

Budapest, 2017.04.26.

# Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő műanyagok és műanyag tárgyak vizsgálata

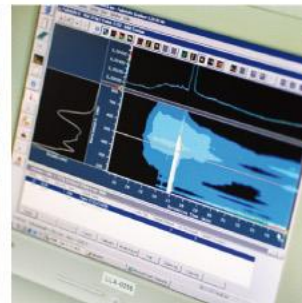
Kovács Ágnes  
WESSLING Hungary Kft.

ANALYSIS

CONSULTANCY

PLANNING

SINCE 1983



Élelmiszerekkel érintkező anyagokat számos formában használunk a mindennapi életünk során:

- csomagolóanyagok,
- háztartási készülékek,
- edények,
- evőeszközök



**Az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő anyagokból idegen anyagok kerülhetnek az élelmiszerbe.**

## Kerámia

A második világháború óta léteznek az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő anyagok minőségével kapcsolatos **előírások**.

Ólom, Kadmium kioldódás

Jogszabályok:

84/500/EGK Irányelv

MÉ 1-2-84/500 számú előírása





Lehetséges kioldódó összetevők:

Ásványolaj eredetű szénhidrogének:  
MOSH (Mineral Oil Saturated Hydrocarbons) ,  
MOAH (Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons)

**Hatásuk:**



Aromás szénhidrogének genotoxikus rákkeltő hatásúak;  
Telített szénhidrogének az emberi szövetekben felhalmozódva májkárosodást okozhatnak;

**Eredetük:**

Nyomtató berendezések tintái  
Csomagolóanyag-gyártó gépek kenőanyagai  
Újrahasznosított papírok

## Ásványolaj eredetű szénhidrogének élelmiszerekben:

- 2010 Április** Száraz élelmiszerek, 119 minta a német piacról  
**2012 November** MOSH/MOAH Adventi kalendáriumokban  
**2015** 120 minta vizsgálata német, francia, holland üzletekből:  
szárastészta, Cornflakes (Felmérés: Foodwatch)

	Megfelelő 	Nem megfelelő 
MOSH	66%	34%
MOAH	77%	23%

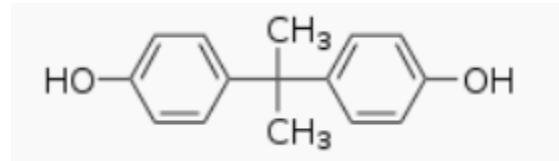
A BIZOTTSÁG (EU) 2017/84 AJÁNLÁSA (2017. január 16.) az élelmiszerekben és az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő anyagokban előforduló ásványolaj- szénhidrogének nyomon követéséről



Lehetséges kioldódó összetevők:

monomerek,  
oligomerek,  
antioxidánsok,  
lágysítók,  
nehézfémek,  
színezékek,  
gyártástechnológiai segédanyagok

## Biszfenol A



Évente hozzávetőlegesen 2,7 millió tonnát állítanak elő a világon.

### **Felhasználása:**

Polikarbonát műanyagok előállításához monomereként, és epoxigyanták prekurzoraként használják fel.

Szemüveglencsék, CD, DVD-k, elektromos eszközök (pl.: mobiltelefonok, számítógépek, háztartási eszközök), sport és ipari védőfelszerelések, autóalkatrészek. BpA található egyes fogtömésekben is.

Palackok, ételhordók, műanyag tányérok, mikrohullámú készülékekben használt edények, vízvezeték csövek, epoxigyantákban a fém konzervdobozok, tárolóedények belső felületének bevonására

## Biszfenol A

### **Káros hatásai:**

Hormonkárosító hatású - szívbetegség, rák, cukorbetegség, asztma, pajzsmirigy rendellenességek, továbbá hormonális zavarok, mint például korai serdülés, elhízás, meddőség, emellett születési rendellenességek, az agyi fejlődés rendellenességei és viselkedési zavarok

Az EFSA állásfoglalása szerint a jelen kitettségi szint nem jelent egészségügyi veszélyt egyik korosztály számára sem.

