

Utjecaj ambalažnih materijala na prehrambene proizvode



*Mario Ščetar, mag. ing. bioproc.
Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno – biotehnološki fakultet
Laboratorij za pakiranje hrane*

Što očekuje potrošač?

- Zdravstveno ispravan (siguran) proizvod
- Kvaliteta
- Svježina
- Nutritivna vrijednost
- Ispravno deklariranje



Ključni parametri u odabiru ambalaže

- Procesni uvjeti
- Distribucija, zahtjevi za rok valjanosti, zakonodavstvo
- Sastav i kvaliteta proizvoda
 - Nakon proizvodnje i tijekom cijelog roka valjanosti
- Zahtjevi za zaštitu proizvoda tijekom čuvanja, distribucije i prodaje
- Veličina pakovanja, tisak, itd.
- Pakiranje (sustav prilagodbe: postojeći i/ili budući)
- Potrošači:
 - **Izgled proizvoda i ambalaže**



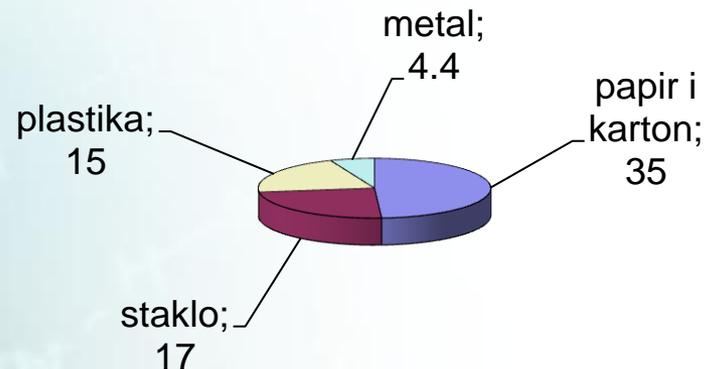
Sigurnost
&
Kvaliteta

Ambalažni materijali za pakiranje hrane

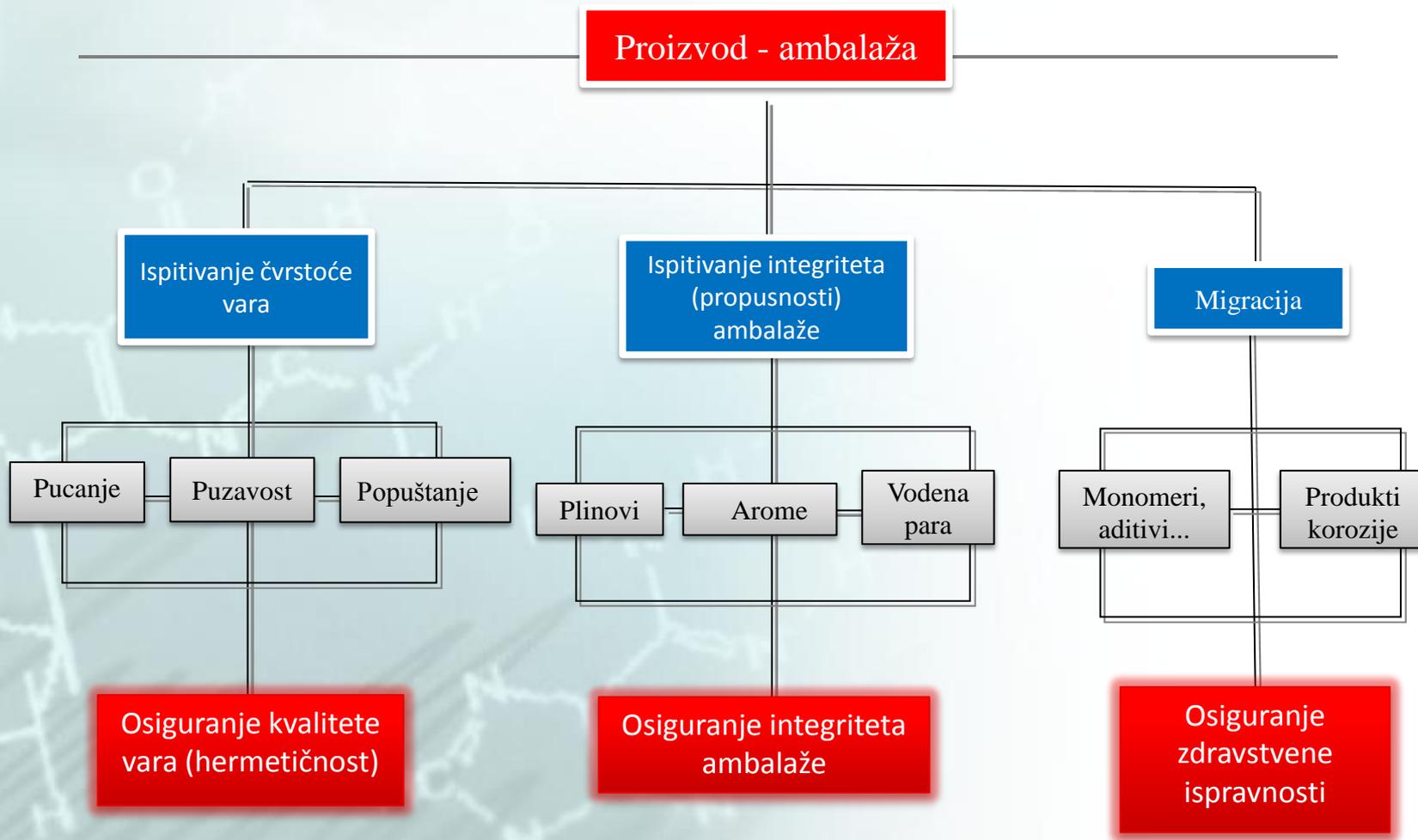
- Papir
- Staklo
- Metal
- Keramika
- Polimeri
- Složeni materijali



Predviđanje potrošnje (mil.tona)
ambalažnog materijala za 2011.



