31981L0432

L 167/6 *EIROPAS KOPIENU OFICIĀLAIS VĒSTNESIS* 24.6.1981.

KOMISIJAS DIREKTĪVA

(1981. gada 29. aprīlis),

ar ko nosaka Kopienas analīzes metodi, kura izmantojama, veicot oficiālu kontroli attiecībā uz vinilhlorīdu, kas pārtikas produktos nonācis no materiāliem un priekšmetiem

(81/432/EEK)

EIROPAS KOPIENU KOMISIJA,

ņemot vērā Eiropas Ekonomikas kopienas dibināšanas līgumu,

ņemot vērā Padomes 1978. gada 30. janvāra Direktīvu 78/142/EEK par dalībvalstu tiesību aktu tuvināšanu attiecībā uz materiāliem un izstrādājumiem, kuri satur vinilhlorīdu un ir paredzēti saskarei ar pārtikas produktiem [1], un jo īpaši tās 3. pantu,

tā kā Direktīvas 78/142/EEK 2. pantā noteikts, ka no materiāliem un priekšmetiem uz pārtikas produktiem, kas ir vai ir bijuši saskarē ar šādiem materiāliem vai priekšmetiem, nedrīkst pāriet tāds vinilhlorīda daudzums, kas ir nosakāms ar metodi, kuras noteikšanas robeža ir 0,01 mg/kg, un 3. pantā noteikts, ka šī robeža ir jākontrolē ar Kopienas analīzes metodi;

tā kā, pamatojoties uz vairākiem eksperimentiem, kas tika veikti, savā starpā sadarbojoties vairākām laboratorijām, ir konstatēts, ka pielikumā aprakstītā metode ir pietiekami precīza un atkārtojama, lai to pieņemtu par Kopienas metodi;

tā kā šajā direktīvā paredzētie pasākumi ir saskaņā ar Pārtikas produktu pastāvīgās komitejas atzinumu,

IR PIEŅĒMUSI ŠO DIREKTĪVU.

1. pants

Analīzes, kas vajadzīgas oficiālajai kontrolei, ko veic attiecībā uz vinilhlorīdu, kurš no materiāliem un priekšmetiem pāriet pārtikas produktos, izdara saskaņā ar metodi, kas aprakstīta šīs direktīvas pielikumā.

2. pants

Dalībvalstīs stājas spēkā normatīvie un administratīvie akti, kas vajadzīgi, lai izpildītu šīs direktīvas prasības vēlākais līdz 1982. gada 1. oktobrim. Par to tās tūlīt informē Komisiju.

3. pants

Šī direktīva ir adresēta dalībvalstīm.

Briselē, 1981. gada 29. aprīlī

Komisijas vārdā —

Komisijas loceklis

Karl-Heinz NARJES

[1] OV L 44, 15.2.1978., 15. lpp.

PIELIKUMS

NO MATERIĀLIEM UN PRIEKŠMETIEM PĀRTIKAS PRODUKTOS PĀRGĀJUŠĀ VINILHLORĪDA NOTEIKŠANA

1. MĒRĶIS UN PIEMĒROJUMA JOMA

Ar šo metodi nosaka vinilhlorīda līmeni pārtikas produktos.

2. PRINCIPS

Vinilhlorīda (VH) līmeni pārtikas produktos nosaka ar hromatogrāfiju tvaika fāzē pēc t.s. "*headspace*" metodes.

3. REAĢENTI

3.1. Vinilhlorīds (VH) ar tīrības pakāpi, kas ir augstāka par 99,5 % (tilp./tilp.).

3.2. N,N-dimetilacetamīds (DMA), kurā nav piemaisījumu ar tādu pašu aiztures laiku kā VH vai kā iekšējam standartam (3.3.) testa apstākļos.

3.3. Dietilēteris vai *cis*-2-butēns DMA šķīdumā (3.2.) kā iekšējā standarta šķīdums. Šie iekšējie standarti nedrīkst saturēt piemaisījumus ar tādu pašu aiztures laiku testa apstākļos kā VH.

3.4. Destilēts ūdens vai līdzvērtīgas tīrības demineralizēts ūdens.

4. APRĪKOJUMS

NB:

Minēti ir tikai īpaša veida aparāti vai aprīkojuma elementi vai tādi, kas izgatavoti atbilstīgi konkrētām specifikācijām. Pieņem, ka parastie laboratorijas aparāti un aprīkojums ir pieejams.

4.1. Gāzu hromatogrāfs, kas aprīkots ar automātisku tvaika fāzes (*headspace*) parauga ņemšanas ierīci vai ar ierīci parauga ņemšanai manuāli.

