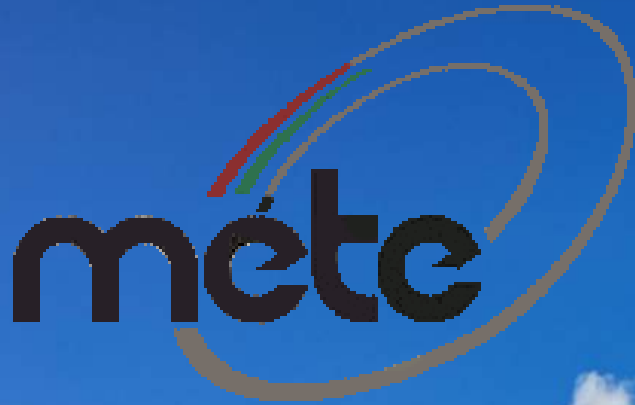






Konzervipari Szakosztály



Ásványolaj-eredetű szennyeződések környezetünkben és élelmiszereinkben

Dr. **Szigeti Tamás János**
Czigány Máté
Bálint Analitika Kft.
1116 Budapest, Kondorfa u. 6-8.
tamas.szigeti@balintanalitika.hu





20 évvel ezelőtt ki gondolta volna, hogy az ásványolajok származéka megjelenhetnek az élelmiszerláncban?

Historic background of mineral oil food contamination

2008. Április 23. RASFF notifikáció:
100-1.000 mg/kg kőolaj-eredetű szennyezés
ukrán napraforgóolajban: C20 – C60
(EFSA Journal 2012;10(6):2704)

After this RASFF the searches for contamination by mineral oils in vegetable oils and in packaging material began in a systematic way.

[chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://www.innovhub-ssi.it/kdocs/1978486/oli_minerali_-_storia_e_stato_dellarte.pdf](https://www.innovhub-ssi.it/kdocs/1978486/oli_minerali_-_storia_e_stato_dellarte.pdf)

ÉLELMISZERVIZSGÁLATI K Ö Z L E M É N Y E K

JOURNAL OF FOOD INVESTIGATION

T U D O M Á N Y - É L E T - M I N Ő S É G - B I Z T O N S Á G

LXI. ÉVFOLYAM 1. SZÁM 2015. MÁRCIUS 31.

Arzén a vizekben és az élelmiszerekben

Arsenic in waters and foodstuffs

Antibiotikumok a tejben
A zöldség-gyümölcsfogyasztás módszertana
Narancsvizsgálatok
Alakfelismerés érzékszervi vizsgálatokban
HPLC-MS/MS mérések alkalmazhatósága
Ásványi olaj-származékok migrációja csomagolóanyagokból
Új élelmiszer-jelölések a gyakorlatban

Antibiotics in milk • Methodology of fruit and vegetable consumption • Orange analyses • Shape recognition in sensory analysis • Applicability of HPLC-MS/MS measurements • Migration of mineral oil components into foodstuffs • New food labelling in the practice

AS

www.eviko.hu

Christophe Goldbeck¹

Erkezett/Received: 2014. szeptember/September – Elfogadva/Accepted: 2014. december/December

A megfelelőség ellenőrzése élelmiszerekkel érintkező anyagoknál - ásványi olajok migrációja a csomagolóanyagból az élelmiszerbe

1. Összefoglalás

A szerző általános áttekintő összefoglalást ad a különböző keménypapír csomagolóanyagokból származó, az élelmiszerekbe migráló ásványi olaj típusú migrációk

K. Grob (BfR): 2009
Stiftung Warentest: 2012
adventi csokoládé

Csomagolóanyagok migrációjának vizsgálata során a vizsgálatban részesülő 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 a 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 ezekről a vegyületekről, hanem a mintákban található egyéb szénhidrogénektől származnak.

2. Bevezetés

Jogsabályok írják elő, hogy csak biztonságos élelmiszerek kerülhetnek az eláruló 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.

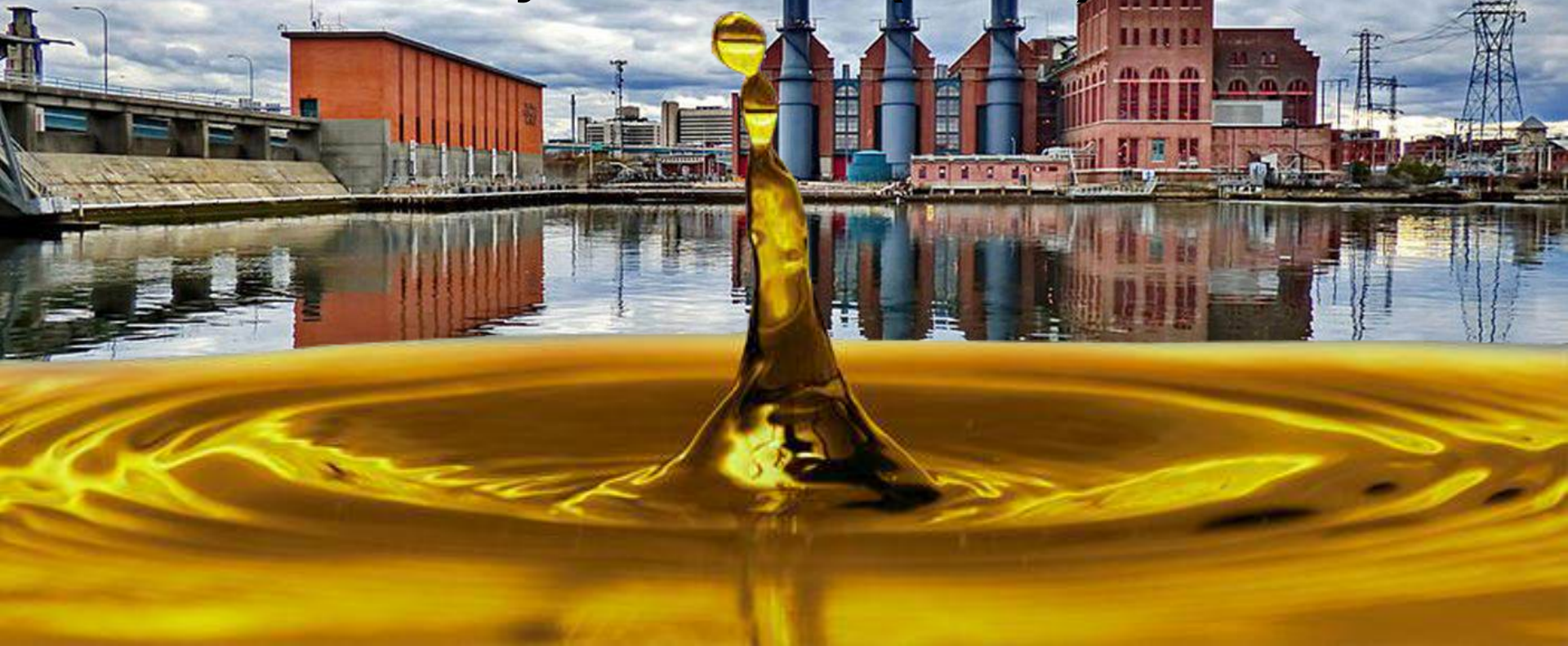
A jogalkotók az élelmiszerekkel rendeltetészerűen érintkező anyagok kezelésének céljából számos rendeletet alkottak. Ilyenek többek között az 1935/2004-es, az élelmiszerekkel érintkező anyagokra és árucikkekre vonatkozó EU rendeletet, illetve a 2003/2006-os, az élelmiszerekkel érintkező anyagokra vonatkozó, jó gyártási gyakorlatot ismertető EC rendeletet (GMP előírás).

A jogsabályok azonban sok esetben nem tartalmazzak konkrét, gyakorlatnak megfelelően előíráso-

¹ WESSLING GmbH Oststraße 7 D-48341 Altenberge

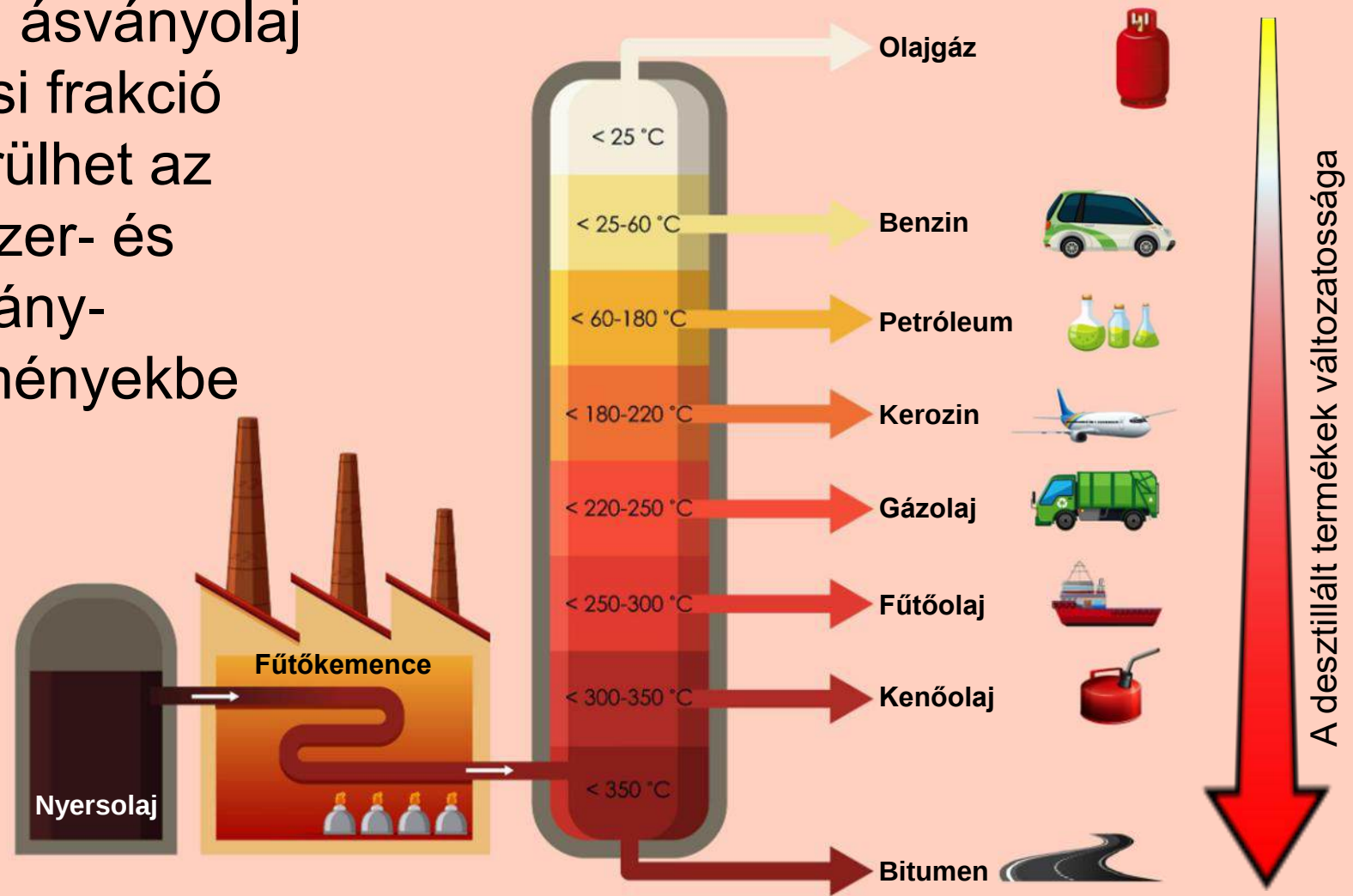
² WESSLING GmbH Oststraße 7 D-48341 Altenberge

Mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH)
Mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH)
Polyolefinic oligomeric saturated hydrocarbons (POSH)



Milyen petrolkémiai vegyületek kerülhetnek az élelmiszerláncba?

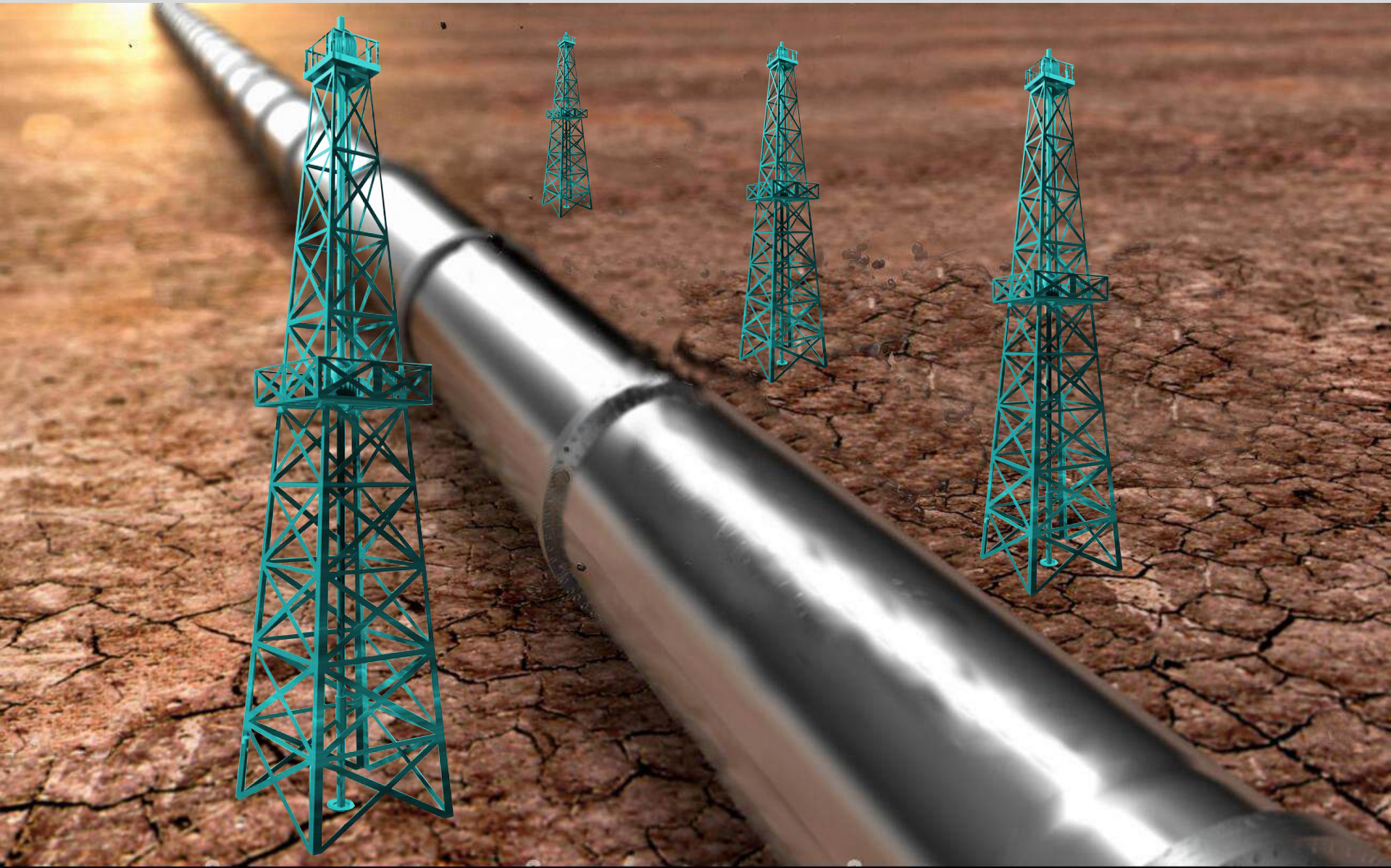
A környezetből majdnem minden ásványolaj lepárlási frakció belekerülhet az élelmiszer- és takarmány-készítményekbe



Hogyan kerül az olaj az étkezőasztalra??



A szabadban kerülő szennyezők szétszóródnak a környezetben, és eléri az élelmiszerláncot is



Tankhajók balesetei (szállítóhajók, országúti tanker gépjárművek)





1990-es évek: a szovjet laktanyák, gyakorlóterek öröksége...





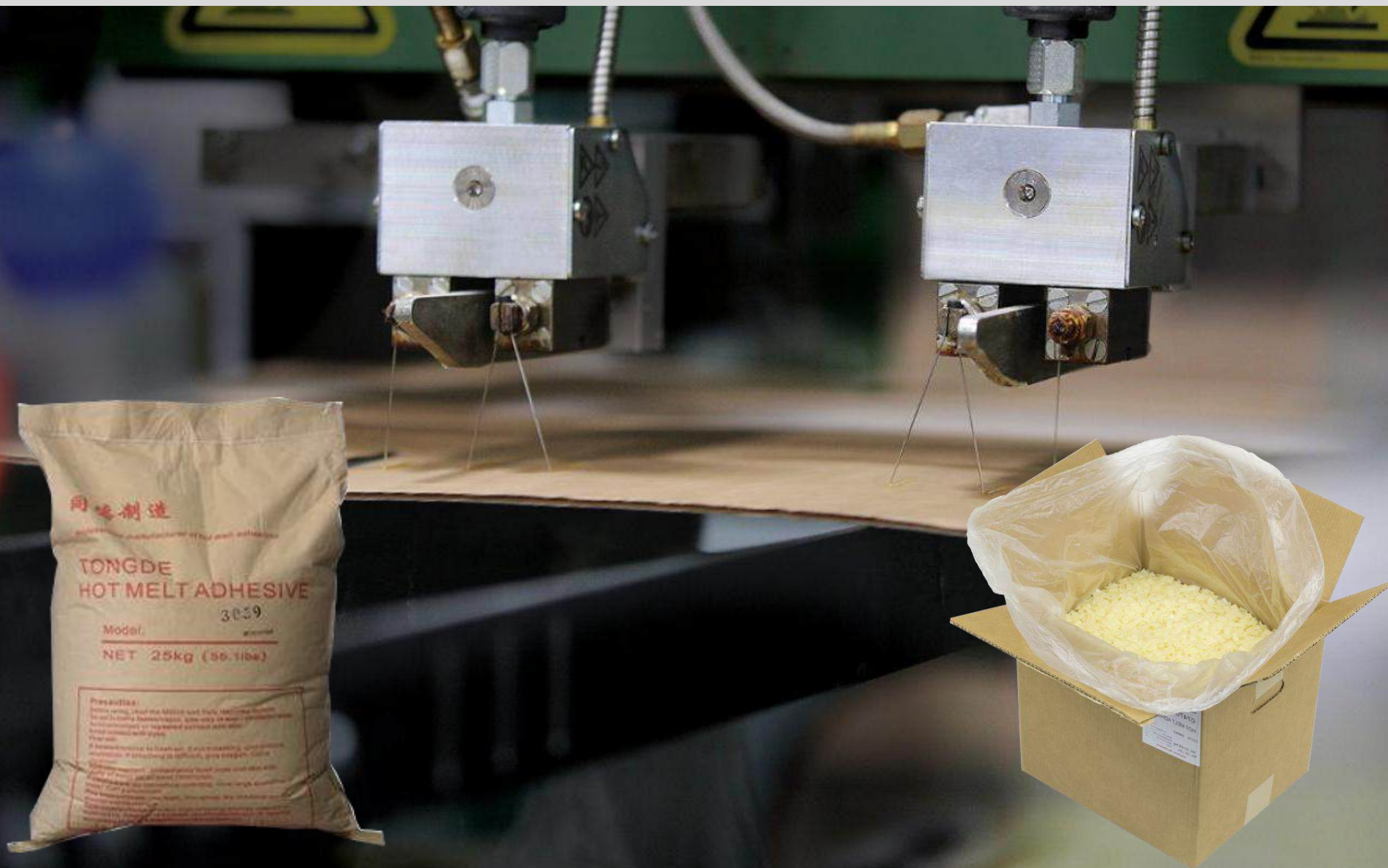
Papírok migránsai – ásványolaj eredetű nyomtatótintából



Visszaforgatott kartonpapírból készült csomagoló szerek



Kartonok ragasztása ömledékragasztóval

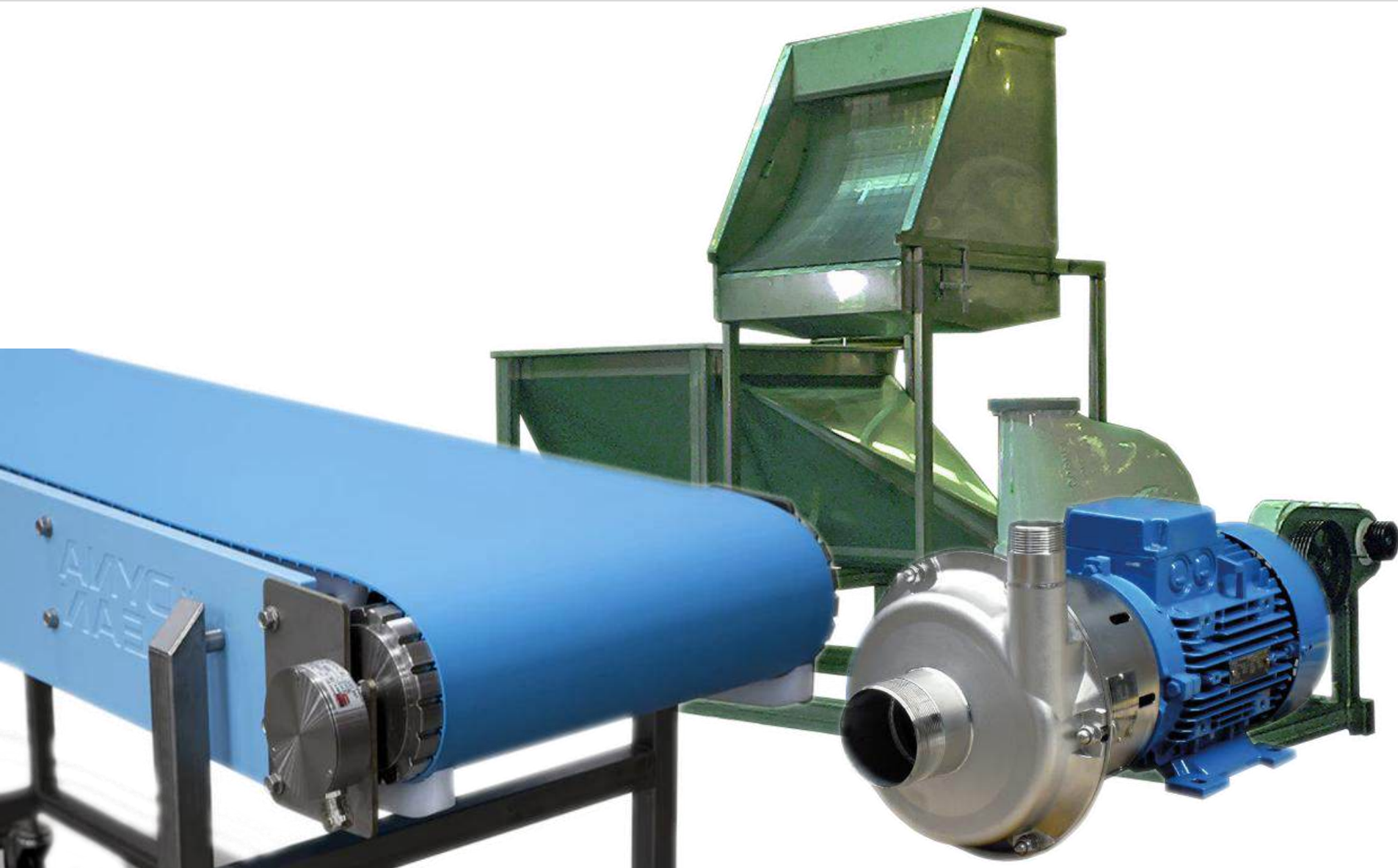












ENTROPY

A szabadba kerülő szennyeződések szétterjednek a környezetben





A legmagasabb **MOH**-szinteket növényi eredetű olajokban találták. A legnagyobb kitettség pedig a fiatal egyéneknél jelentkezett. Különösen a bébiételek esetében mértek kiemelkedően magas **MOSH** koncentrációkat

