



Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal

Élelmiszerlánc-biztonsági Laboratórium
Igazgatóság

Toxikológiai Nemzeti Referencia Laboratórium
FCM - Food contact materials
2019



**Az FCM Nemzeti Referencia Laboratórium,
Hatósági Laboratórium
feladata / tevékenysége:**

- Szoros együttműködés az EURL-lel—körvizsgálatok, kérdőívek, összesítések, feladatok
 - Laboratóriumi vizsgáló módszerek kidolgozása, fejlesztése
 - Tájékoztatás
 - Hatósági ellenőrzés / Monitoring laboratóriumi vizsgálatok tervezése, elvégzése
-
- Szolgáltatás: forgalomba hozatal előtti élelmiszerbiztonsági vizsgálatok

Az élelmiszerrel érintkező anyagok területe az élelmiszerlánc-biztonság szerves része.

- A biztonságos táplálkozás biztosítása nem fejeződik be az élelmiszer vizsgálatával—az élelmiszerrel érintkező anyagoknak is biztonságosnak kell lenniük.

Élelmiszerekkel érintkező anyagok kockázatai

- Az élelmiszerek a feldolgozás, tárolás, ételkészítés és fogyasztás során különféle
 - eszközökkel
 - csomagolóanyagokkal
 - tároló és szállítóberendezésekkel
 - edényekkel
 - gépekkel, stb.
- kerülhetnek érintkezésbe, amelyekből
 - ⇒ **idegen anyagok oldódhatnak ki**
 - ⇒ **minden típusú élelmiszert elszennyezhetnek**

Az FCM **biztonságossága azon múlik, hogy sikerül-e elérni, hogy az érintkezés folyamán kémiai anyagok ne vándoroljanak (migráljanak) veszélyes mennyiségben az élelmiszerekbe.**

FCM

⇒ Élelmiszer

⇒ Ember



Az ily módon az élelmiszerbe kerülő idegen anyagok élelmiszerbiztonsági kérdéseket vetnek fel

⇒ **szigorú kémiai élelmiszerbiztonsági követelmények!**

Az EU élelmiszerekkel érintkező anyagokra vonatkozó alaprendelete 1935/2004/EK

- - **Általános követelmények:**

Az anyagokat és tárgyakat a ***helyes termelési gyakorlatnak megfelelően*** kell előállítani úgy, hogy a szokásos vagy az előrelátható felhasználási körülmények között ne adhassák át összetevőiket az élelmiszereknek olyan mennyiségben, ami

- veszélyeztetheti az emberi egészséget
- az élelmiszerek összetételében kedvezőtlen változást okozhat,
- az érzékszervi jellemzők rosszabbodását idézheti elő

- - **Forgalomba hozatal—jelölés (írásos vagy szimbólum)**

- - **Nyomon követhetőség**

Átveszi a 2007/19/EK irányelvből a „**megfelelőségi nyilatkozat**” és az „**igazoló dokumentumok**” fogalmát

A **megfelelőségi nyilatkozat** egy olyan dokumentum, amelyben az élelmiszeripari vállalkozó – a kiskereskedelmi szakasz kivételével – a gyártás és forgalmazás minden szakaszában nyilatkozik, hogy a termék megfelel a vonatkozó előírásoknak.

Az **igazoló dokumentumok** olyan, a nemzeti illetékes hatóság kérésére bemutatandó dokumentáció, amely a gyártás minden szakaszára vonatkozóan összetételi adatokkal, vizsgálatokkal, számításokkal, stb. igazolja, hogy a termék megfelel a rendelet előírásainak.

A műanyagokra vonatkozó, a kémiai élelmiszerbiztonságot szolgáló első irányelv az EGK-ban 1980-ban jelent meg. Ezt továbbiak követték, majd jöttek azok kiegészítései, módosításai 2009-ig bezárólag.

