

Utjecaj simulirana masne hrane na vrijednost specifične i globalne migracije polimernih ambalažnih materijala

Kitonić, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:336972>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2023.

Dora Kitonić

**UTJECAJ SIMULANATA MASNE
HRANE NA VRIJEDNOST
SPECIFIČNE I GLOBALNE
MIGRACIJE POLIMERNIH
AMBALAŽNIH MATERIJALA**

Rad je izrađen pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marija Ščetara (Prehrambeno-biotehnološki fakultet), u Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo pod voditeljstvom dr. sc. Nina Dimitrova te uz pomoć Bernarde Marković, mag. ing. chemig.

ZAHVALA

Hvala izv. prof. dr. sc. Mariju Ščetaru na mentorstvu i pomoći pri izradi ovog rada te omogućavanju izrade rada na HZJZ.

Hvala dr. sc. Ninu Dimitrovu na svojoj pomoći, mojem primitku u laboratorij i davanju znanja o fenomenu migracije. Hvala Bernardi Marković, mag. ing. chemig. na pomoći i mentorstvu na HZJZ-u.

Hvala mojoj obitelji za svu potporu tijekom pisanja rada i tijekom cijelog studiranja.

Hvala Tonki i Evi, Kanyu i macama za društvo tijekom učenja i usluge besplatnog psihologa.

Hvala Andriji za strpljenje, pomoć i vjeru. Otkad se znamo me potičeš i uvjeravaš da stvari nisu toliko strašne kao u mojoj glavi.

Hvala baka Verama i nonu Mati. Oni su najviše brinuli i pitali kada ću ja to više diplomirati.

Hvala mojim prijateljima na potpori i lijepim uspomenama od srednje škole pa sve do sada.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za Prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za Pakiranje hrane

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambeno inženjerstvo

UTJECAJ SIMULANATA MASNE HRANE NA VRIJEDNOST SPECIFIČNE I GLOBALNE MIGRACIJE POLIMERNIH AMBALAŽNIH MATERIJALA

Dora Kitonić, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058212423

Sažetak: U svijetu ubrzane proizvodnje i inovacije bitno je osigurati zdravstvenu ispravnost predmeta koji dolaze u kontakt s hranom. Globalna i specifična migracija su pojave koje se stalno događaju te ih je bitno konstantno motriti kako bi se mogli donijeti zaključci o interakciji ambalaže s hranom. U ovom radu proučavana je specifična i globalna migracija iz 20 polimernih folija. Ispitivana je globalna migracija u simulantu hrane modificiranom poli(2,6-difenil-fenilen oksidu) (TENAX®-u) kao i u modelnim otopinama biljnog ulja, etanola i octene kiseline. Osim toga, proučavana je i specifična migracija 8 organskih spojeva i 18 metala. Vrijednosti migracije su uspoređene s obzirom na zahtjeve iz Uredbe Europske unije 10/2011. Svih 20 analiziranih folija je imalo vrijednost globalne i specifične migracije manje od propisane prema uredbi 10/2011.

Ključne riječi: *globalna migracija, specifična migracija, simulanti hrane, EU uredba 10/2011, polimeri*

Rad sadrži: 66 stranica, 39 slika, 7 tablica, 42 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mario Ščetar

Pomoć pri izradi: dr. sc. Nino Dimitrov

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Tomislava Vukušić Pavičić
2. izv. prof. dr. sc. Mario Ščetar
3. izv. prof. dr. sc. Nikolina Čukelj Mustać
4. izv. prof. dr. sc. Katarina Lisak Jakopović

Datum obrane: 29. lipanj 2023.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Food Packaging

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Graduate university study programme: Food Engineering

THE INFLUENCE OF FATTY FOOD SIMULANTS ON THE VALUE OF SPECIFIC AND GLOBAL MIGRATION IN POLYMER PACKAGING MATERIALS

*Dora Kitonić, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058212423*

Abstract: In the world of accelerated production and innovation, it is essential to ensure the healthiness of items that come into contact with food. Global and specific migration are phenomena that constantly occur, and it is important to observe them to be able to draw conclusions about the interaction of packaging with food. In this work, the specific and global migration from 20 polymer foils was studied. Global migration in poly (2,6-diphenilen oxide) TENAX[®], vegetable oil, ethanol and acetic acid was investigated. In addition, the specific migration of 8 organic compounds and 18 metals is studied. The migration values were compared regarding the requirements of the European Union Regulation 10/2011. All 20 foils had a value of global and specific migration less than prescribed according to regulation 10/2011.

Keywords: global migration, specific migration, food simulants, EU regulation 10/2011, polymers

Thesis contains: 66 pages, 39 figures, 7 tables, 42 references

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) form is deposited in: The Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: Mario, Ščetar, PhD, Associate professor

Technical support and assistance: *Nino Dimitrov, PhD*

Reviewers:

1. Tomislava Vukušić Pavičić, PhD, Associate professor
2. Mario, Ščetar, PhD, Associate professor
3. Nikolina Čukelj Mustać, PhD, Associate professor
4. Katarina Lisak Jakopović PhD, Associate professor

Thesis defended: 29 of June 2023.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. AMBALAŽA ZA PAKIRANJE NAMIRNICA.....	2
2.2. POLIMERI I POLIMERNI MATERIJALI	3
2.3. INTERAKCIJA AMBALAŽE I SADRŽAJA	6
2.4. METODE I KORIŠTENE TEHNIKE KOD ISPITIVANJA MIGRACIJE.....	8
2.4.1. Testiranje globalne migracije.....	9
2.4.2. Testiranje specifične migracije	10
2.4.3. Plinska kromatografija	11
2.4.4. Induktivno spregnuta plazma s masenim spektrometrom	12
2.5. ZAKONSKA REGULATIVA O POLIMERIMA I POLIMERNIM MATERIJALIMA	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. ODREĐIVANJE GLOBALNE MIGRACIJE U TENAX® -U	17
3.2. ODREĐIVANJE GLOBALNE MIGRACIJE U ULJU	19
3.3. ODREĐIVANJE GLOBALNE MIGRACIJE U ETILNOM ALKOHOLU	22
3.4. ODREĐIVANJE GLOBALNE MIGRACIJE U OCTENOJ KISELINI.....	23
3.5. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE MIGRACIJE ORGANSKIH SPOJEVA	24
3.6. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE MIGRACIJE METALA	27
3.7. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA	29
4. REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1. GLOBALNA MIGRACIJA U TENAX®-U	31
4.2. GLOBALNA MIGRACIJA U ULJU	32
4.3. GLOBALNA MIGRACIJA U ETILNOM ALKOHOLU	33
4.4. GLOBALNA MIGRACIJA U OCTENOJ KISELINI	34
4.5. SPECIFIČNA MIGRACIJA METALA	35
4.6. SPECIFIČNA MIGRACIJA ORGANSKIH SPOJEVA.....	52
5. ZAKLJUČCI.....	60
6. LITERATURA	61

1. UVOD

U današnjem svijetu brzih inovacija i proizvodnje potrebno je osigurati zdravstvenu ispravnost ambalažnih materijala. Iako ne postoji veliki broj studija o ispravnosti biorazgradivih materijala, države, aktivisti i mladi zalažu se za smanjenu upotrebu polimernih materijala i uvođenje biorazgradivih materijala kao zamjene za polimerne.

Polimerni materijali su visoko istraženi i regulirani materijali te se njihova zdravstvena ispravnost može pratiti određivanjem globalne i specifične migracije. Globalna migracija je ukupna migracija svih tvari male molekulske mase iz ambalažnog materijala u hranu, dok specifična migracija podrazumijeva migraciju identificirane toksične tvari iz ambalaže u hranu. Specifična migracija se ispituje određenim toksikološkim testovima ili markerima za utvrđivanje intenziteta ili mehanizma migracije (Vujković i sur., 2007).

Tvari koje mogu migrirati u hranu iz polimerne ambalaže su monomeri određenog polimera, plastifikatori, antioksidansi, aditivi ili katalizatori dodani pri proizvodnji polimera (Robertson, 2013).

Cilj ovog rada bio je istražiti vrijednosti globalne i specifičnih migracija iz različitih polimernih materijala. Globalna migracija je istraživana u simulantima hrane: TENAX[®]-u, modelnim otopinama biljnog ulja, etanola i octene kiseline. Specifična migracija organskih spojeva je istražena u TENAX[®]-u, dok je specifična migracija metala istražena u 3 vol.% octenoj kiselini.

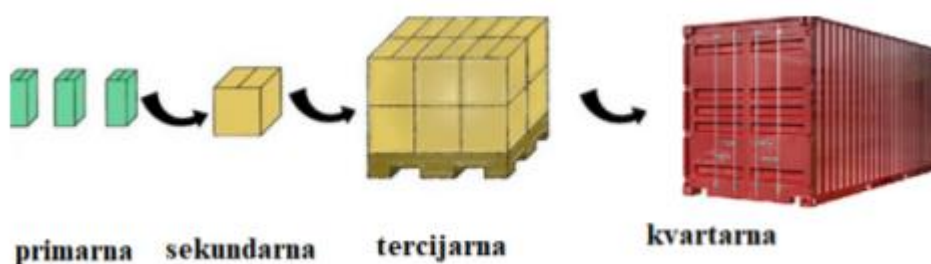
2. TEORIJSKI DIO

2.1. AMBALAŽA ZA PAKIRANJE NAMIRNICA

Pomoću procesa pakiranja hrana se okružuje, ojačava i štiti od vanjskog utjecaja tijekom proizvodnje, rukovanja, transporta, skladištenja i prodaje hrane (Robertson, 2013). U razvijenim zemljama sektor pakiranja predstavlja oko 2 % bruto domaćeg proizvoda te se čak polovica toga odnosi na pakiranje hrane. U 2020. se vrijednost tržišta pakiranja procijenila na 323,81 milijardu američkih dolara, te je usprkos pandemiji COVID-19 imala rast od 6,3% u 2020. (Fortune Business Insight, 2021).

Bitno je razlikovati pojmove pakiranje, pakovanje i pakovina. Prema Pravilniku o mjeriteljskim zahtjevima za pakovine i boce kao mjerne spremnike (NN 90/2005) pakiranje je „postupak kojim se određeni proizvod stavlja u ambalažu, koja je određene kakvoće, oblika i načina zatvaranja“; pakovanje je „proizvod s ambalažom koji se stavlja u promet“, dok je pakovina „proizvod koji je bez nazočnosti kupca tako zatvoren da se njegov sastav i količina ne mogu promijeniti bez vidljivog otvaranja ili očevidne preinake“.

Vujković i sur. ambalažu osnovnom podjelom klasificiraju kao primarnu ili prodajnu ambalažu, sekundarnu ili skupnu ambalažu, tercijarnu ili transportnu ambalažu te kvartarnu ambalažu (Vujković i sur., 2007).



Slika 1. Osnovna podjela ambalaže (Vujković i sur., 2007)

Prema ambalažnom materijalu ambalaža se dijeli na papirnu ili kartonsku ambalažu, metalnu ambalažu, staklenu ambalažu, drvenu ambalažu, tekstilnu ambalažu, polimernu ambalažu, višeslojnu ambalažu, keramičku ambalažu, gumu, elastomere, jestivu ambalažu, nanomaterijale te pomoćna sredstva (Vujković i sur., 2007).

Glavne funkcije ambalaže su zadržavanje i zaštita sadržaja, praktičnost te komunikacija s kupcem. Svaki proizvod mora biti okružen ambalažom kako bi on u cijeloj količini bio u ambalaži. Tako se proizvod može transportirati bez prosipanja i zagađenja okoliša. Sljedeća bitna funkcija ambalaže je zaštita. Ambalaža štiti proizvod od vanjskih uvjeta (zrak, vodena para, voda, plinovi, mirisi, mikroorganizmi, prašina, šok, vibracija, tlačne sile). Pomoću ambalaže se također može povećati praktičnost cijelog pakovanja npr. hrana koja se može brzo pripremiti u mikrovalnoj pećnici te razni čepovi prilagođeni za doziranje. Ambalaža može kupcu prenijeti bitne informacije o hrani, kao što su nutricionistički podaci, rok trajanja, mjesto proizvodnje, način uporabe i slično. Osim toga, pomoću bar koda i drugih oznaka olakšano je rukovanje pakovina u dućanima, skladištima i tijekom transporta (Robertson, 2013).

2.2. POLIMERI I POLIMERNI MATERIJALI

Polimerni materijali, također kolokvijalno nazivani plastika, su makromolekule organskog podrijetla dobivene od molekula niske molekulske mase ili kemijskom promjenom prirodne makromolekule. Pojam plastika dolazi od grčke riječi *plastikos*, koja opisuje nešto što se može lagano oblikovati ili deformirati (Robertson, 2013).

Prema strukturi, polimeri se dijele na homopolimere i heteropolimere, pri čemu su homopolimeri građeni od istog ponavljajućeg monomera, dok su heteropolimeri građeni od dva ili više monomera, koji mogu i ne moraju biti jednako zastupljeni u strukturi (Vujković i sur., 2007). Uz to, polimeri mogu biti razgranati ili linearni. Mogućnost stvaranja kristalinih regija se povisuje s udjelom linearne strukture u polimeru (Robertson, 2013).

Polimeri se također mogu podijeliti na termoplastične i termoreaktivne (Vujković i sur., 2007).

Termoplastični polimeri su linearni te s porastom temperature dolazi do njihovog omekšavanja i topljenja. Izrazito su dugački, a u središnjoj strukturi imaju zasićene ugljične spojeve. Zbog mekšanja pri visokoj temperaturi se mogu lako oblikovati. Ovaj oblik polimera je komercijalno najzastupljeniji (Robertson, 2013). Neki značajni predstavnici ove grupe su polietileni (PE), poliamidi (PA), polikarbonati (PC), polipropileni (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(vinil-acetat) (PVAC), polistiren (PS) i poli(etilen-tereftalat) (PET) (Vujković i sur., 2007).

Termoreaktivni polimeri se kemijski mijenjaju te nisu taljivi nakon prerade. Oni su stabilni te se teško obrađuju i rjeđe koriste za izradu ambalaže. Najznačajniji predstavnici su aminoplasti,

melamin-formaldehid smole te termoreaktivni poliesteri i poliuretani (Vujković i sur., 2007).

Polietileni niske i visoke gustoće (PE-LD, PE-HD) (Slika 2.) su najčešće korišteni polimeri za izradu ambalaže. Dobivaju se polimerizacijom etilena pri tlaku od 1000 do 3000 atm i temperaturi od 100 °C do 350 °C. Zbog uvjeta pri proizvodnji dolazi do grananja lanca i nastajanja dugih i kratkih lanaca. PE-LD ima veći broj razgranatih lanaca od PE-HD zbog čega ima manju gustoću. Također se razlikuju i u kristalizaciji: PE-LD s 55-70 % kristaličnih dijelova i HD-PE s do 90 % kristaličnih regija (Robertson, 2013).

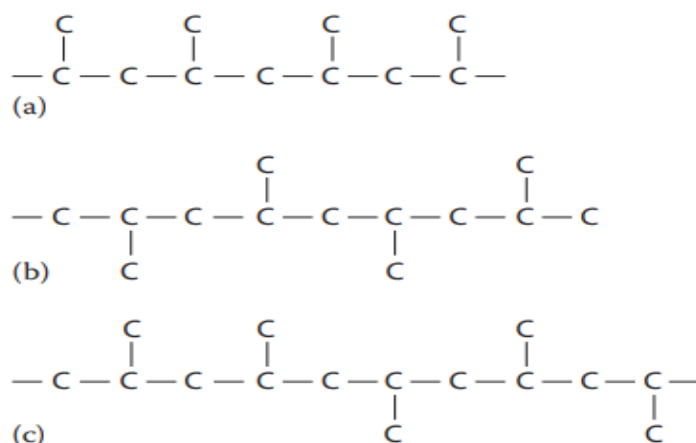


Slika 2. PE-LD i PE-HD (Robertson, 2013)

PE-LD je blago proziran, žilav materijal, s dobrom čvrstoćom, otporan na pucanje, udar i kidanje. Kemijski je stabilan kod kontakta s kiselinama, lužinama i anorganskim otopinama, ali je osjetljiv na djelovanje ugljikovodika, halogenih ugljikovodika, ulja i masti (Robertson, 2013).

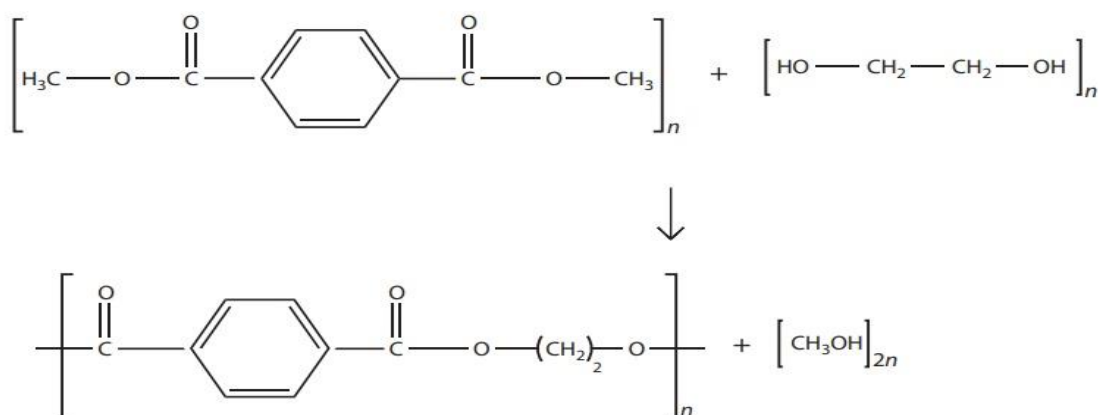
PE-HD je nepolaran, krući i jači od PE-LD. Sadrži amorfnu i kristaličnu regiju, dok gustoća i druga svojstva ovise o omjeru tih regija. PE-HD je bijelo-proziran te se stoga razvlači kako bi bio što tanji (Robertson, 2013).

Polipropilen (PP) se također značajno koristi kao ambalažni materijal. PP se dobiva pri uvjetima od 100 atm i 60 °C koristeći Ziegler-Natta katalizatore. PP je linearni polimer te ovisno o uvjetima polimerizacije, pojavljuje se u tri oblika: izotaktni, ataktni i sindotaktni PP (Robertson, 2013). Najviše se koristi izotaktni PP, zbog svoje krutosti, visoke kristaličnosti i temperature tališta (Carraher, 2010).



Slika 3. Izotaktni (a), sindotatni (b) i ataktni (c) PP (Robertson, 2013)

U današnjoj industriji se umjesto PVC-a za izradu ambalaže sve više koristi poli(etilen-tereftalat) (PET). PET se dobiva esterifikacijom etilen glikola s tetraftalatnom kiselinom (Slika 4). On je linearan, proziran, termoplastičan polimer. Staklasto stanje karakterizira njegova krutost i žilavost. Njegova barijerna svojstva se mogu poboljšati dodavanjem PE-LD, Poli(viniliden-klorid)(PVDC) kopolimera ili PVDC-co-AN ili njegovom metalizacijom (Robertson, 2013).



Slika 4. Kemijska reakcija dobivanja PET-a (Robertson, 2013)

Prilikom proizvodnje polimernih materijala dodaju se različiti dodaci: plastifikatori, aditivi za usporavanje starenja, aditivi za olakšavanje proizvodnje, modifikatori svojstva površine, modifikatori optičkih svojstva te sredstva za pjenjenje (Robertson, 2013).

Polimerni materijal, ambalaža i višeslojni polimerni materijali mogu se oblikovati raznim procesima. Neki od tih procesa su ekstruzija (koja se može provoditi u monosloju ili kao

koekstruzija), kalendiranje, prevlačenje i laminiranje (kao površinski tretman, kao prevlačenje ili ako laminacija), miješanje, kondenzacija para, nanokompozicijski procesi, proizvodnja orijentiranih filmova, umrežavanje, mikroperforacija, oblikovanje puhanjem, termoformiranje te proizvodnja pjenaste plastike (Robertson, 2013).

2.3. INTERAKCIJA AMBALAŽE I SADRŽAJA

Jedna od glavnih funkcija ambalaže je produljiti trajnost upakiranog proizvoda tako da se ograniči i drastično smanji broj reakcija koje smanjuju njegovu stabilnost. Prvenstveno, okolni plinovi mogu utjecati na narušavanje ta stabilnosti, stoga je važno kontrolirati i predvidjeti brzinu prijenosa tvari ili migracije reaktanata kroz barijeru. Mehanički i fizički čimbenici također značajno utječu na stabilnost proizvoda (Vujković i sur., 2007).

Migracija je reverzibilan proces prijenosa tvari ambalaže u hranu i tvari hrane u ambalažu. Normalna migracija je prelazak iz ambalaže u hranu, a negativna migracije je suprotan proces (Vujković i sur., 2007).

Prema poznatim mehanizmima migracija se može svrstati u tri osnovna razreda:

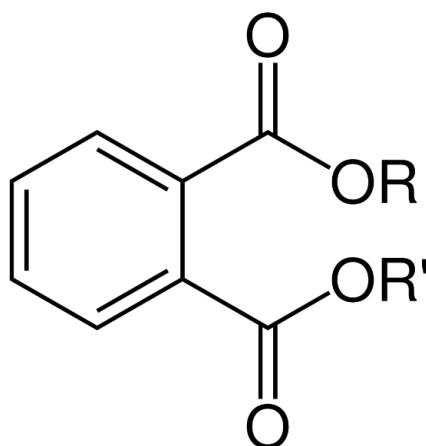
- I. razred – sustav bez migracije, u prisutnosti ili bez prisutnosti hrane;
- II. razred – neovisna migracija, koja nije kontrolirana hranom, iako prisutnost hrane može ubrzati proces migracije;
- III. razred - istjecanje; migracija kontrolirana hranom; značajna u prisutnosti hrane, ali zanemariva u njenom odsustvu (Vujković i sur., 2007).

Realni mehanizmi migracije su znatno složeniji, gdje neki sustavi mogu pokazivati značajke više razreda. No, kako bi se olakšalo rješavanje problematika i pronalazak graničnih vrijednosti migracije sustav se dijeli na migrant/ambalažni te materijal/hrana (Vujković i sur., 2007).

Globalna migracija je ukupna migracija svih tvari male molekulske mase iz ambalažnog materijala u hranu, dok specifična migracija označuje prelazak točno identificirane tvari iz ambalažnog materijala u hranu. Specifična migracija se ispituje određenim toksikološkim testovima ili markerima za utvrđivanje intenziteta ili mehanizma migracije (Vujković i sur., 2007).

Tvari koje mogu migrirati u hranu iz polimerne ambalaže su monomeri određenog polimera, plastifikatori, antioksidansi i slični spojevi (Robertson, 2013).

