31981L0432

L 167/6 *URADNI LIST EVROPSKIH SKUPNOSTI* 24.6.1981

DIREKTIVA KOMISIJE

z dne 29. aprila 1981

o določitvi analiznih metod Skupnosti za uradni nadzor vinilklorida, ki prehaja iz materialov in izdelkov v živila

(81/432/EGS)

KOMISIJA EVROPSKIH SKUPNOSTI JE

ob upoštevanju Pogodbe o ustanovitvi Evropske gospodarske skupnosti,

ob upoštevanju Direktive Sveta 78/142/EGS z dne 30. januarja 1978 o približevanju zakonodaje držav članic o materialih in izdelkih, ki vsebujejo monomere vinilklorida in so namenjeni za stik z živili ([1]), in zlasti člena 3 direktive,

ker člen 2 Direktive 78/142/EGS določa, da iz materialov in izdelkov, ki so ali so bili v stiku z živili, v ta živila ne sme prehajati vinilklorid, ki ga zaznamo z metodo, katere meja zaznavnosti znaša 0,01 mg/kg, in člen 3, da je treba to mejno vrednost nadzorovati z analizno metodo Skupnosti;

ker je vrsta medlaboratorijskih primerjav pokazala, da je metoda, opisana v Prilogi, dovolj natančna in ponovljiva, da je lahko sprejeta kot metoda Skupnosti;

ker so ukrepi, predvideni v tej direktivi, v skladu z mnenjem Stalnega odbora za živila,

SPREJELA NASLEDNJO DIREKTIVO:

Člen 1

Analize, potrebne za uradni nadzor vinilklorida, ki prehaja iz materialov in izdelkov v živila, morajo biti izvedene po metodi, opredeljeni v Prilogi.

Člen 2

Države članice sprejmejo zakone in druge predpise, potrebne za uskladitev s to direktivo, najpozneje do 1. oktobra 1982. O tem takoj obvestijo Komisijo.

Člen 3

Ta direktiva je naslovljena na države članice.

V Bruslju, 29. aprila 1981

Za Komisijo

Karl-Heinz NARJES

Član Komisije

([1]) UL L 44, 15.2.1978, str. 15.

PRILOGA

DOLOČANJE VINILKLORIDA, KI IZ MATERIALOV IN IZDELKOV PREHAJA V ŽIVILA

1. NAMEN IN PODROČJE UPORABE

Metoda določa vsebnost vinilklorida v živilih.

2. PRINCIP

Vsebnost vinilklorida (VC) v živilih se določa s plinsko kromatografijo z uporabo metode vzorčenja iz parne faze („head space“).

3. REAGENTI

3.1 Vinilklorid (VC), čistost večja od 99,5 % (v/v).

3.2 N, N-dimetilacetamid (DMA), brez nečistoč, ki imajo enak retencijski čas kakor VC ali kot interni standard (3.3) pri pogojih preskušanja.

3.3 Dietileter ali cis-2-buten v DMA (3.2) kot raztopina internega standarda. Interni standardi ne smejo vsebovati nikakršnih nečistoč, ki imajo enak retencijski čas kakor VC pri pogojih preskušanja.

3.4 Destilirana voda ali demineralizirana voda enake čistosti.

4. APARATURA

Opomba:

Instrumenti ali deli aparatur so omenjeni le, če so posebne vrste in izdelani po posebnih specifikacijah. Predvideva se, da so običajne laboratorijske aparature na razpolago.

4.1 Plinski kromatograf z avtomatskim vzorčevalnikom iz parne faze („head space“) ali s pripomočki za ročno injiciranje vzorca.

4.2 Plamensko ionizacijski detektor ali drugi detektorji, navedeni v točki 7.

4.3 Kolona plinskega kromatografa.

Kolona mora omogočati ločitev vrhov zraka, VC in internega standarda, če je bil uporabljen.

Poleg tega mora sistem, v katerem je kombinacija detektorja iz točke 4.2 in kolone iz točke 4.3, omogočati, da je signal raztopine z 0,005 mg VC/liter DMA ali 0,005 mg VC/kg DMA najmanj petkrat intenzivnejši od šuma ozadja.

4.4 Stekleničke za vzorce s tesnilom iz silikona ali butilkavčuka.

Ko se uporablja ročno vzorčenje, lahko pri odvzemu vzorca z injekcijsko iglo iz vzorčevalnika iz parne faze („head space“) nastane v steklenički vakuum. Zato je pri ročnem postopku, pri katerem se pred odvzemom vzorca pritisk v stekleničkah ne poveča, priporočljivo uporabiti večje stekleničke.

4.5 Mikroinjekcijske igle.

4.6 Za plin neprepustne injekcijske igle za ročno vzorčenje iz parne faze („head space“).

4.7 Analitska tehtnica z najmanjšim razdelkom 0,1 mg.

5. POSTOPEK

POZOR: VC je nevarna snov in pri sobni temperaturi je v plinskem stanju, zato se raztopine pripravljajo v dobro prezračevalnem digestoriju.

Opomba:

Vsekakor je treba zagotoviti, da ni izgub VC in DMA.

