



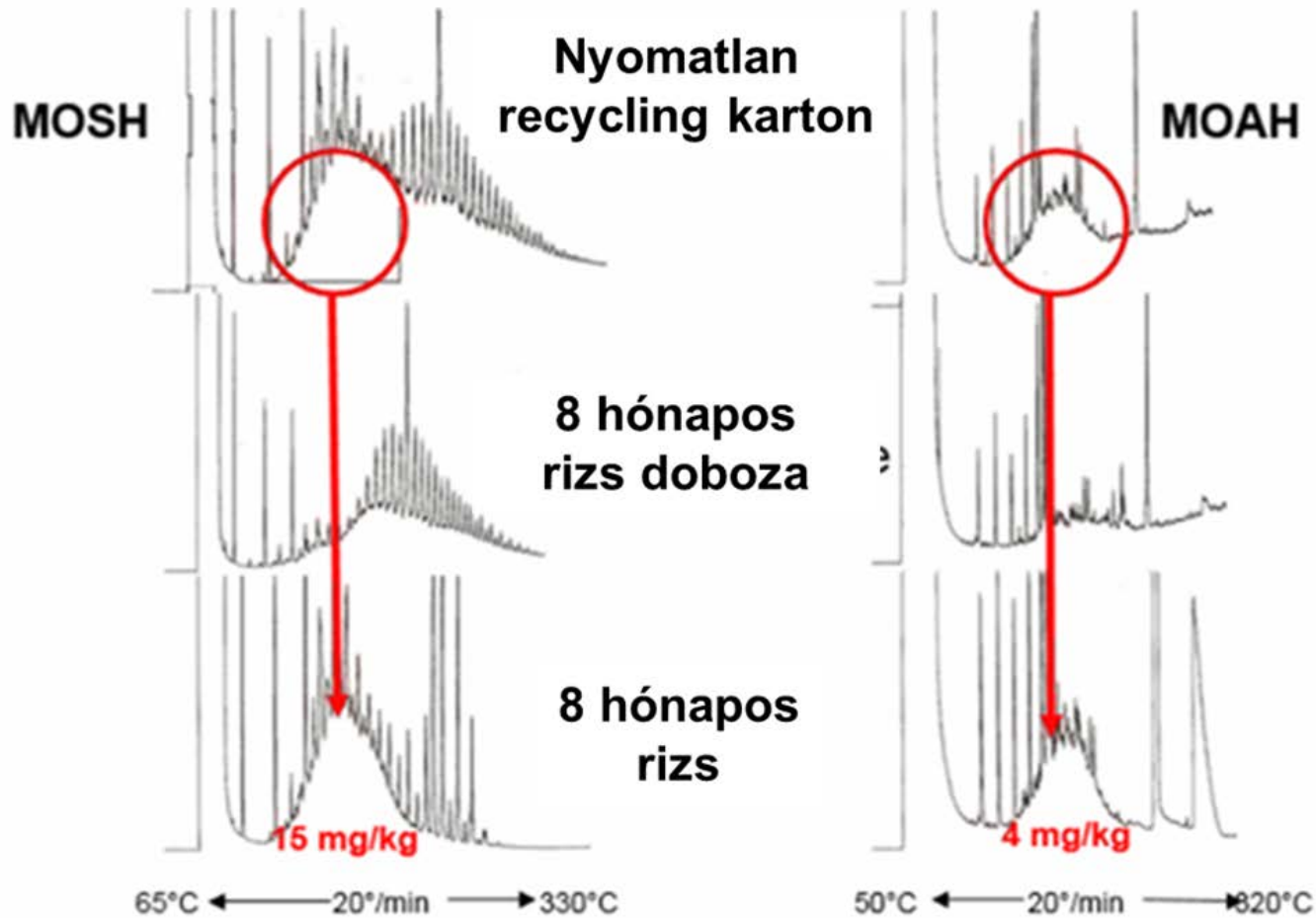
Csomagolóanyagok szerepe az élelmiszerek ásványi olajokkal szembeni védelmében

Hungalimentaria 2017

Dr Madai Gyula

Budapest, 2017. április 26

A történet kezdete: 2010



Forrás: K.Grob 2010 Kantonales Labor Zürich

- Ásványolajok jellemzése
- Csomagolóanyagok, mint az ásványi olajok hordozói
- Jogi szabályozás
- Ásványi olajok meghatározása
- Primer csomagolóanyagok a fenntarthatóság szolgálatában

Bevezetés

Az ásványi olajok (MOH) definíciója:

- MOSH – **ásványi olaj eredetű** telített szénhidrogének
 - Lineáris (n-alkánok)
 - Elágazásos (izoalkánok)
 - Ciklusos (cikloalkánok)
- MOAH – ásványi olaj eredetű aromás szénhidrogének (alkilezett, policiklusos aromás)

Olefin oligomerek definíciója:

- POSH – **poli-olefin eredetű** telített szénhidrogének (lineáris-, ciklusos-, oxidált oligomerek)
- POUH – **poli-olefin eredetű** telítetlen szénhidrogének

Szintetikus olajok:

- PAO – poli-alfa olefinek (élelmiszerminőségű kenőolajok, hotmelt ragasztók)