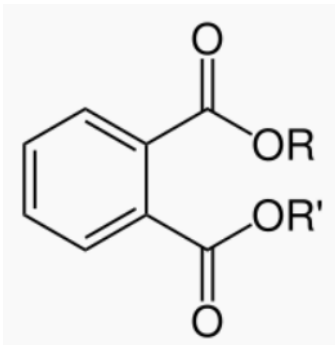
### **Kioldódási határérték (SKH):**

0,6 mg/kg

Csecsemőknek szánt polikarbonát cumisüveg gyártására nem használható



## Ftalátok



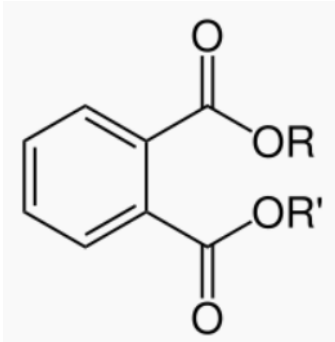
Felhasználás: széles körűen használt lágyítók  
Nehezen bomlanak le, nagyon elterjedt szennyezőanyagok

Néhány ftalát felhasználása megengedett, de korlátozott

### Kioldódási határértékek:

dibutil-ftalát (DBP)	0.3 mg/kg
benzil-butil-ftalát (BBP)	30 mg/kg
bis-(2-etilhexil)-ftalát (DEHP)	1.5 mg/kg
diizononil-ftalát	9 mg/kg
diizooktil-ftalát	

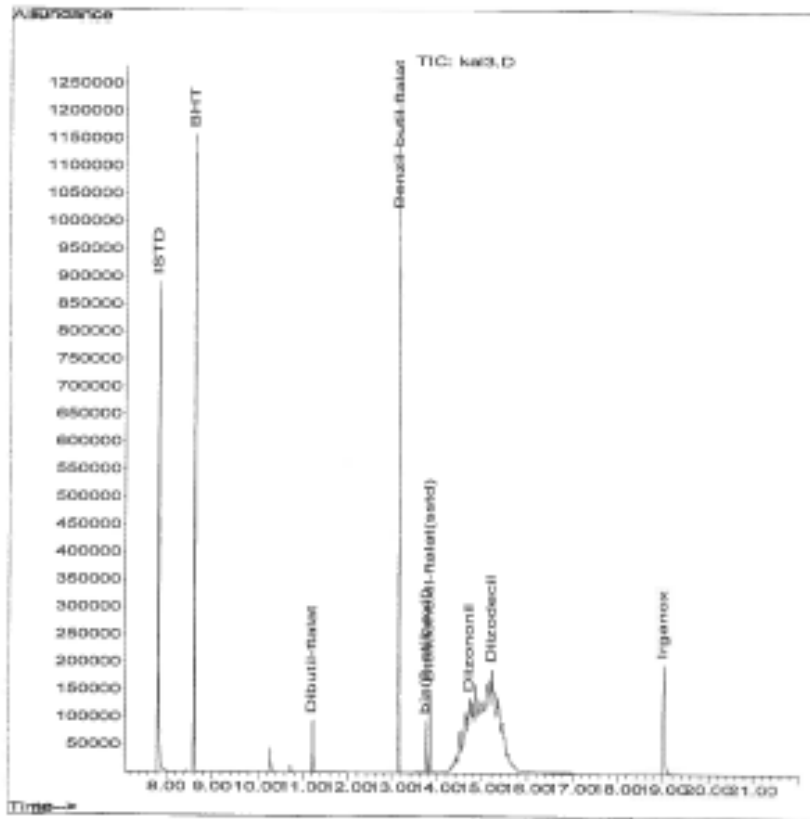
## Ftalátok



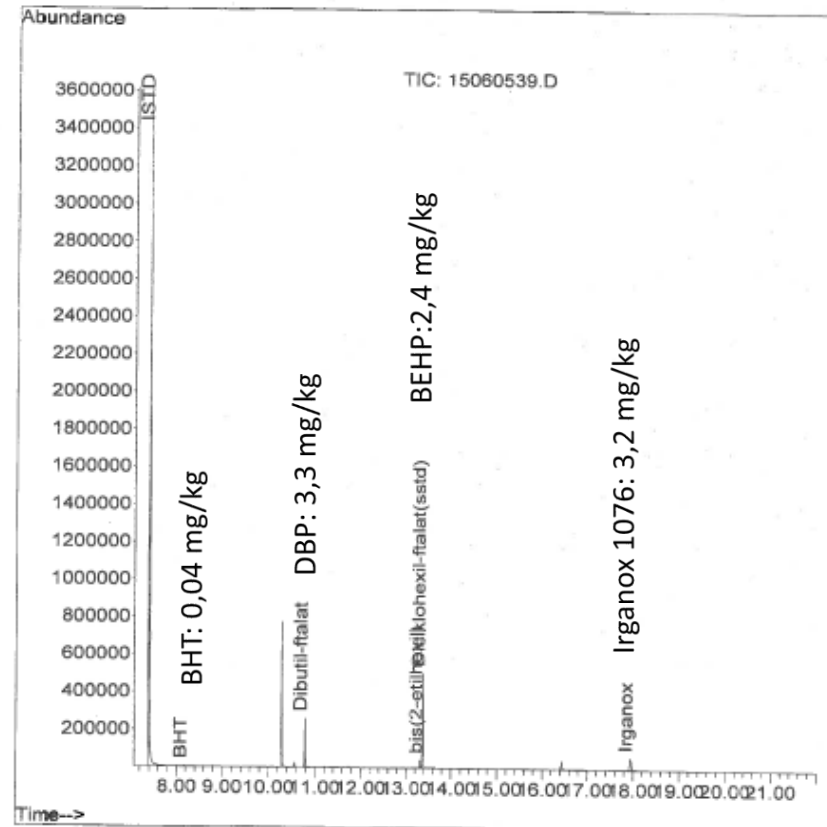
Káros hatásuk:  
hormonrendszerre hatnak,  
reprodukción, ill. a gyermekek fejlődését károsító hatás