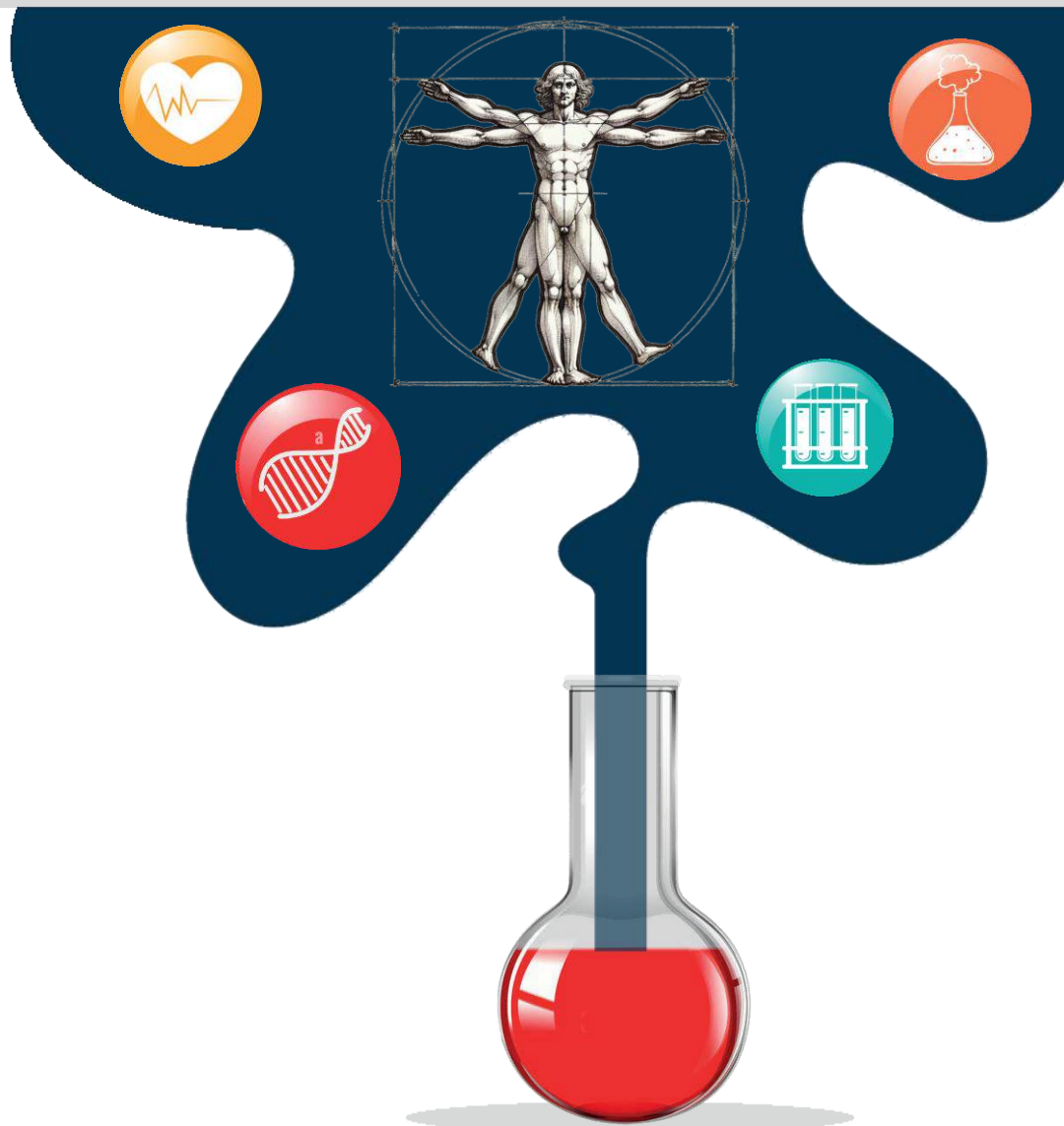
A **MOH** sokféle módon kerülhet az élelmiszerekbe – környezetszennyezés, gépi kenőanyagok, leválasztó anyagok, technológiai segédanyagok, élelmiszer- vagy takarmány-adalékanyagok, valamint az élelmiszerekkel érintkező anyagokból történő migrációja révén. Számos élelmiszerben megtalálhatóak, amelyek általában a **MOSH** típusú vegyületekből tartalmazznak többet, mint **MOAH** típusú vegyületeket.



Szerencsére

<https://www.efsa.europa.eu/en/news/mineral-oil-hydrocarbons-food-have-your-say-draft>

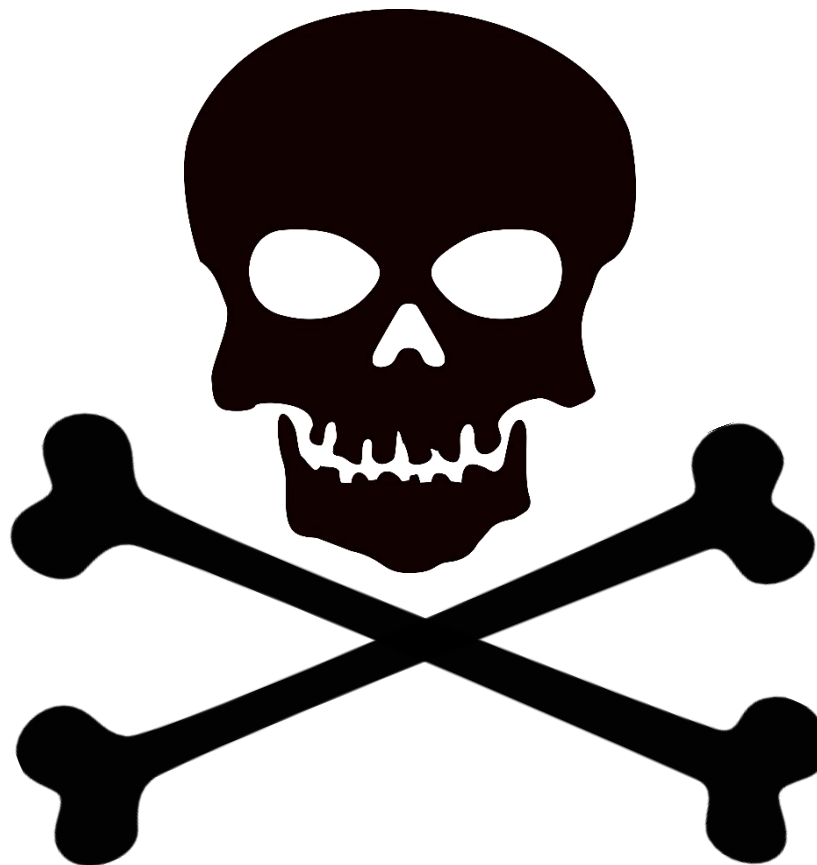
Az ásványolaj-eredetű szennyezők nem-kívánatos hatásai



A MOSH vegyületek toxicitása (Mineral Oil **Saturated** Hydrocarbons)

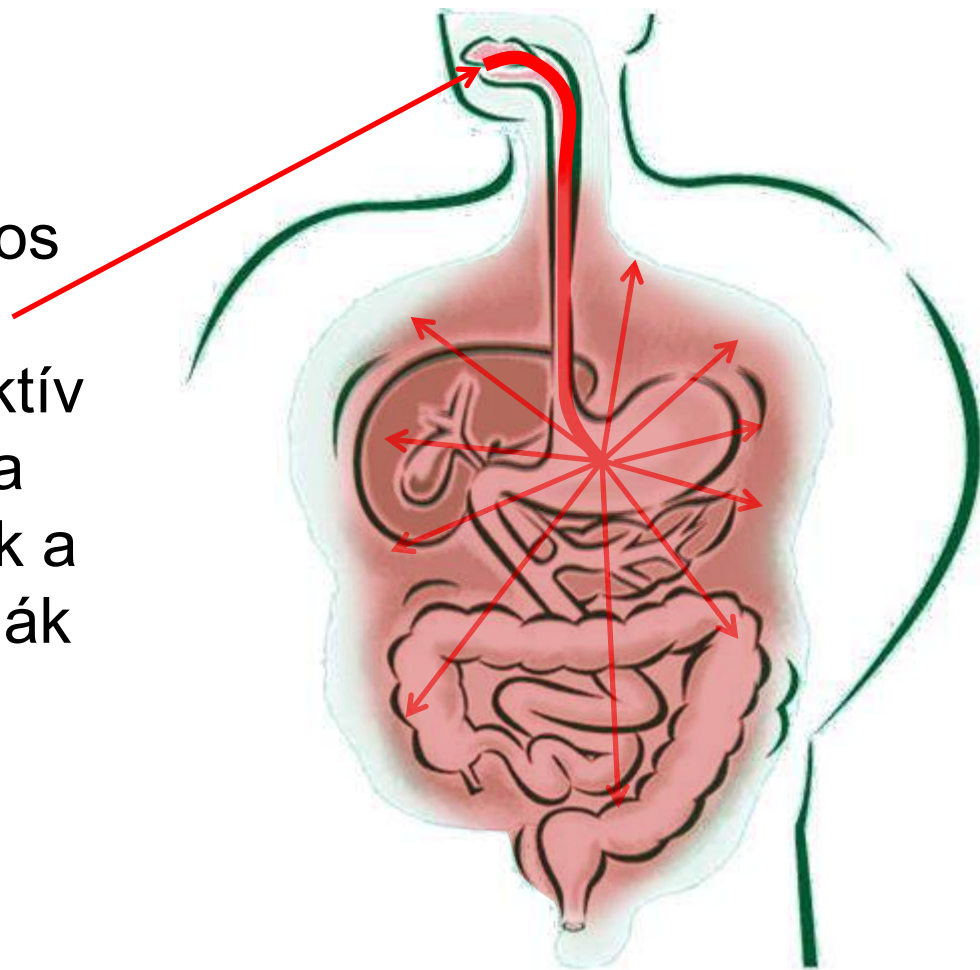
- A **MOSH** vegyületek hatására **nem mutattak** ki fejlődési és reprodukciós zavarokat emberi expozíció esetén
- **Nincs rá bizonyíték**, hogy az élelmiszerrel bevitt **MOSH** vegyületek autoimmun elváltozásokat okoznak
- **Genotoxicitási** hatást sem mutattak ki a **MOSH** vegyületek esetén
- **Nem találtak káros elváltozásokat MOSH**-vegyületekkel exponált egyének májában, lépében, limfocita-rendszerében és egyéb szövetekben sem
- Összefoglalva, a **MOSH vegyületek nem okoztak észlelhető elváltozásokat** az azoknak kitett egyének egészségében

<https://cashewcoast.com/en/resources/mosh-moah-risks-regulations-safeguarding-food>



MÉREG!

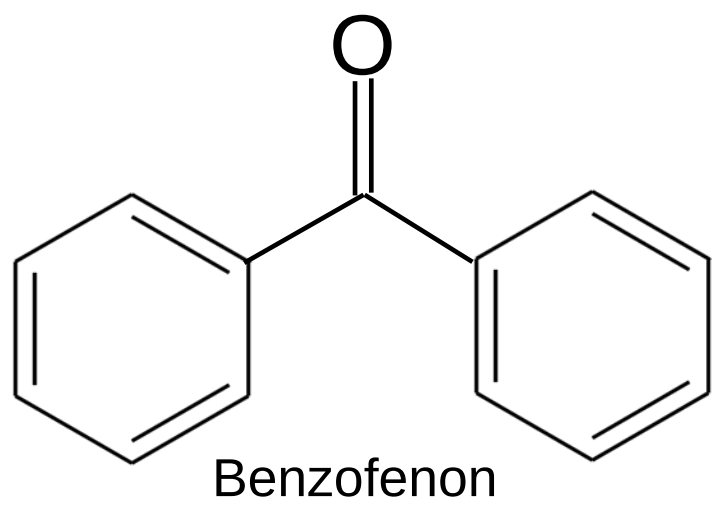
Az aromás ásványolajszármazékok hibrofób (apoláros vegyületek), delokalizált elektronszerkezetük miatt reaktív molekulák, a szervezetbe jutva könnyen felszívódnak, átjutnak a lipid-membránokon és károsítják az idegrendszert, valamint megzavarják az aromás aminosavak beépülését a fehérjékbe (AHR).



Idült orális kitétség – a toxikus tünetek kifejlődése

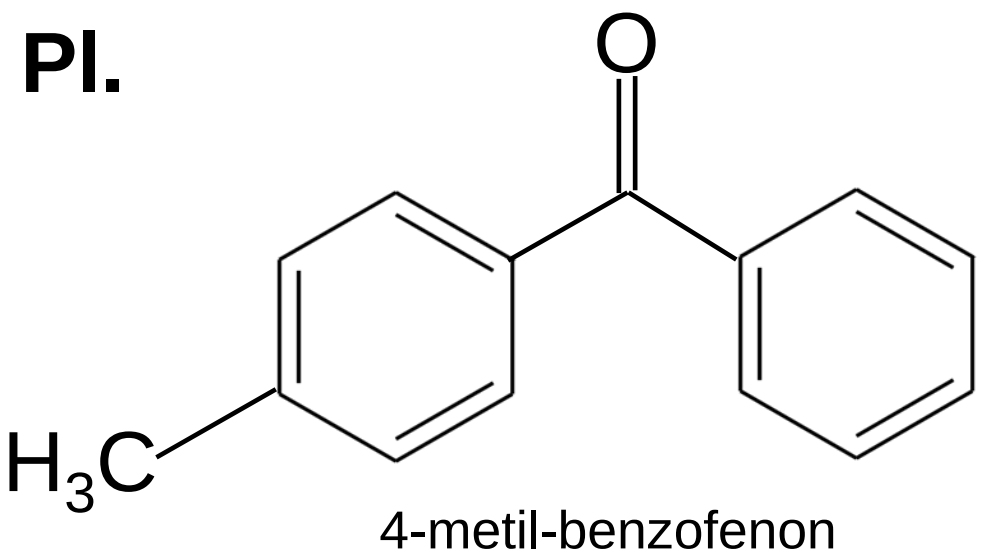


Mérgezési tünetek megjelenése hosszú távú expozíció során



Az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő anyagokból (főleg csomagolóanyagokból) a különböző típusú aromás szénhidrogének alacsony koncentrációban vándorolnak ki.

A hosszú távú (krónikus) orális expozíciónak számottevően más káros hatásai vannak, mint az alkalmankénti nagy dózisú mérgezéseknek.



Az aromás szénhidrogének mérgező hatásának elve

Az aromás szénhidrogének többek között a melegvérűek **aromás szénhidrogén receptoraihoz (Aryl Hydrocarbon Receptor – AHR)** kötődve bizonyos **alvó gének transzkripciójának aktiválásához** és mérgezési szindrómákhoz vezet, amely **tumorképződést**, hiányos működést, a hormon- és immunrendszer elégtelen funkcióját, végül halált válthat ki. Az expozíció a szív működésére is hat.

Canga L, Paroli L, Blanck TJ, Silver RB, Rifkind AB (1993): . (1993): 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin increases cardiac myocyte intracellular calcium and progressively impairs ventricular contractile responses to isoproterenol and to calcium in chick embryo hearts. Department of Pharmacology, Cornell University Medical College, New York, New York 10021. Mol. Pharmacol

Az **AHR** egy ligandum-aktivált **transzkripció faktor**, amely az aromás szénhidrogének expozíciójának révén a **természetestől eltérő génkifejeződést és mérgezést képes okozni**. A genetikai információk átírását szabályozó fehérjék családjához tartozik, amelyek kulcsszerepet játszanak a napi életritmus és a környezeti homeosztázis kiépítésében, ugyanakkor, az **AHR** normál sejtszintű funkciója még nem teljesen ismert.

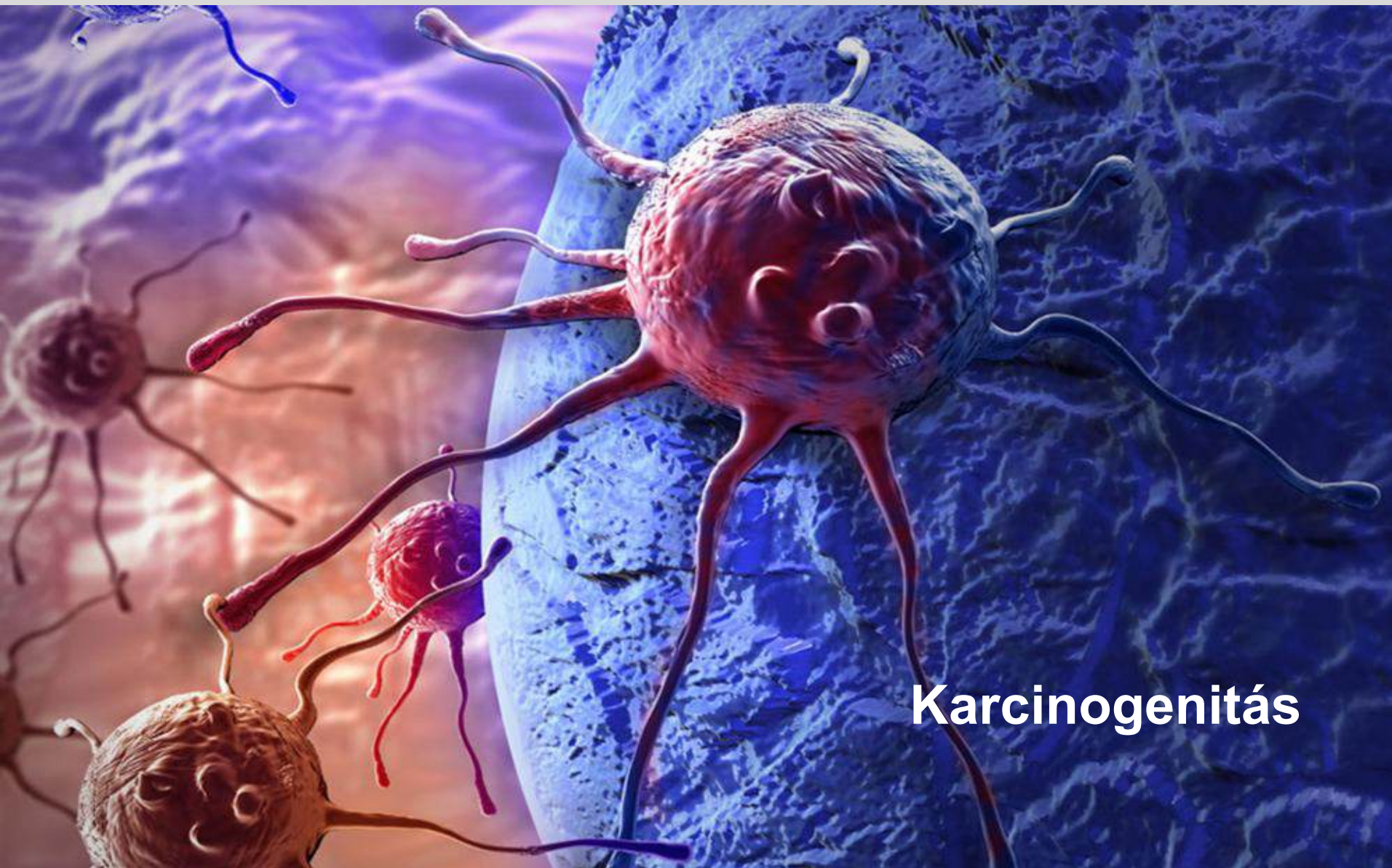
Mark E. Hahn,* Sibel I. Karchner, Miriam A. Shapiro, and Samantha A. Perera: (1997): Molecular evolution of two vertebrate aryl hydrocarbon (dioxin) receptors (AHR1 and AHR2) and thePASfamily. Biology Department, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543

A MOAH vegyületek toxicitása

- **Genotoxicitás:** A **MOAH** genotoxicitására vonatkozó újabb tanulmányok megerősítették az EFSA 2012-es következtetését, miszerint a genotoxikus hatások összefüggésbe hozhatók néhány 3 vagy több aromás gyűrűt tartalmazó **MOAH** jelenlétével.
- **Karcinogenitás:** Bizonyos **MOAH** anyagokat potenciálisan rákkeltőnek minősítettek, különösen a nagy molekulatömegűeket. Ezek az anyagok növelhetik a rák kialakulásának kockázatát, különösen ha az expozíció jelentős és tartós, és magas alkilezésű, főleg **MOAH** tumorpromotorként működhet, és nem egy, háromaromás aromás gyűrűvel rendelkező vegyület, például a naftalin, rákkeltő.
- **Egyéb szervekre gyakorolt károsító hatások:** A **MOAH** nagyobb molekulatömegű frakcióinak expozíciója károsítja a szervekre, különösen a májra és a lépre gyakorolt káros hatásokat összefüggésbe hozható.
- **Fötotoxicitás, fejlődési zavarok:** A klinikai adatok szerint dermális toxikus hatásokat figyeltek meg a magzatfejlesztés stádiumában.