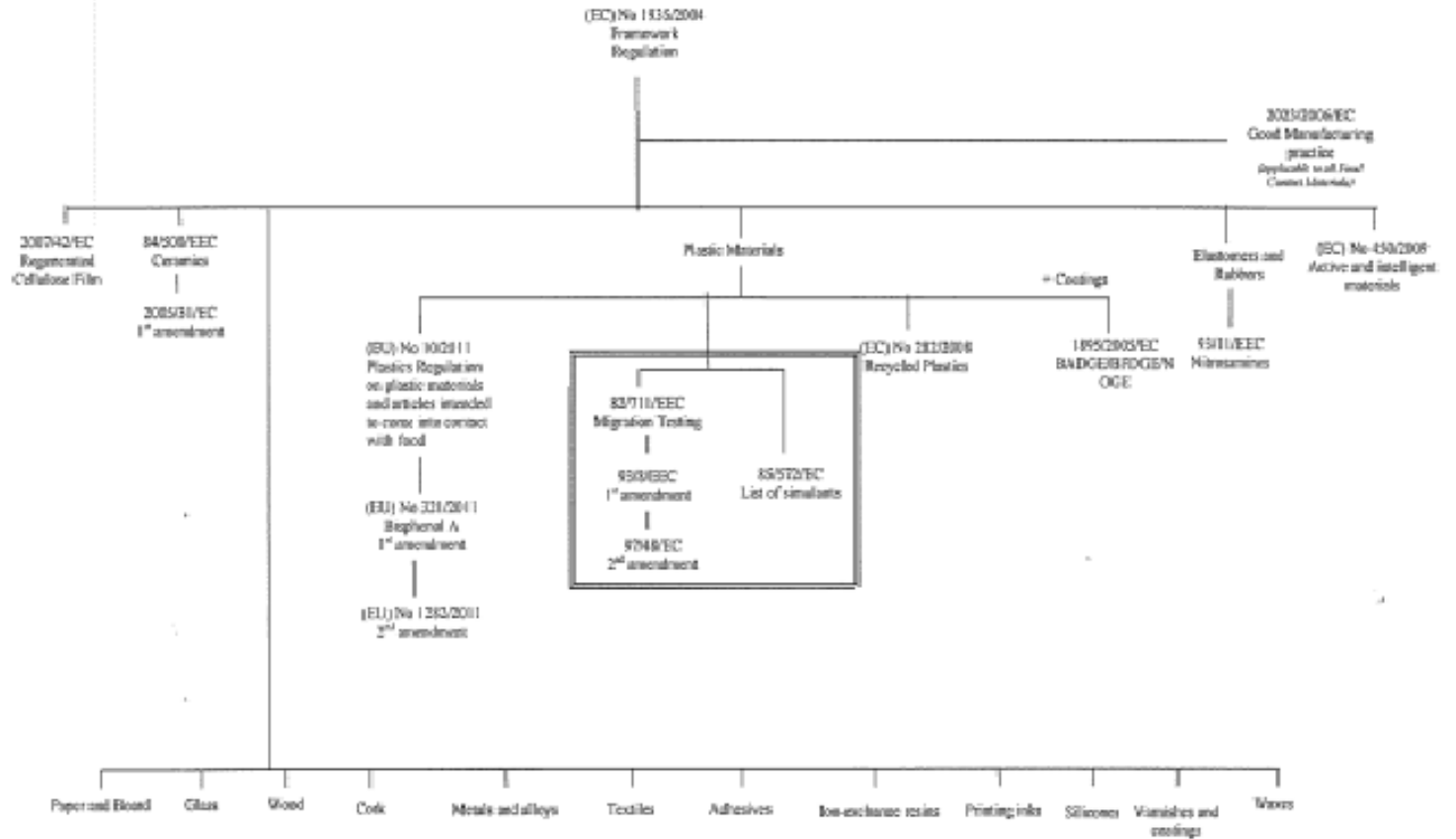
A rendszer már nehezen volt áttekinthető, az irányelvek átvétele lassú volt, gátolta az innovációt.

A tagállamok szakértőivel és az érintett iparágak képviselőivel folytatott több éves egyeztetést követően megjelent „A Bizottság **10/2011/EK rendelete** (2011. január 14.) az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő **műanyagokról és műanyag tárgyakról**” (továbbiakban: **R.**).

Overview of EU legislation (last update 08/02/2012)

(EU) No 10/2011 and its amendment as regards the restriction of use of Bisphenol A in plastic infant feeding bottles will be applicable as of 1 May 2011.

As of 1 January 2013 the rules provided by the legislations in the right green double frame will be replaced by the provisions on migration testing and simulants in (EU) No 10/2011



Disclaimer: This document is intended to be used as a working document and the Institutions do not assume any liability for its content.

Az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagokról és műanyag tárgyokról 10/2011/EK Rendelet (R)

Az olyan anyagok és tárgyak összkioldódási és specifikus kioldódásának vizsgálata, amelyek még **nem** kerültek érintkezésbe élelmiszerekkel.

- Első lépés a ***kioldódási vizsgálati paraméterek meghatározása***.
- Ezeknek az anyag tervezett, előre látható felhasználásának még reális, de legszélsőségesebb körülményeinek kell megfelelni („worst case”).
- Ismert felhasználási körülmények
- A felhasználás körülményei nem definiáltak

