

TILSKIPUN FRAMKVÆMDASTJÓRNARINNAR

frá 29. apríl 1981

um greiningaraðferðir innan bandalagsins við opinbert eftirlit á vínýlklóríð sem getur borist í matvæli með efnum og hlutum

(81/432/EBE)

FRAMKVÆMDASTJÓRN EVRÓPUBANDALAGANNA
HEFUR,

með hliðsjón af stofnsáttmála Efnahagsbandalags Evrópu,
með hliðsjón af tilskipun ráðsins 78/142/EBE frá 30. janúar
1978 um samræmingu laga aðildarríkjanna varðandi efni
og hluti sem innihalda vínýlklóríðeinliður og ætlað er að
komast í snertingu við matvæli ⁽¹⁾, einkum 3. gr.,

og að teknu tilliti til eftirfarandi:

Í 2. gr. tilskipunar 78/142/EBE er kveðið á um að með slík-
um efnum og hlutum megi ekki berast í matvæli, sem eru í
snertingu við eða hafa komist í snertingu við slík efni eða
hluti, vínýlklóríð sem er greinanlegt með aðferð þar sem
greiningarmörk eru 0,01 mg/kg, og í 3. gr. að beita skuli
bandalagsgreiningaraðferð við eftirlit með þessum mörk-
um.

Við sameiginlegar rannsóknir ýmissa rannsóknarstofa hefur
aðferðin sem lýst er í viðaukanum reynst nægilega nákvæm
og framkvæmanleg til að verða samþykkt sem bandalagsað-
ferð.

Þær ráðstafanir sem kveðið er á um þessari tilskipun eru í
samræmi við álit fastanefndarinnar um matvæli.

SAMÞYKKT TILSKIPUN ÞESSA:

1. gr.

Nauðsynlegar greiningar vegna opinbers eftirlits með magni
vínýlklóríðs sem getur borist í matvæli með efnum og hlut-
um, skulu gerðar samkvæmt aðferðinni sem lýst er í við-
aukanum hér á eftir.

2. gr.

Aðildarríkin skulu samþykka nauðsynleg lög og stjórn-
sýslufyrirmæli til að fara að þessari tilskipun eigi síðar en
1. október 1982. Þau skulu tilkynna það framkvæmdastjórn-
inni þegar í stað.

3. gr.

Tilskipun þessari er beint til aðildarríkjanna.

Gjört í Brussel 29. apríl 1981.

Fyrir hönd framkvæmdastjórnarinnar,

Karl-Heinz NARJES

framkvæmdastjóri.

⁽¹⁾ Stjtið. EB nr. L 44, 15. 2. 1978, bls. 15.

VIÐAUKI

ÁKVÖRÐUN Á MAGNI VINÝLKLÓRÍÐS SEM GETUR BORIST Í MATVÆLI MEÐ EFNUM OG HLUTUM

1. UMFANG OG GILDISSVIÐ

Með þessari aðferð er unnt að ákvarða magn vinýlklóríðs í matvælum.

2. MEGINREGLA

Við ákvörðun á magni vinýlklóríðs (VC) í matvælum er beitt gasgreini með „headspace“-aðferðinni.

3. HVARFEFNI

3.1. Vinýlklóríð (VC), hreinna en 99,5% (v/v).

3.2. *N,N*-dímetýlasetamíð (DMA), laust við óhreinindi með sama rástíma og VC eða innri staðall (3.3) samkvæmt prófunarskilyrðum.

3.3. Díetýleter eða cis-2-búten í DMA (3.2) eins og innri staðallausnin. Þessir innri staðlar verða að vera lausir við óhreinindi með sama rástíma og VC samkvæmt prófunarskilyrðunum.

3.4. Eimað eða steinefnasnautt vatn sem er jafnhreint og eimað vatn.

4. BÚNAÐUR

Aths.:

Tæki eða tækjahlutar sem teljast sértæki og tæki sem verða að uppfylla sérstakar kröfur eru nefnd. Gert er ráð fyrir að almenn rannsóknarstofutæki séu tiltæk.

