

**ÁSVÁNYIOLAJ-SZÁRMAZÉKOK MIGRÁCIÓJA
CSOMAGOLÓANYAGOKBÓL**



A kép illusztráció / The picture is illustration

A megfelelés ellenőrzése élelmiszerrel érintkező anyagoknál - ásványi olajok migrációja a csomagolóanyagból az élelmiszerbe

1. Összefoglalás

A szerző általános áttekintő összefoglalást ad a különböző keménypapír csomagolóanyagokból származó, az élelmiszereket szennyező ásványolaj-típusú migránsok témaköréből. A kérdéses vegyületek többnyire a különböző újságok és kartondobozok tintáinak oldószerének komponensei. Közöttük számos, az ember egészségét veszélyeztető anyag található, amennyiben azok migránsként az élelmiszerekkel az ember anyagcseréjébe kerülnek. Ezek az anyagok két nagy csoportba sorolhatók: a MOSH (**M**ineral **O**il origin **S**aturated **H**ydrocarbons – Ásványolaj eredetű telített szénhidrogének) és MOAH (**M**ineral **O**il origin **A**romatic **H**ydrocarbons – ásványolaj eredetű aromás szénhidrogének) csoportba. Jelenlegi ismereteink szerint a MOAH csoport jóval veszélyesebb, mint a MOSH. A MOAH migránsok ugyanis gyaníthatóan karcinogén hatásúak az emberi testben. Mivel az EU-ban léteznek korlátozó előírások e migránsok maximálisan mennyiségére nézve az élelmiszerekben, szükségszerű, hogy a csomagolóanyagok migránsaiként vizsgáljuk azokat. Ebben a dolgozatban a szerző néhány, az EU szabályozórendszerében érvényes hivatalos határértéket is megemlít.

A fentebb említett két csoport nagyszámú, különböző típusú szénhidrogén molekulát foglal magában. Ez az oka annak, hogy e vegyületek analitikája bonyolult. A szerző munkahelyén egy LC-GC-FID kapcsolt technikát alkalmaznak a MOSH és MOAH típusú vegyületek meghatározására különböző élelmiszermintákból. Ahhoz, hogy a kapcsolt technikával nyert összetett kromatogramokat helyesen lehessen értelmezni, igen jól képzett laboratóriumi személyzetre van szükség, amely képes felismerni a MOAH és MOSH vegyületek csúcs-sorozatait és meg tudja különböztetni azokat, amelyek nem ezektől a vegyületektől, hanem a mintákban található egyéb szénhidrogénektől származnak.

2. Bevezetés

Jogszabályok írják elő, hogy csak biztonságos élelmiszerek kerülhetnek az elárúsító helyek polcaira. Ennek értelmében az élelmiszerek csomagolásának az elérhető legjobb gyártási gyakorlatot kell követnie, hogy elkerülhetővé váljék az olyan, nem kívánatos komponensek migrációja a csomagolóanyagból az élelmiszerbe, melyek kockázatot jelenthetnek a fogyasztó egészségére és kedvezőtlenül befolyásolják az élelmiszerek szagát és ízét.

A jogalkotók az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkező anyagok kezelésének céljából számos rendeletet alkottak. Ilyenek többek között az 1935/2004-es, az élelmiszerekkel érintkező anyagokra és árucikkekre vonatkozó EU rendeletet, illetve a 2023/2006-os, az élelmiszerekkel érintkező anyagokra vonatkozó, jó gyártási gyakorlatot ismertető EC rendeletet (GMP előírás).

A jogszabályok azonban sok esetben nem tartalmazzanak konkrét, gyakorlatnak megfelelő előírásokat.

¹ WESSLING GmbH Oststraße 7 D-48341 Altenberge

¹ WESSLING GmbH Oststraße 7 D-48341 Altenberge

kat, sokkal inkább irányelvként használhatóak. Ez az oka annak, hogy az érintett szakemberek különböző útmutatókat, ajánlásokat, kiegészítő szabványokat is kénytelenek használni, hogy a követelményeknek mindenben megfelelő gyártási és csomagolási gyakorlatot folytathassanak, illetve e gyakorlatot szabályszerűen ellenőrizni tudják.

Az érvényes jogszabályokban a csomagolószerekből származó ásványolaj jellegű szennyezőanyagok megítélése nem minden esetben egyértelmű, ezért az egyes rendeletek pontosítására lenne szükség.

A WESSLING Cégcsoport analitikai szolgáltató laboratóriumának egyik feladata az, hogy segítse ügyfeleinket abban, hogy tevékenységük megfeleljen a jogszabályi követelményeknek.

A csomagolóanyagból származó ásványi olajok elbírálásának tárgyalás szemléletes példaként szolgál arra nézve, hogy bizonyos megfelelőségi értékelési folyamatok gyakorlati megvalósítása a konkrét követelmények jogszabályi leírásának hiányában nem könnyű feladat, és egy egyszerű, „egyedi” analitikai vizsgálat elvégzése önmagában nem mindig elégséges.

