

Csomagolóanyagok szerepe az élelmiszerek ásványolaj-szénhidrogénekkel szembeni védelmében

Dr. Madai Gyula

ÖSSZEFOGLALÁS

A 2010-es évek elejétől fogva egyre nagyobb teret nyer a csomagolóanyagok szerepéről szóló vita az élelmiszerek ásványolaj-szénhidrogénekkel szembeni védelme témakörben.

A vita abból a körülményből fakad, hogy az ásványolaj-szénhidrogének különböző úton juthatnak a csomagoltan forgalomba hozott élelmiszerbe. Ezek közül az élelmiszer-előállító és -feldolgozó szállítási lánc számos állomása ugyanúgy szerepet kaphatnak, mint maguk az élelmiszerrel közvetlenül és közvetetten érintkező csomagolóanyagok. A vitát az a körülmény is bonyolítja, hogy az ásványolaj-szénhidrogének egészséget károsító hatásának vizsgálata még messze nem zárult le, és ezen anyagok analitikai vizsgálata is számos nehézséggel jár.

Az előadásban a csomagolóanyagok kettős szerepének bemutatására kerül sor: a csomagolóanyag mint az ásványolaj-szénhidrogénekkel való szennyeződés forrása, másrészt mint a csomagolt élelmiszer ásványolaj-szénhidrogénekkel szembeni védelmének hatékony eszköze.

Az ásványolaj-szénhidrogének vizsgálata során kémiai értelemben a vegyületek két nagy csoportját különböztetjük meg: telített szénhidrogének (angol rövidítéssel: MOSH) és aromás szénhidrogének (angol rövidítéssel: MOAH). Az aromás szénhidrogének genotoxikus és rákkeltő hatására ma már számos vizsgálat egyértelmű utalást tesz, míg a telített szénhidrogének kevésbé aggályosnak mutatkoznak, jóllehet néhányuknál nem kívánatos bioakkumulációt mutattak ki. A toxikológiai besorolás számos bizonytalansága miatt ma még nem áll rendelkezésre egyértelmű harmonizált európai jogi szabályozás az ásványolaj-szénhidrogének megengedett napi bevitelére (angol rövidítéssel: TDI) vonatkozóan, ami mind az élelmiszerlánc, mind az élelmiszerrel érintkező csomagolóanyag-gyártók ellenőrzésére hivatott hatóságok számára is bizonytalanságot jelent. Jelenleg az

egyetlen támpontot a szekunder rostot tartalmazó papírokra és kartonokra vonatkozó német ásványolaj rendelet 3. tervezete adja, amelynek határértékeit – jobb híján – a teljes csomagolási szakma is igyekszik elfogadni és betartani.

A csomagolóanyagok közül elsődlegesen a hulladékpapírból származó ún. „szekunder rostot” tartalmazó papír és karton lehetnek – akár elsődleges, akár másodlagos csomagolóanyag szerepében – az ásványolaj-szénhidrogénekkel való szennyeződés forrásai. Ennek oka az, hogy a hulladékpapírok jelentős mennyiségű nyomtatott újságnyomó papírt és nyomdai dobozkartont tartalmaznak, amelyek nyomtatásához nagy ásványolaj bázisú festékeket használnak. (Megjegyzendő, hogy a nyomdai dobozgyártásban jelentős elmozdulás ment végbe az utóbbi időben az ásványolaj bázisú festékek növényolaj bázisúra való lecserélésében.) Továbbá a hulladékpapírt tartalmazó nyomdai dobozkartonok középrétege általában jelentős mennyiségű viszszanyert újságnyomópapírt tartalmaz, amelynek folytán nyomtatás nélkül is forrásai lehetnek az ásványolajoknak. A papír- és kartongyártók önként vállalt korlátozásai révén az utóbbi években folyamatosan csökken ezen csomagolóanyagok ásványolaj eredetű szennyeződése.

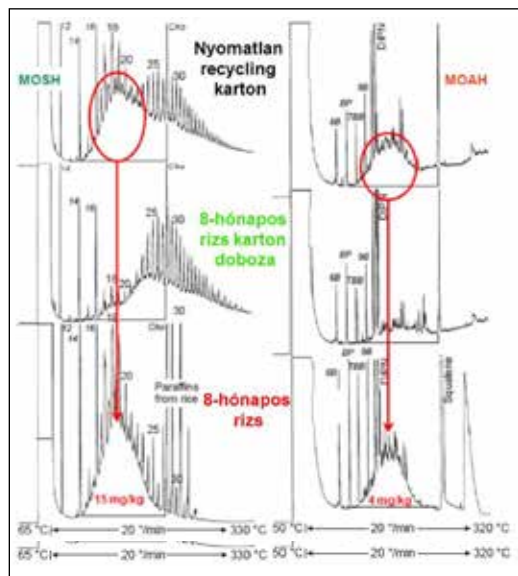
Nem hagyható említés nélkül egy olyan körülmény sem, amely bizonytalanságot támaszt a műanyag, nevezetesen az olefin bázisú csomagolófóliák szerepét illetően. Ezek a polimerek ugyanis természetüknél fogva telített szénhidrogén alapú oligomereket tartalmaznak (angol rövidítéssel: POSH), amelyek kémiai felépítésük szerint azonosak az ásványi olajokból származó telített szénhidrogénekkel. A nehézség abból adódik, hogy a POSH és a MOSH egymástól nem (vagy csak nehezen) különböztethetők meg az analitika számára. Az olefinek és az ásványolajok rokonsága azzal is jár, hogy az élelmiszerben más forrásból jelen lévő ásványolaj-szennyeződések a fóliába migrálhatnak, és a kicsomagolt fóliában magas koncentrációban mutathatók

ki. Esetenként ez a körülmény téves interpretáció alapjául is szolgálhat az élelmiszerbe jutott szennyeződések eredetét illetően.

A csomagolóanyagoknak másrésztől kitüntetett szerepe van az élelmiszerek külső forrásból eredő ásványolaj-szennyeződésének megakadályozásában. Kartonok és papírok is elláthatók olyan záró- vagy „scavenger” réteggel, amelyek megakadályozzák az ásványolaj-szénhidrogének migrációját. Másrésztől az elsődleges csomagolóanyagok zárófunkcióinak helyes megválasztásával védelmet alakíthatunk ki a másodlagos csomagolóanyagokból (kartonok, hullámlemez) vagy a környezetből származó ásványolaj-szennyeződésekkel szemben. Ezen az úton haladva nem kerül veszélybe a hulladékpapírok és kartonok visszanyerésének Európában elért magas színvonalra és a „körkörös gazdaság” megálmodott eszményképe.

