

Izbor materijala za pakiranje hrane s osvrtom na toksične tvari i ekološku prihvatljivost

Dundović, Petar

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:036701>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Petar Dundović

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Tatjana Haramina, dipl. ing.

Student:

Petar Dundović

Zagreb, 2023.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem profesorici i mentorici, dr. sc. Tatjani Haramina, na pomoći, utrošenom vremenu i smjernicama danim tokom izrade ovoga diplomskoga rada.

Zahvaljujem dr. sc. Danielu Pugaru na pomoći i savjetima tokom pisanja.

Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

Posebnu zahvalu zaslužuju moji roditelji Sandra i Krešimir koji su mi omogućili studiranje i bili potpora tokom cijelog studija.

Petar Dundović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 23 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 23 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Petar Dundović**

JMBAG: 0035214182

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Izbor materijala za pakiranje hrane s osvrtom na toksične tvari i ekološku prihvatljivost**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Selection of food packaging materials with reference to toxic substances and environmental acceptability**

Opis zadatka:

Polimerni materijali često se primjenjuju za pakiranje hrane. Korisnik zahtijeva da ambalaža na atraktivan način predstavlja prehrambeni proizvod uz odgovarajuća mehanička svojstva, dok istovremeno raste zabrinutost korisnika o njihovoj zdravstvenoj sigurnosti i ekološkoj prihvatljivosti.

U radu je potrebno:

- dati pregled polimernih materijala koji se primjenjuju za pakiranje hrane, kao i zahtjeva na materijale za pakiranja hrane
- analizom rezultata znanstvenih istraživanja ne starijih od 5 godina, navesti toksične tvari koje se nalaze u polimernim materijalima, dozvoljene koncentracije tih tvari, kao i uvjete u kojima toksične tvari penetriraju u hranu
- za usporedbu iz dostupne literature analizirati zdravstvenu sigurnost limenki i aluminijske ambalaže
- dati pregled metala u tragovima koji se mogu pronaći u hrani i u kojem dijelu životnog ciklusa hrane (od uzgoja do konzumiranja) ovi metali ulaze u hranu
- dati pregled ekološki prihvatljivih materijala za pakiranje hrane, njihovih prednosti i nedostataka, s posebnim osvrtom na ambalažu načinjenu od biorazgradivih i jestivih materijala
- dati prikaz rezultata studija o odnosu kupaca prema ekološki prihvatljivom pakiranju
- opisati metodu donošenja odluka uz pomoć analitičkog hijerarhijskog procesa (AHP)
- primjenom AHP-a provesti izbor materijala za pakiranje kolača.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

Datum predaje rada:

Predviđeni datumi obrane:

28. rujna 2023.

30. studenoga 2023.

4. – 8. prosinca 2023.

Zadatak zadao:

Predsjednik Povjerenstva:

T. Haramina

Garašić

Prof. dr.sc. Tatjana Haramina

Prof. dr. sc. Ivica Garašić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	V
POPIS SLIKA	VII
POPIS TABLICA	VIII
POPIS OZNAKA	IX
SAŽETAK	XI
SUMMARY	1
1. UVOD	2
2. POLIMERNI MATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE I NJIHOVI ZAHTJEVI	3
2.1 Zahtjevi za polimerne materijale	3
2.2 Klasifikacija polimera [3]	5
2.3 Polietilen (PE) [6]	7
2.4 Polietilen niske gustoće (PE-LD) [3]	7
2.5 Polietilen visoke gustoće (PE-HD) [3]	8
2.6 Polistiren (PS) [3]	8
2.7 Polipropilen [3]	9
2.8 Poli(vinil-klorid) (PVC) [3]	10
2.9 Poli(etilen-tereftalat) (PET) [3]	11
2.10 Recikliranje i količina plastike [9]	12
3. ANALIZA TOKSIČNIH TVARI U POLIMERNIM MATERIJALIMA: DOZVOLJENE KONCENTRACIJE I UVJETI PENETRACIJE U HRANU	15
3.1 Pregled toksičnih tvari u polimernim materijalima	15
3.2 Bisfenol A (BPA)	15
3.3 Bisfenol S (BPS)	16
3.4 Ftalati	17
3.5 Polifluoralkalni i perfluoroalkalni spojevi [20]	18
3.6 Usporivači gorenja	19
3.7 Teški metali [23]	20
3.7.1 Nikal [24]	20
3.7.2 Bakar	20
3.7.3 Cink	21
3.7.4 Mangan	21
3.7.5 Krom, kadmij, olovo	21
4. ZDRAVSTVENA SIGURNOST LIMENKI I ALUMINIJSKE AMBALAŽE	22
4.1 Općenito o aluminiju i aluminijevom oksidu	22
4.2 Aluminijske limenke i konzerve [34]	23

4.3	Aluminijska folija [34].....	23
4.4	Laminirana ambalaža s aluminijem [35].....	24
5.	EKOLOŠKI PRIHVATLJIVI MATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE.....	25
5.1	Održivo, zeleno i pakiranje na bio-osnovi [36].....	25
5.2	Papir i karton [37].....	25
5.3	Bioplastika [38]	27
5.4	Bioplastika iz derivata nafte [38].....	27
5.4.1	Biorazgradiva [36]	27
5.4.2	Ne-biorazgradiva [38]	29
5.5	Bioplastike na osnovi iz obnovljivih izvora [38].....	30
5.5.1	Polilaktična kiselina (PLA) [43]	30
5.5.2	Polihidroksialkanoati (PHA) [45].....	31
5.5.3	Poli(hidroksi-butanoat) (PHB) [46]	32
5.5.4	Poli(hidroksibutirat/-hidroksivalerat) (PHBV) [47]	32
5.6	Bioplastika iz miješanih izvora [38]	33
5.6.1	Poli(butilen-tereftalat) (PBT)	33
5.7	Porast primjene jestive ambalaže za hranu [50]	34
5.8	Jestivi materijali u ambalaži za hranu [50].....	35
5.8.1	Alginat [51]	36
5.8.2	Želatina [52]	37
5.8.3	Škrob [53].....	38
5.8.4	Kazein i sirutka [54].....	39
5.8.5	Bakterijska celuloza [55].....	39
5.8.6	Pčelinji vosak [56]	40
5.9	Stavovi kupaca prema ekološki prihvatljivom pakiranju [57]	40
6.	IZBOR MATERIJALA ZA PAKIRANJE KOLAČA PRIMJENOM AHP-A.....	42
6.1	AHP metoda [58].....	42
6.2	Predizbor materijala AHP metodom za pakiranje kolača	42
7.	ZAKLJUČAK.....	48
	LITERATURA.....	49

POPIS SLIKA

Slika 1.	Shematski prikaz a) linearni polimer, b) razgranati polimer i c) umreženi polimer (PE) [4]	5
Slika 2.	Shematski prikaz kopolimera prema slaganju monomera a) statistički kopolimer, b) alternirajući kopolimer, c) blok kopolimer, d) cijepljeni kopolimer [5]	6
Slika 3.	(a) izotaktne PP, (b) sindiotaktne PP, (c) ataktne PP [3]	10
Slika 4.	Rast plastičnog otpada od 1950. do 2050. [9]	13
Slika 5.	Porast znanstvenih članaka o jestivoj ambalaži od 2000. do 2021. [50]	35
Slika 6.	Modul elastičnosti, plavo-alginat, zeleno-PLA, crveno-PET, narančasto-PE-HD [51]	37
Slika 7.	Kemijska struktura želatine [52]	37