Vinil-klorid monomer (VCM) je poznati migrant iz PVC-a. Ranih 70-ih provedeno je istraživanje u Ujedinjenom Kraljevstvu o štetnom učinku VCM-a, koji je iz PVC ambalaže migrirao u hranu (Robertson, 2013). Direktiva 78/142/EEC je stoga ograničila maksimalnu količinu VCM-a u plastičnim materijalima na 1 mg kg^{-1} . Također je određeno da se VCM ne smije detektirati metodom kojoj je limit detekcija $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (1 ppb). Direktiva 80/776/EEC i 81/432/EEC su donijele metodu analize VCM-a u ambalaži. Te metode su bile važeće sve dok nije donesena Uredba 10/2011. Danas se PVC ambalaža zamijenila s PET ambalažom, prvenstveno zbog troškova (Robertson, 2013).



Slika 5. Struktura ftalata, R, R' = dugolančani alkoholi (Wikimedia, 2021)

Omekšavala su tvari koje se dodaju pri proizvodnji polimerne ambalaže kako bi se povećala njihova fleksibilnost i otpornost prema procesiranju. Većina plastifikatora su esteri ftalatne kiseline (ftalati) i dugolančanih alkohola. Ftalati imaju mogućnost oponašati spolni hormon 32estrogen i tako djelovati kao ksenoestrogeni. Bis(2-etilheksil) ftalat, di-izononil ftalat, dibutil ftalat i di-izodecil ftalat su najponatiji predstavnici ftalaftnih ksenoestrogena. Adipati, prvenstveno bis(2-etilheksil) adipat, se također koriste kao plastifikatori u PVC ambalaži kao zamjena za ftalate. Kako ftalati i adipati nisu vezani za polimere mogu migrirati i kontaminirati okoliš. Plastifikatori se također mogu dodavati u tintu, gdje pomažu kod vezanja tinte na ambalažu i pojačavaju njenu fleksibilnost (Robertson, 2013).

Antioksidansi se dodaju kako bi se usporilo starenje i raspadanje plastike zbog kontakta s atmosferskim kisikom pri oblikovanju pod visokom temperaturom ili pri kontaktu s vrućom hranom. Butil-hidroksitoulen (BHT) je primarni antioksidans koji značajno migrira u masnu

hranu te se stoga preporuča korištenje drugih spojeva veće molekulske mase (Cooper, 2008).

2.4. METODE I KORIŠTENE TEHNIKE KOD ISPITIVANJA MIGRACIJE

Ispitivanje migracije se može vršiti na ambalaži koja već je ili nije u dodiru s hranom. Prema Uredbi Komisije (EU) br. 10/2011 od 14. siječnja 2011. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom., ambalaža koja još nije u dodiru s hranom se stavlja u neposredan dodir s modelnim otopinama (Tablica 1).

Tablica 1. Popis modelnih otopina (Uredba Komisije 10/2011)

Modelna otopina	Kratica
Etanol 10 % (v/v)	Modelna otopina A
Octena kiselina 3 % (m/v)	Modelna otopina B
Etanol 20 % (v/v)	Modelna otopina C
Etanol 50 % (v/v)	Modelna otopina D1
Biljno ulje	Modelna otopina D2
Poli(2,6-difenil-fenilen oksid)/TENAX [®] veličina čestica 60-80 mesh, veličine pore 200 nm	Modelna otopina E

Za hranu s hidrofilnim svojstvima ili hranu koja može ekstrahirati hidrofilne tvari koriste se modelne otopine A, B i C. Za hranu koje ima pH niži od 4,5 koristi se modelna otopina B. Za alkoholnu hranu (do 20 % alkohola) i hranu koja ima značajnu količinu organskih sastojaka koristi se modelna otopina C. Modelne otopine D1 i D2 se koriste za hranu s izraženim lipofilnim svojstvima ili za hranu koja može ekstrahirati lipofilne tvari, s time da se D1 koristi za alkoholnu hranu (preko 20 % alkohola) i emulzije ulja u vodi, a D2 za hranu koja površinski sadrži puno masti. Za ispitivanje migracije u suhoj, praškastoj i masnoj hrani koristi se simulant hrane E (Uredba Komisije 10/2011).

U prilogu III. Uredbe Komisije 10/2011 razvrstane su modelne otopine za sve vrste hrane pri ispitivanju specifične migracije te su dane upute koje modelne otopine koristiti za ispitivanje globalne migracije (Uredba Komisije 10/2011).

Uredba propisuje i upute za testiranje globalne i specifične migracije. Za lipofilnu hranu sa više od 20 % masnoća primjenjuje se faktor smanjenja masnoća (prilogu I., stupac 7). Rezultat

migracije se tada dijeli s danim faktorom prije uspoređivanja s granicama migracije (Uredba Komisije 10/2011).

2.4.1. Testiranje globalne migracije

Ispitivanje globalne migracije se provodi pod standardnim uvjetima propisanim u Uredbi 10/2011 (Tablica 2). Nakon trajanja dodira modelna otopina ili simulant se uklanja te se gravimetrijski određuje globalna migracija (Uredba Komisije 10/2011).

Tablica 2. Standardizirani uvjeti ispitivanja (Uredba Komisije 10/2011)

Test br.	Trajanje dodira u danima (d) ili satima (h) kod temperature dodira u °C	Predviđeni uvjeti dodira s hranom
OM1	10 d pri 20 °C	Bilo kakav dodir s hranom u uvjetima smrzavanja i hlađenja
OM2	10 d pri 40 °C	Bilo kakvo dugoročno skladištenje kod sobne ili niže temperature, uključujući zagrijavanje do 70 °C do 2 sata ili zagrijavanje do 100 °C do 15 minuta
OM3	2 h pri 70 °C	Bilo kakvi uvjeti skladištenja koji obuhvaćaju zagrijavanje do 70 °C do 2 sata ili do 100 °C do 15 minuta, a koje ne slijedi dugoročno skladištenje kod sobne temperature ili skladištenje u hladnjaku
OM4	1 h pri 100 °C	Primjene visoke temperature za sve modelne otopine kod temperature do 100 °C
OM5	2 h pri 100 °C ili pri temperature refluksa ili alternativno 1 h pri 121 °C	Primjene visoke temperature do 121 °C.
OM6	4 h pri 100 °C ili pri temperature refluksa	Bilo koji uvjeti dodira s hranom s modelnim otopinama A, B ili C kod temperature iznad 40 °C
OM7	2 h pri 175 °C	Primjene visoke temperature s masnom hranom kod kojih se prekoračuju uvjeti OM5

2.4.2. Testiranje specifične migracije

Materijali i predmeti koji su već u dodiru s hranom se najprije skladište kako je označeno na ambalaži. Prije datuma isteka roka trajanja hrana se odvaja od ambalaže te se obrađuje prema uputama na pakovanju. Dijelovi koji nisu predviđeni za konzumaciju se odbacuju, a ostatak se homogenizira i analiza na migraciju (Uredba Komisije 10/2011).

Ako materijal i predmet nije u dodiru s hranom tada se testiranje provodi u najekstremnijim uvjetima vezanim za trajanje i temperaturu u modelnim otopinama. Prvo je potrebno odrediti modelnu otopinu ako je ambalaža namijenjena za specifičnu vrstu hrane, a ako se u toj ambalaži pakira više vrsta hrane tada se testiranje provodi na modelnim otopinama A, B i D2. Uvjeti neposrednog dodira određuju se prema uputama u prilogu V (Tablica 3., Tablica 4.). Na kraju propisanog vremenskog perioda dodira s hranom, odnosno modelnom otopinom provodi se analiza migrirajuće tvari (Uredba Komisije 10/2011).

Tablica 3. Trajanje dodira (Uredba Komisije 10/2011)

Trajanje dodira pri najgoroj predvidivoj upotrebi	Trajanje ispitivanja
$t \leq 5 \text{ min}$	5 min
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ sata}$	0,5 sata
$0,5 \text{ sata} < t \leq 1 \text{ sata}$	1 sat
$1 \text{ sata} < t \leq 2 \text{ sata}$	2 sata
$2 \text{ sati} < t \leq 6 \text{ sati}$	6 sati
$6 \text{ sati} < t \leq 24 \text{ sata}$	24 sata
$1 \text{ dan} < t \leq 3 \text{ dana}$	3 dana
$3 \text{ dana} < t \leq 30 \text{ dana}$	10 dana
Više od 30 dana	Posebni uvjeti

Tablica 4. Temperatura dodira (Uredba Komisije 10/2011)

Temperatura dodira pri najgoroj predvidivoj upotrebi	Temperatura kod ispitivanja
$T \leq 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	5 °C
$5\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	20 °C
$20\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	40 °C
$40\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$	70 °C
$70\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	100 °C ili temperatura refluksa
$100\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 121\text{ }^{\circ}\text{C}$	121 °C
$121\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 130\text{ }^{\circ}\text{C}$	130 °C
$130\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$	150 °C
$150\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 175\text{ }^{\circ}\text{C}$	175 °C
$T > 175\text{ }^{\circ}\text{C}$	Prilagoditi temperaturu stvarnoj temperaturi na dodirnoj površini s hranom

2.4.3. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija (engl. *Gas Chromatography*, GC) je tehnika s kojom je moguće razdvojiti hlapljive spojeve. Sastojci smjese se nakon otapanja prevode u plinovito stanje te se raspodjeljuju između stacionarne i mobilne faze. Stacionarna faza može biti kruti adsorbens ili tekućina koja je vezana na čvrsti nosač adsorpcijom ili kemijskim vezama (Skoog i sur., 2014).

Plinski kromatograf se sastoji od injektora, klone, detektora i termostata. Uzorak se rasplinjava kroz injektor te se miješa s mobilnom fazom na početku kolone. Uzorak mobilnom fazom prolazi kroz termostatiranu kolonu te na kraju kolone prolazi kroz detektor.

Najčešće korišteni detektori su plameno-ionizacijski detektor, detektor toplinske vodljivosti te maseno-spektroskopski detektor (Gospić, 2015). Plameno-ionizacijski detektor (engl. *Flame-Ionization Detector*, FID) je najprimjenjeniji detektor. Nakon izlaska iz kolone uzorak se miješa sa smjesom zraka i vodika te se zapali gdje dolazi do sagorijevanja organskih tvari u plamenu. Nastali elektroni se skupljaju na sabirnoj elektrodi te se ampermetrom mjeri njihova struja. Struja je proporcionalna broju C-atoma u plamenu (Skoog i sur., 2014).

Maseno-spektroskopski detektor (engl. *Mass Spectrometer*, MS) mjeri omjer mase i naboja iona te je najmoćniji detektor za plinsku kromatografiju. Uzorak ulazi u detektor te se bombardira elektronima. Dolazi do fragmentiranja molekula te nastaju ionski fragmenti. Oni putuju kroz analizator masa te se tamo razvrstavaju prema omjeru mase i naboja, a njihova zastupljenost se bilježi na detektoru. Signali iona se uspoređuju sa osnovnim signalom (Gospić, 2015).

MS/MS detektor je tandemski spektrometar gdje nakon ionizacije u prvom MS se odabire prekursorski ion koji se u sljedećem dijelu ponovno fragmentira pomoću inertnog plina kroz kolizijski induciranu disocijaciju. Nastali produkti ioni se razvrstavaju prema omjeru mase i naboja te se bilježi njihova zastupljenost (Cindrić i sur., 2009).

2.4.4. Induktivno spregnuta plazma s masenim spektrometrom

Induktivno spregnuta plazma s masenim spektrometrom (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) je instrumentalna tehnika pomoću koje se može odrediti prisutnost određenih metala i polimetala. Analizirani uzorak se ionizira pomoću plazme te se fragmenti detektiraju pomoću masenog spektrometra (Delafori i sur., 2016).

Uzorak se uzima automatskim uzorkivačem te se raspršuje u obliku aerosola i zagrijava u struji argona. Temperatura zagrijavanja je preko 1000 °C kako bi se lakše pokidale veze između atoma i dobili ioni. Nastali ioni u plazmi prelaze u maseni spektrometar te se detektiraju s obzirom na omjer mase i naboja (Delafori i sur., 2016).

2.5. ZAKONSKA REGULATIVA O POLIMERIMA I POLIMERNIM MATERIJALIMA

Republika Hrvatska je 1. srpnja 2013. stupila u Europsku uniju (EU) te kao država članica ima obavezu uskladiti svoje postojeće zakone sa zakonima EU te implementirati nove zakone. Zakoni EU se mogu podijeliti na uredbe i direktive. Uredbe su zakoni koji postaju važeći čim se donese te se kao takvi primjenjuju u svakoj državi članici. Direktivama se propisuje cilj te svaka država članica ima slobodu donijeti zakone kojima će se ispuniti taj cilj (Hrvatski sabor, 2022).

Europski zakoni se također mogu podijeliti u horizontalne i vertikalne direktive. Vertikalnim direktivama je obuhvaćen određena grupa sličnih proizvoda, dok je horizontalnim direktivama obuhvaćena problematika zajednička svim prehrambenim proizvodima, kao što su

aditivi, materijali u kontaktu s hranom i metode kontrole. Kako bi se olakšalo slobodno kretanje hrane na tržištu, Europska komisija prioritizira harmonizaciju horizontalnih direktiva (Robertson, 2013).

Europska agencija za sigurnost hrane (engl. *European Food Safety Authority*, EFSA) je glavna agencija EU za procjenu rizika hrane i hrane za životinje. EFSA u svojim procjenama blisko surađuje s državnim tijelima i institucijama, no konačni donositelj zakona je Komisija (Robertson, 2013).

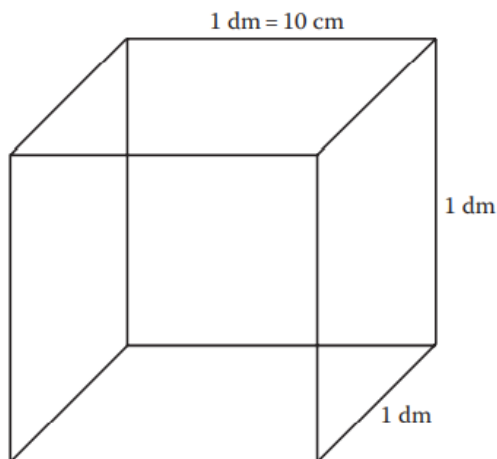
Direktiva 76/893/EEC je bila razvojni okvir za buduće zakone o materijalima koji dolaze neposredan dodir s hranom. Direktiva donosi dva temeljna principa: inertnost materijala i čistoću hrane te pozitivno označavanje. Prema principu inertnosti materijala i čistoće hrane materijal ne smije prenositi tvari u hranu u toj količini da to značajno šteti ljudskom zdravlju ili mijenja svojstva hrane. Princip pozitivnog označavanja govori o tome da se materijali predmeti koji dolaze u kontakt s hranom označavaju riječima „za hranu (engl. *for food*)“ te simbolom (Slika 6.) (Robertson, 2013). Direktiva 76/893/EEC je ukinuta donošenjem direktive 89/109/EEC (Robertson, 2013). Na snazi je Uredba (EZ) br. 1935/2004 Europskog parlamenta i Vijeća od 27. listopada 2004. o materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom i stavljanju izvan snage direktiva 80/590/EEZ i 89/109/EEZ



Slika 6. Simbol koji označava materijale i predmete koji dolaze u kontakt s hranom
(Robertson, 2013)

Kako bi se smanjila količina potrebnih ograničenja, u vidu brojnih specifičnih ograničenja migracije (engl. *Specific Migration Limit*, SML), odlučeno je da se inertnost materijala

procjenjuje puten ukupne granice migracije (engl. *Overall Migration Limit*, OML) (Robertson, 2013).



Slika 7. Model kocke (Robertson, 2013)

Za procjenu maksimalne vrijednosti OML-a donesen je model kocke. Pretpostavlja se da osoba od 60 kg dnevno unese 1 kg hrane koja je u dodiru s određenim materijalom. Osim toga pretpostavlja se da je 1 kg hrane upakirano u ambalažni materijal oblika kocke ukupne površine 6 dm^2 (Slika 7.) Kada svaka stranica kocke otpusti 10 mg tvari u hranu, OML iznosi 60 mg L^{-1} ili kg^{-1} (Robertson, 2013).

Na tržištu postoji malo ambalaže ovih dimenzija te je u tom slučaju kontaktna površina po jedinici težine izrazito veća, zbog čega je i koncentracija migranata u hrani veća (Robertson, 2013). Stoga se predlaže da se granice toga OML promijene tako da se fokusiraju manja pakiranja i migraciju po površini kontakta (Grob i sur., 2007).

Uredba 10/2011 o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom donesena je 2011., kao posebna mjera uredbe 1935/2004 te obuhvaća materijale i predmete koji se sastoje u potpunosti od plastične mase, plastičnih višeslojnih materijala i predmeta koji su spojeni, materijala koji su otisnuti i/ili prekriveni premazom, plastičnih slojeva ili premaza koji služe kao brtvila te plastičnih slojeva u višeslojnim materijalima i predmeta od više različitih materijala. Ono što nije obuhvaćeno ovom Uredbom su ionsko izmjenjivači smole, guma i silikoni (Uredba Komisije 10/2011).

U sklopu Uredbe donesen je popis EU koji sadrži tvari koje se mogu upotrebljavati za proizvodnju plastičnih slojeva u plastičnim materijalima i predmetima. U tom popisu se nalaze monomer i druge ulazne sirovine, aditivi, poboljšavala tvari i makromolekule dobivene bakterijskom fermentacijom (Uredba Komisije 10/2011).

SML za tvari u popisu EU je propisana, a ako nije dan uzima se vrijednost od 60 mg kg^{-1} . Za OML je propisano da u modelnim otopinama ne smije biti više od 10 mg dm^{-2} . U svim fazama prodaje na raspolaganju mora biti izjava o sukladnosti, kako bi identifikacija materijala ili predmeta bila lakša. Uz to, propisana su pravila za izražavanje rezultata ispitivanja migracije i pravila za procjenu sukladnosti s granicama migracije (Uredba Komisije 10/2011).

U prilogu 1. Uredbe donesen je EU popis, grupna ograničenja tvari, napomena o potvrdi sukladnosti te detaljne specifikacije o tvarima. U prilogu 2. su donesena ograničenja za materijale i predmete. U prilogu 3. su definirane modelne i razvrstane modelne otopine prema kategorijama hrane. U prilogu 4. dane su specifikacije za izjavu suglasnosti. U prilogu 5. dane su upute za ispitivanje sukladnosti materijala i predmeta ovisno o tome jesu li u dodiru s hranom (Uredba Komisije 10/2011).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu je provedena analiza globalnih i specifičnih migracija na 20 različitih polimernih folija. Folije se razlikuju po polimerima u strukturi, po tome jesu li monoslojne, dvoslojne, višeslojne ili kompoziti. U Tablici 5. dan je pregled folija i za njih korištenih šifra u ostatku rada.

Tablica 5. Prikaz analiziranih folija i njihova šifra

Vrsta folije	Šifra
Biaksijano orijentirani PP	246
Jednoslojna	347
Dvoslojna	348
Jednoslojna	349
Troslojna	350
Dvoslojna	397
Troslojna	419
PET Al PE-LD (lako otvarajući)	420
PET Al PE-LD	421
Jednoslojna	713
Jednoslojna	714
Jednoslojna	715
Troslojna	800
Troslojna	801
Višeslojna	896
Jednoslojna	897
Višeslojni natron PAP/PAP 70 g/PE 20 μ m/ natron PAP	978
Dvoslojna reciklirana PPmat 20 μ m/PPcast 25 μ m	979
Višeslojna	980
Višeslojna	999

3.1. ODREĐIVANJE GLOBALNE MIGRACIJE U TENAX® -U

Određivanje globalne migracije u modificiranom poli (fenilen-oksidu) (MPPO) (TENAX® -u) se izvodi prema internoj akreditiranoj metodi Odjela za predmete opće uporabe Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo P-POU-19.

Metoda se primjenjuje za određivanje globalne migracije za materijale i predmete, koji dolaze u neposredan dodir s hranom, izrađenim od papira, kartona i plastike. Prvi korak je aktivacija TENAX®-a, koja se provodi tijekom šestosatne ekstrakcije acetonom u Soxhlet aparatu. Nakon aktivacije TENAX® se prebacuje u posudicu kako bi otapalo ishlapilo te se suši 6 sati pri temperaturi od 160 °C. Poslije sušenja TENAX® se čuva u Erlenmayerovoj tikvici do upotrebe.

Ambalažni materijali se stavljaju u neposredan dodir s simulantom na način da se izreže 1 dm² te stavi u tri Petrijeve posudice. Kontaktna površina materijala se stavlja se u neposredan dodir s 2 g TENAX®-a. Za slijepu probu se uzima prazna Petrijeva posudica te se u nju stavlja 2 g TENAX®-a, koji nije u neposrednom dodiru s materijalom. Posudice se potom stavljaju u termostatski pri 40 °C tijekom vremenskog perioda od 10 dana. Nakon 10 dana posudice se vade te se oko 30 minuta čuvaju na sobnoj temperaturi da se ohlade. TENAX® se potom prebacuje u Erlenmayerovu tikvicu te se ekstrahira s 15 mL dietiletera. Tikvica se miješa jednu minutu nakon čega se čeka pet minuta da TENAX® sedimentira. Otapalo se tada odlijeva u osušenu i odvagano okruglu tikvicu s ravnim dnom preko lijevka i filter papira. TENAX® se dodatno ekstrahira s 20 mL dietiletera, miješa minutu, stavlja da odstoji pet minuta te se otapalo dodaje prvom ekstraktu. Dobiveni ekstrakt se tada uparava do suhog na rotacionom uparivaču.

Tikvica se važe te se iz razlike masa tikvice prije vaganja i nakon vaganja računa globalna migracija prema formuli:

$$M = \frac{(ma - mb)}{S} \quad [1]$$

Pri čemu je:

M - masa migriranih tvari adsorbiranih na TENAX[®] iz uzorka u mg dm⁻²;

ma - masa ostatka TENAX[®]-a koji je bio u doticaju s uzorkom u mg;

mb - masa ostatka TENAX[®]-a koji nije bio u doticaju s uzorkom, u mg;

S - površina uzorka koja je bila u doticaju s TENAX[®]-om u dm².

3.2. ODREĐIVANJE GLOBALNE MIGRACIJE U ULJU

Određivanje globalne migracije u ulju se provodi prema normi HRN EN 1186 – 1:2004 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama – Plastika 1., dio Upute pri izboru uvjeta i metoda za utvrđivanje globalne migracije i normi HRN EN 1186 - 2:2004 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama – Plastika 2. dio: Metode ispitivanja globalne migracije nakon potpunog uronjena predmeta u maslinovo ulje. Prošle godine je objavljena nova norma HRN EN 1186 - 2:2022 te se određivanje globalne migracije provodi prema zahtjevima iste.