2012. november 26-án a Stiftung Warentest 24 különböző, csokoládét tartalmazó, adventi naptár formátumú dobozban forgalomba hozott termékek ásványi olaj tartalmának eredményét tette közzé [1]. Az ásványi olajok és más rokon vegyületeik valamennyi vizsgált termékben kimutathatóak voltak. Feltételezték, hogy az említett migránsok újrahasznosított papír feldolgozásával készült kartonpapír anyagú csomagolószerekből származhattak.

Ez a hír összecseng azzal a vitával, ami 2009 óta zajlik ezen a területen. A svájci Bundesinstitut für Risikobewertung (Szövetségi Kockázatbecslési Intézet, BfR) 008/2010 számú, 2009. december 9.-én közzétett állásfoglalásában, „Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel” (Ásványi olajok migrációja a csomagolóanyagokból az élelmiszerekbe) részletesen is-

merteti a zürich-i kantoni laboratóriumban dolgozó Koni Grob kutatási eredményeit, amelyek szerint az újrahasznosított papírok szignifikáns mennyiségben tartalmaznak ásványi olajokat [2].

A csomagolószerek ásványi olajtartalma nagyrészt újságok nyomdafestékéből származik. Ha egy élelmiszer, mint például a reggeli gabonapelyhek, búzadara vagy rizs ilyen keménypapír-anyagba vannak csomagolva, a csomagolásból nagy mennyiségű ásványi olaj jellegű komponensek migrálhatnak az élelmiszerbe, amelyek a termékek elfogyasztása során az ember szervezetébe kerülnek [2]. A Szövetségi Kockázatbecslési Intézet (BfR) amellet foglal állást, hogy az ásványi olaj jellegű anyagok migrációjának lehetőségét a minimálisra kell csökkenteni.

A német Igazságügyi és Fogyasztóvédelmi Minisztérium Német Fogyasztói Termékek Rendeletének (Bedarfsgegenständeverordnung) 22-ik cikkelye felsorolja az ásványi olaj jellegű migránsok határértékeit az újrahasznosított papír csomagolóanyaggal rendelkező élelmiszerek esetén. Az ásványi olajokat két csoportba sorolja, amelynek rövidítései: MOSH (telített szénhidrogéneket tartalmazó ásványi olajok) és MOAH (aromás szénhidrogéneket tartalmazó ásványi olajok). A C_{10} - C_{25} lánchosszal bíró MOSH típusú vegyületekre 0,6 mg/kg határértéket írtak elő. A C_{10} - C_{25} lánchosszú MOAH jellegű vegyületeknél pedig a javaslat szerint legfeljebb a kimutatási határ (0,15 mg/kg élelmiszer) alatt fordulhatnak elő MOAH vegyületek.

2011. április 14-én, a BfR fogyasztó cikkekről ülésező bizottságának hetedik ülésén értékelte azokat az ásványi olajokat, amelyek adalékként jellemzően előfordulnak [3]. Ennek megfelelően a C_{10} - C_{16} lánchosszúságú MOSH típusú vegyületekből felnőtt egyéneknek a napi tolerálható mennyiség 12 mg (nagy tisztaságú folyékony paraffinek megfelelően az értéket). Ez az érték összhangban van a BfR XXXVI. „Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt” (Élelmiszerekkel érintkező papírok és kartonanyagok) nevű ajánlásával [4].



A kép illusztráció / The picture is illustration

Assessment of conformity of food contact materials – Migration of mineral oil components into foodstuffs

Dr Christophe Goldbeck

1. Summary

The author has written a general survey on the topic of mineral oil origin migrants arising from the several paperback packaging materials of foodstuffs, polluting the processed foods. Mainly these polluting mineral oil origin compound are the solvent component of printing inks of different newspapers, paperback covering. Amongst these materials can be find numerous type of hazard compound for the human metabolism, migrating into the foodstuffs and forwarded into the human gut by the consumed foods. These compounds are typed in two main groups: MOSH (**M**ineral **O**il **S**aturated **H**ydrocarbons) and MOAH (**M**ineral **O**il **A**romatic **H**ydrocarbons). As the contemporary knowledge de MOAH group is more hazardous than MOSH. They doubt the MOAH migrants can cause risk of cancer in the human body. While in the EU there are several limitations of these chemicals in the food products, there is a necessity to investigate them as packaging migrants. In this article the author describes a few official limitation data of these compounds forced by the European legislation.

These two groups mentioned above, involve vast number of different type of hydrocarbon molecules. That's why the analysis of these compounds is very complicated. At the author's workplace they use a hyphenation technics, involving an LC-GC-FID system to investigate the MOSH and MOAH compounds from different food samples. To achieve correct interpretation of complex chromatograms delivered by the hyphenated system, needs very well skilled laboratory stuff, which is able to recognise the MOAH and MOSH origin peak series and they can divide the several peaks originating the other non-MOSH and non-MOAH hydrocarbons existing in the sample.