Fötotoxicitás és fejlődési zavarok kiváltása



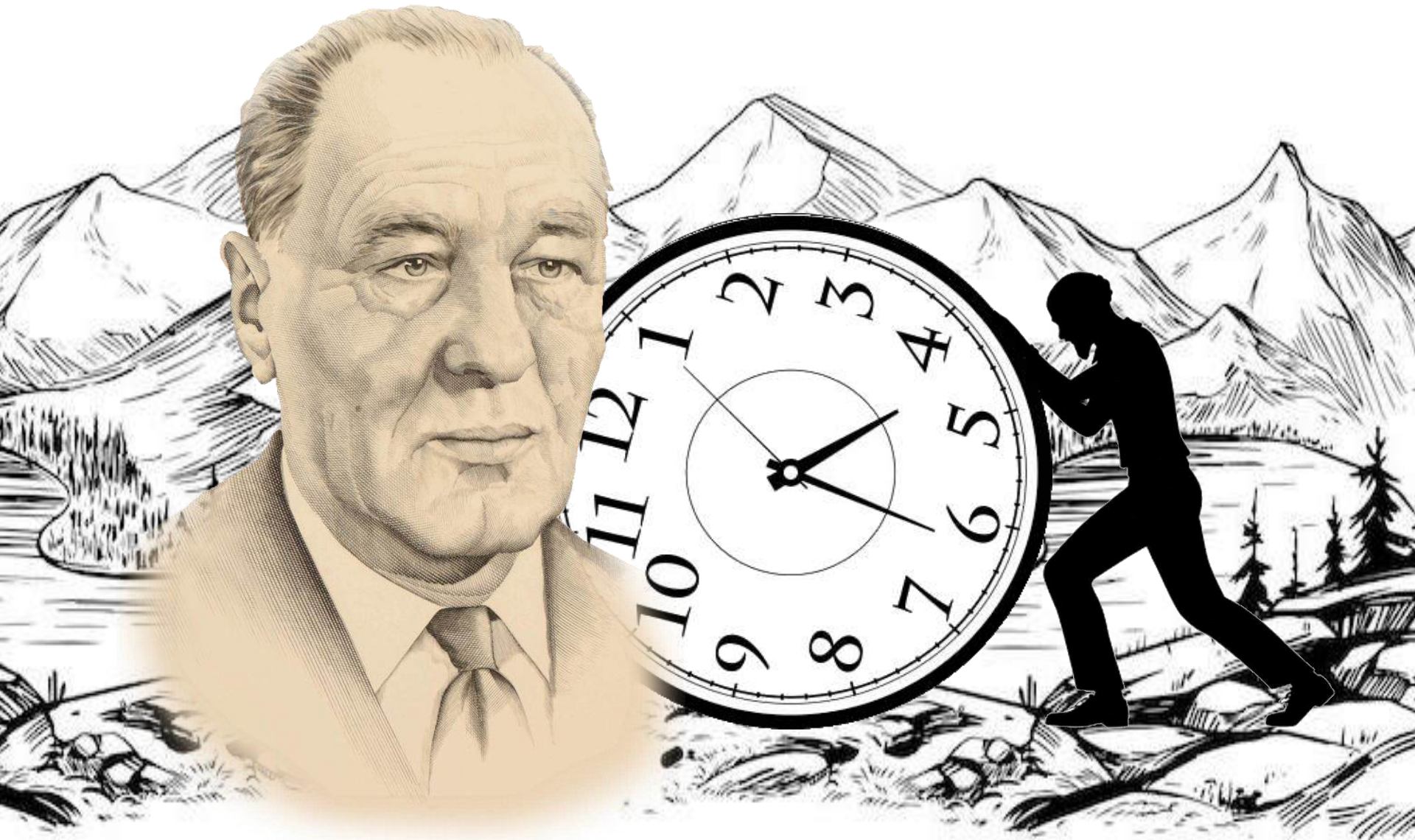


Karcinogenitás

The background of the slide is a dark blue image showing several DNA double helix structures. One helix in the center-left is highlighted with a bright, glowing orange and yellow light at one of its base pairs, suggesting a mutation or a point of genetic damage.

**A genotoxicitás
lehet a
legveszélyesebb
hatás**

Forgassuk vissza az idő kerekét kb. 60 évvel, a Kádár-éra idejére



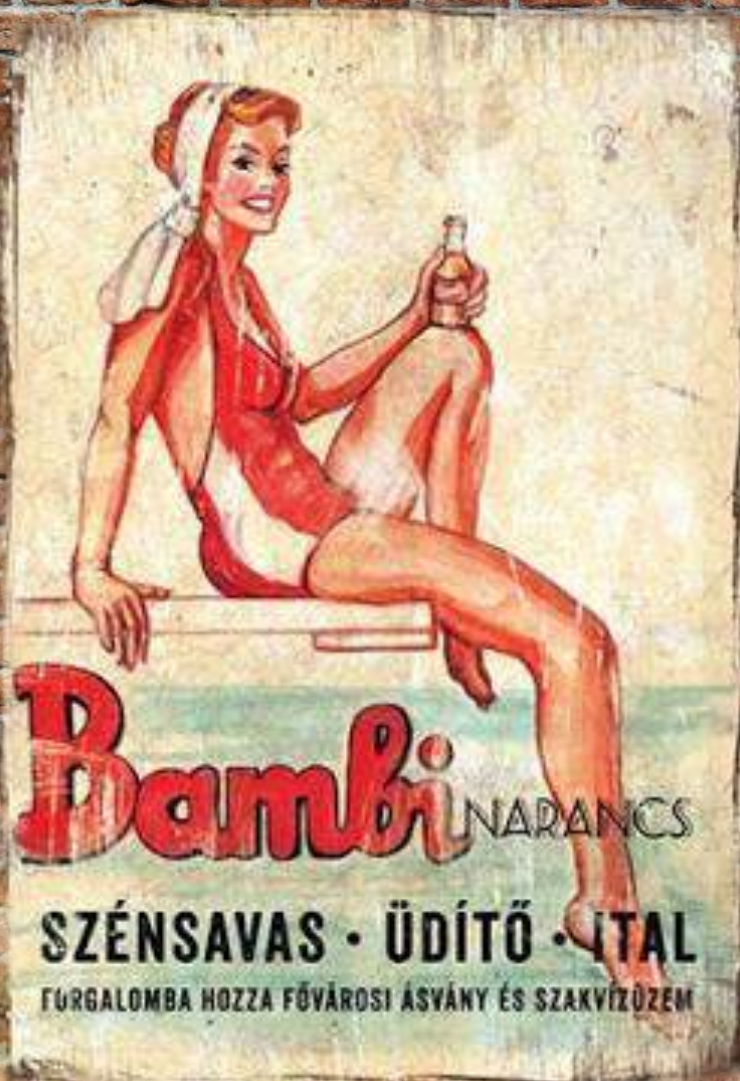
Akkoriban a Bambi volt „**üdítőital**” narancs, vagy citrom aromával...



Az a hír járta, hogy a bambi aromáját valamilyen kőolaj-párlatból nyerik



Mindezek ellenére a Bambi népszerű volt a fogyasztók között...



Fd Cosmet. Toxicol. Vol. 16. pp. 255-276. Pergamon Press 1978. Printed in Great Britain

Review Section

ESTIMATION OF TOXIC HAZARD—A DECISION TREE APPROACH

G. M. CRAMER and R. A. FORD

*Flavor and Extract Manufacturers' Association, 900 17th Street, N.W.,
Washington, DC 20006*

and

R. L. HALL

McCormick and Co., Inc., 11350 McCormick Road, Hunt Valley, MD 21031, USA

(Received 28 October 1977)

Regulatory Toxicology and Pharmacology 73 (2015) 971–984



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Regulatory Toxicology and Pharmacology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/yrtph



A practical guidance for Cramer class determination

David W. Roberts ^a, Aynur Aptula ^b, Terry W. Schultz ^c, Jie Shen ^{d,*}, Anne Marie Api ^d,
Sneha Bhatia ^d, Lambros Kromidas ^{d,1}

^a School of Pharmacy and Biomolecular Sciences, Liverpool John Moores University, Liverpool, L3 3AF, United Kingdom

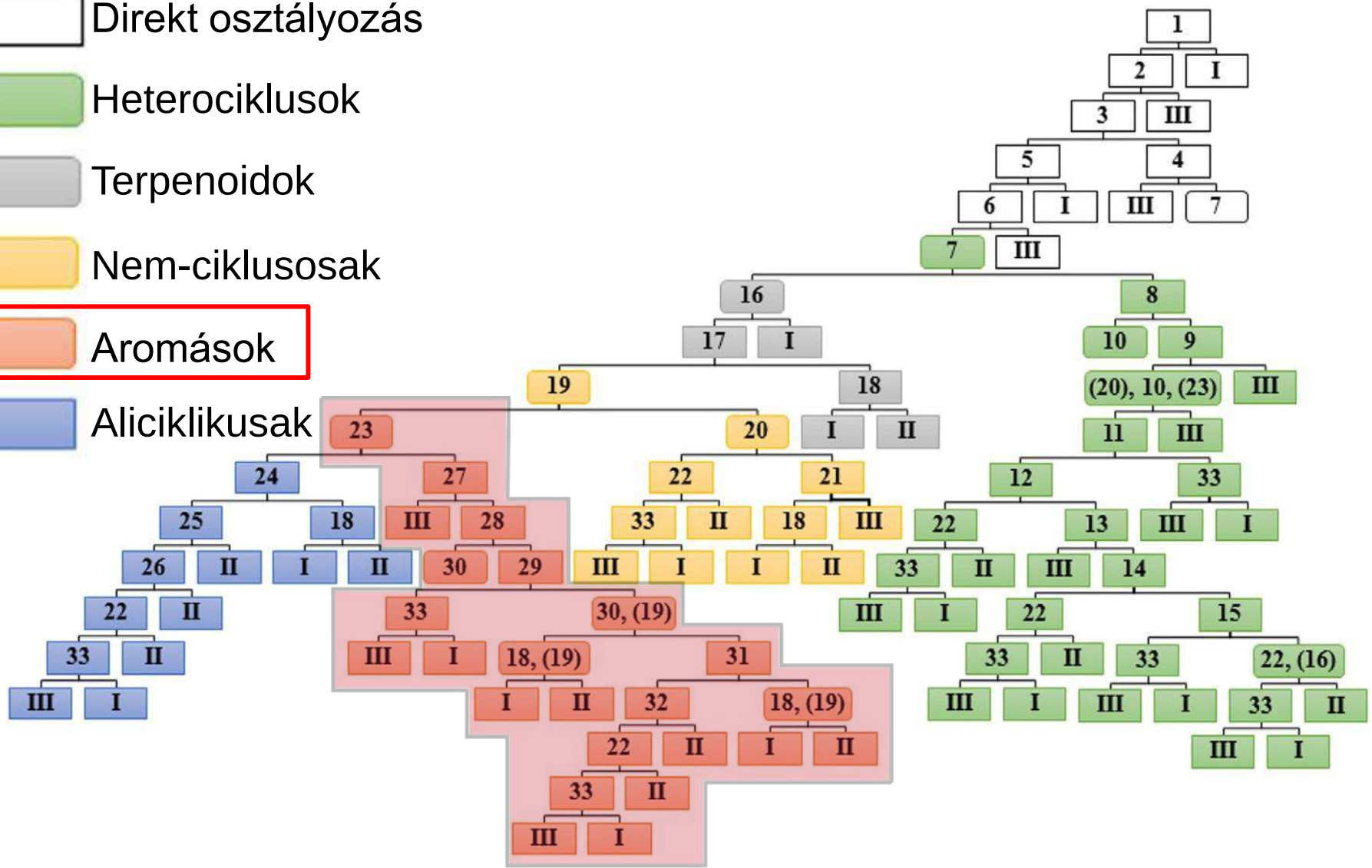
^b Unilever Safety and Environmental Assurance Centre, Colworth Science Park, Sharnbrook, Bedford, MK44 1LQ, United Kingdom

^c The University of Tennessee, College of Veterinary, 2407 River Drive, Knoxville, TN 37996, USA

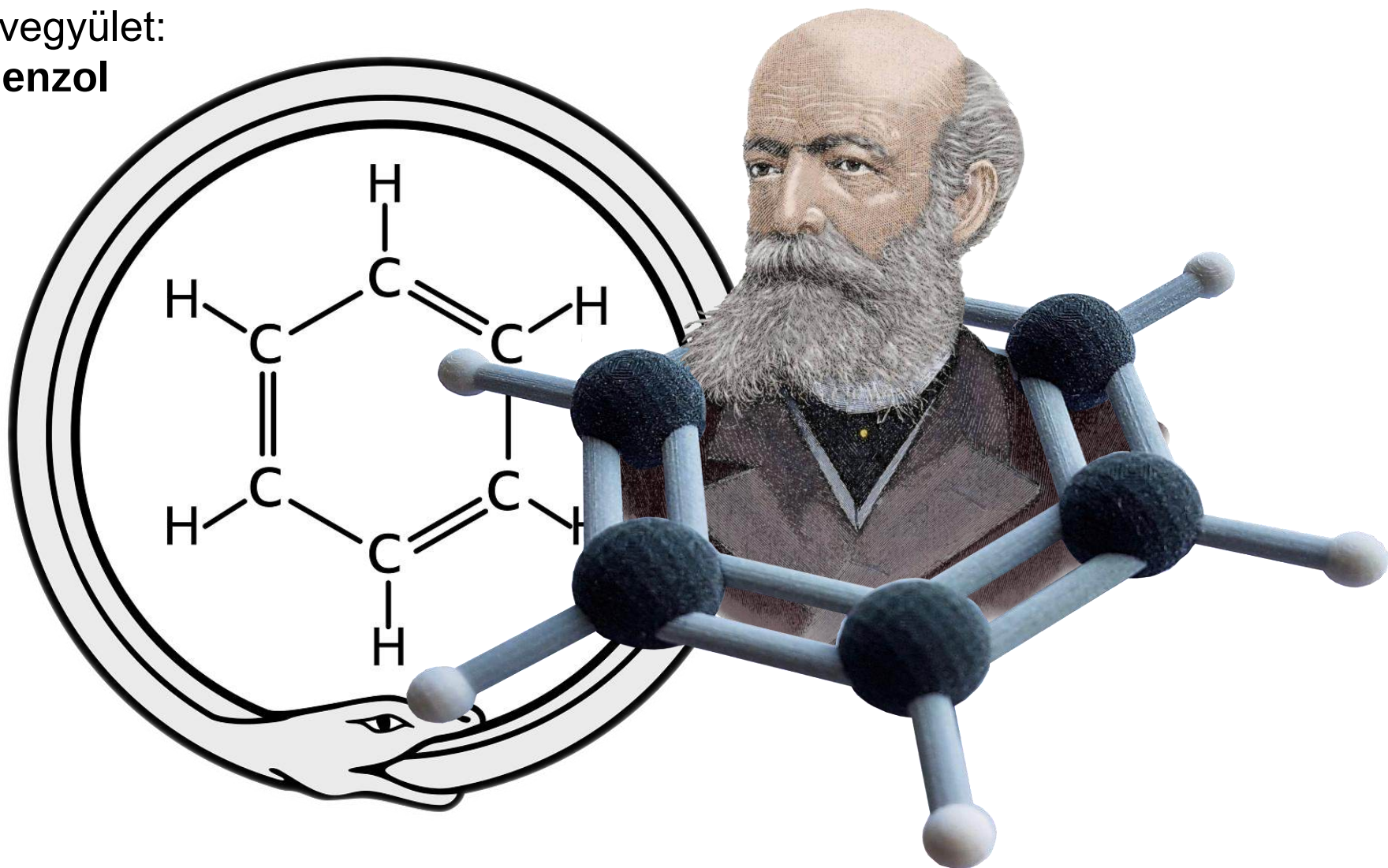
^d Research Institute for Fragrance Materials, Inc., 50 Tice Boulevard, Woodcliff Lake, NJ 07677, USA

Cramer-osztályozás (33 kérdés: I., II. és III osztályú vegyületek) 3/3

- Direkt osztályozás
- Heterociklusok
- Terpenoidok
- Nem-ciklusosak
- Aromások
- Aliciklikusak

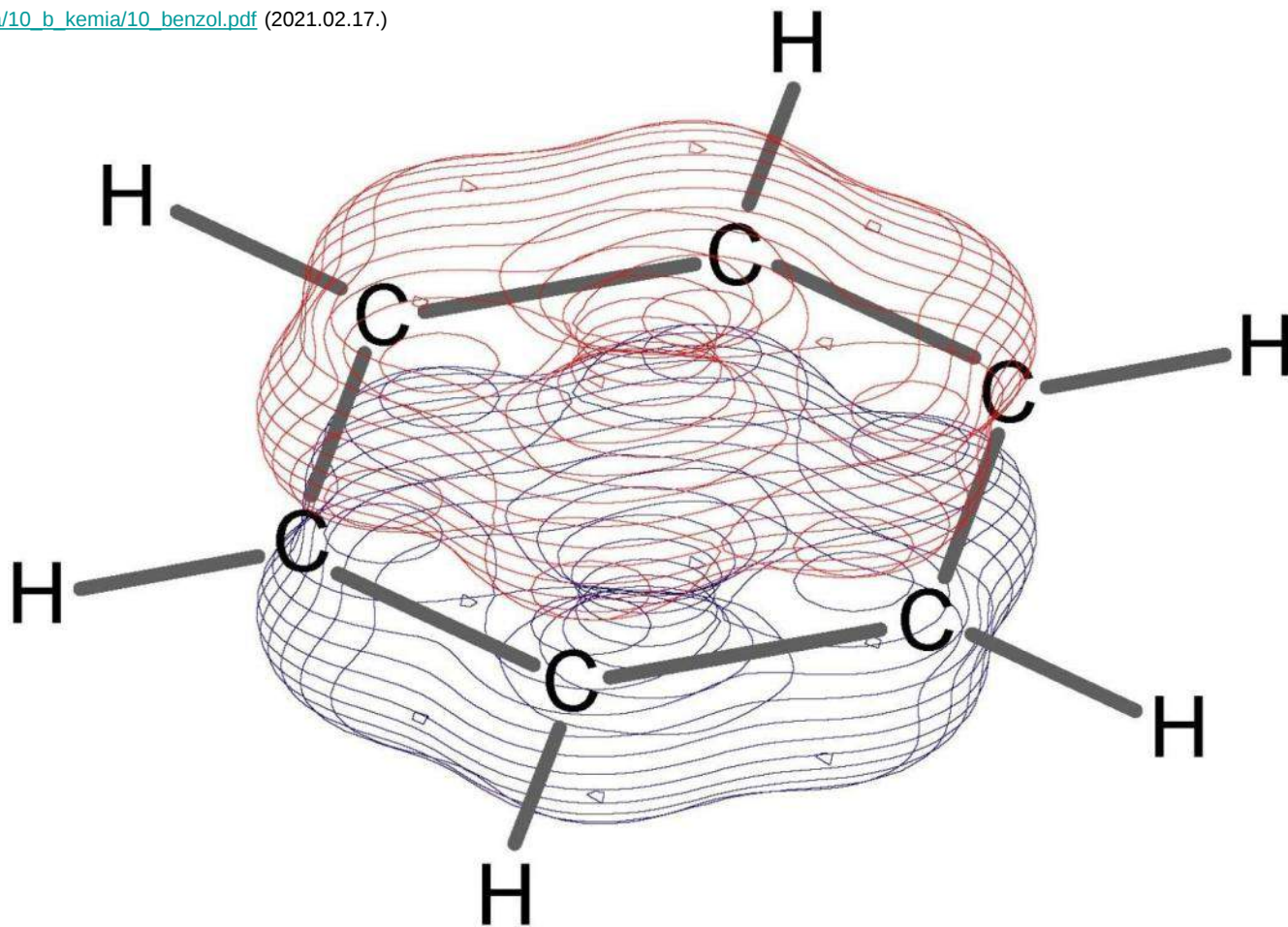


Alapvegyület:
Benzol



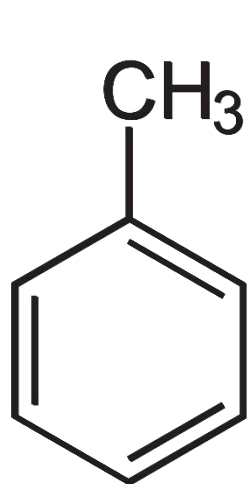
Alapvegyületük, a benzol delokalizált elektronszerkezete

http://deakteri.hu/tasizsuzsa/10_b_kemia/10_benzol.pdf (2021.02.17.)

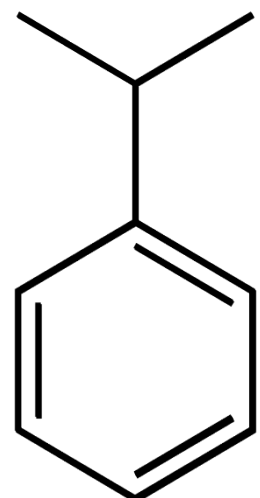


A benzol mérgezősége: orális LD₅₀ > 2.000 mg/kg; dermális LD₅₀ > 8.260 mg/kg;
belégzés 4 órán keresztül LC₅₀ > 44,5 mg/L.