POPIS TABLICA

Tablica 1.	Mehanička svojstva PE-a [8]	7
Tablica 2.	Mehanička svojstva PE-LD-a [8]	8
Tablica 3.	Mehanička svojstva PE-HD-a [8]	8
Tablica 4.	Mehanička svojstva PS-a [8]	9
Tablica 5.	Mehanička svojstva PP-a [8]	10
Tablica 6.	Mehanička svojstva PVC-a [8]	11
Tablica 7.	Mehanička svojstva PET-a [8]	12
Tablica 8.	Raspon srednje izloženosti PFAS u hrani dojenčadi [20]	19
Tablica 9.	Mehanička svojstva kompozita PBAT-a [41]	29
Tablica 10.	Mehanička svojstva PLA [44]	31
Tablica 11.	Mehanička svojstva PHBV/papir/PHBV [47]	33
Tablica 12.	Stvarne vrijednosti [8,59]	43
Tablica 13.	Tablica intenziteta važnosti [58]	44
Tablica 14.	Prvi korak AHP metode	44
Tablica 15.	Drugi korak-normalizirana tablica usporedbe svojstava	45
Tablica 16.	Treći korak	45
Tablica 17.	Izračun konzistencije	46
Tablica 18.	Izračun ranga	47

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
FCM	/	pucanje pod naprezanjem (food contact materials)
TDI	/	tolerabilni dnevni unost (tolerable daily intake)
EFSA	/	Europska agencija za sigurnost hrane (European food safety authority)
SML	/	specifično ograničenje migracije (specific migration limit)
AHP	/	analitičko hijerarhijski proces (analytic hierarchy process)
M _w	/	molekulna masa (molecular weight)
FDA	/	Uprava za hranu i lijekove (Food and drug administration)
ADI	/	prihvatljivi dnevni unos (acceptable daily intake)
FCC	/	kemijski spojevi u kontaktu s hranom (food contact chemicals)
IAS	/	namjerno dodane substance (intentionally added substances)
NIAS	/	nenamjerno dodane substance (non- intentionally added substances)
PE	/	polietilen
PE-LD	/	polietilen niske gustoće
PE-HD	/	polietilen visoke gustoće
PS	/	polistiren
PP	/	polipropilen
PVC	/	poli(vinil-klorid)
PET	/	poli(etilen-tereftalat)
PLA	/	polilaktična kiselina
VCM	/	vinil-klorid
PAE	/	ftalati
BPA	/	bisfenol A
BPS	/	bisfenol S
BPF	/	bisfenol F
BPAF	/	bisfenol AF
DINP	/	di-izo-butil ftalat
BBP	/	butil-benzil ftalata
DOP	/	di-n-oktil
BDE	/	2,2,4,4-tetrabromodifenil
DBP	/	di-butilftalat
BBP	/	butil-benzilftalat
DEHP	/	bis(2-etilheksil)ftalat
DINP	/	di-izononilftalat
DIDP	/	di-izodecilftalat
PFAS	/	per- i polifluoroalkilne tvari

TWI	/	dozvoljeni tjedni unos (weekly tolaerable intake)
PFUnDA	/	perfluor-dekanoična kiselina
OPE	/	organofosfatni esteri
BFR	/	usporivači plamena
PCL	/	polikaprolakton
PBS	/	poli(butilen-sukcinat)
PBA	/	poli(butilen-adipat)
PBAT	/	poli(butilen-adipat-tereftalata)
Bio-PP	/	biopolipropilen
BIO-PE	/	biopolietilen
BIO-PET	/	biopoli(etilen-tereftalat)
BIO-PVC	/	biopoli(vinil-klorid)
PVOH	/	poli(vinil-alkohol)
EBS	/	etilen bis-stearamid
PBSL	/	poli(butilen-sukcinat/laktat)
PBSA	/	poli(butilen-sukcinat-adipat)
PBST	/	poli(butilen-sukcinat-tereftalat)
PVA	/	poli(vinil-amid)
PTN	/	poli(trimetilen-naftalat)
PTI	/	poli(trimetilen-izoftalat)
PTA	/	fosilna tereftalna kiselina
EG	/	etilen glikol
DMT	/	di-metil tereftalat
PTT	/	poli(trimetilen-tereftalat)
PBT	/	poli(butilen-tereftalata)
PEIT	/	Poli(etilen/izorbit-tereftalat)
PUR	/	poliuretan
BC	/	bakterijska celuloza
BW	/	pčelinji vosak (bee wax)
PHBV	/	poli(hidroksibutirat-3/hidroksivalerat)

SAŽETAK

Ovaj rad detaljno opisuje različite materijale koji se koriste za pakiranje hrane. Opisani su materijali dobiveni iz naftnih derivata, materijali dobiveni iz prirodnih izvora i metali. Posebno je obraćena pozornost na štetne tvari koje se nalaze u materijalima za pakiranje hrane. Proučen je veliki broj pakiranja i koje sve rizike nose sa sobom. Na temelju navedenih informacija korišten je analitički hijerarhijski proces (AHP) kako bi se identificirali najprikladniji materijali. U predizbor materijala su uzeti konvencionalni materijali koji se koriste u izradi ambalaže za pakiranje kolača i novi potencijalni materijali s boljom ekološkom održivosti. Konvencionalni materijali su izašli kao ukupno bolji izbor, ali novi materijalu su se pokazali kao potencijalna dobra zamjena u budućnosti.

Ključne riječi: Analitički hijerarhijski proces (AHP), ekološka održivost, materijali za pakiranje

SUMMARY

This paper describes in detail various materials used for food packaging. Materials obtained from petroleum derivatives, materials obtained from natural sources and metals are described. Special attention was paid to harmful substances found in food packaging materials. Many forms of packaging have been studied together with the risks due to their potential toxicity. Based on the above information, Analytical Hierarchy Process (AHP) was used to identify the most suitable materials. In the pre-selection of materials, conventional materials used in the production of cake packaging and new potential materials with better environmental sustainability were analysed. In general, conventional materials came out as a better choice, but the new material proved to be a potentially good substitute in the future.