2. Introduction

Legislature requires that only safe foodstuffs are put on the shelf of the market. This means also that the production of food packaging has to follow best practice standards to avoid the migration of undesirable substances to the packed food that may be a hazard to human health, may change the food in an unacceptable manner or influence it negatively with regards to smell and taste. To ensure this, the legislator has passed various provisions and laws, including the EU Regulation 1935/2004 on materials and articles intended to come into contact with food and the EC Regulation 2023/2006 on good manufacturing practice for materials and articles intended to come into contact with food (GMP Regulation). However, these are usually not specific enough, which leads to experts using guidelines, recommendations and auxiliary standards in deciding whether the described requirements are being met. The very controversial debate about mineral oils from packaging clearly reveals that opinions can differ greatly and that there is a need for further clarification. Nevertheless, we as a testing institute have to support our customers in their efforts to fulfil the statutory requirements. The example of mineral oils from packaging serves

to illustrate that this task, that is, a conformity assessment procedure in the absence of concrete requirements, is by no means trivial and that individual investigations are usually insufficient.

On 26 November 2012, Stiftung Warentest published in the internet the test results of 24 advent calendars boxed chocolate from which had been tested for mineral oils [1]. Mineral oils and related substances had been found in all tested products. It was assumed that the mineral oil components probably mostly derived from the cardboard packaging, which had been produced from recycled waste paper.

This news was absorbed by a discussion that has been going on since 2009. In its statement No. 008/2010 "Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel" (Migration of mineral oil from packaging materials to foodstuffs) of 09 December 2009, the Federal Institute for Risk Assessment (BfR) describes the research results by Koni Grob from the Kantonales Labor Zurich stating that recycling cardboard can contain significant amounts of mineral oil [2]. The source of mineral oils was said to be predominantly printing inks as are commonly used in newspaper printing. If food such as breakfast cereals, semolina and rice is packed in such cardboard boxes, large amounts of mineral oils from the packaging can migrate to the food and are subsequently easily absorbed by the human body upon consumption [2]. In its evaluation, the Federal Institute for Risk Assessment (BfR) concluded that the migration of mineral oils to food should be minimised.

The draft for the 22nd ordinance amending the German Consumer Goods Ordinance (Bedarfsgegenständeverordnung) lists limit values for the migration of mineral oils from food consumer goods containing waste paper. It classifies mineral oils into two different groups: MOSH (**M**ineral **O**il **S**aturated **H**ydrocarbons) and MOAH (**M**ineral **O**il **A**romatic **H**ydrocarbons). A limit value of 0.6 mg per kg food was set for MOSH with a chain length of C₁₀ to C₂₅; MOAH with a chain length of C₁₀ to C₂₅ should be virtually unverifiable (detection limit: 0.15 mg per kg food).

The minutes of the seventh meeting of the BfR Commission for Consumer Goods from 14 April 2011 contain an assessment of mineral oil mixtures that are used as a formulation additive [3]. According to this assessment, the daily exposure to MOSH with a chain length of C₁₀ to C₁₆ of up to 12 mg per person can be temporarily tolerated (as per the purity standards for liquid paraffins). This value corresponds with the BfR recommendation XXXVI "Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt" (Food contact papers, cartons and cardboards) [4]. The risk assessment carried out by the BfR Commission points out that the currently included additional safety factor of 5 could in future be dropped following ongoing evaluation procedures by the European Food Safety Authority (EFSA) [5] and by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). In this event the BfR considers raising the tolerable daily exposure to 60 mg per person. It must be mentioned here that the EFSA currently assumes that the daily exposure to MOSH is 0.3 mg/kg body weight, which corresponds to 18 mg per person weighing 60 kg. The reason is that MOSH can be found in almost all food groups. This is why the responsible German Federal Ministry of Food and Agriculture (BMELV) is very likely to abstain from introducing statutory limit values for the mi-

A BfR Bizottság által elvégzett kockázatelemzés dokumentuma hangsúlyozza, hogy a jelenleg alkalmazott 5-szörös biztonsági faktort a jövőben csökkenthetik az Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság (EFSA) és a FAO/WHO Szakértői Bizottsága (JECFA) által folytatott kockázatértékelési eljárás után [5]. A BfR javaslata szerint az elfogadható legnagyobb napi beviteli érték 60 mg/nap/fő értékre emelhető fel. Meg kell említeni továbbá, hogy az EFSA jelenlegi állásfoglalása szerint a napi expozíció 0,3 mg MOSH/fő/ttkg (testtömeg-kilogramm) lehet. Ez az érték egy 60 kg tömegű felnőtt személyre számítva 18 mg/fő/nap mennyiségnek felel meg. E becsült érték abból adódik, hogy MOSH típusú szénhidrogének csaknem minden élelmiszerben megtalálhatók. Ezért Német Szövetségi Élelmezési és Mezőgazdasági Minisztérium (BMELV) egyelőre tartózkodik attól, hogy törvényben megszabott határértéket vezessen be a MOSH migrációjára vonatkozóan a német fogyasztói termékekre vonatkozó rendeletekben.

