

# REGLAMENTAI

## KOMISIJOS REGLAMENTAS (ES) 2017/771

2017 m. gegužės 3 d.

### kuriuo dėl dioksinų ir polichlorintų bifenilų koncentracijos nustatymo metodų iš dalies keičiamas Reglamentas (EB) Nr. 152/2009

(Tekstas svarbus EEE)

EUROPOS KOMISIJA,

atsižvelgdama į Sutartį dėl Europos Sąjungos veikimo,

atsižvelgdama į 2004 m. balandžio 29 d. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentą (EB) Nr. 882/2004 dėl oficialios kontrolės, kuri atliekama siekiant užtikrinti, kad būtų įvertinama, ar laikomasi pašarus ir maistą reglamentuojančių teisės aktų, gyvūnų sveikatos ir gerovės taisyklių <sup>(1)</sup>, ypač į jo 11 straipsnio 4 dalį,

kadangi:

- (1) Komisijos reglamente (EB) Nr. 152/2009 <sup>(2)</sup> pateikti polichlorintų dibenzo-p-dioksinų (toliau – PCDD), polichlorintų dibenzofuranų (toliau – PCDF), dioksinų tipo polichlorintų bifenilų (toliau – PCB) ir ne dioksinų tipo PCB koncentracijos nustatymo pašaruose metodai;
- (2) ES dioksinų ir PCB tyrimo etaloninė laboratorija pateikė įrodymų, kad dioksinų ir PCB analizės rezultatai tam tikrais atvejais yra nepatikimi, kai laboratorijos, atliekančios pašarų ūkio subjektų paimtų ėminių analizę pagal Europos Parlamento ir Tarybos reglamentą (EB) Nr. 183/2005 <sup>(3)</sup>, netaiko Reglamento (EB) Nr. 152/2009 V priedo B dalyje nurodytų tinkamumo kriterijų. Todėl tikslinga nustatyti, kad atliekant ėminių analizę privaloma taikyti tinkamumo kriterijus;
- (3) atsižvelgiant į tai, kad sprendimo riba, taikoma siekiant užtikrinti, kad analizės rezultatas viršija didžiausią leidžiamąją koncentraciją su tam tikra tikimybe, kaip nustatyta Komisijos sprendime 2002/657/EB <sup>(4)</sup>, nebetaikoma dioksinų, furanų ir PCB koncentracijos pašaruose analizei, tikslinga šį metodą panaikinti ir palikti tik išplėtosios neapibrėžties metodą, taikant aprėpties koeficientą 2, kuriuo užtikrinamas maždaug 95 % pasiklovimo lygis;
- (4) parengti matavimo neapibrėžties, radimo ribos (LOD) ir kiekybinio nustatymo ribos (LOQ) įvertinimo rekomendaciniai dokumentai. Tikslinga pateikti nuorodą į juos;
- (5) atsižvelgiant į tai, kad Reglamento (EB) Nr. 152/2009 V priedo B dalyje bioanalitiniams atrankiniams metodams taikomi ataskaitų teikimo reikalavimai, tikslinga nustatyti tokius reikalavimus ir fizikiniams bei cheminiams atrankiniams metodams tos dalies II skyriuje;
- (6) atsižvelgiant į tai, kad dioksinų, dioksinų tipo PCB ir ne dioksinų tipo PCB analizė dažniausiai atliekama kartu, tikslinga suderinti Reglamento (EB) Nr. 152/2009 V priedo B dalies III skyriaus 3.3 punkte nurodytus ne dioksinų tipo PCB tinkamumo kriterijus ir dioksinų bei dioksinų tipo PCB tinkamumo kriterijus. Tai yra supaprastinimas be esminių praktinių pakeitimų, nes ne dioksinų tipo PCB atveju identifikacinių jonų santykinis intensyvumas, palyginti su tiksliniais jonais, yra > 50 %;

<sup>(1)</sup> OL L 165, 2004 4 30, p. 1.

<sup>(2)</sup> 2009 m. sausio 27 d. Komisijos reglamentas (EB) Nr. 152/2009, nustatantis oficialiai pašarų kontrolei taikytinus Bendrijos ėminių ėmimo ir analizės metodus (OL L 54, 2009 2 26, p. 1).

<sup>(3)</sup> 2005 m. sausio 12 d. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 183/2005, nustatantis pašarų higienos reikalavimus (OL L 35, 2005 2 8, p. 1).

<sup>(4)</sup> 2002 m. rugpjūčio 14 d. Komisijos sprendimas 2002/657/EB dėl Tarybos direktyvos 96/23/EB nuostatų dėl analizės metodų tinkamumo ir rezultatų aiškinimo įgyvendinimo (OL L 221, 2002 8 17, p. 8).

- (7) atsižvelgiant į įgytą patirtį, reikėtų pakeisti kai kurias technines specifikacijas, kaip antai etalonų su žymėtais izotopais išgavos vertes, nurodytas Reglamento (EB) Nr. 152/2009 V priedo B dalies III skyriaus 7.3 ir 7.5 punktuose;
- (8) be to, į dabartines nuostatas siūloma įtraukti kelis kitus nedidelius pakeitimus – siekiant pagerinti naudojamų terminų nuoseklumą ir išsaugoti teksto aiškumą reikėtų pakeisti visą Reglamento (EB) Nr. 152/2009 V priedo B dalį;
- (9) todėl Reglamentas (EB) Nr. 152/2009 turėtų būti atitinkamai iš dalies pakeistas;
- (10) šiame reglamente nustatytos priemonės atitinka Maisto grandinės ir gyvūnų sveikatos nuolatinio komiteto nuomonę,

PRIĖMĖ ŠĮ REGLAMENTĄ:

*1 straipsnis*

Reglamento (EB) Nr. 152/2009 V priedo B dalis iš dalies keičiama pagal šio reglamento priedą.

*2 straipsnis*

Šis reglamentas įsigalioja dvidešimtą dieną po jo paskelbimo *Europos Sąjungos oficialiajame leidinyje*.

Šis reglamentas privalomas visas ir tiesiogiai taikomas visose valstybėse narėse.

Priimta Briuselyje 2017 m. gegužės 3 d.

*Komisijos vardu*  
*Pirmininkas*  
Jean-Claude JUNCKER

\_\_\_\_\_

## PRIEDAS

Reglamento (EB) Nr. 152/2009 V priedo B dalis „DIOKsinŲ (PCDD/PCDF) IR PCB KONCENTRACIJOS NUSTATYMAS“ pakeičiama taip:

„B. DIOKsinŲ (PCDD/PCDF) IR PCB KONCENTRACIJOS NUSTATYMAS

## I SKYRIUS

**Ėminių ėmimo metodai ir analizės rezultatų aiškinimas****1. Taikymo sritis ir apibrėžtys**

Ėminiai, skirti polichlorintų dibenzo-p-dioksinų (PCDD), polichlorintų dibenzofuranų (PCDF), dioksinų tipo polichlorintų bifenilų (PCB) <sup>(1)</sup> ir ne dioksinų tipo PCB koncentracijai pašaruose oficialiai kontroliuoti, imami vadovaujantis I priedo nuostatomis. Pašaruose tolygiai pasiskirsčiusių medžiagų arba produktų kontrolei taikomi kiekybiniai reikalavimai, kaip numatyta I priedo 5.1 punkte. Laikoma, kad tokiais metodais paimti jungtiniai ėminiai yra reprezentatyvieji partijų arba jų dalių, iš kurių jie paimti, ėminiai. Ar jie atitinka didžiausią leidžiamąją koncentraciją, nustatytą Direktyva 2002/32/EB, vertinama pagal laboratoriniuose mėginiuose nustatytą koncentraciją.

Šioje B dalyje vartojamų terminų apibrėžtys nustatytos Komisijos sprendimo 2002/657/EB <sup>(2)</sup> I priede.

<sup>(1)</sup> PCDD, PCDF ir dioksinų tipo PCB TEF (toksiškumo ekvivalento koeficientų) lentelė. PSO TEF, skirti žmonėms keliamai rizikai vertinti, pagrįsti Pasaulio sveikatos organizacijos (PSO) tarptautinės cheminės saugos programos (IPCS) specialistų posėdžio, surengto 2005 m. birželio mėn. Ženevoje, išvadomis (Martin van den Berg et al., *The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. Toxicological Sciences* 93(2), 223–241 (2006)).

Giminingas junginys	TEF vertė	Giminingas junginys	TEF vertė
Dibenzo-p-dioksinais (PCDD) ir dibenzo-p-furanais (PCDF)		Dioksinų tipo PCB Ne orto PCB + mono-orto PCB	
2,3,7,8-TCDD	1		
1,2,3,7,8-PeCDD	1	Ne orto PCB	
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	Mono-orto PCB	
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		

Vartojamos santrumpos: T – tetra; Pe – penta; Hx – hekso; Hp – hepta; O – okta; CDD – chlordibenzodioksinas; CDF – chlordibenzofuranas; CB – chlorbifenilas.

<sup>(2)</sup> 2002 m. rugpjūčio 14 d. Komisijos sprendimas 2002/657/EB dėl Tarybos direktyvos 96/23/EB nuostatų dėl analizės metodų tinkamumo ir rezultatų aiškinimo įgyvendinimo (OL L 221, 2002 8 17, p. 8).

Be šių terminų apibrėžčių šioje B dalyje vartojamos šios apibrėžtys:

Atrankiniai metodai – metodai, naudojami atrinkti tuos mėginius, kuriuose PCDD/F ir dioksinų tipo PCB koncentracija viršija didžiausią leidžiamąją koncentraciją arba lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių. Jie leidžia pasiekti didelį ekonominį efektyvumą ir našumą ir taip padidinti tikimybę aptikti naujus aktyvius cheminės medžiagos veikimo ir rizikos vartotojų sveikatai šaltinius. Atrankiniai metodai grindžiami bioanalitiniais arba GC-MS metodais. Siekiant nustatyti atitiktį didžiausiai leidžiamajai koncentracijai tikrinami ribinę vertę viršijantys mėginių tyrimo rezultatai – atliekama išsami pakartotinė pirminio mėginio analizė taikant patvirtinamąjį metodą.

Patvirtinamieji metodai – metodai, suteikiantys visą informaciją arba papildomos informacijos, kuri leidžia vienareikšmiškai identifikuoti ir kiekybiškai nustatyti PCDD/F ir dioksinų tipo PCB, kurių kiekis atitinka didžiausią leidžiamąją koncentraciją arba, kai reikia, lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių. Taikant šiuos metodus naudojama dujų chromatografija ir didelės skyros masių spektrometrija (GC-HRMS) arba dujų chromatografija ir dviguboji masių spektrometrija (GC-MS/MS).

