

28. melléklet a 152/2009. (XI. 12.) FVM rendelethez

A Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-81/432 számú előírása az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő anyagokból és tárgyakkól az élelmi- szerekbe kioldódó vinil-klorid mennyiségének meghatározásáról

Élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő anyagokból és tárgyakkól (továbbiakban: anyagok és tárgyak) az élelmiszerekbe kioldódó vinil-klorid mennyiségét az alábbiak szerint kell meghatározni.

1. Tárgy és alkalmazási terület

Az eljárás az élelmiszerek vinil-klorid tartalmának meghatározására alkalmas.

2. A módszer elve

Az élelmiszerek vinil-klorid (VC) tartalmát gázkromatográfia segítségével „head space” technika alkalmazásával határozzuk meg.

3. Vegyszerek

3.1. Vinil-klorid (VC). Tisztaság legalább 99,5% (v/v)

3.2. N,N-dimetil-acetamid (DMA), amely a vizsgálati körülmények között a VC-dal vagy a belső standarddal (3.3.) azonos retenció idejű szennyezésektől mentes.

3.3. Dietil-éter vagy cisz-2-butén DMA-ban (3.2.) készített oldata, mint belső standard-oldat. A belső standard-oldat a vizsgálati körülmények között a VC-dal azonos retenció idejű szennyeződések nem tartalmazhat.

3.4. Megfelelő tisztaságú desztillált vagy ioncserélt víz.

4. Eszközök

A szokásos laboratóriumi eszközök, valamint:

4.1. Gázkromatográf automatikus „head-space” előtéttel vagy kézi mintaadagoló előtéttel.

4.2. Lángionizációs detektor, vagy más, a 7. pont alatt említett detektorok.

4.3. Gázkromatográfias oszlop.

Az oszlopnak a levegő-csúcsot, a VC-csúcsot és – ha használunk olyat – a belső standard csúcsot teljesen el kell választania.

A 4.2. és 4.3. szerinti rendszert úgy kell kialakítani, hogy a 0,005 mg VC/liter DMA, vagy a 0,005 mg VC/kg DMA oldattal kapott jel legalább ötször erősebb legyen, mint a háttérzaj.

4.4. Szilikon vagy butilkaucsuk septummal rendelkező mintatartó üvegek

Kézi eljárásnál a gőztérből „head space” fecskendő segítségével történő mintavétel a mintatartó üvegben részleges vákuum kialakulásához vezethet, ezért a kézi eljárásnál, ha a mintavétel előtt az üvegekben nem uralkodott túlnyomás nagyobb üvegek alkalmazása ajánlatos.

- 4.5. Mikro-fecskendők
- 4.6. Gáz-fecskendők kézi „head space” mintavételhez
- 4.7. Analitikai mérleg 0,1 mg leolvasási pontossággal

5. A vizsgálat menete

VIGYÁZAT: a VC veszélyes anyag és szobahőmérsékleten gázhalmazállapotú, az oldatokat ezért jól szellőztetett elszívófülkében készítjük elő.

Megjegyzés:

- A VC vagy DMA veszteséget lehetőleg kerüljük;
- Kézi mintavétel esetén használjunk belső standardot (3.3.);
- Belső standard alkalmazása esetén az egész eljárás folyamán ugyanazt a (3.3.) szerinti oldatot használjuk.

5.1. VC standard-oldat (A oldat) készítése

5.1.1. Koncentrált VC standard-oldat (kb. 2000 mg/kg)

Egy megfelelő bemérő edényt 0,1 mg pontossággal lemérünk, meghatározott mennyiségű (pl. 50 ml) DMA-t (3.2.) töltünk bele és ismételten lemérjük. Utána a DMA hoz lassan meghatározott mennyiségű (pl. 0,1 g) folyadék, vagy gázhalmazállapotú VC-ot (3.1.) adunk.

A VC hozzáadása beáramoltatással is történhet, amennyiben olyan feltétet alkalmazunk, ami a DMA veszteséget megakadályozza. Utána ismét lemérjük 0,1 mg pontossággal. Az egyensúly beállítására 2 órát várunk. Amennyiben belső standard-oldatot használunk, a koncentrált VC standard-oldathoz annyi belső standard-oldatot adunk, hogy annak koncentrációja megegyezzen a (3.3.) szerint előállítottal. A standard-oldatot hűtőszekrényben tartjuk.

5.1.2. Hígított VC standard-oldat készítése

Lemért mennyiségű koncentrált VC standard-oldatot (5.1.1.) DMA-val (3.2.) vagy belső standard-oldattal (3.3.) ismert térfogatúra vagy tömegűre hígítunk. Az így kapott hígított standard-oldat (A oldat) koncentrációját mg/l-ben vagy mg/kg-ban adjuk meg.