Az aromás szénhidrogéneket tartalmazó ásványi olajok (MOAH) kockázatértékelése alapvetően különbözik a MOSH típusú vegyületeknél folytatott gyakorlattól. A MOAH típusú vegyületekkel kapcsolatban ugyanis gyanítják, hogy az emberi szervezetbe kerülve rákos elváltozásokat okozhatnak. E feltételezés alapja az, hogy a MOAH vegyületek szerkezeti hasonlóságot mutatnak az igazolhatóan karcinogén policiklikus aromás szénhidrogénekkel (PAH). Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy az EFSA mind eddig nem végzett e kérdésre vonatkozóan döntőnek számító kockázatbecslést a jelenleg rendelkezésre álló adatok elégtelensége miatt. Azonban várható, hogy a MOAH típusú szennyezők maximálisan megengedhető mennyisége az élelmiszerekben a mindenkori kimutatási határ lesz, hogy MOAH jellegű anyagok a lehető legkisebb mennyiségben kerülhessenek át a csomagolóanyagokból az élelmiszerekbe a fogyasztók egészségének védelme érdekében.

3. Laboratóriumi vizsgálatok

A fent említett határértékeket tekintve, az ásványi olaj jellegű vegyületek meghatározása összetett mátrixokban a még megengedhető rendkívül alacsony koncentráció-tartományokban – különösen olyan esetekben, mint egyes magas zsirtartalmú élelmiszerek – nagyon nehéz feladat. Meghatározásukhoz olyan módszerre van szükség, amely a zavaró mátrixot és a vizsgálandó komponenst megfelelően el tudja választani egymástól, ugyanakkor a módszer analitikai érzékenysége és precizitása is elégséges kell, hogy legyen. A Wessling Cégcsoport altenberge-i laboratóriumában a jelenleg elérhető legmodernebb és legérzékenyebb analitikai eszközök és módszerek alkalmazásával, a teljesen inhomogén mátrixok is megfelelően vizsgálhatók. Az ásványi olaj jellegű anyagok esetén az alkalmazott módszer egy on-line csatolt LC-GC-FID rendszer, amely Grob munkája alapján Axel Semrau GmbH valósított meg; ezt a módszert javasolta a BfR is, és jelenleg szin-

tén ezt alkalmazást használják a német hatóságok is [6, 7, 8]. Alkalmazott kapcsolt technika kifejezetten nagyhatékony elválasztást tesz lehetővé.

Az első lépésben a zavaró mátrixot folyadékkromatográfiával (LC) választottuk el az ásványolaj frakciótól. Ezzel egy időben a MOSH és MOAH frakciókat is elválasztottuk egymástól. A kézi beavatkozást igénylő módszer alkalmazása során a MOSH és MOAH frakciókat egyenként izoláltuk, majd valamennyi frakciót gázkromatográfiás rendszerben (GC) azonnal tovább szeparáltuk. A MOSH és a MOAH frakciók komponenseinek detektálásához és mennyiségi meghatározásához egyaránt lángionizációs detektort (FID) alkalmaztunk, amely megfelelően robusztus és lineáris jelet ad a szénhidrogének lánchosszúságának, illetve szénatom-számának függvényében. A mennyiségi meghatározáshoz belső standardként kolesztent, perilént, tercier-butyl-benzolt, valamint C₁₂, C₁₄, C₁₆ és C₄₀ lánchosszúságú szénhidrogéneket alkalmaztunk.

Mivel a MOSH és a MOAH csoportot együttesen néhány ezer vegyület alkotja, a kromatogram csúcsai egymással átlapoltan jelennek meg. Így a mennyiségi meghatározáshoz az egyedi csúcsok helyett azok összes területét kell integrálni. A szakzsargon „csúcsok rengetegének” írja le az ilyen, átlapoltsúcsokból álló kromatogramot.

Mivel a gázkromatográfia (GC) nem képes elviselni olyan oldószermennyiséget, mint a folyadékkromatográfia (LC), a gázkromatográfiás elemzésre irányított mennyiséget számottevően csökkenteni kell. Ez a művelet azonban megnöveli az egyes, elsősorban illékony ásványi olaj frakciók diszkriminációjának kockázatát a mintában. A kézi beavatkozást igénylő módszerrel szemben az illékony vegyületek diszkriminációjának csökkentése érdekében előnyösebb, ha a folyadék- és gázkromatográfiás rendszer közvetlen összeköttetésben áll egymással. Az on-line csatolt LC-GC-FID rendszerben az egyes műszer egységek közötti összeköttetés egy retenciós csapdán keresztül valósul meg, így az oldószert egy időben párolog el.