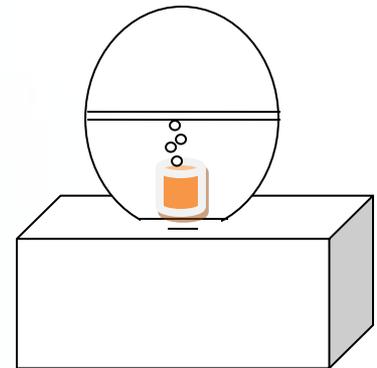
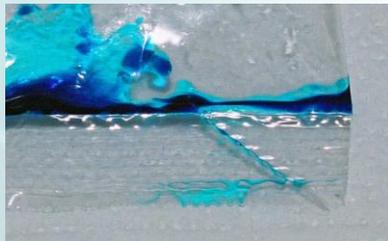
Kontrola kvalitete pakovanja



(Ne)oštećenost ambalaže- fleksibilna



Dye Penetration Testing
ASTM F 1929



Bubble Leak Testing
ASTM F 2096

Polimerna ambalaža - Aditivi

PROIZVODNJA POLIMERA	<ul style="list-style-type: none">- inicijatori- usporivači	<ul style="list-style-type: none">- katalizatori- emulzifikatori
PROIZVODNJA TEHNIČKE PLASTIKE	<ul style="list-style-type: none">- antioksidansi- plastifikatori	<ul style="list-style-type: none">- stabilizatori (topline)- tvari boje
PROIZVODNJA AMBALAŽE	<ul style="list-style-type: none">- klizna sredstva- antistatici- sredstva protiv blokiranja- UV-apsorberi- pigmenti / punila- redstva za napuhivanje- antioksidansi	

Polimerni materijali-kontaminanti

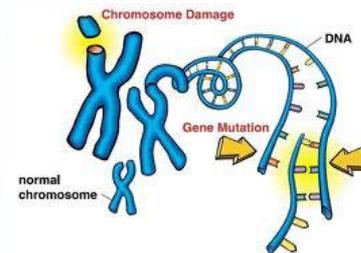


- monomeri
- oligomeri
- aditivi
- otapala
- Nenamjerno dodane tvari –NIAS:
 - nečistoće,
 - produkti reakcija,
 - degradacije
 - po definiciji nisu poznati
 - poteškoće/nemogućnost određivanja

oko 10,000 različitih tvari u
proizvodnji materijala koji
dolaze u dodir s hranom
+NIAS

Granice detekcije: ppm---ppb---ppt

Toksičnost polimernih materijala



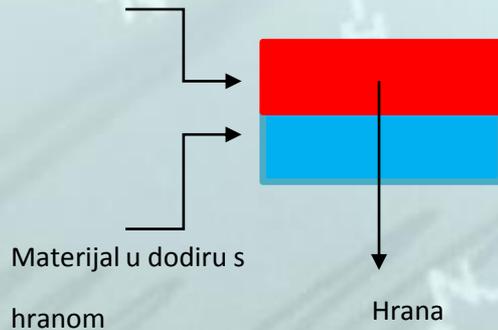
Polimerni materijal	Potencijalna toksična komponenta
PET	acetaldehid
Poliolefini: PE-HD, PE-LD, PP	BHT, (Antioksidant) kimasorb 81 (UV-absorber), irganoks PS 800, 1076 i 1010 (Antioksidant: stabilizatori...)
PVC	Pb, Cd, Hg., nonilfenol, dietilheksil ftalat, bisfenol A
PS	Stiren, deka-BDE (PCBs)
PC, Teflonsko posuđe, prevlake otporne na obojenost	Bisfenol A (BPA), perflorokemikalije (PFCs)

Procesi migracije



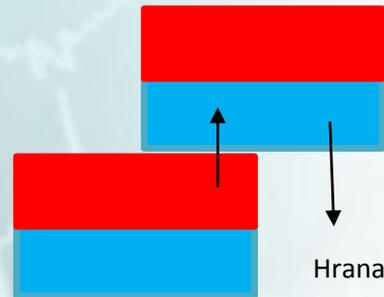
Migracija

Materijal koji nije u dodiru s hranom

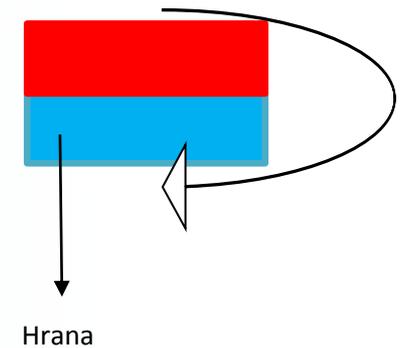


Refleksija

(set-off mechanism)



Isparavanje



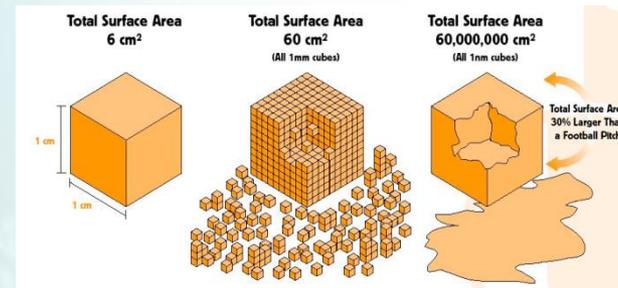
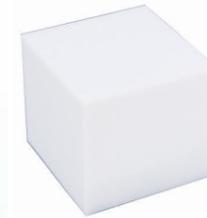
Migracija – zakonska ograničenja

Globalna (ukupna)

Overall migration limits (OML)

- OML = 60 ppm (mg/kg)
 - Pretpostavka :
 - 1 kg hrane upakiran u ambalažu površine od 6 dm²
- OML = 10 mg/dm²

“EU Cube Model”



Edge lengths: 10 cm (=1dm)