2017. Március A REACH bizottság dón és az Európai Vegyianyag  
Ügynökség (ECHA) javaslatára felvette a különös aggodalomra okot  
adó anyagok (SVHCS) listájára  
Az előírások szigorítása várható

## Ftalátok kioldódása



Standard elegy



Minta

Hosszú idejű, alacsony dózisú expozíció:

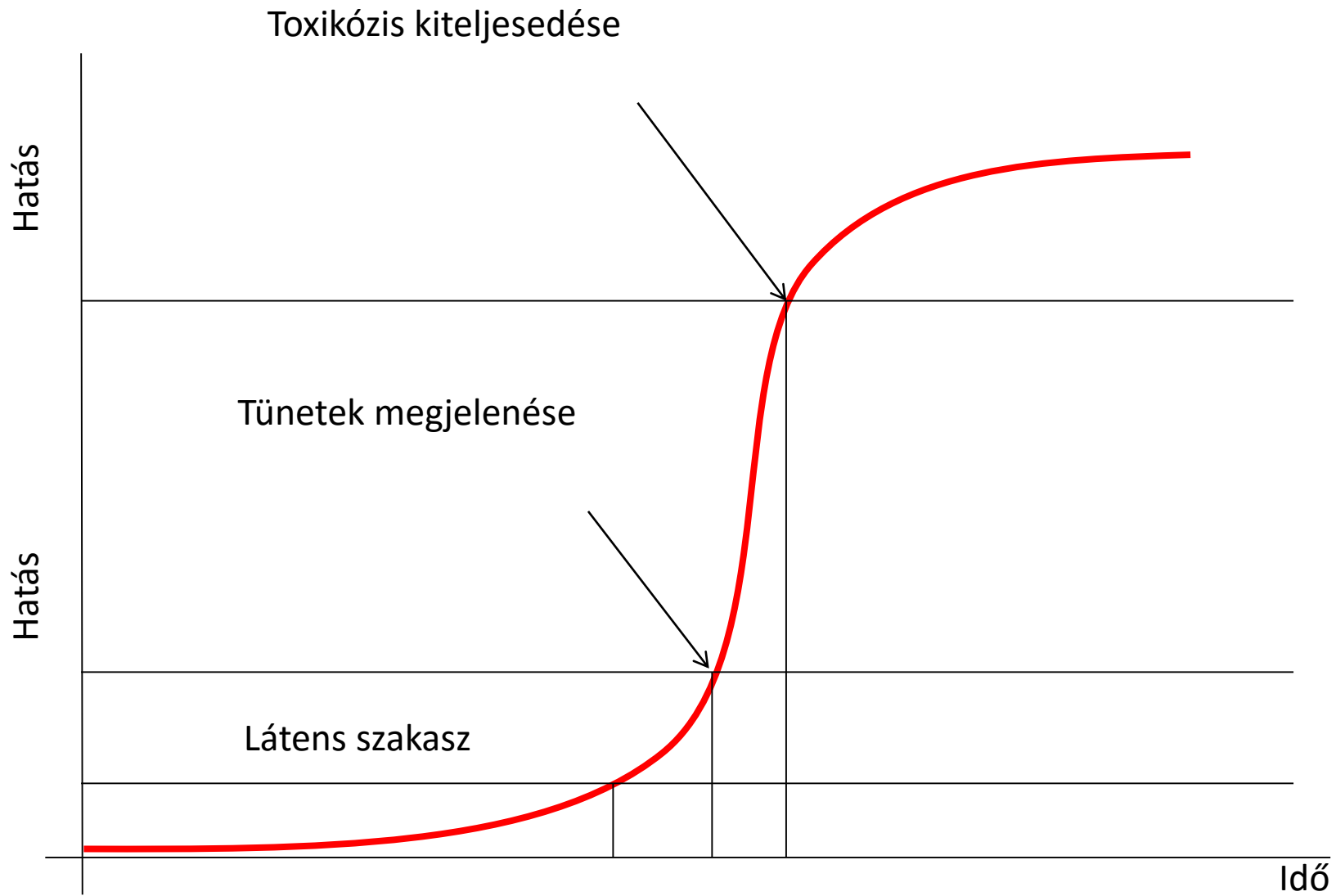
A csomagolóanyagokból általában kis mennyiségek kerülhetnek át az élelmiszerbe, onnét az élelmiszert elfogyasztó ember szervezetébe;