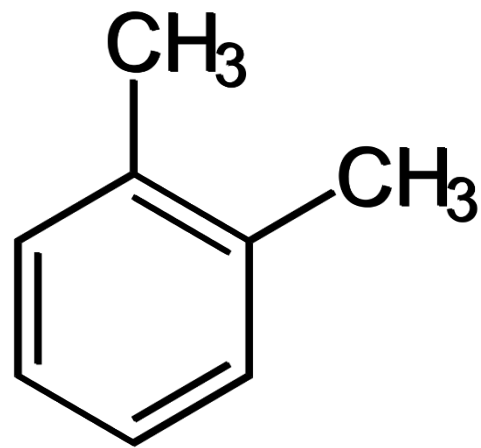
(<https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/26855/7/3/1>)



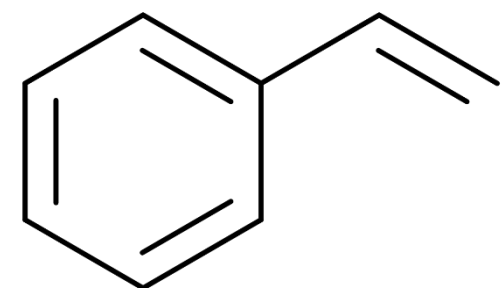
Metilbenzol



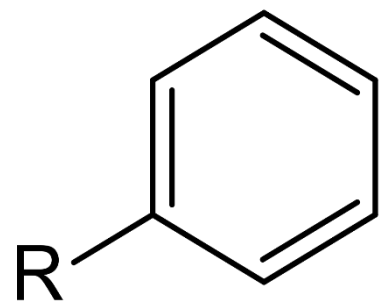
Izopropilbenzol



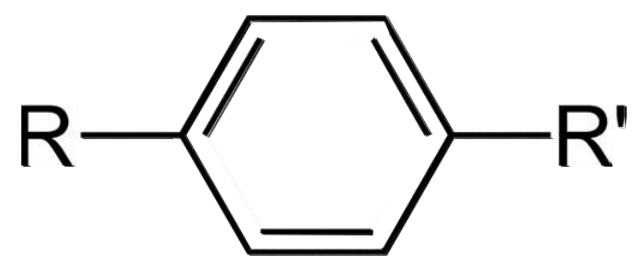
1,2-Dimetilbenzol



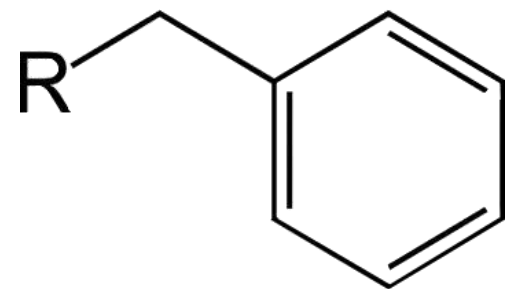
Vinilbenzol



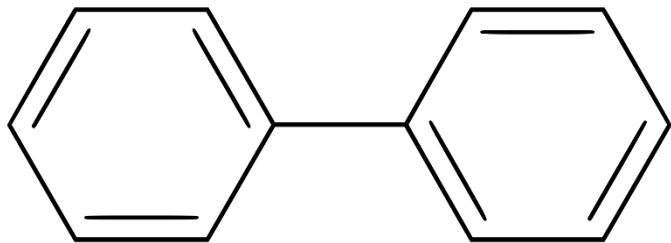
Fenilcsoport



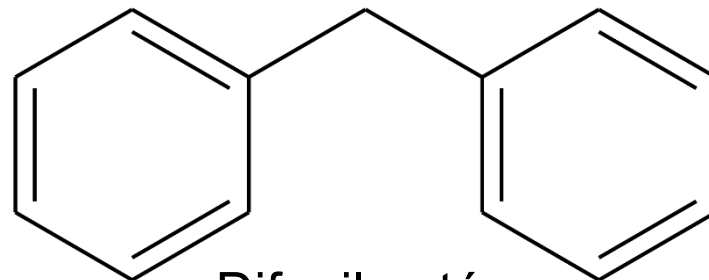
P-Feniléncsoport



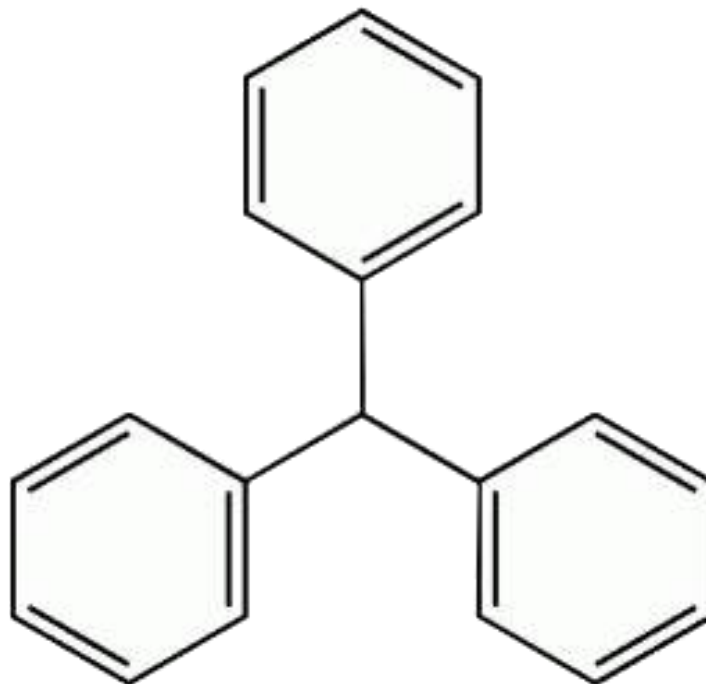
Benzilcsoport



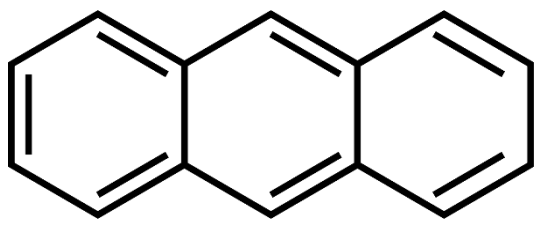
Bifenil



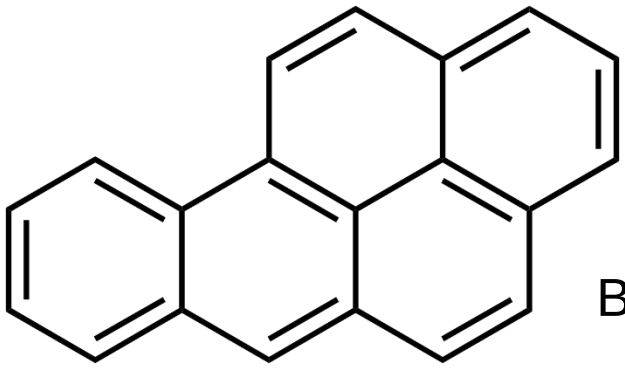
Difenilmetán



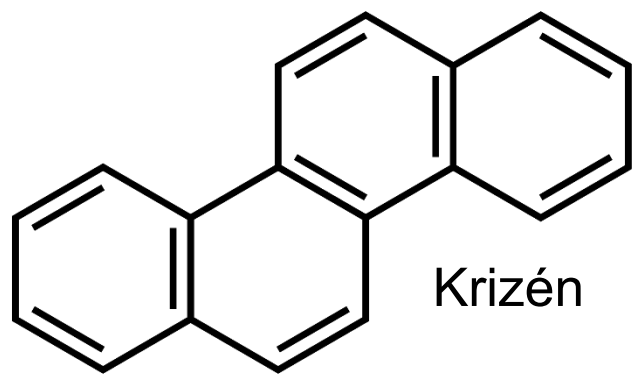
Trifenilmetán



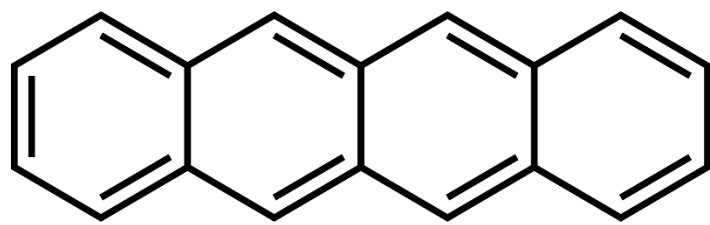
Antracén



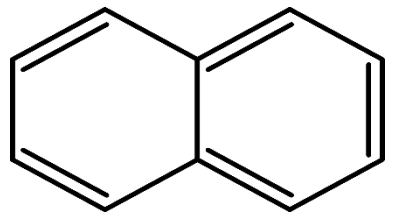
Benzo-A-pirén



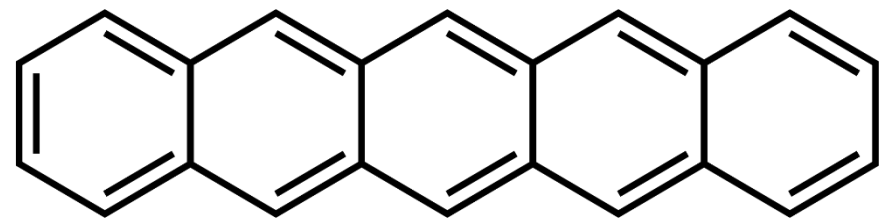
Krizén



Tetracén



Naftalin



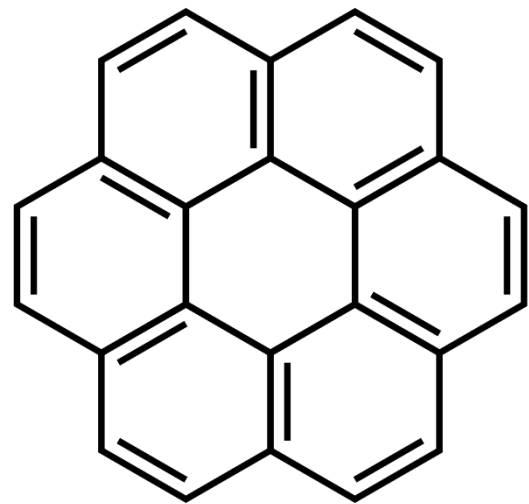
Pentacén

Benzo(a)piréne (foglalkozási eredetű bőrrák...) 1/2/B

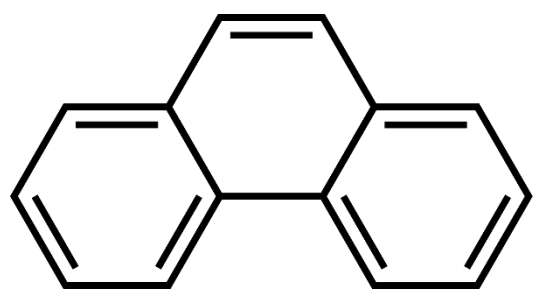
**A kéményseprők foglalkozási eredetű rákját először Percival Pott írta le (1775).
A fő ok a benzo(a)pirén.**

**A fekete korom
a kéményseprő
bőrére tapad**

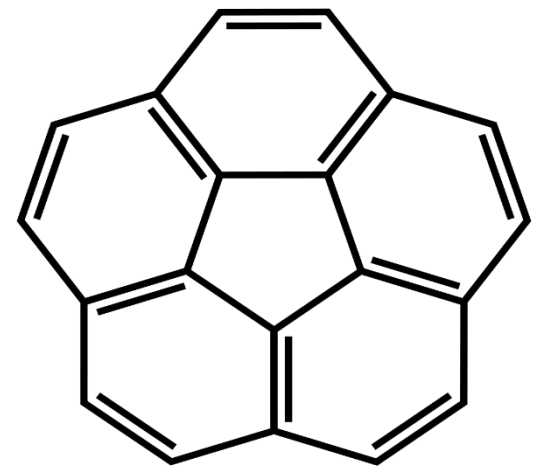




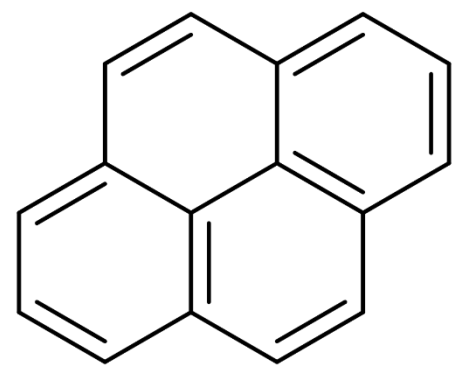
Koronén



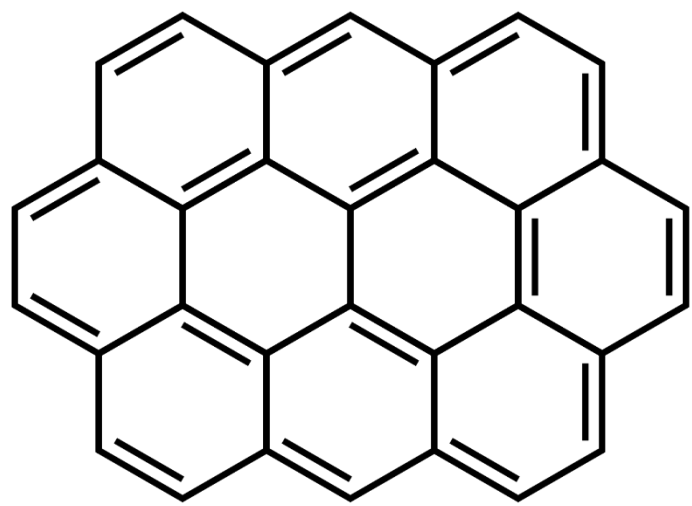
Fenantrén



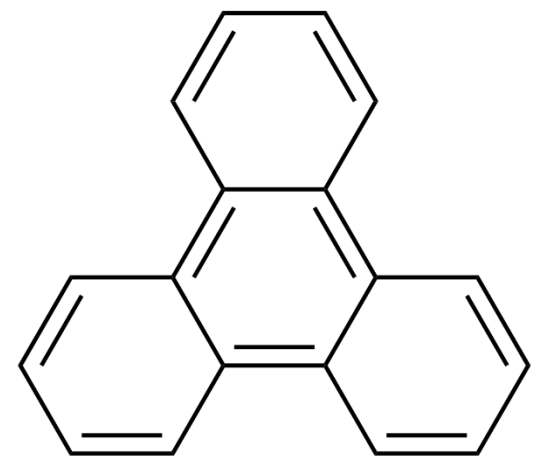
Korannulén



Pirén

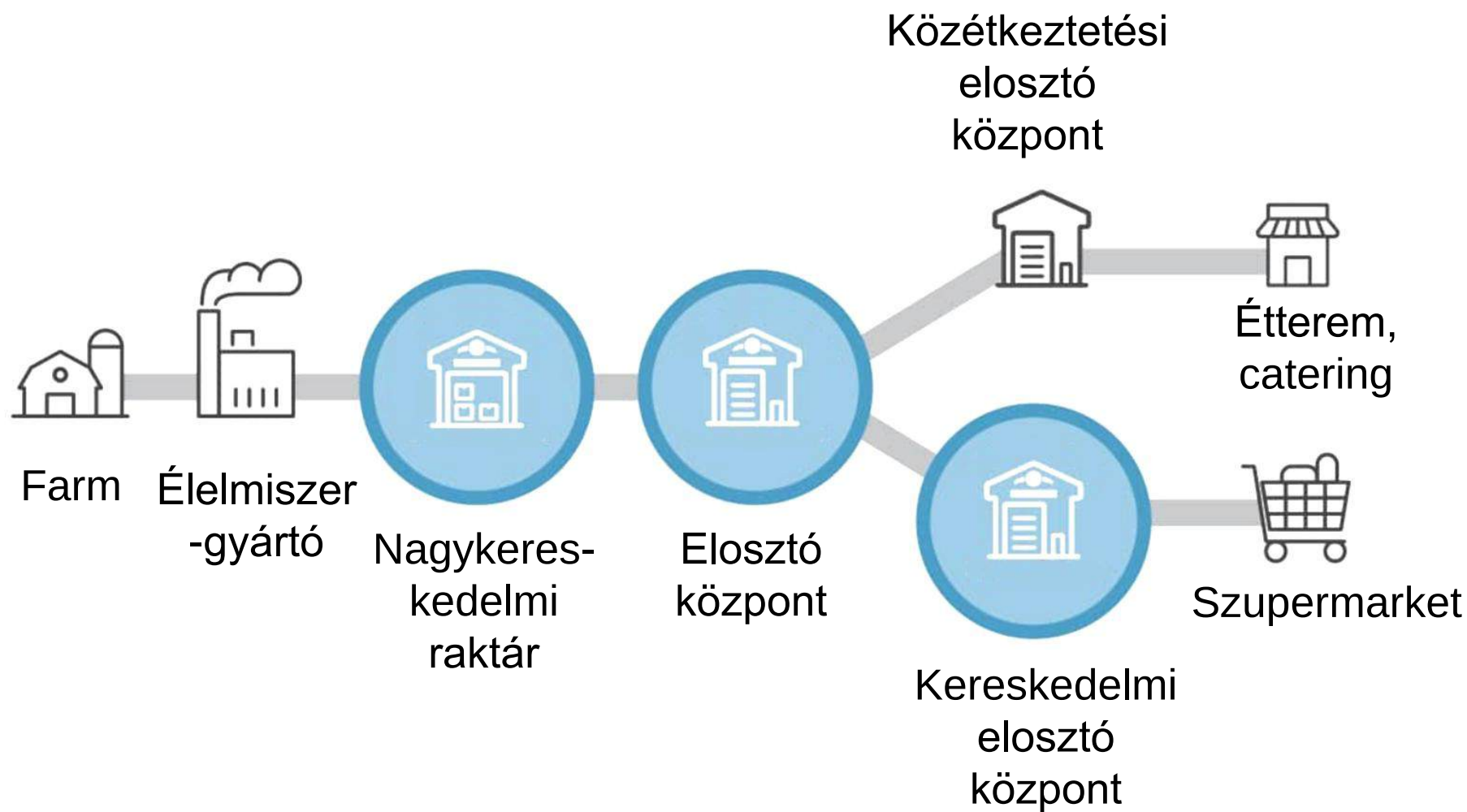


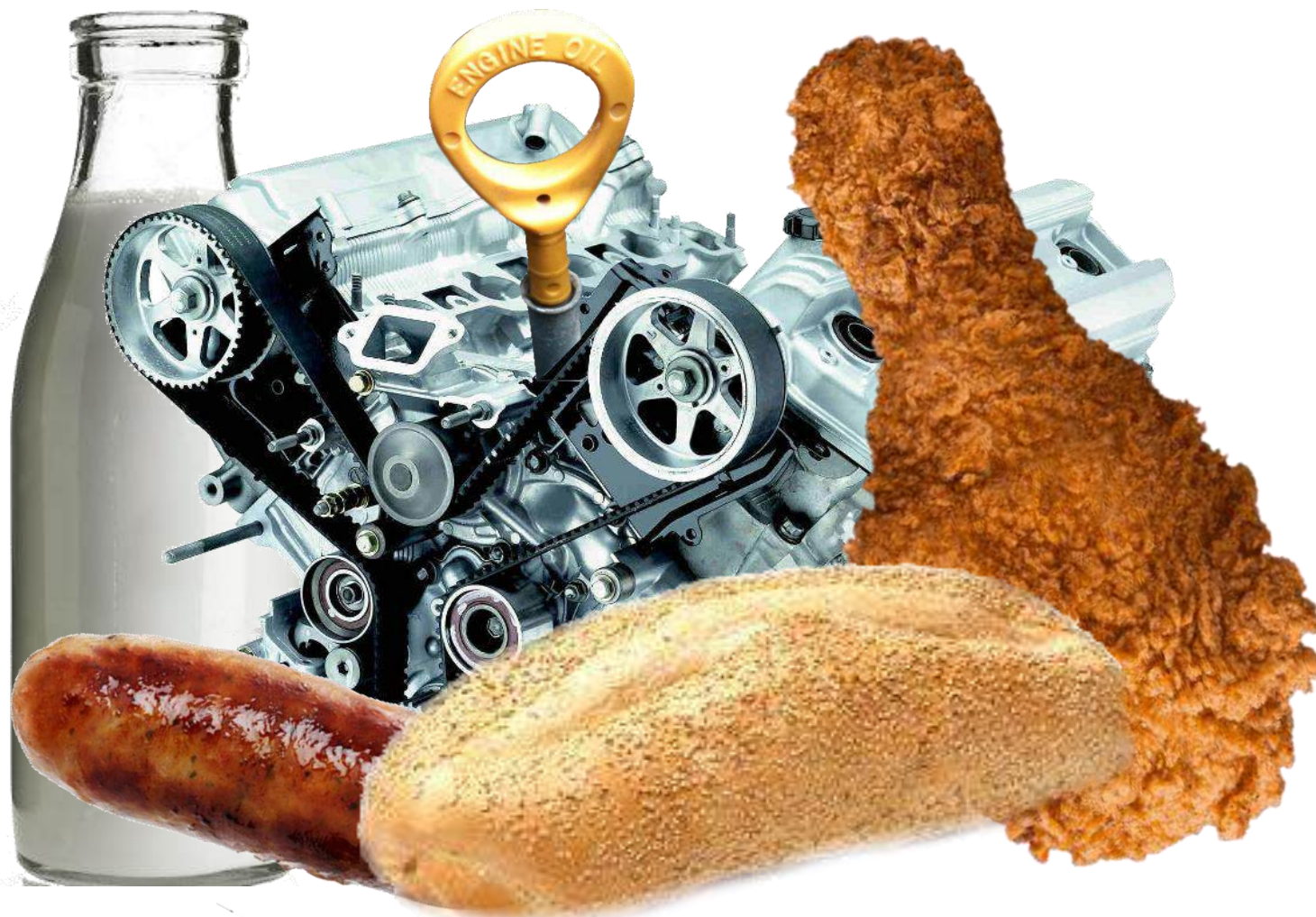
Ovalén



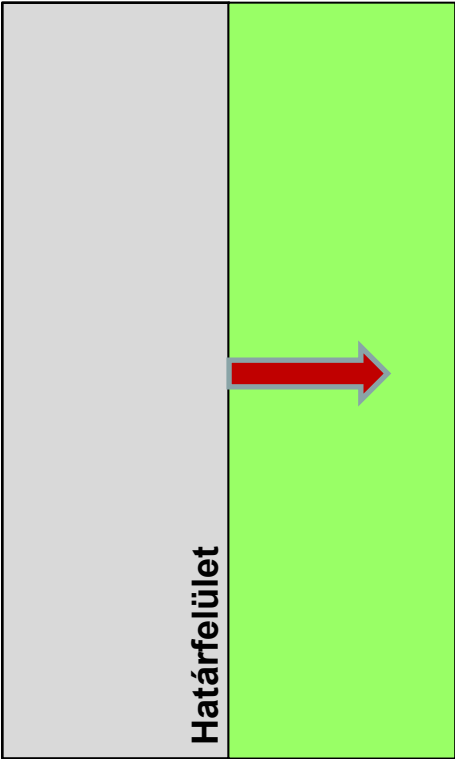
Trifenilén

Lássuk az élelmiszerláncot...