A mérés során számtalan élelmiszerkomponens zavaró hatása érvényesülhet. A zavaró hatások csökkentése végett a minta-előkészítésnek mátrix-specifikusnak kell lennie az élelmiszer és a csomagolóanyag típusának megfelelően. Az interferencia csökkentésére példaként használhatjuk az aktivált alumínium-oxidos előválasztást, vagy a zavaró olefinok epoxiddá alakításának módszerét.

3. Értékelés

A fenti megállapításoknak megfelelően, a csomagolóanyagokat, beleértve az aktív és intelligens csomagolásokat is, a jó gyártási gyakorlatnak megfelelően kell előállítani. Ennek teljesülése esetén az életszerű, az előrelátható felhasználásnak megfelelő körülmények között nem szennyezhetik az élelmiszert olyan

gration of MOSH to foodstuffs into the German Consumer Goods Ordinance.

The current risk assessment for mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) is fundamentally different. These substances are under suspicion of causing cancer. This suspicion is based on structural analogies between MOAH and the verifiably carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). However, the EFSA has so far been unable to carry out a final risk assessment due to insufficient data. Yet it may be assumed that a detection limit for MOAH will be defined for preventive consumer protection reasons and that virtually no MOAH must migrate to foodstuffs.

3. Laboratory analysis

Taking into account the above mentioned limit values, quantification of mineral oil fractions in complex matrices, especially in foodstuffs with a high fat content, is anything but trivial. This requires a method that is able to sufficiently separate the interfering matrix from the mineral oil fractions and that is sensitive enough for precise measurement. WESSLING has established at its Altenberge site one of the most modern and sensitive analysis methods currently available to assess even very inhomogeneous matrixes. The method we use is on-line coupled LC-GC-FID system, developed by Koni Grob and realised by Axel Semrau GmbH; this method has been presented by the BfR and is currently being implemented by German authorities [6, 7, 8]. It combines two separation methods, which results in a very high separation performance.

In a first step, liquid chromatography (LC) is used to separate the interfering matrix (for example, lipids) from the mineral oil fractions; at the same time, MOSH and MOAH fractions are separated from each other. In the manual method, the MOSH and MOAH fractions are captured individually and each subsequently separated by gas chromatography (GC). Detection and quantification of MOSH and MOAH is effected by a flame ionization detector (FID), which has proven very reliable and robust due to the linear response in relation to the chain length or the number of carbon atoms in the hydrocarbons. The internal standards used for controlling and quantifying the mineral oil fractions are cholesten, perylene, tert-butyl benzene, C12, C14, C16 and C40. Because MOSH and MOAH are complex mixtures of several thousand compounds, whole areas of overlapping individual peaks are integrated instead of individual peaks; these overlapping peaks are also described as forests of peaks in the reference literature.

Gas chromatography (GC) cannot cope with the amounts of solvents that accrue in liquid chromatography (LC), which is why these amounts require significant reduction prior to the transfer to gas chromatography. This entails the danger of discriminating the mineral oil components, especially of the highly volatile hydrocarbons. To avoid discrimination in this process step, the direct coupling of liquid chromatography with gas chromatography has proven a particularly elegant solution compared to the manual method. The transfer in the on-line coupled LC-GC-FID method is effected by a retention gap process whereby the solvent is vaporised simultaneously.

Various foodstuffs contain ingredients that can interfere with the analysis in the method described above. This is why preparation has to be adapted to the foodstuff or the packaging, for example, by previous separation of activated aluminium oxide extracts or epoxidation of olefins.

A kép illusztráció / The picture is illustration

anyagokkal, amelyek veszélyeztethetik az emberi egészséget vagy nem-kívánatos változást okozhatnak az élelmiszerek érzékszervi tulajdonságaiban az 1935/2004-es EU rendeletben 3 (1) cikkelyében leírtak szerint.

Az ásványi olajok migrációjával kapcsolatban az előbbiekben említett elégtelen toxikológiai adatok birtokában teljes értékű kockázatértékelést nehéz végezni, így a kockázat mértékének pontos meghatározása nehéz feladat. Jelenlegi tudásunk szerint a MOAH típusú vegyületek lehetséges rákkeltő anyagoknak minősíthetők ugyan, de ez nem teljes mértékben bizonyított.

Annak ellenére, hogy az emberi egészségre vonatkozó veszélyt nem bizonyították teljes körűen, azt biztosítani kell, hogy a migráció során az egyes anyagok ne változtathassák meg kedvezőtlenül a csomagolt élelmiszer tulajdonságait. A kockázat pontos mértékét minden esetben egyedileg kell értékelni, figyelembe véve azt, hogy a nem csomagolt élelmiszer milyen mértékben tartalmazza az adott kőolaj-eredetű vegyületeket akár természetes formájában is.