BEVEZETÉS

A történet kezdete 2010-es évre nyúlik vissza, amikor is dr. Koni Grob, a KLZH (Kantonales Laboratorium Zürich) vezető analitikusa kartoncsomagolású száraz élelmiszereket, nevezetesen száraz rizst vizsgált meg ásványolaj-szénhidrogén tartalomra. Vizsgálatának eredményeit az 1. ábra szemlélteti.

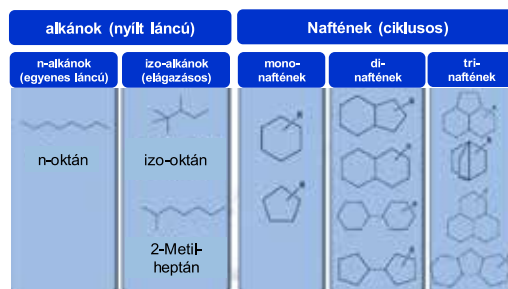


1. ábra. Recycling kartoncsomagolású száraz rizs ásványolaj-szennyeződése¹

Az 1. ábra azt mutatja be, hogy eredendően a recycling kartonban talált ásványolaj-eredetű szennyeződés (MOSH, MOAH) nyolchónapos tárolás során hogyan vándorolt át a becsomagolt termékbe. Ez a felismerés a recycling papír- és kartoncsomagolásokat azonnal a támadások keresztjébe helyezte, és oda vezetett, hogy a jogszabályalkotók, élelmiszerlánc ellenőrző hatóságok, laboratóriumok, élelmiszer- és csomagolóanyag-gyártók körében nagy aktivitást váltott ki a felismert potenciális veszély elhárítása érdekében. A mintegy hét éve tartó szakmai aktivitás a téma számos vetületének tisztázásához tudott hozzájárulni, de főként a kielégítő toxikológiai vizsgálatok hiányában, továbbá a felmerülő mérés-technikai problémák miatt mind ez ideig nem tette lehetővé egy harmonizált európai élelmiszer-biztonsági szabályozás létrejöttét. Ugyanakkor rámutatott számos olyan megoldásra, amelyek segítségével az ásványi olajok származékainak élelmiszerekbe jutását jelentősen csökkenteni lehet.

AZ ÁSVÁNYOLAJ-SZÉNHI-DROGÉNEK JELLEMZÉSE

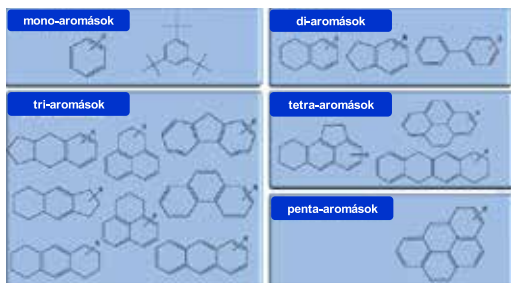
Az ásványi olajok, ill. jelen témakör szempontjából releváns származékai (MOH) kémiai értelemben szénhidrogének, amelyek szerkezeti



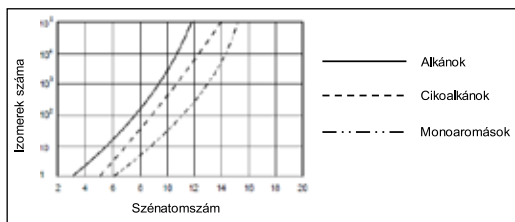
2. ábra. Telített szénhidrogének (MOSH)

felépítésük szerint két nagy csoportra oszthatók: telített szénhidrogének (MOSH) és aromás szénhidrogének (MOAH). Mindkét csoport további alcsoportra osztható² a 2. ábra és 3. ábra szerint.

Az ásványolaj-származékok izomerjeinek száma a szénatomszám növekedésével exponenciálisan emelkedik, és ezért egyedi meghatározásuk praktikus módszerekkel nem is lehetséges. Az összefüggést a 4. ábra mutatja.



3. ábra. Aromás szénhidrogének (MOAH)



4. ábra. Ásványolaj-szénhidrogének izomerjeinek száma a szénatomszám függvényében³

Fontos megemlíteni az olefin polimerek (PE, PP) oligomerjeit, amelyek kémiai szerkezetük szerint lineáris, ciklusos és oxidált telített szénhidrogének (POSH) és telítetlen szénhidrogének (POUH) lehetnek; azaz azonosak a megfelelő ásványolaj-szénhidrogénekkel. Ezek ugyanis az olefin fóliákból az élelmiszerbe vándorolhatnak, és megkülönböztetésük az ásványolaj-szénhid-

rogénektől analitikai módszerekkel csak körülményesen oldható meg.

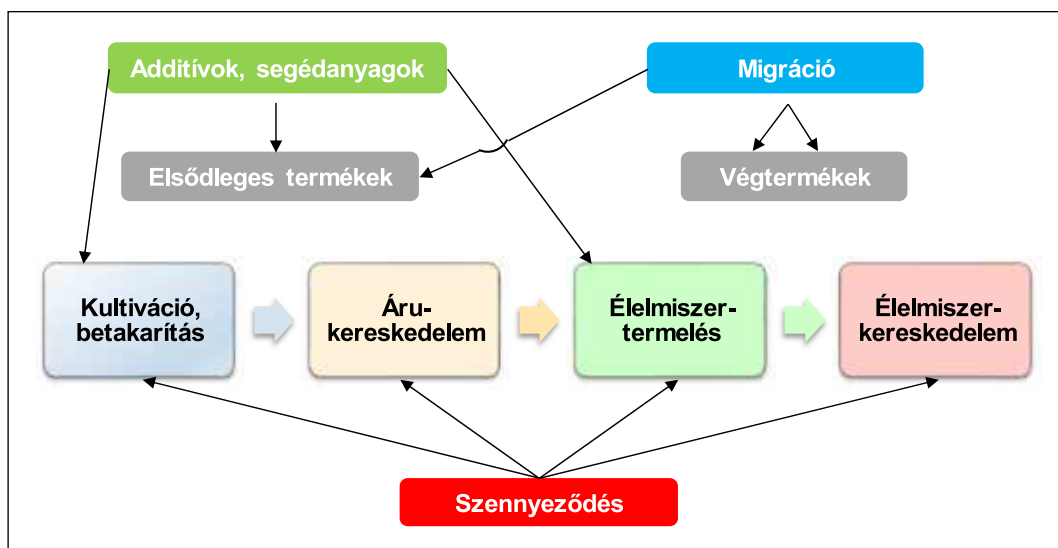
Végezetül utalni szükséges a szintetikus olajokban előforduló poli-alfa olefinekre (PAO), amelyek élelmiszer-minőségű kenőolajokban és hotmelt ragasztókban fordulhatnak elő, és az ásványolaj-szénhidrogénektől nehezen különböztethetők meg.

AZ ÉLELMISZEREK MOSH/MOAH EXPOZÍCIÓJA

Az élelmiszerek ásványolaj-szénhidrogéneknek való kitettsége sok forrásból – és így nem csak az érintkező csomagolóanyagokból – ered. Erről az 5. ábra nyújt áttekintést.