4.1. Gasgreinir með sjálfvirkum „headspace“-sýnatökubúnaði eða handvirkri innsprautun.

4.2. Logajónunarnemi eða aðrir nemar nefndir í lið 7.

4.3. Gasgreinissúla.

Í súlunni verður að vera hægt að aðskilja toppana af lofti, VC og innri staðlinum, ef hann er notaður.

Enn fremur verður 4.2 og 4.3 sameinað að hafa slíka næmni að merkið sem fæst með lausn með 0,005 mg VC/1 DMA eða 0,005 mg VC/kg DMA verði að minnsta kosti fimm sinnum sterkara en bakgrunnstruflunin.

4.4. Glös eða kolbur með silíkoni eða bútýlgúmmáhimnu.

Þegar handvirkar aðferðir eru notaðar við „headspace“-sýnatöku með sprautu getur myndast nokkurt lofttæmi í glasi eða kolbu. Því er mælt til þess að notuð séu stór glös við handvirkar aðferðir hafi glösin ekki verið bætt lofti fyrir sýnatöku.

4.5. Smásprautur.

4.6. Gasþéttar sprautur fyrir handvirka „headspace“-sýnatöku.

4.7. Fínvog með 0,1 mg nákvæmni.

5. VINNUAÐFERÐ

VARÚÐ: VC er hættulegt efni og gas við stofuhita. Sakir þessa ætti að útbúa lausnir í vel loftræstum stinkskáp.

Aths.:

Gera skal allar nauðsynlegar varúðarráðstafanir til að tryggja að ekkert VC eða DMA tapist.

Þegar sýni eru tekin handvirkt ætti að nota innri staðal (3.3).

Þegar innri staðall er notaður verður að notast við sömu lausnina allt vinnuferlið.

5.1. Gerð staðallausna af VC (lausn A)

5.1.1. Þétt staðallausn af VC við um það bil 2 000 mg/kg

Hentugt glerflát er vegið með 0,1 mg nákvæmni; síðan er sett í það tiltekið magn (t.d. 50 ml) af DMA (3.2). Vigtist aftur. Bætt er við DMA tilteknu magni (t.d. 0,1 g) af VC (3.1) í vökva- eða gasformi með því að dæla því rólega í DMA. Einnig má bæta VC við DMA með loftblæstri, að því tilskildu að notað sé tæki sem kemur í veg fyrir tap á DMA. Vigtist aftur með 0,1 mg nákvæmni. Beðið er í tvær stundir meðan jafnvægi kemst á. Þegar innri staðall er notaður skal bæta við innri staðli þannig að styrkur innri staðals í þéttari VC staðallausn sé hinn sami og í innri staðallausn sem gerð er samkvæmt lið 3.3. Staðallausnin skal geymd í kælskáp.

5.1.2. Gerð þynntrar staðallausnar af VC

Taka skal vegið magn af þéttari staðallausn af VC (5.1.1) og þynna hana, að þekktu magni eða þyngd, með DMA (3.2) eða með innri staðallausn (3.3). Styrkleiki þynntu staðallausnarinnar (lausnar A) er sýndur sem mg/l eða mg/kg eftir því sem við á.

5.1.3. Gerð kvörðunarferils með lausn A

Aths.:

Ferillinn verður að minnsta kosti að ná yfir sjö punktatenndir.

Endurtekningarhæfni svarana⁽¹⁾ verður að vera lægra en 0,02 mg VC/l eða kg af DMA.

Ferillinn skal reiknaður frá þessum punktum með aðferð minnstu kvaðrata, þ.e. aðhvarfsferilinn verður að reikna eftir þessari jöfnu:

$$y = a_1x + a_0$$

þar sem:

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

og:

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

þar sem:

y = hæð eða flatarmál toppa í einstakri ákvörðun,

x = samsvarandi styrkleiki á aðhvarfsferlinum,

n = fjöldi ákvarðana ($n \geq 14$);

— ferillinn verður að vera línulegur, þ.e. staðalfrávik (s) mældra gilda (y_i) og samsvarandi reiknaðra gilda út frá aðhvarfsferlinum (z_i) deilt með meðalgildi (y) allra mældra gilda má ekki fara yfir 0,07.

Þetta skal reiknað þannig:

$$\frac{s}{y} \leq 0,07$$

⁽¹⁾ Sjá ISO-tilmælin DIS 5725: 1977.

