381L0432

N° L 167/6 Diario Oficial de las Comunidades Europeas 24. 6. 81

DIRECTIVA DE LA COMISIÓN

de 29 de abril de 1981

sobre determinación del método comunitario de análisis para el control oficial del cloruro de vinilo cedido por los materiales y objetos a los productos alimenticios

(81/432/CEE)

LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Economica Europea,

Vista la Directiva 78/142/CEE del Consejo, de 30 de enero de 1978, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre materiales y objetos que contengan cloruro de vinilo monómero destinados a entrar en contacto con productos alimenticios [1] y, en particular, su artículo 3,

Considerando que el artículo 2 de la Directiva 78/142/CEE dispone que dichos materiales y objetos no deberán ceder a los productos alimenticios que estén en contacto o hayan sido puestos en contacto con dichos materiales y objetos una cantidad de cloruro de vinilo detectable por un método que tenga un límite de detección de 0,01 mg/kg, y el artículo 3 que dicho límite debe ser controlado por un método de análisis comunitario;

Considerando que, a partir de una serie de análisis interlaboratorios, el método descrito en el Anexo ha resultado ser lo suficientemente exacto y reproducible como para ser adoptado como método comunitario;

Considerando que las medidas establecidas por la presente Directiva concuerdan con el dictamen del Comité permanente de productos alimenticios,

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1

El análisis necesario para el control oficial del cloruro de vinilo cedido por los materiales y objetos a los productos alimenticios deberá efectuarse según el método descrito en el Anexo.

Artículo 2

Los Estados miembros aplicarán las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas para cumplir la presente Directiva a más tardar el 1 de octubre de 1982, e informarán inmediamente de ello a la Comisión.

Artículo 3

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 29 de abril de 1981.

Por la Comisión

Karl-Heinz NARJES

Miembro de la Comisión

[1] DO n° L 44 de 15. 2. 1978, p. 15.

ANEXO

DETERMINACIÓN DEL CLORURO DE VINILO CEDIDO POR LOS MATERIALES Y OBJETOS A LOS PRODUCTOS ALIMENTARIOS

1. OBJETO Y ÁMBITO DE APLICACIÓN

El método permite determinar el contenido de cloruro de vinilo en los productos alimenticios.

2. PRINCIPIO

La proporción de cloruro de vinilo (CV) en los productos alimenticios se determinará por cromatografía de gases según la técnica llamada «head space».

3. REACTIVOS

3.1. Cloruro de vinilo (CV) de pureza superior al 99,5% (v/v).

3.2. N,N-dimetilacetamida (DMA), exenta de impurezas que puedan tener los mismos tiempos de retención que el CV o que el patrón interno (3.3), en las condiciones de la prueba.

3.3. Éter dietílico o 2-cis-buteno, en DMA (3.2) como patrón interno. Dichos patrones internos deberán estar exentos de impurezas que puedan tener los mismos tiempos de retención que el CV en las condiciones de la prueba.

3.4. Agua destilada o desmineralizada de pureza equivalente.

4. EQUIPO

NB:

Sólo se mencionan los instrumentos a aparatos de tipo especial o que correspondan a especificaciones particulares. Se presume la existencia de los aparatos y equipos de laboratorio usuales.

4.1. Un cromatógrafo de gases provisto de un dispositivo automático de toma de muestras «head space» o de un dispositivo manual para la inyección de la muestra.

4.2. Un detector de ionización de llama u otros detectores indicados en el número 7.

4.3. Una columna de cromatografía de gases.

La columna deberá permitir la separación de los picos del aire, del CV y del patrón interno, cuando este último haya sido utilizado. Además, el sistema combinado de los puntos 4.2 y 4.3 deberá permitir que la señal obtenida con una solución de CV a 0,005 mg/l de DMA o de CV a 0,005 mg/kg de DMA, sea como mínimo igual al quíntuplo del ruido de fondo.

4.4. Matraces o fracxos para contener la muestra provistos de diafragmas de silicona o de caucho butílico.

La utilización de procedimientos manuales de toma de muestras podrá originar, cuando se proceda a la toma de muestras «head space» por medio de una jeringa, la formación de un vacío parcial en el matraz o en el frasco. Por ello se recomienda utilizar frascos mayores si se aplican procedimientos manuales que no permitan presurizar los frascos antes de la toma de las muestras.

4.5. Microjeringas.

4.6. Jeringas de gas para la toma de muestras «head space».

4.7. Balanza analítica, precisión 0,1 mg.

5. PROCEDIMIENTO

ATENCIÓN: el CV es una substancia peligrosa que a temperatura ambiente se presenta en forma de gas; la preparación de las soluciones deberá realizarse por tanto en una campana muy bien ventilada.

NB:

tomar todas las precauciones necesarias para evitar cualquier pérdida de CV o de DMA,

si la toma de muestras se efectúa manualmente, deberá utilizarse un patrón interno (3.3),

en caso de utilización de un patrón interno, utilizar la misma solución durante toda la operación.

