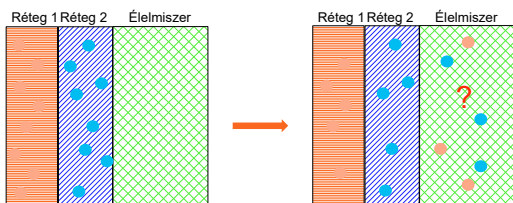


Festékek és ragasztók szerepe

FLEXÓNYOMOTT, KASÍROZOTT CSOMAGOLÓANYAGOK ÉLELMISZER-BIZTONSÁGA

Dr. Madai Gyula

Csomagolt élelmiszerek egészségre való ártalmatlanságának témakörében fontos szerepet kap az élelmiszerek és a csomagolóanyagok kölcsönhatása, nevezetesen az, hogy a csomagolószert átad-e az élelmiszernek veszélyes anyagokat olyan mennyiségben, amelyek az emberi egészségre ártalmasak, és az élelmiszer összetételét, valamint élvezeti értékét károsan befolyásolják (Bizottság 1935/2004 sz. rendelete) (1. ábra).



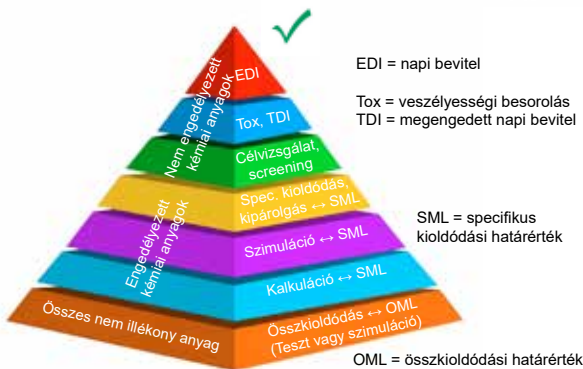
1. ábra. Alapkérdés: „Milyen veszélyes és mennyi a csomagolóanyagból az élelmiszerbe jutó anyag?”

A kérdés megválaszolására élelmiszer-biztonsági kockázatbecslést kell végeznünk annak bizonyítására, hogy a vonatkozó jogszabályokban megfogalmazott specifikus kioldódási határértékeket a végfelhasználás körülményeit figyelembe véve nem lépjük túl.

A 2. ábra az alulról piramisszerűen építkező kockázatbecslés lépéseit vázolja fel. Ennek értelmezéséhez a szerző „Nyomtatott élelmiszer-csomagoló szerek biztonsági kockázatának értékelése” című publikációja ajánlható (Magyar Grafika, 60. évf., 2016/1.).

Az élelmiszer-biztonság menedzselése összetett feladat, csak célirányos, számítógéppel támogatott irányítási rendszerben és laboratóriumi támogatással végezhető hatékonyan. (Jó példa erre az MDC Tec Services németországi cég élelmiszer-biztonsági management programja.)

Jelen dolgozatban azt vizsgáljuk, hogy a kasírozott és nyomtatott, többretegű csomagolóanyagban szereplő poliuretán ragasztók és oldószeres nyomdafestékek milyen potenciális veszélyt jelentenek a becsomagolt élelmiszerek biztonságá-

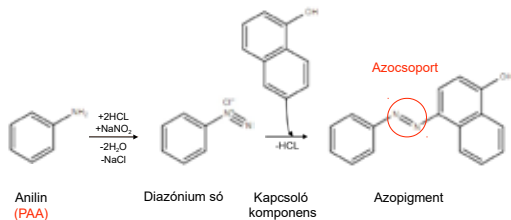


2. ábra. Élelmiszer-biztonsági kockázatbecslési piramis

ra. Ezen belül is az izocianátok (RNCO), primer aromás aminok (PAA) és az egyfunkciós oldószerek (R-OH) okozta veszélyekkel foglalkozunk. Az izocianátok és primer aromás aminok élelmiszerben megengedett határértékeire a közösségi harmonizált 10/2011(EK) sz. rendelet, míg az oldószerekre vonatkozóan a SR 817.023.21. sz. svájci rendelet ad támpontot.