þar sem:

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

og:

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

þar sem:

y_i = mæld gildi,

z_i = reiknuð gildi (y_i) út frá aðhvarfsferlinum,

$n \geq 14$.

Útbúnar eru tvær raðir með að minnsta kosti sjö glösnum (4.4). Í hvert glas er sett þynnt staðallausn af VC (5.1.2) og DMA (3.2) eða innri staðallausn í DMA (3.3) þannig að endanlegur VC-styrkur samhliða lausnanna verði um það bil 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 o.s.frv. mg/l eða mg/kg af DMA og að í öllum glösunum verði sama heildarmagn lausnarinnar. Magn þynntrar staðallausnar af VC (5.1.2) skal vera nægilegt til að hlutfall milli heildarmagns (μ l) af viðbættri VC lausn og magns (g eða ml) af DMA, eða innri staðallausn (3.3) fari ekki yfir fimm. Glösunum er lokað tryggilega og haldið áfram eins og lýst er í liðum 5.4.2, 5.4.3 og 5.4.5. Teiknað er ferilrit þar sem lóðréttu gildin sýna flatarmál (eða hæð) VC-toppa samhliða lausnanna eða hlutfall þessa flatarmáls (eða hæðar) og toppa innri lausnarinnar og láréttu gildin sýna VC-styrk samhliða lausnanna.

5.2. Eftirlit með gerð staðallausna samkvæmt liðum 5.1.

5.2.1. Gerð nýrrar staðallausnar (lausn B)

Ferlið í liðum 5.1.1 og 5.1.2 er endurtekið til að útbúa nýja þynnta staðallausn með styrkinn um það bil 0,02 mg VC:1 eða 0,02 mg VC /kg af DMA eða innri staðallausn. Lausnin er sett í tvö glös (4.4). Glösunum er lokað tryggilega og haldið áfram samkvæmt liðum 5.4.2, 5.4.3 og 5.4.5.

5.2.2. Eftirlit með lausn A

Ef meðaltal tveggja ákvarðana á lausn B (5.2.1) með gasgreini er ekki meira en 5% frá tilvarandi punkti á kvörðunarferlinum sem fenginn er samkvæmt lið 5.1.3 gildir lausn A. Ef munurinn er meiri en 5% skal hafna öllum lausnum sem fengnar eru samkvæmt liðum 5.1 og 5.2 og byrja aftur frá byrjun.

5.3. Gerð „auka“-ferilsins

Aths.:

Ferillinn verður að minnsta kosti að ná yfir sjö punktatvenndir,

Ferillinn skal reiknaður frá þessum punktum með aðferð minnstu kvaðrata (5.1.3 þriðja undirlið).

Ferillinn verður að vera línulegur, þ.e. staðalfrávik (s) mældra gilda (y_i) og reiknaðra gilda út frá aðhvarfsferlinum (z_i) deilt með meðalgildi (\bar{y}) allra mældra gilda má ekki fara yfir 0,07 (5.1.3, fjórða undirlið).

5.3.1. Undirbúningur sýnis

Matvælasýni sem greina á þarf að vera dæmigert fyrir þá tegund matvæla sem lögð eru fram til greiningar. Því er nauðsynlegt að matvælin séu blönduð eða finsöxuð og blönduð áður en sýni er tekið.

5.3.2. *Vinnuaðferð*

Útbúnar eru tvær raðir með að minnsta kosti sjö glösúm (4.4). Í hvert glas er sett magn sem ekki er minna en 5 g af sýni úr matvælunum sem verið er að rannsaka (5.3.1). Tryggt skal að jafnmikið magn sé sett í hvert glas. Loka skal glasi undir eins. Í hvert glas skal bæta fyrir hvert gramm sýnis 1 ml, helst af eimuðu vatni eða steinefnasnaudu vatni sem er að minnsta kosti jafnhreint, eða viðeigandi leysiefni ef þess gerist þörf. (Ath.: Ef um líkar matvörur er að ræða er óþarfi að bæta við eimuðu steinefnasnaudu vatni.) Í hvert glas er sett þynnt staðallausn af VC (5.1.2) sem í er innri staðall (3.3), ef talið er að þess þurfi, þannig að VC-styrkur sem settur er í glösin verði 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 o.s.frv. mg/kg af matvælunum. Tryggt skal að heildarmagn DMA eða DMA sem inniheldur innri staðal (3.3.) í hverju glasi sé hið sama. Magn þynntrar staðallausnar VC (5.1.2) og viðbættis DMA ef það er notað skal vera þannig að hlutfall heildarmagns (μ l) þessara lausna og magns (g) matvæla sem eru í glösinu sé eins lágt og unnt er en ekki hærra en fimm og að það sé hið sama í öllum glösúm. Glösunum er lokað tryggilega og haldið áfram samkvæmt lið 5.4.