Ezek szerint a szennyező ásványolaj-szénhidrogének forrásai a következők lehetnek:

- ◆ Környezeti háttérből eredő szennyeződés
 - ◆ Dízel-, benzinmotorok, erőművek, erdőtüzek égéstermékai, aszfaltutak kipárolgása
 - ◆ Élelmiszer-alapanyag gyártás adalékai és szennyeződési forrásai
 - ◆ Peszticidek, mezőgazdasági gépek kenőanyagai, hidraulika olajai
 - ◆ Mezőgazdasági termény kezelésványai: habzsgátlók, csomósodásgátlók, porzsgátlók, rizsfényesítő spray
 - ◆ Szállítói csomagolásból eredő szennyeződés
 - ◆ Impregnált juta vagy szizál zsákok
 - ◆ Élelmiszer-termelés adalékai és szennyeződési forrásai



5. ábra. Élelmiszerek MOSH/MOAH kitettsége

- ◆ Kenőanyagok és hidraulikaolajok
- ◆ Élelmiszer segéd- és adalékanyagok
- ◆ Gyűjtőcsomagolásokból eredő szennyeződés
- ◆ Nyomatott kartonok
- ◆ Újrahasznosított papírok, kartonok, hullámpapír lemezek
- ◆ Primer csomagolóanyagokból eredő szennyeződés
- ◆ Újrahasznosított papírok, kartonok, hullámpapír lemezek
- ◆ Külsőleg szennyezett műanyag fóliák

A felsorolásból azt a következtetést lehet levonni, hogy az élelmiszerek ásványolaj-eredetű expozíciójának csökkentésében a teljes élelmiszer értékalkotó lánc szereplőinek dolga van. Másrészt a jogszabályalkotóknak is a teljes lánc harmonizált szabályozására kell törekedniük.

Az Európai Élelmiszer-biztonsági Hatóság (EFSA) a 2013. évben tudományos állásfoglalást adott ki az élelmiszerek ásványolaj-szénhidrogénekre való kitettségéről és az ezzel összefüggő – addig rendelkezésre álló – toxikológiai kockázatbecslésről⁴. Azt találták, hogy a becsült MOSH expozíció: 0,03 – 0,3 mg/kg testtömeg/nap (kisgyermeknél és bizonyos kenyérféléknél ennél magasabb), míg a MOAH expozíció (a fehér olajok kivételével) a MOSH expozíció kb. 20 %-a.

A toxikológiai kockázatbecslés a következőkben foglalható össze:

- ◆ A lineáris telített szénhidrogének (n-alkánok) abszorpciója az emberi szervezetben >C35 felett elhanyagolható.
- ◆ A <C16 lánchosszúságú szénhidrogének a szervezetből respirációs úton eltávoznak.
- ◆ A C16 ... C35 lánchosszúságú telített szénhidrogének (MOSH) bioakkumulációra hajlamosak, és mikrogranulómát okozhatnak a 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, aminek következtében jelenlétüket az élelmiszerben ki kell zárni.
- ◆ Az egyes étkezési ásványi olajok („engedélyezett anyagok”) korábban megállapított megengedett napi beviteli határértékei (ADI) alátámasztottnak tekinthetők és szigorításukra nincsen szükség.

Mindazonáltal a toxikológiai elemzés nem tekinthető befejezettnek, és nem is alkalmas ar-

ra, hogy az ásványolaj-szénhidrogénekre általánosan alkalmazható napi beviteli határértékek meghatározását lehetővé tegyék. Ezek miatt továbbra sincs érvényes harmonizált európai szabályozás. Az állásfoglalás azonban nyomtatékosan felhívja a figyelmet arra, hogy az ásványi olajok az élelmiszerben nem kívánatos anyagok és mennyiségüket minimalizálni szükséges.

CSOMAGOLÓANYAGOK, MINT AZ ÁSVÁNYOLAJ-SZÉNHDROGÉNEK HORDOZÓI

A továbbiakban az élelmiszer értékalkotó láncból kiemeljük a csomagolóanyagokat, és részletesen megvilágítjuk szerepüket, mint az ásványolaj-szénhidrogének hordozóit. A csomagolóanyagok közül elsődlegesen a hulladékpapírból származó ún. „szekunder rostot” tartalmazó papír és karton lehetnek – akár elsődleges, akár másodlagos csomagolóanyag szerepében – az ásványolaj-szénhidrogénekkel való szennyeződés forrásai. Ebből a szempontból kritikus szekunder rostot tartalmazó hulladékoknak a nyomtatott újság- és magazinpapír (6. ábra), a nyomtatott kartondoboz (7. ábra), HLP-doboz (8. ábra) és a vegyes papírhulladék (9. ábra) számítanak.



6. ábra. Nyomatott újság- és magazin hulladék



7. ábra. Nyomatott kartondoboz-hulladék



8. ábra. HLP-doboz hulladék



9. ábra. Vegyes papírhulladék

A felsorolt hulladékpapír-kategóriák elsődleges ásványolaj-származék forrása az újság- és magazinnyomó festékek, valamint a kartondobozok nyomdafestékének kötőanyaga. (A kartondoboz hulladékban az újság- és magazinnyomó festékek is megjelennek, amennyiben a karton közép rétegében a merevség szabályozására újságpapír-hulladékot alkalmaznak.) Másodsorban a papírhulladék-áramba kerülő hotmelt ragasztók „tackifier” komponensei (telített és telítetlen szénhidrogének) járulhatnak hozzá ásványolaj-szénhidrogének jelenlétéhez. Megjegyzendő, hogy a nyomdai dobozgyártásban az utóbbi időben jelentős elmozdulás ment végbe az ásványolaj bázisú festékek növényolaj bázisúra való lecserelésében, amelynek eredményeképpen a kartondoboz-hulladék ásványolaj-származék tartalma a 2010. évi 450 mg/kg szintről – a papír-, karton- és dobozgyártók önként vállalt korlátozásai révén – Németországban mára 100–200 mg/kg-ra csökkent. Ugyanez az aktivitás az újság- és magazinkiadók részéről egyáltalán nem tapasztalható, holott a festékgyártók ezen alkalmazásokra is kifejlesztették a növényolaj alapú alternatív festékváltozatokat. Ennek folytán egyelőre ezzel a forrással a jövőben is számolni kell.