Általános jellemzés (EFSA 2013)

Ásványi olajok összetétele

- Technikai besorolású ásványolajok: 15 - 35 % MOAH tartalom
- Élelmiszerbesorolású „fehér olajok”: minimális MOAH tartalom

Élelmiszerben talált ásványi olajok eredete:

- Csomagolóanyagok (újságnyomó festékek, kartonnyomó festékek, visszagyűjtött újság-, kartondoboz-, hullámlemez-doboz- és vegyes papírhulladék)
- Élelmiszer adalékanyagok
- Élelmiszer feldolgozási segédanyagok
- Kenőanyagok
- Környezeti háttér terhelés

Expozíció:

- Becsült MOSH expozíció: 0.03 - 0.3 mg/kg testtömeg/nap (kisgyermekeknél és bizonyos kenyérféléknél ennél magasabb)
- Becsült MOAH expozíció (a fehér olajok kivételével): MOSH expozíció kb. 20 %-a

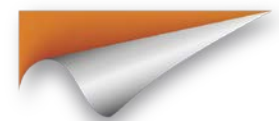
Toxikológiai jellemzés (EFSA 2013)

Metabolizmus:

- A lineáris telített szénhidrogének (n-alkánok) abszorpciója >C35 felett elhanyagolható
- A C16...C35 lánc hosszúságú telített szénhidrogének (MOSH) bioakkumulációra hajlamosak és mikrogranulómát okozhatnak nyirokcsomókban, a lépben és a májban
- A három vagy több, nem- vagy egyszerű-alkilezett, aromás gyűrűvel rendelkező ásványi olajok (MOAH) mutagén és karcinogén hatásúak lehetnek
- Az egyes étkezési ásványi olajok („engedélyezett anyagok”) korábban megállapított megengedett napi beviteli határértékei (ADI) alátámasztottnak tekinthetők
- Fentiek miatt az ásványi olajok az élelmiszerben nem kívánatos anyagok és mennyiségüket minimalizálni szükséges
- Referencia: EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Mineral Oil Hydrocarbons in Food. EFSA Journal 2012;10(6):2704. [185 pp.] doi:10.2003/j.efsa.2012.2704.
- Online: www.efsa.europa.eu/efsajournal

- Ásványolajok jellemzése
- Csomagolóanyagok, mint az ásványi olajok hordozói
- Jogi szabályozás
- Ásványi olajok meghatározása
- Primer csomagolóanyagok a fenntarthatóság szolgálatában

MOH szennyeződés szekunder rostokban



Nyomott újságpapír hulladék



Nyomott kartondoboz hulladék



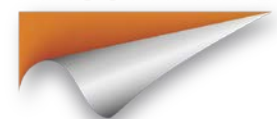
Hullámdoboz hulladék



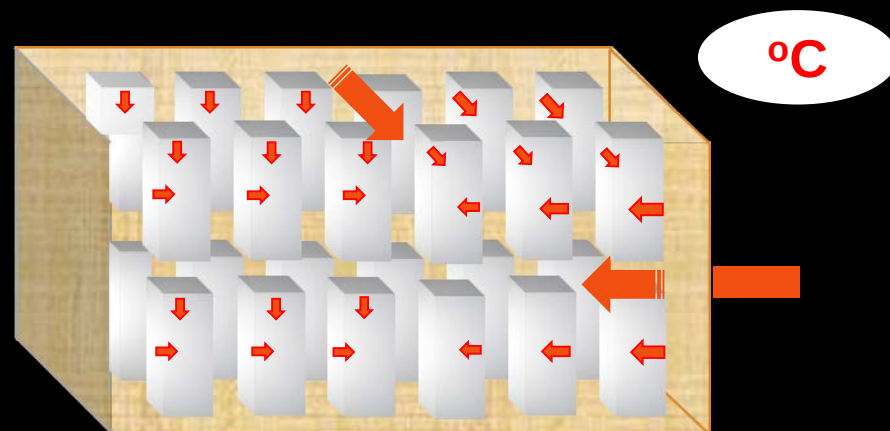
Vegyes papírhulladék



Kritikus élelmiszerek és csomagolóanyagok

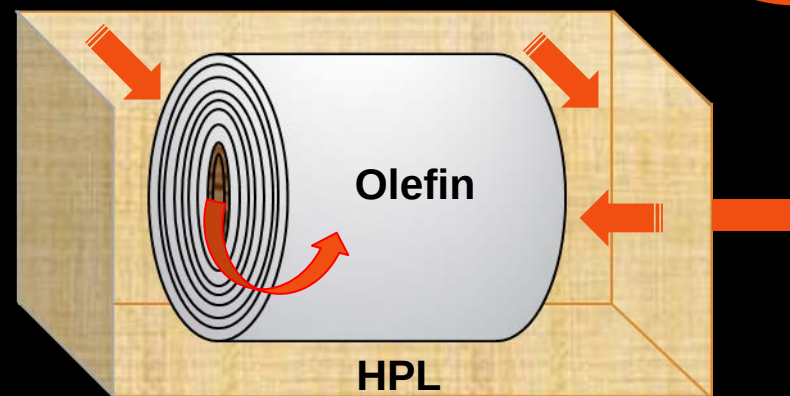


Fogyasztói csomagolás



Gyűjtőcsomagolás

MOH
<C25



Primer csomagoló fólia

Különösen veszélyeztetettek:

- száraz élelmiszerek (nagy fajlagos felület!)