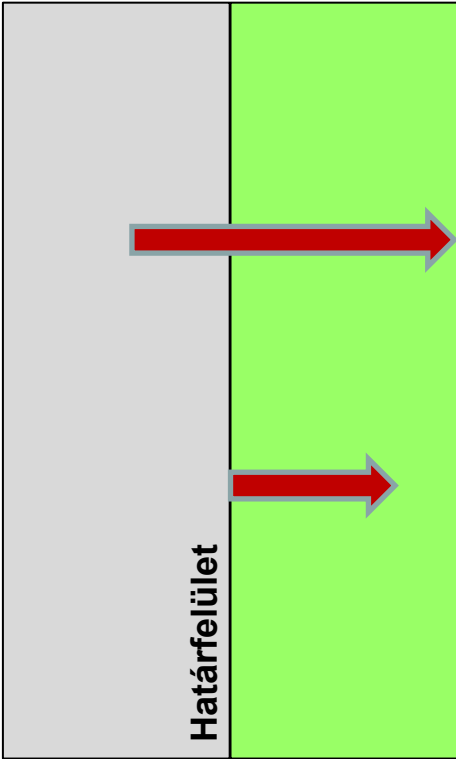




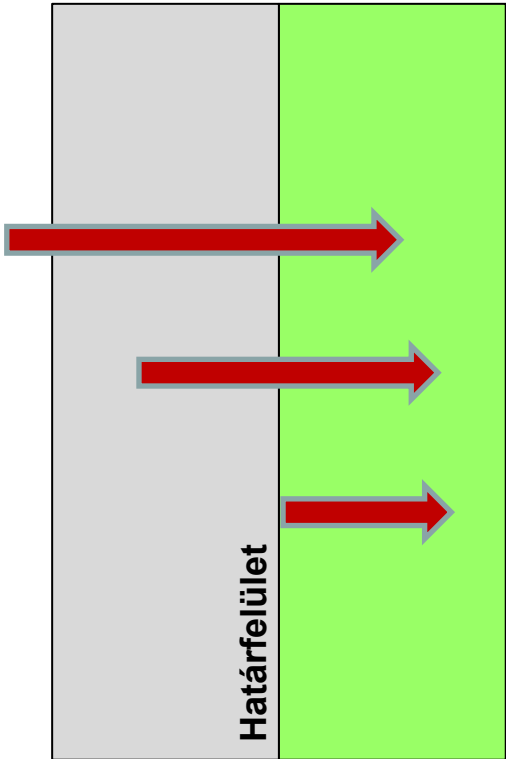
Az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkező anyagok, gépek az élelmiszerek ásványolaj- szennyezését okozhatják.



Nem áteresztő anyagok
(üveg, fém, kerámia)



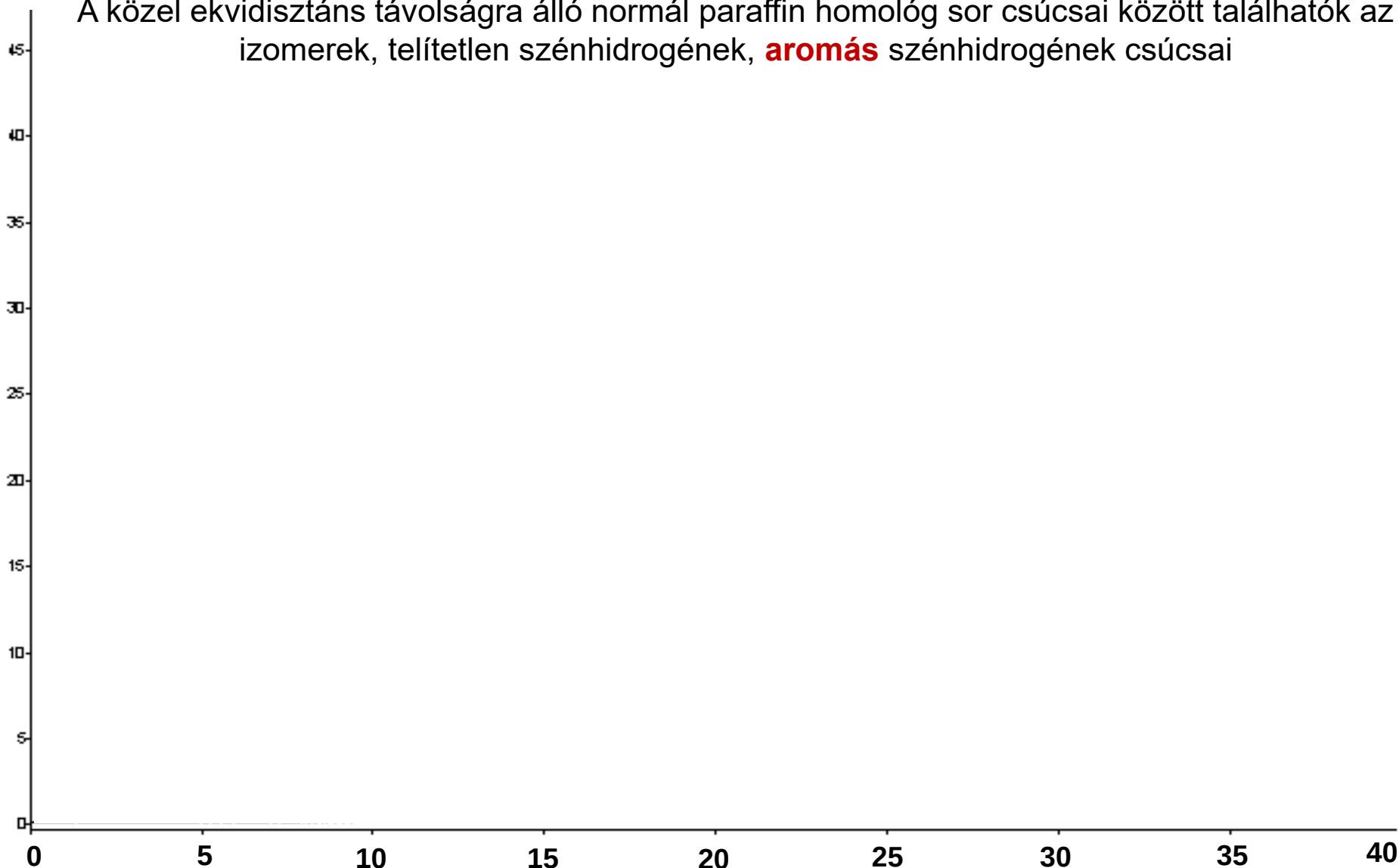
Áteresztő anyagok
(műanyag, gumi)



Porózus anyagok
(papír)

Ásványolaj-frakció olaj gázkromatogramja

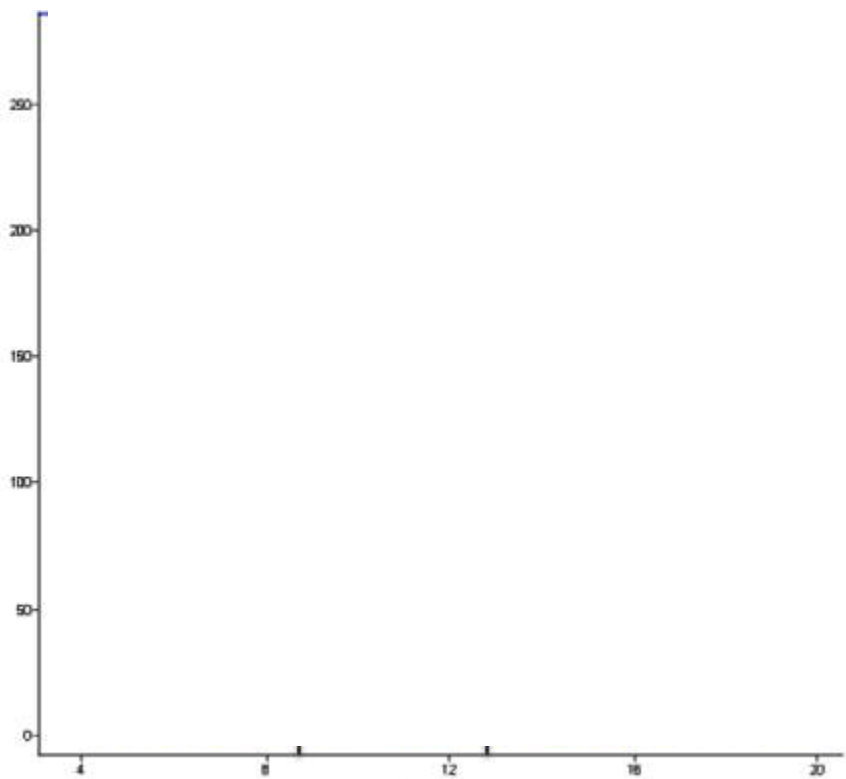
A közel ekvidisztáns távolságra álló normál paraffin homológ sor csúcsai között találhatók az izomerek, telítetlen szénhidrogének, **aromás** szénhidrogének csúcsai



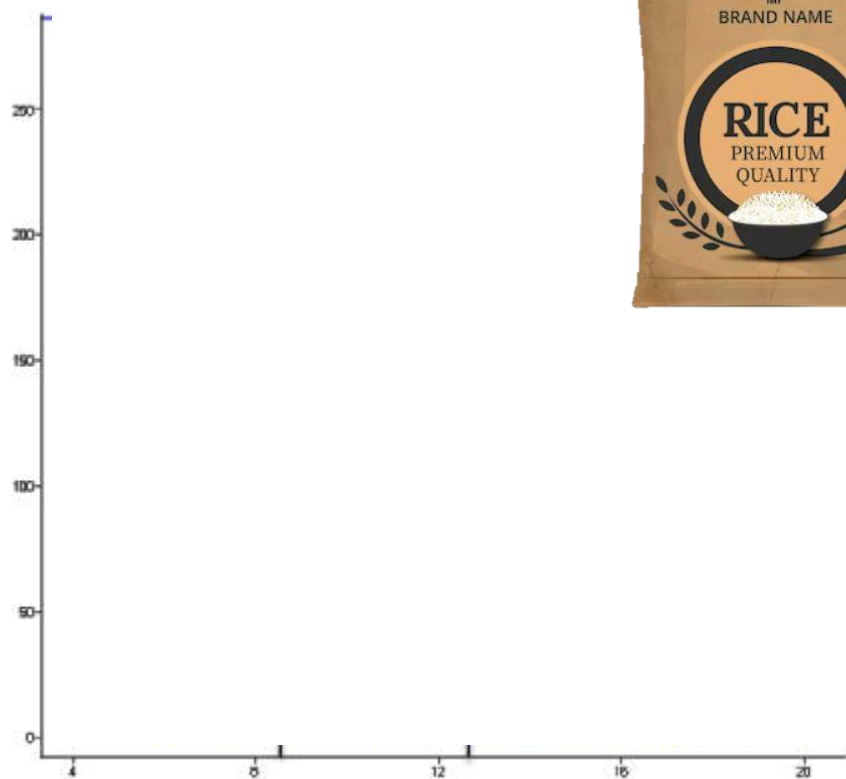
Kőolaj-származékok ömledék-ragasztóval lezárt rizsben

24 órás hexános kivonat egy „szűz” fa-aprítékból készült, ömledék-ragasztóval lezárt, tasakból származó rizs 25 gramm mintájának kromatogramja (Thomas Gude, Prague, 2017):

:



MOSH-frakció 2,7 mg/kg C₁₆₋₂₄ Retenció idő (perc)



MOAH-frakció 0,7 mg/kg ≤C₂₄ Retenció idő (perc)

RECOMMENDATIONS

COMMISSION RECOMMENDATION (EU) 2017/84

of 16 January 2017

on the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and in materials and articles intended to come into contact with food

(Text with EEA relevance)

THE EUROPEAN COMMISSION,



A BIZOTTSÁG (EU) 2017/84 AJÁNLÁSA (2017. január 16.)

az élelmiszerekben és az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő anyagokban előforduló ásványolaj- szénhidrogének nyomon-követéséről

- Állati zsiradékok, növényi olajok,
- Kenyér- és zsemlefélek, finom-pékárak,
- Reggeli gabonapelyhek,
- Édesipari termékek (beleértve a csokoládét),
- Halhúsból készült élelmiszerek,
- Emberi fogyasztásra szánt magvak, fán termő csonthéjasok,
- Fagylaltok, desszertek,
- Tészták és egyéb gabonaipari termékek,
- Hüvelyes növényekből készült termékek,
- Kolbászfélék

FCM és élelmiszer



Az előre csomagolt élelmiszerek esetében mind az élelmiszerben, mind az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő anyagban meg kell határozni az ásványolaj-szénhidrogének szintjét. → **2025-ben számszerű ajánlások SCoPAFF (lásd később)**

2022 áprilisában az EU tagállamai megállapodtak a **MOAH**-okra vonatkozó mennyiségi meghatározási határértékekben (LOQ), **amelyeket a hatósági élelmiszer-ellenőrzések során alkalmaznak** a további intézkedések (például termékvisszahívás) eldöntésére. Az élelmiszeripari vállalkozásoknak is elvárják, hogy saját ellenőrzéseik során ugyanezeket a LOQ-értékeket használják. Ezek a LOQ-értékek az élelmiszer zsír-, vagy olajtartalmától függnnek:

- $\leq 4\%$ zsír- vagy olajtartalom esetén: 0,5 mg/kg
- $> 4\%$ és $\leq 50\%$ zsír- vagy olajtartalom esetén: 1 mg/kg
- $> 50\%$ zsír- vagy olajtartalom esetén: 2 mg/kg

WORKING GROUP of the SCoPAFF ON FOOD CONTACT MATERIALS (FCMs)

6 – 7 February 2025

„Műanyagos” rendelet módosítása: 10/2011 EK rendelet

DG SANTE
European Commission

https://food.ec.europa.eu/food-safety/chemical-safety/food-contact-materials/fcm-document-library_en

Amendment to Regulation (EU) No 10/2011: 'substances amendment' (3)

1. Specifying mineral oil aromatic hydrocarbons:

Total mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) is defined as the total mass fraction of MOAH after separation from mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and removal of all possible interferences in the extract, as quantified by integration of the whole signal interval in the GC/FID chromatogram between the retention times of the peak start of n-C10 and the peak end of n-C50 separated on an apolar GC column (dimethylpolysiloxanes with ≤ 5 % phenyl substitution) after trimming the identified sharp peaks not belonging to MOAH and after subtraction of the reagent blank.

2. Setting a limit of quantification of 0.5 or 2 mg/kg for total MOAH migrating from plastic FCMs :

The mass fraction of total MOAH migrating from plastic materials and articles to the food or food simulant **shall not exceed the limit of quantification** of 0.5 mg/kg in food simulants A, B, C, D1, and E, and shall not exceed the limit of quantification of 2 mg/kg in food simulant D2. Due to the fatty nature of MOAH the migration to food simulant D1 and D2 is more relevant rather than the more aqueous food simulants A, B and C.

This presentation is intended to facilitate discussion and understanding of the matters presented. It does not necessarily represent a final position and does not commit the European Commission. The European Commission accepts no responsibility for the accuracy of any data or information contained in this presentation, which may be under validation or preliminary assessment. Only the Court of Justice of the European Union is competent to authoritatively interpret Union law.



A MOAH vegyületcsoport meghatározása; megkövetelt LOQ értékek

Az ásványolaj-eredetű aromás szénhidrogének meghatározása:

Az összes ásványolaj-eredetű aromás szénhidrogén (**MOAH**) teljes tömeghányada az ásványolaj telített szénhidrogén-tartalmától (**MOSH**) való elválasztás és az extraktumban előforduló minden lehetséges zavaró vegyület eltávolítása után, amelyet a GC/FID kromatogramon az **n-C10 és az N-C50 csúcsok közötti tartomány** összes jelének integrálásával határoznak meg egy apoláris GC oszlop használatával a **MOAH**-hoz nem tartozó azonosított éles csúcsok kivágása és a reagens vakminta jelének kivonása után. A megosztófázis $\leq 5\%$ fenil-csoportot tartalmazó dimetil-polixiloxán.

A műanyag FCM-ekből származó teljes MOAH-kioldódás 0,5 vagy 2 mg/kg-os határértékének meghatározása:

A műanyagokból és más anyagokból az **élelmiszerekbe** vagy az élelmiszer-utánzó **modellanyagba** migráló **összes MOAH** tömeghányada **A, B, C, D1 és E** modellanyag esetén nem haladhatja meg a **0,5 mg/kg**-os mennyiségi **meghatározási határt** (LOQ) az, és nem haladhatja meg a **2 mg/kg**-os LOQ-határt a **D2** modellanyagban. A **MOAH** apoláros jellege miatt a D1 és D2 modellanyagba való migráció lényegesebb, mint a vizes fázisú A, B és C modellanyag esetén.

A Bizottság 10/2011/EU rendelete az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagokról és műanyag tárgyakról

Élelmiszer-utánzó modellanyag	Élelmiszer-utánzó modellanyag rövidítése
Etil-alkohol, 10 %(V/V)	„ A ” élelmiszer-utánzó modellanyag
Ecetsav, 3 %(m/V)	„ B ” élelmiszer-utánzó modellanyag
Etil-alkohol, 20 %(V/V)	„ C ” élelmiszer-utánzó modellanyag
Etil-alkohol, 50 %(V/V)	„ D1 ” élelmiszer-utánzó modellanyag
Növényi olaj az olaj helyett indokolt esetben i- oktán, vagy 95%-os etanol is használható	„ D2 ” élelmiszer-utánzó modellanyag
poli(2,6-difenil-p-fenilén-oxid), szemcseméret: 60–80 mesh, pórusméret: 200 nm	„ E ” élelmiszer-utánzó modellanyag

FAQ document on the draft regulatory measures on mineral oil hydrocarbons (MOHs) in food

https://food.ec.europa.eu/document/download/c576ed4f-1993-44eb-b75a-3dc0637b4336_en?filename=cs_contaminants_catalogue_info-doc_moh_faq_regulatory-measures.pdf

- A draft Regulation on **maximum levels** for MOAH in food: a még megengedhető MOAH-szintek élelmiszerekben (**2023/915 EU** rendeletbe építik be);
- A draft Regulation on the **monitoring** of mineral oils hydrocarbons (MOSH and MOAH) in food: MOSH/MOAH szintek monitoring vizsgálata élelmiszerekben;
- A draft Regulation on **methods** for the sampling and analysis of mineral oil hydrocarbons in food: Élelmiszerek ásványolaj-szénhidrogén szennyezésének vizsgálatához való mintavétel és analitikai módszerek előírásai (2017 óta **létezik szabvány**; lásd később);



JRC TECHNICAL REPORTS

Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials

*In the frame of Commission
Recommendation (EU)
2017/84*

S. Bratinova, E. Hoekstra (Editors)

Jogszabályi ajánlás a MOAH-szintek szabályozására (LOQ értékek)

4.6.3. Pontosság

A MOSH és MOAH vegyületek élelmiszerekben való meghatározásánál megkövetelt közepes precizitás (laboratóriumon belüli precizitás) elfogadási feltételeit a 4. táblázat tartalmazza. A laboratóriumon belüli precizitás számítását az Eurachem útmutatója alapján kell végezni.

4. táblázat. *Analitikai teljesítményjellemző-követelmények a teljes MOSH és MOAH mennyiségi vizsgálatára vonatkozóan: a módszer maximális analitikai LOQ (max LOQ), az ásványi olaj-minták elfogadható visszanyerési értékei (R_{rec}), és a relatív standard deviáció értékei (RSD_{ip})*

Kategóriák	Érintett élelmiszerek	Max LOQ (mg/kg)	R_{rec} range (%)	RSD_{ip} (%)
Száraz, alacsony zsírtartalom (<4% zsír/olaj)	Kenyerek, zsemlék, reggeli cereália, étkezési magvak, szárasztészta, gabonaipari termékek	0,50	80-110	15
Magasabb zsír-tartalom (4-50%) zsír/olaj	Finompékáru, édesipari termék (benne: csokoládék), kakaó, hal-készítmény (halkonzerv), olajmagvak, hüvelyesek, kolbászok, diófélék	1,0	80-110	20
Zsír/olaj >50% zsír	Állati zsír (pl. vaj), növényi olaj	2,0	80-110	20
Papír és karton	Csak a C ₃₅ szénatomszámig jelentendő (az extrakciót C ₃₅ szénatomszámmal kell beállítani)	10	80-110	10

Mivel a **MOAH** élelmiszerekben való jelenléte elkerülhető, az élelmiszeripari vállalkozókat arra kérik, hogy ellenőrizzék folyamataikat, és gondoskodjanak arról, hogy a **MOSH** és **MOAH** koncentrációja a JRC útmutatójában szereplő mennyiségi határértékek alatt legyen.

A felső határértékek és az indikatív szintek elfogadása az idén várható.

<https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/97cb92c2-d29e-11ed-a05c-01aa75ed71a1>

chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://food.ec.europa.eu/document/download/073ffc30-a422-47e8-abdb-81028ce18295_en



Nota bene: **az analízis legnagyobb hibája** mintavételi eredetű!



Ásványolaj-mentes műanyag mintatartók (PET vagy üveg).
A mintatartó edények tisztaságát használat előtt ellenőrizni kell.

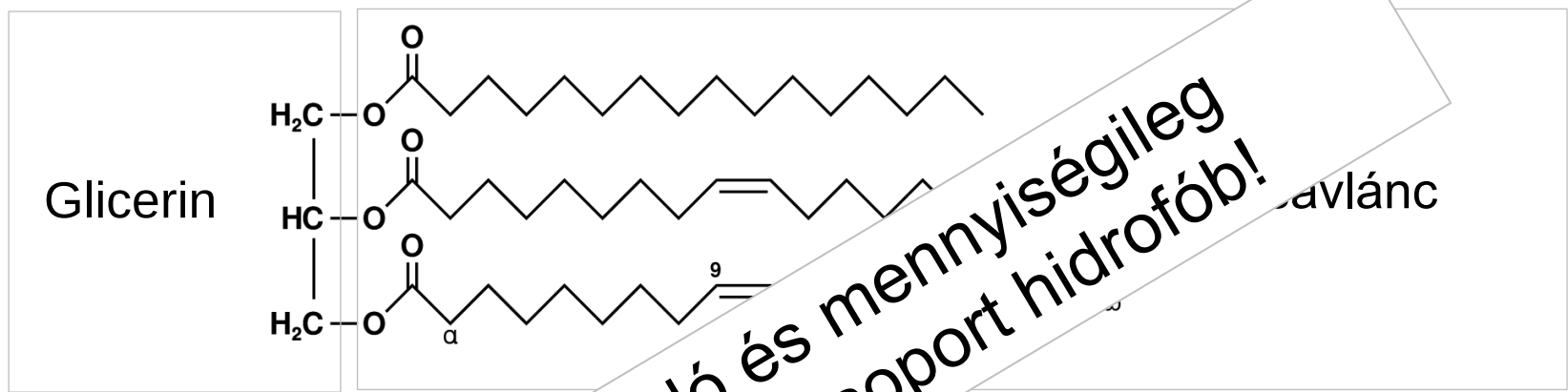
A close-up photograph of a matchbox. One green matchstick stands upright in the center, while the rest of the matches are red and lying flat in the foreground. The background is a dark, textured blue.

A különbség:

**Molekulatömeg
Hidrofóbicitás
Oldhatóság
Illékonyság
Polaritás
Sűrűség
Affinitás
Töltés
Méret
Szín
Alak**

Mit kell az analitikusnak elválasztani? Olajat az olajtól...