## 2. Partijos arba jos dalies atitiktis didžiausiai leidžiamajai koncentracijai

### 2.1. Ne dioksinų tipo PCB

Partija arba jos dalis atitinka didžiausią leidžiamąją koncentraciją, jeigu, atsižvelgiant į matavimo neapibrėžtį <sup>(1)</sup>, PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 ir PCB 180 (toliau – ne dioksinų tipo PCB) sumos analizės rezultatai neviršija didžiausios leidžiamosios koncentracijos, nustatytos Direktyva 2002/32/EB. Partija arba jos dalis neatitinka Direktyva 2002/32/EB nustatytos didžiausios leidžiamosios koncentracijos, jeigu atlikus kartotinę analizę <sup>(2)</sup>, dviejų viršutinių ribinių <sup>(3)</sup> analizės rezultatų vidurkis, atsižvelgiant į išplėstąją matavimo neapibrėžtį, be pagrįstos abejonės viršija didžiausią leidžiamąją koncentraciją, t. y. atitiktčiai įvertinti naudojama analizuojant gauta koncentracija, atėmus išplėstinę matavimo neapibrėžtį.

Išplėstoji matavimo neapibrėžtis apskaičiuojama taikant aprėpties koeficientą 2, kuriuo užtikrinamas maždaug 95 % pasikliovimo lygis. Partija arba jos dalis neatitinka reikalavimų, jei išmatuotų verčių vidurkis, atėmus vidurkio išplėstąją neapibrėžtį, yra didesnis už didžiausią leidžiamąją koncentraciją.

Ankstesnėse šio punkto pastraipose nurodytos taisyklės taikomos analizės rezultatui, kuris gaunamas tiriant oficialiai kontrolei skirtą ėminį. Jeigu analizė atliekama atsiliepiamo į ieškinį arba informacijos tikslais, taikomos nacionalinės taisyklės.

### 2.2. Dėl PCDD/F ir dioksinų tipo PCB

Partija arba jos dalis atitinka didžiausią leidžiamąją koncentraciją, jeigu pavienės analizės rezultatas:

- gautas taikant atrankinį metodą, kai klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalis mažesnė nei 5 %, rodo, kad, koncentracija neviršija atitinkamos Direktyva 2002/32/EB nustatytos didžiausios leidžiamosios PCDD/F koncentracijos ir PCDD/F ir dioksinų tipo PCB sumos koncentracijos,
- gautas taikant patvirtinamąjį metodą, neviršija atitinkamos Direktyva 2002/32/EB nustatytos didžiausios leidžiamosios PCDD/F koncentracijos ir PCDD/F ir dioksinų tipo PCB sumos koncentracijos, atsižvelgiant į išplėstąją matavimo neapibrėžtį.

<sup>(1)</sup> Kai taikoma, turėtų būti vadovaujama dokumente „Guidance Document on Measurement Uncertainty for Laboratories performing PCDD/F and PCB Analysis using Isotope Dilution Mass Spectrometry“ ([http://ec.europa.eu/food/safety/animal-feed\\_en](http://ec.europa.eu/food/safety/animal-feed_en)) nurodytais principais.

<sup>(2)</sup> Kartotinė analizė – atskira tiriamųjų analizių analizė naudojant to paties homogenizuoto mėginio antrą alikvotinę dalį. Paprastai kartotinei analizei taikomi reikalavimai, nustatyti II priedo C skyriaus 3 punkte. Tačiau taikant metodus, naudojant vidinį etaloną su žymėtais <sup>13</sup>C atomais atitinkamoms analitėms, kartotinė analizė būtina tik tuomet, jeigu pirmojo nustatymo rezultatas neatitinka didžiausios leidžiamosios koncentracijos. Kartotinė analizė yra būtina tam, kad būtų pašalinta mėginių vidinės tarpusavio taršos arba atsitiktinio sumaišymo galimybė. Jeigu analizė atliekama nustačius atsitiktinę taršą ir galima atsekti, kad analizei paimti ėminiai yra susiję su tarša, o nustatyta koncentracija yra daug didesnė nei didžiausia leidžiamoji koncentracija, to nereikia patvirtinti atliekant kartotinę analizę.

<sup>(3)</sup> Vartojant sampratą „viršutinė ribinė koncentracija“, kiekvieno kiekybiškai nenustatyto giminingo junginio indėlis turi būti prilyginamas kiekybinio nustatymo ribai. Vartojant sampratą „žemutinė ribinė koncentracija“, kiekvieno kiekybiškai nenustatyto giminingo junginio indėlis turi būti prilyginamas nulinei ribai. Vartojant sampratą „vidurinė ribinė koncentracija“, kiekvieno kiekybiškai nenustatyto giminingo junginio indėlis turi būti prilyginamas pusei kiekybinio nustatymo ribos.

Atliekant atrankinius tyrimus nustatoma ribinė vertė, siekiant priimti sprendimą dėl mėginių atitikties atitinkamai nustatytai PCDD/F arba PCDD/F ir dioksinų tipo PCB sumos didžiausiai leidžiamajai koncentracijai.

Partija arba jos dalis neatitinka Direktyva 2002/32/EB nustatytos didžiausios leidžiamosios koncentracijos, jeigu atlikus kartotinę analizę <sup>(1)</sup>, taikant patvirtinamąjį metodą dviejų viršutinių ribinių <sup>(2)</sup> analizės rezultatų vidurkis, atsižvelgiant į išplėstąją matavimo neapibrėžtį, be pagrįstos abejonės viršija didžiausią leidžiamąją koncentraciją, t. y. atitiktčiai įvertinti naudojama analizuojant gauta koncentracija, atėmus išplėstinę matavimo neapibrėžtį.

Išplėstoji matavimo neapibrėžtis apskaičiuojama taikant aprėpties koeficientą 2, kuriuo užtikrinamas maždaug 95 % pasiklovimo lygis. Partija arba jos dalis neatitinka reikalavimų, jei išmatuotų verčių vidurkis, atėmus vidurkio išplėstąją neapibrėžtį, yra didesnis už didžiausią leidžiamąją koncentraciją.

Siekiant nustatyti PCDD/F ir dioksinų tipo PCB sumą naudojama PCDD/F ir dioksinų tipo PCB atskirų analizės rezultatų išplėstosios neapibrėžties suma.

Ankstesnėse šio punkto pastraipose nurodytos taisyklės taikomos analizės rezultatui, kuris gaunamas tiriant oficialiai kontrolei skirtą ėminį. Jeigu analizė atliekama atsiliepiamo į ieškinį arba informacijos tikslais, taikomos nacionalinės taisyklės.

### 3. **Rezultatai, viršijantys direktyvos 2002/32/EB II priede nustatytą lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių**

Lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių, taikymas padeda atrinkti ėminius tais atvejais, kai svarbu nustatyti taršos šaltinį ir imtis priemonių sumažinti ar pašalinti taršą. Taikant atrankinius metodus nustatomos atitinkamos ribinės tų ėminių atrankos vertės. Jeigu taršos šaltiniui nustatyti ir taršai sumažinti ar pašalinti reikia didelių pastangų, tikslinga patvirtinti lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių, viršijimą kartotinė analizė, taikant patvirtinamąjį metodą ir atsižvelgiant į išplėstąją matavimo neapibrėžtį <sup>(3)</sup>.

## II SKYRIUS

### **Mėginių ruošimas ir reikalavimai, keliami analizės metodams, kurie taikomi vykdant oficialią dioksinų (PCDD/F) ir dioksinų tipo PCB koncentracijos pašaruose kontrolę**

#### 1. **Taikymo sritis**

Šiame skyriuje nustatyti reikalavimai taikomi, kai pašarai tiriami vykdant oficialią 2, 3, 7, 8 padėtyse pakeistų PCDD/F ir dioksinų tipo PCB kontrolę ir atsižvelgiant į mėginių ruošimo ir analizės reikalavimus, taikomus kitais reguliavimo tikslais, įskaitant pašarų ūkio subjekto atliekamą kontrolę, kuria siekiama užtikrinti atitiktį Europos Parlamento ir Tarybos reglamento (EB) Nr. 183/2005 nuostatomis <sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> Paprastai kartotinei analizei taikomi reikalavimai, nustatyti II priedo C skyriaus 2 punkte. Tačiau taikant patvirtinamuosius metodus, naudojant vidinį etaloną su žymėtais <sup>13</sup>C atomais atitinkamoms analitėms, kartotinė analizė būtina tik tuomet, jeigu pirmojo nustatymo rezultatas neatitinka didžiausios leidžiamosios koncentracijos. Kartotinė analizė yra būtina tam, kad būtų pašalinta mėginių vidinės tarpusavio taršos arba atsitiktinio sumaišymo galimybė. Jeigu analizė atliekama nustačius atsitiktinę taršą ir galima atsekti, kad analizei paimti ėminiai yra susiję su tarša, o nustatyta koncentracija yra daug didesnė nei didžiausia leidžiamoji koncentracija, to nereikia patvirtinti atliekant kartotinę analizę.

<sup>(2)</sup> Vartojant sampratą „viršutinė ribinė koncentracija“, kiekvieno kiekybiškai nenustatyto giminingo junginio indėlis į toksiškumo ekvivalentą (toliau – TEQ) turi būti prilyginamas kiekybinio nustatymo ribai. Vartojant sampratą „žemutinė ribinė koncentracija“, kiekvieno kiekybiškai nenustatyto giminingo junginio indėlis į TEQ turi būti prilyginamas nulinėi ribai. Vartojant sampratą „vidurinė ribinė koncentracija“, kiekvieno kiekybiškai nenustatyto giminingo junginio indėlis į TEQ turi būti prilyginamas pusei kiekybinio nustatymo ribos.

<sup>(3)</sup> Kartotinės analizės, atliekamos vykdant lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių, kontrolę, paaiškinimas ir reikalavimai yra identiški nurodytiesiems 2 išnašoje ir taikomiems didžiausios leidžiamosios koncentracijos kontrolės atveju.

<sup>(4)</sup> 2005 m. sausio 12 d. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 183/2005, nustatantis pašarų higienos reikalavimus (OL L 35, 2005 2 8, p. 1).

PCDD/F ir dioksinų tipo PCB koncentracijos pašaruose stebėseną gali būti atliekama taikant dviejų skirtingų tipų analizės metodus:

a) *Atrankiniai metodai*

Atrankinių metodų tikslas – atrinkti tuos mėginius, kuriuose PCDD/F ir dioksinų tipo PCB koncentracija viršija didžiausią leidžiamąją koncentraciją arba lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių. Atrankiniais metodais sudaromos sąlygos pasiekti didelį ekonominį efektyvumą ir našumą ir taip padidinti tikimybę aptikti naujus aktyvius cheminės medžiagos veikimo ir rizikos vartotojų sveikatai šaltinius. Juos taikant siekiama išvengti klaidingų atitiktimo nustatymo rezultatų. Jiems galima priskirti bioanalitinius metodus ir GC-MS metodus.

Taikant atrankinius metodus analizės rezultatas palyginamas su ribine verte ir gaunamas teigiamas arba neigiamas atsakymas dėl galimo didžiausios leidžiamosios koncentracijos arba lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių, viršijimo. PCDD/F koncentracija ir dioksinų tipo PCB sumos koncentracija mėginiuose, kuriuose ji, kaip įtariama, neatitinka didžiausios leidžiamosios koncentracijos, nustatoma (patvirtinama) taikant patvirtinamąjį metodą.