Keywords: Analytical hierarchical process (AHP), environmental sustainability, packaging materials

1. UVOD

U suvremenom društvu, gdje potrošači sve više postaju svjesni važnosti zdrave prehrane i očuvanja okoliša, materijali za pakiranje hrane postaju pitanje od ključne važnosti. Polimerni materijali, često se primjenjuju u ambalaži hrane. Moraju, ne samo pružiti odgovarajuću zaštitu i privlačan izgled prehrambenih proizvoda, već i udovoljiti rastućoj zabrinutosti potrošača za njihovu zdravstvenu sigurnost i ekološku prihvatljivost. Ovaj rad istražuje širok spektar polimernih materijala za pakiranje hrane, pružajući pregled njihovih svojstava i upotrebe. Istovremeno, analizira najnovija znanstvena istraživanja koja sežu unazad najviše pet godina s ciljem prikaza toksičnih tvari prisutnih u tim materijalima, njihove dozvoljene koncentracije i uvjete pod kojima ove tvari mogu prijeći u hranu. Osim toga, u radu je obuhvaćena i problematika zdravstvene sigurnosti povezane s konzerviranim prehrambenim proizvodima, kao što su limenke i aluminijska ambalaža, uspoređujući relevantne nalaze iz dostupne literature. Kroz detaljnu analizu metala u tragovima koji se mogu pronaći u hrani i njihovog putovanja kroz različite faze životnog ciklusa hrane - od uzgoja do konzumiranja, dan je sveobuhvatan pregled problema koji se tiču materijala za pakiranje hrane. Osim osvrta na toksičnost, rad se bavi i ekološkim aspektima pakiranja hrane, s posebnim fokusom na ekološki prihvatljive materijale, uključujući biorazgradive i jestive materijale. Analiziraju se prednosti i nedostaci ovih alternativnih pristupa ambalaži hrane, kao i stavovi potrošača prema njima. Kroz primjenu analitičkog hijerarhijskog procesa (AHP), predstavljena je metodologija za donošenje informiranih odluka u odabiru materijala za pakiranje kolača, uzimajući u obzir sve navedene faktore. Ovaj multidisciplinarni pristup istraživanju i analizi materijala za pakiranje hrane nužan je kako bi se postigao ravnoteža između zaštite potrošača, očuvanja okoliša i inovacija u industriji hrane.

2. POLIMERNI MATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE I NJIHOVI ZAHTJEVI

Polimerni materijali različitog kemijskog sastava, igraju ključnu ulogu u modernom pakiranju hrane. Oni omogućuju kreiranje ambalaže različitih oblika, veličina i svojstava, istovremeno štiteći hranu od vanjskih utjecaja. Neki od najčešće korištenih polimernih materijala u prehrambenom pakiranju:

- polietilen niske gustoće (PE-LD)
- polietilen visoke gustoće (PE-HD)
- polipropilen (PP)
- poli(etilen-tereftalat) (PET)
- polistiren (PS)
- poli(vinil-klorid) (PVC).

2.1 Zahtjevi za polimerne materijale

Polimerni materijali koji se koriste za pakiranje hrane, moraju zadovoljiti niz strogo reguliranih zahtjeva. Uredba Europske unije [1] propisuje sljedeće

- Materijali i predmeti, uključujući aktivne i inteligentne materijale i predmete, proizvode se u skladu s dobrom proizvođačkom praksom tako da, pod uobičajenim i predvidivim uvjetima uporabe, ne prenose svoje sastojke u hranu u količinama koje bi mogle:
 - ugroziti zdravlje ljudi
 - uzrokovati neprihvatljivu promjenu u sastavu hrane
 - uzrokovati pogoršanje organoleptičkih svojstava hrane.
- Materijali i predmeti, koji još nisu u dodiru s hranom kada se stavljaju na tržište, moraju biti popraćeni:
 - riječima „za dodir s hranom” ili posebnom oznakom njihove uporabe, kao što je „uređaj za kavu“, „vinska boca“, „velika žlica“ i sl.
 - prema potrebi, posebnim uputama kojih se treba pridržavati radi sigurnog i ispravnog korištenja
 - nazivom ili trgovačkim nazivom i, u svakom slučaju, adresom ili registriranim sjedištem proizvođača, prerađivača ili prodavatelja odgovornog za stavljanje na tržište s poslovnim nastanom u zajednici

- odgovarajućim označivanjem ili identifikacijom radi osiguranja sljedivosti materijala ili predmeta
- u slučaju aktivnih materijala i predmeta, podacima o dopuštenoj uporabi ili uporabama ili relevantnim podacima, kao što su naziv i količina tvari koje otpušta aktivni sastojak, kako bi se subjektima u poslovanju s hranom koji koriste te materijale i predmete omogućilo da udovolje svim drugim odgovarajućim odredbama Zajednice ili, ako one ne postoje, nacionalnim odredbama primjenjivima na hranu, uključujući odredbe o označivanju hrane.
- Sljedivost materijala i predmeta mora biti osigurana u svim fazama radi lakše kontrole, povlačenja neispravnih proizvoda, informiranja potrošača i utvrđivanja odgovornosti.
- Vodeći računa o tehnološkoj izvedivosti, subjekti u poslovanju moraju raspolagati sustavima i postupcima koji omogućuju identifikaciju poslovanja koja isporučuju i kojima se isporučuju materijali ili predmeti i, kad je to primjereno, tvari i predmeti, obuhvaćeni ovom Uredbom i njezinim provedbenim mjerama koje koriste u svojoj proizvodnji. Ti se podaci, dostavljaju na zahtjev nadležnim tijelima.
- Materijale i predmete koji se stavljaju na tržište Zajednice je moguće identificirati putem odgovarajućeg sustava koji omogućuje njihovu sljedivost pomoću označivanja ili odgovarajuće dokumentacije ili obavješćivanja.
- Materijali stavljeni na tržište moraju biti u skladu s dobrom proizvođačkom praksom za materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom. [1]

Gore navedeni zahtjevi se odnose na polimere koji su obuhvaćeni u sljedećim kategorijama:

- materijali i predmeti i njihovi dijelovi koji se sastoje isključivo od plastičnih masa
- plastični višeslojni materijali i predmeti koji su spojeni ljepilima ili na neki drugi način
- materijali i predmeti iz prve dvije točke koji su otisnuti i/ili prekriveni premazom
- plastični slojevi ili plastični premazi koji služe kao brtvila u poklopcima i zatvaračima i zajedno s tim poklopcima i zatvaračima čine komplet od dva ili više sloja različitih vrsta materijala
- plastični slojevi u višeslojnim materijalima i predmetima od više različitih materijala.

Ovi zahtjevi se ne odnose na sljedeće materijale:

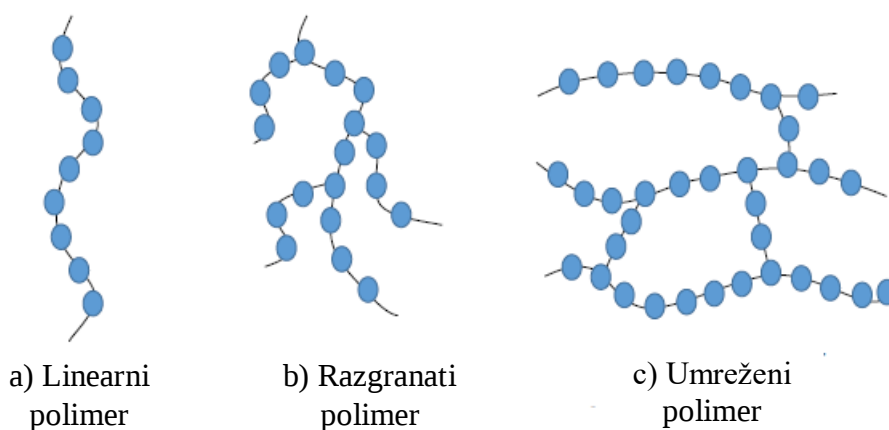
- ionsko izmjenjivačke smole
- gumu
- silikone.

