31981L0432

L 167/6 *EUROOPA ÜHENDUSTE TEATAJA* 24.6.1981

# KOMISJONI DIREKTIIV,

## 29. aprill 1981,

## millega kehtestatakse ühenduse analüüsimeetodid materjalidest ja esemetest toiduainetesse eralduva vinüülkloriidi ametlikuks kontrollimiseks

(81/432/EMÜ)

EUROOPA ÜHENDUSTE KOMISJON,

võttes arvesse Euroopa Majandusühenduse asutamislepingut,

võttes arvesse nõukogu 30. jaanuari 1978. aasta direktiivi 78/142/EMÜ vinüülkloriidmonomeeri sisaldavaid ja toiduainetega kokkupuutumiseks mõeldud materjale ja esemeid käsitlevate liikmesriikide seaduste ühtlustamise kohta, [1] ja eriti selle artiklit 3,

ning arvestades, et:

direktiivi 78/142/EMÜ artikkel 2 sätestab, et niisugustest materjalidest ja esemetest ei tohi nendega kokkupuutes olevatele või olnud toiduainetele eralduda mis tahes vinüülkloriidikogust, mis oleks tuvastatav meetodiga, mille avastamispiir on 0,01 mg/kg, ning artikkel 3 sätestab, et seda piirnormi tuleb kontrollida ühenduse analüüsimeetodi abil;

terve rea laboritevaheliste ringtestide põhjal on lisas kirjeldatud meetod osutunud piisavalt täpseks ja reprodutseeritavaks, et selle võiks vastu võtta ühenduse meetodina;

käesolevas direktiivis sätestatud meetmed on kooskõlas alalise toidukomitee arvamusega,

ON VÕTNUD VASTU KÄESOLEVA DIREKTIIVI:

*Artikkel 1*

Analüüsid, mis on vajalikud materjalidest ja esemetest toiduainetesse eralduva vinüülkloriidi ametlikuks kontrollimiseks, tuleb läbi viia käesoleva direktiivi lisas kirjeldatud meetodil.

*Artikkel 2*

Liikmesriigid jõustavad käesoleva direktiivi järgimiseks vajalikud õigus- ja haldusnormid hiljemalt 1. oktoobriks 1982. Nad teatavad neist viivitamata komisjonile.

*Artikkel 3*

Käesolev direktiiv on adresseeritud liikmesriikidele.

Brüssel, 29. aprill 1981

*Komisjoni nimel*

*komisjoni liige*

Karl-Heinz NARJES

[1] EÜT L 44, 15.2.1978, lk 15

*LISA*

**MATERJALIDEST JA ESEMETEST TOIDUAINETESSE ERALDUVA VINÜÜLKLORIIDI MÄÄRAMINE**

1. ULATUS JA RAKENDUSALA

Selle meetodiga määratakse vinüülkloriidi sisaldus toiduainetes.

2. PÕHIMÕTE

Vinüülkloriidi (VC) kogus toiduainetes määratakse gaasikromotograafilisel teel, kasutades pakendialuse atmosfääriproovi (*headspace*) meetodit.

3. REAKTIIVID

3.1. Vinüülkloriid (VC) puhtusega üle 99,5 mahuprotsendi.

3.2. *N*,*N*-dimetüülatseetamiid (DMA), mis on vaba lisanditest, mille retentsiooniaeg katsetingimustes on sama kui VC-l või sisestandardil (3.3).

3.3. Dietüüleeter või *cis*-2-buteen DMA-s (3.2) sisestandardlahusena. Need sisestandardid ei tohi sisaldada lisandeid, mille retentsiooniaeg katsetingimustes on sama kui VC-l.

3.4. Destilleeritud vesi või samaväärse puhtusega demineraliseeritud vesi.

4. SEADMED

*NB:*

Instrumenti või seadet on nimetatud ainult juhul, kui see on spetsiaalne või valmistatud vastavalt konkreetsele spetsifikatsioonile. Eeldatakse, et tavalised laboriseadmed on olemas.

4.1. Gaasikromatograaf, mis on varustatud automaatseadmega pakendialuse atmosfääriproovi võtmiseks või millel on seadmed proovi käsitsi sisseviimiseks süstla abil.