Volume: 1 L

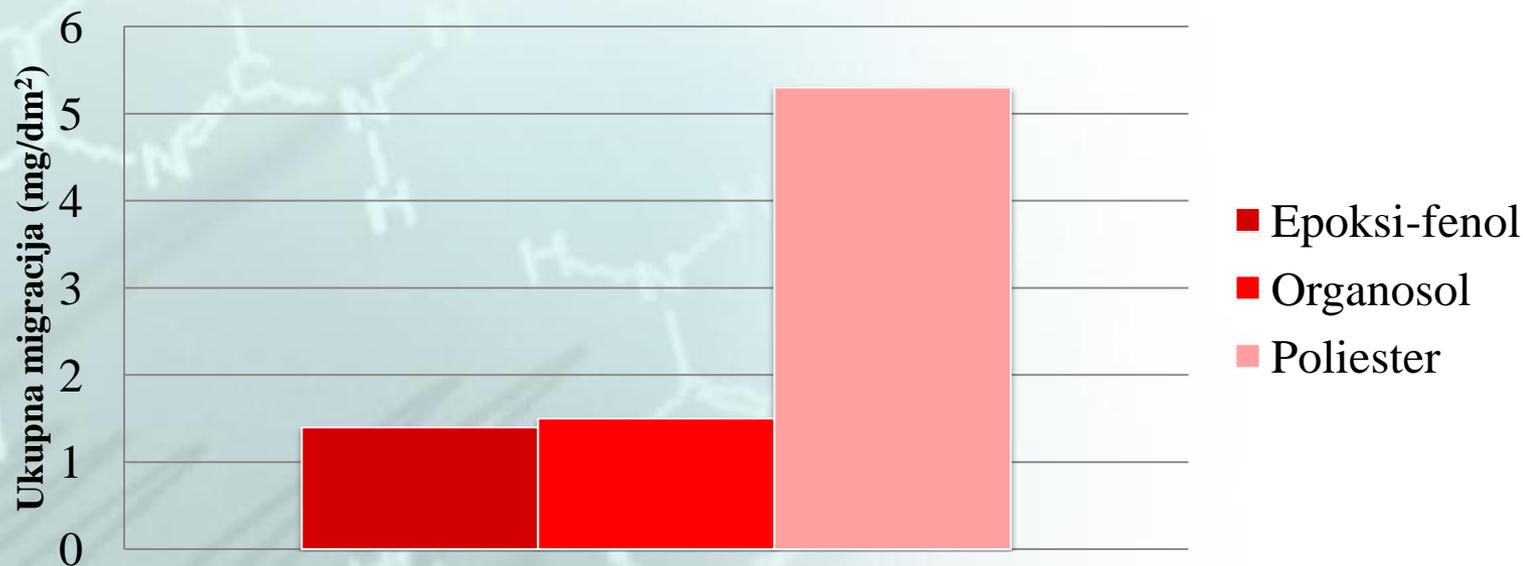
Density of the foodstuff: 1 kg/L

10 mg/dm² film correlates to 60 mg/kg foodstuff

Metalna ambalaža

OML = 10 mg/dm²

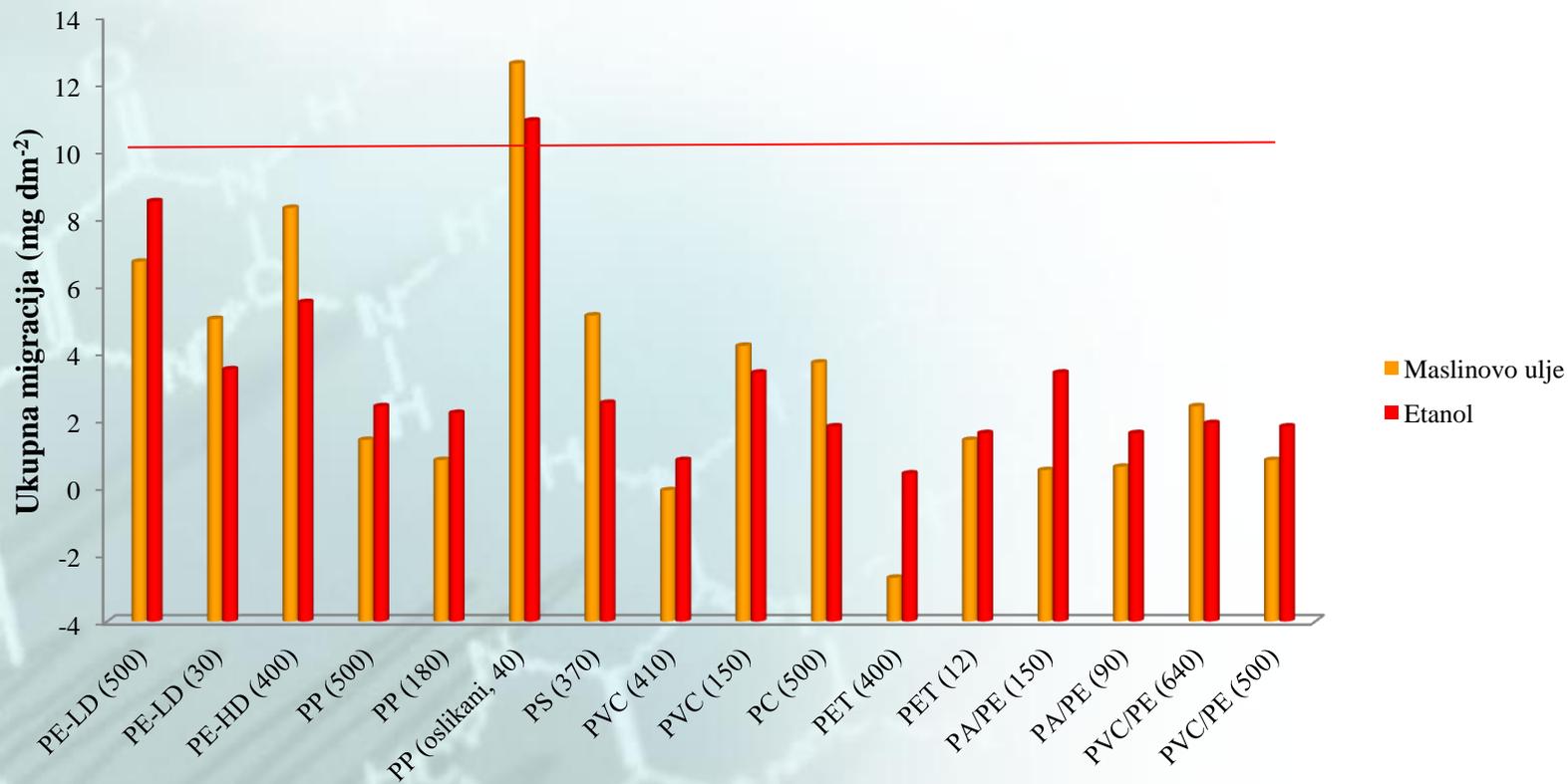
Rezultati **globalne migracije** polimernih prevlaka
na metalnim ambalažnim materijalima
(3% w/v HAc: 2h 121 °C)