4.2. Liesmas jonizācijas detektors vai citi detektori, kas minēti 7. punktā.

4.3. Gāzu hromatogrāfijas kolonna

Šai kolonnai ir jānodrošina iespēja nošķirt gaisa pīķus VH un iekšējam standartam, ja to izmanto.

Turklāt apvienotajā 4.2. un 4.3. punkta sistēmā signālam, kas iegūts ar šķīdumu, kurš satur 0,005 mg VH/litrā DMA vai 0,005 mg VH/kg DMA, vismaz piecreiz jāpārsniedz fona troksnis.

4.4. Paraugu pudelītes, aprīkotas ar silikona vai butilkaučuka membrānu

Izmantojot manuālas parauga ņemšanas procedūras, brīdī, kad ar šļirci tiek ņemts paraugs no tvaika fāzes, var izveidoties parciāls vakuums pudelītes iekšienē. Tādējādi, ja tiek izmantotas manuālas parauga ņemšanas procedūras, ir ieteicams izmantot lielākas pudelītes, kur spiedienu nevar palielināt pirms parauga ņemšanas.

4.5. Mikrošļirces

4.6. Gāzu blīvas šļirces paraugu ņemšanai no tvaika fāzes manuāli

4.7. Analītiskie svari ar precizitāti līdz 0,1 mg

5. PROCEDŪRA

UZMANĪBU: VH ir bīstama un istabas temperatūrā gāzveida viela, tādēļ šķīdumi jāgatavo labi ventilējamā velkmes skapī.

NB:

Veiciet visus vajadzīgos drošības pasākumus, lai nodrošinātos pret VH vai DMA zudumiem.

Izmantojot manuālu parauga ņemšanu, ir jālieto iekšējais standarts (3.3.).

Lietojot iekšējo standartu, visā procedūrā jālieto viens un tas pats šķīdums.

5.1. **VH standartšķīduma (A šķīdums) pagatavošana**

5.1.1. *Koncentrēts VH standartšķīdums aptuveni 2 000 mg/kg*

Ar precizitāti līdz 0,1 mg nosver piemērotu stikla trauku un tajā ievieto kādu daudzumu (piem., 50 ml) DMA (3.2.). Vēlreiz nosver. Pie DMA pievieno kādu daudzumu (piem., 0,1 g) VH šķidruma vai gāzes veidā, to lēni iešļircinot DMA. VH var pievienot arī, to burbuļojot DMA, ar nosacījumu, kas izmantotā ierīce novērš DMA zudumus. Vēlreiz nosver ar precizitāti līdz tuvākajam 0,1 mg. Gaida divas stundas, lai iestātos līdzsvars. Ja lieto iekšējo standartu, iekšējo standartu pievieno tā, lai tā koncentrācija koncentrētajā VH standartšķīdumā būtu tāda pati kā iekšējā standarta šķīdumā, kas sagatavots saskaņā ar 3.3. punktu. Standartšķīdumu glabā ledusskapī.

5.1.2. *Atšķaidīta VH standartšķīduma pagatavošana*

Nosvērtu daudzumu koncentrēta VH standartšķīduma (5.1.1.) atšķaida līdz zināmam tilpumam vai zināmam svaram ar DMA (3.2.) vai ar iekšējā standarta šķīdumu (3.3.). Iegūtā atšķaidītā standatšķīduma (A šķīdums) koncentrāciju attiecīgi izsaka mg/litrā vai mg/kg.

5.1.3. *Kalibrācijas līknes izveidošana ar A šķīdumu*

NB:

Līknei jāsatur vismaz septiņi pāri punktu.

Mērījumu atkārtojamībai ([1]) jābūt mazākai par 0,002 mg VH litrā vai kilogramā DMA.

Līkne pēc šiem punktiem jāaprēķina ar mazāko kvadrātu metodi, t.i., regresijas līnija jāaprēķina, izmantojot šo vienādojumu:

$$y = a_1 x + a_0$$

kur

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

un

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

kur

y = pīķu augstums vai laukums katrā atsevišķā noteikšanas reizē;

x = atbilstīgā koncentrācija uz regresijas līnijas;

n = izdarīto noteikšanu skaits ($n \geq 14$).

Līknei jābūt lineārai, t.i., standartnovirzes starpībām starp izmērītajiem lielumiem (y_i) un atbilstošajiem lielumiem, kas aprēķināti no regresijas līnijas (z_i), kuras dalītas ar visu izmērīto lielumu vidējo lielumu ($\bar{y}$), nepārsniedz 0,07.