Pri postopku ročnega vzorčevanja se uporabi interni standard (3.3).

Če se uporablja interni standard, je treba v celotnem postopku uporabiti isto raztopino.

5.1 **Priprava standardne raztopine VC (raztopina A)**

5.1.1 *Priprava koncentrirane standardne raztopine VC, pribl. 2 000 mg/kg*

Na 0,1 mg natančno se stehta primerna steklena posodica in se napolni z neko količino (npr. 50 ml) DMA (3.2). Ponovno stehtamo. Doda se neka količina (npr. 0,1 g) VC (3.1) v tekoči ali plinski obliki, in sicer tako, da se počasi injicira na DMA. VC se lahko dodaja tudi z vpihavajem v DMA, pri čemer pa je treba uporabiti pripravo, ki preprečuje izgubo DMA. Ponovno stehtamo na 0,1 mg natančno. Počaka se dve uri, da se vzpostavi ravnotežje. Če se bo v postopku uporabljal interni standard, se doda toliko, da je njegova koncentracija v koncentrirani standardni raztopini VC enaka koncentraciji v raztopini internega standarda iz točke 3.3. Standardna raztopina se hrani v hladilniku.

5.1.2 *Priprava razredčene standardne raztopine VC*

Stehta se neka količina koncentrirane standardne raztopine VC (5.1.1) in se razredči do znane prostornine ali znane mase z DMA (3.2) ali z raztopino internega standarda (3.3). Koncentracija nastale razredčene standardne raztopine (raztopina A) je dana v mg/l ali mg/kg.

5.1.3 *Priprava umeritvene krivulje z raztopino A*

Opomba

Krivulja se določi iz najmanj sedmih parov točk.

Ponovljivost odzivov ([1]) mora biti manjša od 0,002 mg VC/l ali kg DMA.

Krivulja se iz teh točk izračuna z metodo najmanjših kvadratov, to je, regresijska premica se izračuna po naslednji enačbi:

$$y = a_1 x + a_0$$

pri čemer je:

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

in:

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

pri čemer je:

y = višina ali površina vrhov pri posamezni meritvi;

x = ustrezna koncentracija na regresijski premici;

n = število izvedenih meritev ($n \geq 14$).

Krivulja mora biti linearna, kar pomeni, da standardni odklon (s) razlik med izmerjenimi vrednostmi (y_i) in ustreznimi vrednostmi, izračunanimi iz regresijske premice (z_i), deljen s srednjo vrednostjo ($\bar{y}$) vseh odzivov, ne sme biti večji od 0,07.

To se izračuna iz:

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

([1]) Glej Priporočilo ISO DIS 5725: 1977.

pri čemer je:

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

in:

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

pri čemer je

y_i = posamezen izmerjen odziv;

z_i = ustrezna vrednost odziva (y_i) na izračunani regresijski premici;

$n \geq$ = 14.

Pripravita se dve seriji po najmanj sedem stekleničk (4.4). V vsako stekleničko se da taka količina razredčene standardne raztopine VC (5.1.2) in DMA (3.2) ali raztopine internega standarda v DMA (3.3), da je končna koncentracija VC dvojno pripravljenih raztopin približno: 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 itd. mg/l ali mg/kg DMA, in da je v vseh stekleničkah enak celotni volumen raztopine. Volumen razredčene standardne raztopine VC (5.1.2) se izbere tako, da razmerje med volumnom dodane raztopine VC (ml) in količino (g ali ml) DMA ali raztopine internega standarda (3.3) ne presega vrednosti 5. Stekleničke zatesnimo in nadaljujemo, kakor je opisano v točkah 5.4.2, 5.4.3, 5.4.5. Nariše se diagram, v katerem se na ordinato nanesejo vrednosti površin (ali višin) vrhov kromatografskih VC obeh serij raztopin ali razmerje teh površin (ali višin) z ustreznimi površinami kromatografskih vrhov internih standardov, na absciso pa vrednosti koncentracij VC raztopin obeh serij.

5.2 **Validacija priprave standardnih raztopin iz točke 5.1**

5.2.1 *Priprava druge standardne raztopine VC (raztopina B)*

Postopek, opisan v točkah 5.1.1 in 5.1.2, se ponovi, da se dobi druga razredčena standardna raztopina s koncentracijo 0,02 mg VC/l ali 0,02 mg VC/kg DMA ali raztopine internega standarda. Ta raztopina se da v dve stekleničk (4.4). Stekleničk zatesnimo in postopek se nadaljuje, kakor je opisano v točkah 5.4.2, 5.4.3 in 5.4.5.

5.2.2 *Validacija priprave raztopine A*

Če se povprečje dveh meritev raztopine B s plinskim kromatografom ne razlikuje za več kakor 5 % od ustrezne točke umeritvene krivulje iz točke 5.1.3, je raztopina A validirana. Če je razlika večja od 5 %, se zavržejo vse raztopine, pripravljene po točkah 5.1 in 5.2, in postopek se ponovi od začetka.

5.3 **Priprava krivulje z metodo standardnega dodatka**

Opomba:

Krivulja se določi iz najmanj sedmih parov točk.

