

TÜRK GIDA KODEKSİ MADDE VE MALZEMELERDEN GIDA MADDELERİNE GEÇEN VİNİL KLORÜR MİKTARI ANALİZ METODU TEBLİĞİ

Sağlık Bakanlığı ile Tarım ve Köyşleri Bakanlığından :

Yayımlandığı R.Gazete: 22 Mart 2002-24703

Tebliğ No: 2002/ 23

Amaç

Madde 1- Bu Tebliğin amacı, madde ve malzemelerden gıda maddelerine geçen vinil klorür miktarının belirlenmesi için kullanılacak analiz metodunu belirlemektir.

Kapsam

Madde 2- Bu Tebliğ, madde ve malzemelerden gıda maddelerine geçen vinil klorür miktarının belirlenmesi için kullanılacak analiz metodunu kapsar.

Hukuki dayanak

Madde 3- 16/11/1997 tarihli ve 23172 mükerrer sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği’ne göre hazırlanmıştır.

Analiz metodu

Madde 4- Gıda maddelerindeki vinil klorür miktarı, headspace yöntemi kullanılarak gaz kromatografisi ile EK-I’e göre belirlenir.

Avrupa Birliği’ne uyum

Madde 5- Bu Tebliğ, 81/432/EEC sayılı “Madde ve Malzemelerden Gıda Maddelerine Geçen Vinil Klorür Miktarı Analiz Metodları” Komisyon Direktifi dikkate alınarak, Avrupa Birliği’ne uyum çerçevesinde hazırlanmıştır. Bu Tebliğ, laboratuvarların kendi mevzuatına uygun denenmiş ve bilimsel geçerliliği olan yöntemleri kullanmasını engellemez. Avrupa Birliği ile olan ilişkilerde zorunlu olarak uygulanır.

Geçici Madde 1- Halen faaliyet gösteren ve bu Tebliğ kapsamında yer alan analiz yöntemlerini kullanan laboratuvarlar 2 yıl içerisinde bu Tebliğ hükümlerine uymak zorundadırlar.

Yürürlük

Madde 5- Bu Tebliğ yayımı tarihinde yürürlüğe girer.

Yürütme

Madde 6- Bu Tebliğ hükümlerini Sağlık Bakanı ile Tarım ve Köyşleri Bakanı yürütür.

EK – I

Madde ve Malzemelerden Gıda Maddelerine Geçen Vinil Klorürün Belirlenmesi

1. Uygulamanın alanı ve kapsamı

Bu metod, gıda maddelerindeki vinil klorür miktarını belirler.

2. Prensiptir

Gıda maddelerindeki vinil klorür miktarı, headspace metodu kullanılarak gaz kromatografisi ile belirlenir.

3. Reaktifler

- Vinil klorür ,VK, hacimce en az % 99.5 saflıkta olmalıdır.

N,N- dimetil asetamid, DMA; vinil klorürle veya 3.3'te anlatılan internal standartla deney koşullarında aynı alıkonma süresine sahip olan safsızlık içermemelidir.

İnternal standart olarak DMA içinde dietil eter veya cis-2-büten; bu internal standartlar deney koşulları altında, vinil klorür ile aynı alıkonma süresine sahip olan herhangi bir safsızlık içermemelidirler.

Damıtık su veya eşdeğer saflıkta demineralize su

4. Cihazlar

Cihaz veya cihazın parçası tanımlamaları yalnızca özel koşul gerektiren cihaz veya cihazın parçaları için kullanılmıştır.

4.1 Gaz kromatografisi, (GC) otomatik headspace örnekleyicisi bulunan veya el ile örnek enjeksiyonu yapılabilen

4.2 Alev iyonizasyon dedektörü veya madde 7'de belirtilen diğer dedektörler,

4.3 Gaz kromatografi kolonu; hava, vinil klorür ve eğer kullanılıyorsa internal standardın piklerinin ayrılabilmesini sağlamalıdır.