4.2 Leekionisatsioonidetektor või muud punktis 7 nimetatud detektorid.

4.3. Gaasikromatograafiline kolonn.

Kolonn peab võimaldama eristada õhu, VC ja (sisestandardi kasutamise korral) sisestandardi piike.

Lisaks sellele peab punktide 4.2 ja 4.3 seadmete kombinatsioon andma lahuse puhul, mis sisaldab 0,005 mg VC liitri DMA kohta või 0,005 mg VC kilogrammi DMA kohta, signaali, mis võrdub vähemalt viiekordse taustamüraga.

4.4. Prooviklaasid või -pudelid, mis on varustatud silikoon- või butüülkummivaheseintega.

Kui kasutatakse käsitsi proovivõtmismeetodeid, siis võib pakendialusest atmosfäärist süstlaga proovi võtmisel klaasis või pudelis osaline vaakum tekkida. Seega kui prooviklaas ei ole enne proovi võtmist survestatud, on soovitav kasutada suurt prooviklaasi.

4.5. Mikrosüstlad.

4.6. Hermeetilised süstlad pakendialuse atmosfääriproovi käsitsi võtmiseks.

4.7. Analüütiline kaal täpsusega 0,1 mg.

5. TÖÖ KÄIK

ETTEVAATUST: VC on kahjulik aine ja ümbritseva õhu normaaltemperatuuri juures gaasiline, seetõttu tuleb lahus valmistada hästi ventileeritud tõmbekapis.

*NB:*

Võtke tarvitusele kõik vajalikud ettevaatusabinõud, vältimaks VC või DMA kadu.

Kui proov võetakse käsitsi, tuleks kasutada sisestandardit (3.3).

Sisestandardi kasutamise korral tuleb kogu protseduuri vältel kasutada sama lahust.

5.1. **VC standardlahuse (lahus A) valmistamine**

5.1.1. *Kontsentreeritud VC standardlahus, ligikaudu 2 000 mg/kg*

Sobiv klaasnõu kaalutakse 0,1 mg täpsusega ja valatakse sellesse teatud kogus (nt 50 ml) DMA-d (3.2). Kaalutakse uuesti. DMA-le lisatakse teatud kogus (näit. 0,1 g) VC-d (3.1) vedeliku või gaasina, pritsides seda aeglaselt DMA-le. VC-d võib ka lisada, mullistades seda DMA-sse, eeldusel, et kasutatav seade takistab DMA kadu. Kaalutakse uuesti 0,1 mg täpsusega. Oodatakse kaks tundi, et saavutada tasakaalu. Kui kasutatakse sisestandardit, siis lisatakse sisestandardit nii, et sisestandardi kontsentratsioon kontsentreeritud VC standardlahuses oleks sama, nagu punktis 3.3 kirjeldatud viisil valmistatud sisestandardi lahuse oma. Standardlahust hoitakse külmkapis.

5.1.2. *Lahjendatud VC standardlahuse valmistamine*

Võetakse kaalutud kogus kontsentreeritud VC standardlahust (5.1.1) ja lahustatakse DMA-ga (3.2) või sisestandardlahusega (3.3) kindlaksmääratud mahu või massini. Tulemuseks saadud lahjendatud standardlahuse (lahus A) kontsentratsiooni väljendatakse vastavalt kas mg/l või mg/kg.

5.1.3. *Vastuskõvera moodustamine lahusega A*

*NB:*

Kõver peab hõlmama vähemalt seitse punktipaari.

Vastuste korratavus ([1]) peab olema väiksem kui 0,002 mg VC liitri või kilogrammi DMA kohta.

Kõver arvutatakse nende punktide abil vähimruutude meetodil, st regressioonijoon arvutatakse järgmise võrrandi abil:

$$y = a_1 x + a_0$$

kus

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

ja

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

kus

y = mis tahes ühe määramise piikide kõrgus või pindala,

x = vastav kontsentratsioon regressioonijoonel,

n = sooritatud määramiste arv ($n \geq 14$).

Kõver peab olema lineaarne, st. mõõtmistulemuste ($y_i$) ja vastavate regressioonijoone põhjal arvutatud väärtuste ($z_i$) vaheliste erinevuste standardhälve (s), mis on jagatud keskmise väärtusega ($\overline{y}$), ei tohi ühegi mõõtmise puhul olla üle 0,07.