Krivulja se izračuna z metodo najmanjših kvadratov (glej 5.1.3, tretja alinea).

Krivulja mora biti linearna, to je, standardni odklon (s) razlik med izmerjenimi vrednostmi (y_i) in ustreznimi vrednostmi na regresijski premici (z_i), deljen s srednjo vrednostjo vseh meritev ($\overline{y}$), ne sme biti večji od 0,07 (glej 5.1.3, četrta alinea).

5.3.1 *Priprava vzorcev*

Vzorec živila za analizo mora biti reprezentativen za živilo, ki ga analiziramo. Živilo je treba homogenizirati ali zdrobiti na manjše delce in homogenizirati pred odvzemom vzorca.

5.3.2 *Postopek*

Pripravita se dve seriji po najmanj sedem stekleničk (4.4). V vsako stehtamo najmanj 5 g vzorca živila, ki se analizira (5.3.1). Zagotovi se, da je v vsaki steklenički enaka količina vzorca. Stekleničke se takoj zaprejo. V vsako se na vsak gram vzorca doda po 1 ml destilirane ali demineralizirane vode, najmanj enake čistosti, ali po potrebi ustrezno topilo. (Opomba: za homogena živila dodatek destilirane vode ni potreben.) V vsako stekleničko se doda, če se zdi potrebno, taka količina razredčene standardne raztopine VC (5.1.2), ki vsebuje interni standard (3.3), da so končne koncentracije VC: 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 itd. mg/kg živila. Zagotovimo, da je celotni volumen DMA oziroma DMA z internim standardom (3.3) v vsaki stekleničk enak. Količina razredčene standardne raztopine VC (5.1.2) in po potrebi dodanega DMA mora biti taka, da je razmerje med celotnim volumnom raztopine (µl) in količino živila (g) v steklenički čim manjše oziroma največ 5 in je enako v vsaki steklenički. Stekleničke zatesnimo in nadaljujemo, kakor je opisano v točki 5.4.

5.4 **Določitev s plinskim kromatografom**

5.4.1 Stekleničke se stresajo, pri čemer tekočina ne sme priti v stik s tesnilom (4.4), dokler ne nastane kar najbolj homogena raztopina ali suspenzija vzorca živila.

5.4.2 Vse zatesnjene stekleničke (5.2 in 5.3) se za dve uri pri 60 °C ± 1 °C postavijo v vodno kopel, da se vzpostavi ravnotežje. Po potrebi se ponovno pretresejo.

5.4.3 Vzorec se nato odvzame iz „head space“ v steklenički. Pri ročnem postopku vzorčevanja se pazi na ponovljivost odvzema vzorcev (glej točko 4.4). Injekcija mora biti predgreta na temperaturo vzorca. Izmeri se površina (ali višina) vrhov VC in internega standarda, če je bil uporabljen.

5.4.4 Nariše se diagram, v katerem so na ordinati vrednosti površin (ali višin) kromatografskih vrhov VC ali razmerje teh površin (ali višin) z ustreznimi vrhovi internih standardov, na abscisi pa količine dodanega VC (mg) v odnosu na količine vzorca živila v vsaki steklenički (kg). Presek na abscisi predstavlja koncentracijo VC v preiskovanem vzorcu živila.

5.4.5 S primernim postopkom se iz kolone (4.3) odstrani presežek DMA takoj, ko se vrhovi DMA pojavijo na kromatogramu.

6. REZULTATI

VC, ki preide iz materiala ali izdelka v preiskovano živilo, izražen v mg/kg, je povprečje obeh meritev (5.4) pod pogojem, da je izpolnjen kriterij ponovljivosti iz točke 8.

7. POTRDITEV VSEBNOSTI VC

Kadar količina VC, ki preide iz materialov in izdelkov v živila, izračunana v skladu s točko 6, presega kriterij iz člena 2(2) Direktive Sveta 78/142/EGS z dne 30. januarja 1978, je treba vrednosti obeh meritev (5.4) potrditi na enega od treh načinov:

(i) z uporabo najmanj ene drugačne kolone (4.3) s stacionarno fazo drugačne polarnosti. Postopek je treba nadaljevati toliko časa, dokler se ne dobi kromatogram, pri katerem ni prekrivanja kromatografskih vrhov VC in/ali internega standarda z vrhovi sestavin vzorca živila;

(ii) z uporabo drugih detektorjev, na primer z detektorji mikroelektrolitske prevodnosti ([1]);

(iii) z uporabo masne spektrometrije; če se najdejo v masnem spektru ioni pri (m/e) 62 in 64 v razmerju 3: 1, to najverjetneje potrjuje prisotnost VC. V dvomljivih primerih je treba preveriti ves masni spekter.

([1]) Glej Journal of Cromatographic Science, (zv. 12) marec 1974, str. 152.

8. PONOVLJIVOST

Razlika v rezultatu dveh meritev (5.4) istega vzorca, ki potekata istočasno ali v kratkem času ena za drugo in ju opravi ista oseba pod enakimi pogoji, ne sme biti večja od 0,003 mg VC/kg živila.