**Krónikus orális toxicitás**

Hosszú időn át zajló, kis dózisú mérgezések

A krónikus mérgefelvétel esetén merőben más hatások érvényesülnek, mint az egyszeri, nagy dózisú felszívódás alkalmával.

**Lassan kialakuló, nehezen gyógyítható károsodások!**





# AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS **1935/04/EK** RENDELETE

**(2004. október 27.)**

az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő anyagokról és tárgyokról, valamint a 80/590/EGK és a 89/109/EGK irányelv hatályon kívül helyezéséről

## Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő – Jogszabályi háttér

**1935/04/EK rendelet** az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő anyagokról és tárgyokról: keretrendelet

### Általános követelmények:

- jelölés, FCM szimbólum
- Megfelelőségi nyilatkozat,
- Nyomonkövethetőség,
- Helyes gyártási gyakorlat,
- FCM anyagok felsorolása





## Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő műanyagok – Jogszabályi háttér

### 1935/04/EK rendelet, 3. cikk

Az anyagokat és tárgyakat a helyes gyártási gyakorlattal összhangban olyan módon kell gyártani, hogy azok szokásos vagy előrelátható felhasználási körülmények között alkotórészeiket ne adhassák át az élelmiszereknek olyan mennyiségben, amely:

- a) **veszélyeztetheti** az emberi egészséget; vagy
- b) **elfogadhatatlan változást idézhet elő** az élelmiszer összetételében; vagy
- c) az **élelmiszer érzékszervi tulajdonságainak** rosszabbodását idézheti elő.

## Azoknak az anyag- és tárgycsoportoknak a felsorolása, amelyek külön intézkedések hatálya alá tartozhatnak

<u>Aktív és intelligens anyagok és tárgyak</u>	Papír és kartonpapír
Ragasztók	<u>Műanyagok</u>
<u>Kerámiák</u>	Nyomdafestékek
Parafa	<u>Regenerált cellulóz</u>
Gumik	Szilikonok
Üveg	Textíliák
Ioncserélő gyanták	Lakkok és bevonóanyagok
Fémek és ötvözetek	Viaszok
Fa	

## **Nincs egységes Európai szabályozás:**

Pl.: fémek, papír, szilikon, gumi, üveg, fa, textil

## **Iparági ajánlások, útmutatók**

Fémek és ötvözeteik, papír

## **Európai nemzeti jogszabályok:**

Németország, Franciaország, Olaszország, Hollandia, Szlovákia



## 10/2011/EK rendelet az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő műanyagokról és műanyag tárgyokról

### Összetételi követelmények

Kizárólag az I. mellékletben megállapított uniós jegyzékében szereplő anyagok használhatók fel szándékosan a műanyagokban és műanyag tárgyokban lévő műanyag rétegek előállítására:

- **monomerek** vagy más kiindulási anyagok;
- **adalékanyagok**, a színezékek kivételével;
- **polimerizációsegítő anyagok**, az oldószerek kivételével;
- **mikrobiális fermentációból** származó **makromolekulák**.