Megbízható kockázatértékelési tevékenységet természetesen csak megbízható analitikai eredmények alapján lehet végezni. Az előbbiekben vázolt on-line kapcsolt analitikai rendszer a jelenleg legjobb elérhető eszköz a MOSH és MOAH vegyületcsoportok meghatározására csomagolt élelmiszerek esetén. Figyelembe kell venni, hogy a MOSH és a szerkezetiileg hasonló POSH (Polyolefinic Oligomeric Saturated Hydrocarbons) és a PAO (Poly-Alpha-Olefins) elkülönítése jószerevével lehetetlen.

A POSH és PAO (poli-alfa olefinek) vegyületek a műanyagok közé sorolható oligomerek, amelyek az ásványi olaj-frakciókhoz hasonlóan változatlan formában képesek csomagolóanyagból az élelmiszerekbe migrálni. A poliolfíneket, mint a polietilén (PE) és a polirpopilén (PP) kézenfekvő példa gyanánt szogálhatnak arra, hogy a monomer etilén, illetve a propilén di-, tri-, tetra-, és oligomer formába rendeződve hasonló módon jelennek meg a kromatogramon, mint az említett MOSH frakció, csak ahhoz képest valamivel rendezettebb formában. A POSH, PAO és MOSH frakció átlapolása miatt a frakciók elválasztása, csoportosítása, és mennyiségi meghatározása jelenleg nem lehetséges a kromatogram alapján [8].

A MOSH és a MOAH frakció aránya indikátora lehet annak, hogy a fentebb vázolt módszerrel nemcsak a MOSH és MOAH frakció jeleit érzékeltük a kromatogramon (valószínűleg más vegyületcsoportok is adtak átlapolódó jeleket – a szerkesztő megjegyzése). A hagyományos ásványi olaj jellegű szénhidrogének közé tartozó anyagok – mint például az újságok nyomtatótintájában is használt – oldószerek komponenseinek mennyisége egymáshoz viszonyított aránya jellemző: a MOSH frakció aránya hozzávetőlegesen 75%, a MOAH frakció aránya pedig kb. 25%. A

kockázatok értékelésénél ezeket az arányszámokat érdemes figyelembe venni. Legvégül széleskörű ismeret és tapasztalat is szükséges. A kromatogramok értékeléséhez széleskörű ismeretekre és tapasztalatokra van szükség annak érdekében, hogy elkerüljük az analitikai eredményekből levont hibás megfelelőségi döntéseket.

Figyelembe kell venni, hogy az élelmiszerek csomagolására az alkánok engedélyezett vegyületek. Ahogyan azt az előzőekben említettük, a BfR XXXVI. számú javaslata is engedélyezi a C₁₀-C₁₆ lánchosszú alkánok használatát. Ezen túlmenően a 21-ik német Bedarfsgegenständeverordnung (Fogyasztói cikkek-ről szóló rendelet) előterjesztése felsorolja azokat az anyagokat és összetevőket, amelyek a jövőben a nyomdafestékekben előfordulhatnak. A felsorolt kémiai anyagok elkülönítése nem lesz egyszerű azok szerkezeti hasonlósága miatt a MOSH és MOAH vegyületek csoportjaitól.

A bevezető szakaszban ismertetett határértékek ismeretében, a csomagolás megfelelőségének megállapításához az egyes komponensek (papír, műanyagok, ragasztó anyagok, nyomdafestékek) differenciált vizsgálatára van szükség. Ez a vizsgálat magában kell, hogy foglalja a teljes körű értékelést, beleértve a kapcsolódó ellenőrzést, és egyéb elemzési folyamatokat. Itt kell megemlítenünk, hogy az ipar élelmiszerek csomagolására kínált olyan anyagokat és nyomdafestéket is, amelyek mentesek az ásványi olajoktól, így alacsony migrációs tulajdonságukkal hatékony védelmet jelentenek az élelmiszerek számára.

Egy másik fontos szempont az a tény, hogy sok élelmiszer már feldolgozás és csomagolás előtt eredendően szennyezett lehet ásványi olajokkal vagy tartalmazhat olyan vegyületeket, amelyek hasonló szerkezetűek lehetnek, mint az ásványi olajszármazékok. E miatt az élelmiszerek és alapanyagaik feldolgozás előtt és feldolgozás utáni vizsgálata szükséges ahhoz, hogy pontosan megállapítható legyen, hogy az ásványi olaj jellegű szennyeződés eredetileg jelen volt-e az adott élelmiszerben, vagy a csomagolóanyagból került át a termékbe.