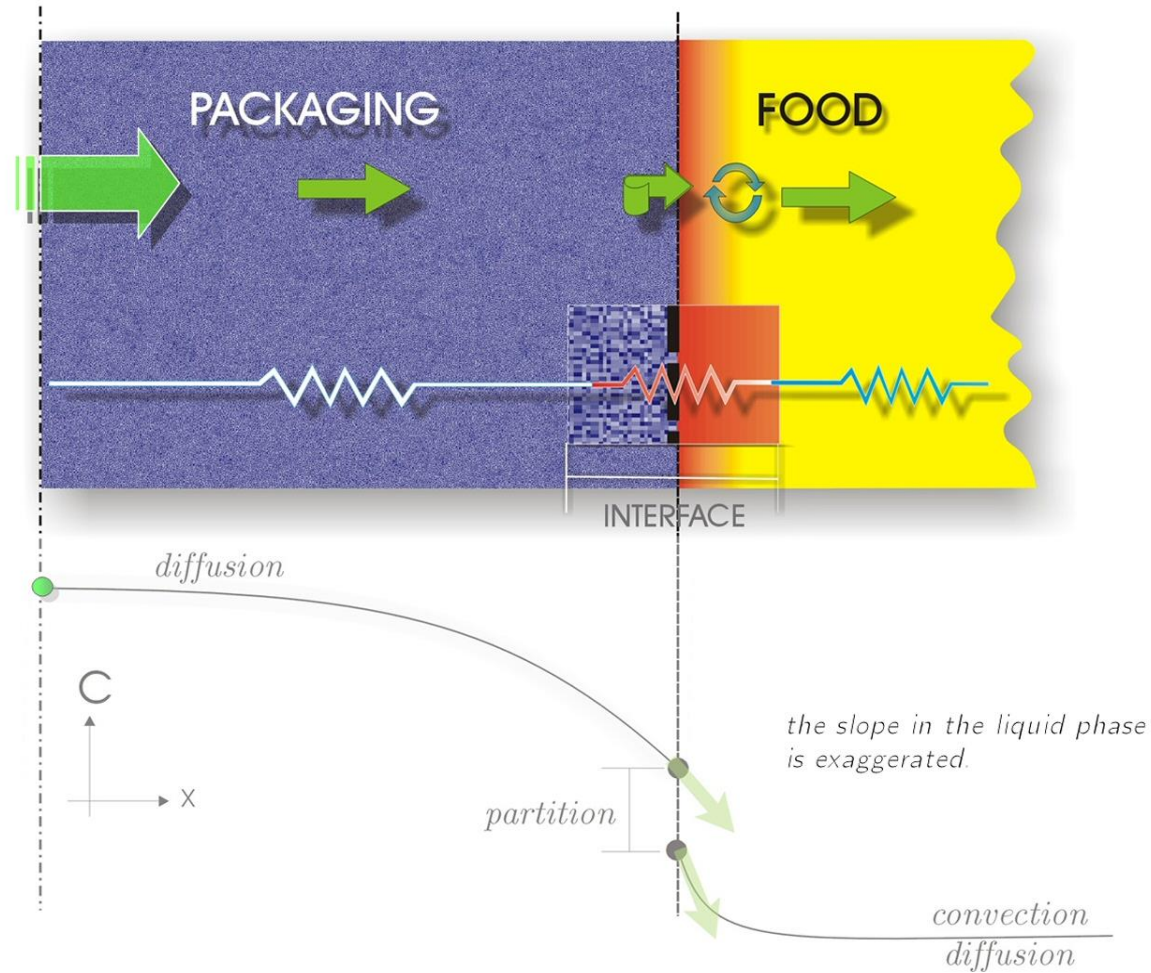
Az FCM esetében az alapvető élelmiszerbiztonsági jellemző nem az, hogy „mi és mennyi van benne”, hanem, hogy **„mi és mennyi migrál,”** („oldódik ki”) az élelmiszerbe a tényleges felhasználás körülményei között

⇒ **kioldódási vizsgálatok**

Összkioldódás (ÖK): az FCM-ből az élelmiszerutánzó modellanyagokba kerülő nem illékony anyagok mennyisége.

Specifikus kioldódás (SK): az FCM-ből az élelmiszerbe / élelmiszerutánzó modellanyagba kerülő meghatározott anyag mennyisége

DIFFUSIVE MODEL FOR TRANSPORT PACKAGING → FOOD



A kioldódást befolyásoló tényezők:

A kioldható anyagok koncentrációja a műanyagban - a laborszámára - többnyire nem ismert.

A kioldódó molekulák mozgékonyága (moltömeg, térszerkezet, a polimer típusa, stb).

Az élelmiszer jellege, azaz a migráns affinitása az élelmiszerhez. Öt kategóriát különböztetnek meg: kisebb szerves anyag tartalmú vizes, savas, alkoholos, zsíros és száraz.

Az érintkezés hőmérséklete. A kioldódás sebességének meghatározó folyamata diffúzió, a hőmérséklettel nő.

Az érintkezés időtartama. A kioldódás, mint diffúzió által meghatározott folyamat, az idő négyzetgyökével nő.

Az élelmiszerekkel rendeltetészerűen érintkezésbe kerülő műanyagokról és műanyag tárgyakról 10/2011/EK Rendelet (R) III. Melléklet

Élelmiszer-utánczó modellanyagok

„A” Etilalkohol, 10 %(V/V) hidrofil é.sz.

„B” Ecetsav, 3 %(m/V) hidrofil é.sz.

„C” Etilalkohol, 20 %(V/V) lipofil é.sz.

„D1” Etilalkohol, 50 %(V/V) lipofil é.sz.

„D2” Növényi olaj lipofil é.sz.

„E” Tenax: poli (2,6-difenil-p-fenilén-oxid) száraz é.sz. ⇒specifikus kioldódási vizsgálatra

Az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagokról és műanyag tárgyokról 10/2011/EK Rendelet (R)

Vizsgálati **idő** kiválasztása

Pl.: Érintkezési idő Vizsgálati idő

a várható legkedvezőtlenebb felhasználási körülmények között:

6 óra < $t \leq$ **24 óra** kiválasztott érintkezési időtartam **24 óra**

3 nap < $t \leq$ **30 nap** kiválasztott érintkezési időtartam **10 nap**



Vizsgálati **hőmérséklet** kiválasztása

Pl.: Érintkezési hőmérséklet Vizsgálati hőmérséklet

a várható legkedvezőtlenebb felhasználási körülmények között:

20°C < $T \leq$ **40 °C** kiválasztott érintkezési hőmérséklet **40°C**

70°C < $T \leq$ **100°C** kiválasztott érintkezési hőmérséklet **100°C** vagy reflux

Szabványosított vizsgálati körülmények (ÖK)

Többszöri felhasználás



Az említett paraméterek közül a laboratórium legtöbb esetben a felhasználás körülményeit ismeri, és figyelembe veszi a kioldódás meghatározásához, azaz:

- az élelmiszer jellege
- az érintkezés időtartama
- az érintkezés hőmérséklete

De! Az eredmények laboratóriumok közötti összehasonlítása érdekében a hőmérséklet, az idő és az élelmiszer nem szabadon választható.