Ayrıca, 4.2 ve 4.3'de belirtilen kombine sistem, 0.005 mg vinil klorür /L DMA veya 0.005 vinil klorür mg/kg DMA içeren çözeltilisinden elde edilen sinyalin cihazın kendi altyapı sesinden en az 5 kat fazla olmasını sağlamalıdır.

4.4 Örnek vialleri veya cam şişeler, silikon veya bütül kauçuk kapaklı olmalıdır.

Elle örnekleme tekniği kullanıldığında, headspaceden enjektörle örnek alımı, vial veya cam şişe içinde vakum oluşmasına yol açabilir. Bu nedenle, örnek alınmadan önce vialin basınca tabi tutulmadığı elle örnekleme tekniklerinde büyük hacimli viallerin kullanılması önerilir.

Mikro enjektör

Enjektör, elle örnekleme için gaz sızdırmazlığı olmalıdır.

Analitik terazi, 0.1 mg duyarlılıkta olmalıdır.

5. İşlem

Vinil klorür tehlikeli bir maddedir ve oda sıcaklığında gazdır. Bu nedenle, çözeltiler iyi havalandırılmalı çeker ocakta hazırlanmalıdır.

Vinil klorür veya DMA kaybı olmaması için gerekli bütün önlemler alınmalıdır.

El ile örnekleme tekniği uygulandığında 3.3'de belirtilen internal standart kullanılmalıdır.

İnternal standart kullanıldığında işlem boyunca aynı çözeltilerden yararlanılır.

5.1. Standart vinil klorür çözeltilisinin hazırlanması, çözeltili A:

5.1.1. Yaklaşık 2000 mg/kg'da konsantre standart vinil klorür çözeltilisi:

Uygun bir cam kap, 0.1 mg duyarlılıkta tartılır ve bir miktar, örneğin 50 mL, DMA konur. Tekrar tartılır. DMA üzerine bir miktar, örneğin 0.1 g sıvı veya gaz formda vinil klorür, yavaşça enjekte edilerek eklenir. Vinil klorür DMA'ya, DMA kaybını önleyecek bir cihazın kullanılmasıyla gaz kabarcıkları şeklinde de eklenebilir. 0.1 mg duyarlılıkta tekrar tartılır. Dengeye ulaşması için 2 saat beklenir. İnternal standart uygulanacaksa, konsantre vinil klorür standardındaki internal standart konsantrasyonu, madde

3.3'de hazırlanan internal standart çözeltisi konsantrasyonu ile aynı olacak şekilde internal standart eklenir. Standart çözelti buzdolabında saklanır.

5.1.2. Seyreltik vinil klorür standart çözeltisinin hazırlanması Tartılmış bir miktar konsantre vinil klorür standart çözeltisi alınır ve DMA veya internal standart çözeltisi ile bilinen bir hacme veya ağırlığa seyreltilir. Seyreltik son standart çözeltinin konsantrasyonu, çözelti A, sırasıyla mg/L veya mg/kg olarak belirtilir.

5.1.3. Çözelti A ile çalışma eğrisinin hazırlanması: Eğri en az yedi çift noktadan geçmelidir. Tekrarlanabilirliği, 0.002 mg vinil klorür/L veya kg DMA'dan düşük olmalıdır.

$$y = a_1 x + a_0$$

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

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

y= Herhangi bir tanımlamada pik yüksekliği ve alanı
x= regresyon doğrusundaki ilgili konsantrasyon
n= çalışma sayısı (n ≥ 14).

Eğri doğrusal olmalıdır. Ölçülen tepkiler, y, arasındaki fark ile regresyon doğrusundan hesaplanan bunlara karşılık gelen konsantrasyonların standart sapmasının s. ortalama değere bölünmesi ile elde edilen sonuç, tüm ölçülen tepkiler için 0,07 yi aşmamalıdır.

s/ $\bar{y} \leq 0,07$ şeklinde hesaplanabilir.

