ezzel legalább azonos tisztaságú ioncserélt vizet, vagy szükség esetén megfelelő oldószert. (Megjegyzés: homogén élelmiszerek esetében nem szükséges a desztillált víz vagy az ioncserélt víz hozzáadása). Minden fiolához adjunk annyi híg VC-standardoldatot (5.1.2.), szükség szerint olyat, amely belső standardot (3.3.) is tartalmaz, hogy a fiolához hozzáadott VC-koncentrációja 0,0005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040 és 0,050, stb. mg/kg élelmiszer legyen. Ügyeljünk arra, hogy minden fiolában azonos legyen a DMA vagy a belső standardot (3.3.) tartalmazó DMA összmennyisége. A híg VC-standardoldat (5.1.2.) és ahol használjuk, a hozzáadott DMA mennyisége olyan legyen, hogy ezen oldatok összes mennyiségének (μ l) és a fiolában levő élelmiszer mennyiségének (g) aránya a lehető legkisebb legyen, de semmiképpen se haladja meg az ötöt, ugyanakkor azonos legyen minden fiolában. Zárjuk le a fiolákat, és végezzük el az 5.4. pontban leírt műveletet.

5.4 Gázkromatográfiás meghatározás

- 5.4.1. Rázzuk össze a fiolákat, hogy az élelmiszermintából a lehető leghomogénebb oldatot vagy szuszpenziót kapjuk, ügyelve arra, hogy a bennük levő folyadék ne kerüljön érintkezésbe a septummal (4.4.).
- 5.4.2. Az összes lezárt fiolát (5.2. és 5.3.) két órára helyezzük egy 60 ± 1 °C-os vízfürdőbe, hogy egyensúlyi állapotot érjünk el. Szükség esetén újra rázzuk össze.
- 5.4.3. Vegyünk a fiolába egy *headspace*-mintát. Ha kézi mintavételi technikát alkalmazunk, ügyelni kell arra, hogy reprodukálható mintát kapjunk (4.4.), ehhez különösen a fecskendőket kell előmelegíteni a minta hőmérsékletére. Mérjük le a VC-ra – és ha használjuk, a belső standardra – vonatkozó csúcsok területét (vagy magasságát).
- 5.4.4. Szerkesszünk egy grafikont, amelyben az ordinátaértékek mutatják a VC-csúcsok területét (vagy magasságát) vagy a VC csúcsok területének (vagy magasságának) arányát a belső standardcsúcsok területéhez (vagy magasságához) viszonyítva, az abszcissaértékek pedig mutatják a hozzáadott VC mennyiségét (mg) az egyes fiolákba bemért élelmiszerminták mennyiségére (kg) vonatkozóan. A grafikonról mérjük le az abszcissa metszéspontját. Az így kapott érték lesz a VC koncentrációja a vizsgált élelmiszermintában.
- 5.4.5. Amint megjelennek a kromatogramon a DMA-csúcsok, egy megfelelő módszerrel távolítsuk el az oszlopról (4.3.) a felesleges DMA-t.

6. EREDMÉNYEK

Az anyagokból és tárgyakból a vizsgált élelmiszerekbe kerülő, mg/kg-ban kifejezett VC-ot a két meghatározás (5.4.) átlagaként határozzuk meg feltéve, hogy teljesül a 8. pontban említett megismételhetőségi követelmény.

7. A VC-TARTALOM MEGERŐSÍTÉSE

Azon esetben, ha az anyagokból és tárgyakból az élelmiszerekbe kerülő, a 6. pont szerint számított VC mennyisége meghaladja az 1978. január 30-i 78/142/EGK tanácsi irányelv 2. cikkének (2) bekezdésében szereplő követelményt, a két meghatározás (5.4.) során kapott értékeket a következő három módszer egyikével kell megerősíteni:

- i. legalább egy másik oszlop (4.3.) alkalmazása, amelynek eltérő polaritású álló fázisa van. Ezen eljárást addig kell folytatni, amíg olyan kromatogramot nem kapunk, amelyen nem látszik a VC és/vagy az élelmiszerminta összetevőit tartalmazó belső standardcsúcsok közötti átfedés;
- ii. egyéb detektorok, például mikroelektrolitikus vezetőképességű detektor ⁽¹⁾ alkalmazása;
- iii. tömegspektrometriás módszer alkalmazása; ez esetben, ha a 62-es és 64-es molekulatömegű (m/e) molekuláris ionok aránya 3:1, ezt nagy valószínűséggel úgy lehet tekinteni, hogy a VC jelenléte megerősítést nyert. Vitatható esetekben az egész tömegspektrumot ellenőrizni kell.

⁽¹⁾ Lásd Journal of Chromatographic Science (12. kötet), 1974. március, 152. oldal.

8. MEGISMÉTELHETŐSÉG

Az azonos mintákkal, azonos vizsgálatot végző személy által, egyidejűleg vagy gyorsan egymás után, azonos körülmények között végzett két meghatározás (5.4) eredményei közötti különbség nem lehet nagyobb az élelmiszer 1 kilogrammjára számított 0,003 mg VC-nál.