Be to, atrankiniai metodai gali parodyti, kokia yra PCDD/F ir dioksinų tipo PCB koncentracija mėginyje. Taikant bioanalitinius atrankinius metodus rezultatas išreiškiamas bioanalitiniais ekvivalentais (BEQ), o taikant fizikinius cheminius GC-MS metodus – toksiškumo ekvivalentais (TEQ). Skaičiais išreikšti atrankinių metodų rezultatai yra tinkami siekiant įrodyti atitiktį ar įtariamą neatitiktį arba lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių, viršijimą ir parodyti koncentracijos ribas, jeigu reikėtų toliau taikyti patvirtinamuosius metodus. Jie netinkami tokiems tikslams kaip, pavyzdžiui, foninio lygio koncentracijos ir suvartojimo įvertinimas, koncentracijos pokyčio per tam tikrą laiką stebėseną arba lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių, ir didžiausios leidžiamosios koncentracijos pakartotinis įvertinimas.

b) *Patvirtinamieji metodai*

Patvirtinamieji metodai leidžia vienareikšmiškai identifikuoti ir kiekybiškai nustatyti PCDD/F ir dioksinų tipo PCB mėginyje ir suteikia visą giminingų junginių lygmens informaciją. Todėl tuos metodus galima taikyti kontroliuojant didžiausią leidžiamąją koncentraciją ir lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių, taip pat siekiant patvirtinti rezultatus, gautus taikant atrankinius metodus. Be to, jų rezultatai gali būti naudojami kitiems tikslams, pavyzdžiui, siekiant nustatyti mažą foninio lygio koncentraciją atliekant pašarų stebėseną, stebint pokyčius per tam tikrą laiką, vertinant poveikį ir kuriant duomenų bazę, kad būtų galima iš naujo įvertinti lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių, ir didžiausią leidžiamąją koncentraciją. Jie taip pat svarbūs nustatant giminingų junginių struktūras, kad būtų galima identifikuoti galimus taršos šaltinius. Taikant šiuos metodus naudojama GC-HRMS. Siekiant patvirtinti atitiktį arba neatitiktį didžiausiai leidžiamajai koncentracijai, taip pat gali būti naudojama GC-MS/MS.

## 2. **Pagrindiniai faktai**

Apskaičiuojant TEQ koncentracijos vertes, atskirų medžiagų koncentracijos konkrečiame mėginyje vertės dauginamos iš jų atitinkamo toksiškumo ekvivalento koeficiento (TEF) (žr. I skyriaus 1 išnašą), gautos sandaugos sudedamos ir gaunama suminė dioksinų tipo junginių koncentracija, išreikšta TEQ.

Šioje B dalyje priimtina specifinė atskiro giminingo junginio kiekybinio nustatymo riba – mažiausioji analitės koncentracija, kuri gali būti statistškai patikimai išmatuota pagal nustatymo kriterijus, aprašytus tarptautiniu mastu pripažintuose standartuose, pvz., standarte EN 16215:2012 „Pašarai. Dioksinų ir dioksinų tipo polichlorbifenilų (PCB) bei polichlorbifenilų indikatorių nustatymas, taikant dujų chromatografiją ir didelės skyros masių spektrometriją (GC-HRMS)“ ir (arba) EPA 1613 ir 1668 metoduose (nauja redakcija).

Atskiro giminingo junginio kiekybinio nustatymo riba gali būti nustatoma kaip:

- a) mėginio ekstrakto analitės koncentracija, kuriai esant gaunamas prietaiso atsakas dviem skirtingiems kontroliuojamiems jonams, kai mažesnio intensyvumo neapdorotų duomenų signalo S/T (signalas ir triukšmas) santykis yra 3:1, arba

- b) jeigu dėl techninių priežasčių negalima gauti patikimų signalo ir triukšmo skaičiavimo rezultatų, žemiausias koncentracijos taškas kalibravimo kreivėje, kuriame gaunamas priimtinas ( $\leq 30\%$ ) ir pastovus (matuojama bent analitinės mėginių serijos pradžioje ir pabaigoje) nuokrypis, palyginti su vidutiniu santykinio atsako koeficientu, apskaičiuotu visiems taškams kalibravimo kreivėje kiekvienoje mėginių serijoje. Kiekybinio nustatymo riba (LOQ) apskaičiuojama remiantis žemiausiu koncentracijos tašku, atsižvelgiant į vidinių etalonų išgavą ir mėginio kiekį.

Taikant bioanalitinius atrankinius metodus, gauti rezultatai rodytų ne giminingo junginio, o TEQ lygį<sup>(1)</sup>, ir bus išreikšti BEQ, atsižvelgiant į tai, kad ne visi mėginio ekstrakto junginiai, prisidedantys prie bandymo atsako gavimo, gali tenkinti ar atitikti visus TEQ principo reikalavimus.

Atrankiniai ir patvirtinamieji metodai gali būti taikomi tik atliekant tam tikros matricos kontrolę, jeigu metodai yra pakankamai tikslūs, kad būtų galima patikimai nustatyti lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių, arba didžiausią leidžiamąją koncentraciją.

### 3. Kokybės užtikrinimo reikalavimai

- 3.1. Kiekvienu ėminių ėmimo ir mėginių analizės procedūros etapu turi būti imtasi priemonių kryžminei taršai išvengti.
- 3.2. Ėminiai saugomi ir vežami stiklinėse, aliumininėse, polipropileno arba polietileno talpose, pritaikytose taip, kad saugojimas neturėtų poveikio PCDD/F ir dioksinų tipo PCB koncentracijai ėminiuose. Iš ėminių talpyklų pašalinami popieriaus dulkių pėdsakai.
- 3.3. Pašaro ėminiai saugomi ir vežami taip, kad nebūtų sugadinti.
- 3.4. Prireikus kiekvienas laboratorinis mėginys smulkiai sumalamas ir kruopščiai išmaišomas, kad homogenizavimo procesas atitiktų visus reikalavimus (pvz., sumalamas taip, kad prasisijotų pro 1 mm sietelį). Jei drėgnis yra pernelyg didelis, prieš malant mėginiai išdžiovinami.
- 3.5. Patikrinama, ar reagentai, stikliniai indai ir įranga negali turėti įtakos TEQ ar BEQ pagrįstiems rezultatams.
- 3.6. Tuščiasis tyrimas atliekamas atliekant visą analizę, tik be mėginio.
- 3.7. Taikant bioanalitinius metodus, patikrinama, ar nė viename analizei naudojamame stikliniame inde ir tirpikliuose nėra junginių, galinčių sutrukdyti aptikti tikslinius junginius, patenkančius į darbinę sritį. Stikliniai indai praskalaujami naudojant tirpiklius arba kaitinami tokioje temperatūroje, kad nuo paviršiaus būtų pašalinti PCDD/F, dioksinų tipo junginių ir trukdančiųjų junginių pėdsakai.
- 3.8. Ekstrahuojant naudojamo mėginio kiekis yra pakankamas, kad būtų paisoma reikalavimų, susijusių su pakankamai siaura darbine sritimi, įskaitant didžiausios leidžiamosios koncentracijos lygį arba lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių.
- 3.9. Specialios nagrinėjamųjų produktų mėginių ruošimo procedūros turi atitikti tarptautiniu mastu pripažintas gaires.

### 4. Laboratorijoms taikomi reikalavimai

- 4.1. Vadovaujantis Reglamento (EB) Nr. 882/2004 nuostatomis, laboratorijos turi gauti patvirtintos institucijos, veikiančios pagal ISO vadovą 58, akreditaciją, kad būtų užtikrinta analizės kokybė. Laboratorijos turi būti akredituotos pagal standartą EN ISO/IEC 17025. Kai taikoma, turėtų būti vadovaujama siūlytame dokumente „Technical Guidelines for the estimation of measurement uncertainty and limits of quantification for PCDD/F and PCB analysis“ nurodytais principais<sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Bioanalitiniai metodai netaikomi į TEF sistemą įtrauktiems giminingiems junginiams. Mėginio ekstrakto gali būti kitų struktūriškai giminingų aktyvuoto aromatinių angliavandenilių (Ah) receptoriaus junginių, prisidedančių prie bendro atsako. Todėl bioanalitiniai rezultatai negali būti laikomi įverčiais, o greičiau mėginio TEQ lygio indikacija.

<sup>(2)</sup> „Guidance Document on Measurement Uncertainty for Laboratories performing PCDD/F and PCB Analysis using Isotope Dilution Mass Spectrometry“ ([http://ec.europa.eu/food/safety/animal-feed\\_en](http://ec.europa.eu/food/safety/animal-feed_en)), „Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food“ ([http://ec.europa.eu/food/safety/animal-feed\\_en](http://ec.europa.eu/food/safety/animal-feed_en)).

- 4.2. Laboratorijos atliekamų tyrimų ar bandymų kokybė turi būti įrodyta nuolat sėkmingai dalyvaujant tarplaboratoriniuose PCDD/F ir dioksinų tipo PCB atitinkamose pašarų matricose ir koncentracijos lygio nustatymo tyrimuose.
- 4.3. Įprastinės mėginių kontrolės tikslais atrankinius metodus taikančios laboratorijos glaudžiai bendradarbiauja su patvirtinamuosius metodus taikančiomis laboratorijomis, siekdamos užtikrinti kokybės kontrolę ir patvirtinti įtartinų mėginių analitinį rezultatą.

## 5. Pagrindiniai reikalavimai, keliami dioksinų (PCDD/F) ir dioksinų tipo PCB analizei

### 5.1. Darbinės srities siaurumas ir kiekybinio nustatymo riba

Dėl ypatingo kai kurių šių junginių toksiškumo turi būti įmanoma aptikti didesnės kaip vieno femtogramo ( $10^{-15}$  g) eilės PCDD/F kiekį. Daugumos giminingų PCB junginių kiekybinio nustatymo riba gali būti ir vieno nanogramo ( $10^{-9}$  g) eilės. Matuojant toksiškesnius dioksinų tipo PCB giminingus junginius (visų pirma pakeistusius ne orto giminingus junginius), žemesnioji darbinės srities dalis turi atitikti žemesniąją pikogramo ( $10^{-12}$  g) eilę. Visų kitų giminingų PCB junginių kiekybinio nustatymo riba gali būti ir vieno nanogramo ( $10^{-9}$  g) eilės.

### 5.2. Didelis atrankumas (specifiškumas)

- 5.2.1. Reikia skirti PCDD/F ir dioksinų tipo PCB ir daugybę kitų kartu ekstrahuojamų ir galinčių trukdyti junginių, kurių koncentracija gali būti keliomis eilėmis didesnė nei tiriamų analičių. Taikant GC-MS metodus, būtina skirti įvairius giminingus junginius, pvz., toksiškus giminingus junginius (pvz., septyniolika 2, 3, 7, 8 padėtyse pakeistų PCDD/F ir dvylika dioksinų tipo PCB) ir kitus giminingus junginius.
- 5.2.2. Bioanalitiniai metodai turi būti tokie, kad juos taikant būtų įmanoma aptikti tikslinius junginius kaip PCDD/F ir (arba) dioksinų tipo PCB sumą. Mėginio gryninimo tikslas – pašalinti junginius, dėl kurių gaunami klaidingi neatitikimo nustatymo rezultatai, arba junginius, dėl kurių gali būti ribojamas atsakas ir taip gaunami klaidingi atitikimo nustatymo rezultatai.