5.1.3. A kalibrációs görbe felvétele az A oldattal

Előfeltétel:

- A görbét legalább 7 koncentráció érték párhuzamos meghatározása alapján kell felvenni;
- A mért értékek ismételtetésének¹ 0,002 mg VC/l vagy kg DMA alatt kell lennie;
- A görbét a legkisebb négyzetek módszere alapján kell meghatározni, azaz a regressziós egyenes a következő egyenlet segítségével számítható:

$$y = a_1x + a_0$$

ahol:

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

¹ ISO DIS 5725; 1977 ajánlás

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

y = az egyes meghatározásoknál a VC csúcsának magassága vagy területe,
 x = az y_i mérési értékekhez tartozó VC-koncentrációk,
 n = az elvégzett meghatározások száma ($n \geq 14$).

- A görbének lineárisnak kell lennie, azaz a mért értékek (y_i) és a regressziós egyenes megfelelő értékei (z_i) közötti különbségek standard eltérése (s), osztva az összes mért érték közepértékével (\bar{y}), a 0,07-et nem haladhatja meg.

Ez az alábbiak szerint számítható:

$$\frac{s}{\bar{y}} \leq 0,07, \text{ ahol}$$

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

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

y_i = egyedi mérési adat,
 z_i = a mérési adatnak megfelelő érték a regressziós egyenesen
 $n \geq 14$

Két sorozatot készítünk elő, egyenként legalább hét mintatartó üveggel (4.4.). Mindegyik üvegbe betesszük a szükséges mennyiségű hígított VC standard-oldatot (5.1.2.) és DMA-t (3.2.), vagy a DMA-ban készített belső standard-oldatot (3.3.), hogy a párhuzamos oldatok végső VC koncentrációja kb. 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 stb. mg/l ill. mg/kg DMA legyen és mindegyik üveg ugyanolyan osztérfogatú oldatot tartalmazzon. A hígított VC standard-oldat (5.1.2.) mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy a hozzáadott VC oldat osztérfogatának (μ l) és a DMA vagy belső standard-oldat (3.3.) mennyiségének (g vagy ml) aránya az 5 értéket ne lépje túl. Az üvegeket lezárjuk és a továbbiakban 5.4.1. 5.4.3. és 5.4.5. szerint járunk el.

Felveszünk egy diagramot, amelyben az ordináta a két sorozat VC-csúcsterületeit (vagy magasságát), vagy ezen területeknek (magasságoknak) és a belső standard megfelelő csúcsterületeinek arányát, az abszcissza pedig a két oldatsorozat VC-koncentrációinak értékeit mutatja.

5.2. Az 5.1. szerint készített standard oldatok ellenőrző vizsgálata

5.2.1. Egy második VC standard-oldat (B oldat) készítése

Megismételjük az 5.1.1. és 5.1.2. pontban leírt eljárást, hogy egy második, ez esetben 0,02 mg VC/l vagy 0,02 mg VC/kg koncentrációjú hígított standard oldatot kapjunk, melyet DMA-ban vagy belső standard oldatban készítünk. Töltsük ezt az oldatot 1-1 üvegbe. Az üvegeket zárjuk le, majd a továbbiakban az 5.4.1. valamint az 5.4.3. és 5.4.5. szerint járunk el.

5.2.2. Az A oldat ellenőrzése

Ha a B oldattal (5.2.1.) végzett két gázkromatográfiás meghatározás középértéke az 5.1.3. szerint kapott hitelesítő görbe megfelelő pontjától nem mutat 5%-nál nagyobb eltérést, akkor az A oldat kifogástalan. Ha a különbség nagyobb 5%-nál, az 5.1. és 5.2. szerint készített összes oldatot el kell önteni és az eljárást előlről meg kell ismételni.

5.3. Az „addíciós”-görbe felvétele

Megjegyzés:

- A görbét legalább 7 koncentráció érték párhuzamos meghatározása alapján kell felvenni;
- A görbét a legkisebb négyzetek módszere szerint kell kiszámítani (lásd: az 5.1.3. harmadik bekezdés);
- A görbének lineárisnak kell lennie, azaz a mért értékek (y_i) és a regressziós egyenes megfelelő értékei (z_i) közötti különbség standard eltérése (s), osztva az összes mért érték középértékével (\bar{y}) a 0,07-et nem haladhatja meg (lásd: az 5.1.3. negyedik bekezdés).

5.3.1. A minták előkészítése

A vizsgálandó élelmiszerből vett mintának reprezentatívnak kell lennie. Ezért a mintavétel előtt az élelmiszert összekeverjük, vagy felaprítjuk és összekeverjük.