Ez az oka annak, hogy egy olyan eredmény alapján, amely a MOSH vagy MOAH vegyületek jelenlétét mutatja, önmagában nem tudjuk megállapítani, hogy a szóban forgó szennyeződés a csomagolóanyag nyomdafestékéből, vagy máshonnan került bele a vizsgált élelmiszerbe. Ismét emlékeztetek a Stiftung Warentest már említett feltételezésére, amely szerint az adventi kalendárium-dobozban található csokoládék ásványi olaj jellegű szennyezőanyagai az újrahasznosított anyagból készült keménypapír csomagolásból származott [1]. A TU Darmstadt a saját kutatásában ugyanis olyan megállapításra jutott, hogy a vizsgált 24 dobozból 23 darab a feltételezéssel ellentétben nem újrahasznosított és így esetlegesen nyomdafestéket tartalmazó papírból, hanem új,

4. Evaluation

As stated above, materials and articles, including active and intelligent materials and articles, shall be manufactured in compliance with good manufacturing practice so that, under normal or foreseeable conditions of use, they do not transfer their constituents to food in quantities which could endanger human health, bring about an unacceptable change in the composition of the food or a deterioration in its organoleptic properties (Article 3 (1) of the EU Regulation 1935/2004).

Due to the above mentioned, partly insufficient toxicological data record, the final assessment of whether the migration of mineral oils to foodstuffs really poses a threat to human health remains difficult. According to current knowledge, MOAH are considered as probably carcinogenic; however, this has not yet been definitely proven. Also, no marker substances with clearly carcinogenic potential have been definitely identified so far.

Even though the threat to human health cannot be definitely proven, it must be assessed whether the migration of substances from packaging has not at least changed a foodstuff in an intolerable manner. This may need to be determined for each individual case, taking into consideration also the usual amounts that are found in not yet packed foodstuffs.

Reliable analysis results are the basis for a reliable evaluation. The on-line coupling system described above is the currently the best technics for quantifying MOSH and MOAH in foodstuffs and packaging. Differentiation between MOSH and structurally similar fractions such as POSH (polyolefinic oligomeric saturated hydrocarbons) and PAO (poly-alpha-olefins) is near impossible. POSH (Polyolefinic Oligomeric Saturated Hydrocarbons) and PAO (Poly-Alpha-Olefins) are oligomers of plastics that remain uncombined and can migrate to foodstuffs just like mineral oil fractions. The polyolefins polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are plausible examples for the fact that the monomers ethylene and propylene combine to form di-, tri-, tetra- and oligomeres and present a similar, though more ordered image in the chromatogram as a MOSH fraction. In the event of POSH, PAO and MOSH fractions superimposing on each other, the separation, definite classification and quantification of fractions is currently not possible [8]. The ratio of MOSH and MOAH may be an indicator that not only MOSH and MOAH fractions were captured by the method described above (it is possible, other compounds resulted overlapped peaks on the chromatogram – note of editor). Classical mineral oil hydrocarbons, for example, the used newspaper printing inks, have a ratio of approximately 75% MOSH and 25% of MOAH. Ultimately, extensive experience is required to correctly interpret the chromatograms and avoid wrong conclusions.

It must also be taken into account that alkanes are permitted in the production of food packaging; as mentioned above, the BfR recommendation No. XXXVI permits the use of alkanes with a chain length of C_{10} to C_{16} by way of additives. Moreover, the draft of the 21st ordinance amending the German Consumer Goods Ordinance (Bedarfsgegenständeverordnung) lists substances and compounds that in future may be contained in printing inks; here, too, various substances are included that are likely to be hard to differentiate from MOSH and MOAH because of their structural similarities.

Due to the analysis limit values given above, the conformity assessment of packaging requires the differentiated analysis of the individual components (papers, plastics, glues, printing inks) to exclude mineral oil components. This includes a complete assessment of the formula including the related verification by analysis. It must be mentioned in this context that the industry offers materials and printing inks for food packaging that are free of mineral oils and display low migration as well as effective barriers.

Another important aspect is the fact that many foodstuffs and primary products are already contaminated with mineral oils or contain compounds that are similar to mineral oils before they are processed and packed. The testing of primary products and foodstuffs prior to processing, after processing and after packaging can exclude the contamination with mineral oils during the production process and through migration from packaging.

Due to the reasons mentioned above, the testing of the packed finished product cannot always provide clarity whether a positive finding does indeed indicate MOSH or MOAH and whether mineral oils do derive from printing inks or the packaging.

An example is the earlier assumption by Stiftung Warentest that the mineral oil components in the advent calendar chocolates mostly derive from the cardboard packaging, which has been produced from recycled waste paper [1]. In its own research, the TU Darmstadt has found that 23 of the 24 boxed advent calendars tested by Stiftung Warentest had been made of fresh fibre materials and not of recycled waste paper [9]. So in the event of positive test results for mineral oil the identification of the source(s) of contamination remains a matter for individual testing and generalised statements are rather unrewarding.