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

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

y_i= ayrı ayrı ölçülmüş her bir tepki

z_i = regresyon doğrusundan hesaplanan, tepkinin karşılık gelen değeri

n = çalışma sayısı, $n \geq 14$

İki seri halinde en az yedi vial hazırlanır. Her bir vialde, paralel karışım çözeltisindeki son vinil klorür konsantrasyonu yaklaşık 0, 0.005, 0.010, 0.020, 0.030, 0.040, 0.050 mg/L veya mg/kg DMA olacak şekilde seyreltik standart vinil klorür çözeltisi, DMA veya DMA içindeki internal standart çözeltisinden eklenir. Tüm vialler aynı toplam hacimde çözelti içermelidir. Seyreltik standart vinil klorür çözeltisi miktarı öyle olmalıdır ki, eklenen vinil klorür çözeltisinin μ l olarak toplam hacmi, DMA'nın g veya mL miktarı veya standart çözelti arasındaki oran beşi geçmemelidir. Vialler kapatılır ve 5.4.2, 5.4.3 ve 5.4.5'de anlatılan işlemler uygulanır. Ordinat değerleri, paralel çözeltilerdeki vinil klorür piklerinin alanlarını veya yüksekliklerini gösteren ya da ilişkili internal standart piklerinin alanları veya yüksekliklerinin oranlarını ve absis değerleri paralel çözeltilerin vinil klorür konsantrasyonlarını gösteren bir grafik çizilir.

5.2. 5.1'den elde edilen standart çözeltinin geçerliliği

5.2.1. İkinci bir standart vinil klorür çözeltisinin (Çözelti B) hazırlanması:

5.1.1 ve 5.1.2'de anlatılan yöntem, bu durumda konsantrasyonu yaklaşık olarak 0.02 mg vinil klorür/L DMA veya 0.02 mg vinil klorür /kg DMA ya da internal standart çözeltisine eşit olan ikinci bir standart çözeltisi elde etmek için tekrarlanır.

5.2.2. Çözelti A'nın geçerliliği

Çözelti B'ye (5.2.1) ait iki gaz kromatografik tanımlamanın ortalaması, 5.1.3'te tanımlanan tepki eğrisindeki ilgili noktaya göre % 5'den fazla fark göstermiyorsa, A çözeltisi geçerlidir. Eğer fark, % 5'den fazla ise 5.1 ve 5.2'de tanımlanan çözeltiler kabul edilmez ve işlem baştan itibaren tekrarlanır.

5.3. Ek eğrinin hazırlanması:

Eğri en az yedi çift noktayı geçmemelidir ve en küçük kareler tekniği kullanılarak bu noktalardan hesaplanmalıdır.

Eğri doğrusal olmalıdır. Ölçülen tepkiler, y , arasındaki fark ile regresyon doğrusundan hesaplanan bunlara karşılık gelen konsantrasyonların standart sapmasının, s , ortalama değere bölünmesi ile elde edilen sonuç, tüm ölçülen tepkiler için 0.07'yi aşmamalıdır.

5.3.1. Örneğin hazırlanması

Analiz edilecek gıda maddesi örneği analiz için sunulmuş gıda maddesini temsil etmelidir. Bu nedenle, örnek alınmadan önce gıda maddesi karıştırılmalı ve küçük parçalara bölünmelidir.