A SZEKUNDERROSTOT TARTALMAZÓ CSOMAGOLÓANYAGOK ANYAGÁTADÁSI MECHANIZMUSA

Az ásványolaj-szénhidrogének molekulatömegük függvényében különböző illékonyságúak. Ez a körülmény nagy hatással van az anyagátadás módjára. Míg a <C25 lánc hosszúságú ásványolaj-szénhidrogének nagy illékonyságuknál fogva gázfázisú anyagátadás révén juthatnak – különösen a nagy fajlagos felületű és ezáltal nagy adszorpciós képességű – száraz élelmiszerekbe, addig a >C25 lánc hosszúságúak elsősorban diffúzió révén. Kombinált csomagolási rendszerekben a kétféle anyagátadási mechanizmus együttesen is érvényesülhet. Ezt mutatjuk be részletesen ebben a fejezetben.

Száraz élelmiszerek primer fogyasztói csomagolására gyakran alkalmaznak recycling kartonokat, amelyek potenciális ásványolaj-származék tartalmukat egyrészt közvetlen érintkezés útján, másrészt a csomag belső légtérén keresztül (gázfázisú anyagtranszfer) adhatják át az élelmiszereknek (10. ábra).

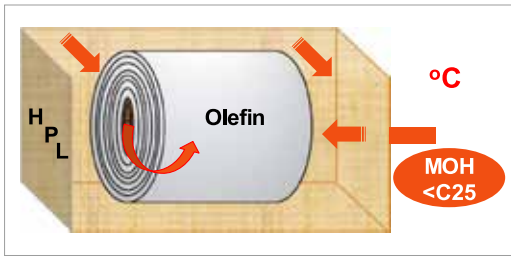
Számos száraz élelmiszert – elsősorban a nedvességgel szembeni védelem érdekében – olefin fólia (PE, PP) primer csomagolóanyagba, majd



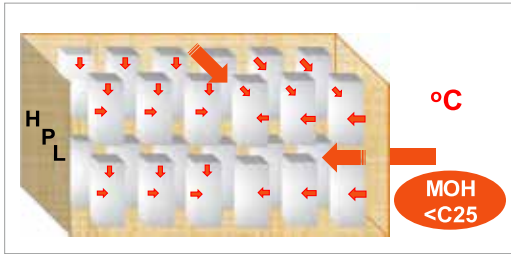
10. ábra. Száraz élelmiszer primer karton-csomagolása



11. ábra. Száraz élelmiszer „bag in box” csomagolása



12. ábra. Primer csomagolófólia szállítói csomagolása és külső/belső expozíciója



13. ábra. „Bag in box” csomagolású száraz élelmiszer gyűjtőcsomagolása és külső/belső expozíciója

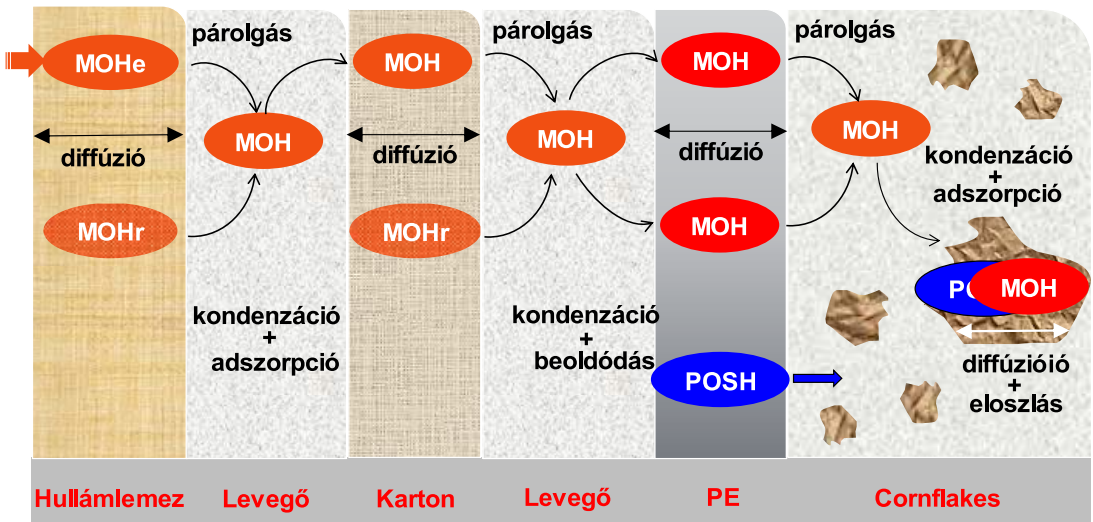
másodlagos csomagolásként kartondobozba helyezik. A szakma ezt a rendszert „bag in box” csomagolásnak nevezi (11. ábra). Fontos megértenünk, hogy ebben a rendszerben az elsődleges csomagoló fólia a kartondoboz potenciális ásványolaj-származék szennyeződésével szemben semmilyen védelmet nem biztosít, hiszen kémiai- lag azonos molekulákból épül fel, amelyek a dif-

fundáló anyaggal azonos polaritásúak, és ezáltal a diffúziót kifejezetten elősegítik. Másrészt az olefin polimerek diffundáló oligomerjei is hozzáadódhatnak az élelmiszerek szénhidrogén-expozíciójához.

Arról sem szabad megfeledkezni, hogy a fentiekben vázolt „rokonság” folytán az olefin fóliák mind a külső forrásból eredő (pl. raktározási környezetből felvett), mind a szekunder rost bázisú szállítói csomagolásokból (HPL-doboz, cséve) származó ásványolaj-szennyeződések könnyen megköthetnek (12. ábra). Természetesen a fóliák a gyártóberendezések kenőanyagai által is szennyeződhetnek. Így az olefin fóliák közvetlen érintkezés útján, illetve a csomag belső légterében gázfázison keresztül adhatják át szennyező anyagaikat az élelmiszernek.

Ha például egy olyan komplex csomagolási rendszert vizsgálunk, amelyben száraz élelmiszert olefinfóliát és recycling kartont tartalmazó „bag in box” fogyasztói és recycling HPL-doboz szállítói csomagolásban hoznak forgalomba, a fentiekben vázolt anyagátadási folyamatok összeadódnak, és végül is az ásványolaj-szénhidrogének élelmiszerbe jutását eredményezik (13. ábra). Fontos megjegyezni, hogy mind a gázfázisú, mind a diffúziós anyagátadási folyamatok erősen hőérzékenyek, ami azt jelenti, hogy nagyobb hőmérséklet mind a kipárolgásnak, mind a diffúciónak kedvez.

A 14. ábra e komplex rendszer anyagátadási mechanizmusát foglalja össze.



14. ábra. Anyagátadás mechanizmusa egy komplex csomagolási rendszerben

A nem száraz élelmiszerek esetében az anyagátadás diffúziós (migrációs) mechanizmussal írható le, ahol is a migráló anyag – bárhonnan is került az érintkező csomagolóanyagba – először beoldódik az élelmiszerbe, majd a termodinamikai egyensúly beállta után a megoszlási hányadosnak megfelelő koncentrációt vesz fel az érintkező csomagolóanyagban, illetve élelmiszerben. Ugyanez a megoszlási hányados lesz az ellentétes irányú anyagátadási folyamatra is jellemző, amikor is az élelmiszer esetleges ásványolaj-származék adalékai migrálnak a csomagolóanyagba.

