

DIRETTIVA DELLA COMMISSIONE**del 29 aprile 1981****che stabilisce il metodo comunitario di analisi per il controllo ufficiale della quantità di cloruro di vinile ceduta ai prodotti alimentari dai materiali e dagli oggetti**

(81/432/CEE)

LA COMMISSIONE DELLE COMUNITÀ EUROPEE,

HA ADOTTATO LA PRESENTE DIRETTIVA:

visto il trattato che istituisce la Comunità economica europea,

Articolo 1

vista la direttiva 78/142/CEE del Consiglio, del 30 gennaio 1978, relativa al ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri concernenti i materiali e gli oggetti contenenti cloruro di vinile monomero destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari ⁽¹⁾, in particolare l'articolo 3,

L'analisi necessaria per il controllo ufficiale della quantità di cloruro di vinile ceduta ai prodotti alimentari dai materiali e dagli oggetti è effettuata secondo il metodo descritto nell'allegato.

Articolo 2

considerando che, a norma dell'articolo 2 della direttiva 78/142/CEE, i materiali e gli oggetti non devono cedere agli alimenti con i quali sono o sono stati a contatto una quantità di cloruro di vinile rivelabile con un metodo avente un limite di sensibilità di 0,01 mg/kg, e che, secondo l'articolo 3, detto limite deve essere verificato con un metodo di analisi comunitario;

Gli Stati membri mettono in vigore le disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative necessarie per conformarsi alla presente direttiva entro il 1° ottobre 1982. Essi ne informano immediatamente la Commissione.

Articolo 3

considerando che, in base ad una serie di analisi effettuate presso vari laboratori, il metodo descritto nell'allegato si è rivelato sufficientemente accurato e riproducibile per essere impiegato come metodo comunitario;

Gli Stati membri sono destinatari della presente direttiva.

Fatto a Bruxelles, il 29 aprile 1981.

considerando che le misure previste dalla presente direttiva sono conformi al parere del comitato permanente per i prodotti alimentari,

Per la Commissione

Karl-Heinz NARJES

Membro della Commissione

⁽¹⁾ GU n. L 44 del 15. 2. 1978, pag. 15.

ALLEGATO

**DETERMINAZIONE DEL CLORURO DI VINILE CEDUTO AI PRODOTTI ALIMENTARI
DAI MATERIALI E DAGLI OGGETTI****1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE**

Il metodo permette di determinare il tenore di cloruro di vinile nei prodotti alimentari.

2. PRINCIPIO

Il tenore di cloruro di vinile (CV) nei prodotti alimentari viene determinato per gascromatografia secondo il metodo detto «a spazio di testa» (headspace).

3. REAGENTI

3.1. Cloruro di vinile (CV), di purezza superiore a 99,5 % (v/v).

3.2. N,N-dimetilacetamide (DMA), esente da impurezze che abbiano gli stessi tempi di ritenzione del CV o dello standard interno (3.3), nelle condizioni di prova.

3.3. Etere dietilico o 2-cis-butene in DMA (3.2), da impiegare come standard interno. Gli standard interni devono essere esenti da impurezze aventi gli stessi tempi di ritenzione del CV, nelle condizioni di prova.

3.4. Acqua distillata o acqua demineralizzata di purezza equivalente.

4. APPARECCHIATURA

NB:

Sono stati indicati soltanto gli strumenti e le apparecchiature speciali, nonché quelli che richiedono specificazioni particolari. Si presume che siano disponibili le normali apparecchiature di laboratorio.

4.1. Gascromatografo fornito di dispositivo di campionamento automatico a spazio di testa o di dispositivo per l'iniezione manuale del campione.

4.2. Rivelatore a ionizzazione di fiamma o altri rivelatori di cui al punto 7.

4.3. Colonna gascromatografica

La colonna deve permettere la separazione dei picchi dell'aria, del CV e dello standard interno, se esso viene usato. Inoltre, con il sistema combinato 4.2 e 4.3, il segnale ottenuto con una soluzione contenente 0,005 mg CV/litro di DMA o 0,005 mg CV/kg di DMA deve essere pari ad almeno cinque volte il rumore di fondo.