Vizsgáljuk meg először ezen vegyi anyagok előfordulásának forrásait, nevezetesen az oldószeres festékeket és a poliuretán (PUR) ragasztókat. Ezek ugyanis a flexónyomott, kasírozott műanyag alapú csomagolóanyagoknak leggyakrabban előforduló összetevői.

A flexófestékek leggyakrabban azopigmenteket tartalmaznak, amelyek kiinduló anyagát primer aromás aminok képezik. Az azopigmentek szintézisét a 3. ábra ismerteti.



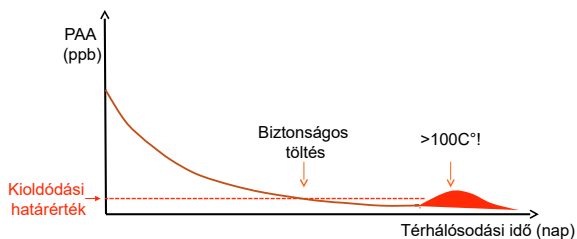
3. ábra. Azopigmentek szintézise

ezáltal igen mozgékonyak, azaz diffúzióra (migrációra) különösen hajlamosak. A szabad monomerek izocianátok leköttése szintén a második lépcsőben ismertett kémiai reakcióra, azaz a nedvességre van bízva. Ha ez a reakció nem éri el azt a fokot, amely mellett a szabad izocianát monomerek migrációja az előírt kioldódási határérték alatt marad, jelentős élelmiszer-biztonsági kockázat lép fel, amelyet az 5. ábra illusztrál.

Ennek során ugyanis a szabad monomerek izocianátok a ragasztórétegből pl. a polietilén (PE) fólián keresztül az élelmiszerbe migrálhatnak, ahol a jelen lévő vízzel primer aromás aminok képeznek, amelyek toxikusak lévén korlátozás alá esnek. A folyamat fordítva is bekövetkezhet, amikor is az élelmiszerben lévő víz a csomagolóanyagba hatol, és az ott talált monomerekkel reagál. A képződött primer aromás amin visszafelé is az élelmiszerbe migrálhat. Ugyanez a folyamat játszódhat le hősterilizáláskor is, amikor ellennyomásos autoklávban, gőztérben zajlik a hőkezelés. A gőztérből ekkor is víz kerülhet a csomagolóanyagba, ahol primer aromás amin képződhet, amely az élelmiszerbe migrálhat. A hőkezeléses sterilizálás, amelyet 121–138 °C tartományban végeznek, további veszélyeket rejtegethet. Ugyanis az uretán kémiai kötések hőérzékenyek, és 100 °C felett reverzibilissé, azaz visszafordíthatóvá válnak, amelynek révén a polimer láncból szabad izocianát monomerek hasadhatnak le, és a fent leírt hatásmechanizmus szerint élelmiszer-biztonsági kockázatot okozhatnak.

A térhálósodási reakció időbeli előre haladását, azaz az izocianát monomerek, ill. primer aromás aminok migrációjának „lecsengését” a 6. ábra mutatja.

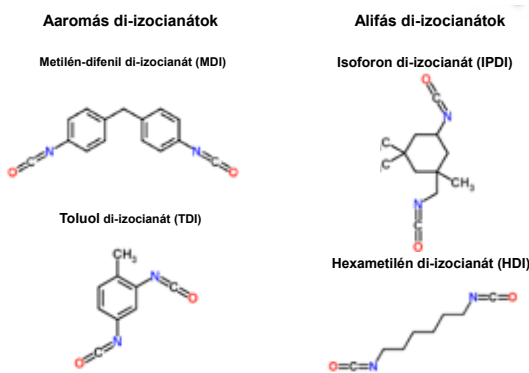
Rendkívül fontos, hogy a csomagolóanyag élelmiszerrel csak azután kerüljön érintkezésbe, miután a térhálósodás – beleértve a szabad izocianát monomerek leköttését is – olyan mérték-