Samo tvari uvrštene u popis tvari odobrenih od EU mogu se namjerno upotrebljavati u proizvodnji plastičnih slojeva u plastičnim materijalima i predmetima:

- monomeri ili druge ulazne sirovine
- dodaci (aditivi), osim bojila
- poboljšavala tvari u proizvodnji polimera, osim otapala
- makromolekule dobivene bakterijskom fermentacijom. [2]

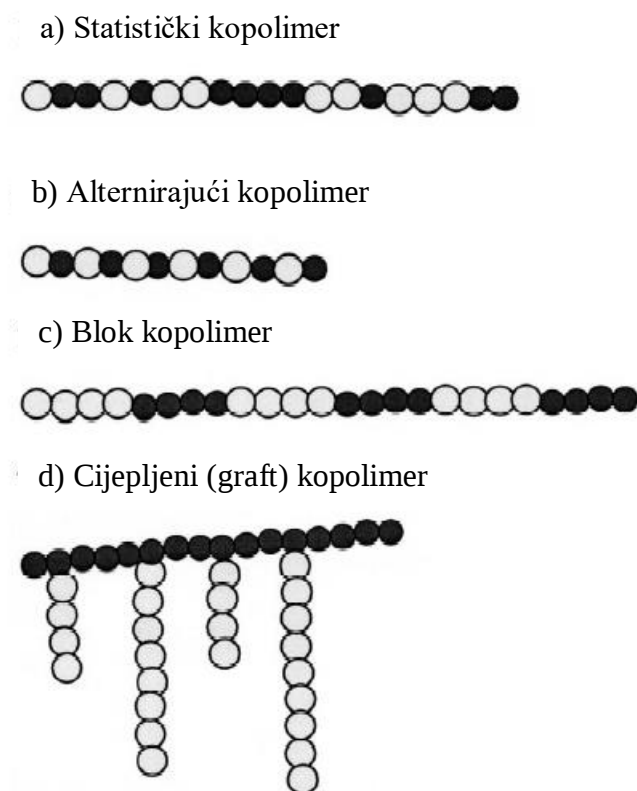
2.2 Klasifikacija polimera [3]

Polimeri su molekulni materijali s jedinstvenom karakteristikom da je svaka molekula ili dug lanac ili mreža ponavljajućih jedinica. Molekule polimera grade se spajanjem velikog broja molekula monomera, reakcijom polimerizacije, pri čemu mogu nastati linearni i razgranati lanci, te trodimenzionalne mreže (slika 1). Polimeri se u osnovi sastoje od glavnog lanca kojeg najčešće sačinjavaju ugljikovi atomi i brojnih bočnih grupa koje se razlikuju od polimera do polimera.



Slika 1. Shematski prikaz a) linearni polimer, b) razgranati polimer i c) umreženi polimer (PE) [4]

S obzirom na broj ponavljanih jedinica, postoje dvije vrste polimera: homopolimeri i heteropolimeri. Prvi imaju istu ponavljajuću građevinsku jedinicu u svojim molekulama; drugi su polimeri s dvije ili više različitih građevinskih jedinica redovito ili nepravilno raspoređenih diljem njihove duljine. Heteropolimeri nastaju kada dva različita monomera polymeriziraju zajedno, a terpolimeri kada se koriste tri monomera. Kopolimeri se mogu slagati na različite načine (slika 2). Jedan od njih je alternirajući kopolimer, u kojem se dvije različite ponavljajuće jedinice pojavljuju naizmjenično duž lanca. Zapravo je ekvivalentan homopolimeru u smislu pravilnosti. Drugi oblik je nasumični ili statistički kopolimer, u kojem su, tijekom polymerizacije, jedinice zauzele slučajni položaj duž lanca. Treća vrsta je blok kopolimer, koji se sastoji od segmenata homopolimera različitih duljina duž molekulnih lanaca.



Slika 2. Shematski prikaz kopolimera prema slaganju monomera a) statistički kopolimer, b) alternirajući kopolimer, c) blok kopolimer, d) cijepljeni kopolimer [5]

2.3 Polietilen (PE) [6]

Polietilen je svjetski najrašireniji polimer. Jedan od najjednostavnijih polimera i najčešći materijal za pakiranje hrane. Molekule PE-a grade se spajanjem mnogih velikog broja molekula monomera etilena (C_2H_4). Mogućnost proizvodnje PE-a širokog raspona stupnja kristalnosti i molekulne mase (M_w) omogućuje njegovu uporabu u tisućama različitih primjena. Gustoća kristalne faze je $1,003 \text{ g/cm}^3$, dok je gustoća amorfne faze $0,85 \text{ g/cm}^3$ [7]. U ovisnosti o stupnju kristalnosti, gustoća granulata obično je između $0,900$ i $0,965 \text{ g/cm}^3$. Kod uobičajenih M_w , te vrijednosti gustoće odgovaraju stupnju kristalnosti od 35 do 85%. Najviše se primjenjuje kao folija za pakiranje, vreće za skladištenje i smeće, vrećice za kupovinu, omote i aplikacije u staklenicima. Modul elastičnosti, rastezna čvrstoća i polarnost PE mogu se mijenjati promjenom stupnja kristalnosti granulata putem kopolimerizacije sa širokim rasponom komonomera. Kao rezultat toga, PE je vrlo svestran polimer s vrlo širokim rasponom svojstava, od krutog/lomljivog, duktilnog/žilavog do elastomernog. Neka od svojstava PE folija možemo vidjeti u tablici 1. Dvije glavne podskupine PE su PE-LD i PE-HD.

Tablica 1. Mehanička svojstva PE-a [8]

Gustoća (g/cm^3)	Svojna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
0,920	40	0,7	95

2.4 Polietilen niske gustoće (PE-LD) [3]

PE-LD se upotrebljava u pakiranju hrane u obliku ekstrudiranih folija i puhanih spremnika. To je polimer etilena, ugljikovodika koji se u velikim količinama nalazi kao nusproizvod rafiniranja nafte i drugih procesa. PE-LD karakterističan je po svojoj razgranatoj strukturi. Polimerizacija etilena može se odvijati u širokom rasponu temperatura i tlaka, ali je u većini komercijalnih visokotlačnih procesa temperatura prerade između 100°C i 350°C , a tlak između 101 i 304 MPa . Visoki tlak dovodi do velikog grananja lanca, pri čemu se formiraju i kratki i dugi lanci. Ima dobru rasteznu i prekidnu čvrstoću, udarnu žilavost i na kidanje, zadržavajući dobra svojstva i pri niskom temperaturama do -60°C . Iako je odlična barijera za vodu i vodenu paru, nije dobra barijera za plinove. Jedna od glavnih osobina PE-LD-a je njegova sposobnost da se spaja sam sa sobom pri čemu se dobivaju čvrsti zavari. Ne može biti zapečaćen visokim frekvencijama. Ima izvrsnu kemijsku postojanost, osobito na kiseline, lužine i anorganska otapala, ali je osjetljiv na ugljikovodike, halogenizirane ugljikovodike, ulja i masti. PE-LD

apsorbira te spojeve i bubri. Pri dugotrajnom opterećenju na zraku blizu prekidne čvrstoće doći će do loma. Međutim, kada su istovremeno izloženi i fizičkom opterećenju i kemijskom mediju, dramatično se skraćuje vrijeme do loma. Svojstva PE-LD prikazana su u tablici 2.