JOGI SZABÁLYOZÁS

Az ásványolaj-szénhidrogénekre az EK-ban nincsen érvényes harmonizált specifikus szabályozás, csupán az általános érvényességgel bíró és minden élelmiszerrel érintkező anyagra/tárgyra vonatkozó szabályok alkalmazhatók:

- ♦ (EK) 178/2002 rendelet: 14. § – „nem biztonságos élelmiszer nem hozható forgalomba”;
- ♦ (EK) 1935/2004 rendelet az élelmiszerrel érintkezésbe kerülő anyagokról és tárgyakról: 3. § – anyagátadás korlátozása; 17. § – nyomon követhetőség;
- ♦ (EK) 2023/2006 rendelet a helyes gyártási gyakorlatról: 5. § – minőségbiztosítási rendszer; 6. § – minőség-ellenőrzési rendszer; 7. § – Dokumentáció;
- ♦ (EK) 10/2011 rendelet: 13. § – NIAS (10 ppb); 19. § – kockázatértékelés nemzetközileg elismert tudományos elvek szerint.

Legújabb EU szabályozási fejlemények:

- ♦ Európai Parlament: Christel Schaldemose riportőr riportja az (EK) 1935/2004 rendelet ki-

terjesztéséről az összes FCM anyagcsoportra (18.7.2016);

- ♦ (EK) 2017/84: MOH monitorozása a teljes élelmiszer-szállítói láncban a 2017–2018-as periódusban.

Ezen új fejlemények jelentős előrelépést jelentenek az Európai Unió jogszabályalkotásában. Az (EK) 1935/2004 sz. keretrendelet kiterjesztése megszünteti azt a joghézagot, amelyet számos – az élelmiszerrel érintkező – anyagcsoport kimaradása jelent a specifikus szabályozási körből. Ilyenek többek között a papír, a ragasztók és a nyomdafestékek. Az (EK) 2017/84 rendelet pedig felismeri, hogy az élelmiszerek ásványolaj-szénhidrogének általi expozíciója a teljes szállítói lánc együttes hozzájárulásának eredményeképpen csökkenthető. A tagállamoknak a 2017–2018-as években az EFSA által előírt rendszerben a teljes szállítói láncra kiterjedően kötelező monitorozást kell végezniük, amelynek eredményét az uniós referencialaboratórium részére kell eljuttatniuk feldolgozás és a vonatkozó jogszabály előkészítése céljából. A referencialaboratórium mérési módszerekre vonatkozó irányelvekkel segíti a tagállamokat a feladat végrehajtásában.

A német élelmiszerlánc felügyeleti hatóságok már kezdetektől fogva aktívan reagáltak a svájci kantonális laboratórium 2010. évi bejelentésére, és intenzív ellenőrzésbe kezdtek, amelynek során az ásványolaj-szénhidrogének kiterjedt jelenlétét tapasztalták a recycling papírba/kartonba csomagolt élelmiszerekben. Az EFSA és a Bizottság reagálását az illetékes nemzeti kormányzati szervek túlságosan lassúnak tartották, és nemzeti „ásványolaj rendelet” tervezetet bocsátottak általános vitára, amelynek eredmé-

Csomagolóanyag/ Élelmiszer	Ásványolaj- szénhidrogén fajtája	Élelmiszer típusa		Határérték
		Száraz élelmiszer	Egyéb élelmiszer	
Recycling papír/karton	MOSH	C16-C25	C16-C35	<24 mg/kg
	MOAH	C16-C25	C16-C35	<6 mg/kg
Élelmiszer	Minden élelmiszer			
	MOSH	C16-C35		<2,0 mg/kg
	MOAH	C16-C35		<0,5 mg/kg

1. táblázat. MOSH/
MOAH határértékek
a német MOH rendelet
3. tervezete (2014)
szerint

nyeképpen született meg a 3. tervezet (2014. 07. 24.). Ugyanakkor ez a rendelet a Bizottság kérésére nem lépett hatályba, mert jelentős zavarokat okozhatott volna az unió belső és külső áruforgalmában. Ehelyett az uniós harmonizált szabályozás mellett kötelezte el magát, amelynek első lépését éppen az (EK) 2017/84 rendelet jelenti. Mindenesetre mind a mai napig a német rendlettervezet az egyetlen nem hivatalos specifikus jogszabály, amely az élelmiszerrel érintkező recycling papírok/kartonok megengedett ásványolaj-szénhidrogén tartalmára előírásokat fogalmaz meg, és informálisan uniós referenciaként szolgál az élelmiszer-biztonsági megfelelés igazolására (1. táblázat).

A recycling papír bázisú csomagolóanyagok ásványolaj-szénhidrogén tartalmára vonatkozó határértékek a forgalomba hozatal feltételeként értelmezendők. A rendelet magasabb koncentráció esetén is megengedi a forgalomba hozatal, amennyiben a felhasználó igazolni tudja, hogy az alkalmazott csomagolási rendszer védelme révén az ásványolaj-szénhidrogének az élelmiszerben az 1. táblázat szerinti határértékeket nem haladják meg. A rendelet alkotói az ipari szereplők által reálisan elérhető („ALARA”)⁵ és az analitika akkori szintjén támogatott határértékeket határoztak meg. Ez azt is jelenti, hogy pl. a MOAH-tartalomra a kizárás elve érvényesítendő. A megadott határérték csupán az analitika által megengedett meghatározási határértéket jelenti.

A német aktivitás részeként a Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) papírokra vonatkozó XXXVI. sz. élelmiszer-biztonsági ajánlásának függelékében a visszanyert rostok „gázfázisú transzferre képes hidrofób” vegyület tartalmának minimalizálását írta elő a gyártók számára.

A lebetgetett ásványolaj-tervezet és a BfR-ajánlás eredményeként a papír- és kartongyártók önként vállalt korlátozásaik révén jelentős eredményeket értek el az unióban e termékek ásványolaj-szénhidrogén szintjének csökkentésében. Számos megoldás született a kartonok záróképeségének növelése irányában is (funkcionális záróképeségű vizes diszperziós bevonatok, abszorpciós, ún. „scavenger” bevonatok és OPET, OPA kasírozó fóliák). E megoldások természetesen nem oldották meg az illesztések és élek nyitottságának problémáját.