Erről **(is)** gondoskodik a szabályozás — adott intervallumok esetére konkrét hőmérsékletek és időtartamok előírásával, valamint élelmiszer utánzó modell anyagok meghatározásával.

Az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagokról és műanyag tárgyokról 10/2011/EK Rendelet (R)

Eredmények megadása I.

Műanyagokra vonatkozó határértékek

SK (ált):- mg/kg (ismert v. előre látható felhasználás)

- mg/kg (6 dm²/1 kg) :
- 500 mL < V < 10 L tartály, fólia
- ismeretlen felhasználás

SK / kupakok, tömítések, dugók:

- mg/kg: é.sz. mennyisége ismert
- mg/dm² : záró eszköz + tartály felülete ismert
- mg/tárgy: használata nem ismert

ÖK / kupakok, tömítések, dugók:

- mg/dm² : záró eszköz + tartály felülete ismert
- mg/tárgy: használata nem ismert

Eredmények megadása II.

Műanyagokra vonatkozó határértékek

Összkioldódási HÉ:

10 mg/dm²

60 mg/kg csecsemőknek szánt élelmiszerek esetében

Specifikus kioldódási SKH:

R. I. Mellékletben 1.táblázat található mg/kg

Élelmiszerral érintkező anyag (FCM) száma	Hivatkozási szám	CAS-szám	Anyag neve	Adalékként vagy polimerizáció-segítő anyagként használva (igen/nem)	Monomerként vagy kiindulási anyagként, vagy mikrobiális fermentációból származó makromolekulaként használva (igen/nem)	Zsirredukciós faktór (FRF) alkalmazandó (igen/nem)	SKH (mg/kg)	SKH (mg/kg) csoport-korlátozási szám	Korlátozások és előírások	Megjegyzések a megfelelés ellenőrzése
239	19975 25420 93720	0000108-78-1	2,4,6-triamino-1,3,5-triazin	igen	igen	nem	2,5			

Melamin

A melamin (kémiai nevén $C_3H_6N_6$, 1,3,5-triazin-2,4,6-triamin) egy magas nitrogén tartalmú, heterociklusos vegyület, könnyűipari alapanyag.

Főként műanyag-, műgyanta gyártáshoz használják.

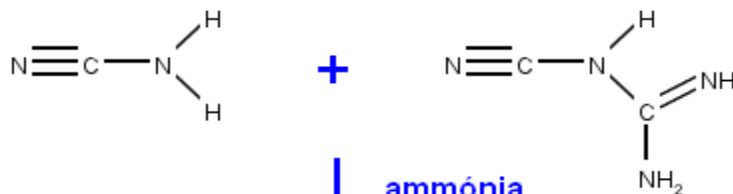
Az ebből előállított különböző melamin-formaldehid műgyanták, több célra használatosak, például alkalmazzák ezeket papírok impregnálására, műanyag konyhai eszközök, edények, tányérok, evőeszközök, bútorlapok készítéséhez, bevonásához, stb..

A melamin széleskörűen felhasznált modern, ipari célokra szánt vegyület.

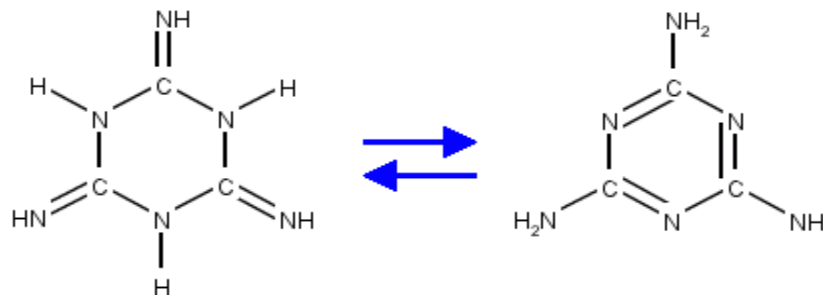
A melamin előállítása

ciánamid

diciándiamid



a melaminnal
tautomer
vegyület



**Összmigrációs kioldódás vizsgálati módszerek:
MSZ EN 1186-3:2002, MSZ EN 1186-9:2002**

**Specifikus kioldódás vizsgálati módszerek:
MSZ EN ISO 4614:2000 (B)**

Műanyagok-Melamin-formaldehid gyanták-Kioldódó formaldehid meghatározás (Forrásmunka: ISO 4614:1977 (B))

ASTM E573 (2013)

Élelmiszerrel érintkező polimerek azonosítása (FT-IR)

CEN/TS 13130-27

Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő melamin alapanyagból és termékekből melamin kimutatása.

Módszerek kiválasztása, igazolása (verifikálása) és érvényesítése (validálása)

Validálása:

MSZ EN ISO/IEC 17025:2018 7.2.2.1. szakasza alapján

A laboratóriumnak érvényesítenie kell a nem szabványos módszereket, a laboratórium által kidolgozott módszereket, valamint azokat a szabványos módszereket, amelyeket a tervezett alkalmazási területükön kívül alkalmaznak vagy más módon módosítottak.

Az érvényesítésnek (validálásnak) annyira kell átfogónak lennie, amennyire az adott alkalmazás vagy alkalmazási terület szükségleteinek teljesítéséhez szükséges.

Módszerek kiválasztása, igazolása (verifikálása) és érvényesítése (validálása)

Verifikálás:

MSZ EN ISO/IEC 17025:2018 7.2.1.5. szakasza alapján a laboratóriumnak igazolnia (verifikálnia) kell, hogy megfelelően tudja alkalmazni a módszereket, mielőtt bevezetné azokat, így biztosítva, hogy el tudja érni a kívánt teljesítményt.