To aprēķina no izteiksmes:

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

([1]) Skat. ieteikumu ISO DIS 5725: 1977.

kur

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

un

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

kur

y_i = katrs atsevišķais izmērītais lielums;

z_i = lielumam (y_i) atbilstošais lielums uz aprēķinātās regresijas līnijas;

$n \geq$ = 14.

Sagatavo divas rindas ar vismaz septiņām pudelītēm (4.4.). Katrā no pudelītēm pievieno atšķaidīto VH standartšķīdumu (5.1.2.) un DMA (3.2.) vai iekšējā standarta šķīdumu DMA (3.3.) tā, lai VH galīgā koncentrācija divkāršajos šķīdumos būtu aptuveni vienāda ar 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050 utt. mg/litrā vai mg/kg DMA un lai visās pudelītēs būtu vienāds kopējais šķīduma tilpums. VH atšķaidītā standartšķīduma (5.1.2.) tilpumam jābūt tādam, lai pievienotā VH šķīduma kopējā tilpuma (µl) attiecība pret DMA vai iekšējā standarta šķīduma (3.3.) daudzumu (g vai ml) nebūtu lielāka par pieci. Noslēdz pudelītes un rīkojas, kā aprakstīts 5.4.2., 5.4.3. un 5.4.5. punktā. Konstruē grafiku, kurā ordinātas lielumi rāda divkāršo šķīdumu VH pīķu laukumus (vai augstumus) vai šo laukumu (vai augstumu) attiecību pret attiecīgo iekšējā standarta pīķu laukumiem (vai augstumiem), un abscisas lielumi rāda divkāršo šķīdumu VH koncentrācijas.

5.2. **Standartšķīdumu, kas iegūti atbilstīgi 5.1. punktam, pagatavošanas validācija**

5.2.1. *Otra VH standartšķīduma (B šķīdums) pagatavošana*

Atkārto procedūru, kas aprakstīta 5.1.1. un 5.1.2. punktā, lai iegūtu otru atšķaidīto standartšķīdumu, kura koncentrācija šajā gadījumā ir aptuveni vienāda ar 0,02 mg VH/l vai 0,02 mg VH/kg DMA vai iekšējā standarta šķīduma. Šo šķīdumu pievieno divās pudelītēs (4.4.). Noslēdz pudelītes un rīkojas kā aprakstīts 5.4.2., 5.4.3. un 5.4.5. punktā.

5.2.2. *A šķīduma validācija*

Ja vidējais lielums divās gāzu hromatogrāfiskās noteikšanās, kas attiecas uz B šķīdumu (5.2.1.), neatšķiras vairāk par 5 % no saskaņā ar 5.1.3. punktu iegūtās kalibrācijas līknes atbilstīgā punkta, tad A šķīdums ir validēts. Ja atšķirība ir lielāka par 5 %, visus 5.1. un 5.2. punktā iegūtos šķīdumus izmet un procedūru atkārto no sākuma.

5.3. **"Pievienošanas" līknes izveidošana**

NB:

Līknei jāsatur vismaz septiņi pāri punktu.

Līkne jāaprēķina no šiem punktiem ar mazāko kvadrātu metodi (5.1.3. punkta trešais ievilkums).

Līknei jābūt lineārai, t.i., standartnovirzes starpībām starp izmērītajiem lielumiem (y_i) un atbilstošajiem no regresijas līnijas aprēķinātajiem lielumiem (z_i), kas dalītas ar visu izmērīto lielumu vidējo lielumu ($\bar{y}$), nepārsniedz 0,07 (5.1.3. punkta ceturtais ievilkums).

5.3.1. *Parauga sagatavošana*

Pārtikas produkta analizējamam paraugam jābūt reprezentatīvam attiecībā pret analīzei iesniegto pārtikas produktu. Pārtikas produkts pirms parauga ņemšanas tādēļ ir jāsajauc vai jāsasmalcina sīkos gabaliņos un jāsajauc.