Fogyasztói és gyűjtőcsomagolók

újrahasznosított

- Papírból/kartonból
- hullámpapír-lemezből (HPL)

MOH anyagtranszfer mechanizmusa

Száraz élelmiszer:

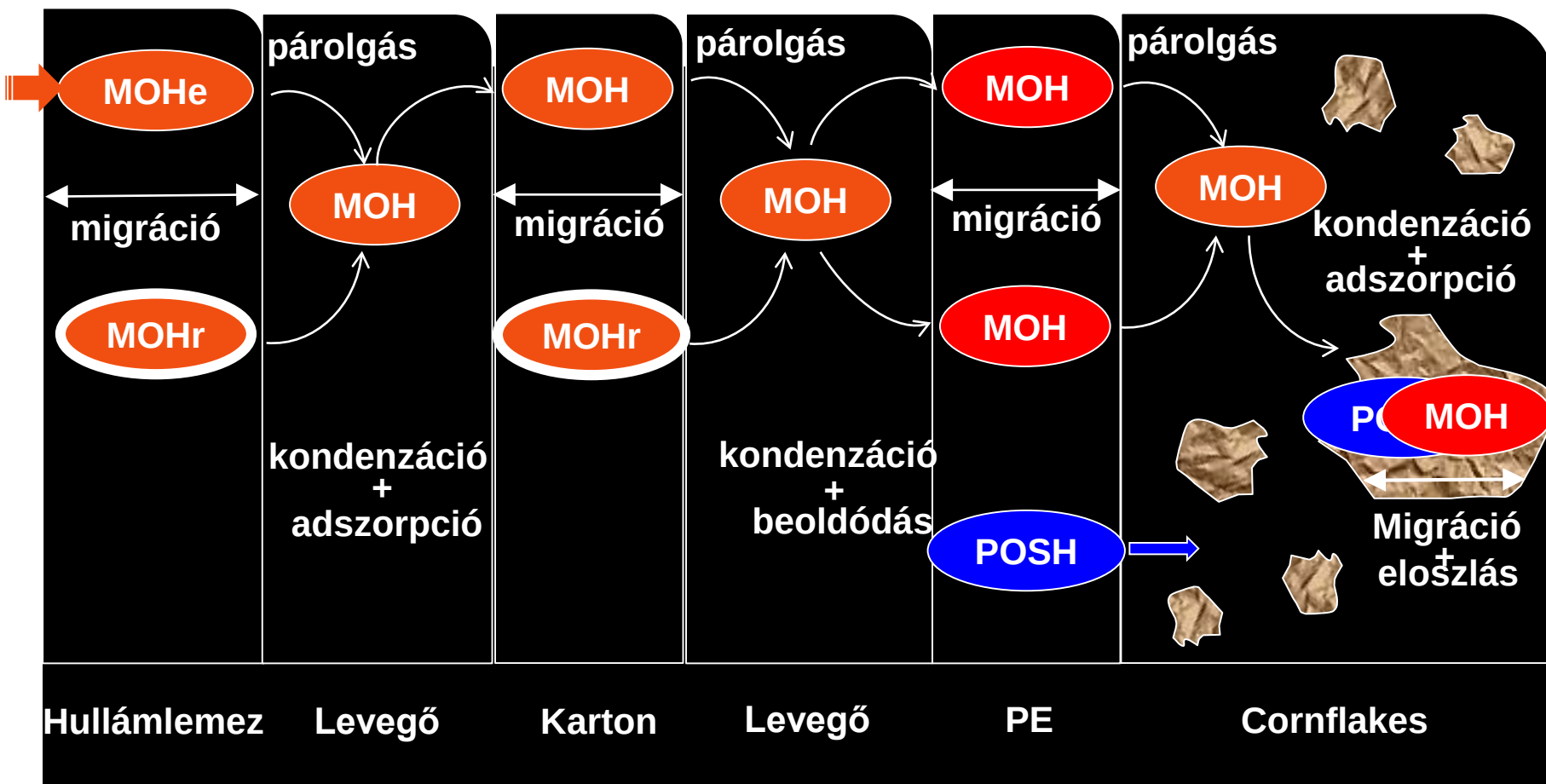
- Direkt migráció elhanyagolható
- Fő anyagátadási folyamat: gázfázisú kipárolgás és kondenzáció
- Releváns MOH frakciók: $<C_{25}$
- Áthatolás kartonon néhány nap, PE-en 1-2 hét alatt
- Expozíció szekunder/tercier csomagolóanyagok által

Vizes és zsírtartalmú élelmiszerek:

- Fő anyagátadási folyamat: direkt migráció
- Releváns MOH frakciók: $<C_{35}$

Anyagtranszfer mechanizmusa

Száraz élelmiszer, MOH, POSH, <C25



MOHe – környezeti (extern) terhelés, MOHr – újrahasznosítási (recycling) terhelés