Tablica 2. Mehanička svojstva PE-LD-a [8]

Gustoća (g/cm^3)	Svojna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
0,923	220	0,244	90

2.5 Polietilen visoke gustoće (PE-HD) [3]

PE-HD je nepolarni, linearni polimer koji ima puno linearniju strukturu od PE-LD-a. Linearna struktura omogućuje mu lakšu kristalizaciju. Stupanj kristalizacije mu je do 90%, dok je kod PE-LD niža od 50%. Iako je djelomično razgranat, grane su kratke i malobrojne. Folija od PE-HD-a je kruća i tvrđa od PE-LD, a gustoće se kreću od 0,940 do 0,975 g/cm^3 . Budući da PE-HD sadrži kristalnu i amorfnu fazu, gustoća izravno odražava udio svake od njih. Veći udio kristalne faze značajno utječe na sva svojstva. Rasteznu i prekidna čvrstoća su veće, ali mu je udarna žilavost niža od PE-LD-a. Zahvaljujući većem udjelu kristalne faze, kemijska postojanost PE-HD-a također je bolja od one PE-LD-a, posebice postojanost na ulja i masti. Folija nudi izvrsnu zaštitu od vlage, a zbog manjeg udjela slobodnog volumena ima i smanjenu propusnost plina u usporedbi s PE-LD folijom. S druge strane kristalna faza ga čini neprozirnim. Nativna PE-HD folija bijele je boje, prozirnost mu ovisi o udjelu kristala i stoga se za neke primjene može koristiti kao alternativa papiru. PE-HD se oblikuje u boce za različite primjene u pakiranju pića, iako se za tu primjenu pretežno koristi PET koji općenito ima bolja svojstva od PE-HD-a. Svojstva PE-HD prikazana su u tablici 3.

Tablica 3. Mehanička svojstva PE-HD-a [8]

Gustoća (g/cm^3)	Svojna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
0,954	31,3	0,995	90

2.6 Polistiren (PS) [3]

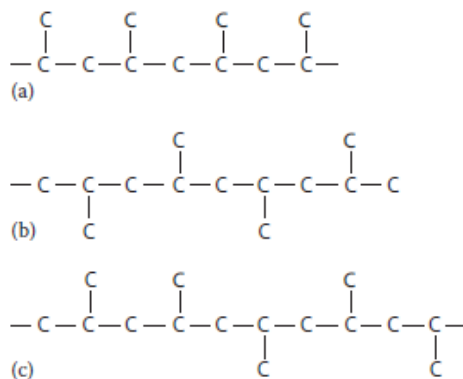
Reakcijom etilena i benzena uz odgovarajući katalizator, nastaje etilbenzen, a zatim, postupkom katalitičke dehidrogenacije, nastaje stiren (poznat i kao vinil-benzen). PS se proizvodi adicijskom polimerizacijom stirena i obično se sastoji od ~1000 jedinica stirena. Ovaj polimer je obično ataktan i stoga je u potpunosti amorfan, jer golema priroda benzenskih prstenova sprečava bliski pristup lancima. Pri temperaturama skladištenja pakiranja hrane, on je u staklastom stanju jer je njegovo staklište u rasponu od 90 °C do 100 °C zbog učvršćivanja benzenskim prstenovima. To rezultira materijalom koji je čvrst i krhak pri sobnoj temperaturi, ali izvrsnih optičkih svojstava. Kiseline i lužine na njega ne djeluju, topiv je u višim alkoholima, ketonima, esterima, aromatskim i kloriranim ugljikovodicima i nekim uljima. PS je slaba barijera za vodenu paru i plinove. Orijentirana folija može se toplo oblikovati u različite oblike, iako se moraju primijeniti posebne tehnike zbog zaostalih naprezanja uslijed orijentacije zbog kojih ima tendenciju skupljanja pri zagrijavanju. Orijentirana PS folija pri sobnoj temperaturi ima visok stupanj optičke jasnoće, visok površinski sjaj i izvrsnu dimenzijsku stabilnost, posebno u odnosu na relativnu vlažnost. Jedna od njegovih najčešćih primjena je pakiranje svježih proizvoda budući da je propustan za O₂ i vodenu paru. Svojstva PS-a prikazana su u tablici 4.

Tablica 4. Mehanička svojstva PS-a [8]

Gustoća (g/cm ³)	Svojna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
1,05	70	2,5	90

2.7 Polipropilen [3]

Polipropilen je linearni polimer koji sadrži malo ili nimalo nezasićenih veza. Ovisno o vrsti katalizatora i uvjetima polimerizacije, molekulska struktura dobivenog polimera sastoji se od tri različite vrste stereo konfiguracija: izotaktne, sindiotaktne i ataktne, kao što je prikazano na slici 3.



Slika 3. (a) izotaktne PP, (b) sindiotaktne PP, (c) ataktne PP [3]

Izotaktni PP, najčešći komercijalni oblik PP homopolimera, nikada nije savršeno stereo-pravilan, a stupanj izotaktnosti varira od 88 % do 97 %. To je materijal visokog stupnja kristalnosti s dobrom kemijskom i toplinskom otpornošću, ali slabom prozirnošću. PP je krut i ima relativno visoko talište, za polimer široke potrošnje. Što je viši stupanj izotaktnosti, veća je udio kristalne faze i, prema tome, više mu je talište, kao i rastezna čvrstoća i tvrdoća. PP ima nižu gustoću (900 g/cm^3) i višu temperaturu omekšavanja ($140 \text{ }^\circ\text{C}$ - $150 \text{ }^\circ\text{C}$) od PE-a, nisku propusnost vodene pare, srednju propusnost plinova, dobru postojanost na masti i kemikalije, dobru postojanost na abraziju, stabilnost pri visokim temperaturama, dobar sjaj i visoku jasnoću, a posljednja dva faktora čine ga idealnim za obrnuto tiskanje. PP se može oblikovati puhanjem i injekcijskim prešanjem, pri čemu se injekcijsko prešanje naširoko koristi za proizvodnju čepova za PE-HD, PET i staklene boce, kao i lonaca i tankostjenih spremnika. Svojstva PP-a prikazana su u tablici 5.

Tablica 5. Mehanička svojstva PP-a [8]

Gustoća (g/cm^3)	Svojna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
0,905	40	1.5	90