Seda arvutatakse järgmiselt:

$$\frac{s}{\overline{y}} \leq 0{\cdot}07$$

([1]) Vt soovitus ISO DIS 5725: 1977.

kus

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

ja

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

kus:

$y_i$ = iga üksik mõõtmistulemus,

$z_i$ = mõõtmistulemusele ($y_i$) vastav väärtus regressioonijoonel,

n = ≥ 14.

Valmistatakse ette kaks vähemalt seitsmest prooviklaasist (4.4) koosnevat seeriat. Igasse prooviklaasi lisatakse teatud kogus lahjendatud VC standardlahust (5.1.2) ja DMA-d (3.2) või sisestandardlahust DMA-s (3.3) nii, et lõplik VC kontsentratsioon korduslahustes oleks ligikaudu 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 jne mg/l või mg/kg DMA, ja nii, et kõik prooviklaasid sisaldaksid võrdse koguse lahust. Lahjendatud VC standardlahuse (5.1.2) kogus peab olema selline, et suhtarv lisatud VC lahuse kogumahu (µl) ja DMA või sisestandardlahuse (3.3) koguse (g või ml) vahel ei oleks suurem kui viis. Prooviklaasid suletakse hermeetiliselt ja jätkatakse punktide 5.4.2, 5.4.3 ja 5.4.5 kohaselt. Joonestatakse graafik, millel ordinaat näitab korduslahuste VC piikide pindala (või kõrgust) või nende pindalade (kõrguste) suhet vastavate sisestandardi piikide vastavatesse väärtustesse ja abstsiss näitab VC kontsentratsiooni korduslahustes.

5.2. **Punktis 5.1 kirjeldatud meetodil saadud standardlahuste valiidsuse kontroll**

5.2.1. *Teise VC standardlahuse (lahus B) valmistamine*

Punktides 5.1.1 ja 5.1.2 kirjeldatud protseduuri korratakse ja valmistatakse teine lahjendatud standardlahus, mille kontsentratsioon on seekord 0,02 mg VC/l või 0,02 mg VC/kg DMA või sisestandardlahuse kohta. See lahus pannakse kahte prooviklaasi (4.4). Prooviklaasid suletakse hermeetiliselt ja jätkatakse punktide 5.4.2, 5.4.3 ja 5.4.5 kohaselt.

5.2.2. *Lahuse A valiidsuse kontroll*

Kui lahuse B (5.2.1) kahe gaasikromatograafilise määramise tulemuse keskmine ei erine rohkem kui 5 % vastavast punkti 5.1.3 järgi saadud vastuskõvera punktist, tunnistatakse lahus A valiidseks. Kui erinevus on suurem kui 5 %, jäetakse kõrvale kõik punktides 5.1 ja 5.2 kirjeldatud viisil saadud lahused ja korratakse protseduuri algusest peale.

5.3. **Lisatud prooviga kõvera moodustamine**

*NB:*

Kõver peab hõlmama vähemalt seitse punktipaari.

Kõver tuleb arvutada nende punktide abil vähimruutude meetodil (5.1.3, kolmas taane).

Kõver peab olema lineaarne, st mõõtmistulemuste ($y_i$) ja vastavate regressioonijoone põhjal arvutatud väärtuste ($z_i$) vaheliste erinevuste standardhälve (s), mis on jagatud keskmise väärtusega ($\overline{y}$), ei tohi ühegi mõõtmise puhul olla üle 0,07 (5.1.3, neljas taane).

5.3.1. *Proovi ettevalmistamine*

Analüüsitava toiduaine proov peab olema analüüsiks esitatud toiduaine representatiivne proov. Seetõttu peab toiduaine olema segatud või väikesteks tükkideks tükeldatud ning enne proovi võtmist tuleb seda segada.