- Ásványolajok jellemzése
- Csomagolóanyagok, mint az ásványi olajok hordozói
- **Jogi szabályozás**
- Ásványi olajok meghatározása
- Primer csomagolóanyagok a fenntarthatóság szolgálatában

Jogi szabályozás (MOSH/MOAH)

Az ásványi olajokra az EK-ban nincsen érvényes harmonizált szabályozás:

- Német Ásványolaj Rendelet (tervezet) 2014.07.24
 - Tárgya: élelmiszerrel érintkező **recycling papírok/kartonok**
 - Határértékek:
 - MOSH C16-C25 (C35) max 24 mg/kg(papír/karton)
 - MOAH C16-C25 (C35) max 6 mg/kg(papír/karton)
 - Túllépés esetén forgalomba hozható, ha az **élelmiszerben** az alábbi határértékek **bizonyíthatóan** betartásra kerülnek (GMP) :
 - MOSH C 20 – C 35 max. 2 mg/kg („ALARA-elv”)
 - MOAH C 16 – C 35 max. 0,5 mg/kg („Kizárási-elv”)
- (EK) 178/2002 rendelet (14§)
- (EK) 1935/2004 rendelet az élelmiszerrel érintkezésbe kerülő anyagokról és tárgyokról (3.§ és 19.§)
- (EK) 10/2011 rendelet (13.§) -10ppb
- (EK) 2023/2006 rendelet a helyes gyártási gyakorlatról (5.§)
- BfR XXXVI. Ajánlás függeléke: visszanyert rostok „gázfázisú transzferre képes hidrofób” vegyület tartalmának minimalizálásáról
- EUPIA irányelvek az élelmiszerrel érintkező anyagokhoz használt nyomdafestékek alkalmazásáról, helyes gyártási gyakorlatáról és az íves ofszet festékek kiválasztásáról („Low migration”, ill. „Mineral oil free”)
- Papíripari ágazat önként vállalt korlátozásai

A poliolefin oligomerek a (EK)10/2011 Műanyag rendelet szerint nem szándékosan hozzáadott anyagoknak (NIAS) minősülnek:

- Az oligomerek az olefin polimerek molekulatömeg eloszlásának részei és nem szükséges az Unió Listán (Műanyag rendelet) való szerepeltetésük
- Az emberi szervezetbe jutva a táplálkozás során felhalmozódhatnak és ezért a (EK) 10/2011 rendelet 19.§ hatálya alá esnek, amelynek előírása szerint a
- (EK) 1935/2014 rendelet 3.§ feltételeinek meg kell felelniük, amit a csomagolóanyagra vonatkozó megfelelőségi nyilatkozatban (DOC) dokumentálni szükséges
- A Plastics Europe (Műanyaggyártók szakmai szövetsége) célirányos projektje:
 - az oligomerek migrációja és ezen keresztül a fogyasztók napi kitettsége (expozíciója) nem vet fel semmiféle toxikológiai aggályt
 - a levezetett megengedett napi bevitel (TDI) jóval meghaladja az 1 mg/testtömeg/nap összkiodódási határértéket (OML), így ennek betartása esetén a megfelelőség az oligomerekre is megállapítható
 - az élmiszerrel érintkező -olefin fóliát tartalmazó- csomagolóanyagok összkiodódásának akár 80-90%-át is az oligomerek (POSH) tehetik ki

- Ásványolajok jellemzése
- Csomagolóanyagok, mint az ásványi olajok hordozói
- Jogi szabályozás
- Ásványi olajok meghatározása
- Primer csomagolóanyagok a fenntarthatóság szolgálatában

A MOH meghatározásának nehézségei

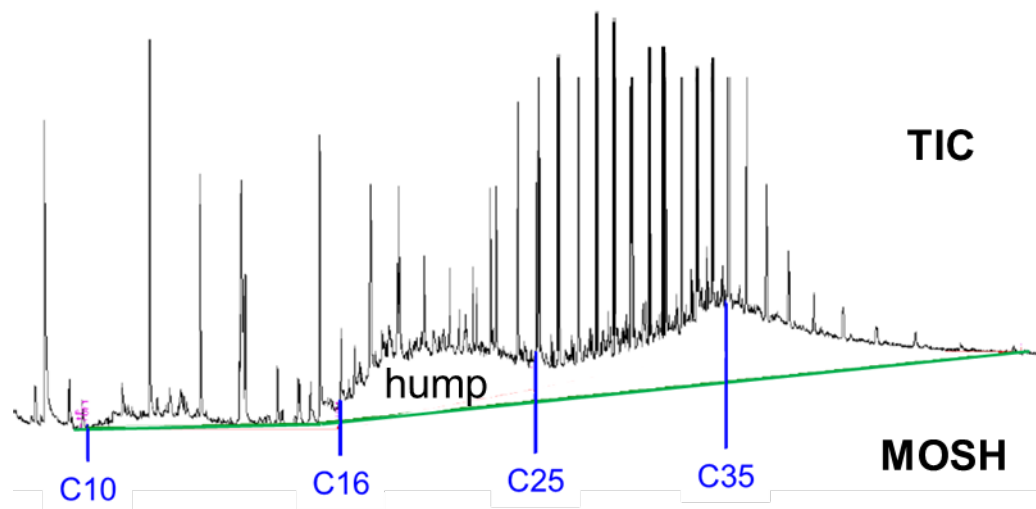
- Egyedi komponensek nem különíthetők el átlapoló eluáció miatt
- Ebből fakadóan egyedi kockázatértékelésük sem lehetséges és nem is praktikus
- A számos külső és belső forrásból származó ásványolaj komponensek egymástól nem különböztethetők meg
- Téves pozitív meghatározás következhet be:
 - csomagolóanyagok természetes oligomerjei (POSH)
 - ragasztók „tackifier” komponensei
 - hotmelt ragasztók
 - fehér olajok alfa olefin komponensei (PAO)
- Mai LC-GC-FID mérési technikával MOSH és MOAH frakciók elválaszthatók és fél-kvantitatív módszerrel meghatározhatók
- A frakciók GCxGC-TOF-MS technikával további alcsoportokra bonthatók fel