2.8 Poli(vinil-klorid) (PVC) [3]

Etilen diklorid nastaje reakcijom adicije klora s etilenom, koji se zatim dehidroklorira ili "razbija" da bi se dobio monomer vinil-klorida (VCM). Adicijskom polimerizacijom VCM-a nastaje PVC. Iz strukture VCM-a može se vidjeti da se dodavanje molekula u rastući lanac može odvijati od glave prema glavi, od glave prema kraju ili potpuno nasumično. Polimerizacija PVC-a u prva dva oblika daje pravilnije molekule i kristalastu strukturu, dok nasumični raspored mera daje amorfnu strukturu. Općenito, PVC polimerizira u ataktnom obliku i stoga je uglavnom amorfni polimer. Iz osnovnog polimera može se dobiti niz PVC folija s vrlo različitim svojstvima. Dvije glavne varijable su promjene u formulaciji (uglavnom sadržaj omekšavala) i usmjerenosti molekula. Prvi mogu dati folije u rasponu od krutih, oštih folija do vlažnih, ljepljivih i rastezljivih folija. Stupanj orijentacije također se može mijenjati od potpuno jednoosne do uravnotežene dvoosne. Mogu se proizvesti iznimno čiste i sjajne folije koji imaju visoku rasteznu čvrstoću i krutost. Gustoća je visoka i iznosi oko $1,4 \text{ g/cm}^3$. Propusnost vodene pare viša je nego kod poliolefina (PP i PE), ali je propusnost plinova niža. Neomekšani PVC ima izvrsnu postojanost na ulja, masti i masnoće, a također je otporan na kiseline i lužine. PVC je kemijski inertan i samogasiv. Tanka, omekšana PVC folija naširoko se koristi za rastezljivo omatanje pladnjeva sa svježim crvenim mesom i proizvodima. Relativno visoka propusnost vodene pare PVC-a sprječava kondenzaciju na unutarnjoj strani folije. Orijentirane folije koriste se za omote proizvoda i svježeg mesa, ali ih folije od linearnog polietilena niske gustoće (PE-LLD) sve više zamjenjuju u mnogim primjenama. Neomekšani PVC kao kruti lisnati materijal toplinski se može oblikovati u razne proizvode poput umetaka u bombonjere ili pladnjeva za kekse. Neomekšane PVC boce imaju bolju prozirnost, postojanost na ulje i barijerna svojstva od onih izrađenih od PE-HD-a. Međutim, omekšavaju ih određena otapala, posebno ketoni i klorirani ugljikovodici. Iako su zastupljeni na tržištu prehrambene ambalaže, uključujući voćne sokove i jestiva ulja, posljednjih su godina sve više zamijenjeni PET-om. Svojstva poli(vinil-klorida) prikazana su u tablici 6.

Tablica 6. Mehanička svojstva PVC-a [8]

Gustoća (g/cm^3)	Svojna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
1,23	85,5	2,24	90

2.9 Poli(etilen-tereftalat) (PET) [3]

Poli(etilen-tereftalat) je linearni, prozirni plastomer s talištem od 267 °C i staklištem između 67 °C i 80 °C. Ima sposobnost kristalizacije pod određenim uvjetima. PET je krut i čvrst materijal dok je u staklastom stanju. Orijentacija makromolekula može se postići istezanjem tijekom kalupljenja i ekstruzije, što dodatno povećava njegovu čvrstoću i krutost. PET boce i folije uglavnom su amorfne s kristalima manjim od valne duljine vidljivog svjetla, te posljedično izvrsnom prozirnošću. Međutim, kristalasti PET spremnici imaju viši stupanj kristalnosti, veće kristale i neprozirne su bijele boje. Izvanredna svojstva PET folije kao materijala za pakiranje hrane su visoka rastezna čvrstoća, izvrsna kemijska postojanost, niska gustoća, dobra elastičnost i stabilnost u širokom rasponu temperatura (-60 °C do 220 °C). Visoka rastezna čvrstoća čini PET-a prikladnim za proizvode koji se „kuhaju u vrećici“, za zamrzavanje prije upotrebe, i kao vrećice za pećnicu gdje mogu izdržati visoke temperature bez raspadanja. PET je obično laminiran ili koekstrudiran s PE-LD-om, gdje je obično vanjski i primarni potporni sloj takvih laminata. Svojstva PET-a prikazana su u tablici 7.

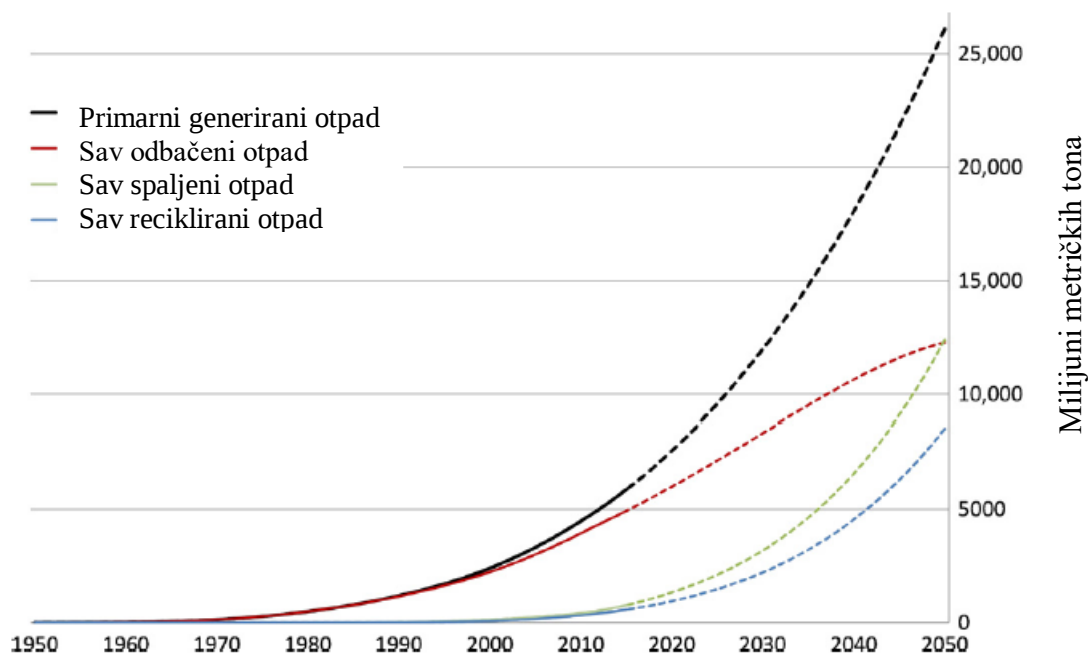
Tablica 7. Mehanička svojstva PET-a [8]

Gustoća (g/cm ³)	Savojna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
1,36	103	3,25	99

2.10 Recikliranje i količina plastike [9]

Tijekom godina, svijet nije obraćao pažnju na utjecaj brzog rasta upotrebe plastike. To je dovelo do velikih količina mješovitih vrsta plastičnog otpada koji ulaze u okoliš bez upravljanja. Plastična ambalaža čini polovicu ukupnog svjetskog plastičnog otpada. Potražnja za pakiranjem hrane u porastu je kao rezultat povećane globalne potražnje za hranom zbog rasta stanovništva. Većina ambalaže sastoji se od plastike za jednokratnu upotrebu koja se odbacuje u kratkom periodu te završava u okolišu, zagađujući zemlju, vodu i prehrambeni lanac. Prehrambena industrija se potiče na smanjenje, ponovnu upotrebu i recikliranje materijala za pakiranje. U razvijenim zemljama ambalaža čini oko 2% bruto društvenog proizvoda, a većina materijala za pakiranje koristi se u prehrambenoj industriji. Industrija pakiranja zahtijeva lagane materijale, čime se smanjuju masa proizvoda troškovi prijevoza (i zagađenje), kao i mase otpadnog materijala od pakiranja na kraju životnog vijeka. Fosilna goriva glavna su sirovina koja se koristi u proizvodnji plastike. Prema podacima iz 2009. za petrokemijska industrija plastike koristi do 8% svjetske nafte, pri čemu 50% služi kao sirovina, a ostalih 50%