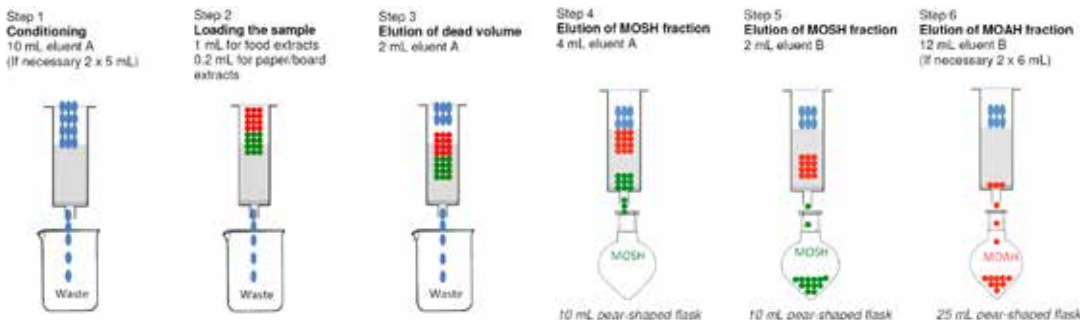
Fontos megemlíteni, hogy a nyomdafestékgyártó szakma az európai festékgyártók szakmai szövetségének koordináló tevékenysége mellett

(EUPIA) is jól reagált a MOSH/MOAH problematikára, és az ásványolaj-tartalmú ofszetfestékek kötőanyagát növényolaj alapúra állította át. Mindezt párhuzamosan tette az alacsony migrációs szintű („low migration ink”) festékrendszerek kifejlesztésével, amit a kartonfeldolgozó szakma hasznosított, és a nyomdai dobozok ásványolaj-szénhidrogén tartalmát jelentősen csökkenteni tudta. Ezzel elsődlegesen az érintkező élelmiszert védik meg, másodsorban a szekunder rostáram terhelésének csökkentéséhez járulnak hozzá.

Szót kell ejtenünk a poliolefin polimerek oligomerjeiről (POSH), amelyek az (EK)10/2011 sz. Műanyag rendelet szerint nem szándékosan hozzáadott anyagoknak (NIAS) minősülnek. Mint hogy ezek élelmiszerben megengedett határértékeire vonatkozóan sem áll a jelenlegi harmonizált szabályozásban specifikus előírás rendelkezésre, a Plastics Europe (Műanyaggyártók szakmai szövetsége) célirányos toxikológiai tanulmánya ad támpontot a biztonsági kockázatértékeléshez. A tanulmány megállapítja, hogy az oligomerek migrációja és ezen keresztül a fogyasztók napi expozíciója nem vet fel semmiféle toxikológiai aggályt, mert a levezetett megengedett napi bevitel (TDI) jóval meghaladja az 1 mg/testtömeg/nap összkiválasztási határértéket. Ez pontosan megfelel az általános összkiválasztási határértéknek (60 mg/kg). Így ennek betartása esetén a megfelelőség az oligomerekre is megállapítható.

ÁSVÁNYOLAJ-SZÉNHI-DROGÉNEK MEGHATÁROZÁSA

Az ásványolaj-szénhidrogének rendkívül nagy száma miatt a meghatározás reálisan nem irányulhat az egyedi izomerek elkülönítésére. A toxikológiai besorolás eltérése miatt azonban minimum igényként az határozható meg, hogy a telített és aromás szénhidrogének elkülönítése megvalósuljon. Az ásványolaj-szénhidrogének problematikájának felismerése idején még egyáltalán nem állt megfelelő validált meghatározási módszer a laboratóriumok rendelkezésére. A BfR és a KLZH-laboratórium közösen dolgozták ki az első módszert, amellyel a MOSH és MOAH frakciókat a migrációs oldatok szilárd fázisú mikroextrakciójával (SPME) hat lépcsőben manuálisan választották szét (15. ábra), majd a frakciókat gázkromatográfiával (GC-FID) fél-quantitatív módszerrel határozták meg.



15. ábra. SPME/GC-FID – BFR/KLZH módszer MOSH és MOAH frakciók elválasztására⁵

A lángionizációs gázkromatográfiai (GC-FID) kromatogramok tipikus lefutását a MOSH és MOAH frakciókra a 16. ábra mutatja be. Látható, hogy a csúcsok nem választhatók szét egymástól („Unresolved Complex Mixture”), csak tömbösítve („hump”), célszerűen a metabolizmus szerint releváns szénatomszámú tartományokra (C10–C16, C16–C25, C25–C35) integrálhatók.

A módszer teljesítményjellemzői az alábbiak szerint alakulnak:

- ♦ kimutatási határérték (LOD): 0,15 mg/kg,
- ♦ meghatározási határérték (LOQ): 0,5 mg/kg.

A módszer hátránya, hogy a számos különböző forrásból származó ásványolaj-szénhidrogének eredetük szerint egymástól nem különböztethetőek meg és a téves pozitív meghatározás lehetősége is fennáll az alábbi esetekben:

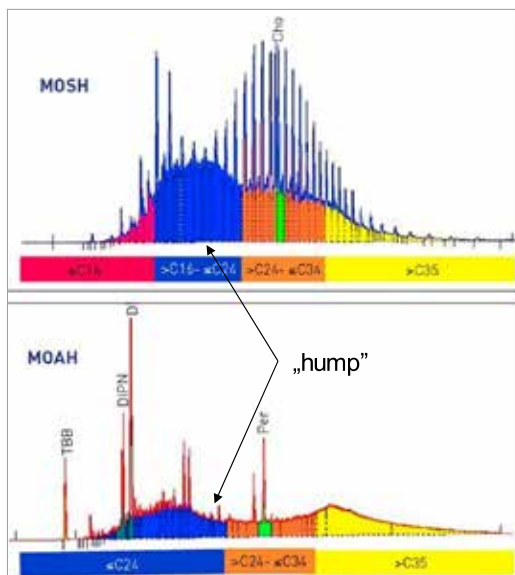
♦ olefin csomagolóanyagok természetes oligomerjei (POSH),

♦ hotmelt ragasztók „tackifier” komponensei (C16–C24 telített és aromás szénhidrogének),

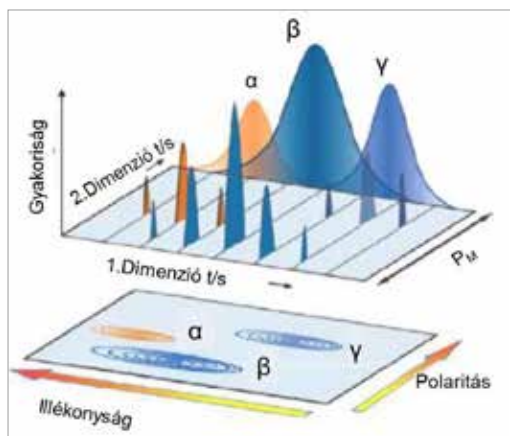
♦ fehér olajok alfa olefin komponensei (PAO).