Polimerna ambalaža

Vrijednosti **globalne migracije**: uvjeti testiranja: 10 dana / 40 °C
(Council Directive 82/711/EEC)

OML = 10 mg/dm²



Problem migracije: slučajevi - percepcija javnosti i utjecaj medija

ITX (2005)

BP (2006) benzophenone

4-MBP (2009)

Toxin leaches into bottled water
London Free Press; Jan 20, 2006

Chemical used in food containers disrupts brain development
University of Cincinnati press release; 2-Dec-2005

Food sold in recycled cardboard packaging 'poses risk'
BBC News; 8 March 2011

Bisfenol A - otrov iz plastike

Crvenka povlači Jaffa kekse iz prodaje radi opasne ambalaže

“Jaffa kekse ipak nisu opasni? Crvenka će tužiti Slovence”

Problem migracije – percepcija javnosti i utjecaj medija: **Primjer PET**



PET

Mediji:

- PET ambalaža za vodu u prtljažniku automobila oslobađa toksične kemikalije koje uzrokuju rak dojke.
 - Toplina reagira sa kemikalijama u plastenki i oslobađa dioksin u vodu.
- voda u polimernoj ambalaži, u zamrzivaču – također dolazi do oslobađanja dioksina iz plastike

Mjerodavna mišljenja:

- znanstveno neutemeljene izjave.
- Dioksin
 - Ne koristi se u proizvodnji PET-a,
 - niti nastaje kao produkt reakcija
 - Dioksin se oslobađa iznad 370°C
- PET uporaba OK do 140°C (220 °C/ 30 min.)



safe



- *“The levels of migrants ...lower than levels causing adverse effects in toxicity studies.*
- *The use by consumers of PET polymer in food packaging, therefore, is demonstrated and considered safe”.*

Očitovanja:

1994. ILSI *“White Paper on Refillable Plastic Packaging Made from PET.”*

2000. ILSI *Europe Report Series*

2003. *Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research*

2009. Information No. 006/2009 of the [German] *Federal Institute for Risk Assessment*

ILSI, International Life Sciences Institute, <http://www.ilsi.org>

▪ **Preporuke**

- Pratiti upute proizvođača.
- Npr. PET podlošci za mikrovalne pećnice:
 - Jednokratna uporaba samo za navedenu namjenu
- Ponovna uporaba PET boce
 - Dobro oprati



Bisfenol A

- razina za cjeloživotni dnevni unos BPA
PDI (podnošljiv dnevni unos) = 0,05 mg / kg TM

- Rujan, 2010.

- *CEF vijeće je zaključilo da nisu mogli identificirati nove dokaze da se revidira sadašnji PDI za BPA od 0,05 mg / kg tjelesne težine, a koje je postavila EFSA u mišljenju 2006. i ponovno potvrdila svoje mišljenje u 2008. Vijeće je također izjavilo da podaci koji su trenutno dostupni ne pružaju uvjerljive dokaze o toksičnosti BPA.
- Scientific Opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A EFSA Panel on food contact materials, enzymes, flavourings and processing aids (CEF) (Question Nos: EFSA-Q-2009-00864, EFSA-Q-2010-01023 and EFSA-Q-2010-00709) adopted on 23 September 2010, EFSA Journal 2010; 8(9):1829.



**COMMISSION IMPLEMENTING REGULATION (EU) No 321/2011
of 1 April 2011**

amending Regulation (EU) No 10/2011 as regards the restriction of use of **Bisphenol A in plastic infant feeding bottles**

*CEF = The Panel on food contact materials, enzymes, flavorings and processing aids

<http://www.intertek.com/polymers/analysis/bisphenol-a-bpa/>



HR regulativa

- **PRAVILNIK
O ZDRAVSTVENOJ ISPRAVNOSTI MATERIJALA I PREDMETA KOJI
DOLAZE U NEPOSREDAN DODIR S HRANOM (NN 125/09)**
- *Temperaturno postojani polimerni premazi za aparate za prženje, kuhanje i pečenje te polimerni materijali za primjenu u mikrovalnim aparatima*
 - *Članak 45*
 - Specifična migracija iz premaza
 - 2,2-bis-(4-hidroksifenil)-propan (bisfenol A): **0,02 mg/dm²**

Karakteristični proizvodi od polikarbonata i epoksidnih smola u kojima se nalazi BPA

Zdravstvo

- leće
- inkubatori
- kritične komponente medicinskih uređaja (npr. dijalizatori, oksigenatori krvi, infuzijske jedinice)

Auto-moto i aeronautika

- leće prednjih svjetala , kućišta i branici
- instrument ploča
- primer premazi
- vlaknima ojačanih kompozita

Elektronički uređaji

- Digitalni mediji (CD, DVD)
- Kućišta elektronskih proizvoda (mobiteli, računala)
- Tiskani laminati

Građevinarstvo

- krov, svjetlarnik i staklenik
- premazi čeličnih cijevi otporni na koroziju / spojnice za konstrukcijski čelik (npr. mostovi), armature
- dekorativni i industrijski podovi

Sigurnost

- Neprobojne zaštite
- Policijski štit
- Zaštitni viziri

Kućanski aparati

- komponente kuhinjskih aparata (npr. procesori hrane, hladnjaci)
- električna kućišta aparata

Sport

- Biciklističke kacige
- Sunčane naočale i viziri
- Naočale za skijanje i ronjenje

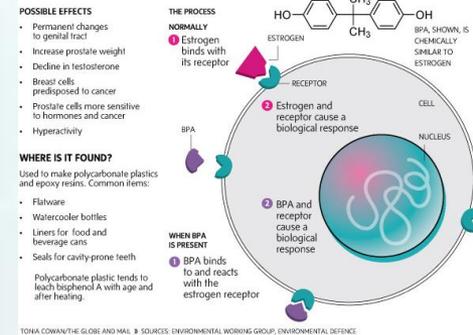
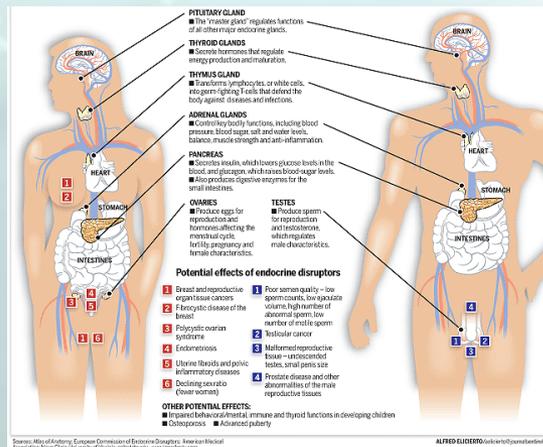
Posude za čuvanje hrane