5.3.2. İşlem

İki seri halinde en az yedi vial hazırlanır. Her bir vialde analiz yapılacak gıda maddesinden 5 g'dan az olmayacak şekilde örnek eklenir. Her bir vialde eşit miktar eklenmelidir. Vial hemen kapatılır. Her bir vialde örneğin her gramı için 1 mL, tercihen distile su, demineralize veya eşit saflıkta su veya gerekli ise uygun çözücü eklenir. Homojen gıda maddeleri için distile su veya demineralize su eklenmesi gerekli değildir. Her bir vialde internal standart çözelti içeren seyreltik standart vinil klorür çözeltisi eklenir. Yararlı olduğu düşünülüyorsa viallere eklenen vinil klorür konsantrasyonu gıda maddesinde 0, 0.005, 0.010, 0.020, 0.030, 0.040 ve 0.050 mg/kg konsantrasyonda olabilir. Her bir vialdeki DMA veya DMA içeren internal standart toplam hacmi eşit olmalıdır. Seyreltik standart vinil klorür çözeltisi ve kullanılan ek DMA miktarları, bu çözeltilerin μ l olarak toplam hacmi ve vialdeki g olarak gıda maddesi miktarı arasındaki oran mümkün olduğunca düşük ve tüm viallerde aynı olmalı, ancak 5'den fazla olmamalıdır. Vialler kapatılır ve 5.4'de anlatılan işlem uygulanır.

5.4. Gaz kromatografisinde uygulanan işlemler

5.4.1. Vialler, sıvı kısım ve kapak temas etmeyecek şekilde mümkün olduğunca homojen bir örnek çözeltisi veya süspansiyonu elde etmek için çalkalanır.

* Kapalı tüm vialler, 60 ± 1 OC'deki su banyosunda iki saat dengeye gelmesi için bekletilir. Gerekirse tekrar çalkalanır.

* Vialin tepe boşluğundan örnek alınır. El ile örnekleme teknikleri kullanılırken, tekrarlanabilir örnekleme için el becerisi kazanılmalıdır. Enjektör, örnek sıcaklığına yakın sıcaklığa gelecek şekilde ön ısıtmaya tabi tutulmalıdır. vinil klorür ve eğer kullanıldıysa internal standart piklerinin alan veya yükseklikleri ölçülür.

* Ordinat değerleri, vinil klorür piklerinin alan veya yüksekliklerini veya vinil klorür pikleri ile internal standart piklerinin alan ya da yükseklik oranları ve absis değerleri her bir vial tartılan gıda maddesi örneği miktarına göre eklenen vinil klorür miktarlarını gösteren bir grafik çizilir. Grafikten absisi kesen değer bulunur. Elde edilen değer, analiz edilen gıda maddesi örneğindeki vinil klorür konsantrasyonunu verir.

* Kolondaki fazla DMA, kromotogramda DMA pikleri görülür görülmez uygun bir yöntemle uzaklaştırılır.

6. Sonuçlar

Analiz edilen gıda maddesine madde veya malzemelerden geçen vinil klorür miktarı, Madde 8'deki tekrarlanabilirlik kriterlerine uyularak iki belirlemenin ortalaması olarak mg/kg cinsinden verilir.

7. Vinil klorür miktarının doğrulanması

Madde 6'da hesaplanan gıda maddelerine madde ve malzemedan geçen vinil klorürün miktarı, izin verilen düzeyi geçiyorsa, iki saptamadan elde edilen değerlerin her biri aşağıdaki üç yoldan biriyle doğrulanmalıdır;

* Durgun fazlı, farklı polaritede en az bir diğer kolon kullanılabilir. Bu işlem gıda maddesi örneği bileşenlerinin vinil klorür ve/veya internal standart pikleriyle üst üste binmediği bir kromatogram elde edilene kadar işleme devam edilir.

* Mikro-elektrolitik iletkenlik dedektörü gibi başka dedektörler kullanılabilir.

* Kütle spektrofotometrisi kullanılabilir. Bu durumda; ana kütleleri (kütle/iyon) 62 ve 64 olan moleküler iyonların 3:1 oranında bulunması, yüksek olasılıkla vinil klorür varlığının göstergesidir. Şüpheli halde toplam kütle spektrumu kontrol edilmelidir.

8. Tekrarlanabilirlik

5.4'e göre yapılan iki belirleme arasındaki fark, eş zamanlı veya kısa zaman aralığıyla aynı örnekte, aynı analizci tarafından aynı şartlarda yapıldığında, gıda maddesinin kg'ı için 0.003 mg vinil klorürü geçmemelidir.