Az élelmiszerek és takarmányok zsír- és olaj-összetevői **triglicerid** (szterek):



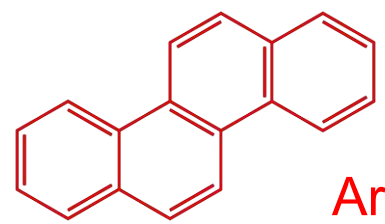
A kőolaj frakciói **szénhidrogén** (szénhidrogén, telített, telítetlen, aromás...) Csak néhány példa:



Telítetlen aromás



Telített elágazó alifás



Aromás

Mindkét elválasztandó és mennyiségileg meghatározandó anyagcsoport hidrofób!





JRC TECHNICAL REPORTS

Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials

*In the frame of Commission
Recommendation (EU)
2017/84*

S. Bratinova, E. Hoekstra (Editors)

2017. október

MAGYAR SZABVÁNY

MSZ EN 16995

Élelmiszerek. Növényi olajok és növényiolaj-alapú élelmiszerek. Az ásványolaj-eredetű telített szénhidrogének (MOSH) és aromás szénhidrogének (MOAH) meghatározása online HPLC-GC-FID vizsgálattal

Ásványolaj eredetű telített és aromás szénhidrogének (**MOSH, MOAH**) HPLC-GC-FID alsó méréshatár: 1,0 mg/l, 1,0 mg/kg olajtartalmú élelmiszerekből;

A vizsgálati módszer vázlatos ismertetése HPLC+GC-FID

A MOSH és MOAH frakciókat **HPLC+GC-FID** technikával vizsgálják. A két vegyületcsoport frakcióit normál-hexán/diklórometán **gradiens elúción szilikagél oszlop** egymástól elválasztani.

A mintát a **gyűjtő** **Y-interfész** ellátott **vezelet** triglicid **oszló** **szűrő** **interfész** **töltetes** **helyezkedik el.**

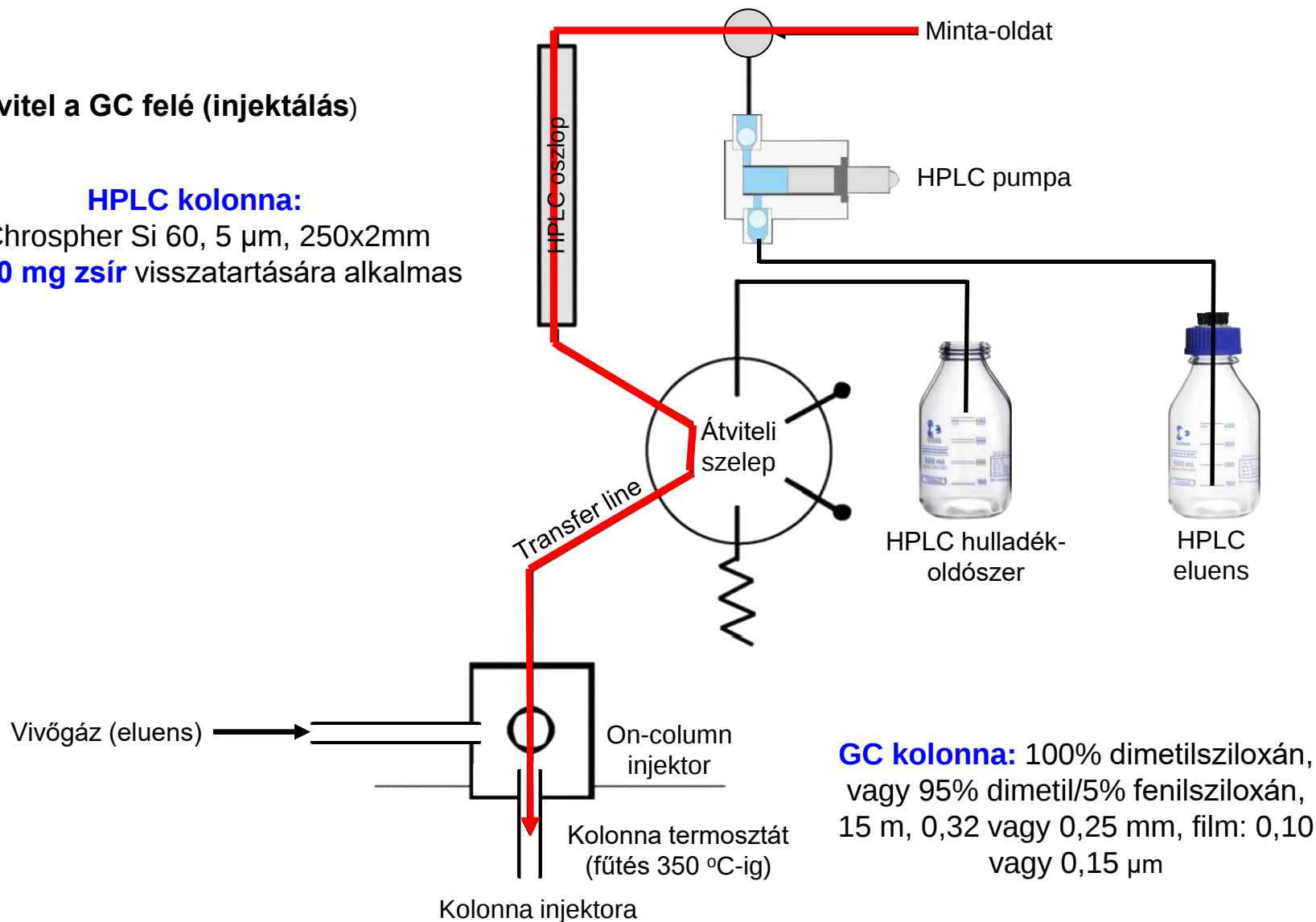


On-column interfész on-line HPLC-GC kapcsolathoz – Injektálás

Átvitel a GC felé (injektálás)

HPLC kolonna:

LiChrospher Si 60, 5 μm , 250x2mm
Kb. **20 mg zsír** visszatartására alkalmas

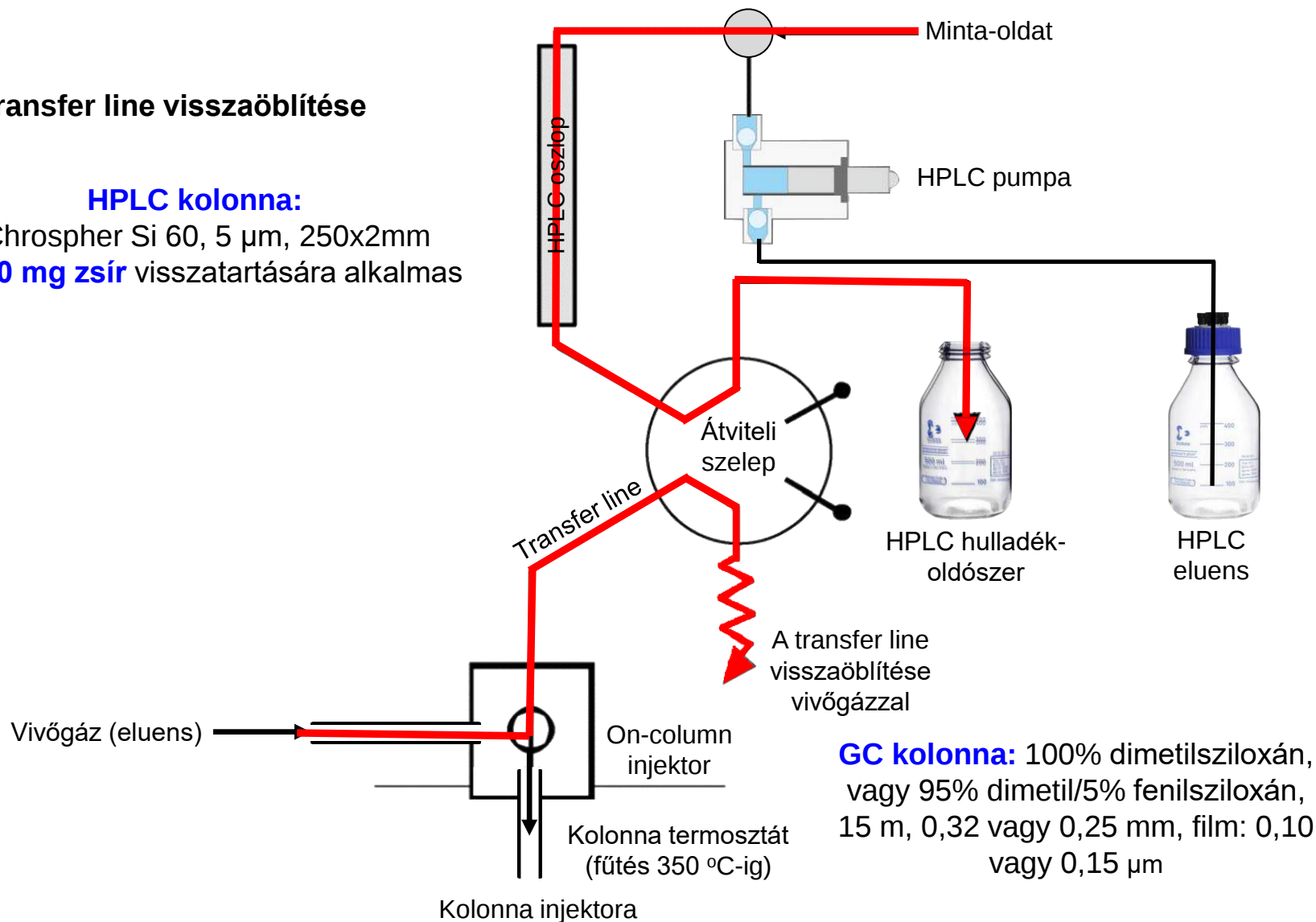


On-column interfész on-line HPLC-GC kapcsolathoz – Visszaöblítés

A transfer line visszaöblítése

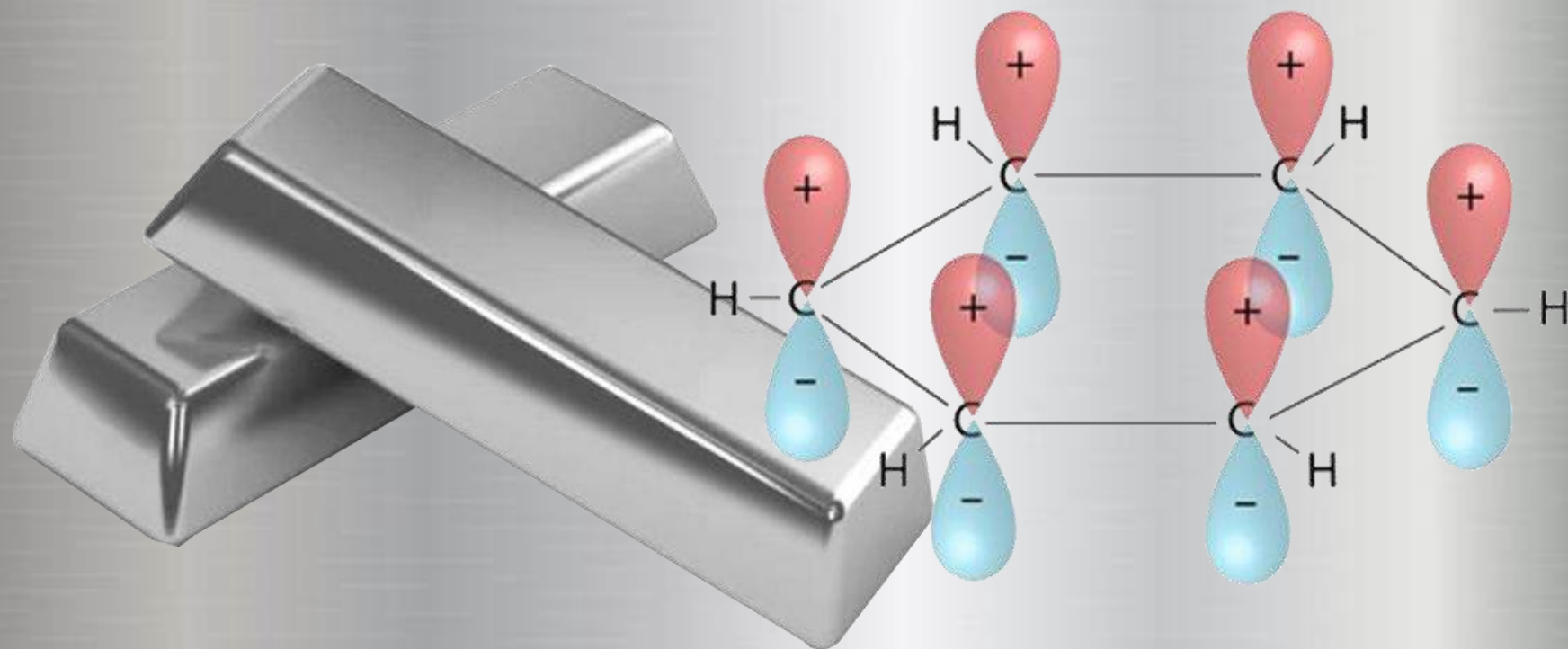
HPLC kolonna:

LiChrospher Si 60, 5 μm , 250x2mm
Kb. **20 mg zsír** visszatartására alkalmas

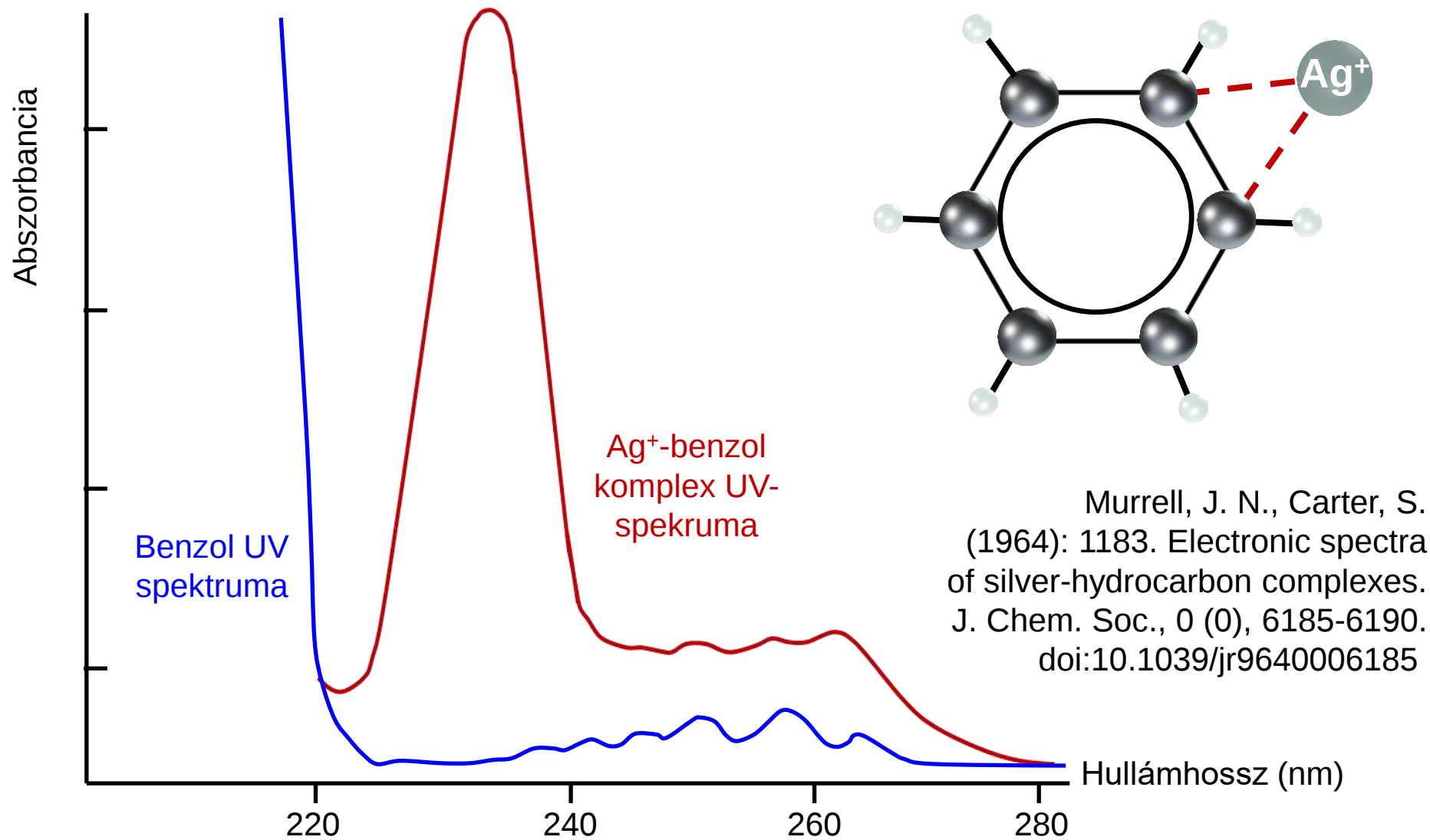




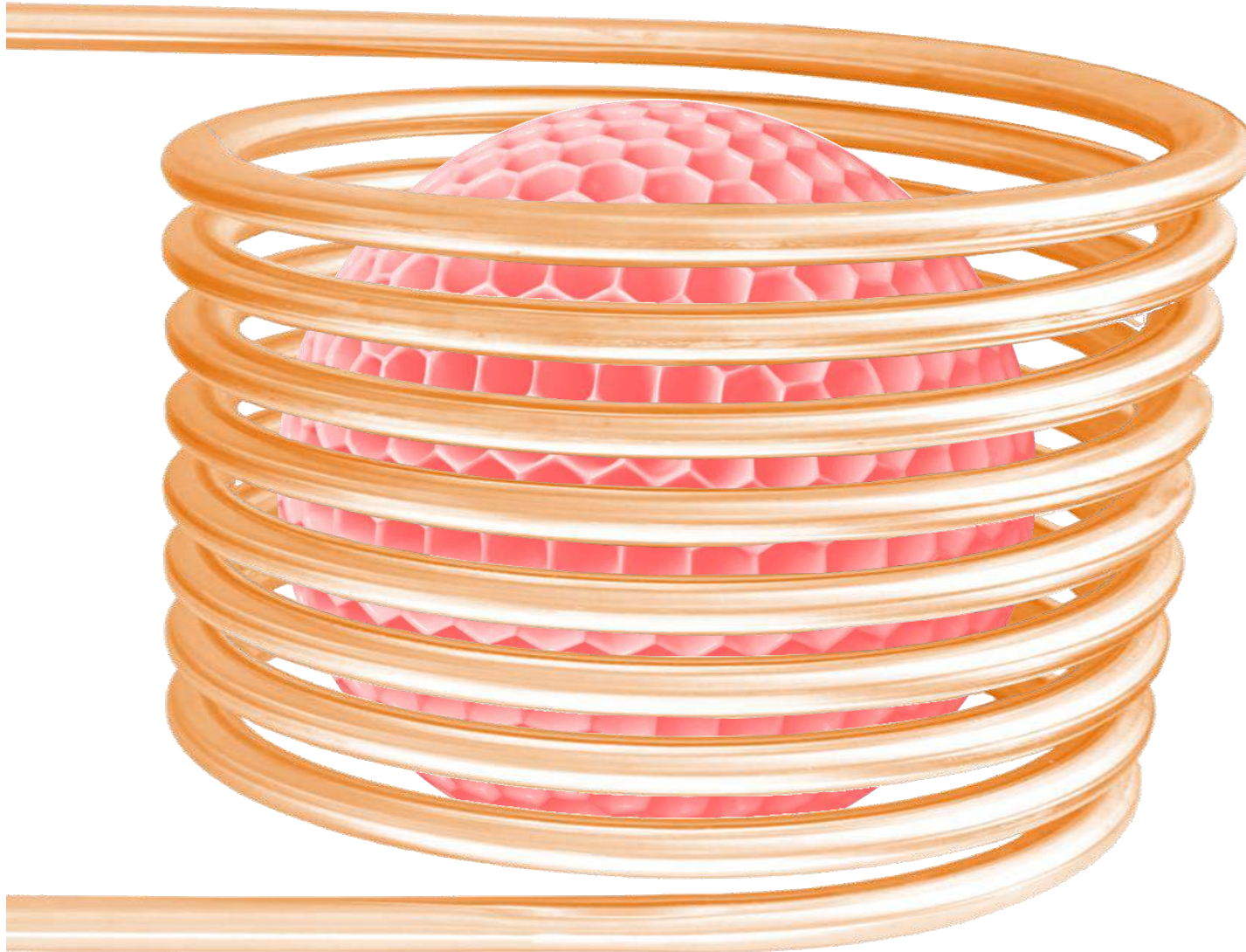
Az aromás vegyületek fizikai tulajdonságai, beleértve az intermolekuláris kölcsönhatásokban betöltött szerepüket, gyökeresen megváltoznak, amikor ezüst-nitrát só jelenlétében π -kötésű komplexet képeznek ezüstionokkal.