4.4. Contenitori per il campione (provette o matracci), provvisti di diaframmi di silicone o di gomma butilica.

Durante l'applicazione delle tecniche manuali di campionamento, il prelievo dei campioni nello spazio di testa per mezzo di una siringa può provocare la formazione di un vuoto parziale nell'interno della provetta o del matraccio. Pertanto, per le tecniche manuali nelle quali le provette non sono pressurizzate prima del prelievo dei campioni, si raccomanda l'uso di provette di grandi dimensioni.

4.5. Microsiringhe.

4.6. Siringhe a tenuta di gas per campionamento manuale a spazio di testa.

4.7. Bilancia analitica con sensibilità di 0,1 mg.

5. MODO DI OPERARE

ATTENZIONE: Il CV è una sostanza pericolosa ed è gassosa a temperatura ambiente; le soluzioni devono quindi essere preparate sotto una cappa ben ventilata.

NB:

Prendere tutte le precauzioni necessarie ad evitare perdite di CV o di DMA.

Se il campionamento è effettuato secondo tecniche manuali, si dovrebbe usare uno standard interno (3.3).

Qualora si usi uno standard interno, si deve usare la stessa soluzione per tutto il procedimento.

5.1. Preparazione della soluzione standard di CV (soluzione A)

5.1.1. Soluzione standard concentrata di CV a 2 000 mg/kg circa

Pesare con l'approssimazione di 0,1 mg un contenitore di vetro adeguato e versare in esso un certo quantitativo (ad esempio 50 ml) di DMA (3.2). Ripesare. Aggiungere al DMA un certo quantitativo (ad esempio 0,1 g) di CV (3.1) in forma liquida o gassosa, iniettandolo lentamente sopra il DMA. Si può aggiungere il CV anche facendolo gorgogliare nel DMA, a condizione di usare un dispositivo che eviti la perdita di DMA. Pesare nuovamente con l'approssimazione di 0,1 mg. Attendere due ore affinché sia raggiunto l'equilibrio. Se s'impiega lo standard interno, aggiungere lo standard interno in modo che la concentrazione dello standard interno nella soluzione standard concentrata di CV sia la stessa della soluzione standard interna preparata al punto 3.3. Conservare la soluzione standard in frigorifero.

5.1.2. Preparazione della soluzione standard diluita di CV

Prelevare un quantitativo pesato di soluzione standard concentrata di CV (5.1.1) e diluire, ad un volume noto o a un determinato peso, con DMA (3.2) o con la soluzione standard interna (3.3). La concentrazione della soluzione standard diluita così ottenuta (soluzione A) è espressa in mg/l o mg/kg a seconda del procedimento seguito.

5.1.3. Preparazione della curva di risposta con soluzione A

NB:

La curva deve comprendere almeno sette coppie di punti.

La ripetibilità dei risultati ⁽¹⁾, deve essere inferiore a 0,002 mg di CV/l o kg di DMA.

La curva deve essere calcolata da questi punti con il metodo dei minimi quadrati, vale a dire la linea di regressione deve essere calcolata con la seguente equazione:

$$y = a_1 x + a_0$$

in cui:

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

e:

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

in cui:

y = altezza o area dei picchi di ogni singola determinazione;

x = concentrazione corrispondente sulla curva di regressione;

n = numero di determinazioni effettuate (n ≥ 14);

la curva deve essere lineare, vale a dire la deviazione standard (s) delle differenze tra i singoli valori ottenuti (y_i) e i corrispondenti valori calcolati sulla curva di regressione (z_i), divisi per il valore medio (\bar{y}) di tutti i valori ottenuti, non deve superare 0,07.

A tal fine applicare le seguenti formule in cui:

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

⁽¹⁾ Vedi raccomandazione ISO DIS 5725 : 1977.

dove:

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

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

y_i = ogni singolo valore ottenuto;

z_i = il corrispondente valore di y_i sulla curva di regressione calcolata;

$n \geq 14$.