### 5.3. Didelis tikslumas (teisingumas ir glaudumas, tikroji bioanalizės išgava)

- 5.3.1. Taikant GC-MS metodus, apskaičiuojamas pagrįstas tikrosios koncentracijos mėginyje įvertis. Kad būtų galima išvengti mėginio analizės rezultato atmetimo, remiantis labai nepatikimai apskaičiuotu TEQ lygiu, būtinas didelis tikslumas. Tikslumas išreiškiamas kaip *teisingumas* (išmatuotos vidutinės analizės koncentracijos sertifikuotoje medžiagoje vertės ir analizės koncentracijos sertifikuotos vertės skirtumas, išreikštas šios vertės procentais) ir kaip *glaudumas* ( $RSD_R$  variacijos koeficientas, kitaip santykinis standartinis nuokrypis, apskaičiuotas pagal atkuriamumo sąlygomis gautus rezultatus).
- 5.3.2. Taikant bioanalitinius metodus, nustatoma tikroji bioanalizės išgava. Tikroji bioanalizės išgava – BEQ lygis, apskaičiuotas remiantis TCDD arba PCB 126 kalibravimo kreive, atlikus tuščiojo mėginio pataisą, padalytas iš TEQ lygio, nustatyto patvirtinamuoju metodu. Ja stengiamasi patikslinti tokius veiksnius kaip PCDD/F ir dioksinų tipo junginių nuostoliai ekstrahavimo ir gryninimo etapais, kartu ekstrahuojami junginiai, padidinantys arba sumažinantys atsaką (agonistinis ir antagonistinis poveikis), kreivės atitikimo savybė arba TEF ir santykinio stiprumo (toliau – REP) verčių skirtumai. Tikroji bioanalizės išgava apskaičiuojama naudojant tinkamus kontrolinius mėginius su panašios struktūros giminingais junginiais, tiriamais dominančios koncentracijos lygmeniu.

### 5.4. Pagrįstumo tikrinimas didžiausios leidžiamosios koncentracijos lygmeniu ir bendrosios kokybės kontrolės priemonės

- 5.4.1. Atlikdamos pagrįstumo tikrinimą ir įprastinę analizę, laboratorijos įrodo metodo tinkamumą didžiausios leidžiamosios koncentracijos lygmeniui tirti, pavyzdžiui, didžiausios leidžiamosios koncentracijos lygmenį padauginus iš 0,5, 1 ir 2, esant priimtinam kartotinės analizės variacijos koeficientui.



5.4.2. Turi būti taikomos vidaus kokybės kontrolės priemonės – nuolat atliekama tuščių mėginių kontrolė, žymėtų etalonų įdėjimo bandymai arba kontrolinių mėginių (jei įmanoma, geriau naudoti sertifikuotą pamatinę medžiagą) analizė. Turi būti registruojamos ir tikrinamos tuščių mėginių kontrolės, žymėtų etalonų įdėjimo bandymų arba kontrolinių mėginių analizės kokybės kontrolės diagramos, siekiant užtikrinti, kad analizė atitiktų tinkamumo reikalavimus.

#### 5.5. Kiekybinio nustatymo riba

5.5.1. Taikant bioanalitinį atrankinį metodą, nereikalaujama būtinai apibrėžti kiekybinio nustatymo ribą, tačiau turi būti įrodyta, kad taikant šį metodą įmanoma atskirti, kuri vertė yra tuščioji, o kuri – ribinė. Turi būti nustatytas registruojamasis lygis, kad būtų galima pranešti apie mėginius, kurių atveju atsakas neviršija nustatyto BEQ lygio. Kai atsakas nesiekia darbinės srities, registruojamasis lygis turi skirtis nuo tuščių mėginių bent tris kartus. Todėl jis apskaičiuojamas pagal mėginius, kurių sudėtyje yra tikslinių junginių, kurių lygis maždaug atitinka mažiausią reikalaujamą lygį, o ne pagal S/T santykį arba tuščiojo bandymo vertę.

5.5.2. Taikant patvirtinamąjį metodą, kiekybinio nustatymo riba turi būti maždaug viena penktoji didžiausios leidžiamosios koncentracijos.

#### 5.6. Analizės kriterijai

Siekiant gauti patikimus rezultatus, kai taikomi patvirtinamieji ar atrankiniai metodai, TEQ arba BEQ vertė didžiausios leidžiamosios koncentracijos lygiu turi atitikti toliau nurodytus kriterijus, nesvarbu, ar ji apskaičiuojama kaip bendra PCDD/F ir dioksinų tipo PCB TEQ arba BEQ vertė (kaip PCDD/F ir dioksinų tipo PCB suma), ar kaip atskiros jų vertės.

	Atranka, taikant bioanalitinius arba fizikinius ir cheminius metodus	Patvirtinamieji metodai
Klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalis (*)	< 5 %	
Teisingumas		nuo – 20 % iki + 20 %
Pakartojamumas (RSD <sub>d</sub> )	< 20 %	
Tarpinis glaudumas (RSD <sub>R</sub> )	< 25 %	< 15 %

(\*) Nustatant didžiausią leidžiamąją koncentraciją.

#### 5.7. Atrankiniams metodams taikomi specialieji reikalavimai

5.7.1. Atrankos tikslais galima taikyti ir GC-MS, ir bioanalitinius metodus. Taikant GC-MS metodus, turi būti paisoma 6 punkto reikalavimų. Bioanalitiniams ląstelių metodams taikomi 7 punkte nustatyti specialieji reikalavimai.

5.7.2. Įprastinės mėginių kontrolės tikslais atrankinius metodus taikančios laboratorijos glaudžiai bendradarbiauja su patvirtinamuosius metodus taikančiomis laboratorijomis.

5.7.3. Atliekant įprastinę analizę, būtina patikrinti atrankinio metodo tinkamumą; tai daroma taikant analizės kokybės kontrolę ir nuolat tikrinant metodo pagrįstumą. Vykdoma tęstinė reikalavimus atitinkančių rezultatų kontrolės programa.

5.7.4. Galimo ląstelių atsako slopinimo ir citoksiškumo tikrinimas

20 % mėginio ekstraktų matuojama atliekant įprastinę atranką pridėjus didžiausios leidžiamosios koncentracijos arba lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių, 2, 3, 7, 8 eilės TCDD arba jų ne pridėjus, siekiant patikrinti, ar atsaką gali slopinti mėginio ekstrakto esančios jam galinčios trukdyti medžiagos. Išmatuota įdėtosios analizės koncentracija palyginama su nežymėto ekstrakto koncentracijos ir žymėtų etalonų koncentracijos suma. Jeigu ši išmatuota koncentracija yra daugiau kaip 25 % mažesnė nei apskaičiuota (suminė) koncentracija, tai reiškia galimą signalo slopinimą ir kad turi būti atlikta atitinkamo mėginio patvirtinamoji analizė, taikant GC-HRMS. Rezultatai registruojami ir stebimi naudojant kokybės kontrolės diagramas.

5.7.5. Reikalavimus atitinkančių mėginių kokybės kontrolė

Priklausomai nuo mėginių matricos ir laboratorijos patirties, taikant GC/HRMS, patikrinama maždaug 2–10 % reikalavimus atitinkančių mėginių.

5.7.6. Klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalies nustatymas pagal kokybės kontrolės duomenis

Atlikus mėginių atrankinį tyrimą, nustatoma didžiausią leidžiamąją koncentraciją arba lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių, viršijanti arba jų neviršijanti klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalis. Faktinė klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalis turi būti mažesnė kaip 5 %. Kai po reikalavimus atitinkančių mėginių kokybės kontrolės gaunama mažiausiai 20 patvirtintų kiekvienos matricos (matricos grupės) rezultatų, išvados dėl klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalies daromos iš šių duomenų. Žiedinės reakcijos tyrimo arba atsitiktinės taršos metu tirtų mėginių, kurių koncentracija yra, pvz., iki dviejų kartų didesnė nei didžiausia leidžiamoji koncentracija, rezultatai taip pat gali būti įtraukti tarp tų mažiausiai 20 rezultatų, kuriais remiantis vertinama klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalis. Mėginiai imami taip, kad būtų atsižvelgta į dažniausiai pasitaikančias giminingų junginių struktūras ir šaltinių įvairovę.

Nors atliekant atrankinius tyrimus reikėtų siekti nustatyti mėginius, viršijančius lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių, klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalies nustatymo kriterijumi laikoma didžiausia leidžiamoji koncentracija, atsižvelgiant į patvirtinamojo metodo išplėstąjį matavimo neapibrėžtį.

5.7.7. Po atrankinio tyrimo mėginiai, kurie gali neatitikti reikalavimų, turi būti visuomet tikrinami atliekant išsamią pakartotinę pirminio mėginio analizę patvirtinamuoju analizės metodu. Šiuos mėginius galima naudoti ir tada, kai vertinama klaidingų neatitikimo nustatymo rezultatų dalis. Taikant atrankinius metodus, klaidingų neatitikimo nustatymo rezultatų dalis – tie rezultatai, kurių atitiktis reikalavimams patvirtinama patvirtinamosios analizės būdu, nors ankstesnės atrankos metu ir nustatyta, kad mėginys gali neatitikti reikalavimų. Atrankinio metodo naudingumo vertinimas grindžiamas reikalavimų neatitinkančių klaidingų mėginių ir bendro patikrintų mėginių skaičiaus palyginimu. Minėta dalis turi būti pakankamai maža, kad atrankinis metodas pasiteisintų.

5.7.8. Tikrinant pagrįstumą, kai taikomi bioanalitiniai metodai, turi būti įmanoma gauti pagrįstą TEQ lygį, apskaičiuotą ir išreikštą BEQ.

Taip pat ir tuo atveju, kai bioanalitiniai metodai taikomi pakartojamumo sąlygomis,  $RSD_r$  vienoje laboratorijoje paprastai bus mažesnis nei atkuriamumo sąlygomis ( $RSD_R$ ).

**6. GC-MS metodams taikomi specialieji reikalavimai, kurių būtina laikytis atliekant atranką arba patvirtinimo tikslais**

6.1. *Priimtinas PSO-TEQ rezultatų viršutinės ir žemutinės ribinės koncentracijos skirtumas*

Siekiant patvirtinti, kad viršyta didžiausia leidžiamoji koncentracija arba prireikus lygis, kurį pasiekus imamasi priemonių, viršutinės ir žemutinės ribinės koncentracijos skirtumas turi neviršyti 20 %.