Dobiveni materijali se izrežu na površinu 1 dm² te se stave u sušionik, gdje se nakon sušenja važe njihova masa. Uzorci se potom stavljaju u neposredan dodir s prethodno zagrijanom modelnom otopinom maslinovog ulja u migracijsku ćeliju (Slika 8.) u triplikatu - te slijepa proba. Migracijske ćelije se stavljaju u termostat pri 40 °C tijekom 10 dana.



Slika 8. Migracijska ćelija (vlastita slika)

Nakon 10 dana posudice se vade te se čuvaju 30 minuta na sobnoj temperaturi, kako bi se ohladile. Uzorci se vade iz komore i odmašćuju filter papirom, nakon čega se ponovno suše u sušniku te se važu (mb). Potom se stavljaju u prethodno izvagane posudice za ekstrakciju te im se dodaje 20 mL n-pentana i 10 mL standardne otopine gliceril triheptadekanoata u

cikloheksanu. Ekstrakcija se provodi u uređaju za mikrovalnu ekstrakciju u tri koraka: zagrijavanje do 55 °C kroz pet minuta, održavanje temperature pri 55 °C idućih 45 minuta te hlađenje do 40 °C.

Uzorku se nakon toga dodaje 10 mL n-heptana i 10 mL otopine kalijeva hidroksida u metanolu, te se grije pod refluksom 10 minuta. Odmah zatim dodaje se 5 mL borovog triflorida u metanolu te se ponovno grije pod refluksom dvije minute. Nakon hlađenja dodaje se 15 mL zasićenog natrijevog sulfata te otopina stoji 1,5 sat. Supernatant se uzima za analizu na instrumentu GC-FID-u.

Za analizu se koristi GC-2010 Shimadzu.

Parametri uređaja su sljedeći:

- Način injektiranja – engl. *splitless*
- temperatura injektora - 230 °C,
- vrijeme injektiranja - jedna minuta,
- plin nosioc - smjesa dušika 245,8 kPa,
- ukupni protok - 80,7 mL min⁻¹,
- protok kolone - 1,52 mL min⁻¹,
- kontrola protoka: linearna brzina - 23,1 cm s⁻¹,
- protok pročišćavanja - 3,0 mL min⁻¹,
- omjer podjele - 50,
- kolona - HP-88, dužina 100 m, 0,2 x 0,25 mm,
- temperatura detektora – 240 °C,
- temperaturni program pećnice – 50 °C drži jednu minutu, dizanje temperature za 25 °C u jednoj minuti do 200 °C, držanje temperature 200 °C šest minuta, dizanje temperature za 3 °C u jednoj minuti do 230 °C te držanje temperature 230 °C 18 minuta.

Globalna migracija u ulju se računa prema sljedećoj formuli:

$$M = \frac{(ma - (mb - mc))}{S} \quad [2]$$

Pri čemu je

M - globalna migracija u ulje u mg dm^{-2} dodirne površine uzorka;

ma – početna masa uzorka prije neposrednog dodira s uljem u mg

mb - masa u mg uzorka nakon dodira s uljem;

mc - masa apsorbiranog ulja u uzorku u mg

S - površina materijala u dm^2 koji je bio u neposrednom dodiru s uljem

3.3. ODREĐIVANJE GLOBALNE MIGRACIJE U ETILNOM ALKOHOLU

Određivanje globalne migracije u 10 vol.% etilnom alkoholu se provodi prema normi HRN EN 1186 – 1:2004 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama – Plastika 1. dio: Upute pri izboru uvjeta i metoda za utvrđivanje globalne migracije i normi HRN EN 1186-5:2004 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama - Plastika 5. dio: Metode ispitivanja globalne migracije iz pojedinih dodirnih dijelova predmeta u vodeni model otopine namirnica. Trenutačno se određivanje globalne migracije provodi prema normi HRN EN 1186-3:2022 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama -- Plastika -- 3. dio: Metode ispitivanja globalne migracije nakon potpunog uranjanja predmeta u vodeni model otopine namirnica.

Materijali se najprije izrežu na površinu 1 dm², nakon čega se stavljaju u neposredan dodir s prethodno zagrijanom modelnom otopinom 10 vol.% etilnog alkohola u migracijsku ćeliju (Slika 8.) u triplicatu - te slijeпа proba. Migracijska ćelija s uzorkom je potom stavljena u termostat pri 40 °C kroz vremenski period od 10 dana. Nakon 10 dana migracijska ćelija se vadi iz komore. Ukupan volumen etilnog alkohola se prelijeva u suhe, čiste prethodno izvagane laboratorijske čaše. Otopina se potom hladi na sobnoj temperaturi. Za svaki uzorak i slijepu probu se uzima alikvot koji se uparava na grijaćoj ploči do 1 – 2 ml. Nakon toga se alikvoti uparava do suha u laboratorijskom sušioniku (105 - 110 °C). Laboratorijske čaše se nakon toga hlade i važu. Iz razlike masa se izračunava vrijednost globalne migracije.

$$M = \frac{(ma - mb) * 1000}{S} \quad [3]$$

Pri čemu je

M - globalna migracija u modelnu otopinu u mg dm⁻² dodirne površine uzorka;

ma - masa u g ostatka nakon isparavanja modelne otopine koja je bila u dodiru s uzorkom;

mb - masa u g slijepe probe;

S - površina materijala u dm² koji je bio u neposrednom dodiru s odgovarajućom modelnom otopinom.

3.4. ODREĐIVANJE GLOBALNE MIGRACIJE U OCTENOJ KISELINI

Određivanje globalne migracije u 3 % octenoj kiselini se provodi prema normi HRN EN 1186 – 1:2004 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama – Plastika 1. dio: Upute pri izboru uvjeta i metoda za utvrđivanje globalne migracije i normi HRN EN 1186-5:2004 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama - Plastika 5. dio: Metode ispitivanja globalne migracije iz pojedinih dodirnih dijelova predmeta u vodeni model otopine namirnica. Trenutačno se određivanje globalne migracije provodi prema normi HRN EN 1186-3:2022 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama - Plastika 3. dio: Metode ispitivanja globalne migracije nakon potpunog uranjanja predmeta u vodeni model otopine namirnica.

Materijali se najprije izrežu na površinu 1 dm². Nakon toga se nakon čega se stavljaju u prethodno zagrijanu modelnu otopinu 3 vol.% octene kiseline u migracijsku ćeliju (Slika 8.) u triplicatu – na isti način kao i slijepa proba. Migracijska ćelija je potom stavljena u termostatsku pri 40°C tijekom vremenskog perioda 10 dana. Nakon 10 dana migracijska ćelija se vadi iz komore. Ukupan volumen 3 vol.% octene kiseline se prelijeva u suhe, čiste laboratorijske čaše. Otopina se potom hladi na sobnoj temperaturi. Za svaki uzorak i slijepu probu se uzima alikvot koji se uparava na grijaćoj ploči do 1 – 2 ml. Nakon toga se alikvoti uparavaju do suha u laboratorijskom sušioniku (105 - 110 °C). Laboratorijske čaše se nakon toga hlade i važu. Iz razlike masa se izračunava vrijednost globalne migracije.

$$M = \frac{(ma - mb) * 1000}{S} \quad [4]$$

Pri čemu je

M - globalna migracija u modelnu otopinu u mg dm⁻² dodirne površine uzorka;

ma - masa u g ostatka nakon isparavanja modelne otopine koja je bila u dodiru s uzorkom;

mb - masa u g slijepa probe;

S - površina materijala u dm² koji je bio u neposrednom dodiru s odgovarajućom modelnom otopinom.

3.5. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE MIGRACIJE ORGANSKIH SPOJEVA

U Odjelu za predmete opće uporabe Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo provodi se ispitivanje specifične migracije benzofenonona, (CAS br. 119-61-9), bis(2-etilheksil) adipata (CAS br. 103-23-1), dibutil sebacata (CAS br. 109-43-3), bis(2-etilheksil) ftalata (CAS. br.117-81-7), erukamida (CAS br. 112-84-5), 2,6-di-izopropilnaftalena (CAS br. 24157-81-1), metil stearata (CAS br. 112-61-8), kaprolaktama (CAS br. 105-60-2) u TENAX®-u prema internoj akreditiranoj metodi P-POU-11.

Određivanje se provodi tehnikom GC-MS/MS metodom unutrašnjeg standarda. Kao unutrašnji standard se koristi otopina butil benzil ftalata (BBP) u acetonu koncentracije 1 g L⁻¹. Izrezani ambalažni materijal se pokriva s 1 g TENAX®-a u Petrijevoj zdjelici. Materijal se dovodi u neposredan dodir sa simulantom tijekom vremenskog perioda od 10 dana pri 40 °C. Nakon 10 dana Petrijeva zdjelica se vadi iz komore te se važe 1 g TENAX®-a. Jedan gram čistog TENAX®-a se stavi u staklenu tikvicu s okruglim dnom. Na njega se dodaje odgovarajući volumen BBP-a. Čisti, ne cijepljeni TENAX® se koristi kao slijepa proba. TENAX® se potom ekstrahira s 20 mL otopine acetona koji sadrži BBP (0,5 mg L⁻¹) te se sadržaj tikvice promiješa i ostavi pet minuta stajati kako bi TENAX® sedimentirao. Acetonski ekstrakt se dekantira u novu tikvicu, a TENAX® se ekstrahira s još 20 mL acetona koji sadrži BBP te se na isti način i drugi ekstrakt prebacuje u tikvicu.

Tikvica s oba ekstrakta se tada uparava na rotavaporu do volumena oko 5 mL. Upareni ekstrakt se filtrira preko pomoću PTFE filtera (0,2 µm) i prebacuje u staklene vialice za mjerenja na GC-MS/MS uređaju.

Za GC-MS/MS se koristi plinsko maseni kromatograf Shimadzu GC-MS/MS TQ8050 NX.

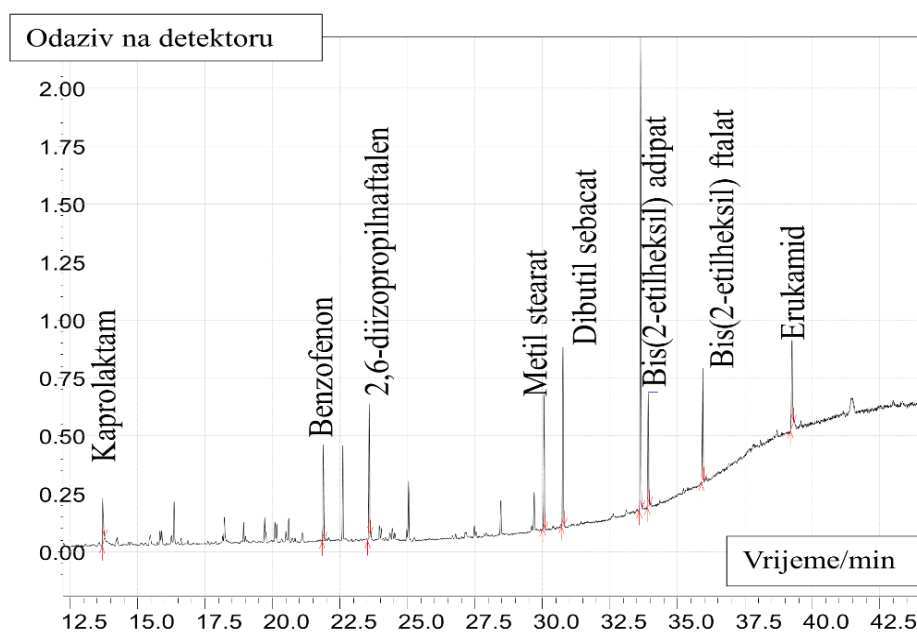
Uvjeti ispitivanja su sljedeći:

- Volumen injektiranja: 1 µL
- Način snimanja: Selektivno motrenje iona (SIM), bez splita
- Temperatura injektora: 230 °C
- Kolona: kapilarna kolona 5 % fenil, 95 % polidimetilsiloksan (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm film) ili 50 %-fenil -metilpolisiloksan , srednje polarnosti (30 x 0,25mm x 0,25µm)
- Protok: 1,30 mL He min⁻¹
- Temperaturni program: 80 °C jedna minuta/150 °C šest minuta/300 °C sedam minuta

- Vrijeme analize: 14 minuta

Uspostavljeni uvjeti analiziranja u spektrometru masa bili su sljedeći:

- Način i energija ionizacije: snopom elektrona 70 eV (EI)
- Temperatura ionskog izvora: 230 °C



Slika 9. Kromatogram totalne ionske struje multianalita s unutrašnjim standardom.

Tablica 6. Parametri mjerenja na GS-MS/MS-u

Spoj	m/z
Benzofenonon	105, 77, 182
Bis(2-etilheksil) adipata	129, 57, 70
Dibutil sebacat	185, 143, 241, 125
Bis(2-etilheksil) ftalat	149, 167, 57
Erukamid	59, 72, 55, 355
2,6-di-izopropilnaftalena	197, 212, 155
Metil stearat	74, 87, 43
Kaprolaktam	55, 56, 85, 113

Koncentracija tvari u cijepjenom TENAX[®]-u izražava u mg kg⁻¹ i računa se prema formuli:

$$SM = \frac{c}{w} \quad [5]$$

Pri čemu je

SM = specifična migracija organskih spojeva u TENAX[®]-u u mg kg⁻¹

c = masa tvari u µg dobivena iz kalibracijskog pravca

w = masa uzorka u g.

Konfirmacija pikova provodi se na temelju poznatog retencijskog vremena, te omjera između ciljnih i kvalifikacijskih iona.

3.6. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE MIGRACIJE METALA

Određivanje specifične migracije litija, nikla, cinka, željeza, kobalta, aluminija, barija, bakra, mangana, žive, kroma, olova, kadmija, arsena, europija, gadolija, lantana i terbija u 3 vol.% octenoj kiselini se provodilo internom akreditiranom metodom Odjela za predmete opće uporabe Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo P-POU-12. u neposredan dodir s 100 mL modelnom otopinom B – 3 vol.% octena kiselina u migracijskoj ćeliji. Provedena su tri paralelna mjerenja. Migracijska ćelija je potom stavljena u termostatski pri 40 °C kroz 10 dana. Nakon 10 dana migracijska ćelija se vadi iz komore.

Nakon toga slijedi analiziranje koncentracije metala, koji migriraju iz polimernih materijala. Uzima se manji profiltrirani alikvot modelne otopine iz migracijske ćelije te se ispitivanje obavlja ICP-MS tehnikom.

Ispitivanje se provodilo na instrumentu ICP-MS Agilent 7900 s automatskim uzorkivačem Agilent SPS 4 Autosampler. Obrada rezultata provedena je u programu ICP-MS MassHunter 4.2/4.3 Ready PC Bundle pri parametrima danim u Tablici 7., gdje No gas modu koji predstavlja mjerenje bez plina za uklanjanje interferencija, He modu - mjerenje s korištenjem helija i HEHe modu - mjerenje s korištenjem helija visoke učinkovitosti.

Tablica 7. Parametri mjerenja teških metala ICP-MS-u

Metal koji se mjerio	<i>m/z</i>	Način mjerenja
Litij	7	No gas
Nikal	60	He
Cink	66	He
Željezo	56	HEHe
Kobalt	59	He
Aluminij	27	He
Barij	137	He
Bakar	63	He
Mangan	55	He
Živa	201	No gas
Krom	52	He
Olovo	208	No gas
Kadmij	111	He
Arsen	75	He
Europij	153	He
Gadolij	157	He
Lantan	139	He
Terbij	159	He

Specifična migracija metala se računa se prema formuli:

$$SM = \frac{c}{1000} \quad [6]$$

Gdje je

SM = specifična migracija metala u mg kg^{-1}

c = masa metala u $\mu\text{g/L}$ dobivena iz kalibracijskog pravca

3.7. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

Statistička obrada podataka je provedena analizom varijance (ANOVA) pomoću programa Statgraphics Centurion 19, verzije 19.4.04. (The Plains, Virginia).

Podaci su rangirani prema uzorcima i metodama mjerenja te su statističke razlike ocijenjene u redovima s jednosmjernom analizom varijance (ANOVA) i Tukeyevim višestrukim usporednim testovima.

Vrijednost $p < 0,05$ smatra se statistički značajnom. Dobiveni različiti eksponenti (a-k) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu je provedena analiza globalnih i specifičnih migracija na 20 različitih polimernih folija. Folije se razlikuju po polimerima u strukturi, po tome jesu li monoslojne, dvoslojne, višeslojne ili kompoziti. Na svim folijama je provedeno ispitivanje globalne migracije u TENAX®-u te ispitivanje specifične migracije organskih spojeva. Na 17 folija je provedeno ispitivanje specifične migracije metala, od kojih je devet folija ispitano na 18 različitih metala, a osam folija na devet metala. Globalna migracija u ulju je ispitana na 15 uzoraka, globalna migraciju u alkoholu ispitana je na pet uzoraka, a globalna migracija u 3 % octenoj kiselini u dva uzorka.

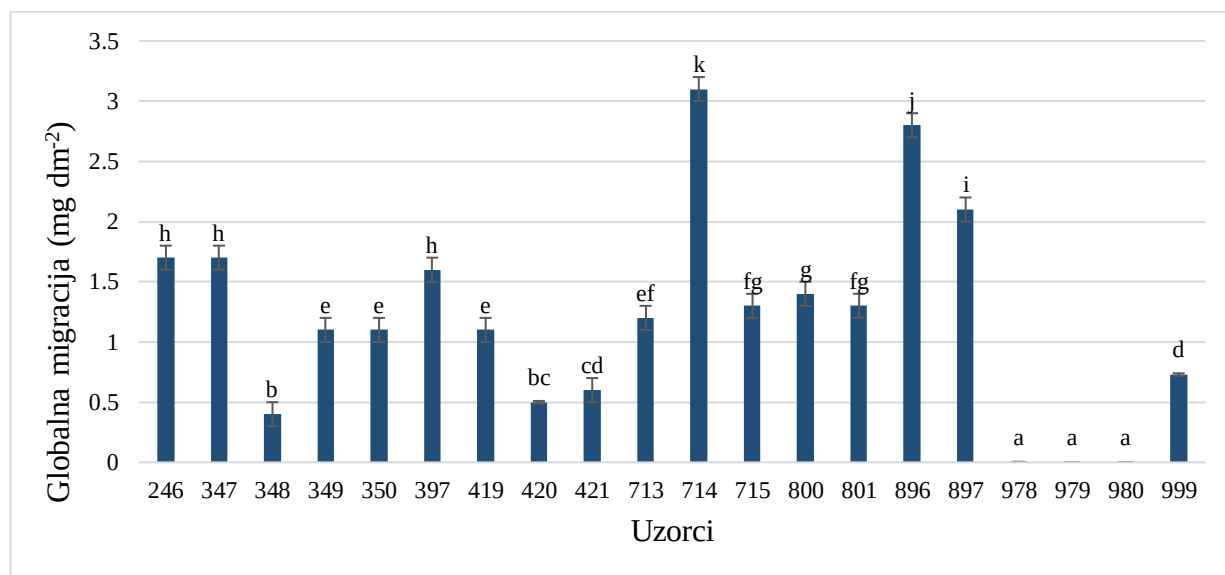
Rezultati navedenih testova su prikazani grafički. Rezultati globalne migracije u TENAX®-u su prikazani na slici 10., dok slika 11. prikazuje rezultate globalne migraciju u ulju, a slike 12. i 13. prikazuju rezultate globalne migracije u 10 % etilnom alkoholu, odnosno, u 3 % octenoj kiselini.

Slike 14. – 31. prikazuju rezultate specifične migracije metala. Slike 32. – 39. prikazuju rezultate specifične migracije organskih spojeva.

4.1. GLOBALNA MIGRACIJA U TENAX®-U

Kao što je već definirano, globalna migracija je ukupna migracija svih tvari male molekulske mase iz ambalažnog materijala u hranu. Zbog difuzije tvari iz ambalaže u hranu može doći do promjene senzorskih svojstva hrane te unosa potencijalno toksičnih tvari u organizam putem hrane (Pilevar i sur., 2019).

Prema Uredbi Komisije 10/2011 o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom, granica globalne migracije za polimerne materijale iznosi 10 mg dm^{-2} . Vrijednost globalne migracije u uzorcima se kreće od $0,004 \pm 0,001$ pa sve do $3,1 \pm 0,1 \text{ mg dm}^{-2}$ (Slika 10.). U skladu s time, svi uzorci zadovoljavaju zahtjeve Uredbe te su sukladni za korištenje kao ambalažni materijali.



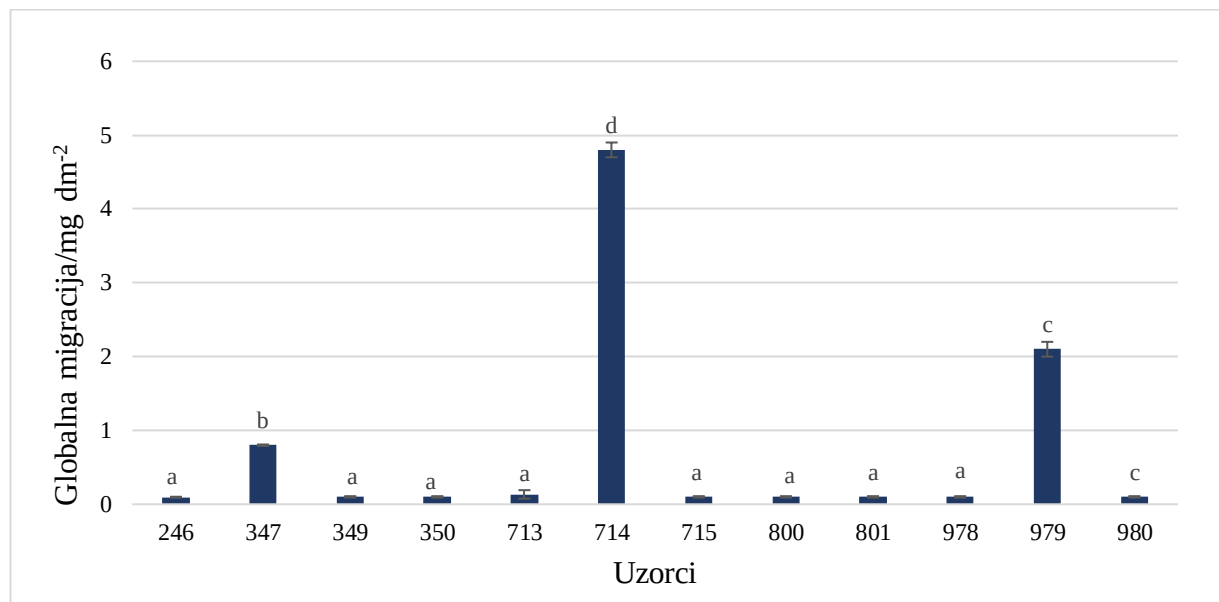
Slika 10. Grafički prikaz rezultata globalne migracije uzoraka polimernih filmova u TENAX®-u.

Dobiveni različiti eksponenti (a-k) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima.