A verifikálás célja:

A laboratórium képes a bevezetett szabványos módszert megfelelően működtetni, valamint hogy a szabványos módszerben megkövetelt teljesítmény-paraméterek teljesülnek.

A módszer leírása

A módszer teljes leírását az CEN/TS 13130-27 szabvány tartalmazza.

A vizsgálat célja:

A gyártási maradékként melamin maradhat a késztermékben és az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő melamin alapanyag anyagok és termékeknek, az élelmiszerekbe vándorolhatnak.

A különböző élelmiszer utánzó modellanyagból a mennyiségi meghatározása a melamin 2mg/kg- tól 60mg/kg- ig.

Minták előkészítése

- Az EN13130-1 útmutatója alapján a kioldódási vizsgálatoknak felhasználás során előforduló legszélsőségesebb hőmérsékleti körülményeket és érintkezési időt is reprezentálniuk kell.
- A vizsgálati körülmények (modell anyag, érintkezési idő és hőmérséklet) kiválasztása a gyakorlati felhasználás figyelembevételével, és az EN13130-1 útmutatója alapján történik.
- A vizsgálati mintákon a megfelelő élelmiszerutánzó modell oldattal a migrációs vizsgálatokat elvégezzük.
- A modellezést el kell készíteni egy olyan vizsgálati alapanyagon is, amely nem tartalmazza a vizsgálandó komponenst, az így kapott modelloldat a kalibrációnál felhasználható.

Vizes élelmiszerutánzó modellanyag

- A migrációs vizsgálat során kapott vizes élelmiszerutánzó modellanyagból HPLC mérésre alkalmas mintatartó edénybe helyezzük.

Olíva olaj élelmiszerutánzó modellanyag

- olíva olajos élelmiszerutánzó modellanyagból 0,1g pontossággal bemérünk
- Izo -oktánnal rázzuk
- 10%- os izopropanol/ desztillált víz elegyet adunk hozzá
- ultrahangos víz-fürdőben extraháljuk
- A fázis - határok megjelenéséig várjunk
- vizsgálandó fázisból 2 ml-t kiveszünk és 0,2 μm pórusátmérőjű fecskendőszűrőn átszűrjük HPLC mérésre alkalmas mintatartó edénybe.

HPLC-UV mérés

A melamin mennyiségét az élelmiszer modell anyagokból nagy teljesítményű folyadék-kromatográfiával és UV detektorral (hullámhossz:240nm) mérjük.

A vizes élelmiszer modellanyagokból a 3 % (m/V) -os vizes ecetsav és a 15 % (V/V)-os vizes etanol különböző szintek kimutatásra alkalmas és közvetlenül elemezzük HPLC-vel.

A mennyiségi meghatározás külső standard kalibrációval történik, valamint az élelmiszer modellanyagot ismert mennyiségű melaminnal erősítjük meg.

A minőségi- és mennyiségi meghatározást HPCL-UV módszerrel végezzük.

Verifikálási paraméterek

➤ Linearitás

A koncentráció és a detektor válaszjel közötti lineáris összefüggés igazolása az adott mérési tartományban.

Ábrázoljuk a melamin koncentrációjának függvényében a melamin csúcsterületét.

Ellenőrizzük a linearitást a lineáris regressziót használva ($r^2 \geq 0,998$).

➤ Visszanyerés

Igazolni, hogy a laboratórium képes a szabványban található visszanyerési kritériumot teljesíteni, azaz a Melamin visszanyerése legalább 80%-os legyen.

➤ Ismételhetőség (r)

Igazolni, hogy a laboratórium képes a szabványban található ismételhetőségi kritériumot teljesíteni, azaz $r = \pm 5\%$.

➤ A melamin:

Ismételhetőség (r) : 2,5/0,9 mg/kg Desztillált vizes modell oldat

Ismételhetőség (r) : 1,4/1,2 mg/kg (3 % (m/V)-os vizes ecetsav

Ismételhetőség (r) : 2,4/4,5 mg/kg (15 % (V/V)-os vizes etanol

Ismételhetőség (r) : 1,7/4,6 mg/kg olíva olaj élelmiszer utánzó

➤ Az elemzést 5 párhuzamos ismétléssel végezzük el.

Számítsuk ki az egyes mintákban kimutatott koncentrációt.

Határozzuk meg az átlagkoncentrációkat, azok szórását és az RSD-et (%).

A módszer alkalmazható mennyiségi meghatározásra, a relatív szórás $\pm 20\%$.