- bočice za bebe
- bočice za vodu
- posuđe i pribor za konzumiranje hrane
- premazi metalne ambalaže za piće i hranu

Toksikologija

- Tijekom proteklih nekoliko desetljeća, BPA je ispitivana opsežno na potencijalne zdravstvene efekte;

potencijal sistemske toksičnosti, kancerogenost, mutagenost, reproduktivna toksikologija, hormonska aktivnost, upornost, bioakumulacija i potencijalne učinke na tjelesnu težinu, razvoj i ponašanje



- rezultati ovog ispitivanja pokazuje da korišteni BPA u prehrambenoj industriji uzrokuje neznačajne zdravstvene učinke

Ftalati i polimerna ambalaža

- Najviši stupanj migracije ftalata iz polimerne ambalaže u bezalkoholna pića je pronađen u proizvodima koje sadrže K-sorbat.
- Stopa migracije ftalata je pod utjecajem pH određenog pića, odnosno niža pH vrijednost, veća je migracija ftalata.
- DMP najviše migrira u pića kao kiseli medij, što bi moglo potaknuti promjene u sastavu plastične ambalaže prema vrsti i sastavu proizvoda
 - Najviša stopa migracija na bezalkoholna pića zabilježen je za DMP
 - Dok DBP i DEHP pokazuju najveći postotak migracija u mineralne vode

• **DBP** (di-n-butil ftalat) i **DEP** (dietil ftalat)

- proizvodi za osobnu higijenu (parfemi, šamponi, kreme)

• **DEHP** (di-(2-etilheksil) ftalat ili bis (2-etilheksil) ftalat

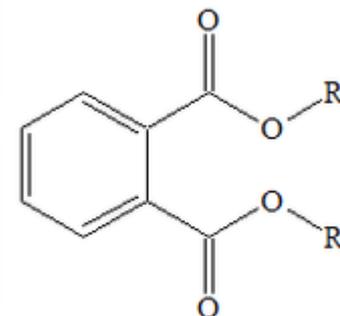
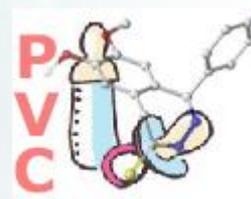
- PVC plastika (medicinski uređaji)

• **BzBP** (benzilbutil ftalat)

- dodatak plastičnim djelovima automobila, proizvodi za osobnu higijenu

• **DMP** (dimetil ftalat)

- repelent



REACH (EC 1907/2006).

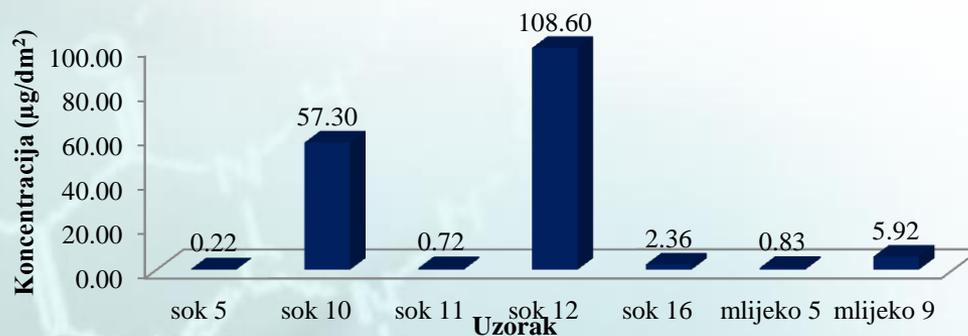
- polimeri od polikarbonata plastične i epoksidne smole
 - oslobođeni od registracije,
 - monomeri – Bisfenol A (BPA) – NE
 - ovisi o količini godišnje proizvodnje ili uvoza
 - rok registracije 1. prosinac 2010.



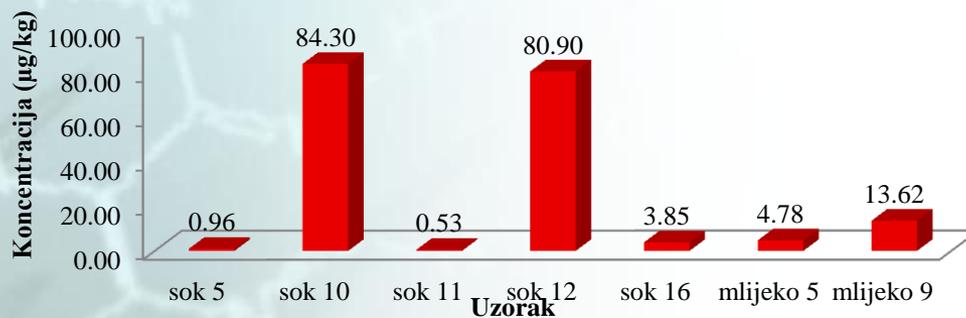
2 -izopropil tioksanton (ITX)



ITX u materijalu za pakiranje hrane



ITX u hrani



C. Sun et al. / J. Chromatogr. A 1143 (2007) 162–167

„u nedostatku odgovarajućih studija za cjelovitu procjenu genotoksičnog djelovanja ITX-a smatra se da je prisutnost ITX-a u hrani u koncentraciji jednakoj ili većoj od **5 $\mu\text{g}/\text{L}$ neprihvatljiva** jer predstavlja rizik za zdravlje potrošača“.

4-metilbenzofenon (4-MBP) ...u boji za tisak



- 02/02/2009, RASSF (Njemačka)
- Migracija iz ambalaže u žitarice za doručak
 - Koncentracija: 0.8 mg 4-MBP/kg hrane
 - Belgija
 - Koncentracija: 5.4 mg/kg.



4-MBP ili Benzofenon

Ne smiju doći u dodir s hranom, osim ako se dokumentacijom ne dokaže da je migracija

Manja od 0.6 mg/kg hrane

- Primjena funkcionalne barijere npr: aluminij ili PET/SiO_x ...