kao gorivo. U 2019., 10 godina kasnije, 10% globalne proizvodnje nafte iskorišteno je za proizvodnju plastike, od čega je 40% utrošeno pri proizvodnji jednokratne plastike. Polimeri iz derivata nafte koji se intenzivno za pakiranje uključuju PP, PS, PVC, PE i PET. Rezultat je to njihove niske gustoće, dobrih mehaničkih svojstava, dobrih barijernih svojstava među mnogim drugim svojstvima. Proizvodi izrađeni od plastike nakon upotrebe mogu se odbaciti, reciklirati ili spaljivati. Do 1980. gotovo je sav plastični otpad završio na odlagalištima jer je recikliranje i spaljivanje bilo zanemareno. Spaljivanje s ciljem upravljanja plastičnim otpadom počelo je rasti od 1980. godine, a od 1990. povećava se udio reciklirane plastike. U 2015. godini kumulativno je proizvedeno otprilike 6300 milijuna tona plastičnog otpada, pri čemu je otprilike 9% reciklirano, 12% je spaljeno, a 79% je akumulirano na odlagalištima ili u prirodnom okruženju. Na slici 4 možemo vidjeti porast plastičnog otpada kroz godine i potencijalni rast koji se predviđa 2050.



Slika 4. Rast plastičnog otpada od 1950. do 2050. [9]

Pri recikliranju plastike, kemikalije dodane tijekom proizvodnje plastike, uključujući završne slojeve poput boja za tiskanje i prevlaka, predstavljaju dodatni izazov. Osim toga, recikliranje plastike za pakiranje hrane također zahtijeva da otpadna plastika bude čista od zagađivača hrane. Također je potrebna desorpcija svih tvari iz hrane koje su mogle pronaći put do polimera za pakiranje. Postupci recikliranja plastike u velikoj su mjeri usmjereni na primarne i sekundarne postupke recikliranja, što zahtijeva usvajanje novih procesa recikliranja kako bi se poboljšao kapacitet i učinkovitost recikliranja. Primarno recikliranje, također poznato kao recikliranje u zatvorenom krugu, proces je uzimanja nekontaminirane odbačene plastike i

izravnog pretvaranja tog materijala u isti "novi" proizvod, idealno bez gubitka svojstava [10]. Sekundarno recikliranje odnosi se na mehaničko recikliranje, pri čemu je kemijski identitet polimera nepromijenjen, ali je polimer na neki način fizički ponovno prerađen, te se stoga općenito koristi za različite svrhe od svoje izvorne upotrebe [10]. Postoji primarna, sekundarna i tercijarna ambalaža. Primarna ambalaža je ona koja je u izravnom kontaktu s proizvodima i kojom će rukovati potrošač. Sekundarna ambalaža grupira pojedinačne jedinice (primarna pakiranja) zajedno za transport i može se dizajnirati tako da bude spremna za police gdje može prikazati primarno pakiranje za reklamiranje u maloprodajnim mjestima. Tercijarno pakiranje služi za skladištenje i rukovanje sekundarno pakiranim proizvodima. Plastike za pakiranje u kontaktu s hranom posebno se razmatra od ostale plastike. Prema američkoj upravi za hranu i lijekove (FDA), plastiku za primarnu ambalažu najbolje je spaliti ili kemijski reciklirati. Sekundarna i tercijarna ambalaža imaju manje varijacija materijala i stoga se lako razvrstavaju za recikliranje ili ponovnu uporabu. Razvrstana primarna ambalaža, kontaminirana je i često oštećena te stoga predstavlja problem pri razvrstavanju, recikliranju i ponovnoj uporabi. Ova velika količina nereciklirane plastične ambalaže može se smanjiti održivim sustavima upravljanja otpadom koji materijalno i energijski recikliraju plastiku.

3. ANALIZA TOKSIČNIH TVARI U POLIMERNIM MATERIJALIMA: DOZVOLJENE KONCENTRACIJE I UVJETI PENETRACIJE U HRANU

3.1 Pregled toksičnih tvari u polimernim materijalima

Proizvodi od polimernih materijala su poznati po svojoj praktičnosti i efikasnosti, no postoji sve veća potreba za razumijevanjem njihovog potencijalnog utjecaja na zdravlje ljudi i sigurnost hrane. Mnoge opasne skupine kemikalija možemo povezati s plastičnom ambalažom:

- bisfenoli
- ftalati
- polifluoralkalni i perfluoroalkalni spojevi
- teški metali
- usporivači gorenja. [11]

3.2 Bisfenol A (BPA)

Svjetsko tržište za flaširanje vode raste iz godine u godinu. Danas je, kako bi se osigurala sigurnost potrošača, važno provjeriti moguću migraciju spojeva iz boca u vodu koja se u njima nalazi. Potencijalni zdravstveni rizici zbog širenja izloženosti bisfenolu A (BPA) i ftalatima (PAE) putem konzumacije boce vode postali su važno pitanje. Izvješća pokazuju da je u 2018. 64% proizvedenih boca napravljeno od PET, 34% PE-HD, 1,8% od PP i 1% drugih (polikarbonat (PC) uključen ovdje). U 2018. godini, oko 7,7% (27,64 milijuna tona od ukupne proizvodnje plastike od 359 milijuna tona) potražnje za plastikom u svijetu činili su PET, koji se koristi za izradu boca za vodu, bezalkoholna pića, sokove i sredstva za čišćenje. PET i PC kao materijali za pakiranje široko se koriste za flaširanu vodu. BPA i ftalati nedavno su otkriveni u komercijalnim bocama vode, što izaziva zabrinutost i rasprave o mogućim rizicima za ljudsko zdravlje [12].

Mnogi ljudi radije piju vodu iz boce nego vodu iz slavine. Ponekad se flaširana voda dugo čuva u plastičnim bočicama. Te plastične boce mogu u vodu ispuštati neke štetne tvari, osobito kada su izložene promjeni temperature, što može utjecati na ljudsko zdravlje. Zbog svoje fenolne strukture pokazalo se da BPA stupa u interakciju s estrogenskim receptorima i da djeluje kao agonist ili antagonist putem signalnih putova ovisnih o endokrinom receptoru. Stoga se pokazalo da BPA igra ulogu u patogenezi nekoliko endokrinih poremećaja uključujući žensku i mušku neplodnost, preuranjeni pubertet, tumore ovisne o hormonima kao što su rak dojke i prostate i nekoliko metaboličkih poremećaja uključujući sindrom policističnih jajnika.