6. ábra. Primer aromás aminok migrációjának időbeli lecsengése

ben előrehaladt, hogy a primer aromás aminok kioldódása a jogszabályokban meghatározott határértéket már nem haladja meg. Hősterilizálás esetén a lecsengési görbét mind sterilizálás előtt, mind azt követően ki kell mérni, ha biztonságos utat kívánunk választani. A PAA lecsengési görbe a ragasztó, a kasírozó fóliák és a kasírozási paraméterek által meghatározott rendszerben a „finger print” szerepét tölti be. Ne felejtjük el az azopigmentekből esetlegesen jelen lévő primer aromás aminok szerepét, mert azok – lévén, hogy migrációjuk mértéke az időben nem változik – a lecsengési görbét felfelé tolják, és ezáltal a szükséges térhálósodási (pihentetési) időt meghosszabbíthatják. A PAA lecsengési görbe felvétele tehát az ellenőrzött pihentetési idő meghatározását szolgálja a kasírozási paraméterek rögzítése mellett. Az eredményeket a Bizottság helyes gyártási gyakorlatról szóló 2023/2006 sz. rendelete szerint kell a vállalatirányítási rendszerbe beépíteni.

Itt említjük meg, hogy a PAA kockázatsökkentésének van egy nyilvánvaló útja, amikor is a PUR-bázisú ragasztókban aromás izocianátok helyett alifás izocianátokat alkalmaznak. Az érvényes USA-szabályozás szerint 121 °C feletti hőmérsékleten (tehát pl. hősterilizálás esetén) csakis alifás izocianátok alkalmazása lehetséges a kasírozott műanyag csomagolóanyagokban (CFR 21 §177.1390). A 7. ábra a leggyakrabban előforduló aromás és alifás di-izocianát monomereket ismerteti.



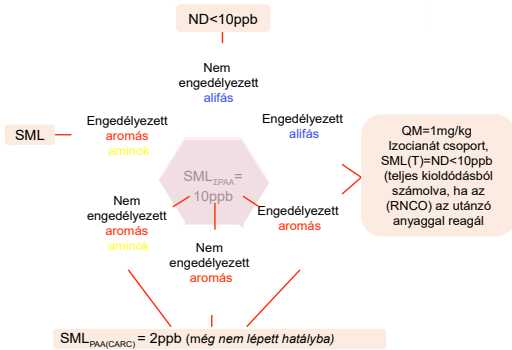
7. ábra. Aromás és alifás di-izocianát monomerek

A továbbiakban a vizsgált kémiai anyagok jogszabályi korlátozásával foglalkozunk.

Ahogy a bevezetőben említésre került, az izocianátok és primer aromás aminok élelmiszerben megengedett határértékeit a közösségi harmoni-

zált 10/2011/EU sz. rendelet 1. és 2. melléklete szabályozza, míg az oldószerekre vonatkozóan a SR 817.023.21. sz. svájci rendelet 2017. május 1-jén életbe lépő 10. melléklete ad támpontot.

A közösségi rendelet olvasata az izocianátok és aromás aminok tekintetében nehézkes. Ezért a 8. ábrán egy összefoglaló áttekintés került összeállításra, amely megkönnyíti a tájékozódást a jogszabályi dzsungelben.