Turan i Gunes (2019) su analizirali globalnu migraciju sintetiziranog poliuretinskog polimera u simulantu hrane TENAX®-a, u modelnim otopinama 10 vol.% etanola, 3 vol.% octene kiseline te 50 vol.% etanola. Globalna migracija u TENAX®-u je iznosila $2,2 \text{ mg dm}^{-2}$, što je značajno manje nego u drugim modelnim otopinama. Sve vrijednosti su bile manje od dozvoljenog limita.

4.2. GLOBALNA MIGRACIJA U ULJU

Vrijednost globalne migracije u uzorcima varira od 0.1 mg dm⁻² do 4.8 mg dm⁻² (Slika 11.). U skladu s Uredbom komisije 10/2011 o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom, globalna migracija je manja od 10 mg dm⁻² te se uzorci mogu koristiti kao ambalažni materijali za hranu.

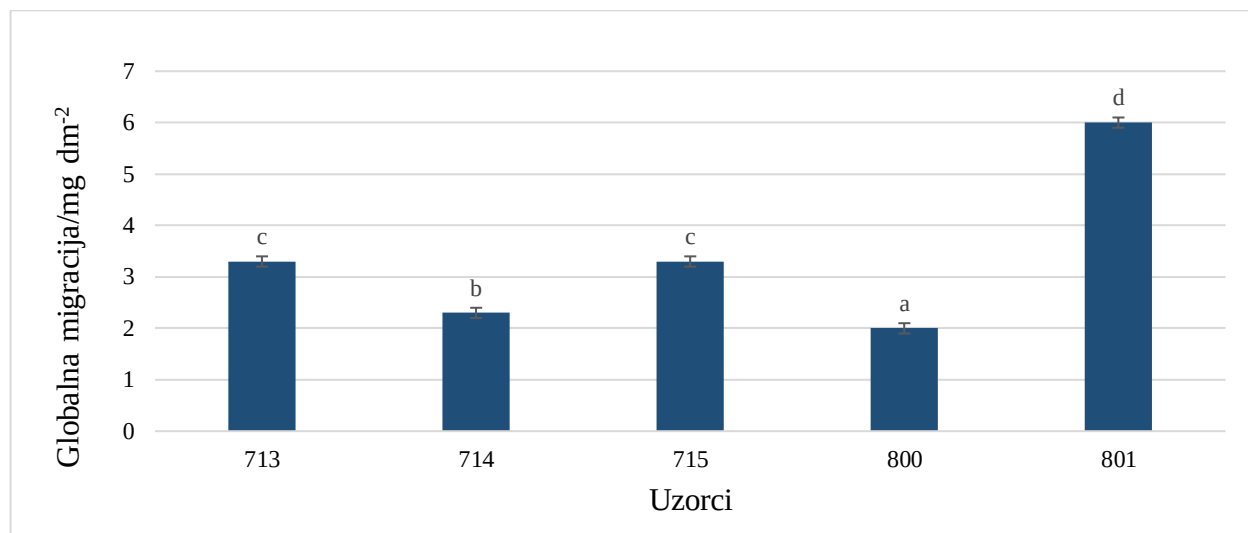


Slika 11. Grafički prikaz rezultata globalne migracije uzoraka polimernih filmova u ulju u migracijskoj ćeliji. Dobiveni različiti eksponenti (a-d) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Khaneghah i sur. (2015) su proveli istraživanje utjecaja vrste ulja na vrijednosti globalne migracije iz PET-a u ulje. Globalna migracija je ispitivana u tri vrste ulja: suncokretovom, repičinom i mješavini suncokretovog, sojinog i pamukovog ulja. Osim toga test migracije je proveden pri 25 i 45 °C te tijekom vremenskog perioda od 20 i 60 dana. Najviša vrijednost migracije je zamijećena u mješavini ulja pri 45 °C i 60 dana (3,484 mg dm⁻²), dok je najniža bila u suncokretovom ulju pri 25 °C i 20 dana (0,175 mg dm⁻²). Svi rezultati su bili niži od 10 mg dm⁻². Vrsta ulja, vrijeme i temperatura imaju značajan utjecaj na vrijednost globalne migracije gdje mješavina ulja, viša temperatura i dulje vrijeme povećavaju vrijednost globalne migracije.

4.3. GLOBALNA MIGRACIJA U ETILNOM ALKOHOLU

Globalna migracija u etilnom alkoholu je testirana na pet uzoraka (Slika 12.). Vrijednost globalne migracije je nešto veća u nego u TENAX[®]-u te sveukupno ne prelazi vrijednost od 10 mg dm⁻². Uzorci se stoga mogu koristiti kao ambalažni materijal.



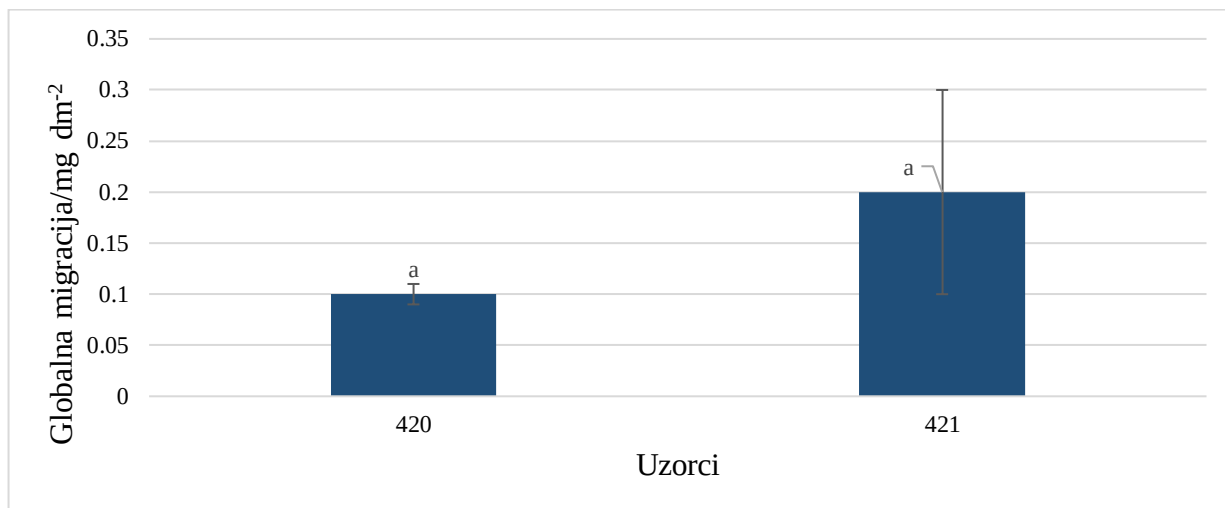
Slika 12. Grafički prikaz rezultata globalne migracije uzoraka polimernih filmova u etilnom alkoholu u migracijskoj ćeliji. Dobiveni različiti eksponenti (a-d) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

U eksperimentu Turana i Gunesa analizirana je globalna migracija sintetiziranog poliuretinskog polimera u modelnim otopinama TENAX[®]-a, 10 vol.% etanola, 3 vol.% octene kiseline te 50 vol.% etanola. Globalna migracija u etanolu je iznosila 8,8 mg dm⁻², što je više nego u TENAX[®]-u. To je zbog principa slično otapa slično te je stoga etanol dobro otapalo za polarne polimerne materijale. Nakon duljeg kontakta se čak primjećuje oticanje polimerne mreže što povećava aktivnost molekularnih lanaca i slobodni prostor (Turana i Gunesa, 2019).

U drugom radu istraživana je globalna migracija PVC filmova u 10 vol.% etanolu i 3 vol.% octenoj kiselini. U sedam uzoraka vrijednost globalne migracije u jednostranoj migracijskoj ćeliji pri 40 °C iznosila je između 7,88 i 11,35 mg kg⁻¹. Svi filmovi su imali globalnu migraciju manju od propisane prema EU (60 mg kg⁻¹)(de Anda-Flores i sur., 2021).

4.4. GLOBALNA MIGRACIJA U OCTENOJ KISELINI

Globalna migracija u octenoj kiselini je ispitana u dva uzoraka (Slika 13.) koji su oba laminati PET, PE-LD i aluminijska. Vrijednost globalne migracije iznosi 0,1 mg dm⁻² i 0,2 mg dm⁻² za uzorak 420, odnosno, 421. Kako je vrijednost manja od 10 mg dm⁻² uzorci se mogu koristiti kao ambalažni materijal.



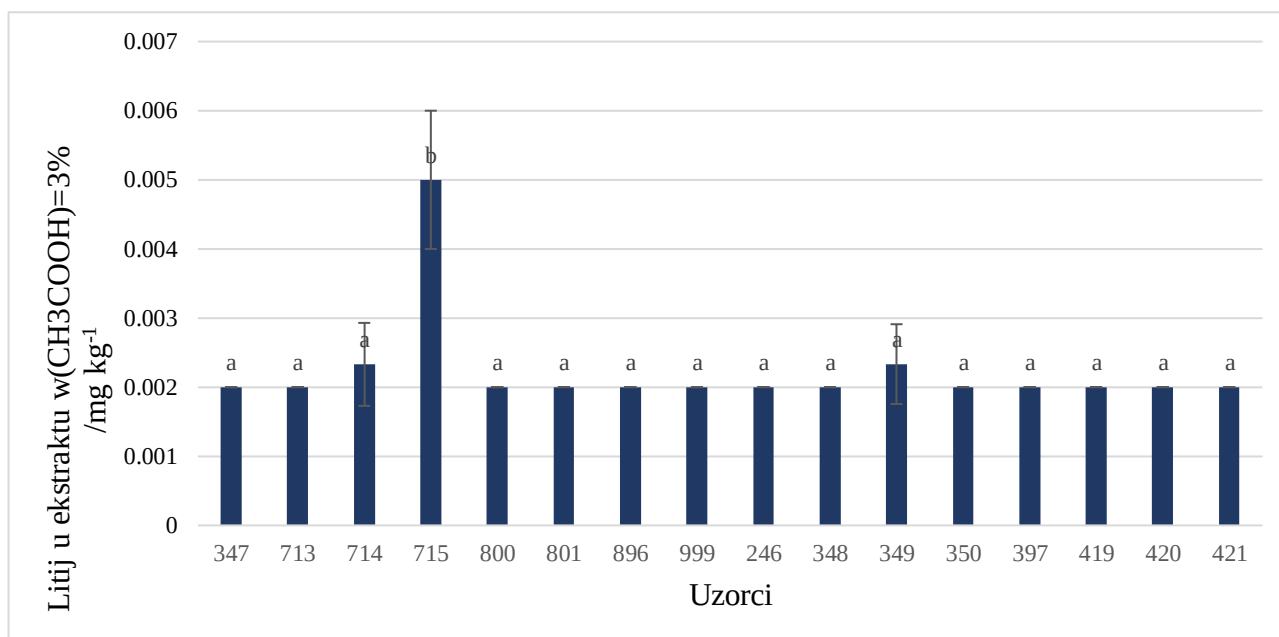
Slika 13. Grafički prikaz rezultata globalne migracije uzoraka polimernih filmova u 3% octenom kiselinom u migracijskoj ćeliji. Dobiveni eksponenti (a) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

De Anda-Flores i sur. (2021) istraživali su globalnu migraciju osam PVC filmova u 10 vol.% etanolu i 3 vol.% octenoj kiselini. Globalna migracija je provedena pri 40 °C te u jednostranoj i dvostranoj migracijskoj ćeliji. Vrijednost migracije se u jednostranoj ćeliji kretala između 2,82 i 13,9 mg kg⁻¹, a u dvostranoj 5,09 i 24, 28 mg kg⁻¹. Globalna migracije je bila veća u dvostranoj migracijskoj ćeliji zbog veće dodirne površine, no sveukupno je bila manja od propisanog maksimuma prema EU od 60 mg kg⁻¹.

4.5. SPECIFIČNA MIGRACIJA METALA

Specifična migracija označava migraciju točno identificirane tvari iz ambalaže u hranu ili simulant hrane. Određeni metali se koriste pri proizvodnji polimera te se tako mogu naći u njihovom sastavu. U prilogu 3. Uredbe 10/2011 određena su ograničenja za materijale i predmete, odnosno maksimalna vrijednost specifične migracije za određene metale. Uredbom 2020/1245 izmjenjen je i nadopunjen sadržaj u Uredbe 10/2011. Tablica 1 priloga II, donosi opći popis granica migracije za tvari koje migriraju iz plastičnih materijala i predmeta.

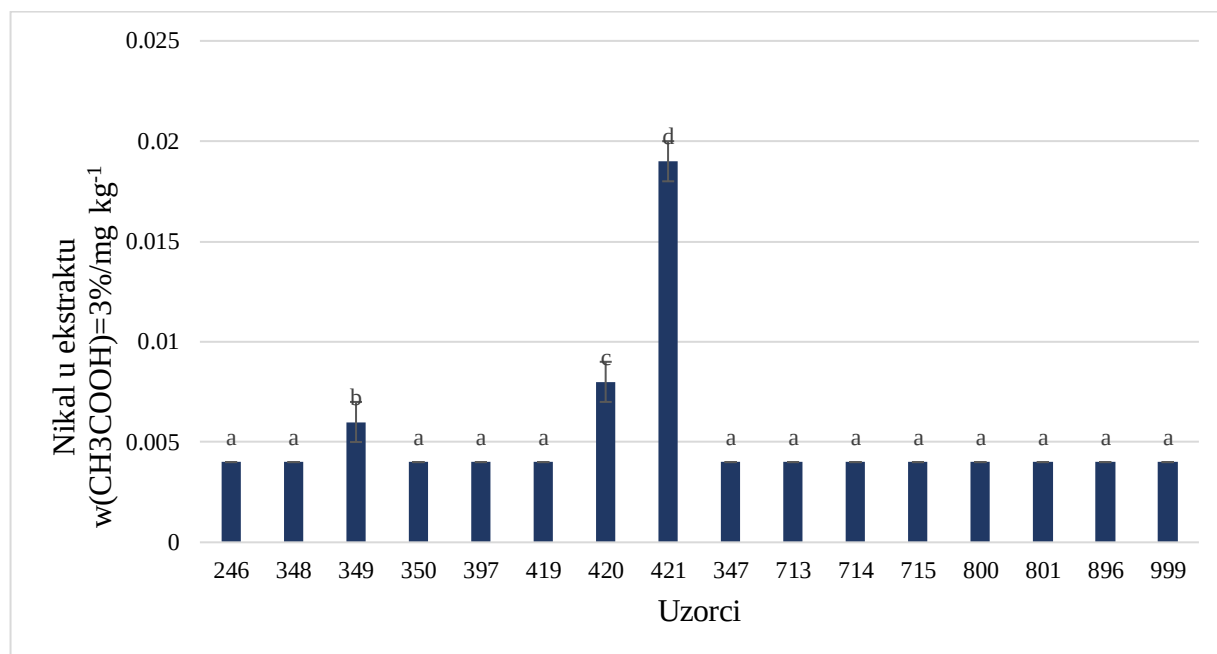
Prema Uredbi Komisije 10/2011 o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom SML za litij je $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ hrane ili modelne otopine. Na slici 14. grafički su prikazani rezultati ispitivanja specifične migracije litija. Vrijednost specifične migracije litija u većini uzoraka iznosi $0,002 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$. U uzorcima 349 i 714 ona iznosi $0,0023 \pm 0,0006 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je u uzorku 715 $0,005 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$. U svim uzorcima materijala je ta vrijednost manja od $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ te su uzorci sukladni za korištenje kao ambalažni materijali.



Slika 14. Grafički prikaz rezultata specifične migracije litija u ekstraktu w(CH₃COOH)=3% u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-b) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Rad autora Masmoudi i sur., 2019 je ispitivao specifičnu migraciju litija u uzorcima PET-a. Uzorci su se sastojali od običnog PET-a, PET-a s 10, 30 i 50 % recikliranog PET-a i 100 % recikliranim PET-om. U svim uzorcima specifična migracija litija je bila niža od razine detekcije.

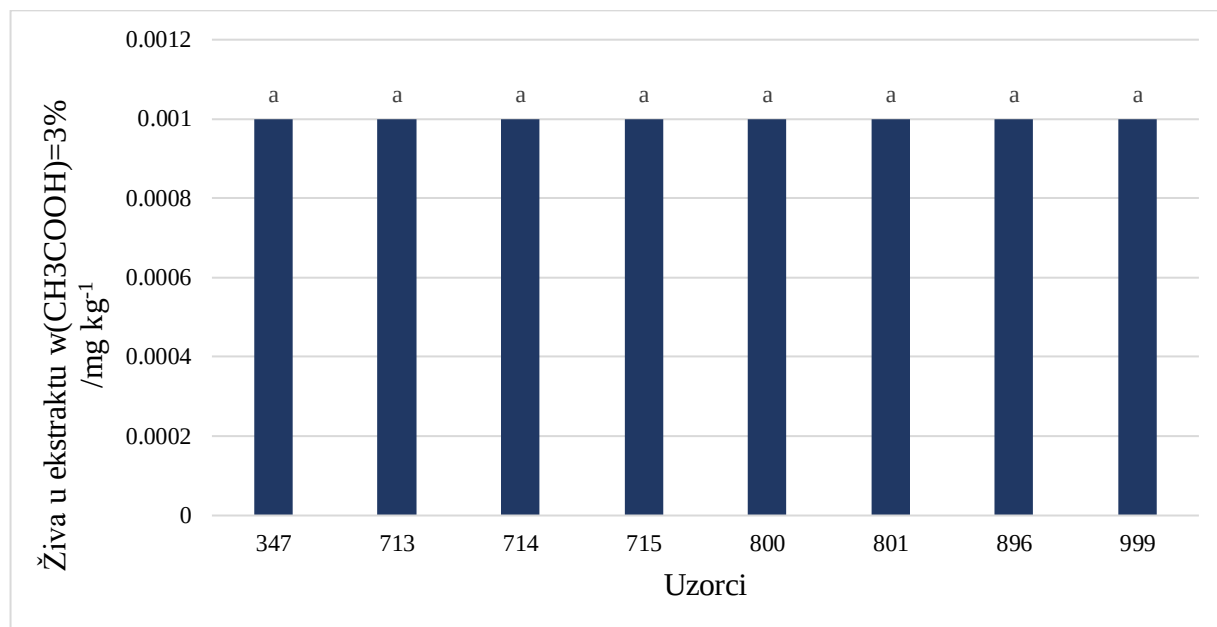
Prema Uredbi Komisije 2020/1245 SML za nikal je $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ hrane ili modelne otopine. U većini uzoraka vrijednost specifične migracije nikla iznosi $0,004 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$. U uzorcima 349, 420 i 421 ona je nešto viša te iznosi $0,006 \pm 0,001$, odnosno $0,008 \pm 0,001$ i $0,019 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 15.). U svim uzorcima materijala je ta vrijednost manja od $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ te su uzorci sukladni za korištenje kao ambalažni materijali.



Slika 15. Grafički prikaz rezultata specifične migracije nikla u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-d) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Iako se nikal koristi kao katalizator u proizvodnji polimera, većina radova ispituje specifičnu migraciju nikla iz metalne ambalaže. Wu i sur. (2021) su tako proveli ispitivanje specifične migracije nikla na 120 uzoraka od čelika. U određenim uzorcima vrijednost specifične migracije nikla premašivala je SML ($0,203 \text{ mg kg}^{-1}$ pri 22°C tijekom jednog dana). Autori objašnjavaju kako ta vrijednost nije zabrinjavajuća jer uvjeti testiranja predstavljaju ekstremne svakodnevne uvjete.

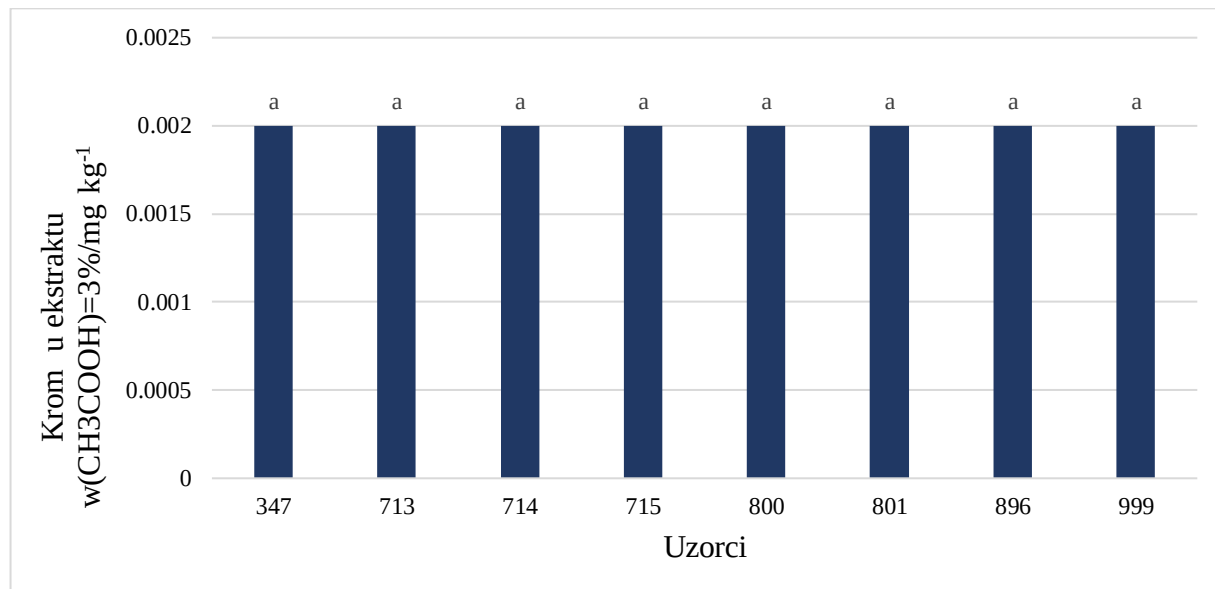
SML za živu prema Uredbi Komisije 2020/1245 je definirana kao manja od razine detekcije (*engl. limit of detection, LOD*), te se tako primjenju granica detekcije od $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ hrane ili modelne otopine. U svim uzorcima ona iznosi $0,001 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 16.). Kako je dobivena vrijednost manja od propisane, svi uzorci su sukladni za korištenje kao ambalažni materijal.