A GC-FID módszer felsorolt hátrányainak fennmaradása mellett a 2014-es év óta áttörtést jelentett az „On-line LC-GC-FID” mérési módszer elterjedése, amely a MOSH, ill. MOAH frakciók szétválasztását és fél-quantitatív meghatározását egy lépcsőben teszi lehetővé. Erre épül a régóta várt első szabványosított módszer [CEN/TC275 EN 16995:2017 (WI=00275247)], amely az érintett gazdasági szereplők számára megnyitja a lehetőséget a rendszeres monitorozásra, ahogy ezt az (EK) 2017/84 uniós rendelet előírja.

Érdeességként be kell számolni arról, hogy a mérési módszerek fejlődése nem állt meg. A két-



16. ábra. MOSH/MOAH frakciók GC-FID kromatogramja⁶



17. ábra. GCxGC-TOF-MS kromatogram koncepció vázlata⁸

dimenziós gázkromatográfia és a tömegspektrográf összekapcsolásával (GCxGC-TOF-MS, 17. ábra) lehetőség nyílik a MOSH és MOAH frakciók alcsoportokra bontására:

- ♦ MOSH: n-alkánok, izoalkánok és cikloalkánok,
- ♦ MOAH: aromás gyűrűk száma, alkilezés és hidrogénezés foka szerint.

Az alcsoportok meghatározása elősegíti a toxikológiai vizsgálatok célirányosságát, és lehetőséget kínál egy adott forrásból származó minta „finger-print” felvételére.

PRIMER CSOMAGOLÓANYAGOK A FENNTARTHATÓSÁG ÉS KÖRKÖRÖS GAZDASÁG SZOLGÁLTATÁBAN

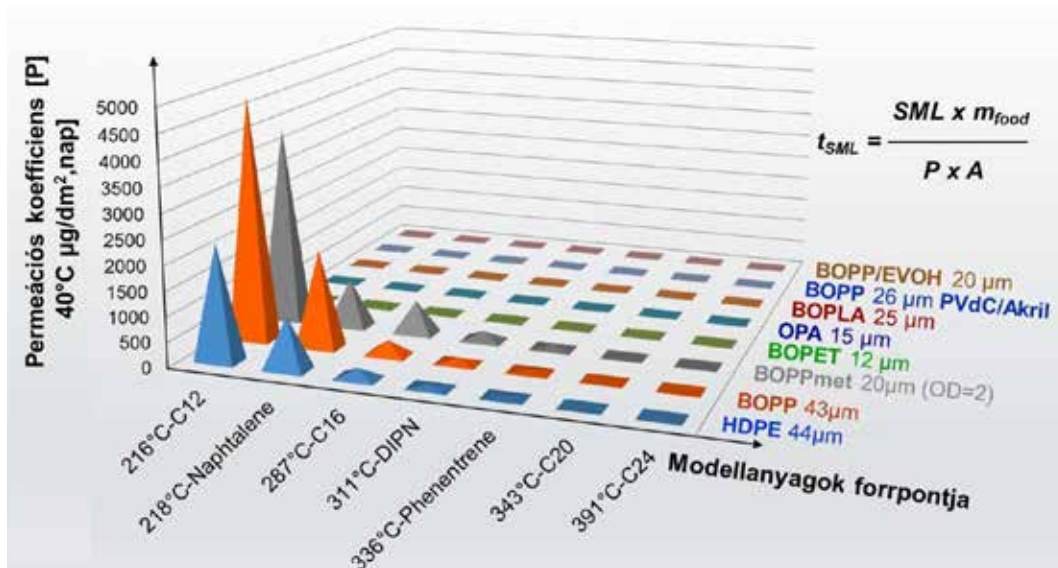
A primer csomagolóanyagoknak kitüntetett szerepe van az élelmiszerek ásványolaj-szénhidrogén szennyeződéssel szembeni védelmében. A helyesen megválasztott primer csomagolóanyag a körülvevő légtérből, ill. érintkező rétegekből eredő anyagátmenetet úgy szabályozhatja, hogy az eltarthatósági idő lejártáig a célul kitűzött határértékek betartása lehetővé váljon.

Ahhoz azonban, hogy egy-egy csomagolási feladat megoldásához a megfelelő csomagolóanyagot megtalálhassuk, megbízható mérési módszerre van szükség a csomagolóanyagok teljesítőképességének megítélése érdekében.

A 2010-es évek elején a Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV (Stuttgart) modellanyagok permeációs koeficiensét vizsgálta különböző felépítésű primer műanyag fóliákon (18. ábra). A permeációs koeficiens és az érintkező felület (A) ismeretében a határértékhez (SML) tartozó eltarthatósági idő (t_{SML}) az ábrán látható képlet segítségével számolható.

A mérések megerősítették a korábbi megfigyeléseket, miszerint az olefinfóliák (PE, PP) akár néhány óra leforgása alatt átteresztik a szénhidrogéneket, és így primer csomagolóanyagként való használatuk – ha fennáll a szénhidrogén-expozíció – nem megengedhető. Ezen a legtöbb esetben az sem segít, ha a fóliák konvencionális fémgőzölt réteggel vannak ellátva. A polietiléntereftalát, a poliamid fóliák és a vinilalkohol copolimereket tartalmazó fóliák akár többéves eltarthatóságot is biztosíthatnak. Az akril- és/vagy PVdC-bevonatú fóliák közepes eltarthatósági idő esetén jelenthetnek megfelelő megoldást. Mindezeket az eredményeket óvatossággal kezelni és érvényességüket a konkrét felhasználási körülmények figyelembevételével ellenőrizni szükséges, hiszen a valóságos expozíció a vizsgálathoz használt modellanyagoktól jelentősen eltérő „koktélt” tartalmazhat.

A recycling papír alapú primer csomagolóanyagok szénhidrogén-áteresztő képességének széles körű bevezetésére alkalmas módszert dolgozott



18. ábra. MOH modellanyagok permeációja különböző műanyag fóliákon keresztül



19. ábra. Műanyag fóliák MOH átérésztésének vizsgálata az SVI „Guideline 2015.01 Internal bags” szerint