Preparare due serie di almeno 7 provette (4.4). Aggiungere ad ogni provetta opportuni volumi di soluzione standard diluita di CV (5.1.2) e DMA (3.2) o di soluzione di standard interno preparata con DMA (3.3), tali che le concentrazioni finali di CV nelle due serie di soluzioni siano approssimativamente pari a 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050, ecc., mg/l o mg/kg di DMA e che ogni fiala contenga lo stesso volume totale di soluzione. La quantità di soluzione standard diluita di CV (5.1.2) deve essere tale che il rapporto fra il volume totale (μ l) della soluzione di CV aggiunta e la quantità (g o ml) di DMA o della soluzione di standard interno (3.3) non deve essere superiore a 5. Sigillare le provette e procedere come descritto ai punti 5.4.1, 5.4.3 e 5.4.5. Costruire un diagramma in cui in ordinate vengono riportate le aree (o le altezze) dei picchi CV delle due serie di soluzioni oppure il rapporto tra tali aree (o altezze) e quelle relative ai picchi dello standard interno ed in ascisse le concentrazioni di CV delle due serie di soluzioni.

5.2. Controllo della preparazione delle soluzioni standard ottenute secondo il procedimento di cui al punto 5.1

5.2.1. Preparazione di una seconda soluzione standard di CV (soluzione B)

Ripetere il procedimento descritto ai punti 5.1.1 e 5.1.2 per ottenere una seconda soluzione standard diluita in questo caso con concentrazione pari a circa 0,02 mg di CV/l, oppure 0,02 mg CV/kg di DMA o una soluzione standard interna. Trasferire questa soluzione in due fiale (4.4). Sigillare le fiale e procedere come descritto ai punti 5.4.2, 5.4.3 e 5.4.5.

5.2.2. Controllo della soluzione A

Se la media di due determinazioni gascromatografiche relative alla soluzione B (vedi punto 5.2.1) non differisce di oltre il 5% dal punto corrispondente della curva di risposta ottenuta al punto 5.1.3, la soluzione A è convalidata. Se la differenza è superiore al 5%, respingere tutte le soluzioni ottenute secondo i punti 5.1 e 5.2 e ripetere da capo il procedimento.

5.3. Preparazione della curva di «addizione»

NB:

La curva deve comprendere almeno sette coppie di punti.

La curva deve essere calcolata in base a questi punti con il metodo dei minimi quadrati (vedi punto 5.1.3, terzo paragrafo).

La curva deve essere lineare, vale a dire la deviazione standard (s) delle differenze tra i singoli valori ottenuti (y_i) e i corrispondenti valori calcolati sulla curva di regressione (z_i), diviso per il valore medio (\bar{y}), non deve superare 0,07 (vedi punto 5.1.3, quarto paragrafo).

5.3.1. Preparazione del campione

Il campione di prodotto alimentare da analizzare deve essere rappresentativo del prodotto alimentare sottoposto all'analisi. Pertanto l'alimento deve essere omogeneizzato o ridotto in piccoli pezzi e mescolato prima del prelievo del campione.

5.3.2. *Modo di operare*

Preparare due serie di almeno sette fiale (4.4). Aggiungere a ciascuna fiala una quantità non inferiore a 5 g del campione ottenuto dal prodotto alimentare da esaminare (vedi punto 5.3.1). Fare in modo di aggiungere a ciascuna fiala un quantitativo equivalente. Chiudere la fiala immediatamente. Aggiungere a ciascuna fiala per ciascun grammo di campione 1 ml di acqua distillata o demineralizzata di purezza almeno equivalente o, se necessario, di un solvente appropriato. (Nota: per i prodotti alimentari omogenei, non è necessario aggiungere acqua distillata o demineralizzata.) Aggiungere a ciascuna provetta volumi di soluzione diluita standard di CV (5.1.2), contenente, se lo si ritiene utile, lo standard interno (3.3), in modo da ottenere concentrazioni di CV aggiunto nelle provette pari a 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040 e 0,050, ecc., mg/kg del prodotto alimentare. Fare in modo che il volume totale di DMA o DMA contenente lo standard interno (3.3) sia lo stesso in ogni fiala. La quantità di soluzione standard diluita di CV (5.1.2) e la quantità di DMA eventualmente aggiunto, deve essere tale che il rapporto tra il volume totale (μl) di queste soluzioni e la quantità (g) di prodotto alimentare contenuto nella fiala sia il più basso possibile e comunque non superiore a 5 e sia lo stesso in tutte le fiale. Sigillare le fiale e procedere come descritto al punto 5.4.