Slika 16. Grafički prikaz rezultata specifične migracije žive u ekstraktu w(CH₃COOH)=3% u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni eksponenti (a) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Kiyataka i sur. (2015) su proveli istraživanje specifične migracije metala u PP ambalažu. Analizirani uzorci su bili s brazilskog tržišta te su namijenjeni kao pakiranje za sladoled. U analiziranim uzorcima specifična migracija kadmija je bila ispod razine detekcije ($< 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

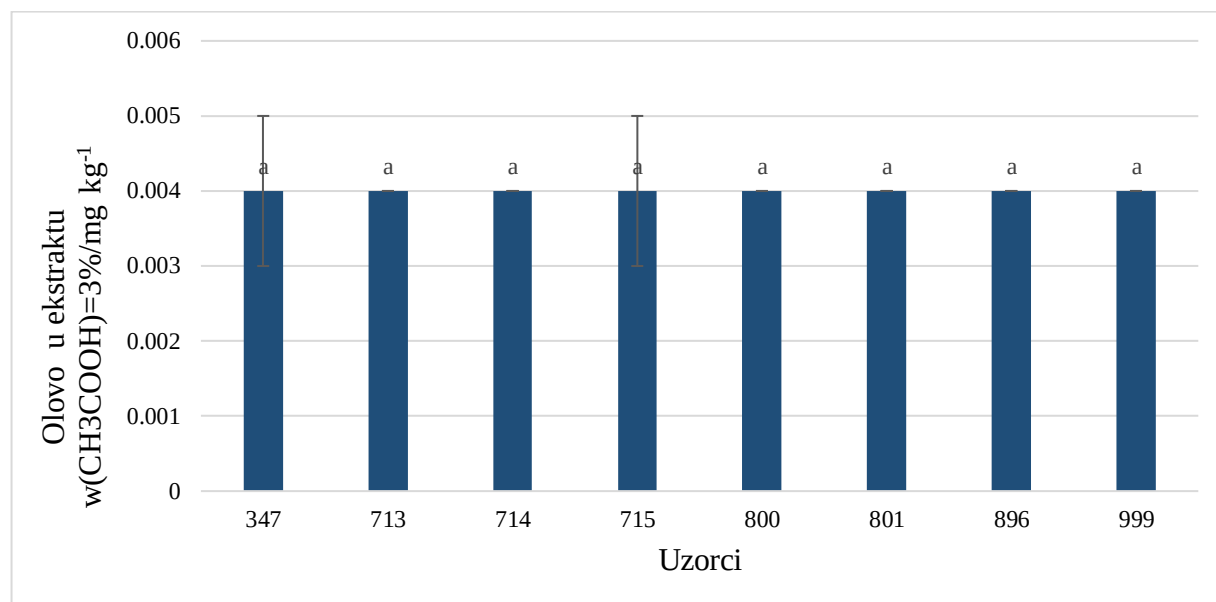
SML kroma po Uredbi Komisije 2020/1245 je definirana kao manja od LOD te se također primjenjuje maksimalna vrijednost od $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ hrane ili modelne otopine. U svim uzorcima je $0,002 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 17.). Dobivena vrijednost je manja od propisane te su svi uzorci prikladni za korištenje kao ambalažni materijal.



Slika 17. Grafički prikaz rezultata specifične migracije kroma u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni eksponenti (a) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Krom se koristi kao katalizator u proizvodnji polimera, no većina radova ispituje specifičnu migraciju kroma iz metalne ambalaže. U jednom radu je ispitivana migracija kroma iz različitih limenka tijekom dužeg vremena (0, 75, 165, 330, 493 i 730 dana) i različitoj temperaturi (5, 22 i 40°C). Kod iste vrste konzervi specifična migracija kroma se nije značajno mijenjala tijekom vremena te je kod jedne vrste konzervi varirala između $0,05$ i $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša specifična migracija je zamojećena kod konzervi za slanetak u 330 danu pri 22°C ($0,25 \text{ mg kg}^{-1}$). Autori su pretpostavili da kiseli pH povoljno utječe na migraciju metala iz ambalaže u hranu. Osim toga autori navode kako se u limenci s višom specifičnom migracijom dodajte dodatni zaštitni sloj, koji sadrži krom (El Moussawi i sur., 2019).

SML olova u hrani ili modelnoj otopini je definirana kao manja od LOD te se stoga primjenjuje granica od $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (Uredba 2020/1245). U većini uzoraka ona iznosi $0,004 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$, dok u uzorcima 347 i 715 ona iznosi $0,004 \pm 0,0001 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 18.). Sve vrijednosti su manje od propisane maksimalne vrijednosti specifične migracije te se svi uzorci mogu koristiti kao ambalažni materijal.

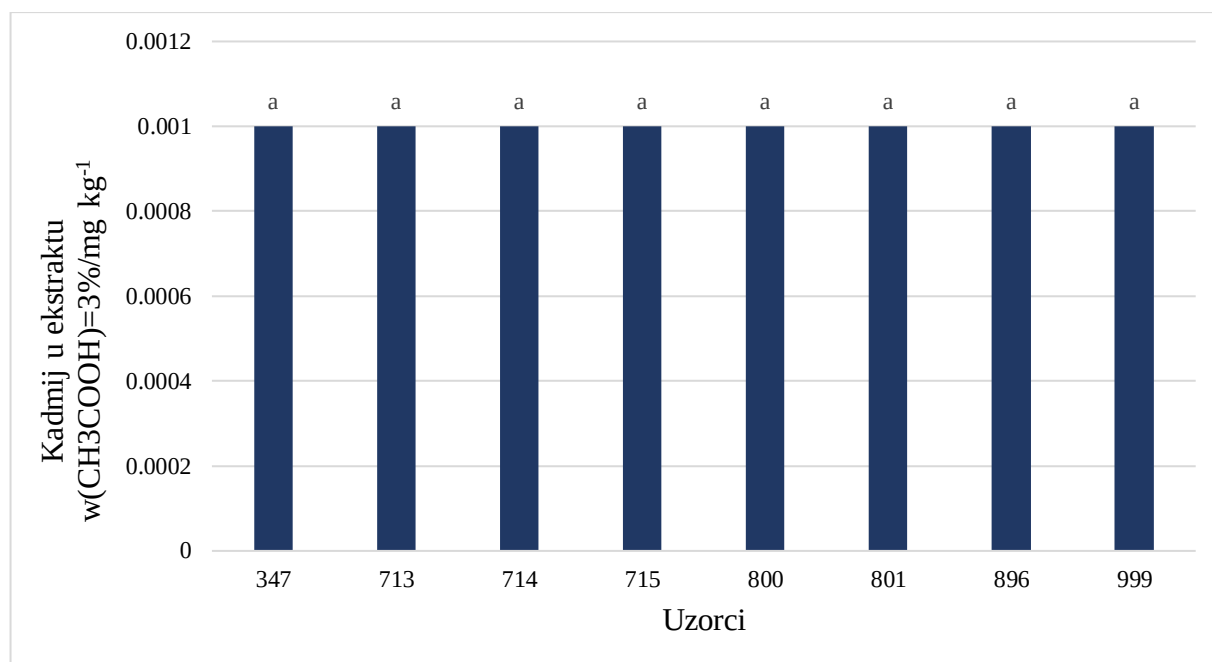


Slika 18. Grafički prikaz rezultata specifične migracije olova u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova, Dobiveni eksponenti (a) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Kiyataka i sur. (2015) su proveli istraživanje specifične migracije metala u PP ambalažu. Analizirani uzorci su bili s brazilskog tržišta te su namijenjeni kao pakovina za sladoled. U analiziranim uzorcima specifična migracija olova je bila ispod razine detekcije ($< 6,7 \mu\text{g L}^{-1}$).

U drugom istraživanju ispitivana je specifična migracija olova i kadmija u obojanom plastičnom priboru za jelo nabavljenom u Brazilu. Rezultati specifične migracije olova bili su znatno veći od SML-a u EU te je srednja vrijednost iznosila $1,87 \text{ mg kg}^{-1}$. Cilj istraživanja je bio ukazati na problematiku sigurnosti hrane i potrebu za strožom i većom kontrolom ispravnosti polimernih materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom (Chiodi Pereira i sur., 2022.).

SML za kadmij iznosi $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ prema uredbi 2020/1245. U analiziranim uzorcima ona iznosi $0,001 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$ te se stoga svi uzorci mogu koristiti kao materijali za izradu ambalaže (Slika 19.).

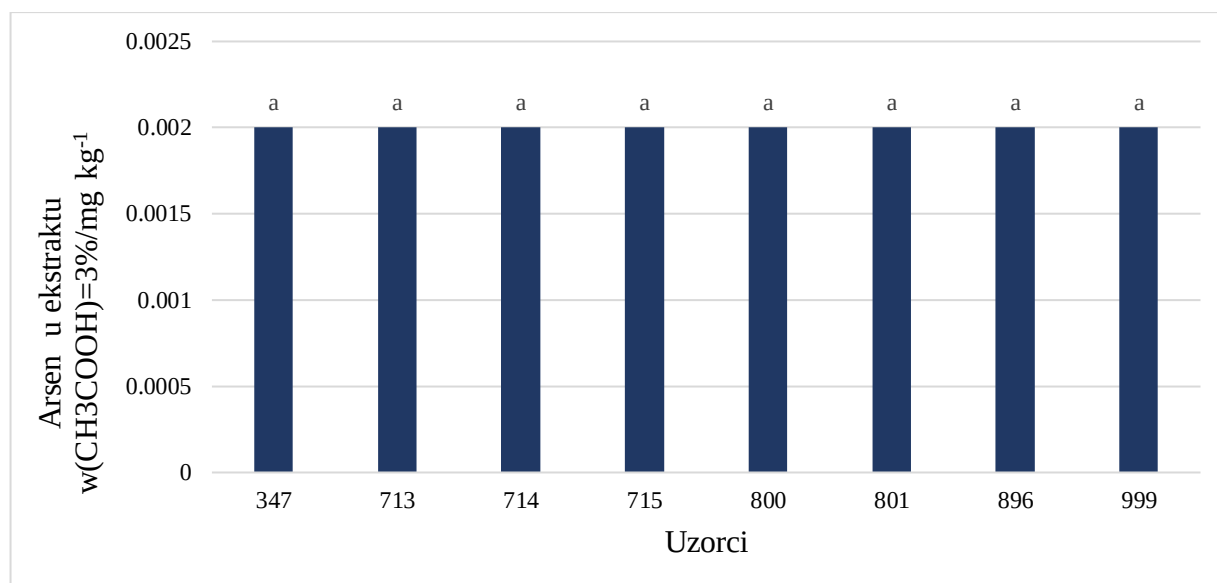


Slika 19. Grafički prikaz rezultata specifične migracije kadmija u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni eksponenti (a) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

U sličnom istraživanju ispitivana je specifična migracija metala u PP ambalažu. Analizirani uzorci su bili s brazilskog tržišta te su namijenjeni kao pakovina za sladoled. U analiziranim uzorcima specifična migracija kadmija je bila ispod razine detekcije ($< 1,3 \mu\text{g L}^{-1}$) (Kiyataka i sur. (2015).

Chiodi Pereira i sur., (2022) su ispitivali specifičnu migraciju olova i kadmija u obojanom plastičnom priboru za jelo nabavljenom u Brazilu. Srednja vrijednost specifične migracije kadmija iznosila je $0,251 \text{ mg kg}^{-1}$, što je znatno veće od SML-a u EU. Tim istraživanjem je ukazana potreba za strožom i većom kontrolom ispravnosti polimernih materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom u Brazilu (Chiodi Pereira i sur., 2022.).

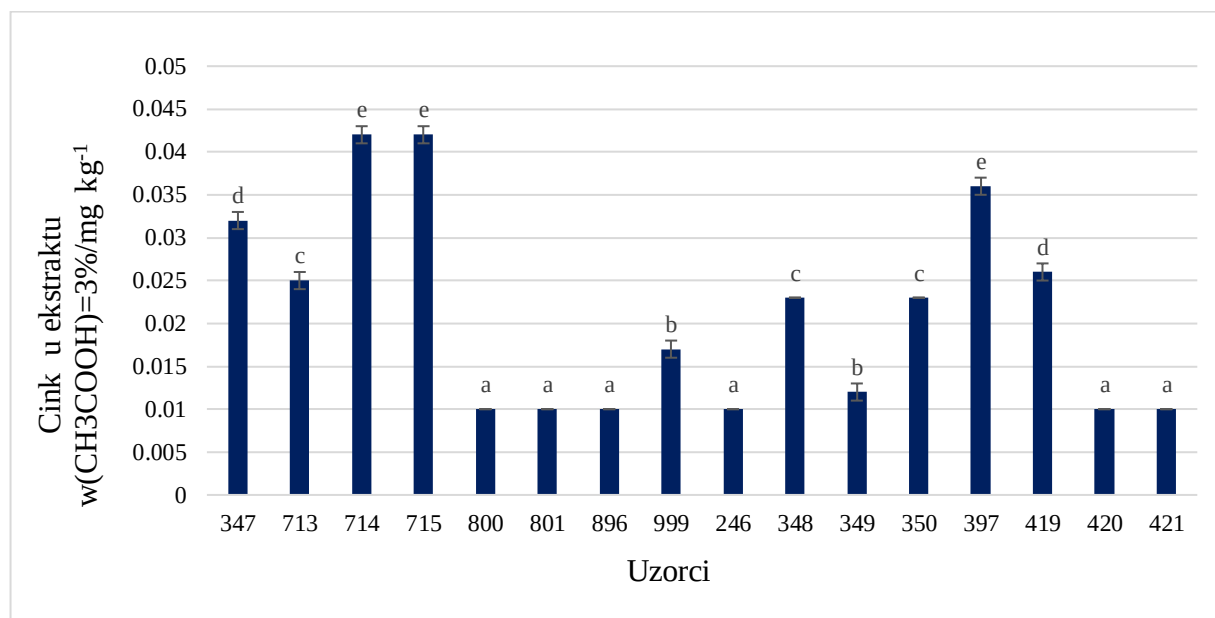
Prema Uredbi Komisije 2020/1245 SML za arsen nije definirana te se primjenjuje maksimalna vrijednost od $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ hrane ili modelne otopine. U svim uzorcima ona iznosi $0,002 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$. Uzorci su stoga sukladni za korištenje kao ambalažni materijal (Slika 20.).



Slika 20. Grafički prikaz rezultata specifične migracije arsena u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-k) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Kiyataka i sur. (2015) su proveli istraživanje specifične migracije metala u PP ambalažu. Analizirani uzorci su bili s brazilskog tržišta te su namijenjeni kao ambalaža za sladoled. U analiziranim uzorcima specifična migracija arsena je bila ispod razine detekcije ($< 2,2 \mu\text{g L}^{-1}$).

SML cinka u hranu ili modelnu otopinu iznosi 25 mg kg^{-1} prema uredbi 10/2011. Vrijednosti specifične migracije su prikazane na slici 21. Najmanja vrijednost specifične migracije iznosi $0,01 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$, dok najveća iznosi $0,042 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ u uzorcima 714 i 715 (Slika 21.). Kako je vrijednost specifične migracije u svim uzorcima manja od 25 mg kg^{-1} , uzorci su sigurni te se mogu koristiti kao ambalažni materijal.

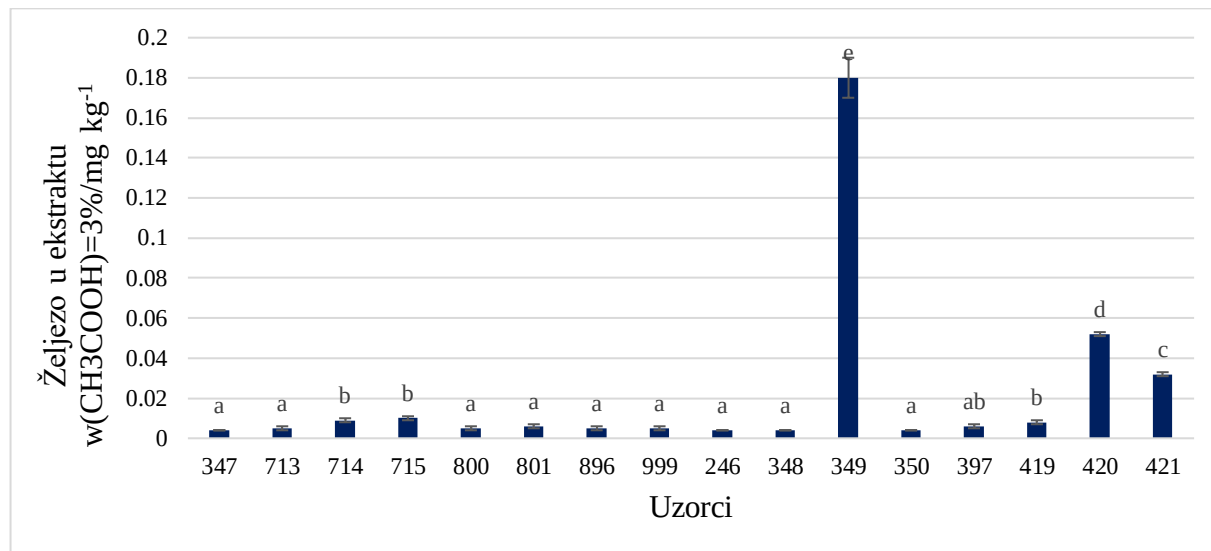


Slika 21. Grafički prikaz rezultata specifične migracije cinka u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-e) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Masmoudi i sur. (2019) su ispitivali specifičnu migraciju metala u uzorcima PET-a. Uzorci su se sastojali od običnog PET-a, PET-a s 10, 30 i 50 % recikliranog PET-a i 100 % recikliranim PET-om. Specifična migracija cinka je u uzorcima iznosila između $0,008 \text{ mg kg}^{-1}$ u 100 % recikliranom PET-u i $0,0286 \text{ mg kg}^{-1}$ u PET-u s 30 % recikliranog PET-a. Svi uzorci su imali specifičnu migraciju manju od SML-a.

U drugom istraživanju ispitivana je migracija metala u tanjuru od poli(mliječne) kiseline (engl. *polylactic acid*, PLA) pri različitim uvjetima: pri 40°C tijekom 10 dana, pri 60°C tijekom šest dana i pri 70°C u šest dana. Rezultati migracije za cink su iznosili u navedenim uvjetima $0,03$, $0,09$ i $0,27 \text{ mg kg}^{-1}$. Vrijednost migracije nije prelazila SML dan od EU. Osim toga zabilježeno je da tijekom ispitivanja pri 40°C tijekom 10 dana se događa površinska i unutrašnja migracija, dok se tijekom kraćeg ispitivanja događa površinska migracija (He i sur., 2019).

SML željeza u hranu ili modelnu otopinu je 48 mg kg^{-1} prema Uredbi 10/2011. Izmjerene vrijednosti specifične migracije su u rasponu od $0,004 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$ (347, 246, 349, 350) sve do $0,18 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (349) (Slika 22.). Sve vrijednosti su manje od propisane maksimalne vrijednosti specifične migracije te se tako svi uzorci mogu koristiti kao ambalažni materijal.

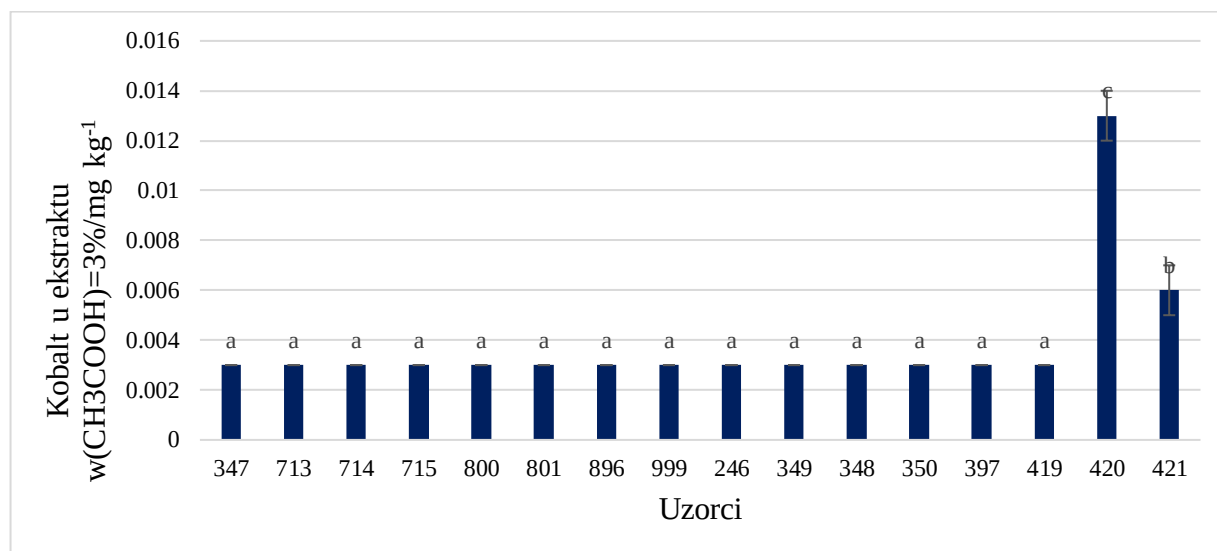


Slika 22. Grafički prikaz rezultata specifične migracije željeza u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-e) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

U istraživanju Masmoudi i sur. (2019) ispitivana je specifična migracija metala u uzorcima PET-a. Uzorci su se sastojali od običnog PET-a, PET-a s 10, 30 i 50% recikliranog PET-a i 100% recikliranim PET-om. Specifična migracija željeza bila je najviša u običnom PET-u te je iznosila $0,3520 \text{ mg kg}^{-1}$. U uzorcima s dodatkom recikliranog PET-a ona je bila znatno niža, između $0,0207$ i $0,0419 \text{ mg kg}^{-1}$. Dobivene vrijednosti su niže od SML željeza te je reciklirani PET u pogledu specifične migracije Fe siguran za upotrebu.

He i sur. (2019) su ispitivali migraciju metala u PLA tanjuru pod različitim uvjetima: pri 40°C unutar 10 dana, pri 60°C unutar šest dana i pri 70°C u šest dana. Rezultati migracije za željezo su iznosili u navedenim uvjetima $0,2$, $0,33$ i $0,41 \text{ mg kg}^{-1}$. Sve vrijednosti su manje od SML-a. Tijekom ispitivanja od 10 dana zamojećena je površinska i dubinska migracija, dok je tijekom kraće migracije bila prisutna samo površinska migracija.