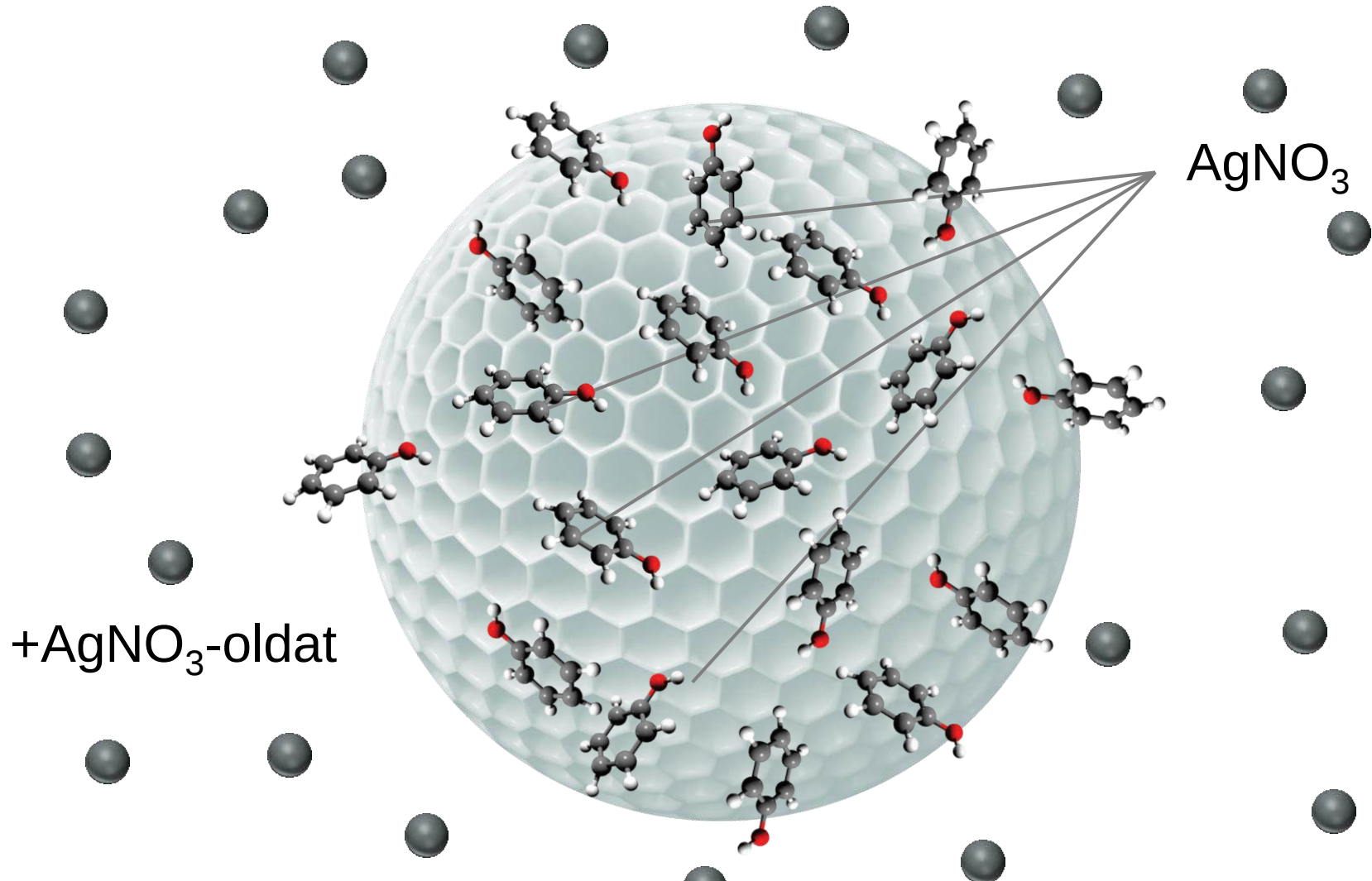
A benzol és a benzol-Ag⁺-komplex UV-spektruma



A szilika töltetet hőkezeléssel aktiváljuk (kb. 900 °C körül)

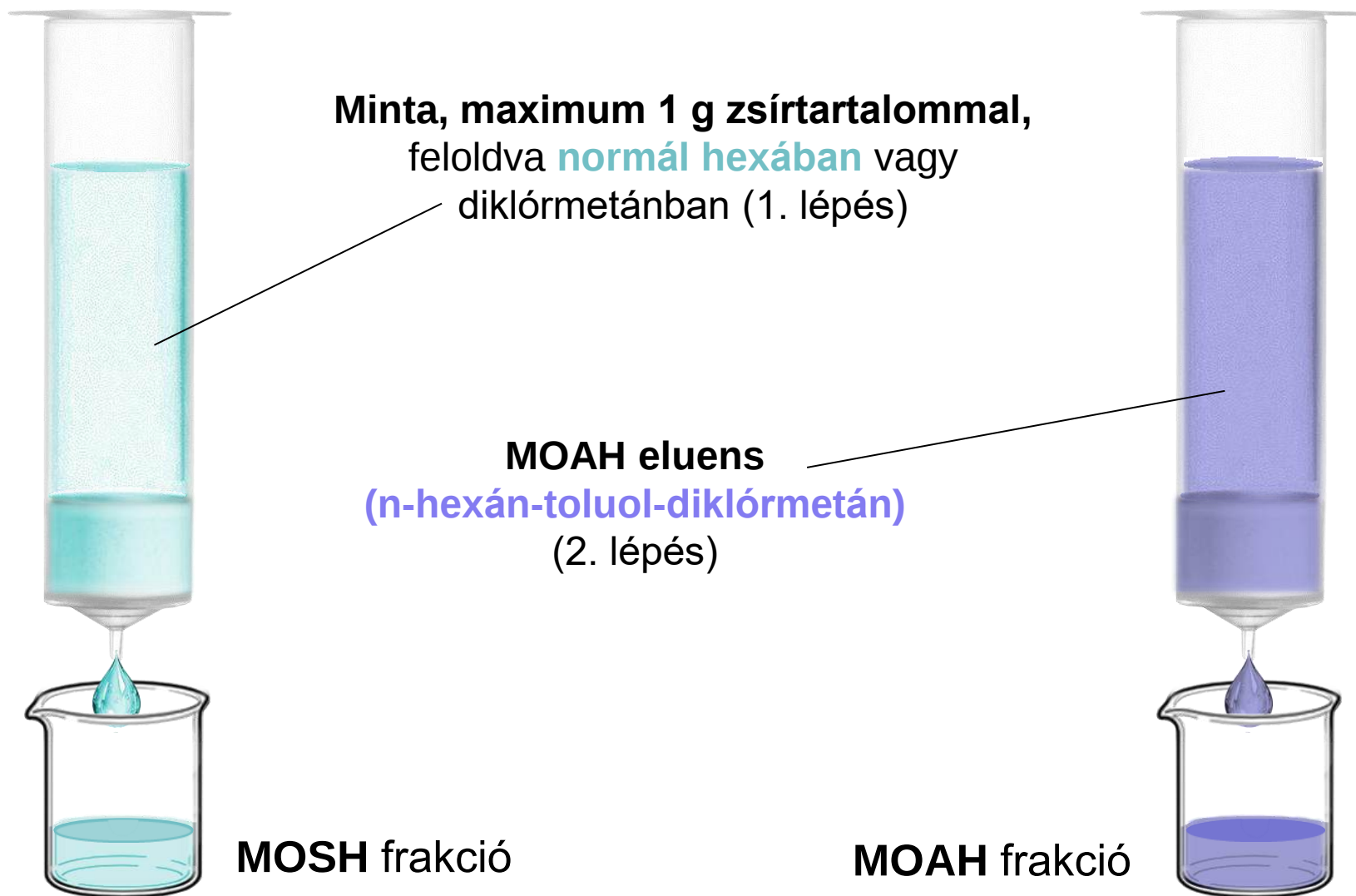


AgNO₃-kezelt aktivált silica szilárdfázisú extrakciója (SPE oszlop)



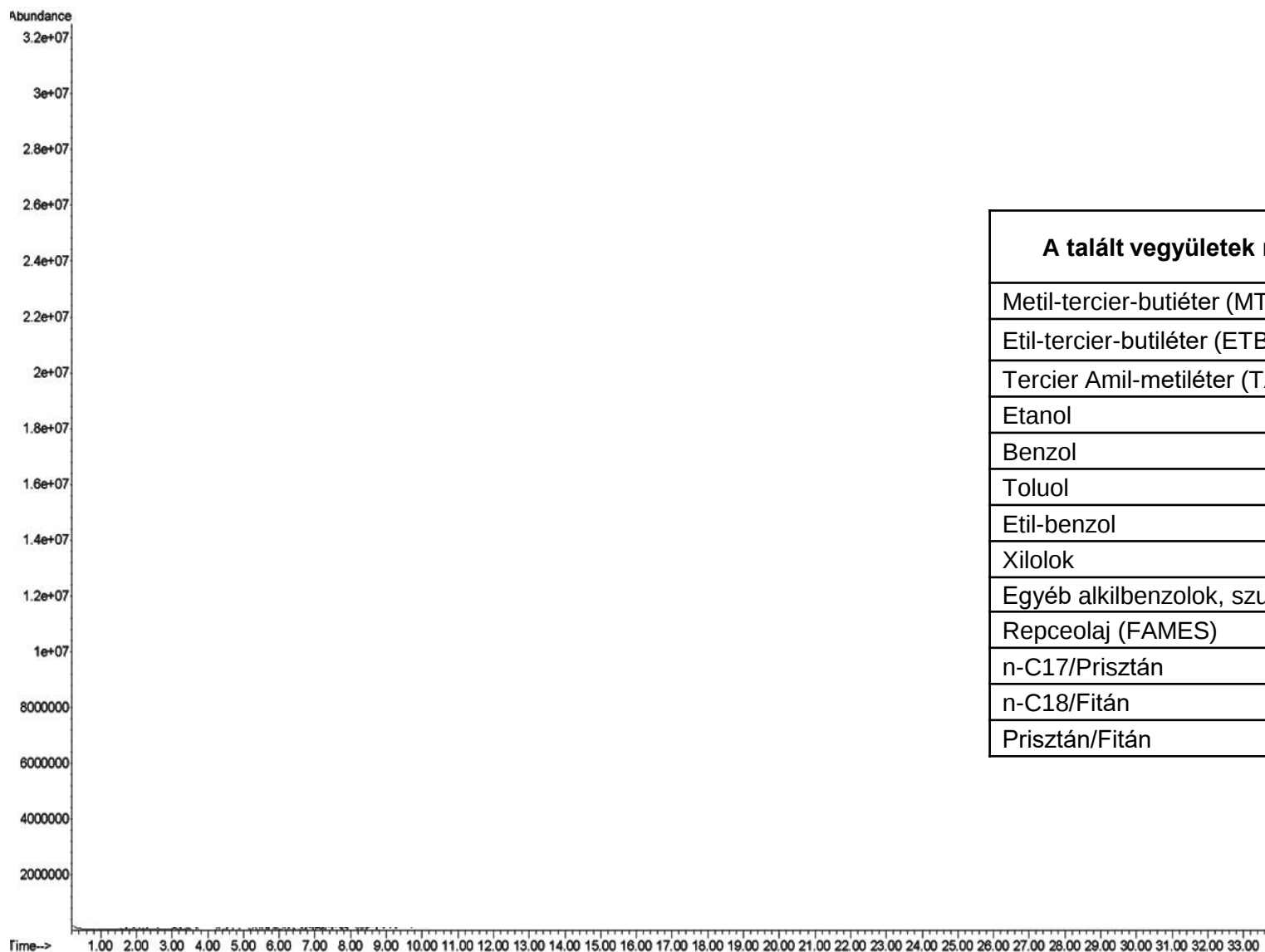
A hőkezelt, aktivált, ezüst-nitráttal kezelt silica szemcsék megkötik az aromásokat.



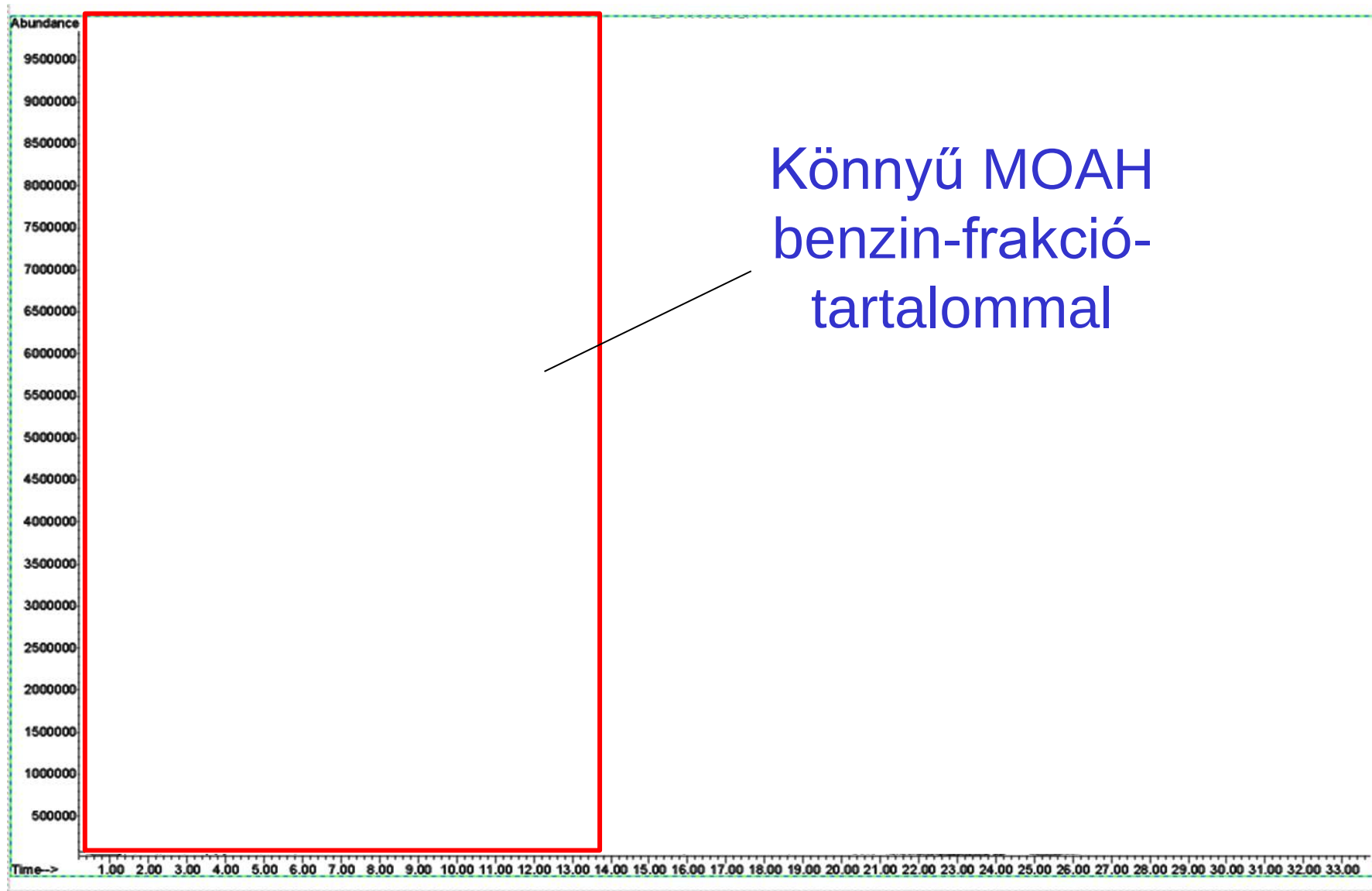


- **Előtétoszlop:** 15 m x 0,32 mm bevonat nélküli oszlop a minta fókuszálására
- **Kolonna:** 100% DMPS, 15 m, 0,32 mm, 0,1 μm film
- **GC termosztát:** 55 °C for 7 perc, 20 °C/min for 400 °C during 5 perc
- **Vivőgáz MOSH:** hidrogén 70 kPa,
Vivőgáz MOAH: hidrogén 65 kPa
- **Detektor:** FID 390 °C nagy légfelesleggel az injektált nagy mennyiségű toluol elégetése végett
- **Injektor:** 390 °C, splitless, szeptum purge nélkül
- **Injektor liner:** üveggyapottal megtöltve a minta oldószerének csapdázásához
- **Injektor szeptum:** hőálló Merlin szeptum
- **Injekted tárfogat:** 50 μl **zsírtalanított mintaoldat**

Gázolajjal szennyezett repceolaj kromatogramja



A talált vegyületek neve	Csúcs-terület %
Metil-tercier-butiéter (MTBE)	<0,002
Etil-tercier-butiléter (ETBE)	<0,002
Tercier Amil-metiléter (TAME)	<0,002
Etanol	<0,002
Benzol	0,003
Toluol	0,034
Etil-benzol	0,048
Xilolok	0,318
Egyéb alkilbenzolok, szum 16	1,85
Repceolaj (FAMES)	3,64
n-C17/Prisztán	1,36
n-C18/Fitán	1,19
Prisztán/Fitán	0,88

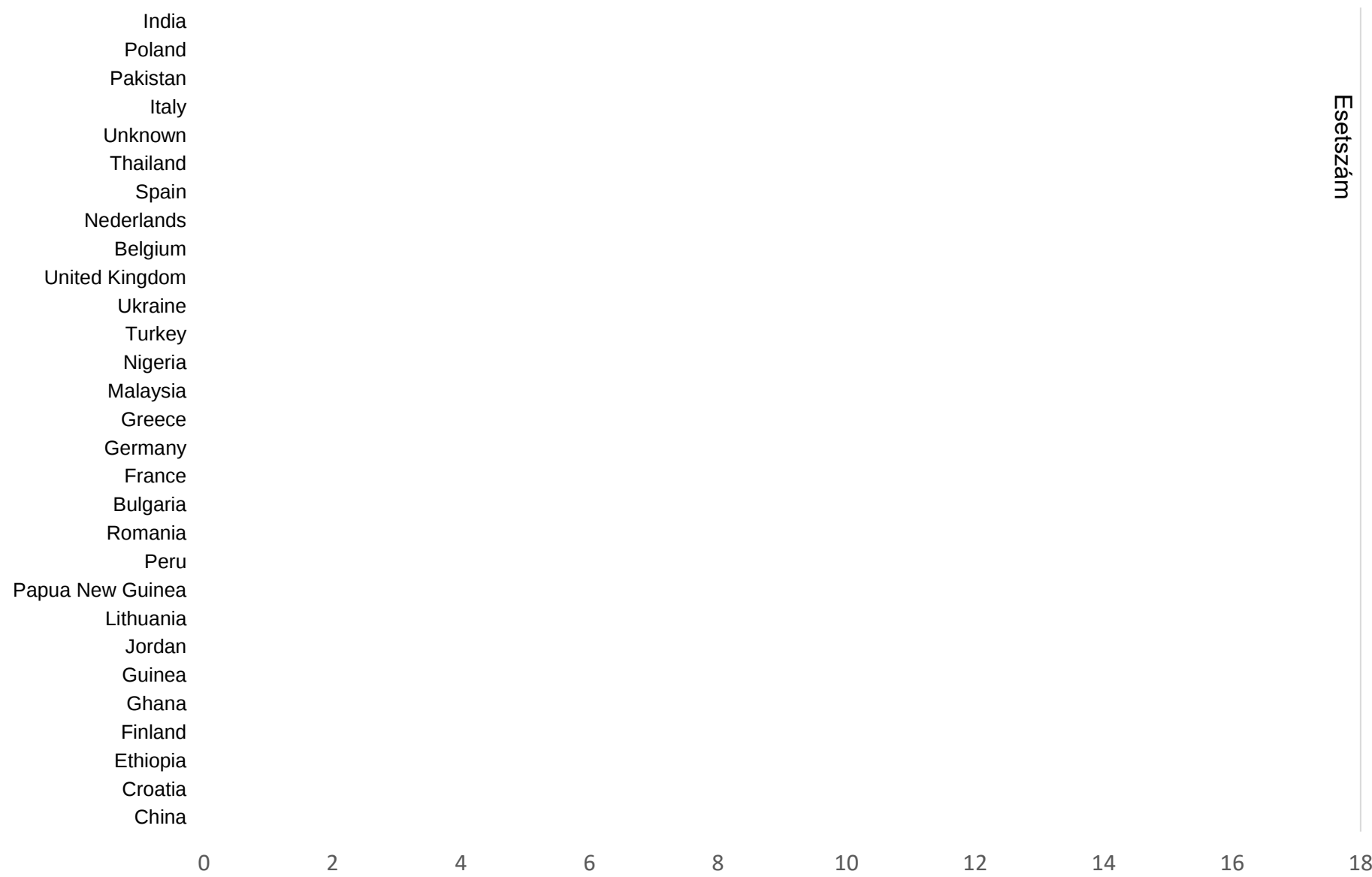


Show search criteria

63 NOTIFICATIONS

Ref.	Category	Type	Subject	Date	Origin	Notifying	Class.	Decision	
↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑		↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	
2024.6818	Fats and oils	food	Sum MOAH 22 ppm in pure red palmoil from Nigeria	11 SEP 2024		Netherlands	alert notification	serious	Details >>
2024.6764	Fats and oils	food	MOAH 13 ppm in palm oil from Nigeria	9 SEP 2024		Netherlands	alert notification	serious	Details >>
2024.6757	Fats and oils	food	MOAH in vegetable oil from Türkiye via Germany	9 SEP 2024		Netherlands	alert notification	serious	Details >>
2024.6658	Fats and oils	food	Mineral oil (MOAH) in palm oil, from Ghana	4 SEP 2024		Netherlands	alert notification	potentially serious	Details >>
2024.6656	Fats and oils	food	Mineral oil (MOAH) in palm oil, from Guinea	4 SEP 2024		Netherlands	information notification for attention	potentially serious	Details >>
2024.6497	Cocoa and cocoa preparations,...	food	Mineral oil (MOAH) in organic coffee, from Peru	28 AUG 2024		Belgium	alert notification	serious	Details >>
2024.6276	Food contact materials	food	MOSH/MOAH in rice from India, via the Netherlands	16 AUG 2024		Germany	information notification for follow-up	potentially serious	Details >>
2024.6275	Prepared dishes and snacks	food	Oleje mineralne (MOSH i MOAH) w przekąskach, wyprodukowanych w Polsce // Mineral oils (MOSH and MOAH) in snacks produced in Poland	16 AUG 2024		Poland	alert notification	potentially serious	Details >>

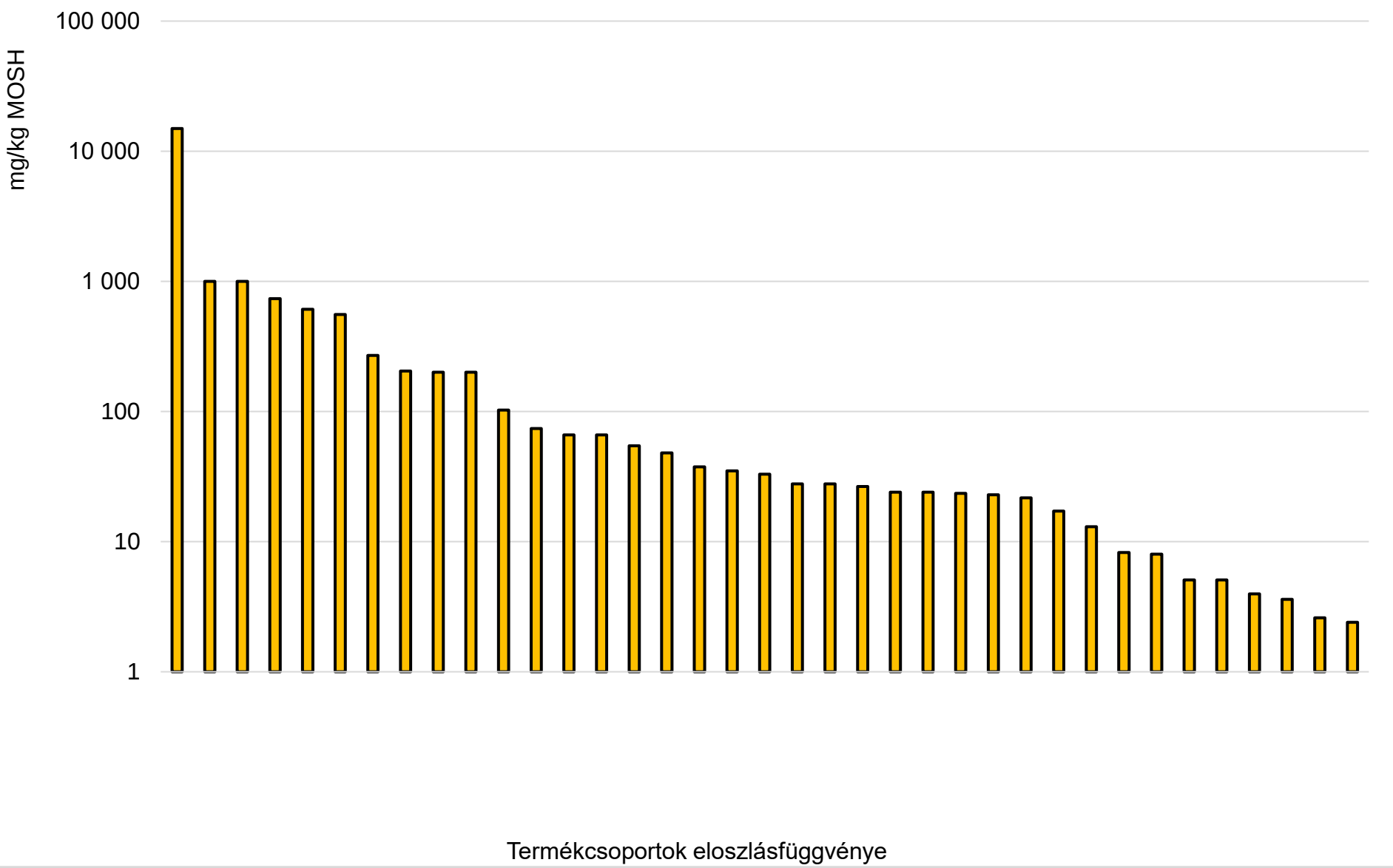
MOSH/MOAH-val szennyezett termékek exportőrei 2020-2024