5.1. Preparación de la solución patrón de CV (solución A)

5.1.1. *Solución patrón concentrada de CV a unos 2 000 mg/kg*

Pesar a más o menos 0,1 mg un recipiente de cristal apropiado; verter en dicho recipiente una determinada cantidad (por ejemplo 50 ml) de DMA (3.2). Pesar de nuevo. Añadir al DMA una determinada cantidad (por ejemplo 0,1 g) de CV (3.1) en estado líquido o gaseosos inyectándolo lentamente en el DMA. El CV podrá también añadirse haciéndolo borbollar en el DMA, de utilizar un dispositivo que permita evitar las pérdidas de DMA. Pesar de nuevo, a más o menos 0,1 mg. Esperar dos horas para alcanzar el equilibrio. Si se utilizara un patrón interno, añadir el patrón interno de tal forma que la concentración del patrón interno en la solución patrón de CV sea la misma que en la solución de patrón interno preparada en el número 3.3. Conservar la solución patrón en un refrigerador.

5.1.2. *Preparación de la solución patrón diluida de CV*

Pesar un cantidad de solución patrón concentrada de CV (5.1.1) y diluir hasta un volumen o un peso conocido con DMA (3.2) o con una solución de patrón interno (3.3). La concentración de la solución patrón diluida así obtenida (solución A) se expresará en mg/l o mg/kg.

5.1.3. *Preparación de la curva de contraste con la solución A*

NB:

— la curva deberá componerse de al menos siete pares de puntos,

— la repetibilidad de las repuestas [2] deberá ser inferior a 0,002 mg CV/1 o kg de DMA,

— la curva deberá calcularse a partir de dichos puntos por el método de los mínimos cuadrados, es decir, la línea de regresión deberá calcularse siguiendo la ecuación:

$$y = a_i x + a_o$$

en la cual

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

y

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

donde:

y = la altura o la superficie de los picos de cada determinación,

x = la concentración correspondiente sobre la línea de regresión,

n = el número de determinación efectuadas ($n \geqslant 14$),

— la curva deberá ser lineal: es decir, la desviación tipo (s) de las diferencias entre las respuestas medidas (y_i) y el valor correspondiente de las respuestas calculadas a partir de la línea de regresión (z_i) dividida por el valor medio ($\bar{y}$) de todas las respuestas medidas no deberá pasar de 0,07.

Ello se calculará así:

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

[1] Ver recomendaciones ISO DIS 5727: 1977.

donde:

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

y

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

donde:

y_i = cada respuesta individual medida,
z_i = el valor correspondiente de la respuesta (y_i) sobre la línea de regresión calculada,
n = $\geqslant 14$.

Preparar dos series de al menos siete frascos (4.4). Verter en cada frasco las cantidades de solución patrón diluida de CV (5.1.2) y de DMA (3.2) o de solución patrón interno (3.3) necesarias para que la concentración final en CV de las dos series de soluciones sea aproximadamente igual a 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050, etc. mg/l o mg/kg de DMA y para que cada frasco contenga el mismo volumen total de solución. La cantidad de solución patrón diluida de CV (5.1.2) deberá ser tal que la relación entre el volumen total (µl) de solución de CV añadida y la cantidad (g o ml) de DMA o la solución patrón interno (3.3) no pase de 5. Precintar los frascos y proceder como se indica en los números 5.4.2, 5.4.3 y 5.4.5. Construir un diagrama que presente en ordenadas las superficies (o las alturas) de los picos de CV de las dos series de frascos o la relación entre dichas superificies (o las alturas) y las relativas o los picos del patrón interno y, en abscisas, las concentraciones de las dos series de soluciones.

5.2. **Verificación de la preparación de las soluciones patrón obtenidas en 5.1**

5.2.1. *Preparación de una segunda solución patrón de CV (solución B)*

Repetir la operación descrita en los números 5.1.1 y 5.1.2 para obtener una segunda solución patrón diluida con una concentración igual a 0,02 mg CV/l, o 0,02 CV/kg de DMA o de solución patrón interno. Verter dicha solución en dos frascos (4.4). Precintar los frascos y proceder como se indica en los puntos 5.4.2, 5.4.3 y 5.4.5.

5.2.2. *Verificación de la solución A*

Si la media de las dos determinaciones por cromatografia de gases de la solución B (ver número 5.2.1) no se desviara en más del 5% del punto correspondiente de la curva de contraste obtenido en 5.1.3, la solución será válida. Si la desviación pasara del 5%, rechazar todas las soluciones obtenidas en 5.1 y 5.2 y repetir toda la operación desde el principio.

5.3. **Preparación de la curva de las adiciones**

NB:

la curva deberá incluir al menos siete pares de puntos,

la curva deberá calcularse a partir de dichos puntos por el método de los mínimos cuadrados (ver tercer guión del número 5.1.3),

la curva deberá ser lineal, es decir, la desviación tipo (s) de las diferencias entre las respuestas medidas (y_i) y el valor correspondiente de las respuestas calculadas a partir de la línea de regresión (z_i) dividida por el valor medio ($\bar{y}$) de todas las respuestas medidas no deberá pasar de 0,07 (ver cuarto guión del número 5.1.3.).