Semikarbazid (SEM)



- Brtvilno na PT
(*press on-twist off*)
poklopcima staklenki

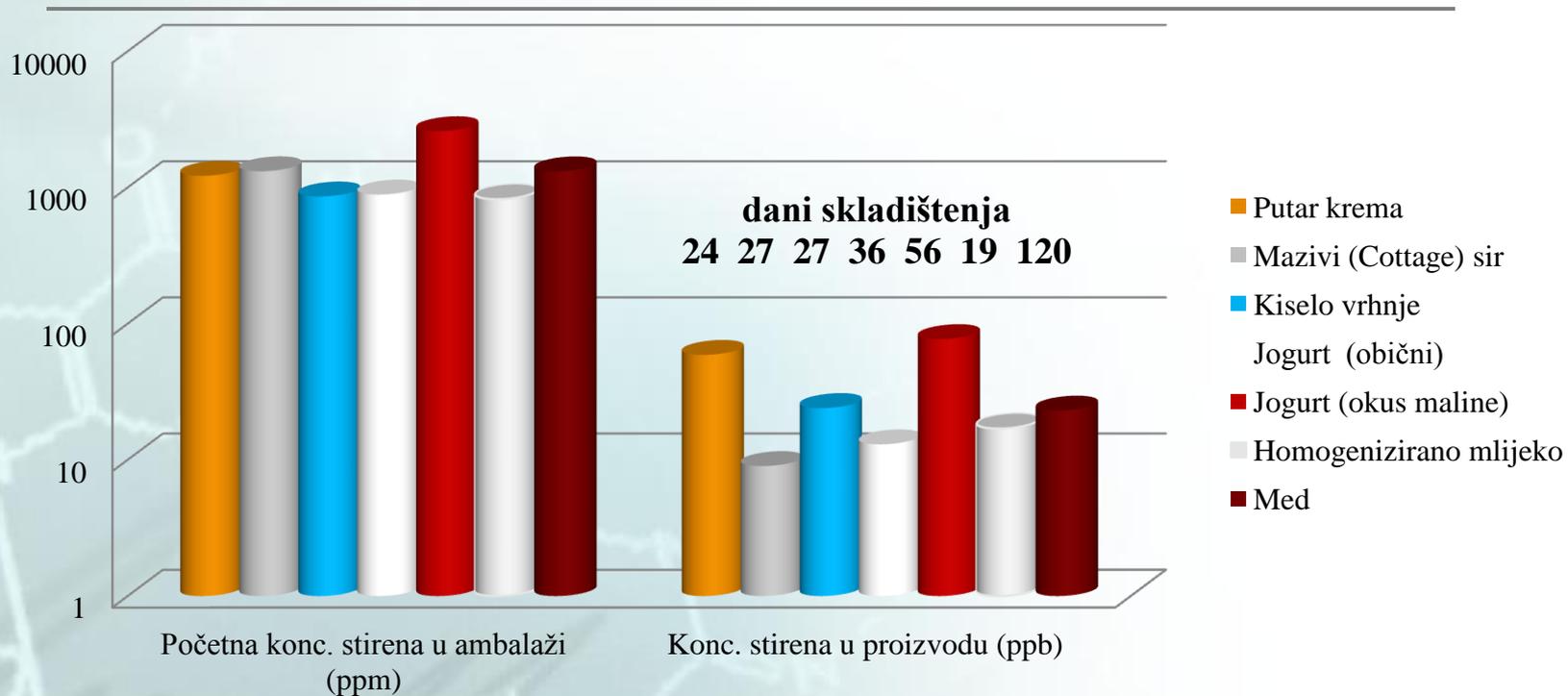
RASSF:
2009 (1 – 45 tjedana)
82 slučaja

Razgradni produkt aditiva (toplina!!!) – ADC - Azodikarbonamid

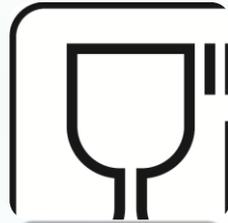
Jan. 2004: Commission Directive 2004/1/EC *Suspension of the use of ADC as blowing agent* - Use of ADC prohibited from 2nd August 2005 (filling date)

2005 EU-zabrana

Sadržaj **stiren-monomera** u prehrambenim proizvodima



Withey, J.R. Collins, P.G., Styrene Monomer in Foods. A Limited Canadian Survey, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 19 (1978).



“Sigurni polimerni materijali”



PET



PE-HD



PE-LD



PP

“Rizični polimerni materijali”



PVC

PVC - ftalati



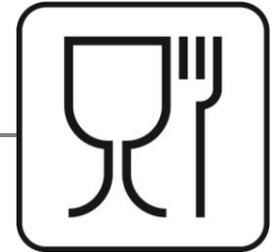
PS

može sadržati BPA



ostalo

Zakonodavstvo

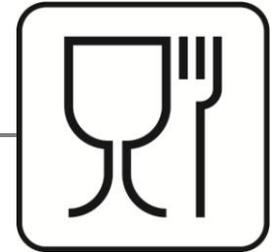


Materijali/predmeti u dodiru s hranom (*Food Contact Materials* – **FCM**)

- U dodiru s hranom
 - Namjenjeni za dodir s hranom
- Očekuje se da će biti u dodiru s hranom



Uredba (*Regulation*) EC No. 1935/2004
NN 125/2009



Materijali/predmeti u dodiru s hranom- FCM

- **ne smiju** prenositi na hranu tvari u količinama koje mogu ugroziti zdravlje ljudi
- izazvati neprihvatljive promjene u sastavu hrane
 - promjene u organoleptičkim svojstvima.