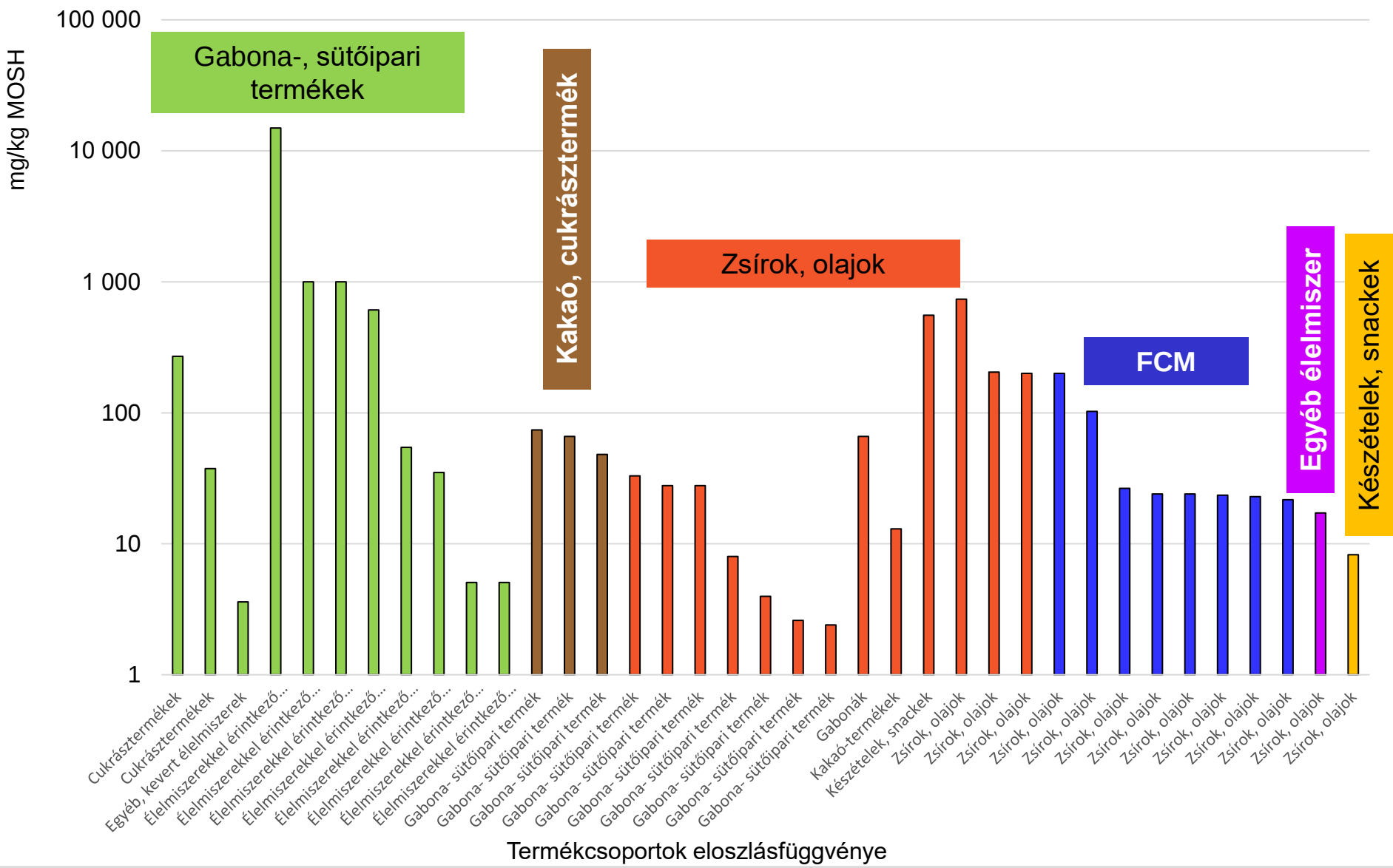


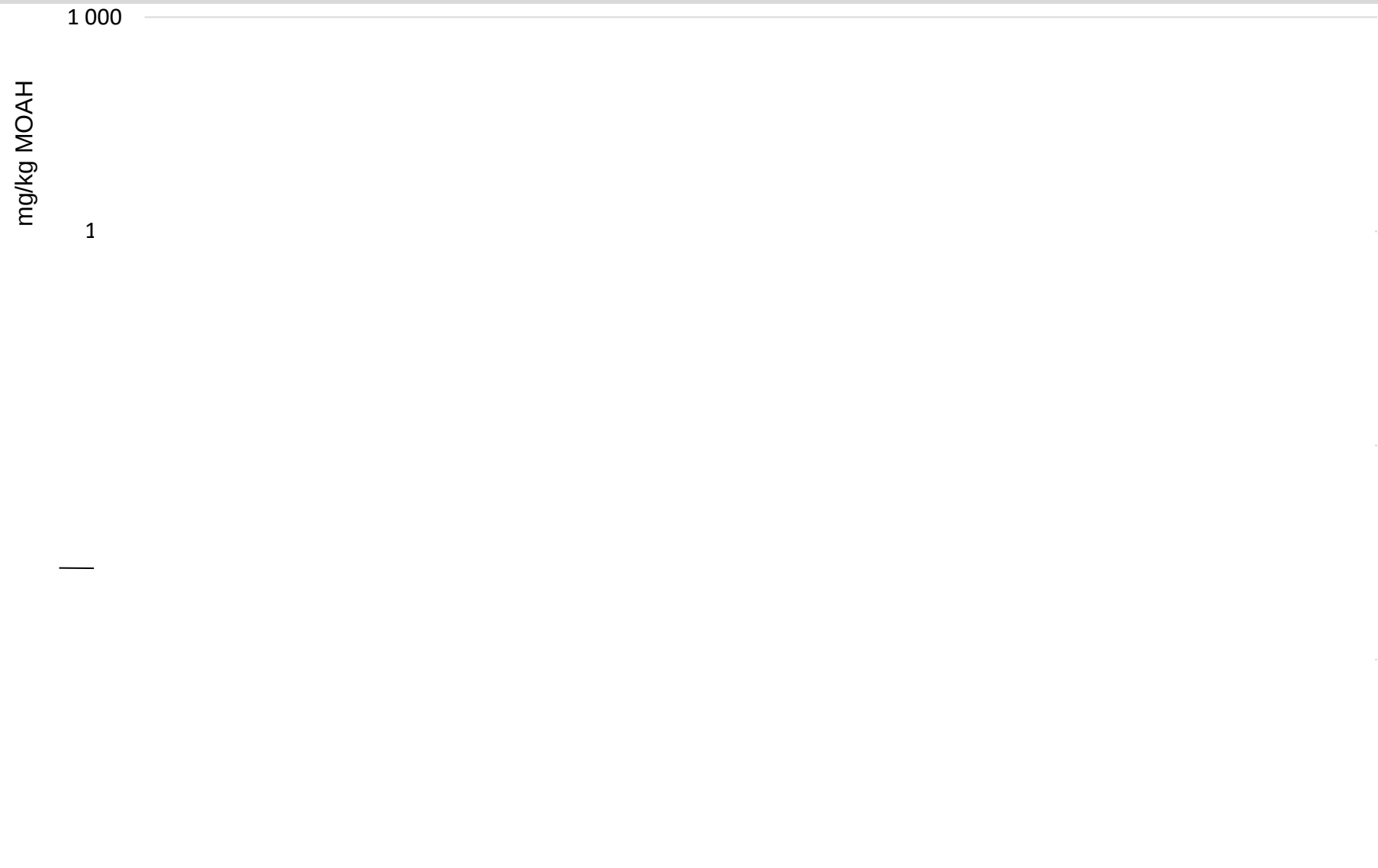
35 –
30 –
25 –
20 –
15 –
10 –
5 –
0 –

Termékcsoportok eloszlásfüggvénye



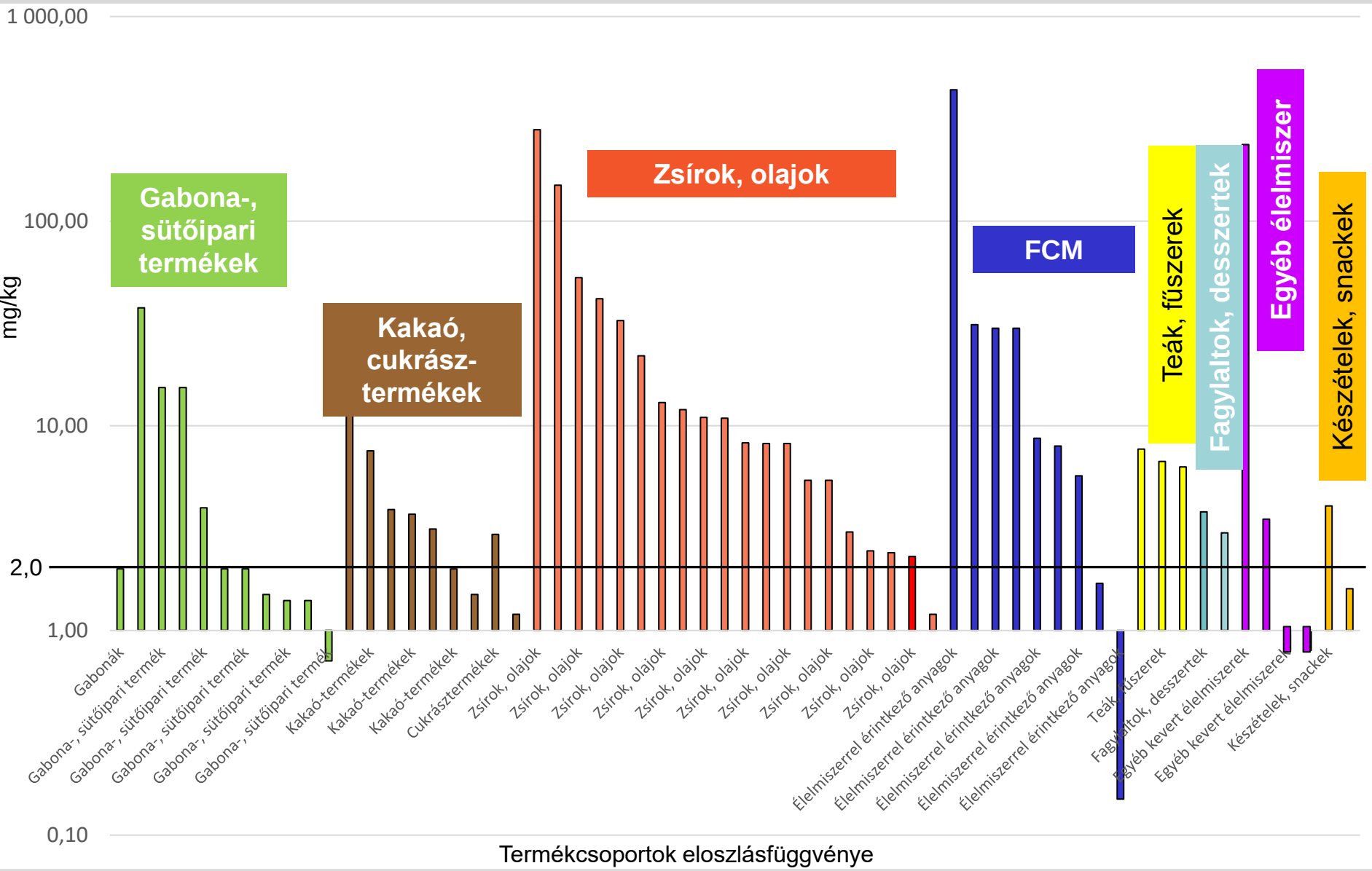
Detektált MOSH mennyiségek; 37 mérési eredmény 2020 – 2024 (log)



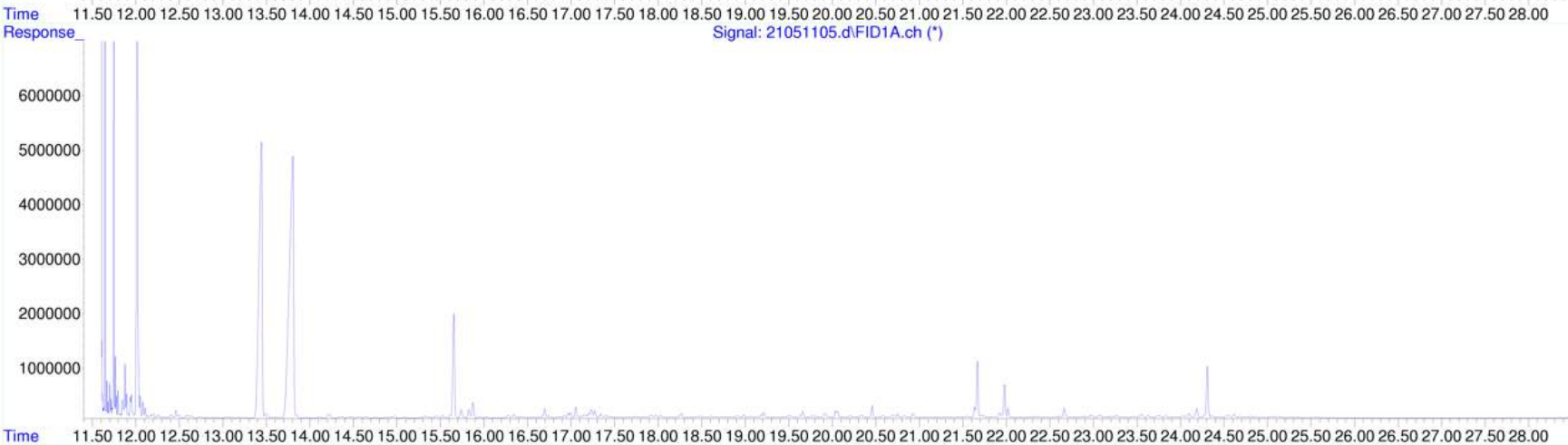
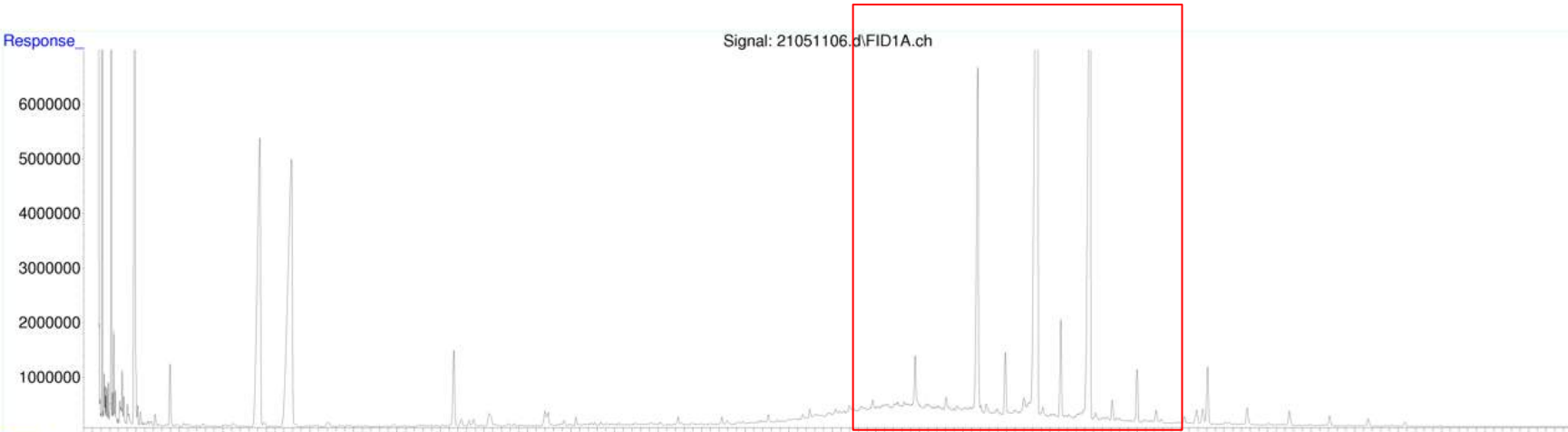


Termékcsoportok eloszlásfüggvénye

Detetált MOAH-mennyiségek; 60 mérési eredmény 2020 – 2024 (log)



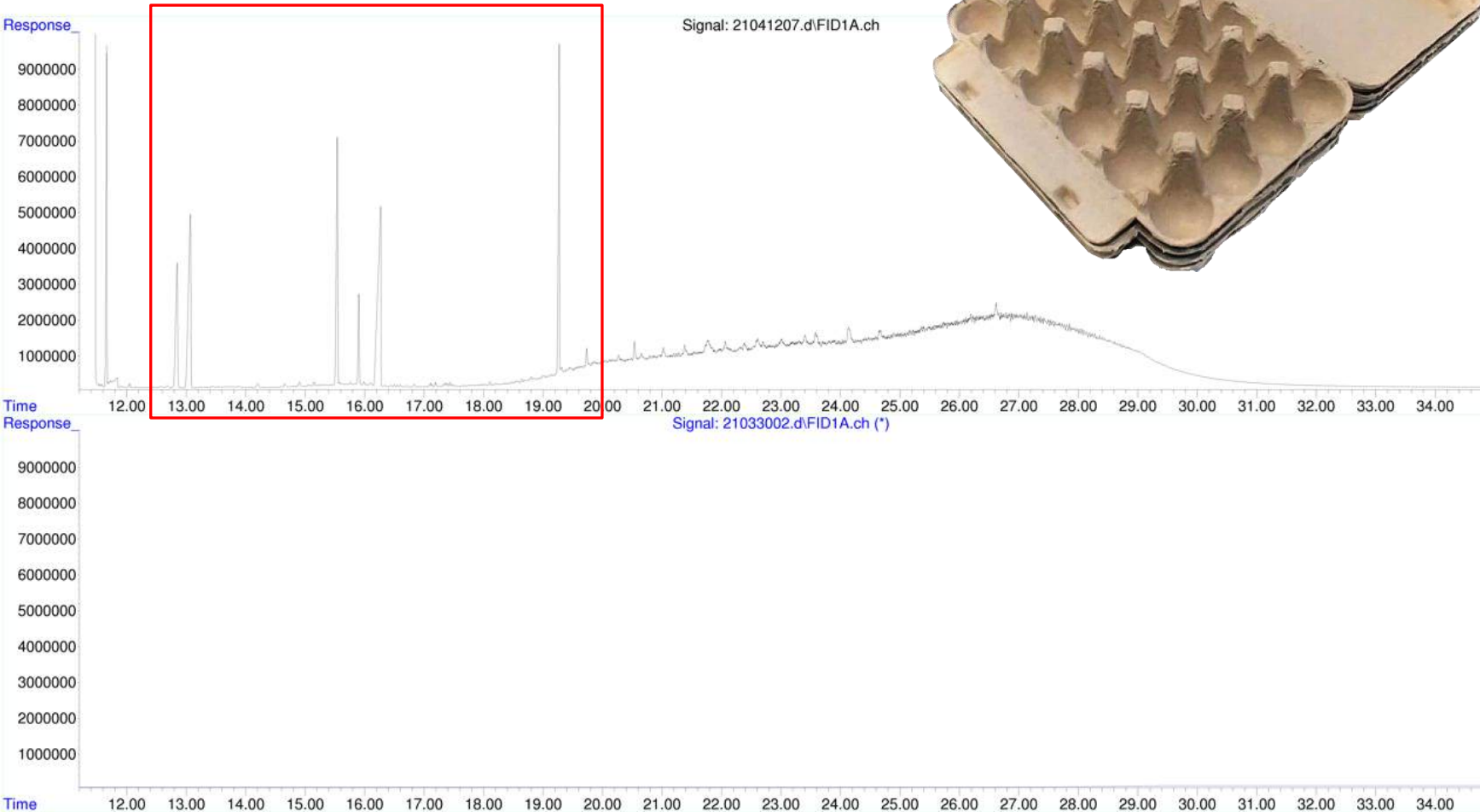
File :Z:\ACQDATA\103GC\2021\103-210330\21051106.d
Operator : CZIGANY
Acquired : 11 May 2021 19:07 using AcqMethod MOH-50.M
Instrument : gc103
Sample Name: 21-2162/3 MOSH
Misc Info :
Vial Number: 40



MOAH pozitív papír tojástartó doboz - Bálint Analitika kft. mérése



File :Z:\ACQDATA\103GC\2021\103-210330\21041207.d
Operator : CZIGANY
Acquired : 12 Apr 2021 20:00 using AcqMethod MOH-50.M
Instrument : gc103
Sample Name: 21-2080/1A MOAH
Misc Info :
Vial Number: 25



Köszönöm megtisztelő figyelmüket és
külön köszönöm a **Bálint Analitika Kft.**
laboratóriumi munkatársainak segítségét:

Szamosvári Annamária
Czigány Máté Gábor