5.4. **Ákvarðanir með gasgreini**

5.4.1. Glösin eru hrist, þó þannig að vökvinn í þeim komist ekki í snertingu við himnuna (4.4), til að lausn eða sviflausn sýnanna úr matvælum verði eins einsleit og hægt er.

5.4.2. Öll innsigliðu glösin (5.2. og 5.3) eru sett í vatnsbað í tvær stundir við $60 \pm 1^\circ\text{C}$ til að koma á jafnvægi. Hristist aftur ef þörf er á.

5.4.3. Tekið er sýni frá „headspace“ og sett í glasið. Þegar sýni er tekið handvirkt verður að gæta þess að hægt verði að ná slíku sýni fram aftur (4.4); einkanlega verður að gæta þess að hita sprautuna áður þannig að hún verði jafnheit og sýnið. Mæla skal flatarmál (eða hæð) toppa VC eða innri staðallausnarinnar, sé hún notuð.

5.4.4. Teiknað er ferilrit þar sem lóðréttu gildin sýna flatarmál (eða hæð) VC-toppa eða hlutfall þessa flatarmáls (eða hæðar) VC-toppa og flatarmáls innri staðaltoppa og lárétta gildin sýna magn VC sem bætt er (mg) í lausnina í tengslum við magn sýnis úr matvælum sem vegið er í hverju glasi (kg). Mæla skal láréttan snertipunkt við ferilritið. Gildin sem þannig eru fengin segja til um styrk VC í matvælasýninu sem er til rannsóknar.

5.4.5. Umframmagn af DMA er fjarlægt úr súlunni (4.3) með viðeigandi aðferð um leið og toppar af DMA birtast á gasgreinisferlinum.

6. NIÐURSTÖÐUR

Það vínýlklóríð sem borist getur með efnunum og hlutum í matvæli sem eru til rannsóknar og gefið er upp í mg/kg skal skilgreint sem meðalgildi hinna tveggja ákvarðana (5.4) að því tilskildu að endurtekningarskilýrðinu í lið 8 sé fullnægt.

7. STAÐFESTING Á VC-MAGNI

Ef vínýlklóríð sem getur borist í matvæli með efnunum og hlutum eftir útreikningi samkvæmt lið 6 reynist yfir leyfilegu hámarki, sem um getur í 2. mgr. 2. gr. tilskipunar ráðsins 78/142/EBE frá 30. janúar 1978, verður að staðfesta gildin sem fást í hvorri af tveimur ákvörðunum (5.4) eftir einni af eftirfarandi þremur leiðum:

i) með því að nota að minnsta kosti eina aðra súlu (4.3) með stöðugum fasa með annarri skautun. Þetta ferli á að halda áfram uns fengist hefur gasgreinisferill sem sýnir að engir toppar af VC og/eða innri staðallausn skerast við efnishluta úr matvælasýninu,

ii) með því að nota aðra nema, t.d. míkro-rafleiddinema⁽¹⁾,

iii) með því að nota massageirni. Ef mólekúl-jónir með massa (m/e) 62 og 64 finnast í hlutfallinu 3 : 1 má telja nær fullvíst að VC fyrirfínist. Leiki vafi á um þetta verður að kanna allt massarófið.

⁽¹⁾ Sjá Journal of Chromatographic Science, 12. bindi, mars 1974, bls. 152.

8. ENDURTEKNINGARHÆFNI

Munur á niðurstöðum tveggja ákvarðana (5.4.) sem gerðar eru á sama sýni, samtímis eða án þess að hlé verði á milli, af sama greinanda og við sams konar skilyrði, má ekki vera meiri en 0,003 mg VC/kg af matvælum.