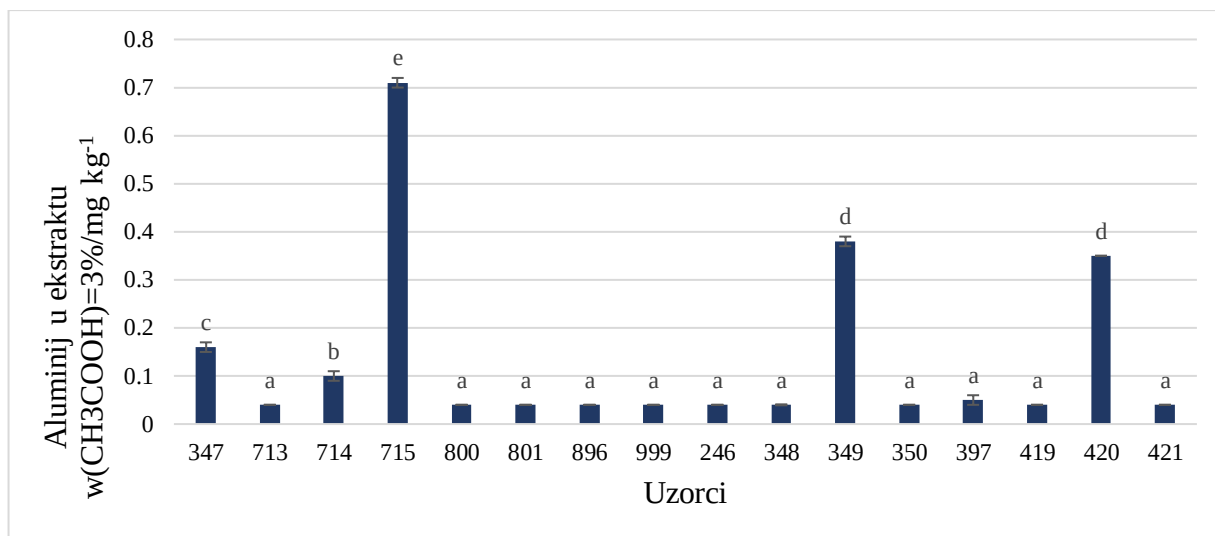
SML za kobalt iznosi prema uredbi 10/2011 $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ hrane ili modelne otopine. Unutar analiziranih uzoraka se u prvih 18 ponavlja vrijednost od $0,003 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$, dok zadnja dva uzorka imaju višu vrijednost specifične migracije $0,013 \pm 0,001$ odnosno $0,006 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 23). Usprkos nešto višoj vrijednosti specifične migracije svi uzorci zadovoljavaju zahtjev uredbe.



Slika 23. Grafički prikaz rezultata specifične migracije kobalta u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-c) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

U radu iz 2019. ispitivana je specifična migracija kobalta u uzorcima PET-a. Uzorci su se sastojali od običnog PET-a, PET-a s 10, 30 i 50 % recikliranog PET-a i 100 % recikliranim PET-om. U običnom PET-u i PET-u s 10 % recikliranog PET-a specifična migracija kobalta je ispod razine detekcije. U 30 %, 50 % i 100 % recikliranom PET-u specifična migracije iznosi $0,0015$ odnosno $0,0016$ i $0,0017 \text{ mg kg}^{-1}$. Uzorci s recikliranim PET-om imaju specifičnu migraciju manju od SML te su tako zakonski ispravni (Masmoudi i sur., 2019).

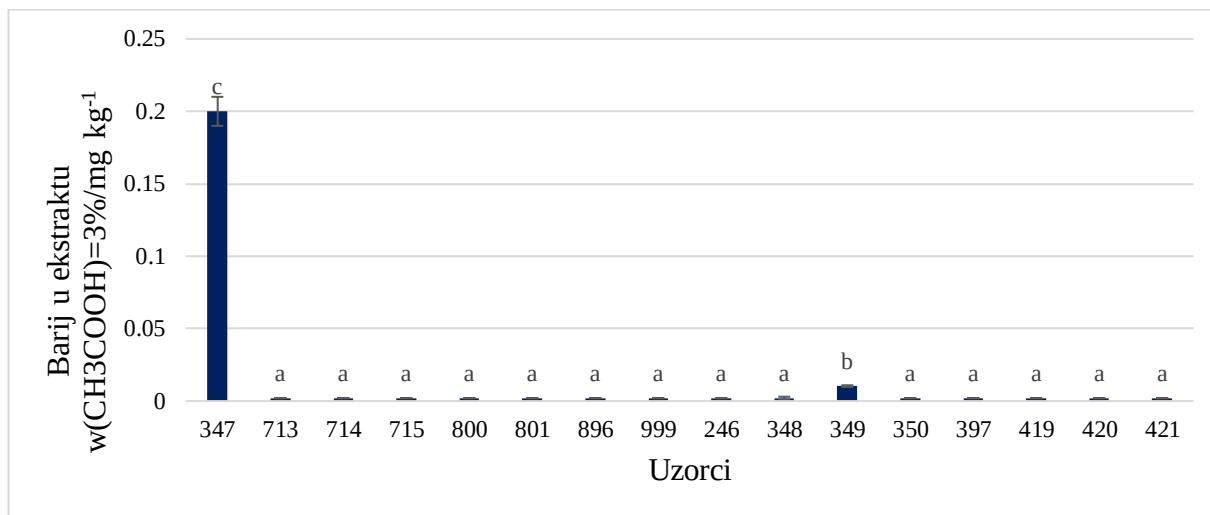
Prema uredbi 2020/1245 SML aluminija iznosi 1 mg kg^{-1} . Vrijednost specifične migracije aluminija se u uzorcima kreće od $0,04 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$ pa sve do $0,71 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ u uzorku 715 (Slika 24.) Ipak, svi uzorci zadovoljavaju zahtjeve uredbe.



Slika 24. Grafički prikaz rezultata specifične migracije aluminija u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-e) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

U istraživanju He i sur. (2019) ispitivana je specifična migracije metala iz PLA tanjura pri 40°C unutar 10 dana, 60°C unutar 6 dana i 70°C u 6 dana. Rezultati migracije za aluminij su iznosili u navedenim uvjetima $0,014$, $0,16$ i $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$. Dobiveni rezultati su bili manji od SML. Osim toga, pri ispitivanju tipa migracije zamijećena je površinska migracija pri svim uvjetima, dok je dubinska migracija bila prisutna samo kod ispitivanja pri 40°C unutar 10 dana.

SML za barij iznosi 1 mg kg^{-1} hrane ili modelne otopine po uredbi 10/2011. U većini uzoraka specifična migracija barija iznosi $0,002 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$. Uzorci 347 i 349 imaju nešto povišenu specifičnu migraciju barija $0,2 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ odnosno $0,0103 \pm 0,0006 \text{ mg kg}^{-1}$. Svi uzorci imaju specifičnu migraciju barija manju od zahtjeva unije te se kao takvi mogu koristiti kao ambalažni materijal.

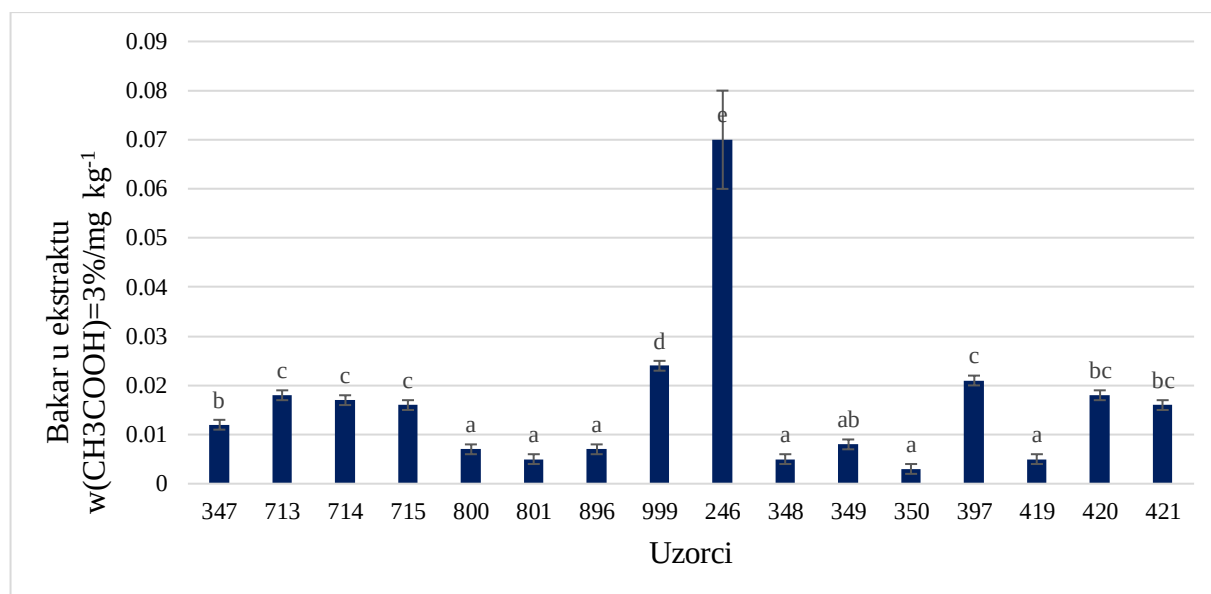


Slika 25. Grafički prikaz rezultata specifične migracije barija u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-b) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

U radu Masmoudi i sur. (2019) analizirani uzorci PET-a imaju sličnu vrijednost specifične migracije barija. U uzorcima ona se kreće između $0,0019$ i $0,0028 \text{ mg kg}^{-1}$. Analizirani uzorci su također zakonski ispravni.

U drugom istraživanju ispitivana je migracija metala u PLA tanjuru pri $40^\circ\text{C}/10$ dana, $60^\circ\text{C}/\text{šest}$ dana i $70^\circ\text{C}/\text{šest}$ dana. Rezultati migracije barija su iznosili u navedenim uvjetima $0,13$, $0,61$ i $1,52 \text{ mg kg}^{-1}$. Vrijednost migracije nije prelazila SML pri $40^\circ\text{C}/10$ dana, $60^\circ\text{C}/\text{šest}$ dana, no prelazila je pri $70^\circ\text{C}/\text{šest}$ dana. Autori navode kako taj rezultat nije zabrinjavajući jer se tanjuri od PLA ne koriste pri tim uvjetima u svakodnevnoj upotrebi (He i sur., 2019).

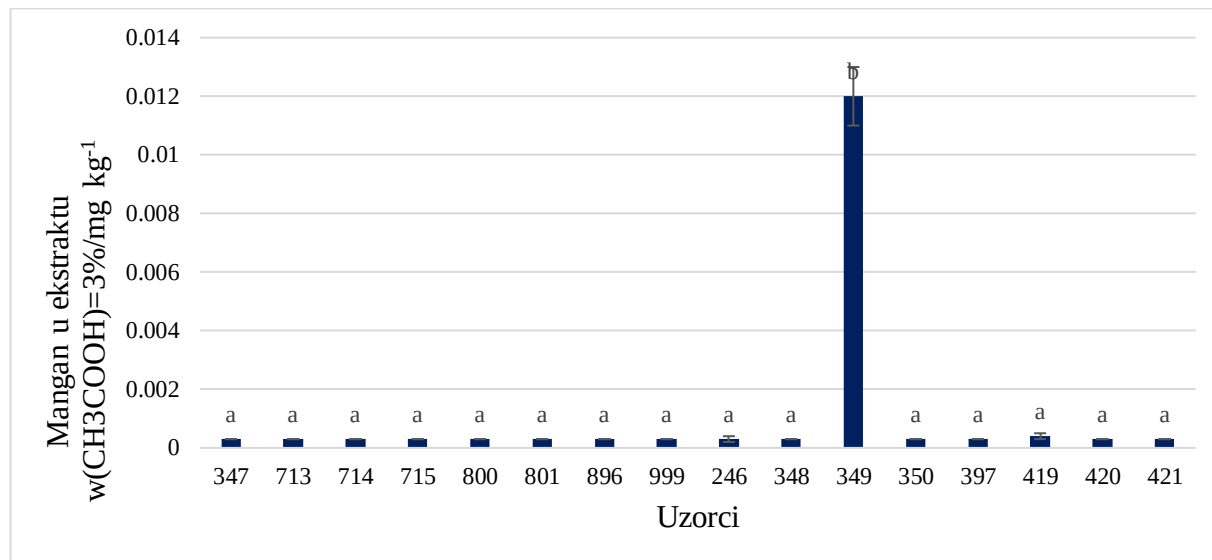
SML bakra prema Uredbi 10/2011 iznosi 5 mg kg^{-1} hrane ili modelne otopine. Rezultati analize se razlikuju te se kreću između $0,003 \pm 0,001$ i $0,071 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$. Kako je vrijednost svih migracija manja od 5 mg kg^{-1} uzorci se mogu koristiti kao ambalažni materijal.



Slika 26. Grafički prikaz rezultata specifične migracije bakra u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-e) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

U istraživanju Masmoudi i sur. (2019) ispitivana je specifična migracija metala u uzorcima PET-a. Uzorci su se sastojali od običnog PET-a, PET-a s 10, 30 i 50 % recikliranog PET-a i 100 % recikliranim PET-om. Specifična migracija bakra je najviša u čistom PET-u te iznosi $0,0067 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je u uzorku s 30 % recikliranog PET-a ona najniža te iznosi $0,0032 \text{ mg kg}^{-1}$. Svi uzorci, neovisno o udjelu recikliranog PET-a su imali vrijednost specifične migracije manju od SML.

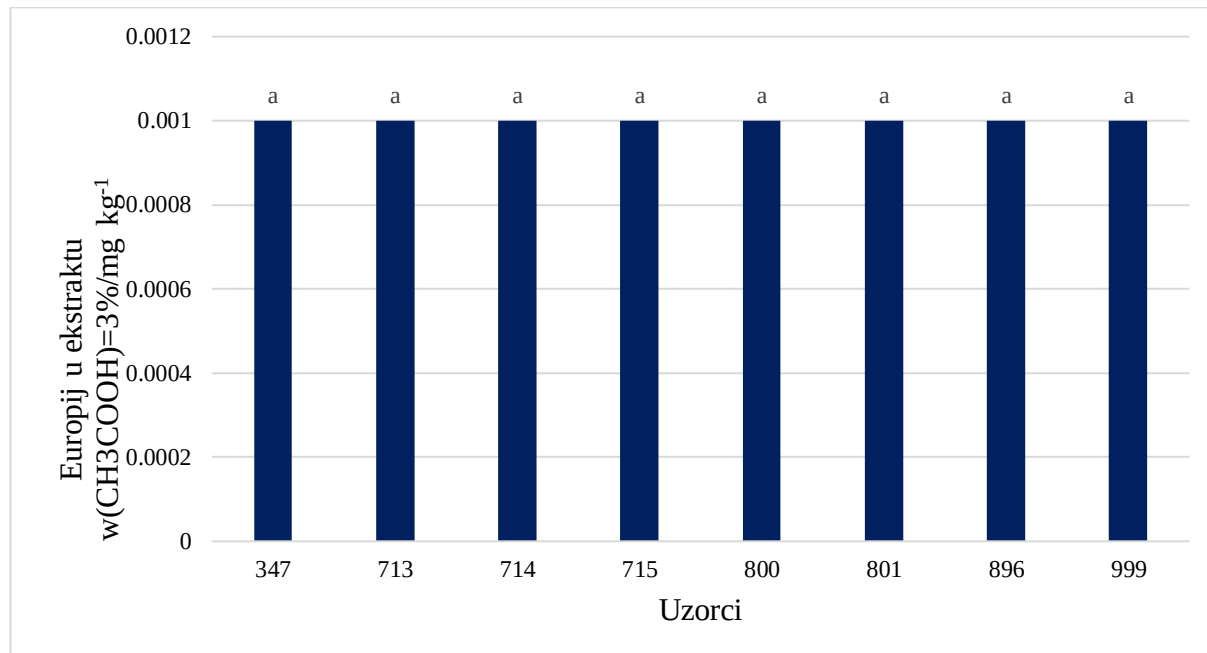
Prema Uredbi 10/2011 maksimalna količina migriranog mangana iznosi $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ hrane ili modelne otopine. Kod većine uzoraka specifična migracija mangana iznosi $0,0003 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je u jednom uzorku (349) ona povišena te iznosi čak $0,012 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$. Kako svi uzorci zadovoljavaju zahtjeve unije, isti se mogu koristiti kao ambalažni materijal.



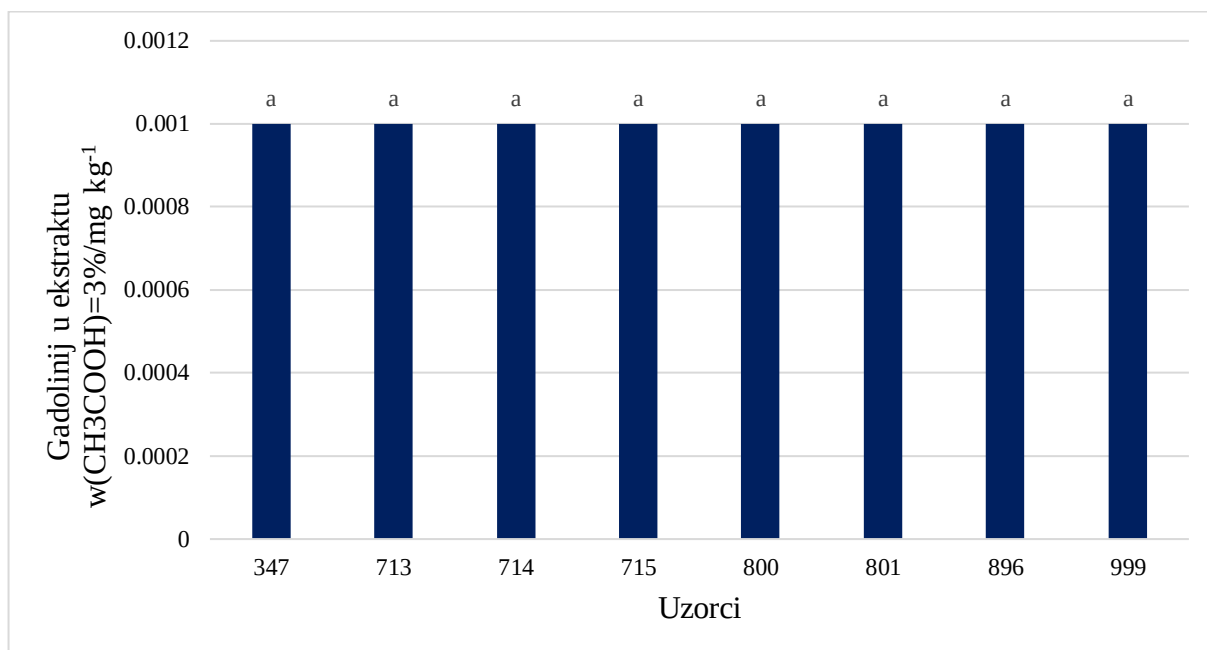
Slika 27. Grafički prikaz rezultata specifične migracije mangana u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-b) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

U istraživanju Masmoudi i sur. (2019) ispitivana je specifična migracija metala u uzorcima PET-a. U svim uzorcima s recikliranim PET-om specifična migracija bakra je iznosila $0,0008 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je u čistom PET-u ona bila nešto viša $0,0015 \text{ mg kg}^{-1}$. Usprkos tome svi uzorci zadovoljavaju zahtjeve EU.

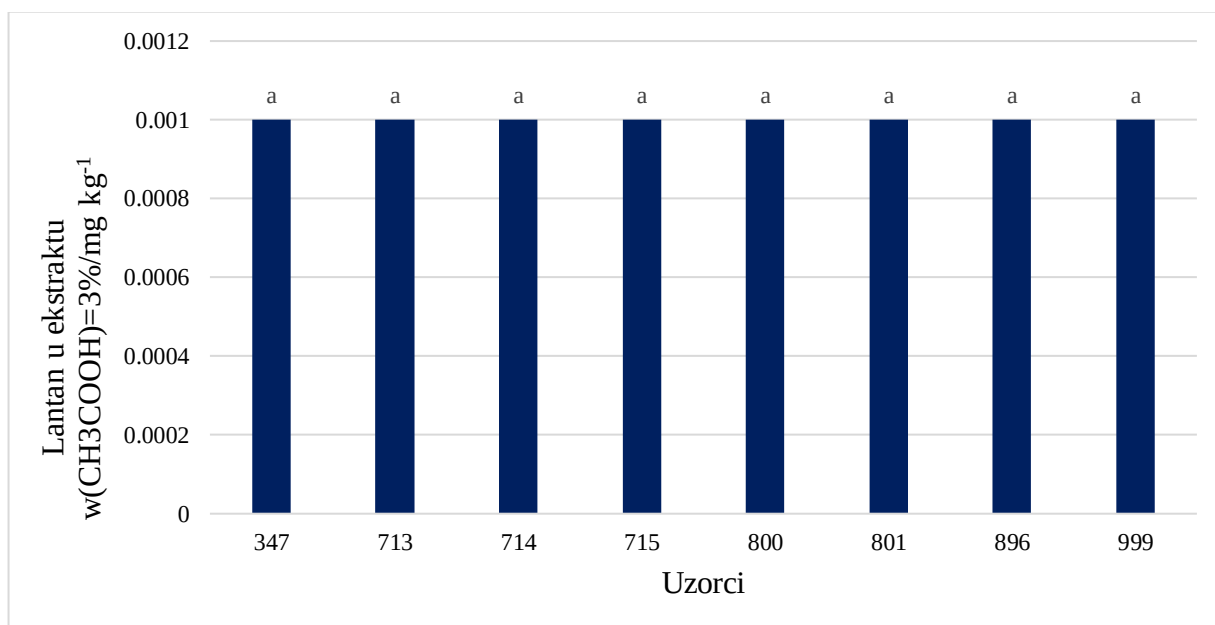
Prema uredbi unije 2020/1245 SML lantanoida (*engl. lanthanoid, Ln*) europija, gadolinija, lantana i terbija iznosi $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$. Na slikama 28. – 31. su prikazani rezultati specifične migracije navedenih metala. Vrijednosti specifične migracije u svim uzorcima iznosi $0,001 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$. Sukladno tome, ispitani uzorci se mogu koristiti kao ambalažni materijal.