- 6.2. *Išgavos kontrolė*
- 6.2.1. Siekiant patikrinti analizės pagrįstumą, prieš pat taikant analizės metodą, pvz., prieš ekstrahavimą, pridedama 2, 3, 7, 8 pozicijose chlorintų PCDD/F vidinių etalonų su žymėtais <sup>13</sup>C atomais ir dioksinų tipo PCB vidinių etalonų su žymėtais <sup>13</sup>C atomais. Pridedama bent po vieną giminingą junginį, skirtą kiekvienai homologinei eilei nuo tetrachlorintų iki oktachlorintų PCDD/F ir bent po vieną giminingą junginį, skirtą kiekvieno jono, atrinkto taikant masių spektrometriją, registravimo funkcijai atlikti, kad būtų galima stebėti PCDD/F ir dioksinų tipo PCB). Taikant patvirtinamuosius metodus, naudojami visi 17 2, 3, 7, 8 padėtyse pakeistų PCDD/F vidinių etalonų su žymėtais <sup>13</sup>C atomais ir visi 12 dioksinų tipo PCB vidinių etalonų su žymėtais <sup>13</sup>C atomais.
- 6.2.2. Taip pat nustatomi santykiniai atsako koeficientai, taikomi tiems giminingiems junginiams, kurių atveju į atitinkamus kalibravimo tirpalus neįdėta jokių žymėtų <sup>13</sup>C analogų.
- 6.2.3. Jeigu augalinių ir gyvūninių pašarų sudėtyje yra mažiau kaip 10 % riebalų, vidinius etalonus būtina įdėti prieš ekstrahavimą. Jeigu gyvūninių pašarų sudėtyje yra daugiau kaip 10 % riebalų, vidiniai etalonai įdedami prieš ekstrahuojant riebalus arba po to. Atliekamas atitinkamas ekstrahavimo efektyvumo pagrįstumo tikrinimas, atsižvelgiant į tai, kuriuo etapu buvo įdėta vidinių etalonų.
- 6.2.4. Prieš GC-MS analizę įdedamas vienas arba du (pakaitiniai) išgavos etalonai.
- 6.2.5. Būtina atlikti išgavos kontrolę. Taikant patvirtinamuosius metodus, atskirų vidinių etalonų išgavos vertės turi būti nuo 60 iki 120 % mažesnės ar didesnės atskirų giminingų junginių išgavos vertės, ypač kai kurių heptachlorintų ir oktachlorintų dibenzo-p-dioksinų ir dibenzofuranų, priimtinos su sąlyga, kad jų indėlis į TEQ vertę yra ne didesnis kaip 10 % suminės TEQ vertės (remiantis PCDD/F ir dioksinų tipo PCB suma). Taikant GC-MS atrankinius metodus, išgavos vertės turi būti nuo 30 iki 140 %
- 6.3. *Trukdančiųjų medžiagų pašalinimas*
- PCDD/F nuo trukdančiųjų chlorintų junginių, tokių kaip ne dioksinų tipo PCB ir chlorinti difeniliteriai, atskiriami taikant tinkamus chromatografijos metodus (pageidautina naudoti florisilio, aliuminio oksido ir (arba) anglies kolonėlę).
- Izomerų atskyrimas, taikant dujų chromatografiją, turi būti < 25 % nuo 1,2,3,4,7,8-HxCDF smailės iki 1,2,3,6,7,8-HxCDF smailės.
- 6.4. *Kalibravimas standartine kreive*
- Kalibravimo kreivės intervalas turi atitikti atitinkamą didžiausios leidžiamosios koncentracijos arba lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių, intervalą.
- 6.5. *Specialieji patvirtinamųjų metodų kriterijai*
- Taikant GC-HRMS
- Atliekant HRMS skyra paprastai turi būti ne mažesnė nei 10 000 visame masės intervale esant 10 % įdubai.
- Atitiktis kitiems nustatymo ir patvirtinimo kriterijams, aprašytiems tarptautiniu mastu pripažintuose standartuose, pvz., standarte EN 16215:2012 „Pašarai. Dioksinų ir dioksinų tipo polichlorbifenilų (PCB) bei polichlorbifenilų indikatorių nustatymas, taikant dujų chromatografiją ir didelės skyros masių spektrometriją (GC-HRMS)“ ir (arba) EPA 1613 ir 1668 metoduose (nauja redakcija).

— Taikant GC-MS/MS

Turi būti stebimi bent 2 konkretūs pradiniai jonai, kiekvienas su vienu konkrečiu atitinkamu tarpiniu antriniu jonu visose paženklintose ir nepaženklintose analizėse analizės taikymo srityje.

Didžiausias leidžiamas  $\pm 15\%$  dydžio santykinio jonų intensyvumo nuokrypis, taikomas pasirinktiems tarpiniams antriniamis jonams, palyginti su apskaičiuotomis arba išmatuotomis vertėmis (etalonų kalibravimo vidurkis) taikant vienodas MS/MS sąlygas, ypač susidūrimo energiją ir susidūrimo dujų slėgį, kiekvienam analitės pereinamajam etapui.

Kiekvieno kvadrupolio skyra turi būti lygi ar didesnė nei vieneto masės skyra (vieneto masės skyra – pakankama skyra, kad dvi smailės būtų atskirtos per vieną masės vieneta), siekiant kuo labiau sumažinti galimus trukdžius tiriamose analizėse.

Atitiktis kitiems kriterijams, aprašytiems tarptautiniu mastu pripažintuose standartuose, pvz., standarte EN 16215:2012 „Pašarai. Dioksinų ir dioksinų tipo polichlorbifenilų (PCB) bei polichlorbifenilų indikatorių nustatymas, taikant dujų chromatografiją ir didelės skyros masių spektrometriją (GC-HRMS)“ ir (arba) EPA 1613 ir 1668 metoduose (nauja redakcija), išskyrus reikalavimą taikyti GC-HRMS.

## 7. Specialieji bioanalitinių metodų reikalavimai

Bioanalitiniai metodai – biologinių principų taikymu pagrįsti metodai, pvz., ląstelių, juslių arba imuniniai tyrimai. Šiame 7 punkte nustatomi bendrieji reikalavimai, taikomi bioanalitiniam metodams.

Taikant atrankinį metodą, iš esmės pripažįstama, kad mėginys atitinka reikalavimus arba kad jo atitiktis kelia įtarimų. Šiuo tikslu apskaičiuotas BEQ lygis palyginamas su ribine verte (žr. 7.3 punktą). Ribinės vertės nesiekiantys mėginiai pripažįstami atitinkančiais reikalavimus, o ją siekiančių arba viršijančių mėginių atitiktis pripažįstama keliančia įtarimų, todėl juos būtina iširti taikant patvirtinamąjį metodą. Praktikoje BEQ lygis, atitinkantis du trečdalius didžiausios leidžiamosios koncentracijos, gali būti naudojamas kaip ribinė vertė, jeigu klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalis yra mažesnė nei 5 % ir užtikrinama priimtina klaidingų neatitikimo nustatymo rezultatų dalis. PCDD/F ir PCDD/F bei dioksinų tipo PCB sumai nustačius skirtingą didžiausią leidžiamąją koncentraciją ir tikrinant mėginių atitiktį be frakcionavimo, būtina nustatyti atitinkamas ribines bioanalizės vertes, taikomas PCDD/F. Tikrinant mėginius, viršijančius lygį, kurį pasiekus imamas priemonių, ribine verte gali būti laikoma atitinkama to lygio, kurį pasiekus imamas priemonių, procentinė dalis.

Jei orientacinė koncentracija išreikšta BEQ, rezultatai pateikiami kai mėginiai patenka į darbinės srities dalį ir viršija registruojamąjį lygį (žr. 7.1.1 ir 7.1.6 punktus).

### 7.1. Bandyto atsako vertinimas

#### 7.1.1. Bendrieji reikalavimai

— Kai koncentracija apskaičiuojama pagal TCDD kalibravimo kreivę, bus pastebimas didelis skirtumas tarp viršutinėje kreivės dalyje nurodytų koncentracijos verčių (didelis pokyčio koeficientas). Darbinė sritis – dalis, kurioje tas pokytis yra mažesnis nei 15 % Žemutinė darbinės srities dalis (registruojamasis lygis) padidinama bent tris kartus ir nustatoma virš procedūrinių tuščiųjų mėginių. Viršutinė darbinės srities dalis paprastai išreiškiama  $EC_{70}$  verte (70 % didžiausios efektyviosios koncentracijos), tačiau ji yra žemesnė, jeigu šioje srityje pokytis yra didesnis kaip 15 % Darbinė sritis nustatoma tikrinant pagrįstumą. Ribinės vertės (žr. 7.3 punktą) turi neabejotinai būti darbinės srities ribose.

— Lygiagrečiai triskart arba bent dukart tiriami standartiniai tirpalai ir mėginių ekstraktai. Atliekant lygiagrečiuosius tyrimus, standartinio tirpalo arba kontrolinio ekstrakto tyrimas atliekamas 4–6 plokštelės akutėse, o atsakas arba koncentracija gaunami, kai pokyčio koeficientas yra mažesnis nei 15 % (įmanoma tik darbinės srities ribose).

## 7.1.2. Kalibravimas

### 7.1.2.1. Kalibravimas standartine kreive

- Koncentracija mėginiuose įvertinama lyginant bandymo atsaką ir TCDD (arba PCB 126 ar standartinio PCDD/PCDF ir dioksinų tipo PCB mišinio) kalibravimo kreivę, siekiant apskaičiuoti BEQ lygį ekstrakto, o vėliau ir mėginyje.
- Kalibravimo kreivės turi būti sudarytos iš 8–12 koncentracijos verčių (sugrupuotų bent po dvi), kad jų netrūktų žemutinėje kreivės dalyje (darbinėje srityje). Ypač atkreipiamas dėmesys į tai, kad kreivė atitiktų darbinę sritį. Pati  $R^2$  vertė neturi jokios arba beveik jokios reikšmės vertinant kreivių atitikimo savybę nelinejinės regresijos būdu. Geresnis kreivių atitikimas pasiekiamas minimaliai sumažinus skirtumą tarp apskaičiuoto ir išmatuoto lygių kreivės darbinėje srityje, pvz., kuo labiau sumažinus kvadratu pakeltų liekanų sumą.
- Vėliau apskaičiuotoji koncentracija mėginio ekstrakto patikslinama atsižvelgiant į BEQ lygį, apskaičiuotą pagal matricą arba tuščiąjį tirpiklio mėginį (siekiant atsižvelgti į naudojamų tirpiklių ir cheminių medžiagų priemaišas) ir tikrąją išgavą (apskaičiuotą pagal BEQ lygį tinkamuose kontroliniuose mėginiuose su panašios struktūros giminingais junginiais, tiriamais didžiausios leidžiamosios koncentracijos lygiu arba lygiu, kurį pasiekus imamasi priemonių). Norint patikslinti išgavą, tikroji išgava turi neviršyti reikiamo intervalo (žr. 7.1.4 punktą). Tikslinant išgavą naudojami kontroliniai mėginiai turi atitikti 7.2 punkte nustatytus reikalavimus.