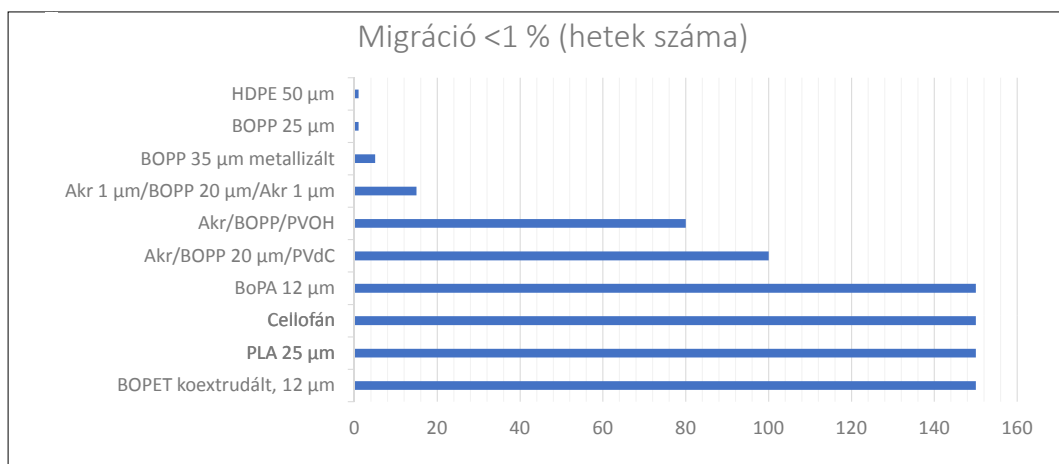
ki a Joint Industry Group (JIG) on Packaging for Food Contact a Schweizerisches Verpackungsinstitut (SVI) koordinálása mellett, amelyet a „Guideline 2015.01 Internal bags” irányelvben publikáltak. Az anyagátadást szimuláló mérési elrendezést a 19. ábra mutatja be. E szerint egy donor kartont meghatározott – ismert koncentrációjú – modellanyagokkal szpájkolnak, ráhelyezik a vizsgálandó fóliát („minta”), amelyet egy szilikonpapír receptorral fednek le. Az egész rendszert alufóliával burkolják be, és meghatározott hőmérsékleten tartják. A receptorról meghatározott időközönként metil-tercier-butil-éterrel (MTBE) a vizsgált fólián áthatolt modellanyagokat leoldják, és koncentrációjukat GC-FID technikával határozzák meg. Az ajánlás szerint a záróképeség akkor hatékony, ha az anyagtranszfer a primer csomagolóanyagon keresztül a papír/

karton kiindulási MOH koncentrációjának 1%-át nem haladja meg. Ez a szabály száraz élelmiszerek esetére alkalmazható.

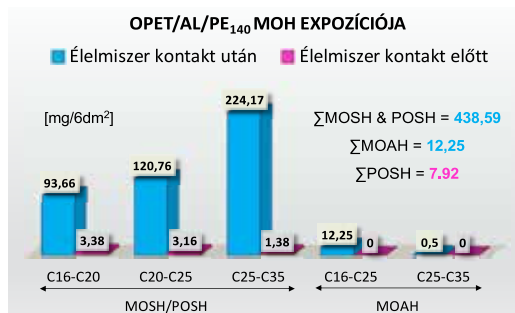
Ezzel a módszerrel elvégzett vizsgálatok hasonló eredményeket hoztak, mint amit a permeációs módszer. A 20. ábra néhány példát mutat be a különböző fóliatípusok záróképeségéről, ill. a használatuk esetén megengedhető eltarthatósági időről az SVI 1%-os szabályának alkalmazásával (25 °C hőmérsékletre vonatkoztatva).

Az olefin alapú primer csomagolófóliák is sokszor ébresztenek gyanút a felhasználókban ásványolaj-szénhidrogén tartalmuk miatt. Miként már utaltunk rá, az olefinfóliák csak szénhidrogén alapú oligomereket tartalmaznak, amelyek között az aromás szénhidrogének sohasem fordulnak elő. A gyakorlatban sokszor adódik félreértés, és ebből következően téves interpretáció akkor, ha a műanyag fóliát az élelmiszerrel való érintkezés után vizsgálják ásványolaj-szénhidrogén tartalomra. Ekkor ugyanis az olefin és az ásványolajok rokonságából fakadóan az élelmiszerben más forrásból jelen lévő ásványolaj-szennyeződések a fóliába migrálhatnak, és a kicsomagolt fóliában magas koncentrációban mutathatók ki. Erre mutat be a 21. ábra egy a gyakorlatból kiragadott példát.

Csomagolt zsírtartalmú élelmiszer OPET/Al/PA₁₄₀ szerkezetű csomagolóanyagát öthónapos tárolás után vizsgálták ásványolaj-szénhidrogén szennyeződés céljából hexán oldószerrel (8 óra @ 60 °C) végzett teljes kioldódás mellett. Az eredmények riasztónak mutatkoztak, hiszen az általános összkiodódási határértékkel (60 mg/kg)



20. ábra. Műanyag fóliák funkcionális záróképesége az SVI 1%-os szabálya szerint



21. ábra. Szénhidrogének migrációja élelmiszerből a primer csomagoló fóliába

szemben a telített szénhidrogénekre 438,59 mg/kg érték adódott és aromás szénhidrogéneket is jelentős mennyiségben detektáltak (12,25 mg/kg), ami pedig egyértelműen ásványolaj-eredetű szennyeződésre is utalt. Ugyanennek a műanyag fóliának a vizsgálata az élelmiszerrel való érintkezés előtt csupán telített szénhidrogének jelenlétét mutatta ki 7,9 mg/kg mennyiségben, ami az olefin polimerek természetes oligomerjeivel azonosítható. Ilyen esetekben ajánlott az élelmiszer alkotóinak vizsgálata, annak megállapítása céljából, hogy a szénhidrogének jelenléte mely alapanyaggal vagy adalékkal hozható összefüggésbe. Ez a példa is alátámasztja a teljes élelmiszer-szállítói lánc monitorozásának szükségességét.

Záró gondolatként megállapíthatjuk, hogy az ellenőrzött és célirányosan megválasztott csomagolóanyagoknak kitüntetett szerepe van az élelmiszerek külső forrásból eredő ásványolaj-szennyeződésének megakadályozásában, és valójában nem forrásai, hanem védelmezői az élelmiszereknek. Ezen az úton haladva nem kerül veszély-

be a hulladékpapírok és -kartonok visszanyerésének Európában elért magas színvonala és a „körkörös gazdaság” megálmodott eszményképe.

JEGYZETEK

- 1 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: 10.2903/j.efsa.2012.2704
- 2 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: 10.2903/j.efsa.2012.2704
- 3 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: 10.2903/j.efsa.2012.2704
- 4 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: 10.2903/j.efsa.2012.2704
- 5 ALARA = „As Low As Reasonably Achievable.”
- 6 BfR: Determination of hydrocarbons from mineral oil (MOSH & MOAH) or plastics (POSH & PAO) in packaging materials and dry foodstuffs by solid phase extraction and GC-FID.
- 7 Prof. dr. Reinhard Matissek, dr. Marion Raters, Anna Dingel, Julia Schnapka.
- 8 Reinhard Matissek, BLL-Symposium „Lebens-mittelkontrollen – heute und morgen“ 7. April 2014, Berlin.

ARANYKÖPÉSEK

Szikszay Olivér irodájában, Szó-Kép Nyomda Kft.

Meskimen törvénye:

„Soha nincs rá idő, hogy jól csináljuk,
de arra mindig van idő, hogy újracsináljuk.”

Feljegyezte: Faludi Viktória