REGULATION ON FOOD CONTACT PLASTIC MATERIALS

COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011

- EU Regulativa br. 10/2011 o polimernim materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom je objavljen u Službenom listu Europske unije (15. siječanja, 2011.). **Na snazi od 1. svibnja, 2011.**

- Direktiva 2002/72/EC - 6 direktiva i 8 amandmana - zajedno
 - jedinstvena listu odobrenih tvari i pravila testiranja migracije
 - 885 tvari koje se koriste u plastičnim materijalima u dodiru s hranom
 - novi propis ističe da se nanomaterijali mogu koristiti samo nakon autorizacije
 - **COMMISSION IMPLEMENTING REGULATION (EU) No 321/2011**
of 1 April 2011

- amending Regulation (EU) No 10/2011 as regards the restriction of use of **Bisphenol A** in plastic infant feeding bottles

Food Contact Materials - Legislative Lists Topics

- *New legislation*
- [Regulation EU 321/2011](#) - restricting Bisphenol A use in plastic infant feeding bottles
- [Regulation EU 284/2011](#) – import procedures for polyamide and melamine plastic kitchenware from China and Hong Kong
- *General legislation*
- Framework Regulation on materials and articles intended to come into contact with food [Regulation EC 1935/2004](#)
- Good Manufacturing Practice for materials and articles intended to come in contact with food [Regulation EC 2023/2006](#)
- *Legislation on specific materials*
- [Regulation EU 10/2011](#) – plastic materials and articles intended to come into contact with food:
 - [Consolidates old rules](#)
 - [Repeals old rules](#)
 - [Replaces old rules](#)
- [Decision 2010/169/EU](#) - non-inclusion of 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether in the EU additives list
- [Regulation EC 450/2009](#) - active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food
- [Regulation EC 282/2008](#) - recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods
- [Directive 2007/42/EC](#) - materials and articles made of regenerated cellulose film intended to come into contact with foods
- [Directive 84/500/EEC](#) – approximating EU countries' laws on ceramic articles intended to come into contact with foods
- *Legislation on specific substances*
- [Regulation 1895/2005/EC](#) - restricting use of certain epoxy derivatives in materials and articles intended to come into contact with food
- [Directive 93/11/EEC](#) - release of N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from rubber teats and soothers

Pravila za sigurnost **FCM** u praksi

- **Svi subjekti u proizvodnom lancu** FCM-a ili upakirane hrane **su odgovorni i moraju preuzeti odgovornost** za svoj dio posla.
 - Poznavanje zakonodavstva je obavezno
 - (http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/eu_legisl_en.htm) !
 - Uspostavljanje procedure kojoj se osigurava **sljedivost**
- Uvođenje odgovarajuće dokumentacije kojom se **utvrđuje sukladnost sa zakonom**
- Osigurati maksimalnu transparentnost između proizvodnih lanaca

Potencijalni problem: tajnost podataka

- Dokumentacija o sukladnosti mora biti dostupna inspekciji u kontrolnom postupku

Dobra proizvođačka praksa

GMP-*good manufacturing practices*

Regulation (EC) No 2023/2006

1 August 2008

Podrazumijeva

- aspekte **osiguranja kvalitete** po kojima se proizvedeni materijali i predmeti kontroliraju kako bi se osigurala **usklađenost postupaka** s:
 - **propisanim standardima** koji se na njih odnose
 - **standardima kvalitete** u skladu s njihovom primjenom

No. 1935/2004
NN 125/2009

Razmjena informacija



POVEĆATI
SAZNANJA O
POLIMERU



Proizvođač
polimera

Proizvođač filma

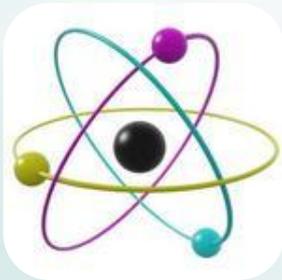
Proizvođač
ambalaže

Korisnik ambalaže



POVEĆATI
SAZNANJA O
PRIMJENI





Izazovi današnjice...



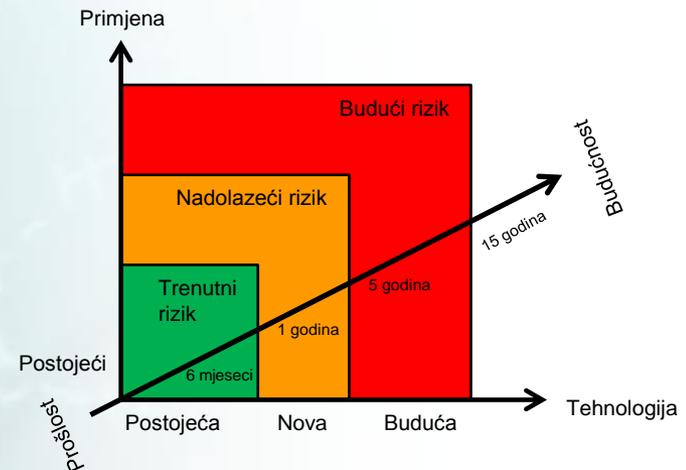
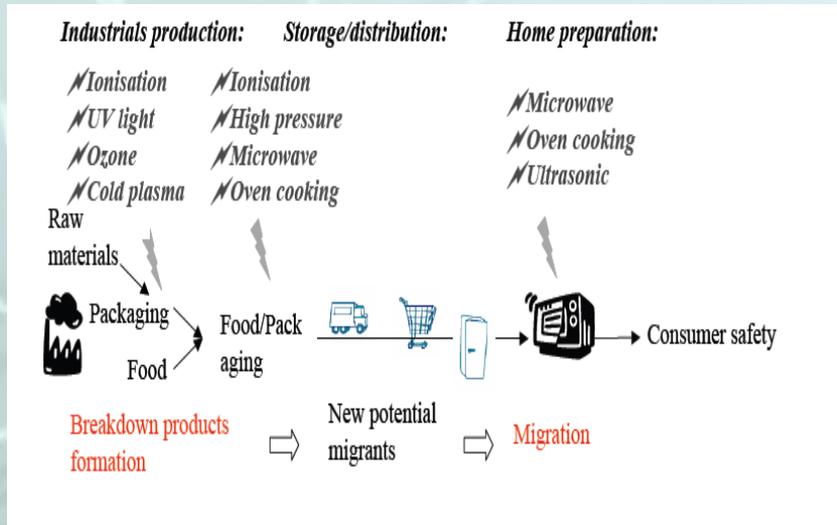
- ❖ procjena aktivnih i inteligentnih materijala za pakiranje
- ❖ procjena recikliranih materijala
- ❖ objedinjenje znanja o barijernim funkcijama u procjeni aktivne ambalaže i recikliranih materijala
- ❖ procjena nanomaterijala
- ❖ veliki broj kemikalija koji se procjenjuju (i one koje do sada nisu; premaza, tiskarske boje, ljepila, otapala, keramika, metali, itd.)
- ❖ genotoksikologija



Budućnost...