Mérési módszerek: on-line LC-GC-FID



- Összes MOSH ill. MOAH tartalom fél-quantitatív meghatározása („hump”)
- Kimutatási határérték: 0,15 mg/kg
- Meghatározási határérték: 0,5 mg/kg

- Totál Ion Kromatogram (TIC)

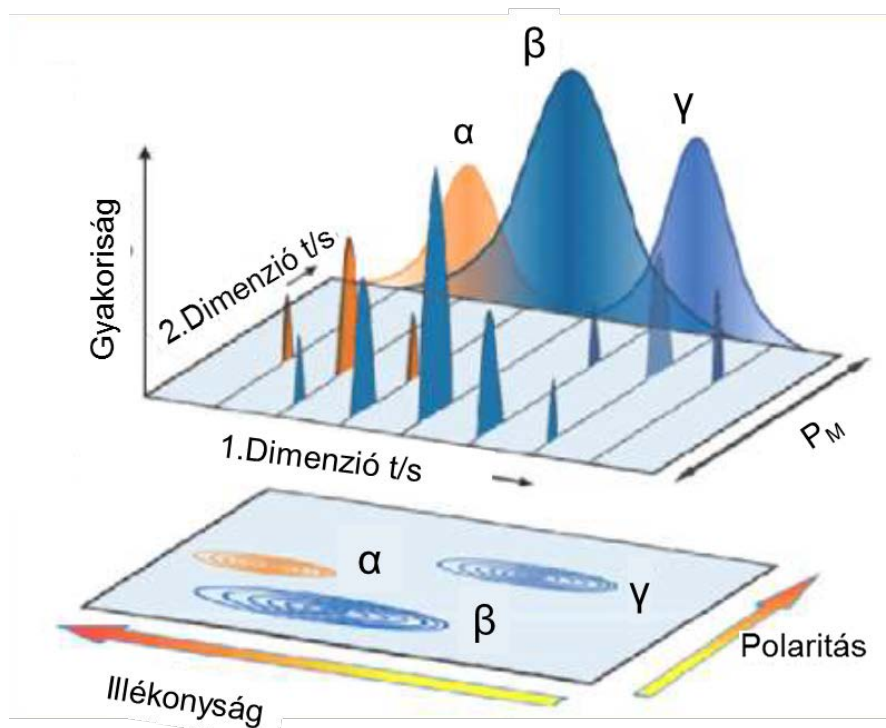


CEN/TC275 EN 16995:2017 (WI=00275247)

Foodstuffs - Vegetable oils and foodstuff on basis of vegetable oils - Determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) with on-line HPLC-GC-FID analysis