### 7.1.2.2. Kalibravimas naudojant kontrolinius mėginius

Kaip alternatyva gali būti naudojama kalibravimo kreivė, parengta bent iš keturių kontrolinių mėginių (žr. 7.2.4 punktą): viena tuščioji matrica ir trys kontroliniai mėginiai, didžiausios leidžiamosios koncentracijos lygiu arba lygiu, kurį pasiekus imamasi priemonių, padauginti iš 0,5, 1 ir 2, kurios nereikėtų tikslinti pagal tuščiąją vertę ir išgavą, jei kontrolinių mėginių matricos savybės atitinka nežinomų mėginių matricos savybes. Šiuo atveju du trečdalius didžiausios leidžiamosios koncentracijos atitinkantis bandymo atsakas (žr. 7.3 punktą) gali būti apskaičiuotas tiesiogiai pagal šiuos mėginius ir naudojamas kaip ribinė vertė. Tikrinant mėginius, viršijančius lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių, ribine verte gali būti laikoma to lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių, procentinė dalis.

### 7.1.3. Atskiras PCDD/F ir dioksinų tipo PCB nustatymas

Ekstraktai gali būti dalijami į frakcijas, kurių sudėtyje yra PCDD/F ir dioksinų tipo PCB, kad būtų galima atskirai nustatyti PCDD/F ir dioksinų tipo PCB TEQ lygius (išreikštus BEQ). Frakcijos, kurios sudėtyje yra dioksinų tipo PCB, rezultatams įvertinti geriausia naudoti standartinę PCB 126 kalibravimo kreivę.

### 7.1.4. Tikrosios bioanalizės išgavos vertės

Tikroji bioanalizės išgava apskaičiuojama analizuojant tinkamus kontrolinius mėginius su panašios struktūros giminingais junginiais, tiriamais didžiausios leidžiamosios koncentracijos lygiu arba lygiu, kurį pasiekus imamasi priemonių, ir kurie, palyginti su TEQ lygiu, yra išreikšti kaip BEQ lygio procentinis dydis. Priklausomai nuo taikomos analizės tipo ir TEF<sup>(1)</sup>, dėl TEF ir REP koeficientų, taikomų dioksinų tipo PCB, tikrosios dioksinų tipo PCB išgavos vertės, palyginti su PCDD/F, gali būti mažesnės. Dėl to, kai PCDD/F ir dioksinų tipo PCB yra nustatomi atskirai, tikrosios bioanalizės išgavos vertės turi būti tokios: dioksinų tipo PCB – nuo 20 iki 60 %, PCDD/F – nuo 50 iki 130 % (intervalai, taikomi TCDD kalibravimo kreivei). Dioksinų tipo PCB indėlis į PCDD/F ir dioksinų tipo PCB sumą skirtingose matricose ir mėginiuose skiriasi, tad tuos intervalus atitinka PCDD/F ir dioksinų tipo PCB sumos tikrosios bioanalizės išgavos vertės, kurios turi būti nuo 30 iki 130 % Jeigu Sąjungos teisės aktuose būtų iš esmės keičiamos PCDD/F ir dioksinų tipo PCB TEF vertės, šiuos intervalus taip pat reiktų peržiūrėti.

<sup>(1)</sup> Dabartiniai reikalavimai grindžiami TEF sistema, paskelbta leidinyje *Toxicol Sci* (M. Van den Berg *et al.*, 93 (2), 223–241 (2006)).

### 7.1.5. Išgavos verčių kontrolė gryninant

Tikrinant pagrįstumą patikrinama, ar gryninant nesumažėjo junginių. Turi būti išgrynintas (kai n yra bent 3) tuščiasis mėginys, į kurį įdėta įvairių giminingų junginių mišinio, ir, taikant patvirtinamąjį metodą, turi būti patikrinta išgava ir kintamumas. Išgava turi būti nuo 60 iki 120 %, visų pirma tų giminingų junginių, kurių indėlis į TEQ lygį įvairiuose mišiniuose viršija 10 %

### 7.1.6. Registruojamasis lygis

Kai registruojami BEQ lygiai, registruojamasis lygis nustatomas pagal atitinkamų matricių mėginius, kuriuose yra tipiškos struktūros giminingų junginių, o ne pagal etalonų kalibravimo kreivę, kadangi žemutinėje jos intervalo dalyje trūksta duomenų glaudumo. Atsižvelgiama į ekstrahavimo ir gryninimo poveikį. Registruojamasis lygis padidinamas bent tris kartus ir nustatomas virš procedūrinių tuščiųjų mėginių.

## 7.2. Kontrolinių mėginių naudojimas

7.2.1. Kontroliniai mėginiai išreiškia į didžiausios leidžiamosios koncentracijos ar lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių, intervalą patenkančių PCDD/F ir dioksinų tipo PCB mėginių matricę, giminingų junginių struktūrą ir koncentracijos verčių intervalus.

7.2.2. Į kiekvieną bandymų eilę įtraukiama didžiausios leidžiamosios koncentracijos lygmeniu ar lygiu, kurį pasiekus imamasi priemonių, tiriama tuščioji matrica arba, jei neįmanoma, procedūrinis tuščiasis mėginys ir kontrolinis mėginys. Šie mėginiai ekstrahuojami ir tiriami tuo pat metu tapačiomis sąlygomis. Naudojant kontrolinį mėginį, palyginti su tuščiuoju mėginiu, turi būti gautas akivaizdžiai aukštesnės vertės atsakas, taip užtikrinant bandymo tinkamumą. Šiuos mėginius galima naudoti tuščiosios vertės ir išgavos tikslinimo tikslais.

7.2.3. Išgavos tikslinimo tikslais atrinkti kontroliniai mėginiai turi atitikti bandomuosius mėginius, t. y. koncentracija neturi būti nepakankamai įvertinta dėl giminingų junginių struktūros.

7.2.4. Gali būti papildomai įtraukta iš 0,5 ir 2 padaugintų didžiausios leidžiamosios koncentracijos ar lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių, kontrolinių mėginių, siekiant įrodyti, kad tiriamos koncentracijos verčių bandymas tinka didžiausiai leidžiamajai koncentracijai ar lygiui, kurį pasiekus imamasi priemonių, kontroliuoti. Šie mėginiai gali būti kartu naudojami apskaičiuojant BEQ lygį bandomuosiuose mėginiuose (žr. 7.1.2.2 punktą).

## 7.3. Ribinių verčių nustatymas

Turi būti nustatomas BEQ išreikštų bioanalizės rezultatų ir TEQ išreikštų rezultatų, gautų taikant patvirtinamąjį metodą, ryšys, pavyzdžiui, atliekant kalibravimo matricomis bandymus, naudojant žymėtus kontrolinius mėginius, kurių didžiausia leidžiamoji koncentracija padauginama iš 0, 0,5, 1 ir 2 ir kiekvienu lygiu atliekant šešis pakartojimus ( $n = 24$ ). Remiantis šiuo ryšiu galima įvertinti korekcijos koeficientus (tuščiąją vertę ir išgavą), tačiau jie turi būti patikrinti vadovaujantis 7.2.2 punktu.

Ribinės vertės nustatomos priimant sprendimus dėl mėginių atitikties didžiausiai leidžiamajai koncentracijai arba kontroliuojant lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių, jei taikytina, atitinkamą didžiausią leidžiamąją koncentraciją arba lygį, kurį pasiekus imamasi priemonių, nustatant arba atskirai PCDD/F ir dioksinų tipo PCB, arba PCDD/F ir dioksinų tipo PCB sumai. Jos atitinka žemutinę bioanalitinių rezultatų pasiskirstymo dalį (patikslinus pagal tuščiąją vertę ir išgavą), atitinkančią patvirtinamojo metodo sprendimo ribą, remiantis 95 % pasikliovimo lygiu, kai klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalis yra mažesnė nei 5 % ir  $RSD_R$  yra mažesnis nei 25 % Patvirtinamojo metodo sprendimo riba reiškia didžiausią leidžiamąją koncentraciją, atsižvelgiant į išplėstąją matavimo neapibrėžtį.

Ribinė vertė (išreikšta BEQ) gali būti apskaičiuota remiantis vienu iš 7.3.1, 7.3.2 ir 7.3.3 punktuose nustatytų būdų (žr. 1 pav.).

7.3.1. Žemutinės 95 % prognozavimo intervalo srities taikymas patvirtinamojo metodo sprendimo ribai

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

čia:

$\text{BEQ}_{\text{DL}}$  BEQ, atitinkantis patvirtinamojo metodo sprendimo ribą, t. y. didžiausią leidžiamąją koncentraciją, atsižvelgiant į išplėstąją matavimo neapibrėžtį;

$s_{y,x}$  liekamasis standartinis nuokrypis;

$t_{\alpha, f=m-2}$  Stjudento faktorius ( $\alpha = 5\%$ ,  $f =$  laisvės laipsniai, vienusiai);

$m$  bendras kalibravimo taškų skaičius ( $j$  indeksas);

$n$  pakartojimų kiekvienu lygiu skaičius;

$x_i$  mėginio koncentracija (išreikšta TEQ)  $i$  kalibravimo taške, nustatyta patvirtinamuoju metodu;

$\bar{x}$  visų kalibruotų mėginių koncentracijos verčių (išreikštų TEQ) vidurkis;

$$Q_{xx} = \sum_{j=1}^m (x_i - \bar{x})^2 \text{ kvadratinė suminė vertė, } i = i \text{ kalibravimo taško indeksas.}$$

7.3.2. Apskaičiavimas pagal bioanalitinius mėginių, užterštų ties patvirtinamojo metodo sprendimo riba, atitinkančia žemutinį galinį duomenų pasiskirstymo atitinkamoje vidutinėje BEQ vertėje tašką, daugkartinės analizės ( $n \geq 6$ ) rezultatus (patikslintus pagal tuščiąją vertę ir išgavą):

$$\text{Ribinė vertė} = \text{BEQ}_{\text{DL}} - 1,64 \times \text{SD}_R$$

čia:

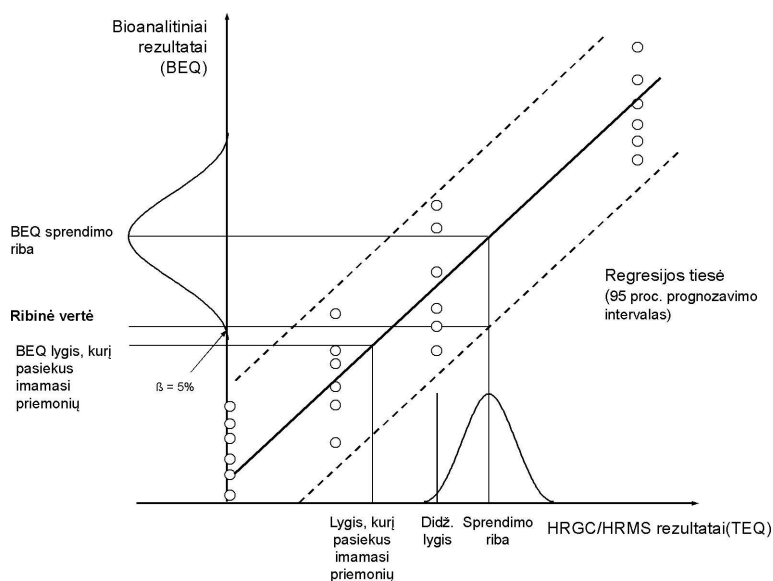
$\text{SD}_R$  bioanalizės rezultatų standartinis nuokrypis  $\text{BEQ}_{\text{DL}}$  taške, išmatuotas atkuriamumo vienoje laboratorijoje sąlygomis.