8. ábra. Izocianátok és primer aromás aminok jogszabályi korlátozása

Azt fontos megjegyezni, hogy az izocianátokra, ill. primer aromás aminokra három korlátozás van érvényben, amelyeknek egy időben egyszerre kell teljesülniük: az összes ismert és engedélyezett izocianátra érvényes, hogy koncentrációjuk a műanyag csomagolóanyagban egyenként nem haladhatja meg az 1 mg/kg-os határt és együttes migrációjuknak 10 ppb alatt kell maradniuk (ND = kimutatási határérték). Ehhez járul a harmadik korlátozás, amely szerint az összes primer aromás amin együttes migrációja (PAA) nem haladhatja meg a 10 ppb határértéket. E harmadik korlátozás érdekessége az, hogy megfelelő meghatározási módszer megválasztása esetén a jelen lévő aromás izocianátokat és primer aromás aminokat együtt lehet mérni. Ez úgy történik, hogy víz, 3%-os ecetsav vagy 10%-os etil-alkohol utánzó anyagot alkalmazva az összes jelen lévő izocianátot hidrolizálják, azaz aminná alakítják át, és diazotálási lépcsőt követően kapcsoló komponens hozzáadásával – kizárólag az aromás aminokat érintő – színreakciót kiváltva, az aromás aminok összességét UV spektroszkóppal detektálják. Az alkalmazott módszer a németországi BfR Intézet (Bundesinstitut für Risikobewertung) ún. fotometrikus meghatározási

ajánlásán alapul. Ennek a módszernek van egy korlátja. Ugyanis kimutatási határértéke 2 ppb, amely a különböző aromás aminok színreakció válaszadásának különbözősége miatt a 10 ppb kimutatási határértéket méri. Tehát, ha ezzel a módszerrel 2 ppb feletti értéket olvasunk le, nem tudhatjuk, hogy valójában az egyedi aromás aminok koncentrációjának összege a 10 ppb határértéket meghaladja-e, vagy sem. Ekkor további mérésre van szükség, amely az aromás aminok egyedi meghatározását alacsonyabb kimutatási határérték mellett teszi lehetővé. Ezt nagy teljesítményű folyadékromatográfias módszerrel (HPLC) lehet végezni.

A 8. ábrán feltüntetett 2 ppb határérték szintén a BfR Intézet ajánlásaként került a várható jogi szabályozás homlokterébe. Itt ugyanis egyes különösen veszélyes, rákkeltő besorolású aromás aminokról van szó, amelyek mindegyikére a korlátozás egyedi határértékként értelmezendő. Ezt szintűgy csak HPLC módszerrel lehet meghatározni.

Végül egy megjegyzést érdemes tenni arra vonatkozóan, hogy mind a ragasztók, mind a nyomdafestékek hozzájárulását az aromás aminok migrációjához célszerű külön-külön megismerni, amit egyszerűen a szerkezetek nyomtatott és nyomatlan párjainak összehasonlító vizsgálatával lehet megtenni.

Vizsgáljuk meg az oldószerekre vonatkozó jogi szabályozást Európában. Először is rögzítsük, hogy az EK-ban nincsen harmonizált jogszabály az oldószerek étel-miszerben megengedett határértékeit illetően. A németországi festékrendelet a tervezet szintjén maradt, mert a Bizottság bejelentette szándékát a nyomdafestékek – és valószínűsíthetően a nyomdai oldószerek – közösségszintű harmonizációjára 2018. év végi dátummal. Nem közösségi tagállamként Svájc viszont életbe léptetett egy teljes körű szabályozást a nyomdafestékekre és a bennük alkalmazott oldószerekre vonatkozóan mintegy 5000 kémiai anyagot tartalmazó ún. pozitív lista meghatározásával, amely a nyomdafestékekben engedélyezett anyagokat foglalja magában. Az európai piaci festégyártók legtöbbje ezt a listát elfogadja, és ennek megfelelő árut bocsát piacra. A flexó-festékekben leggyakrabban alkalmazott oldószerek étel-miszerben megengedett határértékére a következő oldalon lévő táblázat nyújt – a teljesség igénye nélkül – áttekintést.