- bolji mehanizmi u predviđanju rizika, osobito u područjima bez posebnih propisa (bez pozitivne liste)



Nove metode procesiranja hrane

Minimalno procesiranje hrane	
Termičke metode	Netermičke metode
Toplinska kondukcija, konvekcija i zračenje	Ionizirajuće zračenje
Procesiranje pakiranja toplinom	Visoki tlak (HP)
Aseptično i semi-aseptično procesiranje	Pulsirajuća bijela svjetlost
Infracrveno zagrijavanje	Laserske svjetlost
Ultraljubičasto svjetlo	Pulsirajuće električno polje (PEF)
Procesiranje zagrijavanjem u volumenu	Oscilirajuće magnetsko polje (OMF)
Električni otpor / zagrijavanje ohmski	Ultrazvuk
Visoka frekvencija (HF) ili radiofrekvencijskisko (RF) zagrijavanje	Bombardiranje ionima zraka
Mikrovalno zagrijavanje	Plazma sterilizacija pri atmosferskom tlaku

➤ utjecaji na materijale za pakiranje hrane!?

Nanotehnologija u hrani



- uključuje korištenje tvari molekularnih veličina, obično **ispod 100 nm**
- u poljoprivredi, materijalima koji dolaze u kontakt s hranom, proizvodnji funkcionalne hrane te kontroli zdravstvene ispravnosti hrane
- u hrani uključuje i mogućnost dodavanje nanočestica koje poboljšavaju dostupnost i topivost nutrijenata bez utjecaja na okus i izgled
- poboljšanja mehaničkih, termalnih, antibakterijskih i barijernih svojstava takvih materijala te njihova bolja UV zaštitna svojstva



(Postojeći) Trendovi...

- ***Pakiranja za mikrovalnu pećnicu***

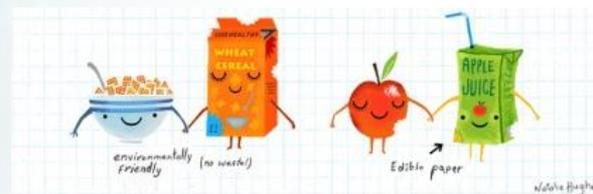
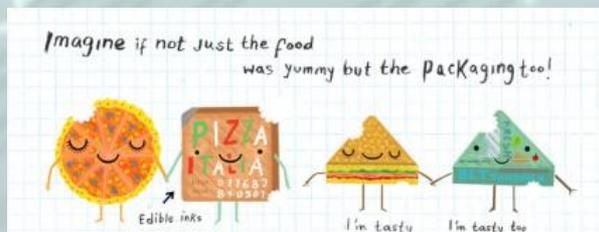
Polimerni materijali koji su otporni na toplinu, kao što su kristalizirani poli(etilen-tereftalat) (cPET) ili polipropilen (PP).

- ***Biorazgradljivi materijali***

škrob, celulozni materijali, materijali sa polimljiječnom kiselinom (PLA) te polihidroksi kiselinom (PHA).

- ***Jestiva ambalaža***

Proizvodnjom dvokomponentnih ili višekomponentnih filmova moguće je ukloniti negativna svojstva pojedinačnih materijala. Od prvih ispitivanih kombinacija spominju se škrob i alginati, gume i škrob, pektin i želatina, dekstrin i polisaharidne želirajuće tvari.



Za više info...

- **Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima**

1. Galić, Kata; Ščetar, Mario; Kurek, Mia. [The benefits of processing and packaging](#). // *Trends in food science & technology*. **22** (2011) , 2-3; 127-137 (pregledni rad, znanstveni).

2. Kurek, Mia; Klepac, Damir; Ščetar, Mario; Galić, Kata; Valić, Srećko; Liu, Yong; Yang, Weimin. [Gas barrier and morphology characteristics of linear low-density polyethylene and two different polypropylene films](#). // *Polymer Bulletin*. **67** (2011) , 7; 1293-1309 (članak, znanstveni).

- **Znanstveni radovi u drugim časopisima**

1. Ščetar, Mario; Kurek, Mia; Galić, Kata. [Trends in meat and meat products packaging – a review](#). // *Croatian Journal of Food Science and Technology*. **2** (2010) ; 32-48 (pregledni rad, znanstveni).

2. Ščetar, Mario; Kurek, Mia; Galić, Kata. [Trends in fruit and vegetable packaging – a review](#). // *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam*. **5** (2010) , 3-4; 69-86 (pregledni rad, znanstveni).

- **Ostali radovi u drugim časopisima**

1. Mario Ščetar. [Inteligentnim pakiranjem i nanotehnologijom do sigurne i zdrave hrane](#). // *PROFESSIONAL*. **2** (2011) , 2; 28-29 (članak, stručni).

2. Mario Ščetar. [Jestiva ambalaža - samo trend ili budućnost](#). // *PROFESSIONAL*. **2** (2011) , 3; 28-29 (članak, stručni).

- **Ostalo**

Mario Ščetar, Povijest ambalaže: <http://www.coolinarika.com/clanak/povijest-ambalaze>

- **Radovi u postupku objave**

1. Damir Klepac, Mario Ščetar, Mia Kurek, Peter Mallon, A.S. Luyt, Kata Galić, Srećko Valić. [Gas permeability of uniaxially deformed PE-LLD films studied by ESR, AFM, DSC and PALS](#).

2. Mario Ščetar, Edita Kovačić, Mia Kurek, Kata Galić. [The effects of packaging method \(vacuum vs. MAP\) to determine the shelf life of sliced dry fermented sausage](#).

3. Mario Ščetar, Anita Ptiček Siročić, Zlata Hrnjak-Murgić, Kata Galić. [Properties of low density polyethylene film modified by zeolite and nanoclay](#).

4. Tomislav Jurendić, Mario Ščetar, Damir Ježek, Branko Tripalo. [Development of new correlation for determination of heat transfer coefficient for baby food dried in tunnel dryer](#).

5. Nada Knežević, Mario Ščetar, Kata Galić. [Mogućnosti primjene nanotehnologije u prehrambenom sektoru s osvrtom na njeno prihvaćanje od strane potrošača](#)

6. Mario Ščetar. [Nove metode u procesiranju hrane](#)

Zahvaljujem na pažnji!