## Specifikus kioldódási határérték (SKH, SML):

Az anyagból vagy tárgyból az élelmiszerbe vagy az élelmiszer-utánzó modellanyagba kerülő meghatározott anyag maximális megengedett mennyisége: **1. Táblázat, 8. oszlop, vagy 60 mg/kg**

## Összkioldódási határérték:

Az anyagból vagy tárgyból az élelmiszer-utánzó modellanyagokba kerülő nem illékony anyagok maximális megengedett mennyisége:

Legfeljebb 10 mg/dm<sup>2</sup>

Legfeljebb 60 mg/kg: csecsemőknek és kisgyermekeknek szánt műanyagokból

## Általános kioldódási határértékek:

- ❖ **Fémek:** Ba, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Zn
- ❖ **Primer aromás aminok**

## 10/2011/EK rendelet

## I. Melléklet, 1. táblázat

1. táblázat

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
Élelmiszerrel érintkező anyag (FCM) száma	Hivatkozási szám	CAS-szám	Anyag neve	Adalékként vagy polimerizációsegítő anyagként használva (igen/nem)	Monomerként vagy más kiindulási anyagként, vagy mikrobiális fermentációból származó makromolekulaként használva (igen/nem)	Zsírredukciós faktor (FRF) alkalmazandó (igen/nem)	SKH [mg/kg]	SKH (E) [mg/kg] (csoportkorlátozási szám)	Korlátozások és előírások	Megjegyzések a megfelelés ellenőrzéséhez
1	12310	0266309-43-7	albumin	nem	igen	nem				
2	12340	—	albumin, formaldehiddel koagulálva	nem	igen	nem				
3	12375	—	alkoholok, alifás, egyértékű, telített, egyenes láncú, primer (C <sub>4</sub> -C <sub>22</sub> )	nem	igen	nem				
4	22332	—	(40 %(m/m)) 2,2,4-trimetil-hexán-1,6-diizocianát és (60 %(m/m)) 2,4,4-trimetil-hexán-1,6-diizocianát keveréke	nem	igen	nem		(17)	1 mg/kg a végtermékben, ICE-ként kifejezve.	(10)
5	25360	—	triakril(C <sub>5</sub> -C <sub>15</sub> )ecetsav, 2,3-epoxi-propil-észter	nem	igen	nem	NK		1 mg/kg a végtermékben, epoxicsoporként kifejezve. Molekulatömeg 43 Da.	
6	25380	—	trialkil-ecetsav (C <sub>7</sub> -C <sub>17</sub> ), vinil-észterek	nem	igen	nem	0,05			(1)
7	30370	—	acetecetsav, sók	igen	nem	nem				



## Élelmiszerutánzó modellanyagok

Élelmiszerrel érintkezésbe még nem került műanyagok és műanyag tárgyak megfelelőségének bizonyításához élelmiszer-utánzó modellanyagokat kell használni:

- 10% etanol (A)
- 3% ecetsav(B)
- 20% etanol (C)
- 50% etanol (D1)
- Növényi olaj(D2)
- TENAX (E)