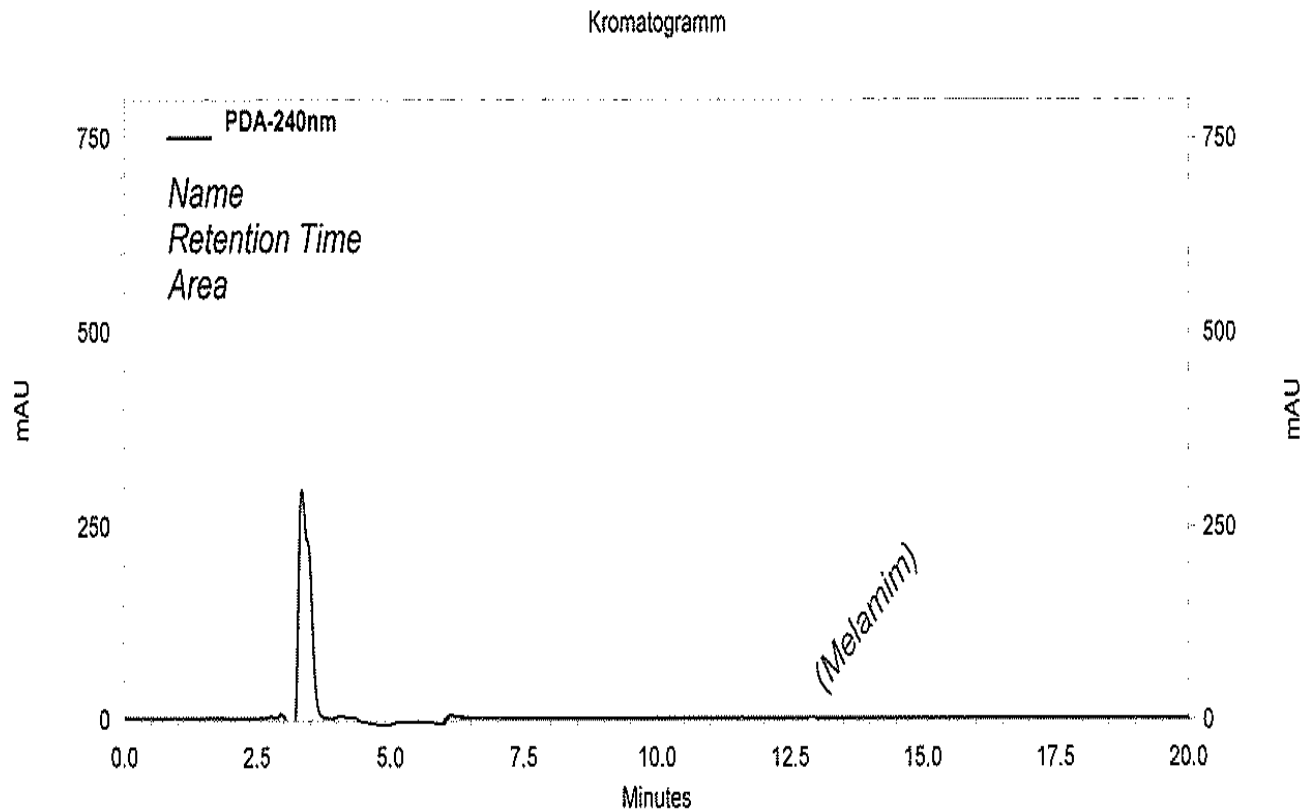
A fenti lépéseket egy másik alkalommal ismételjük meg.

Az alsó határok meghatározása a DIN32645 szabvány szerint, szoftverrel történik.

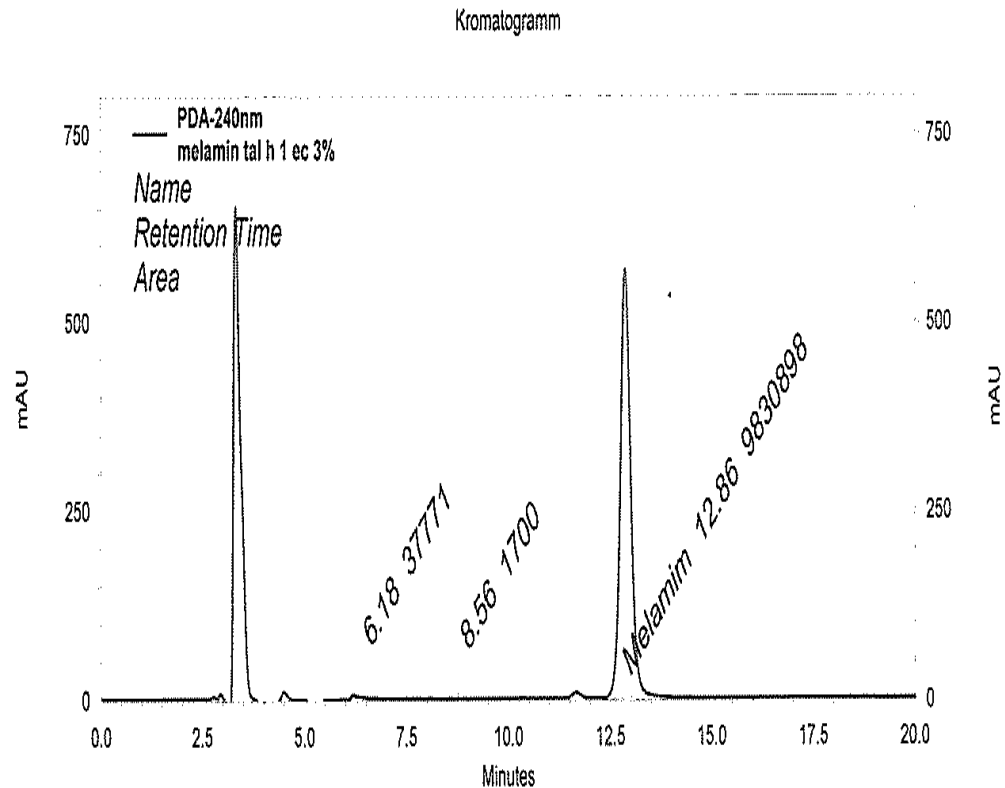
Kimutatás alsó határa (LOD),
0,56 mg/kg 3 % (m/V)-os vizes ecetsav