Oldószer	CAS No	Korlátozás
Etil-alkohol	64-17-5	-
1-Proil-alkohol	71-23-8	-
Etil-acetát	141-78-6	-
Propil-acetát	109-60-4	-
Izopropil-acetát	108-21-4	0,05 mg/kg
*1-Etoxipropán-2-ol	19089-47-5	-
*1-Metoxi-2-propil acetát	108-65-6	-
*3-Etoxi-1-propanol	111-35-3	0,01 mg/kg
*1-Metoxpropán-2-ol	107-98-2	-
*3-Metoxibutanol	2517-43-3	-
*Butoxipropanol	5131-66-8	0,05 mg/kg
*Metoxi propoxi propanol (DPM)	34590-94-8	0,05 mg/kg
*Butoxi propoxi propanol	29911-28-2	0,05 mg/kg

*Lassítók

Ahol korlátozás nem szerepel, abból a gyakorlatból lehet kiindulni, hogy a betartandó határérték – alkalmazástól függően – 1–20 mg/m² tartományban mozog, amit elsősorban az érzékszervi megfeleléség határoz meg a Bizottság 1935/2004 rendeletének 3. paragrafusa szerint. Egyes vevők a ketonokra és acetátokra együttesen 7,5 mg/m² korlátot írhatnak elő. Bébiételek esetén nem ritka, hogy 1 mg/m² határértéket kell betartani. Különösen a lassítók hajlamosak visszamaradni, amelyek általában kellemetlen szaghatásúak. Vigyázni kell arra, hogy az 1-Etoxipropán-2-ol és a 3-Etoxi-1-propanol megkülönböztetésre kerüljenek, hiszen a 0,01 mg/kg határérték az utóbbi esetében betarthatatlan. Ugyanígy kerülendő a 0,05 mg/kg határértékkel rendelkező oldószerek használata, mert ezek is ennél a határértéknél jóval nagyobb mennyiségben maradnak vissza.

Emlékeztetőül álljon itt az átszámítás: 0,01 mg/kg (élelmiszer) = 0,06 mg/m² (csomagolóanyag) – Euro-kocka modellt feltételezve az élelmiszerral érintkező felületre. Ugyanígy 0,05 mg/kg (élelmiszer) = 0,3 mg/m² (csomagolóanyag).

A maradékoldószer-tartalmat az EN 13628-2:2004 szabvány szerint gázkromatográfiásan, gőztérből, lángionizációs detektorral célszerű meghatározni (HS/GC/FID).

A maradékoldószer-tartalom szabályozását a Bizottság helyes gyártási gyakorlatról szóló 2023/2006 sz. rendelete szerint kell a vállalatirányítási rendszerben biztosítani.

Összefoglalásként álljon itt néhány ajánlás a flexónyomott, kasírozott csomagolóanyag gyártók számára, amelyek figyelembevételével a tevékenységükkel összefüggő élelmiszer-biztonsági kockázatot csökkenthetik.

Új festékrendszer, új ragasztórendszer bevezetése során

- ♦ a flexófestékek pigmentjeinek primer aromás amin tartalmát és migrációs viselkedését fel kell térképezni;
- ♦ a flexófestékek oldószer-kompozícióját helyesen kell a maradékoldószer-tartalom (és természetesen a nyomtatási sebesség) függvényében beállítani;
- ♦ a kétkomponensű festékek és lakkok izocianát alapú katalizátorát előírás szerint kell alkalmazni, és kikötési időszükségletét figyelembe kell venni;
- ♦ a PUR-ragasztók PAA lecsengésének időbeli lefutását – a hőmérséklet, légnedvesség-tartalom, felhordási vastagság és a fóliák tulajdonságainak függvényében – pontosan meg kell határozni („finger print”).

A festékek és ragasztók folyamatos használata során

- ♦ a nyomtatott és kasírozott csomagolóanyagokat a helyes gyártási gyakorlat szabályai szerint primer aromás aminokra és maradékoldószer-tartalomra vonatkozóan rendszeresen ellenőrizni szükséges.

A flexónyomdászok egyre bővülő szakmai közösségének közvetlen érdeke és szakmai, jogi és erkölcsi felelőssége az élelmiszerek biztonságát elősegítő szakmai kultúra támogatása, illetve gyakorlása.

Felelősség kizárása

A cikk megállapításai a szerző általános szakmai meggyőződését tükrözik, azonban semmilyen körülmények között sem tekinthető konkrét ajánlásnak. Az alkalmazó kötelessége és felelőssége a megállapítások érvényességének ellenőrzése az alkalmazás konkrét körülményei között.