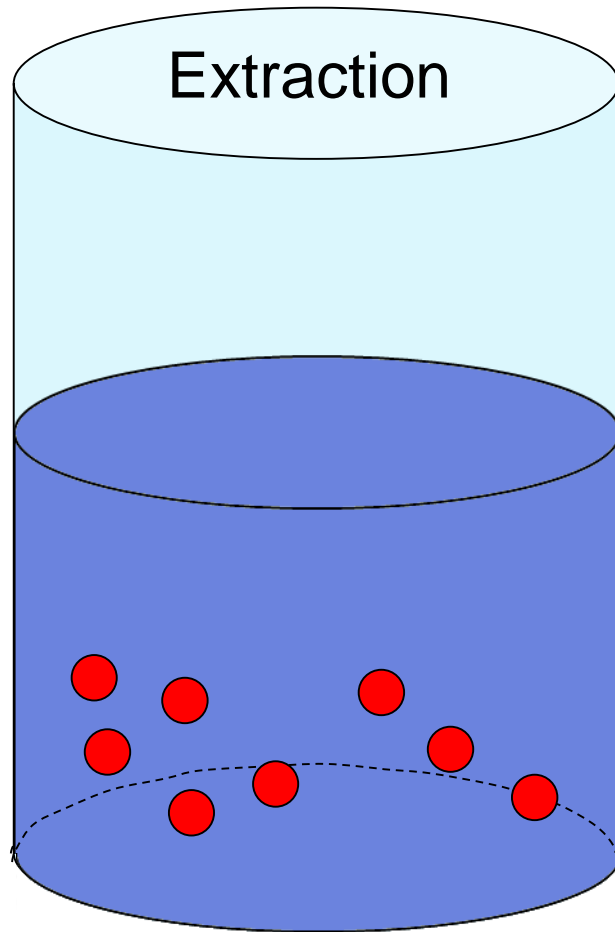
## Élelmiszerutánzó modellanyagok

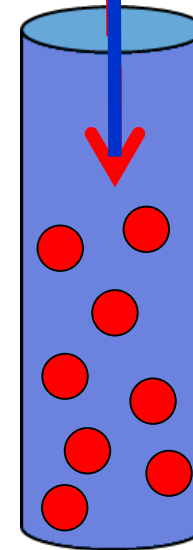
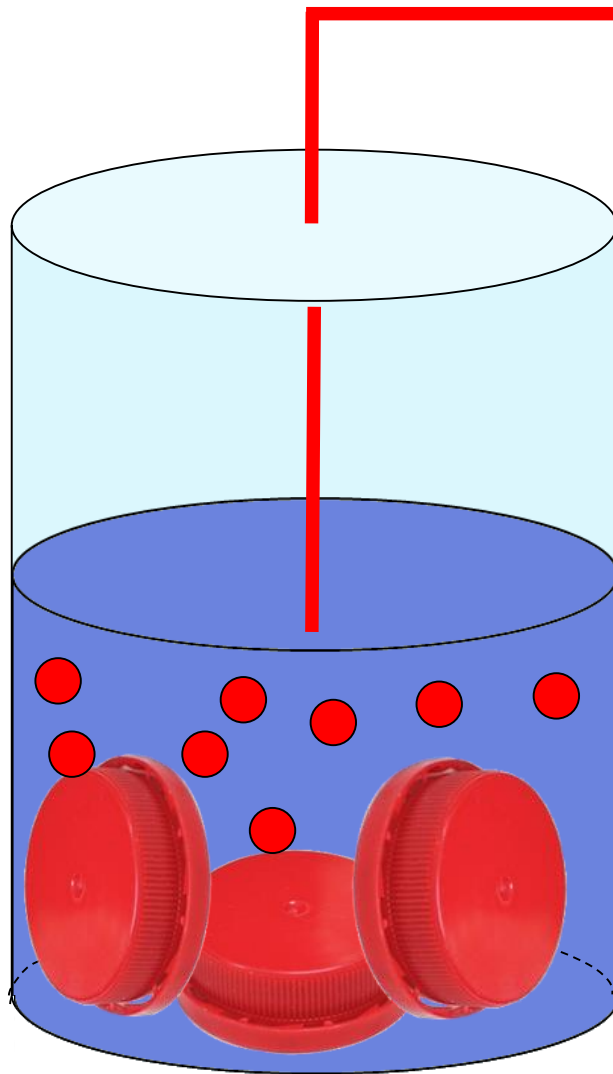
Élelmiszer-utánzó modellanyag	Rövidítés	Alkalmazás
Etil-alkohol, 10 %(V/V)	A	hidrofil karakterű élelmiszerek
Ecetsav, 3 %(m/V)	B	hidrofil karakterű élelmiszerek, pH<4,5
Etil-alkohol, 20 %(V/V)	C	hidrofil karakterű élelmiszerek, legfeljebb 20 % alkoholtartalmú alkoholos élelmiszerek nagyobb mennyiségű szerves összetevőt tartalmazó, lipofilebb élelmiszerek
Etil-alkohol, 50 %(V/V)	D1	lipofil karakterű élelmiszerek 20 %-ot meghaladó alkoholtartalmú alkoholos élelmiszerek „olaj a vízben” típusú emulziók
Növényi olaj	D2	lipofil karakterű élelmiszerek felületükön szabad zsírokat tartalmazó élelmiszerek
Poli(2,6-difenil-p-fenilén-oxid), TENAX	E	száraz élelmiszerekbe való specifikus kioldódás

## 10/2011/EK rendelet

### Az élelmiszer-utánzó modellanyagok élelmiszer-kategória-specifikus hozzárendelése

(1)	(2)	(3)					
Hivatkozási szám	Az élelmiszer megnevezése	Élelmiszer-utánzó modellanyagok					
		A	B	C	D1	D2	E
01	<b>Italok</b>						
01.01	Alkoholmentes italok vagy alkoholos italok legfeljebb 6 térfogat-százalékos alkoholtartalommal:  A. áttetsző italok:  víz, almabor, normál koncentrációjú vagy sűrített tiszta gyümölcs- vagy zöldséglé, gyümölcsnektár, limonádé, szörp, keserűitalok, gyümölcs- és gyógynövényteák, kávé, tea, sörök, üdítők, energiatalok és hasonlóak, ízesített víz, folyékony kávékivonat  B. nem áttetsző italok:  gyümölcshúst tartalmazó levek és nektárok, valamint üdítőitalok, gyümölcshúst tartalmazó mustok, folyékony csokoládé		X(*)	X			
01.02	Alkoholos italok 6 és 20 %(V/V) közötti alkoholtartalommal:			X			
01.03	Alkoholos italok 20 %(V/V) feletti alkoholtartalommal, továbbá valamennyi krémlikőr				X		