5.3.2. *Procedūra*

Sagatavo divas rindas ar vismaz septiņām pudelītēm (4.4.).Katrā pudelītē pievieno vismaz 5 g parauga, kas iegūts no analizējamā pārtikas produkta (5.3.1.). Nodrošiniet, lai visās pudelītēs būtu vienāds daudzums. Pudelīti tūlīt noslēdz. Uz katru parauga gramu katrā pudelītē pievieno 1 ml, vēlams, destilēta ūdens vai vismaz līdzvērtīgas tīrības demineralizēta ūdens vai vajadzības gadījumā piemērota šķīdinātāja. (Piezīme: homogēniem pārtikas produktiem destilēta vai demineralizēta ūdens pievienošana nav vajadzīga.) Katrā pudelītē pievieno tādus tilpumus atšķaidīta VH standartšķīduma (5.1.2.), kurā, ja to uzskata par vajadzīgu, ir iekšējais standarts (3.3.), ka pudelītēs pievienotā VH koncentrācijas ir vienādas ar 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040 un 0,050 utt. mg/kg pārtikas produkta. Nodrošina, lai DMA vai iekšējo standartu saturoša DMA (3.3.) kopējais tilpums visās pudelītēs būtu vienāds. Atšķaidītā VH standartšķīduma (5.1.2.) un papildus DMA, ja to lieto, daudzumam jābūt tādam, lai šo šķīdumu kopējā tilpuma (µl) attiecība pret pudelītē esošā pārtikas produkta daudzumu (g) būtu iespējami maza, bet ne lielāka par pieci, un būtu vienāda visās pudelītēs. Noslēdz pudelītes un rīkojas, kā aprakstīts 5.4. punktā.

5.4. **Noteikšana ar hromatogrāfiju tvaika fāzē**

5.4.1. Lai iegūtu iespējami homogēnu pārtikas produkta parauga šķīdumu vai suspensiju, pudelītes krata, izvairoties no šķidruma saskares ar membrānu (4.4.).

5.4.2. Lai ļautu sasniegt līdzsvaru, visas noslēgtās pudelītes (5.2. un 5.3.) divas stundas tur ūdens vannā 60 ± 1 °C temperatūrā. Vajadzības gadījumā vēlreiz krata.

5.4.3. No tvaika fāzes pudelītē paņem paraugu. Kad paraugu ņemšanu veic manuāli, jācenšas iegūt atkārtojamu paraugu (4.4.), jo īpaši šļirce iepriekš ir jāsasilda līdz parauga temperatūrai. Izmēra laukumu (vai augstumu) pīķiem, kas atbilst VH un iekšējam standartam, ja to lieto.

5.4.4. Konstruē grafiku, kurā ordinātas lielums rāda VH pīķu laukumus (vai augstumus) vai VH pīķu laukuma (vai augstuma) attiecību pret iekšējā standarta pīķu laukumiem (vai augstumiem) un abscisas lielums rāda pievienotā VH daudzumu attiecībā pret katrā pudelītē iesvērtā pārtikas produkta parauga daudzumu (kg). Nosaka krustpunktu ar abscisu. Tādējādi iegūtais lielums ir VH koncentrācija analizējamā pārtikas produkta paraugā.

5.4.5. Ar piemērotu paņēmienu no kolonnas (4.3.) izvada DMA pārumu, līdzko hromatogrammā parādās DMA pīķis.

6. REZULTĀTI

No materiāliem un priekšmetiem analizējamā pārtikas produktā pārgājušo VH, kas izteikts mg/kg, definē kā divu noteikšanu (5.4.) vidējo lielumu ar nosacījumu, ka ir izpildīts 8. punktā minētais atkārtojamības kritērijs.

7. VH APSTIPRINĀŠANA

Gadījumos, kad no materiāliem un priekšmetiem pārtikas produktos pārgājušais VH, kas aprēķināts saskaņā ar 6. punktu, pārsniedz Padomes 1978. gada 30. janvāra Direktīvas 78/142/EEK 2. panta 2. punkta limitu, lielumi, kas iegūti katrā no divām noteikšanas reizēm (5.4.), ir jāapstiprina pēc vienas no trim šādām metodēm:

i) lietojot vismaz vienu citu kolonnu (4.3.), kuras nekustīgajai fāzei ir atšķirīga polaritāte. Šī procedūra ir jāturpina līdz iegūtajā hromatogrammā nav redzama VH un/vai iekšējā standarta pīķu pārklāšanās ar pārtikas produkta parauga sastāvdaļu pīķiem;

ii) lietojot citus detektorus, piem., mikroelektrolītiskās vadītspējas detektoru ([1]);

iii) izmantojot masspektrometriju; tādā gadījumā, ja molekulārie joni ar masām (m/z) 62 un 64 ir atrasti attiecībā 3:1, var uzskatīt, ka tas ar lielu varbūtību apstiprina VH klātbūtni. Šaubu gadījumā ir jāpārbauda viss masspektrs.

([1]) Skat. *Journal of Chromatographic Science* (12. sējums), 1974. gada marts, 152. lpp.

8. ATKĀRTOJAMĪBA

Atšķirība starp divu noteikšanas reižu (5.4.) rezultātiem, kuras vienam un tam pašam paraugam vienlaicīgi vai drīz vienu pēc otras veicis viens un tas pats analītiķis vienos un tajos pašos apstākļos, nedrīkst pārsniegt 0,003 mg/kg pārtikas produkta.