7.3.3. Mėginių, užterštų esant dviem trečdaliams didžiausios leidžiamosios koncentracijos arba lygio, kuri pasiekus imamasi priemonių, daugkartinės analizės ( $n \geq 6$ ) bioanalitinių rezultatų (išreikštų BEQ ir patikslintų pagal tuščiąją vertę ir išgavą), kaip vidutinės vertės, apskaičiavimas, atsižvelgiant į pastabą, kad minėta koncentracija apytikriai atitiks pagal 7.3.1 arba 7.3.2 punktą nustatytą ribinę vertę:

Ribinių verčių apskaičiavimas, remiantis 95 % pasiklovimo lygiu, darant prielaidą, kad klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalis yra mažesnė nei 5 %, o  $\text{RSD}_R$  yra mažesnis nei 25 %:

1. remiantis žemutine 95 % prognozavimo intervalo sritimi ties patvirtinamojo metodo sprendimo riba;
2. remiantis mėginių, užterštų ties patvirtinamojo metodo sprendimo riba, atitinkančia žemutinį galinį duomenų pasiskirstymo (paveiksle atvaizduota išlenkta kreive) atitinkamoje vidutinėje BEQ vertėje tašką, daugkartinė analize ( $n \geq 6$ ).

1 paveikslas



#### 7.3.4. Ribinėms vertėms taikomi apribojimai

Pagal  $RSD_R$ , gautą tikrinant pagrįstumą ir naudojant ribotą skaičių mėginių, kurių matricos ir (arba) giminingų junginių struktūros skiriasi, apskaičiuotos BEQ pagrįstos ribinės vertės gali būti didesnės nei TEQ pagrįsta didžiausia leidžiamoji koncentracija arba lygis, kurį pasiekus imamasi priemonių, atsižvelgiant į didesnį glaudumą, skirtingai nei įprastinėmis sąlygomis, kai reikia kontroliuoti nežinomą galimų giminingų junginių struktūrų spektrą. Tokiais atvejais ribinės vertės apskaičiuojamos pagal  $RSD_R = 25\%$ , arba pasirenkama dvi trečiosios didžiausios leidžiamosios koncentracijos arba lygio, kurį pasiekus imamasi priemonių.

#### 7.4. Tinkamumo charakteristikos

- 7.4.1. Kadangi taikant bioanalitinius metodus negalima naudoti vidinių etalonų, turi būti atliekami bioanalitinių metodų pakartojamumo tyrimai, siekiant gauti informacijos apie standartinį nuokrypį per tos pačios eilės tyrimus ir tarp skirtingų eilių tyrimų. Pakartojamumas turi būti mažesnis nei 20 %, atkuriamumas vienoje laboratorijoje – mažesnis nei 25 %. Tai grindžiama apskaičiuota koncentracija, išreikšta BEQ ir patikslinta pagal tuščiąją vertę ir išgavą.
- 7.4.2. Tikrinant pagrįstumą, įrodoma, kad bandymo galimybės leidžia atskirti tuščiąjį mėginį nuo ribinę vertę atitinkančios koncentracijos ir taip identifikuoti mėginius, viršijančius atitinkamą ribinę vertę (žr. 7.1.2 punktą).
- 7.4.3. Turi būti nustatyti tiksliniai junginiai, galimi trukdžiai ir didžiausia toleruotina tuščiojo mėginio koncentracija.
- 7.4.4. Atsako arba pagal jį, triskart nustačius mėginio ekstraktą, apskaičiuotos koncentracijos (įmanoma tik darbinės srities ribose) standartinio nuokrypio dydis negali viršyti 15 %.
- 7.4.5. Atliekant bioanalitinio metodo efektyvumo per pastovų laiką vertinimą, naudojami nepatikslinti kontrolinio (-ių) mėginio (-ių) rezultatai, išreikšti BEQ (tuščiasis mėginys ir didžiausia leidžiamoji koncentracija arba lygis, kurį pasiekus imamasi priemonių).
- 7.4.6. Turi būti registruojamos ir tikrinamos procedūrinių tuščiųjų mėginių ir kiekvieno tipo kontrolinių mėginių kokybės kontrolės diagramos, siekiant užtikrinti, kad analitinis efektyvumas atitiktų reikalavimus, visų pirma procedūriniams tuštiesiems mėginiams nustatyto mažiausio reikalaujamo atstumo nuo žemutinės darbinės srities dalies ir kontrolinių mėginių atkuriamumo vienoje laboratorijoje. Procedūriniai tuštieji mėginiai kontroliuojami taip, kad būtų išvengta klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų, kai atliekamas atėmimo veiksmas.



- 7.4.7. Turi būti renkami rezultatai, gauti tiriant įtartinus mėginius ir 2–10 % reikalavimus atitinkančių mėginių (mažiausiai 20 mėginių vienai matricai) taikant patvirtinamuosius metodus; jie naudojami vertinant atrankinio metodo efektyvumą ir BEQ bei TEQ ryšį. Ši duomenų bazė gali būti naudojama atliekant pakartotinį ribinių verčių, taikomų įprastiniams mėginiams, kai naudojamos patvirtintos matricos, vertinimą.
- 7.4.8. Metodo tinkamumas gali būti įrodytas žiedinės reakcijos tyrimais. Mėginių žiedinės reakcijos tyrimų rezultatai, apimantys, pvz., 2 kartus didesnę koncentracijos verčių intervalą nei didžiausia leidžiamoji koncentracija, gali būti įtraukti į klaidingų atitikimo nustatymo rezultatų dalies vertinimą, jeigu pavyksta įrodyti, kad laboratorija yra tinkamai kvalifikuota. Mėginiai imami taip, kad būtų atsižvelgta į dažniausiai pasitaikančias giminingų junginių struktūras ir šaltinių įvairovę.
- 7.4.9. Atsitikus incidentui, ribinės vertės gali būti vertinamos pakartotinai, siekiant atsižvelgti į šio konkretaus incidento metu naudotas konkrečias matricas ir giminingų junginių struktūras.

## 8. Rezultatų ataskaita

### 8.1. Patvirtinamieji metodai

- 8.1.1. Į analizės rezultatus įtraukiama atskirų PCDD/F ir dioksinų tipo PCB giminingų junginių koncentracija, o TEQ verčių rezultatai pateikiami kaip žemutinė ribinė, viršutinė ribinė ir vidutinė ribinė koncentracija, kad rezultatų ataskaitoje būtų kuo daugiau informacijos ir juos būtų galima aiškinti laikantis specialiųjų reikalavimų.
- 8.1.2. Ataskaitoje nurodomas metodas, taikytas atliekant PCDD/F ir dioksinų tipo PCB ekstrahavimą.
- 8.1.3. Pateikiamos atskirų vidinių etalonų išgavos vertės, jei išgavos vertės neatitinka 6.2.5 punkte nurodyto intervalo, jei viršijama didžiausia leidžiamoji koncentracija (toku atveju vienos iš dviejų kartotinių analizių išgavos vertės) ir visais kitais atvejais, kai to prašoma.
- 8.1.4. Kadangi sprendžiant, ar mėginys atitinka reikalavimus, reikia atsižvelgti į išplėstąją matavimo neapibrėžtį, šį parametą reikia pateikti. Todėl analizės rezultatai ataskaitoje pateikiami kaip  $x \pm U$ , čia  $x$  – analizės rezultatas,  $U$  – išplėstoji matavimo neapibrėžtis, taikant aprėpties koeficientą 2, kuriuo užtikrinamas maždaug 95 % pasikliovimo lygis. Jeigu PCDD/F ir dioksinų tipo PCB nustatomi atskirai, kaip PCDD/F ir dioksinų tipo PCB suma turi būti naudojama atskirų PCDD/F ir dioksinų tipo PCB analizės rezultatų apskaičiuotoji išplėstosios neapibrėžties suma.
- 8.1.5. Rezultatai išreiškiami tais pačiais vienetais ir bent tuo pačiu reikšminių skaitmenų skaičiumi, kaip Direktyva 2002/32/EB nustatyta didžiausia leidžiamoji koncentracija.

### 8.2. Bioanalitiniai atrankiniai metodai

- 8.2.1. Atrankos rezultatas įvardijamas kaip atitinkantis reikalavimus arba įtariamą neatitinkantį reikalavimų (įtartiną).
- 8.2.2. Be to, gali būti nurodyta orientacinė PCDD/F ir (arba) dioksinų tipo PCB koncentracija, išreikšta BEQ, o ne TEQ.
- 8.2.3. Mėginiai, kurių atsakas mažesnis nei registruojamasis lygis, nurodomi kaip nesiekiantys registruojamojo lygio. Mėginiai, kurių atsakas didesnis nei darbinė sritis, pateikiami kaip viršijantys darbinę sritį, o lygis, atitinkantis viršutinę darbinės srities dalį, išreiškiamas BEQ.
- 8.2.4. Dėl kiekvieno mėginio matricos tipo ataskaitoje nurodoma didžiausia leidžiamoji koncentracija arba lygis, kurį pasiekus imamasi priemonių, kuriais grindžiamas vertinimas.
- 8.2.5. Ataskaitoje nurodomas atlikto bandymo tipas, pagrindinis bandymo principas ir kalibravimo rūšis.