5.3.2. A vizsgálat menete

Két, egyenként legalább 7 üvegből (4.4.) álló sorozatot készítünk elő. Mindegyik üvegbe bemérünk legalább 5 g-ot az 5.3.1. mintavételi előírás szerint vett élelmiszer mintából. Próbáljunk minden üvegbe azonos mennyiséget tenni. Az üvegeket azután azonnal zárjuk le. Mindegyik üveghez a minta minden grammjára vonatkoztatva adjunk 1 ml desztillált vagy legalább olyan tisztaságú ioncserélt vizet vagy más alkalmas oldószert. (Megjegyzés: homogén élelmiszerhez desztillált vagy ioncserélt víz hozzáadása nem szükséges). Ezután mindegyik üveghez megfelelő térfogatú hígított VC standard-oldatot (5.1.2.) adunk, ami, ha szükségesnek tartjuk, a belső standardot is tartalmazza; ily módon az üvegekben 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050 stb. mg VC/kg élelmiszernek megfelelő VC-koncentrációkat kapunk. Biztosítanunk kell, hogy a hozzáadott DMA vagy a belső standarddal (3.3.) együtt bevitt DMA össztérfogata minden üvegben azonos legyen. A hígított standard-oldat (5.1.2.) és az adott esetben pótlólagosan bevitt DMA mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy a VC standard-oldat térfogatának (ml) és az üvegben lévő élelmiszer mennyiségének (g) hányadosa a lehető legkisebb, és legfeljebb 5 legyen. Az üvegeket ezután lezárjuk és a továbbiakban az 5.4. szerint járunk el.

5.4. Gázkromatográfiás meghatározások

5.4.1. Megrázzuk az üvegeket, miközben a tartalmuk és a septum (4.4.) közötti érintkezést kerüljük, hogy lehetőleg homogén oldatot vagy szuszpenziót kapjunk.

5.4.2. A lezárt üvegeket (5.2. és 5.3.) 2 órán át 60 ± 1 °C-os vízfürdőbe helyezük az egyensúly beállásáig.

5.4.3. Az üvegekből egy head-space mintát veszünk. Kézi mintavételnél ügyeljünk arra, hogy az reprodukálható legyen (lásd: 4.4.): különösen fontos, hogy a fecskendő előmelegítsük a minta hőmérsékletére. Megmérjük a VC-nak és – ha használtunk – a belső standardnak megfelelő csúcsok területeit (magasságait).

5.4.4. A kapott értékeket diagramban ábrázoljuk, amelyben az ordinátára a VC-csúcsok területeit (vagy magasságait), vagy ezen területeknek (magasságoknak) és a belső standard megfelelő

csúcsterületeinek arányát, az abszcisszára pedig az üvegcsékbe bemért (kg) élelmiszermin-tákhhoz hozzáadott VC-mennyiség (mg) értékeit mérjük fel. Leolvassuk a diagram abszcissza-tengellyel való metszéspontját. Az így kapott érték a vizsgált élelmiszermintában lévő VC-koncentráció.

5.4.5. A felesleges DMA-t az oszlopból (4.3.) megfelelő eljárással el kell távolítani, amíg a DMA csúcsok a kromatogramban megjelennek.

6. Az eredmények kiszámítása

Az anyagokból és tárgyakból az élelmiszerbe kioldódott vinil-klorid koncentrációja, mg/kg-ban kifejezve, definíció szerint két meghatározás átlaga (lásd: 5.4. pont), feltételezve, hogy a (8) szerinti ismételhetőségi feltételnek megfelel.

7. A VC tartalom megerősítése

Ha a 6. pont szerint az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő anyagokból és tárgyakból az élelmiszerbe kioldódott VC mennyisége a Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-78/142 sz. előírásában rögzített határértéket túllépi, akkor a két meghatározás (5.4.) mindegyikénél kapott értékeket az alábbi három eljárás valamelyike szerint kell igazolni:

- Legalább egy másik oszlop (4.3.) alkalmazása különböző polaritású álló fázissal. A megfelelő oszlop kezelését addig kell folytatni, amíg egy olyan további kromatogramot kapunk, amelyen a VC csúcsoknak és/vagy a belső standard-oldathoz tartozó csúcsoknak az élelmiszer komponenseivel való semmilyen átfedése nem állapítható meg;
- Másik detektor, pl. a mikroelektrolitikus vezetőképesség meghatározására szolgáló detektor alkalmazása;
- Tömegspektrometria: ha ez esetben a 62 és 64 tömegű (m/e) molekulaionok arányát 3:1-nek találjuk, akkor ezt nagy valószínűséggel a VC jelenléte igazolásának tekinthetjük; vitás esetben a teljes tömegspektrumot meg kell vizsgálni.

8. Ismételhetőség

Két egyidejűleg vagy közvetlenül egymás után, ugyanazon vizsgáló által, azonos körülmények között, ugyanazon mintából végzett meghatározás (5.4.) eredményének különbsége nem lehet nagyobb, mint 0,003 mg VC/kg élelmiszer.”