Meghatározás alsó határa (LOQ)
1,86 mg/kg 3 % (m/V)-os vizes ecetsav

CEN/TS 13130-27 Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő melamin alanyagokból és termékekből melamin kimutatása, 3 % (V/V)-os vizes ecetsav élelmiszer utánzó modellanyag. A melamin alanyag minta (Thermo HPLC-UV)



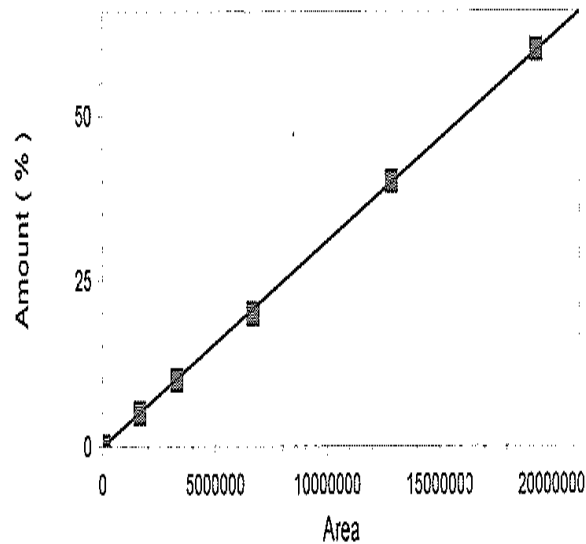
CEN/TS 13130-27 Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő melamin alapanyagokból és termékekből melamin kimutatása,
3 % (V/V)-os vizes ecetsav élelmiszer utánczó modellanyag.
A melamin hozzáadott koncentrációja 30mg/kg (Thermo HPLC-UV)



CEN/TS 13130-27 Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő melamin alapanyagokból és termékekből melamin kimutatása, 3 % (m/V)-os vizes ecetsav élelmiszer utánzó modellanyag. (Thermo HPLC-UV)

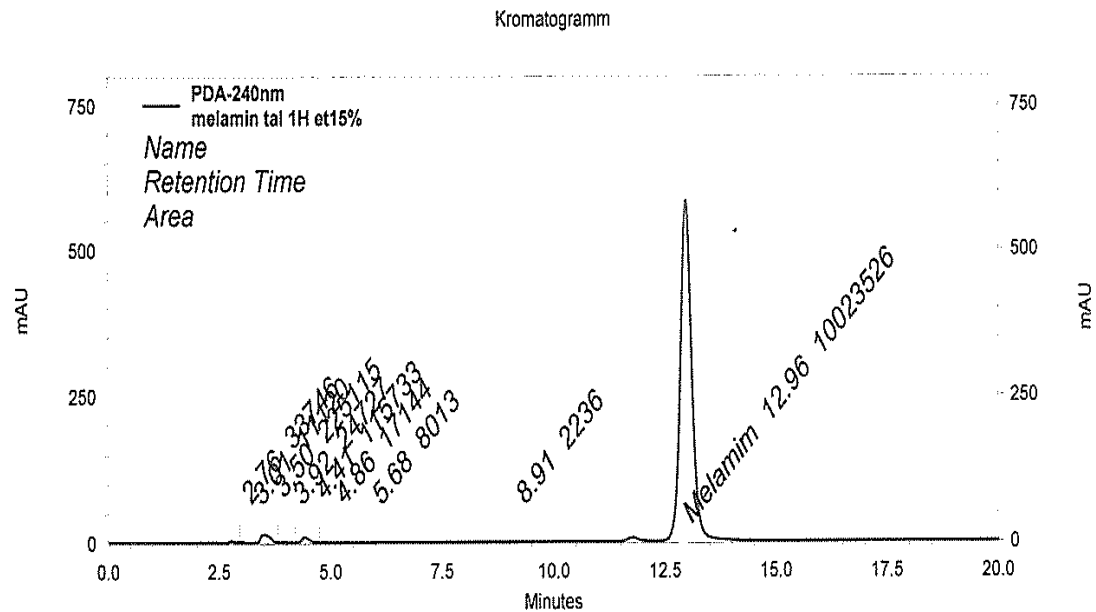
Goodness of fit (r^2): 0.999760

Peak: Melamin -- ESTD -- PDA-240nm



Standard Kalibráció:
Melamin 0 µg/ml
Melamin 5 µg/ml
Melamin 10 µg/ml
Melamin 20 µg/ml
Melamin 40 µg/ml
Melamin 60 µg/ml

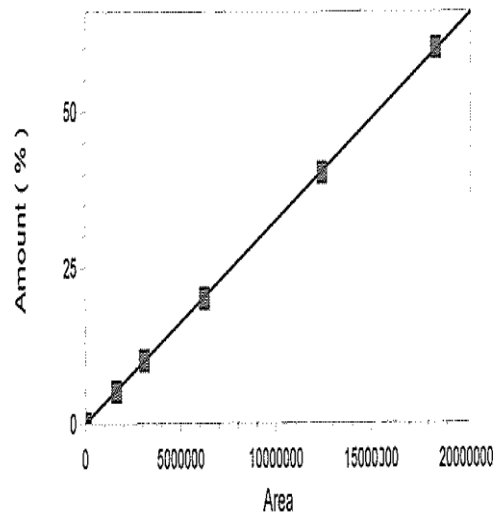
CEN/TS 13130-27 Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő melamin alapanyagokból és termékekből melamin kimutatása, 15 % (V/V)-os vizes etanol ételiszter utánzó modellanyag. A melamin hozzáadott koncentrációja 30mg/kg (Thermo HPLC-UV)