5.3.2. *Töö käik*

Valmistatakse ette kaks vähemalt seitsmest prooviklaasist (4.4) koosnevat seeriat. Igasse prooviklaasi lisatakse vähemalt 5 g uuritavast toiduainest saadud proovi (5.3.1). Kontrollitakse, et igasse prooviklaasi satuks võrdne kogus proovi. Prooviklaas suletakse viivitamatult. Igasse prooviklaasi lisatakse iga grammi proovi kohta 1 ml eelistatavalt destilleeritud vett või samaväärse puhtusastmega demineraliseeritud vett või vajaduse korral sobivat lahustit. (Tähelepanu: homogeense toiduaine puhul ei ole destilleeritud või demineraliseeritud vee lisamine vajalik.) Igasse prooviklaasi lisatakse lahjendatud VC standardlahust (5.1.2), mis sisaldab vajaduse korral sisestandardit (3.3), nii et prooviklaasi lisatud VC kontsentratsioon oleks 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 jne mg/kg toiduaine kohta. Veendutakse, et DMA või DMA-d sisaldava sisestandardi (3.3) koguhulk igas prooviklaasis oleks võrdne. Lahjendatud VC standardlahuse (5.1.2) ja vajaduse korral lisatud DMA kogus peab olema selline, et nende lahuste kogumahu (µl) ja prooviklaasis sisalduva toiduaine koguse (g) suhe oleks võimalikult väike, kuid mitte suurem kui viis, ja et see oleks kõikides prooviklaasides ühesugune. Prooviklaasid suletakse hermeetiliselt ja jätkatakse punkti 5.4 kohaselt.

5.4. **Gaasikromatograafiline määramine**

5.4.1. Prooviklaasi loksutatakse, et toiduaineproovide lahus või suspensioon oleks võimalikult homogeenne, vältides kontakti klaasis oleva vedeliku ja vaheseina (4.4) vahel.

5.4.2. Kõik hermeetiliselt suletud prooviklaasid (5.2 ja 5.3) pannakse kaheks tunniks veevanni 60 ± 1 °C juures, et tekiks tasakaal. Vajaduse korral loksutatakse uuesti.

5.4.3. Võetakse proov prooviklaasi atmosfäärist. Käsitsi proovivõtu korral tuleb jälgida, et proov oleks reprodutseeritav (4.4), eelkõige tuleb süstal soojendada proovi temperatuurini. Mõõdetakse VC ja (sisestandardi kasutamise korral) sisestandardi piikide pindala (või kõrgus).

5.4.4. Joonestatakse graafik, millel ordinaat näitab VC piikide pindala (või kõrgust) või VC piikide pindalade (või kõrguste) suhet sisestandardi piikide pindaladesse (või kõrgustesse) ning abstsiss näitab lisatud VC koguse (mg) ja igasse prooviklaasi pandud toiduainekoguse (mg) suhet. Mõõdetakse graafiku lõikumispunkt abstsissteljega. Sel moel saadud väärtus kujutab endast VC kontsentratsiooni uuritavas toiduaines.

5.4.5. Niipea, kui kromatogrammil ilmnevad DMA piigid, eemaldatakse kolonnist (4.3) kohase meetodi abil üleliigne DMA.

6. TULEMUSED

Materjalidest ja esemetest uuritavasse toiduainesse eralduv VC kogus (mg/kg) on määratluse kohaselt kahe määramise (5.4) keskmine eeldusel, et punkti 8 korratavuse tingimus on täidetud.

7. VC SISALDUSE KINNITUS

Kui materjalidest ja esemetest toiduainesse eralduva VC kogus, arvutatuna vastavalt punktile 6, ületab nõukogu 30. jaanuari 1978. aasta direktiivi 78/142/EMÜ artikli 2 lõikes 2 sätestatud kriteeriumi, tuleb iga kahe määramise (5.4) tulemusi kontrollida ühel viisil järgmisest kolmest:

i) kasutades vähemalt ühte teist kolonni (4.3), millel on statsionaarses faasis erinev polaarsus. Seda protseduuri tuleks jätkata seni, kuni saadakse kromatogramm, millel ei ole näha VC ja/või sisestandardi piikide kattumust toiduaineproovi koostisosaga,

ii) kasutades teisi detektoreid, nt mikroelektrolüütilist juhtivusdetektorit, ([1])

iii) mass-spektromeetria abil; sel juhul, kui molekulaarioone emamassiga (m/e) 62 ja 64 leitakse suhtes 3:1, võib seda leidu vaadelda suure tõenäosusega kui kinnitust VC sisalduse kohta. Kahtluste korral tuleb kontrollida kogu massispektrit.

([1]) Vt Journal of Chromatographic Science, Vol. 12, märts 1974, lk 152.

8. KORRATAVUS

Sama analüüsija poolt samades tingimustes sama prooviga samaaegselt või kiiresti teineteise järel tehtud kahe analüüsi (5.4) tulemused ei tohi erineda üle 0,003 mg VC kg toiduaine kohta.