Mérési módszerek: GCxGC-TOF-MS

2 dimenziós elválasztás
poláris/apoláris kolonnákkal

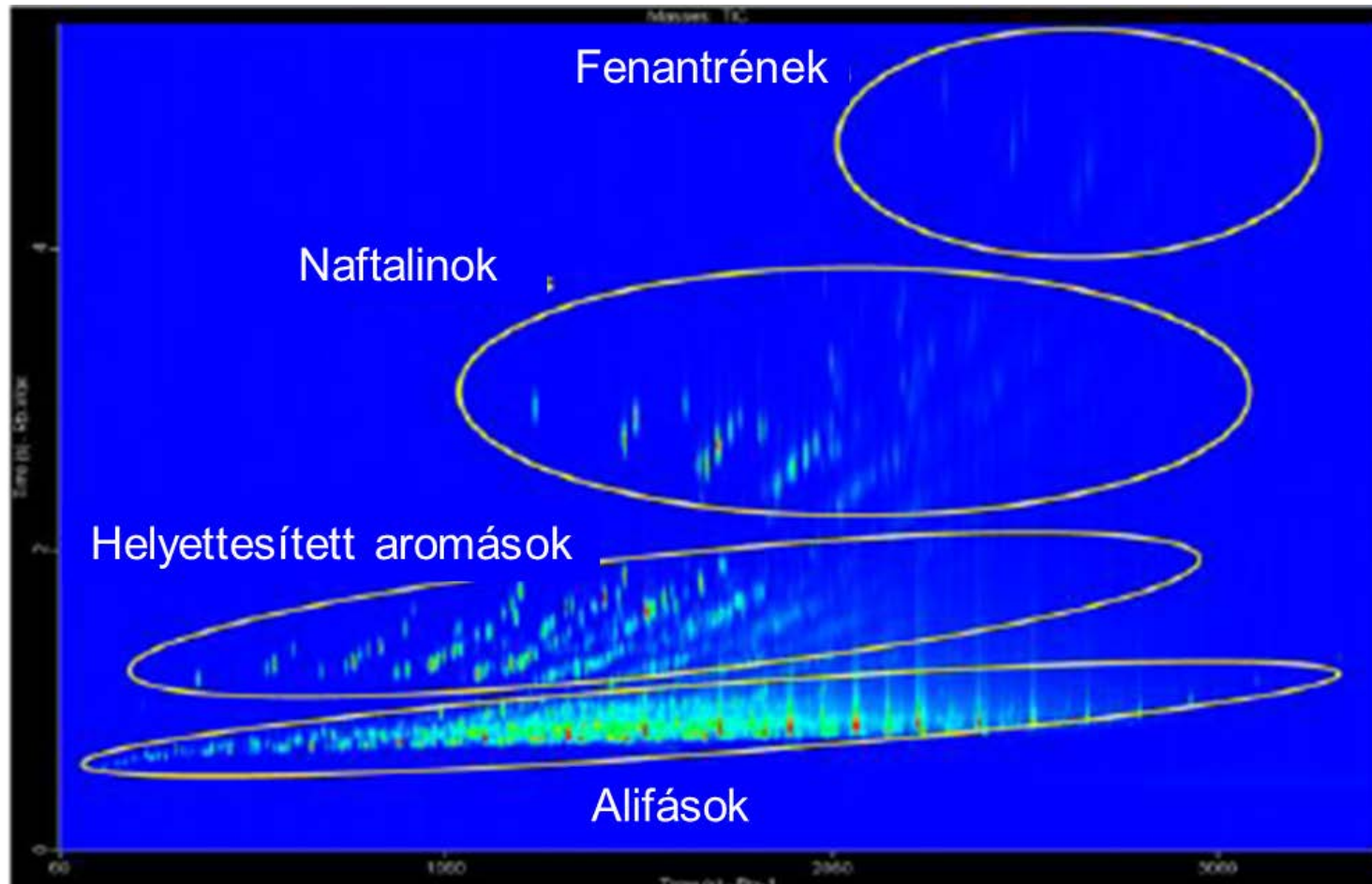


Forrás: Meinert, Meierhenrich (2012)
Angew. Chem. 124: 10610-10621

- Egyedi vegyületcsoportok meghatározása:
 - **MOSH**: n-alkánok, izoalkánok és cikloalkánok
 - **MOAH**: aromás gyűrűk száma, alkilezés és hidrogénezés foka
- „Fingerprint” felvétele
- Adatbank létrehozása



GCxGC-TOF-MS kromatogram

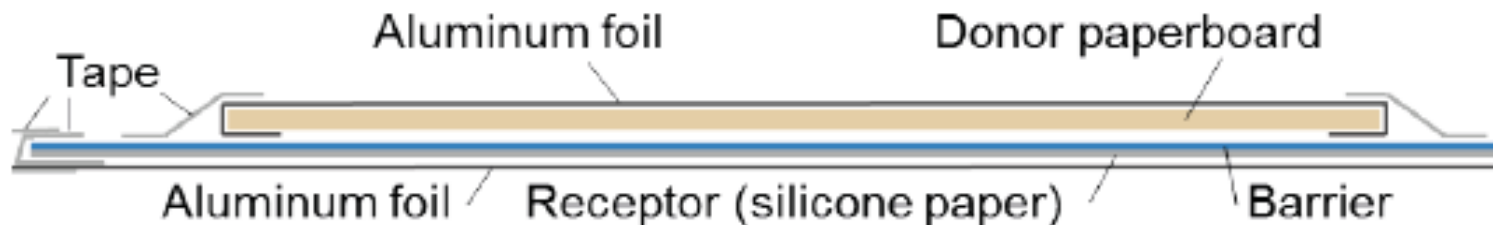


- Ásványolajok jellemzése
- Csomagolóanyagok, mint az ásványi olajok hordozói
- Jogi szabályozás
- Ásványi olajok meghatározása
- Primer csomagolóanyagok a fenntarthatóság szolgálatában

Barrier primer csomagolóanyagok

Joint Industry Group (JIG) on Packaging for Food Contact irányelvei a primer csomagolóanyagok záróképességének vizsgálatára