- 8.2.6. Ataskaitoje nurodomas metodas, taikytas atliekant PCDD/F ir dioksinų tipo PCB ekstrahavimą.
- 8.2.7. Jeigu įtariama, kad mėginiai neatitinka reikalavimų, ataskaitoje turi būti nurodyta, kokių veiksmų bus imtasi. Jeigu mėginiuose yra didelė PCDD/F koncentracija ir PCDD/F ir dioksinų tipo PCB sumos koncentracija, ji turi būti nustatyta (patvirtinta) patvirtinamuoju metodu.
- 8.2.8. Neatitikimo nustatymo rezultatai pateikiami tik pagal patvirtinamąją analizę.
- 8.3. *Fizikiniai ir cheminiai atrankiniai metodai*
- 8.3.1. Atrankos rezultatas įvardijamas kaip atitinkantis reikalavimus arba įtariamas neatitinkąs reikalavimų (įtartinas).
- 8.3.2. Dėl kiekvieno mėginio matricos tipo ataskaitoje nurodoma didžiausia leidžiamoji koncentracija arba lygis, kurį pasiekus imamas priemonių, kuriais grindžiamas vertinimas.
- 8.3.3. Be to, gali būti nurodoma atskirų PCDD/F ir (arba) dioksinų tipo PCB giminingų junginių koncentracija, o TEQ verčių rezultatai pateikiami kaip žemutinė ribinė, viršutinė ribinė ir vidutinė ribinė koncentracija. Rezultatai išreiškiami tais pačiais vienetais ir bent tuo pačiu reikšminių skaitmenų skaičiumi, kaip Direktyva 2002/32/EB nustatyta didžiausia leidžiamoji koncentracija.
- 8.3.4. Pateikiamos atskirų vidinių etalonų išgavos vertės, jei išgavos vertės neatitinka 6.2.5 punkte nurodyto intervalo, jei viršijama didžiausia leidžiamoji koncentracija (toku atveju vienos iš dviejų kartotinių analizių išgavos vertės) ir visais kitais atvejais, kai to prašoma.
- 8.3.5. Ataskaitoje nurodomas taikytas GC-MS metodas.
- 8.3.6. Ataskaitoje nurodomas metodas, taikytas atliekant PCDD/F ir dioksinų tipo PCB ekstrahavimą.
- 8.3.7. Jeigu įtariama, kad mėginiai neatitinka reikalavimų, ataskaitoje turi būti nurodyta, kokių veiksmų bus imtasi. Jeigu mėginiuose yra didelė PCDD/F koncentracija ir PCDD/F ir dioksinų tipo PCB sumos koncentracija, ji turi būti nustatyta (patvirtinta) patvirtinamuoju metodu.
- 8.3.8. Dėl neatitikties gali būti nusprendžiama tik atlikus patvirtinamąją analizę.

### III SKYRIUS

#### ***Mėginių ruošimas ir reikalavimai, keliami analizės metodams, kurie taikomi vykdant oficialią ne dioksinų tipo PCB koncentracijos pašaruose kontrolę***

##### **1. Taikymo sritis**

Šiame skyriuje nustatyti reikalavimai taikomi, kai pašarai tiriami vykdant oficialią ne dioksinų tipo PCB kontrolę ir atsižvelgiant į mėginių ruošimo ir analizės reikalavimus, taikomus kitais reguliavimo tikslais, įskaitant pašarų ūkio subjekto atliekamą kontrolę, kuria siekiama užtikrinti atitiktį Reglamento (EB) Nr. 183/2005 nuostatomis.

##### **2. Taikomi nustatymo metodai**

Dujų chromatografija su elektronų pagavos detekcija (GC-ECD), GC-LRMS, GC-MS/MS, GC-HRMS arba lygiaverčiai metodai.

### 3. **Tiriamųjų analizių identifikavimas ir patvirtinimas**

3.1. Santykinė sulaikymo trukmė, atsižvelgiant į vidinius ar kontrolinius etalonus (priimtinas nuokrypis yra  $\pm 0,25$  %).

3.2. Ne dioksinų tipo PCB atskyrimas nuo trukdančių medžiagų, visų pirma nuo kartu išplaunamų PCB, taikant dujų chromatografiją, ypač jeigu mėginių koncentracija neviršija teisėtų ribų ir turi būti patvirtinta neatitiktis <sup>(1)</sup>.

3.3. GC-MS metodams taikomi reikalavimai

Turi būti stebimi bent nurodytas skaičius molekulių jonų arba molekulių klasterio būdingų jonų:

a) du konkretūs jonai, kai taikoma HRMS;

b) trys konkretūs jonai, kai taikoma LRMS;

c) du pradiniai jonai, kiekvienas su vienu konkrečiu atitinkamu tarpiniu antriniu jonu, kai taikoma dviguboji masių spektrometrija (MS-MS).

Didžiausios leidžiamosios nuokrypos, taikomos atrinktų masių fragmentų pertekliaus santykiams:

Santykinis pasirinktų masių fragmentų pertekliaus santykio nuokrypis nuo teorinio arba tikslinio jono (dažniausiai kontroliuojamo jono) ir identifikacinio (-ių) jono (-ų) kalibravimo etalono:  $\pm 15$  %

3.4. GC-ECD metodams taikomi reikalavimai

Didžiausią leidžiamąją koncentraciją viršijantys rezultatai patvirtinami naudojant dvi dujų chromatografijos kolonėles, kai nejudrios fazės yra skirtingo poliškumo.

### 4. **Metodo efektyvumo įrodymas**

Metodo efektyvumas patvirtinamas didžiausios leidžiamosios koncentracijos intervale (didžiausia leidžiamoji koncentracija, padauginta iš 0,5–2), taikant priimtina pakartotos analizės pokyčio koeficientą (žr. 9 punkte nustatytus tarpinio glaudumo reikalavimus).

### 5. **Kiekybinio nustatymo riba**

Ne dioksinų tipo PCB kiekybinio nustatymo (LOQ <sup>(2)</sup>) suma neviršija trečdaliao didžiausios leidžiamosios koncentracijos <sup>(3)</sup>.

### 6. **Kokybės kontrolė**

Nuolatinė tuščių mėginių kontrolė, žymėtų etalonų ir kokybės kontrolės mėginių analizė, dalyvavimas atitinkamos srities tarplaboratoriniuose tyrimuose su atitinkamomis matricomis.

### 7. **Išgavos kontrolė**

7.1. Turi būti naudojami tinkami vidiniai etalonai, kurių fizikinės ir cheminės savybės būtų palyginamos su tiriamosiomis analitėmis.

<sup>(1)</sup> Nustatyta, kad dažnai kartu išplaunami PCB 28 ir 31, PCB 52 ir 69, taip pat PCB 138, 163 ir 164. Be to, taikant GC-MS, atsižvelgiama į galimus didesnės eilės chlorintų giminingų junginių fragmentų trukdžius.

<sup>(2)</sup> Kai taikoma, turėtų būti vadovaujama dokumente „Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food“ ([http://ec.europa.eu/food/safety/animal-feed\\_en](http://ec.europa.eu/food/safety/animal-feed_en)) nurodytais principais.

<sup>(3)</sup> Primygtinai rekomenduojama, kad tuščiosios reagento vertės indėlis į teršalo lygį mėginyje būtų mažesnis. Laboratorija privalo rūpintis, kad tuščiųjų verčių pokytis būtų kontroliuojamas, ypač kai tuščiosios vertės yra atimamos.

## 7.2. Vidinių etalonų įdėjimas

Įdėjimas į produktus (prieš ekstrahavimą ir gryninimą).

## 7.3. Reikalavimai metodams, kuriuos taikant naudojami visi šeši ne dioksinų tipo PCB giminingi junginiai su žymėtais izotopais:

- a) rezultatai patikslinami atsižvelgiant į vidinių etalonų išgavos vertes;
- b) vidinių etalonų su žymėtais izotopais išgavos vertės turi būti nuo 60 iki 120 %;
- c) mažesnės arba didesnės išgavos vertės priimtinos, jeigu atskiri giminingi junginiai sudaro mažiau nei 10 % ne dioksinų tipo PCB sumos.

## 7.4. Reikalavimai metodams, kuriuos taikant naudojami ne visi šeši vidiniai etalonai su žymėtais izotopais arba naudojami kiti vidiniai etalonai:

- a) atliekama kiekvieno mėginio vidinio (-ių) etalono (-ų) išgavos kontrolė;
- b) vidinio (-ių) etalono (-ų) išgavos vertės turi būti nuo 60 iki 120 %;
- c) rezultatai patikslinami atsižvelgiant į vidinių etalonų išgavos vertes.

## 7.5. Nežymėtų giminingų junginių išgavos vertės tikrinamos naudojant žymėtuosius arba kokybės kontrolės mėginius, kurių koncentracijos vertės patenka į didžiausios leidžiamosios koncentracijos intervalą. Šių giminingų junginių išgavos vertės laikomos priimtinomis, jeigu jos yra nuo 60 iki 120 %.

## 8. Laboratorijoms taikomi reikalavimai

Vadovaujantis Reglamento (EB) Nr. 882/2004 nuostatomis, laboratorijos turi gauti patvirtintos institucijos, veikiančios pagal ISO vadovą 58, akreditaciją, kad būtų užtikrinta analizės kokybė. Laboratorijos turi būti akredituotos pagal standartą EN ISO/IEC 17025. Be to, kai taikoma, turėtų būti vadovaujama dokumente „Technical Guidelines for the estimation of measurement uncertainty and limits of quantification for PCB analysis“ nurodytais principais <sup>(1)</sup>.

## 9. Tinkamumo charakteristikos. Ne dioksinų tipo PCB sumai didžiausios leidžiamosios koncentracijos lygiu taikomi kriterijai

	Masės spektrometrija su izotopų skleidimu <sup>(1)</sup>	Kiti metodai
Teisingumas	nuo – 20 iki + 20 %	nuo – 30 iki + 30 %
Tarpinis glaudumas (RSD, %)	≤ 15 %	≤ 20 %
Viršutinės ir žemutinės ribinių koncentracijų apskaičiavimo skirtumas	≤ 20 %	≤ 20 %

<sup>(1)</sup> Taikomi visi šeši žymėti <sup>13</sup>C analogai, kaip reikalaujama pagal vidinius etalonus.

## 10. Rezultatų ataskaita

## 10.1. Į analizės rezultatus įtraukiama atskirų ne dioksinų tipo PCB koncentracija ir tų PCB giminingų junginių suma, pateikiamos kaip žemutinė ribinė, viršutinė ribinė ir vidutinė ribinė koncentracija, kad rezultatų ataskaitoje būtų kuo daugiau informacijos ir juos būtų galima aiškinti laikantis specialiujų reikalavimų.

<sup>(1)</sup> Dabartiniai reikalavimai grindžiami TEF sistema, paskelbta leidinyje *Toxicol Sci* (M. Van den Berg *et al*, 93 (2), 223–241 (2006)).

- 10.2. Ataskaitoje nurodomas metodas, taikytas atliekant PCB ekstrahavimą.
  - 10.3. Turi būti pateiktos atskirų vidinių etalonų išgavos vertės, jei išgavos vertės neatitinka 7 punkte nurodyto intervalo, jei viršijama didžiausia leidžiamoji koncentracija ir visais kitais atvejais, kai to prašoma.
  - 10.4. Kadangi sprendžiant, ar mėginys atitinka reikalavimus, reikia atsižvelgti į išplėstą matavimo neapibrėžtį, šį parametą taip pat reikia pateikti. Todėl analizės rezultatai ataskaitoje pateikiami kaip  $x \pm U$ , čia  $x$  – analizės rezultatas,  $U$  – išplėstoji matavimo neapibrėžtis, taikant aprėpties koeficientą 2, kuriuo užtikrinamas maždaug 95 % pasiklovimo lygis.
  - 10.5. Rezultatai išreiškiami tais pačiais vienetais ir bent tuo pačiu reikšminių skaitmenų skaičiumi, kaip Direktyva 2002/32/EB nustatyta didžiausia leidžiamoji koncentracija.“
-