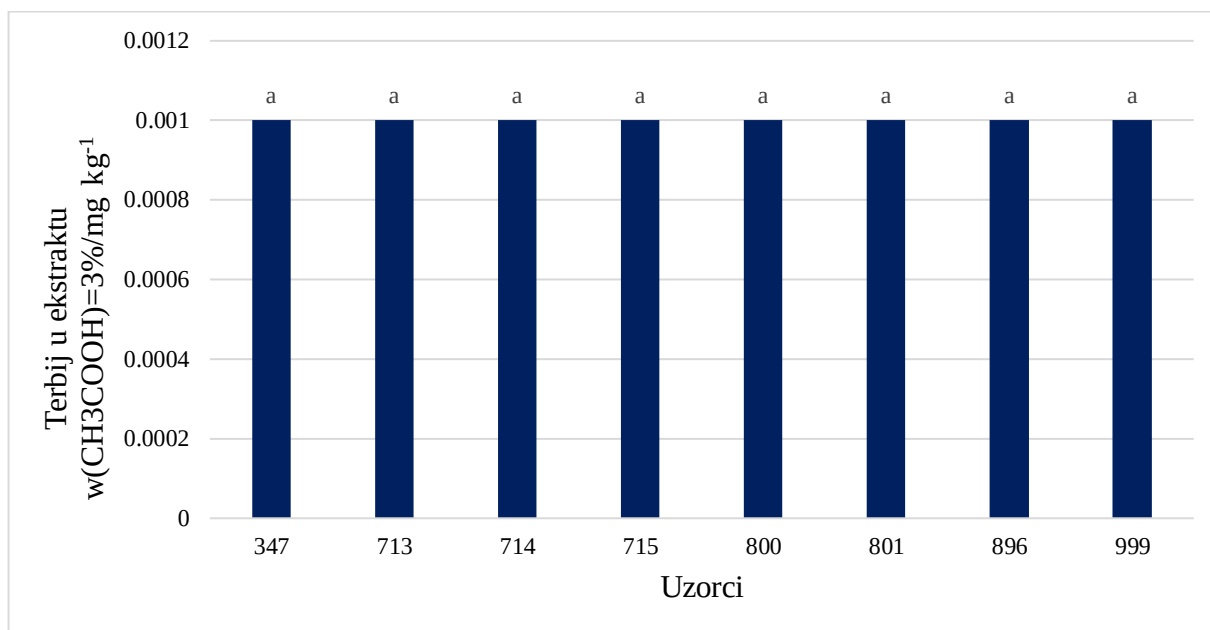
Slika 28. Grafički prikaz rezultata specifične migracije europija u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni eksponenti (a) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima



Slika 29. Grafički prikaz rezultata specifične migracije gadolinija u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni eksponenti (a) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima



Slika 30. Grafički prikaz rezultata specifične migracije lantana u ekstraktu $w(\text{CH}_3\text{COOH})=3\%$ u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni eksponenti (a) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima



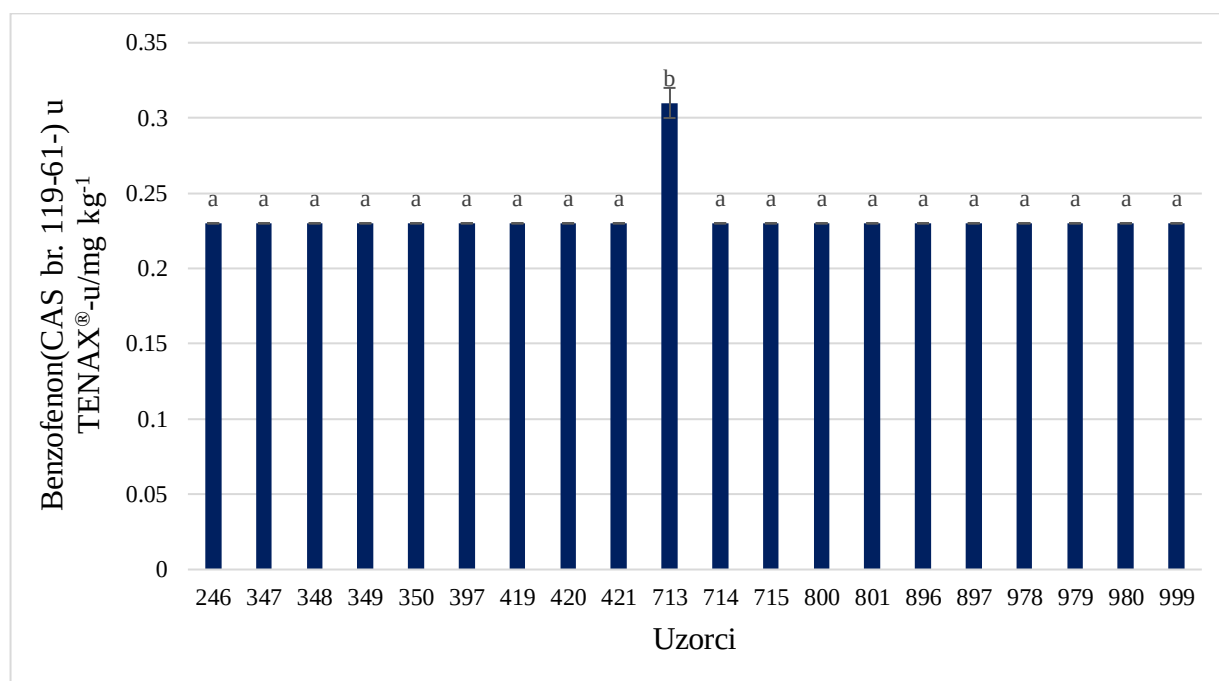
Slika 31. Grafički prikaz rezultata specifične migracije terbjia u ekstraktu w(CH₃COOH)=3% u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

EFSA je donijela mišljenje o Ln 1,4-benzen dikarboksilnoj kiselini (Ln = europij, gadolinij, lantan i terbij), aditivu za predmete koji dolaze u kontakt s hranom. U svojim testovima je najviša vrijednost specifične migracija bila primijećena kod lantana, 4.5 µg kg⁻¹ u 3 % octenoj kiselini pri 60 °C kroz 10 dana. Prema tome EFSA je donijela mišljenje da Ln nisu štetni dok je migracija sva četiri metala manja od 50 µg kg⁻¹ (EFSA, 2018).

4.6. SPECIFIČNA MIGRACIJA ORGANSKIH SPOJEVA

U prilogu 1. uredbe 10/2011 nalazi se popis svih odobrenih monomera, drugih ulaznih sirovina, makromolekula dobivenih bakterijskom fermentacijom, aditiva i poboljšavala tvari u proizvodnji polimera. Iz priloga se tako za svaku tvar može iščitati granična SML, koja se izražava se u mg tvari na kg hrane.

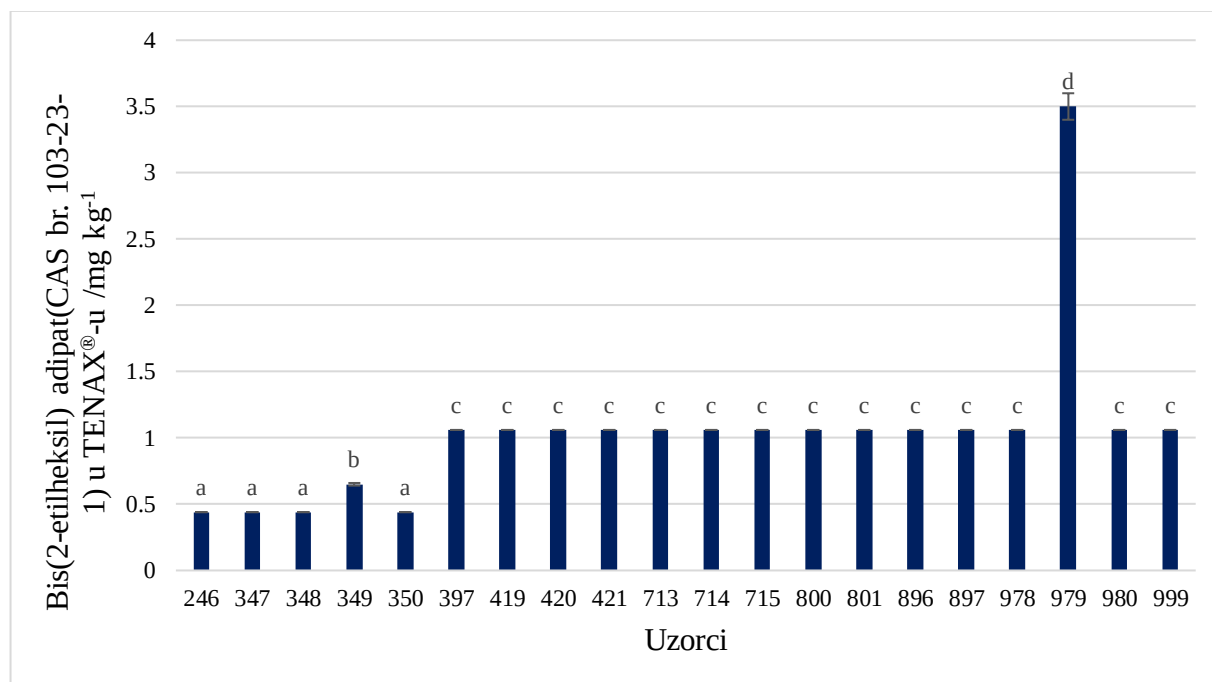
SML za benzofenon (engl. benzophenone, BP) prema uredbi 10/2011 iznosi $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ hrane ili modelne otopine. Kod većine analiziranih uzoraka ona iznosi $0,231 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je u uzorku 713 specifična migracija BP-a $0,31 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 32.). Sve vrijednosti su manje od propisane te uzorci zadovoljavaju zahtjeve uredbe.



Slika 32. Grafički prikaz rezultata specifične migracije benzofenonona (CAS br. 119-61-) u TENAX®-u u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-b) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

BP i njegovi derivati se koriste kao fotoinicijatori te kao dodaci u plastičnoj ambalaži. Nedavni rad je analizirao specifičnu migraciju BP-a i derivata u uzorcima koji dolaze u kontakt s masnom hranom namijenjenom za dojenčad. Specifična migracija BP u jogurtom matriksu i modelnim otopinama je bila manja od propisanog SML-a (Medina-Perez i sur., 2019).

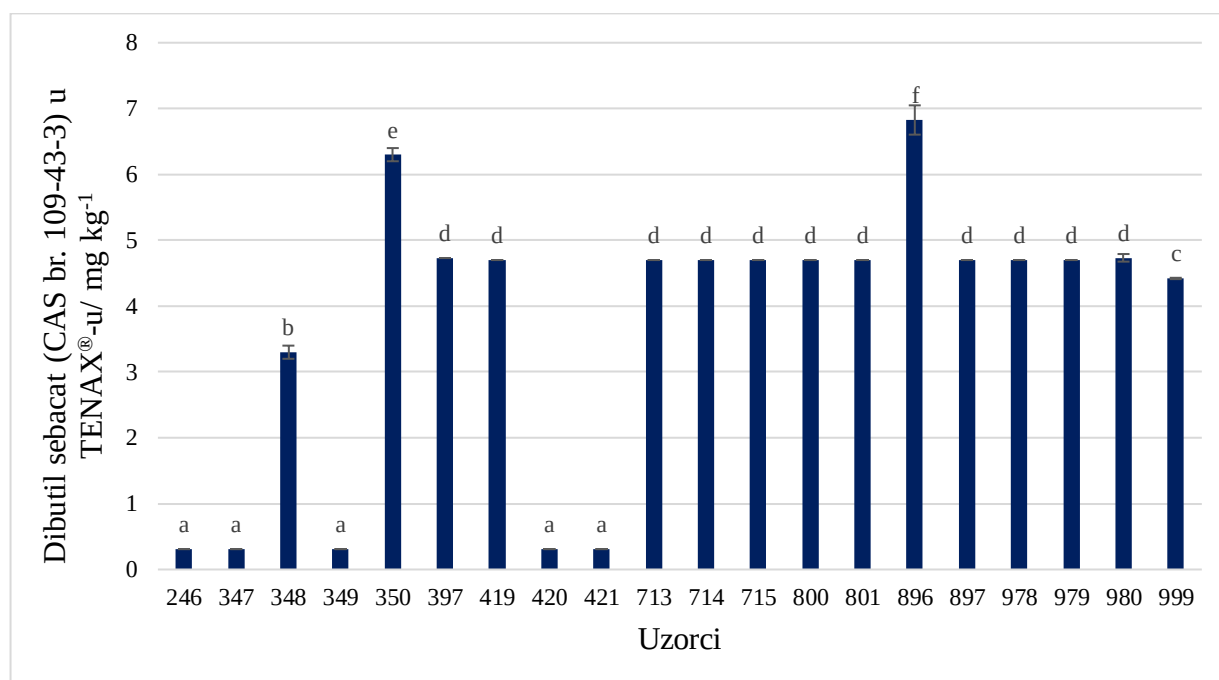
Prema Uredbi 10/2011 SML za bis(2-etilheksil) adipat (*engl. bis(2-ethylhexyl) adipate*, DEHA) iznosi 18 mg kg^{-1} hrane ili modelne otopine. U uzorcima 246, 347, 348 i 350 ona iznosi $0,44 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$, u uzorku 349 $0,65 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, $3,5 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ u uzorku 979 i $1,06 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$ u ostalim uzorcima (Slika 33.). Kako su sve dobivene vrijednosti manje od 18 mg kg^{-1} uzorci su sigurni za korištenje kao ambalažni materijal.



Slika 33. Grafički prikaz rezultata specifične migracije bis(2-etilheksil) adipat (CAS br. 103-23-1) u TENAX®-u u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-d) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Úbeda i sur (2017) su analizirali prisutnost organskih spojeva u PET-aluminij-lijevani PP laminatu pri $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ kroz 10 dana. DEHA je bio od identificiranih spojeva tijekom analize modelnih otopine. Specifična migracija DEHA u 95 vol.% i 10 vol.% etanolu te 3 vol.% octenoj kiselini nije bila viša od SML-a ($0,047 \text{ mg kg}^{-1}$, ispod razine detekcije, ispod razine detekcije). Rezultati istraživanja su pokazali kako adipatski spojevi imaju veći stupanj hidorksilacije od ftalatnih spojeva, što se može primijetiti i u ovom radu (Úbeda i sur, 2017).

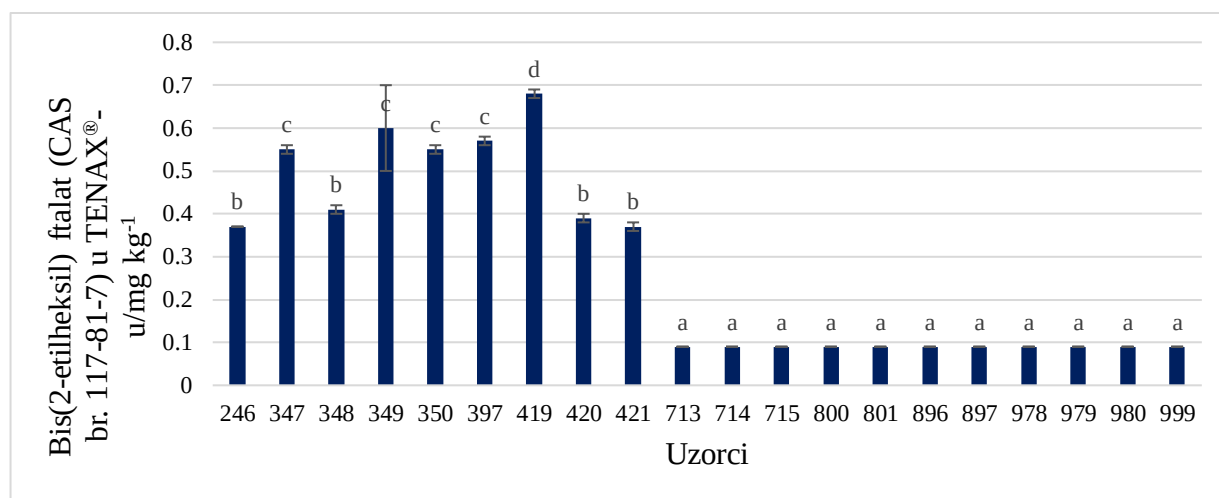
Vrijednost specifične migracije dibutil sebacata (*engl. dibutyl sebacate*, DBS) prikazanih na Slici 34. se kreće od $0,31 \pm 0$ mg kg⁻¹ (uzorci 246,347,349,420 i 421) pa sve do $6,83 \pm 0,22$ mg kg⁻¹ (896). Ipak, u većini uzoraka ona iznosi 4.7 ± 0 mg kg⁻¹. U Uredbi 10/2011 nema definirane granice specifične migracije za sam DBS, nego za skupinu spojeva, označenu u uredbi kao grupno ograničenje br.32 u stavci 2. priloga 1. iste uredbe. U tu skupinu spojeva spadaju DEHA i bis(2-etilheksil) ftalat. Gornja granica migracije za skupinu je 60 mg kg⁻¹ hrane ili modelne otopine. Zbroj specifične migracije analiziranih spojeva je u svim uzorcima manji od 60 mg kg⁻¹, no kako u tu skupinu spadaju i mnogi drugi spojevi koji nisu analizirani ne može se donijeti zaključak o sukladnosti uzoraka.



Slika 34. Grafički prikaz rezultata specifične migracije dibutil sebacata (CAS br. 109-43-3) u TENAX®-u u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-f) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Iako se sebacati smatraju dobrim omekšavalima te imaju srednju toksičnost trenutno se jedino DBS nalazi na popisu Unije iz uredbe 10/2011 (Bolzoni, 2015). Specifična migracija DBS-a je dokazana u filmovima za zamatanje od polivinildien klorida (Bui i sur., 2016) i u brtvama poklopaca za staklenu ambalažu (Rothenbacher i Schwack, 2010).

SML bis(2-etilheksil) ftalata (*engl. bis(2-ethylhexyl) phthalate*, DEHP), je propisana Uredbom 10/2011 i iznosi $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ hrane ili modelne otopine. Kako je ranije navedeno, spoj se može analizirati u sklopu grupnog ograničenja 32. Jedanaest od 20 analiziranih uzoraka postiže vrijednost specifične migracije od $0,09 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$. Ostali uzorci imaju nešto povišenu specifičnu migraciju bis(2-etilheksil) ftalata, gdje uzorak 419 ima najvišu migraciju od čak $0,68 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 35). Svi uzorci zadovoljavaju uvjete te se oni mogu koristiti kao ambalažni materijal.

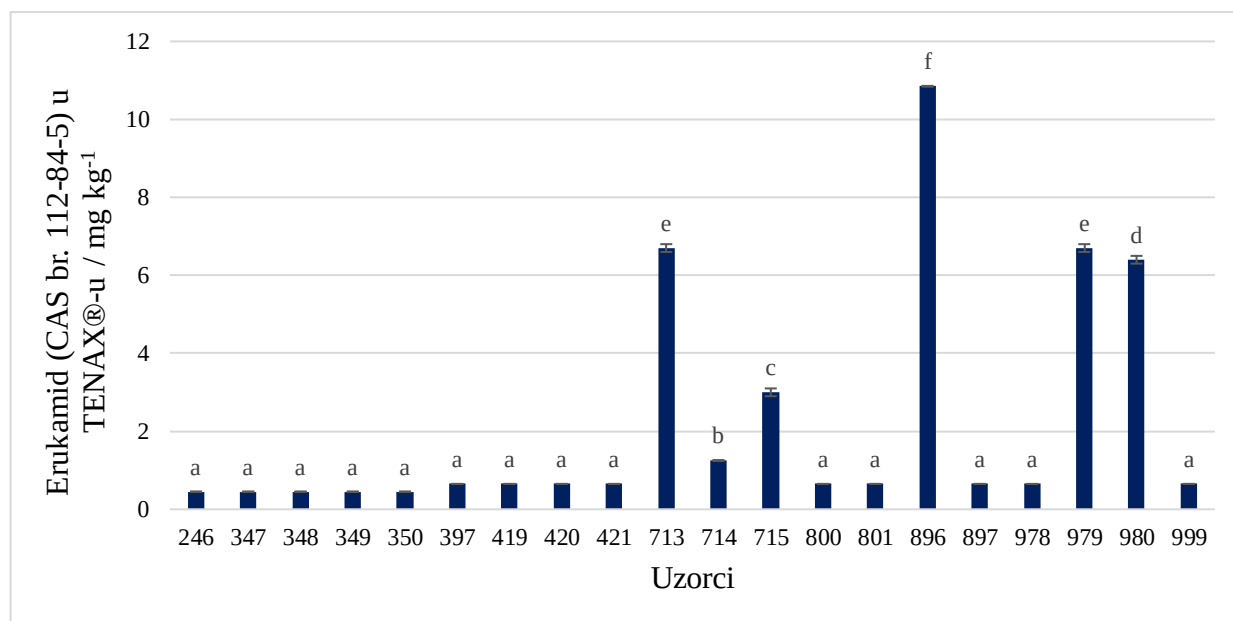


Slika 35. Grafički prikaz rezultata specifične migracije bis(2-etilheksil) ftalata (CAS br. 117-81-7) u TENAX®-u u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-d) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Coltro i Machado (2020) su analizirali specifičnu migraciju organskih spojeva iz celuloznih ambalažnih materijala u simulant masne hrane – n-heptan. Vrijednost specifične migracije DEHP-a iznosila je 0,05, 0,103 te 0,139 mg kg^{-1} . Osim tog spoja analizirani su i manje kompleksniji spojevi dibutil ftalat (*engl. dibutyl phthalate*, DBP) i 2,6-diizopropilnaftalen (*engl. 2,6-diisopropylnaphthalene*, DIPN). Vrijednosti specifične migracije DBP-a i DIPN-a je bila niža od DEHP-a, čime je potvrđeno da lakši ftalati (DBP i DIPN) manje migriraju u hranu nego teži ftalati (DEHA).

U drugom radu istraživana je specifična migracija DEHP u 50 vol.% etanol u jednostranoj i dvostranoj migracijskoj ćeliji pri 5 i 40 °C. Svi uzorci su imali vrijednost specifične migracije veću od danog SML-a. Pri istoj temperaturi uzorci analizirani u dvostranoj migracijskoj ćeliji su imali višu vrijednost specifične migracije, dok je povećana migracija zbog promjene temperature zamijećena samo kod primjene dvostrane migracijske ćelije (de Anda-Flores i sur., 2021).

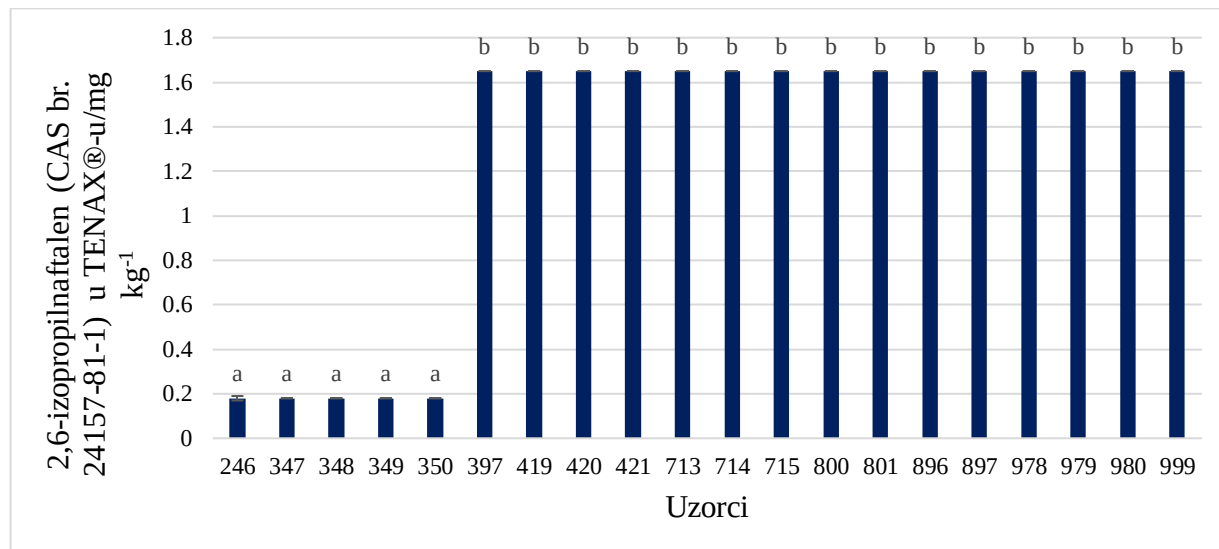
Na slici 36. su prikazani rezultati specifične migracije erukamida u analiziranim uzorcima. Najniža vrijednost migracije iznosi $0,45 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$, dok najviša vrijednosti migracije iznosi $10,85 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$. U uredbi 10/2011 erukamid se nalazi u unijinom popisu u prilogu 1., no za njega nije navedena granica specifične migracije. Stoga se kao granična vrijednost uzima gornja granica za globalnu migraciju od 10 mg dm^{-2} ili prema modelu kocke 60 mg kg^{-1} . U skladu s time svi uzorci imaju manju vrijednost specifične migracije od granične vrijednosti.