5.4. **Determinazione gascromatografica**

- 5.4.1. Agitare le fiale evitando il contatto tra il liquido contenuto e il tappo (4.4), in modo da ottenere una soluzione o una sospensione il più omogenea possibile del campione di prodotto alimentare.
- 5.4.2. Immergere tutte le fiale sigillate in un bagnomaria per due ore a $60^\circ \pm 1^\circ \text{C}$, finché sia raggiunto l'equilibrio. Agitare di nuovo, se necessario.
- 5.4.3. Prelevare un campione dallo spazio di testa della fiala. Se si applicano le tecniche manuali di campionamento, si abbia cura di ottenere un campione riproducibile (vedi punto 4.4); in particolare la siringa deve essere preriscaldata alla temperatura del campione. Misurare l'area (o l'altezza) dei picchi relativi al CV e allo standard interno, se utilizzato.
- 5.4.4. Costruire un diagramma nel quale siano riportati in ordinate le aree (o le altezze) dei picchi di CV, ovvero il rapporto tra le aree (o le altezze) dei picchi di CV e le aree (o le altezze) dei picchi dello standard interno, e in ascisse i quantitativi di CV aggiunti (mg) in rapporto ai quantitativi dei campioni di prodotto alimentare pesato in ciascuna fiala (kg). Misurare l'intersezione dell'ascissa con il diagramma. Il valore così ottenuto rappresenta la concentrazione di CV nel campione di prodotto alimentare da esaminare.
- 5.4.5. Rimuovere con metodo adeguato l'eccesso di DMA dalla colonna (4.3) non appena sul cromatogramma compaiono picchi del DMA.

6. **RISULTATI**

Il CV ceduto ai prodotti alimentari dai materiali e dagli oggetti esaminati espresso in mg/kg è definito come la media delle due determinazioni (vedi punto 5.4) purché sia soddisfatto il criterio di ripetibilità di cui al punto 8.

7. **CONFERMA DELLA QUANTITÀ DI CV**

Qualora il CV ceduto ai prodotti alimentari dai materiali e dagli oggetti, determinato secondo il metodo di cui al punto 6, superi il limite stabilito all'articolo 2, paragrafo 2, della direttiva 78/142/CEE del Consiglio, del 30 gennaio 1978, occorre confermare i risultati ottenuti in ognuna delle due determinazioni (5.4) con uno dei tre modi seguenti:

- i) impiegando almeno un'altra colonna (4.3) contenente una fase stazionaria a polarità differente. Questo procedimento deve continuare fino a che il cromatogramma non mostri alcuna sovrapposizione dei picchi di CV e/o dello standard interno sui costituenti del campione di prodotto alimentare;
- ii) impiegando altri rivelatori, ad esempio il rivelatore di conduttività microelettronica⁽¹⁾;
- iii) impiegando la spettrometria di massa. In quest'ultimo caso la presenza di ioni molecolari con masse progenitrici (m/e) pari a 62 e 64 in una proporzione di 3:1 può essere

(¹) Vedi *Journal of Chromatographic Science*, volume 12, marzo 1974, pag. 152.

considerata come una conferma dell'estrema probabilità della presenza di CV. In caso di dubbio, si deve controllare lo spettro di massa totale.

8. **RIPETIBILITÀ**

La differenza tra i risultati di due determinazioni (5.4) effettuate contemporaneamente o in rapida successione sul medesimo campione e dallo stesso analista nelle stesse condizioni non deve superare 0,003 mg di CV/kg di prodotto alimentare.