Subsequent to the Stiftung Warentest publication, the Ministry for Climate Protection, Environment, Agriculture, Nature Conservation and Consumer Protection of the German Federal State of North Rhine-Westphalia has commissioned the Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Münsterland-Emscher-Lippe (CVUA-MEL, Chemical and Veterinary Investigations Office) to test chocolate from advent calendars for mineral oils. Eleven advent calendars were investigated using the on-line coupled LC-GC-FID method. Given a detection limit of 1.0 to 1.2 mg/kg food, no aromatic hydrocarbons were found in six of eleven samples. MOAH content just above the detection limit was found in three chocolate samples and MOAH content of 3.1 and 5.2 mg/kg food was found in two samples. Mineral oils from printing inks were definitely verified only in the sample with the highest content. In the case of the other sample with a content of 3.1 mg/kg, the test results did not allow the definite identification of the source. Here, the responsible supervisory authority has to take over the investigation of the cause [10].

This illustrates that the testing of a single sample does not necessarily result in a definite conclusion. Conformity assessment is a challenge in particular regarding mineral oils from packaging, yet it can be done with sufficient experience.

tiszta, rost jellegű anyagokból készült [9]. Ez rámutat arra, hogy pozitív eredmény esetén a szennyezés forrásának azonosítása további vizsgálatot igényel. Az általánosító feltételezések nem mindig célravezetőek.

A Stiftung Warentest-ben megjelentek után az Észak- Rajnai-Vesztfáliai Német Szövetségi Állam Klímavédelmi, Környezet- Mezőgazdasági-, Természetfenntartási és Fogyasztóvédelmi Minisztériuma felkérte a *Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Münsterland-Emscher-Lippe*-t (CVUA-MEL, Kémiai és Állategészségügyi Hivatal) hogy adventi nap-tár-dobozokban található csokoládékat vizsgáljon meg. Tizenegy kalendárum-doboz tartalmát vizsgálták meg LC-GC-FID kapcsolt technikát alkalmazó módszerrel. Vizsgálataik eredményeképpen 1,0-1,2 mg/kg alsó detektálási határ mellett 6 mintában nem tudták kimutatni az aromás szénhidrogéneket (MOAH). Közvetlenül a detektálási határ felett három csokoládé mintában találtak MOAH típusú szennyezőket. Két mintában találtak 3,1 és 5,2 mg/kg MOAH típusú szennyeződést. Egy másik minta esetében 3,1 mg/kg szintet találtak, de annak eredetét nem sikerült tisztázni. Így az illetékes hatóság további vizsgálatokat fogantatosított az eset tisztázása végett [10].

Az eset rávilágít arra, hogy egyetlen vizsgálatból nem helyes általános következtetéseket levonni. Az ásványolajok migrációját vizsgálni kell, de megfelelő szakmai háttér és szakmai tapasztalat hiányában nem lehetséges olyan döntéseket hozni, amelyek révén helyesen ítélnék meg az egyes csomagolóanyagok megfelelőségét.

5. Irodalom / References

- [1] Stiftung Warentest (2012): Adventskalender mit Schokoladenfüllung: Mineralöl in der Schokolade. <http://www.test.de/Adventskalender-mit-Schokoladenfuellung-Mineraloel-in-der-Schokolade-4471436-0/>
- [2] BfR (2009): Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel. Stellungnahme Nr. 008/2010 des BfR vom 09. Dezember 2009 http://www.bfr.bund.de/cm/343/uebergaenge_von_mineraloel_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel.pdf
- [3] BfR (2011): 7. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände. Protokoll der Sitzung vom 14. April 2011 http://www.bfr.bund.de/cm/343/7_sitzung_der_bfr_kommission_fuer_bedarfsgegenstaende.pdf
- [4] BfR (2014): XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt. Stand vom 01.10. 2014 <http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf;jsessionid=30D92A5129435DF27A951E6A7F5F1336>
- [5] EFSA (2012): Scientific Opinion on Mineral Oil Hydrocarbons in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy. EFSA Journal 2012 10 (6) p. 2704 <http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/doc/2704.pdf>

[6] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin und Kantonales Labor Zürich Messung von Mineralöl- Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien <http://www.bfr.bund.de/cm/343/messung-von-mineraloel-kohlenwasserstoffen-in-lebensmitteln-und-verpackungsmaterialien.pdf>

[7] Biedermann, M., Fiselier, K., Grob, K. (2009): Aromatic Hydrocarbons of Mineral Oil Origin in Foods: Method for determining the total concentration and first results. J. Agric. Food Chem 2009, 57, p. 8711-8721

[8] BfR: Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID. <http://www.bfr.bund.de/cm/343/bestimmung-von-kohlenwasserstoffen-aus-mineraloel-oder-kunststoffen.pdf>

[9] Geiger, G., A. (2012) : TU-Darmstadt: Recyclingkarton kann nicht die Ursache für Mineralöl in Adventsschokolade sein. <http://www.vdp-online.de/en/presse/news/details/article/tu-darmstadt-recyclingkarton-kann-nicht-die-ursache-fuer-mineraloel-in-adventsschokolade-sein.html>

[10] Ministerium Für Klimaschutz Umwelt Landwirtschaft Natur Und Verbraucherschutz http://www.umwelt.nrw.de/ministerium/presse/presse_aktuell/presse121218.php



A kép illusztráció / The picture is illustration