Slika 36. Grafički prikaz rezultata specifične migracije erukamida (CAS br. 112-84-5) u TENAX®-u u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-f) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

García Ibarra i sur. (2019) su identificirali i odredili specifičnu migraciju 100 organskih spojeva iz 10 različitih polimernih materijala u TENAX®. Uzorci su bili u kontaktu s TENAX®-om 10 dana pri 60°C . Erukamid je nađen u svih 10 uzoraka, budući da se on koristi kao sredstvo za klizanje pri proizvodnji polimera. Specifična migracija erukamida je detektirana u svim uzorcima, u rangu od 0,0011 do $0,14 \text{ mg dm}^{-2}$. Autori su također uspoređivali vrijednost specifične migracije u TENAX®-u i izookatanu te je zapaženo da je specifična migracija veća u TENAX®-u.

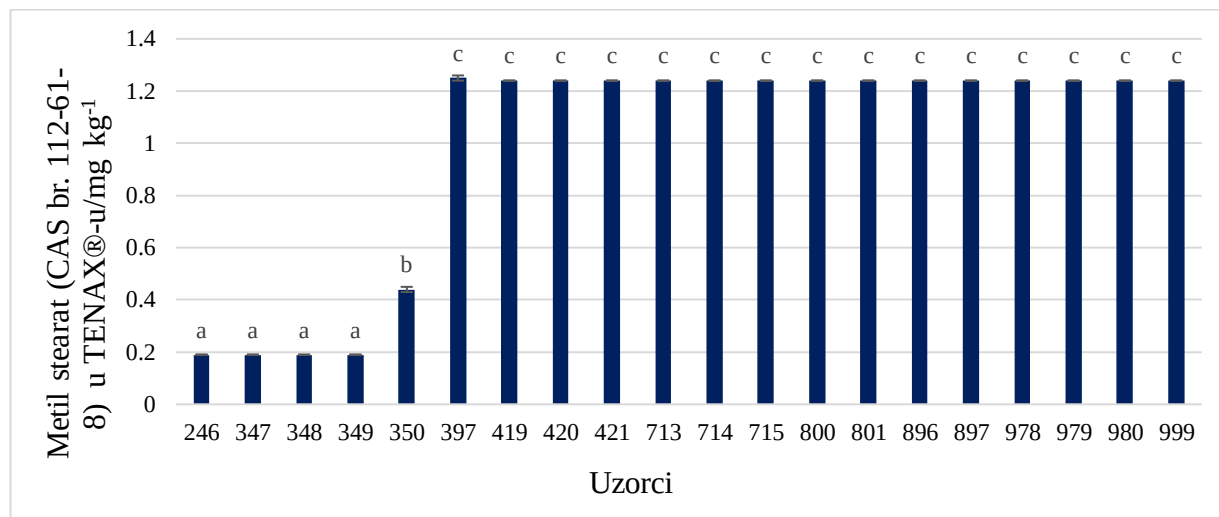
Vrijednost specifične migracije DIPN u prvih 5 uzoraka (246, 347, 348, 349 i 350) iznosi $0,18 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$, dok u ostalim uzorcima ona iznosi $1,65 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 37.). Kao i za erukamid, ovdje se također kao maksimalna vrijednost specifične migracije uzima 60 mg kg^{-1} . Prema tome svi uzorci zadovoljavaju zahtjeve unije.



Slika 37. Grafički prikaz rezultata specifične migracije 2,6-di-izopropilnaftalena (CAS br. 24157-81-1) u TENAX®-u u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-b) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Coltro i Machado (2020) su analizirali specifičnu migraciju organskih spojeva iz celuloznih ambalažnih materijala u simulant masne hrane – n-heptan. Vrijednost specifične migracije DIPN-a iznosila je 0,023, 0,057 te 0,095 mg kg^{-1} . Osim tog spoja analiziran je i prethodno spomenuti DEHA. Vrijednosti specifične migracije DIPN-a je bila niža od DEHP-a, čime je potvrđeno da lakši ftalati (DIPN) manje migriraju u hranu nego teži ftalati (DEHA).

Na slici 38. prikazane su vrijednosti specifične migracije za metil stearat. U prva četiri uzorka ona iznosi $0,19 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$, u uzorku 350 $0,44 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, u uzorku 397 $1,25 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ te u ostalim uzorcima $1,24 \pm 0 \text{ mg kg}^{-1}$. Kako u uredbi 10/2011 nije propisana SML za ovaj spoj uzima se vrijednost od 60 mg kg^{-1} . Sukladno s time svi uzorci su sigurni za korištenje kao ambalažni materijal.

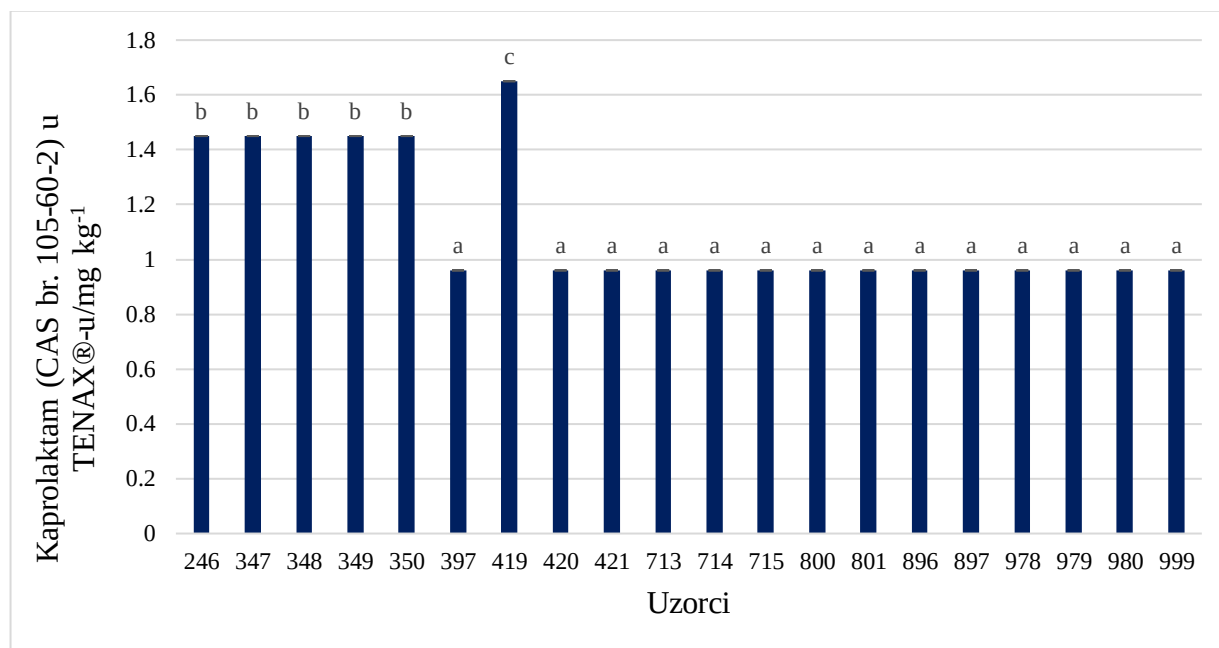


Slika 38. Grafički prikaz rezultata specifične migracije metil stearata (CAS br. 112-61-8) u TENAX®-u u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-c) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

Franz i Welle (2008) su uspoređivali specifičnu migraciju organskih spojeva iz PET boca u voćni sok i u modelnim otopinama. Kao simulante su koristili 3 % octenu kiselinu, 10 vol.% etanol, 50 vol.% etanol i 95 vol.% etanol. Boce napunjene sokom ili modelnom otopinom su se čuvale pri 40 °C te su se uzimali alikvoti 3, 6, 10, 20 i 30 dana. Vrijednost specifične migracije metil stearata je u svim uzorcima bila niža od razine detekcije ($13 \mu\text{g kg}^{-1}$ za 3 % octenu kiselinu i $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ za 10 % etanol).

U nedavnom radu uspoređivano je specifična migracija iz akrilnitril butadien stirena u simulante hrane i u hranu. Autori su pretpostavili da oticanje polimera uzrokuje veću migraciju. Kao simulant hrane se koristio TENAX®, 3 vol.% octena kiselina, 10 vol.%, 50 pri% i 95 vol.% etanol te izo-oktan. Migracija se provodila pri 20, 40 i 60 °C te su se uzorci analizirali u vremenskim razdobljima od 0,5 sati do 130 dana. Tijekom eksperimenta primijećeno je da je migracija metil stearata u početku veoma brza te nakon šest dana se stabilizira i raste. Osim toga migracija metil stearata pri 20 °C je značajno sporija nego pri 40 i 60 °C, zbog fizikalnog-kemijskih svojstava samog spoja (Guazzotti i sur., 2020).

Iako se kaprolaktam pojavljuje u popisu iz stavke 1., priloga 1. Uredbe 10/2011 za njega nije definirana SML. U stavci 2. priloga 1. se navodi grupno ograničenje tvari br. 4, koje iznosi 15 mg kg⁻¹ za kaprolaktam i kaprolaktam kao natrijevu sol. Većina uzoraka ima vrijednost specifične migracije od 0,96 ± 0 mg kg⁻¹. Ostali uzorci imaju nešto višu specifičnu migraciju od 1,45 ± 0 mg kg⁻¹, dok uzorak 419 ima najvišu specifičnu migraciju kaprolaktama od čak 1,65 ± 0 mg kg⁻¹ (Slika 39.).



Slika 39. Grafički prikaz rezultata specifične migracije kaprolaktama (CAS br. 105-60-2) u TENAX®-u u uzorcima polimernih filmova. Dobiveni različiti eksponenti (a-c) unutar grafa za istu vrstu mjerenja, ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima

U radu Úbeda i sur. analizirana je prisutnost organskih spojeva u PET-aluminij-lijevani PP laminatu pri 60 °C tijekom 10 dana. Kaprolaktam i njegovi oligomeri su bili jedni od identificiranih spojeva. Specifična migracija kaprolaktama u 95 vol.% i 10 vol.% etanolu te 3 vol.% octenoj kiselini nije bila viša od SML-a (0,069 mg kg⁻¹, 0,129 mg kg⁻¹, 0,122 mg kg⁻¹). Drugi oligomerni organski spojevi su imali povišenu vrijednost specifične migracije te autori navode kako je to rezultat hidorksilacije i rastvaranja lanca (Úbeda i sur, 2017).

5. ZAKLJUČCI

1. U sklopu ovog diplomskog rada analizirano je 20 različitih polimernih uzoraka na njihovu sukladnost prema zahtjevima Uredbe Komisije 10/2011 o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom.
2. U svim uzorcima ispitana je globalna migracija u simulantu hrane TENAX[®]-u te je u nekim također ispitivana i globalna migracija u modelnim otopinama ulja, 10 vol.% etilnog alkohola i 3 vol.% octenoj kiselini.
3. Na svim materijalima je provedeno ispitivanje specifične migracije benzofenonona, (CAS br. 119-61-9), dietilheksil adipata (CAS br. 103-23-1), dibutil sebacata (CAS br. 109-43-3), bis(2-etilheksil) ftalata (CAS. br.117-81-7), erukamida (CAS br. 112-84-5), 2,6-di-izopropilnaftalena (CAS br. 24157-81-1), metil stearata (CAS br. 112-61-8) i kaprolaktama (CAS br. 105-60-2) iz TENAX[®]-a.
4. U određenim uzorcima je također provedeno i ispitivanje specifične migracije metala (litija, nikla, cinka, željeza, kobalta, aluminijsa, barija, bakra, mangana, žive, kroma, olova, kadmija, arsena, europija, gadolija, lantana i terbija) u 3 vol.% octenoj kiselini.
5. Dobivene vrijednosti globalne migracije u TENAX[®]-u, biljnom ulju, ispitivanim uzorcima su niže od zakonski propisanih 10 mg dm⁻².
6. Svi ispitivani uzorci su pokazali su vrijednosti specifične migracije organskih spojeva i metala nižu od zakonski propisane.
7. Sukladno prethodnim zaključcima analizirani uzorci su sukladni zahtjevima Uredbe 10/2011 te se smiju koristiti kao ambalažni materijali.

6. LITERATURA

Bolzoni L (2015) Plasticisers Used in PVC for Foods: Assessment of Specific Migration. U: Barone C, Bolzoni L, Caruso G, Montanari A, Parisi S, Steinka I (ured.) Food Packaging Hygiene, 1. izd., Springer Publishing, New York City/SAD, str. 4–61.

Bui TT, Giovanoulis G, Cousins AP, Magnér J, Cousins IT, de Wit CA (2016) Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters. *Sci Total Environ* **541**, 451–467. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.036>

Bull MK, Steele RJ, Kelly M, Olivier SA, Chapman B (2010) Packaging under pressure: Effects of high pressure, high temperature processing on the barrier properties of commonly available packaging materials. *Innov Food Sci Emerg Technol* **11**, 533–537. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2010.05.002>

Cindrić M, Marković A, Horvatić A (2009) Sprengute tehnike tekućinski kromatograf – spektrometar masa: osnove metodologije i primjene. *Med Flum* **45(3)**, 218–232.

Chiodi Pereira E, Leroux I, Luz M, Lemos B, Olympio K (2022) Study of Controlled Migration of Cadmium and Lead Into Foods From Plastic Utensils for Children. *Environ Sci PolluT Res* **29**, 52833–52843.

Coltro L, Machado LGS (2020) Migration of Phthalates from Cellulose Packaging into Food Simulant: Assessment of Different Levels of Contaminants. *Macromol Symp* **394**, 2000070. <https://doi.org/10.1002/masy.202000070>

Cooper I (2008) Plastics and chemical migration into food. U: Barnes KA., Sinclair CR, Watson DH (ured.) Chemical Migration and Food Contact Materials, CamWoodhead Publishing, Duxford/Cambridge/Kidlington, str. 228–250.

de Anda-Flores YB, Córdón-Cardona BA, González-León A, Valenzuela-Quintanar AI, Peralta E, Soto-Valdez H (2021) Effect of assay conditions on the migration of phthalates from polyvinyl

chloride cling films used for food packaging in Mexico. *Food Packag Shelf Life* **29**, 100684. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100684>

Delafiori J, Ring G, Furey A (2016) Clinical applications of HPLC–ICP-MS element speciation: A review. *Talanta* **153**, 306-331. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.035>

Derksen B (2007) General structure of phthalates, created using BKchem – Wikimedia Commons. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/79/Phthalates.svg>. Pristupljeno 23. veljače 2022.

Direktiva Komisije 78/142/EEC o usklađivanju zakona država članica koji se odnose na materijale i predmete koji sadrže vinil klorid monomer i koji su namijenjeni da dođu u dodir s hranom. *Official Journal* **L44**, 15.

Direktiva Komisije 80/776/EEC ovlašćujući Ujedinjeno Kraljevstvo da poduzme mjere nadzora unutar Zajednice u pogledu uvoza banana podrijetlom iz određenih zemalja nečlanica i stavljenih u slobodan promet u drugim državama članicama. *Official Journal* **L224**, 15.

Direktiva Komisije 81/432/EEC o utvrđivanje metode analize Zajednice za službenu kontrolu vinil klorida koji se oslobađa iz materijala i predmeta u hranu. *Official Journal* **L167**, str. 6.

EFSA (2018) Safety assessment of the substance Ln 1,4-benzene dicarboxylic acid (with Ln = La, Eu, Gd, Tb) for use in food contact materials. *EFSA J* **16(11)**, e05449. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5449>

El Moussawi SN, Ouaini R, Matta J, Chébib H, Cladière M, Camel V (2019) Simultaneous migration of bisphenol compounds and trace metals in canned vegetable food. *Food Chem* **288**, 228–238. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.116>

Fortune Buisness Insight (2021) Food Packaging Market. <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/food-packaging-market-101941>
Pristupljeno 18.2.2022.

Franz R, Welle F (2008) Migration measurement and modelling from poly(ethylene terephthalate) (PET) into soft drinks and fruit juices in comparison with food simulants. *Food Addit Contam* **25(8)**, 1033–1046. <https://doi.org/10.1080/02652030701837381>

Galotto MJ, Ulloa P, Escobar R, Guarda A, Gavara R, Miltz J (2010) Effect of high-pressure food processing on the mass transfer properties of selected packaging materials. *Packag Technol Sci* **23**, 253–266. <https://doi.org/10.1002/pts.893>

Gospić AM (2015) Ispitivanje preciznosti i primjena nove HSS-GC-FID metode za određivanje lakohlapljivih spojeva u maslinovom ulju (diplomski rad), Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Grob K, Pfenninger S, Pohl W, Laso M, Imhof D, Rieger K (2007) European legal limits for migration from food packaging materials: 1. Food should prevail over simulants; 2. More realistic conversion from concentrations to limits per surface area. PVC cling films in contact with cheese as an example. *Food Control* **18**, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.09.015>

Guazzoti V, Ebert A, Grunner A, Welle F (2020) Migration from acrylonitrile butadiene styrene (ABS) polymer: swelling effect of food simulants compared to real foods. *J Consum Prot Food S* **16**, 19–33. <https://doi.org/10.1007/s00003-020-01308-8>

He JF, Lv XG, Lin QB, Li Z, Liao J, Xu CY, Zhong WJ (2019) Migration of metal elements from polylactic acid dinner plate into acidic food simulant and its safety evaluation. *Food Packag* **22(11)**, 100381. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100381>

Hill S, J (2007) Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, Blackwell, Oxford, str. 27-32., 338-356.

HRN EN 1186 - 1:2004 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama – Plastika 1., dio Upute pri izboru uvjeta i metoda za utvrđivanje globalne migracije

HRN EN 1186 - 2:2004 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama – Plastika 2. dio: Metode ispitivanja globalne migracije nakon potpunog uronjena predmeta u maslinovo ulje

HRN EN 1186 - 5:2004 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama - Plastika 5. dio: Metode ispitivanja globalne migracije iz pojedinih dodirnih dijelova predmeta u vodeni model otopine namirnica

HRN EN 1186 - 2:2022 Materijali i predmeti u kontaktu s namirnicama – Plastika 2. dio: Metode ispitivanja globalne migracije nakon potpunog uronjena predmeta u maslinovo ulje

Hrvatski sabor (2022) Uređivanje zakonodavstva. <https://www.sabor.hr/hr/europski-poslovi/uskladivanje-zakonodavstva> Pristupljeno 20.5.2023.

García Ibarra V, Rodríguez Bernaldo de Quirós A, Paseiro Losada P, Sendón R (2019) Non-target analysis of intentionally and non intentionally added substances from plastic packaging materials and their migration into food simulants. *Food Packag* **21**, 100325. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100325>

Khaneghah MA, Shoeibi S, Limbo S, Hosseini H, Akbarirad H (2015) Study of the effect of fatty acids profile on overall migration from PET into different types of oil. *Int Food Res J* **22(5)**, 1888-1893. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3692.8487>

Kiyataka PHM, Dantas ST, Pallone JAL (2015) Method for Analysis and Study of Migration of Lead, Cadmium, Mercury and Arsenic from Polypropylene Packaging into Ice Cream and Simulant. *Food Anal Methods* **8**, 2331–2338. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0124-8>

Masmoudi F, ALix S, Buet S, Mehri S, Mehri A, Bessadok A, Jaziri M, Ammar E (2019) Design and Characterization of a New Food Packaging Material by Recycling Blends Virgin and Recovered polyethylene terephthalate. *Polym Eng Sci* **60(2)**, 250–256. <https://doi.org/10.1002/pen.25278>

Medina-Perez NI, Arrizabalaga-Larranaga A, Sero R, Moyano E (2019) Determination of benzophenone and related compounds in plastic packaged baby food by ultrahigh-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Anal Methods* **12**, 358-367. <https://doi.org/10.1039/C9AY02134E>

Pilevar Z, Bahrami A, Beikzadeh S, Hosseini H, Jafari SM (2019) Migration of styrene monomer from polystyrene packaging materials into foods: characterization and safety evaluation. *Trends Food Sci Technol* **91**, 248-261. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.020>

Pravilnik (2005) Pravilnik o mjeriteljskim zahtjevima za pakovine i boce kao mjerne spremnike. Narodne novine 90, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_07_90_1792.html Pristupljeno 17. veljače 2022.

Robertson GL (2013) Food Packaging - Principles and Practice, 3.izd., CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton.

Rothenbacher T, Schwack W (2010) Rapid identification of additives in poly(vinyl chloride) lid gaskets by direct analysis in real time ionisation and single-quadrupole mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* **24(1)**, 21-29.

Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR (2014) Gas Chromatography. U: Simpson C, Kiselica S, Landsberg A, Berardy Schwartz R (ured.) Fundamentals of Analytical Chemistry, 1.izd., Cengage Learning, Belmont, str. 887–911.

Turan D, Gunes G (2019) Assessment of overall migration and specific migration of 1,4-butanediol from a thermoplastic polyurethane film developed for fresh produce packaging. *J Appl Polym Sci* **137(18)**, 48638. <https://doi.org/10.1002/app.48638>

Úbeda S, Aznar M, Vera P, Nerín C, Henríquez L, Taborda L, Restrepo C (2017) Overall and specific migration from multilayer high barrier food contact materials – Kinetic study of cyclic polyester oligomers migration. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess* **34**, 1784 – 1794. <https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1346390>

Uredba Komisije 10/2011 o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom *Official Journal* **L12**, 1-89.

Uredba Komisije 2020/1245 o izmjeni i ispravku Uredbe (EU) br. 10/2011 o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom *Official Journal* **L288**, 1–17.

Vujković I, Galić K, Vereš M (2007) Ambalaža za pakiranje namirnica, Tectus, Zagreb.

Wu X, Keegan J, Behan P (2021) Migration analysis of Cr, Ni, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, and Mo in internet-bought food serving stainless-steel utensils by ICP-MS and XRF. *Food Addit Contam Part B Surveill* **14(4)**, 256-263. <https://doi.org/10.1080/19393210.2021.194616>

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja DORA KITONIĆ izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.



Vlastoručni potpis