5.3.1. *Preparación de la muestra*

La muestra del producto alimentacio que deba analizarse deberá ser representativa del alimento tal como haya sido enviado al analista. Por consiguiente, el producto deberá ser homogeneizado o cortado en pequeños trozos y homogeneizado, antes de la toma de la muestra.

5.3.2. *Procedimiento*

Preparar dos series de al menos siete frascos (4.4). Verter en cada frasco una cantidad de muestra del producto que deba controlarse al menos igual a 5 g (ver número 5.3.1). Cuidar que dicha cantidad sea la misma en cada frasco. Cerrar inmediatamente el frasco. Por gramo de muestra, añadir a cada frasco un mililitro de agua destilada o desmineralizada de pureza al menos equivalente, o, si fuera necesario, de un disolvente apropiado (nota: en el caso de los productos homogéneos no será necesario añadir agua destilada o desmineralizada). Añadir a cada frasco volúmenes de la solución patrón diluida CV (5.1.2) que contenga, si se juzga conveniente, el patrón interno (3.3), de forma que las concentraciones del CV ãadido en los frascos sean iguales a 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040 y 0,050, etc., mg/kg de producto. Asegurarse de que el volumen total de DMA o de DMA que contenga al patrón interno (3.3) sea el mismo en cada frasco. La cantidad de solución patrón diluida de CV (5.1.2) y, en su caso, de DMA complementario, deberá ser tal que la relación de volumen total (µl) de dichas soluciones y la cantidad de producto alimenticio (g) contenida en el frasco sea lo más baja posible, no pase de 5, y sea la misma en todos los frascos. Precintar los frascos y proceder como se indica en el número 5.4.

5.4. **Determinación por cromatografía de gases**

5.4.1. Agitar los frascos evitando que el líquido contenido entre en contacto con el diafragma (4.4), a fin de obtener una solución o una suspensión de las muestras de producto alimenticio lo más homogénea posible.

5.4.2. Poner todos los frascos precintados (5.2 y 5.3) en un baño maría a 60 °C ± 1 °C durante dos horas a fin de alcanzar el equilibrio. Agitar de nuevo si fuera necesario.

5.4.3. Tomar una muestra «head space» del frasco. Si la toma de muestras se efectuara manualmente, procúrese obtener una muestra reproductible (ver número 4.4); en particular, la jeringa deberá calentarse previamente a la temperatura de la muestra. Medir la superficie (o la altura) de los picos relativos al CV y al patrón interno, cuando este último haya sido utilizado.

5.4.4. Establecer un gráfico que presente en ordenadas las superficies (o alturas) de los picos de CV o la relación de las superficies (o alturas) de los picos de CV con las superficies (o alturas) de los picos del patrón interno y en abscisas las cantidades de CV añadidas (mg) para las cantidades de muestra de producto pesadas en cada frasco (kg). Determinar el punto de intersección con la abscisa. El valor así obtenido será el de la concentración de CV en la muestra del producto que deba examinarse.

5.4.5. Tan pronto los picos del DMA aparezcan en el cromatograma, eliminar con un procedimiento apropiado el exceso de la columna (4.3).

6. RESULTADOS

El CV cedido a los productos alimenticios por los materiales y objetos examinados, expresado en mg/kg, será definido como la media de las dos determinaciones (ver número 5.4), a condición de que sea respetado el criterio de repetibilidad (ver número 8).

7. CONFIRMACIÓN DE LA PRESENCIA DE CV

En los casos en que el CV cedido a los productos alimenticios por los materiales y objetos y calculado como se describe en el número 6 rebase el límite fijado en el apartado 2 del artículo 2 de la Directiva 78/142/CEE del Consejo, de 30 de enero de 1978, los resultados obtenidos en cada una de las dos determinaciones efectuadas (5.4) deberán confirmarse por medio de alguno de los tres métodos siguientes:

i) utilizando por lo menos otra columna (4.3) que tenga una fase estacionaria de polaridad diferente. Proceder así hasta que el cromatograma no muestre superposición alguna de los picos del CV y/o del patrón interno sobre los constituyentes de la muestra del producto;

ii) empleando otros detectores, por ejemplo, el detector de conductividad microelectrolítica [1];

iii) utilizando la espectrometría de masa.

En tal caso, si se encontraran iones moleculares de masa vecina (m/e) 62 y 64 en una proporción de 3:1, podrá considerarse que ello confirme con un alto grado de probabilidad la presencia del CV.

---

[1] Ver el *Journal of Chromatographic Science,* vol. 12, marzo 1974, p. 152.

En caso de duda, deberá verificarse la totalidad del espectro de masa.

8. REPETIBILIDAD

La diferencia entre los resultados de dos determinaciones (5.4) paralelas, efectuadas de forma simultánea o en rápide sucesión sobre la misma muestra por el mismo analista y en las mismas condiciones, no deberá superar los 0,003 mg de CV por kg de producto alimentacion.