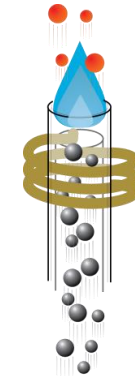




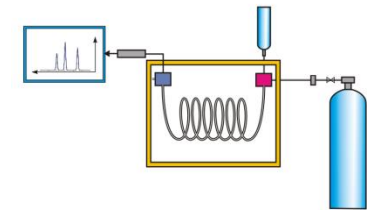
Clean-up



Összkioldódás gravimetria



Specifikus migráció  
ICP-OS, ICP-MS (elemek)



Specifikus migráció  
elválasztástechnikával  
(szerves vegyületek)

## Vizsgálati körülmények megválasztása: Specifikus kioldódás, érintkezési idő:

Érintkezési idő a várható legkedvezőtlenebb felhasználási körülmények között	Vizsgálati idő
$t \leq 5$ perc	5 min
$5 \text{ perc} < t \leq 0,5$ óra	0,5 óra
$0,5 \text{ óra} < t \leq 1$ óra	1 óra
$1 \text{ óra} < t \leq 2$ óra	2 óra
$2 \text{ óra} < t \leq 6$ óra	6 óra
$6 \text{ óra} < t \leq 24$ óra	24 óra
$1 \text{ nap} < t \leq 3$ nap	3 nap
$3 \text{ nap} < t \leq 30$ nap	10 nap
Több mint 30 nap	Lásd a különleges körülményeket

## Vizsgálati körülmények megválasztása: Specifikus kioldódás, hőmérséklet:

Legkedvezőtlenebb várható érintkezési hőmérséklet	A vizsgálathoz kiválasztandó érintkezési hőmérséklet
$T \leq 5 \text{ °C}$	5 °C
$5 \text{ °C} < T \leq 20 \text{ °C}$	20 °C
$20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$	40 °C
$40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$	70 °C
$70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$	100 °C vagy reflux hőmérséklet
$100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$	121 °C (*)
$121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$	130 °C (*)
$130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$	150 °C (*)
$150 \text{ °C} < T < 175 \text{ °C}$	175 °C (*)
$175 \text{ °C} < T < 200 \text{ °C}$	200 °C (*)
$T > 200 \text{ °C}$	225 °C (*)

## Vizsgálati körülmények megválasztása:

### Összkioldódás:

Vizsgálat száma	Érintkezési idő napban [n] vagy órában [ó] [°C] érintkezési hőmérsékleten	Az élelmiszerekkel való rendeltetésszerű érintkezés körülményei
OM1	10 n 20 °C-on	Az élelmiszerekkel bármilyen módon történő érintkezés fagyasztott vagy hűtött állapotban.
OM2	10 n 40 °C-on	Bármilyen hosszú távú tárolás legfeljebb szobahőmérsékleten, ideértve a legfeljebb 2 órán keresztül, 70 °C hőmérsékletre történő hevítést vagy a legfeljebb 15 percen keresztül, 100 °C hőmérsékletre történő hevítést.
OM3	2 ó 70 °C-on	Az élelmiszerekkel való érintkezés valamennyi olyan körülménye, amely magában foglalja a legfeljebb 2 órán keresztül 70 °C hőmérsékletre való hevítést vagy a legfeljebb 15 percen keresztül 100 °C hőmérsékletre való hevítést, amelyet nem követ hosszú távú, szobahőmérsékleten vagy hűtött állapotban való tárolás.

**Vizsgálati körülmények megválasztása:****Összkioldódás, magas hőmérsékletű alkalmazások:**

OM4	1 ó 100 °C-on	Magas hőmérsékletű alkalmazások valamennyi élelmiszer-utánzó modellanyag vonatkozásában, legfeljebb 100 °C hőmérsékleten.
OM5	2 ó 100 °C-on vagy reflux hőmérsékleten, vagy ehelyett 1 ó 121 °C-on	Magas hőmérsékletű alkalmazások legfeljebb 121 °C-ig.
OM6	4 ó 100 °C-on vagy reflux hőmérsékleten	Az élelmiszerekkel való érintkezés bármely körülménye „A”, „B” vagy „C” élelmiszer-utánzó modellanyaggal, 40 °C feletti hőmérsékleten.
OM7	2 ó 175 °C-on	Magas hőmérsékletű alkalmazások zsíros élelmiszerek esetében, az OM5 körülményeinél meghatározott értékeket meghaladó körülmények mellett.