**CEN/TS 13130-27 Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő melamin
alapanyagokból és termékekből melamin kimutatása,
15 % (V/V)-os vizes etanol ételiszter utánzó modellanyag.
(Thermo HPLC-UV)**

Goodness of fit (r^2): 0.999886

Peak: Melamin -- ESTD -- PDA-240nm

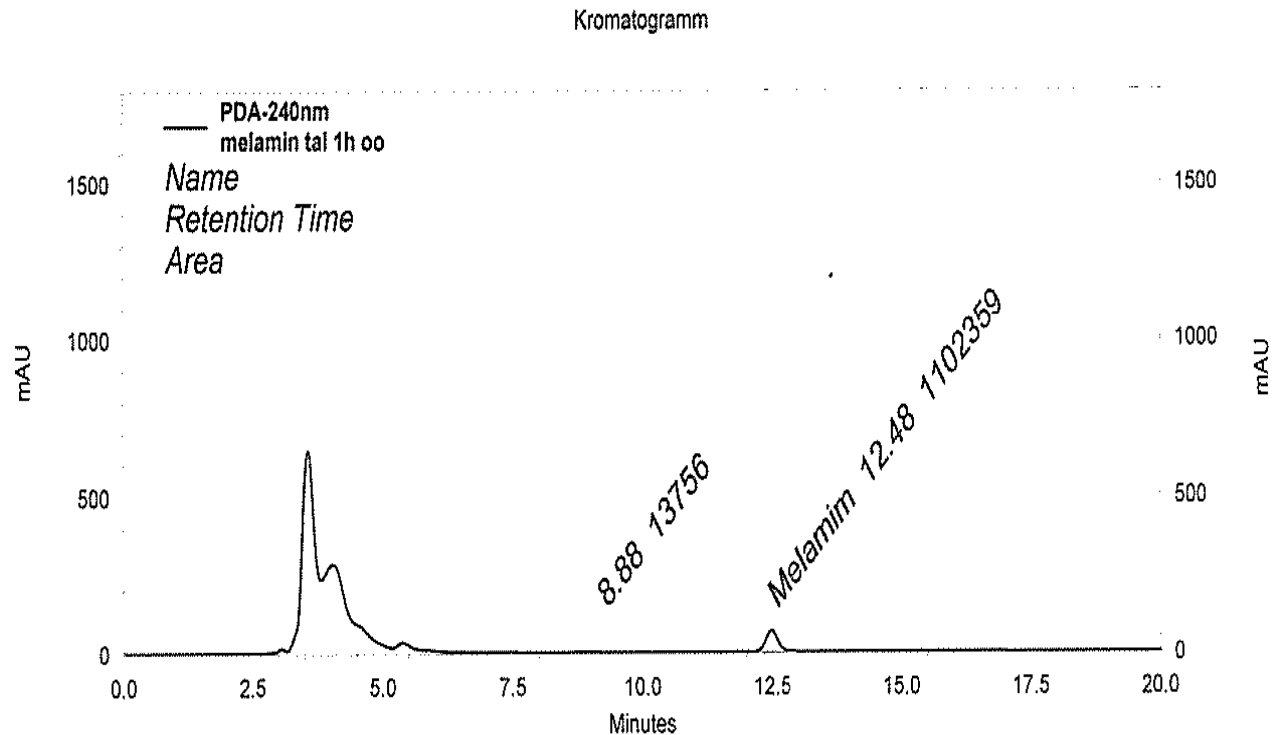


Standard Kalibráció:
Melamin 0 µg/ml
Melamin 5 µg/ml
Melamin 10 µg/ml
Melamin 20 µg/ml
Melamin 40 µg/ml
Melamin 60 µg/ml

CEN/TS 13130-27 Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő melamin alapanyagokból és termékekből melamin kimutatása,

Olívaolaj élelmiszer utánzó modellanyag.

A melamin hozzáadott koncentrációja 30mg/kg. (Thermo HPLC-UV)

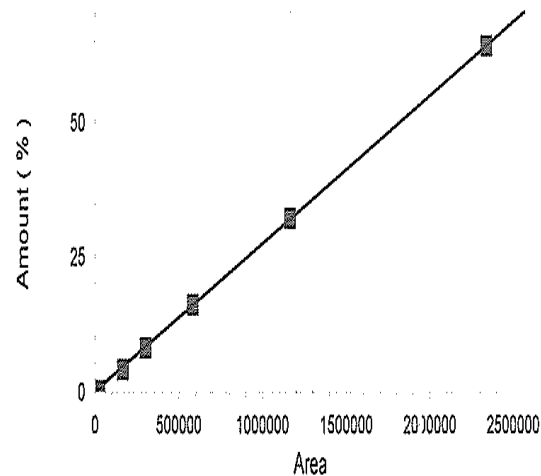


CEN/TS 13130-27 Élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő melamin alapanyagokból és termékekből melamin kimutatása.

Olívaolaj élelmiszer utánzó modellanyag. (Thermo HPLC-UV)

Goodness of fit (r^2): 0,999745

Peak: Melamin -- ESTD -- PDA-243nm



Standard Kalibráció:

Melamin 0 $\mu\text{g/g}$

Melamin 4 $\mu\text{g/g}$

Melamin 8 $\mu\text{g/g}$

Melamin 16 $\mu\text{g/g}$

Melamin 32 $\mu\text{g/g}$

Melamin 64 $\mu\text{g/g}$

Köszönöm a figyelmüket!



Dráviczki Marianna
Kardos Valéria