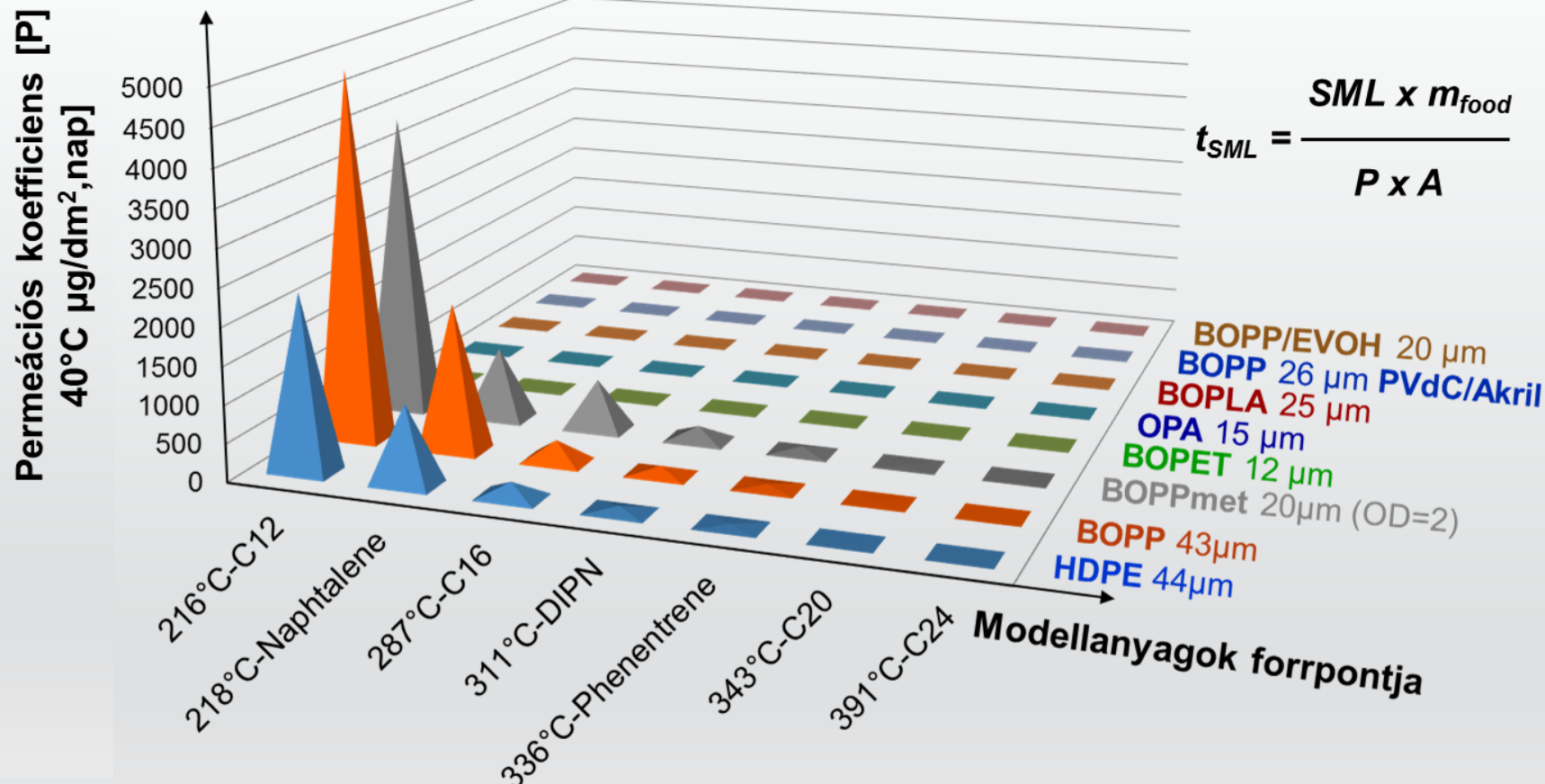
- Alkalmazási behatárolás:
 - Nyomdai hajtott dobozok
 - Papírlemezek (főként szekunder rost alapanyagból)
 - Száraz élelmiszerek
 - Hosszú tárolási idő szobahőmérsékleten
- Záróképesség akkor hatékony, ha az anyagtranszfer a primer csomagolóanyagon keresztül a papír/karton **kiindulási MOH koncentrációjának 1%-át** nem haladja meg
- Mérési elrendezés: karton donor, szilikonpapír akceptor, MTBE extrakció, GC-FID



Forrás:

Schweizerisches Verpackungsinstitut SVI Guideline 2015.01 Internal bags

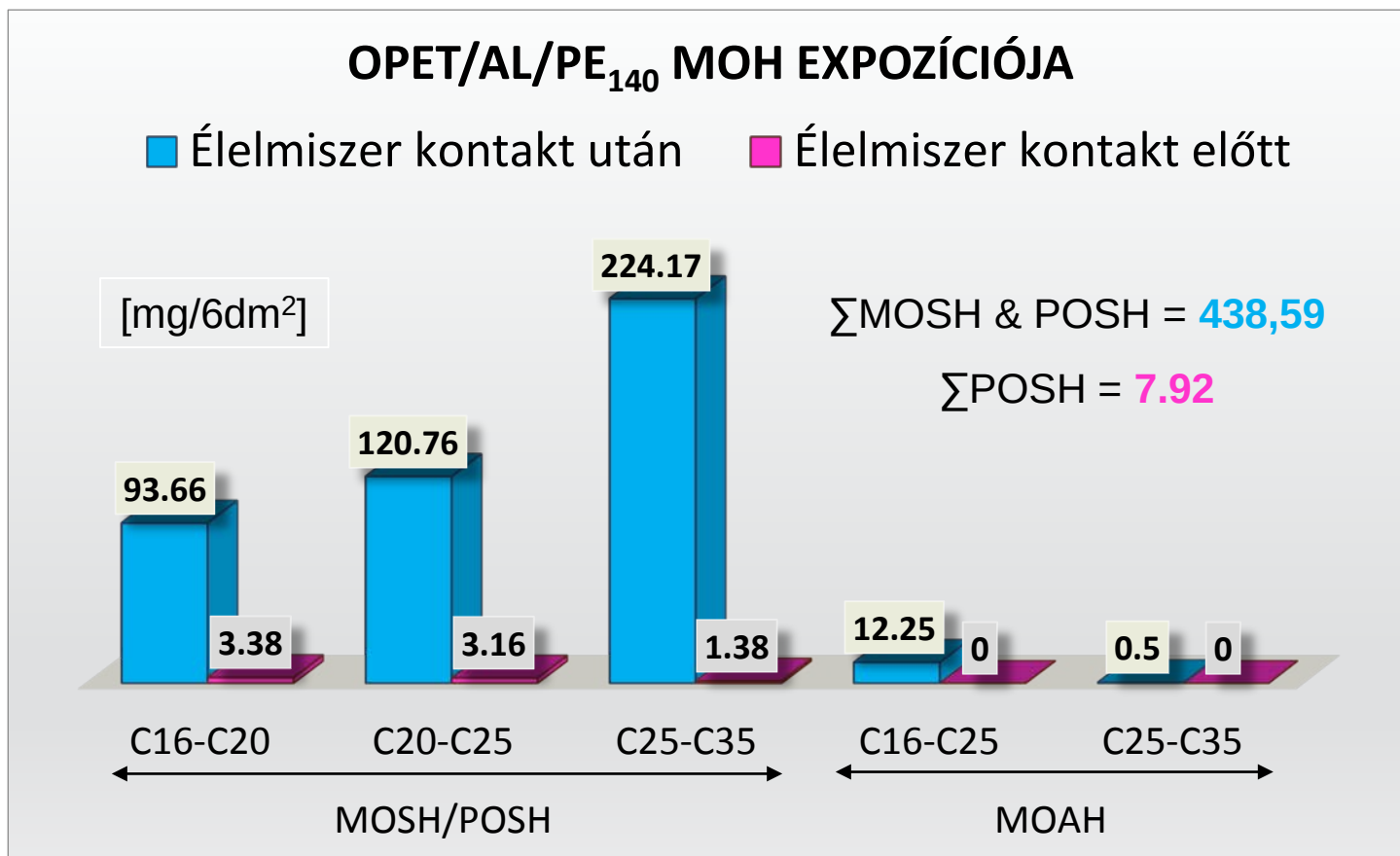
Műanyag fóliák MOH permeációja



Dr. Frank Welle, Fraunhofer Institute, Pira Conference - Paper in Contact with Foodstuffs December 5, 2014,
Munich adatforrás feldolgozásával

Élelmiszer-csomagolóanyag kölcsönhatása

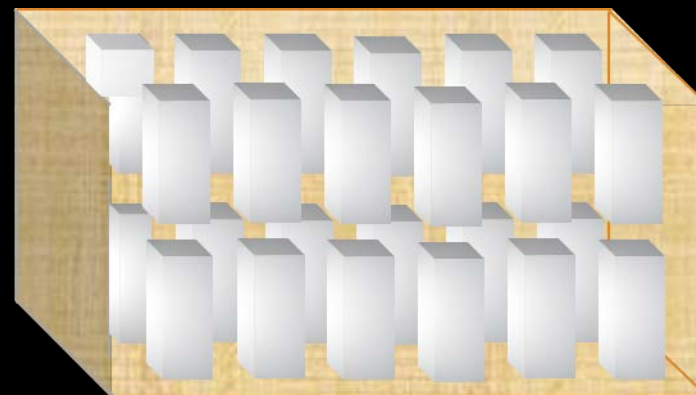
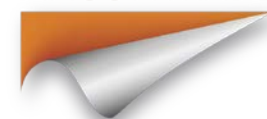
Kiragadott –nem jellemző- gyakorlati példa



- Zsírtartalmú élelmiszer
- 5 hónapos tárolás

- Extrakció: Hexán, 80/60°C
- LC-GC-FID screening

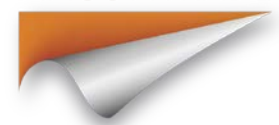
A fenntartható megoldás



Újrahasznosított szekunder/tercier csomagolóanyag (ALARA, GMP, önkorlátozás)



Olefin primer csomagoló fólia Funkcionális gázzáró primer csomagoló fólia



Köszönöm megtisztelő figyelmüket!

DR GYULA MADAI

Principal consultant
Flexible packaging

MACONTRADE KFT.

Árpád u. 10/b
H-1039 Budapest

Phone: +36 30 7219361

Email: gyula.madai@t-online.hu