## Laboratóriumi vizsgálatok



## A megfelelőségi vizsgálatokhoz szükséges információk:

**Összetétel:** alapanyag, monomerek, SML összetevők

**Felépítés:** több rétegű, élelmiszerrel érintkező felület

### **Tervezett felhasználás:**

élelmiszertípus

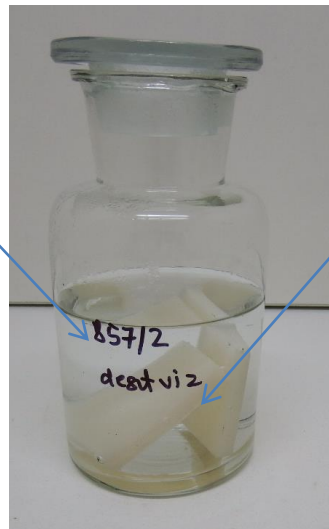
Érintkezési idő, hőmérséklet

Felület/térfogat arány

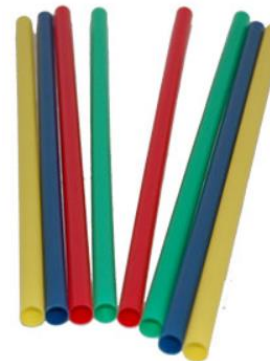
Többszörös felhasználás

## Bemerítés: Kétoldalú vizsgálat

Modellanyag



Minta



## Megtöltés



## Egyfelületű vizsgálat Zacskó készítése:



Minta



Modellanyag



## Egyfelületű vizsgálat Vizsgálat cellában:

Modellanyag

Minta



## Kildódásvizsgálatok

### Összkioldódás:

1. Modelloldatot bepároljuk, a maradék tömegét mérjük:

A: 10% etanol

B: 20% etanol

C: 3% ecetsav

D1: 50% etanol

2. D2 modellanyag: növényi olaj

- A vizsgált minta tömegének csökkenését mérjük

- Helyettesíthető 95%-os etanollal és izooktánnal amennyiben a vizsgálat növényi olajjal technikailag nem valósítható meg





## Vizsgálati lépések:

1. **Mintaelőkészítés**, mintadarab kivágása, felület meghatározása (F)
2. A mintadarab **kondicionálása** szabályozott páratartalmú térben
3. A mintadarab állandósult, **pontos tömegének meghatározása (M1)**
4. **Kioldódásvizsgálat** meghatározott ideig és hőmérsékleten
5. Az olaj eltávolítása a minta felületéről törléssel
6. Újra-**kondicionáljuk** a vizsgálati mintát
7. **Tömegmérés (M2)**
8. A vizsgálati minta megkötött **olajtartalmának extrakciója** Soxtec extrakcióval;
9. A kivont olajat **metil-észterekké** észtrezzük;
10. az **olaj mennyiségének meghatározása** az extraktumban zsírsavösszetétel alapján gázkromatográfiásan (M3);
11. A tényleges migrációs érték kiszámítása ( $\ddot{O}K_o$ , mg/dm<sup>2</sup>):

$$\ddot{O}K_o = (M1 - (M2 - M3)) / F$$

**Műszeres vizsgálatok: HPLC, GC-MS, HPLC-MS, ICP-MS, fotometria**

1,3-butadién	Irganox 3114
1,4-butándiol	Irganox 3790
1-hexén	Irganox 565
1-octén	Fémek
Akrilnitril	Monoetilén glikol, dietilén glikol
Biszfenol A	Nem szándékosan hozzáadott anyagok (Non intentionally added substances - <b>NIAS</b> )
Butil-hidroxi-toluol	Ftalátok
Kaprolaktám	Primer aromás aminok (fotometria, HPLC-MS)
Színezékek	Tereftálsav, izo-ftálsav
Formaldehid	Tinuvin 326
Hexamethilén-tetramin	Tinuvin P
Irgafos 168	Tinvun 327
Irganox 1076	Vinil-acetát

## Nem szándékosan hozzáadott összetevők (NIAS):

Alapanyagok szennyezői, oligomerek, bomlástermékek, reakciótermékek

GC-MS vizsgálat

A kromatogramon megjelenő csúcsok azonosítása spektrumkönyvtár segítségével történik

Félkvantitatív vizsgálat

Eredmények értékelése:

Kockázatbecslés szükséges toxikológiai adatok alapján

Köszönöm megtisztelő figyelmüket!