Najnovija preporuka EFSA (Europska agencija za sigurnost hrane) za dnevni unos je najviše 0,2 ng/kg tjelesne mase. [13]

U istraživanju u Poljskoj gornja granica koncentracije BPA u vodi iz PET ambalaže bila je 15 ng/L (nanograma po litri). Unosom pola litre takve vode, konzumira se otprilike 7,5 ng BPA dnevno. Za osobu mase 70 kg, to bi bilo oko 0,1071 ng/kg tjelesne mase po danu, što bi i dalje bilo u granicama EFSA-a preporuke, ali puno bliže gornjoj granici nego prema prijašnjoj preporuci od 4 µg/kg tjelesne mase. [14]

3.3 Bisfenol S (BPS)

Budući da je javnost svjesna toksičnosti BPA, na proizvodima na kojima je istaknuto da su bez BPA (*BPA free*), najčešće se koristi BPS. Općenito gledano, spojevi bisfenola nalaze se diljem suvremenog svijeta u plastici koja se koristi za skladištenje hrane. Ovi se polimeri također naširoko koriste u pakiranju dječje formule, bočica za bebe, obloge konzervirane hrane i pića, zubnih implantata i potvrda o prodaji. Međutim, uglavnom ova plastika ulazi u prehranu kada ljudi mikrovalno peku hranu u plastičnim posudama za hranu ili jedu i piju od plastike koja je bila izložena velikom trošenju ili jakim kemikalijama koje razgrađuju monomere i oslobađaju ih u hranu ili piće. [15]

Plastika bez BPA izrađena je pomoću analoga bisfenola s vrlo sličnim strukturnim i kemijskim svojstvima. Na primjer, svi bisfenoli se proizvode kombiniranjem fenola s acetonom (BPA), formaldehidom (BPF), heksafluoroacetonom (BPAF) ili sumpornim trioksidom (BPS). Monomer (BPS) je najčešći analog bisfenola koji se prodaje kao proizvod bez BPA. Bisfenol S je bio najistraženiji od bisfenolnih analoga i najčešća je zamjena za BPA. Razlog za zamjenu BPA-a BPS-om bio je da je manje vjerojatno da će BPS izlučivati monomere u hranu i piće.

Iako nema ni blizu toliko informacija dostupnih o BPS-u da ima endokrini ometajuće učinak, zamjena BPA s BPS-om izaziva zabrinutost. Ograničen broj trenutno dostupnih studija koje se bave biološkim interakcijama BPS-a s organizmom pokazuju da je BPS također sposoban oponašati svojstva hormona. [16]

Neka istraživanja pokazuju da je u Americi i Aziji kod 81% populacije pronađen BPS u urinu, stoga je pokrenut niz istraživanja o sigurnosti BPS-a [15].

Bisfenol S (BPS) trenutačno je odobren za upotrebu kao monomer u plastičnim materijalima koji dolaze u dodir s hranom (FCM) s ograničenjem specifične migracije (SML) od 0,05 mg/kg hrane [17].

3.4 Ftalati

Ftalati su višenamjenski sintetski kemijski spojevi koji se nalaze u širokom spektru potrošačkih i industrijskih proizvoda, a uglavnom se koriste za poboljšanje mehaničkih svojstava plastike, dajući joj fleksibilnost i mekoću. U Europskoj uniji zabranjeni su ftalati u količinama većim od 0,1% mase u većini pakiranja hrane. Četiri uobičajena ftalata koji se nalaze u različitim pakiranjima hrane su di-izo-butil ftalata (DIBP), butil-benzil ftalata (BBP), di-n-oktil ftalata (DOP) i 2,2,4,4-tetrabromodifenil (BDE). Ljudi su izloženi ftalatima na različite načine kao što su dermalni kontakt, udisanje i gutanje. Međutim, zbog obilja plastike u našem društvu, izloženost ftalatima je sveprisutna, što predstavlja veliki problem kako na razini okoliša tako i na razini zdravlja. U Europi je osam milijuna tona plastike iskorišteno za pakiranje hrane i pića, što je jedno od područja u kojem plastika daje veliki doprinos. Prisutnost ftalata u okolišu i pakiranjima hrane je pitanje od posebne zabrinutosti, ne samo sa zdravstvenog gledišta, s obzirom na njihovu ulogu kemikalija koje ometaju rad endokrinog sustava i njihovo djelovanje na smanjenje proizvodnje testosterona i promjenu funkcije štitnjače, ali i zbog njihovih ekoloških učinaka. Kardiovaskularne bolesti, displazija i malformacije reproduktivnog sustava neki su od drugih štetnih učinaka povezanih s ftalatima prema izvješćima u nekoliko studija toksičnosti. Štoviše, prenatalna izloženost nekim ftalatima povezana je sa stanjem muških spolnih organa, što može povećati rizik od raka testisa i prostate te smanjiti plodnost. Ftalati utječu na razvoj mozga i povezani su s problemima učenja i ponašanja kod djece. [18]

Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) postavila je granice tolerabilnog dnevnog unosa (TDI) za različite ftalate kako bi osigurala zaštitu zdravlja potrošača. Prema tim smjernicama, TDI vrijednosti za neke od najčešćih ftalata su sljedeće: za di-butilftalat (DBP) iznosi 0,01 mg po kilogramu tjelesne mase dnevno, za butil-benzilftalat (BBP) 0,5 mg/kg tjelesne mase dnevno, za bis(2-etilheksil)ftalat (DEHP) 0,05 mg/kg, za di-izononilftalat (DINP) i di-izodecilftalat (DIDP) iznosi 0,15 mg/kg tjelesne mase dnevno. Ove vrijednosti su uspostavljene kako bi bile zaštitne za sve skupine stanovništva, uključujući osjetljive skupine poput djece i trudnica. Primjerice, uzimajući u obzir TDI za DEHP od 0,05 mg/kg tjelesne mase, prosječna odrasla osoba teška 70 kg može tolerirati unos od 3,5 mg DEHP-a dnevno. Količina ftalata koja može migrirati iz ambalaže u hranu ovisi o brojnim faktorima, uključujući vrstu hrane, temperaturu, vrijeme kontakta i količinu ftalata prisutnih u materijalu ambalaže. Prosječna osoba svaki od gore navedenih ftalata na dnevnoj razini unese u µg. Specifični migracijski limiti (SML) za ftalate u materijalima koji dolaze u kontakt s hranom postavljeni su tako da se, čak i uz svakodnevnu konzumaciju, ne prelazi TDI, ali zbog potencijalnih trajnih oštećenja organizma, ne smije ih se uzeti olako. [19]

3.5 Polifluoralkalni i perfluoroalkalni spojevi [20]

Per- i polifluoroalkilne tvari (PFAS) čine veliku grupu sintetskih kemijskih spojeva s dugom poviješću uporabe u industrijskim i potrošačkim proizvodima. Regulatorne i javnozdravstvene agencije su priznale da izloženost visokim razinama nekih PFAS-a može uzrokovati štetne zdravstvene učinke, uključujući smanjenje odgovora antitijela na cjepiva, povećanje razine kolesterola, niske tjelesne mase novorođenčadi i povećan rizik od visokog krvnog tlaka. Toksikološki dokazi upućuju na to da izloženost određenim spojevima PFAS, osobito dugolančanim spojevima, može predstavljati rizike za ljudsko zdravlje za imunološki, endokrini i reproduktivni sustav. PFAS se smatraju trajnim organskim zagađivačima. Kao takvi, očekuje se da će ostati u okolišu godinama. Kako se analiza i ispitivanje mjesta zagađenih PFAS-om i utjecaja na pitku vodu nastavljaju razvijati, sve je veći interes za koliko se PFAS-a unosi iz hrane u ukupnoj izloženosti ljudi. Smatra se da dva glavna procesa dovode do kontaminacije hrane s PFAS-ovima, naime bioakumulacija u vodenom i kopnenom hranidbenom lancu i prijenos s kontaktnih materijala koji se koriste u obradi i pakiranju hrane. Zemaljski sastojci hrane bi naravno također mogli biti kontaminirani izravno putem atmosferskog taloženja, ali je vjerojatno da bi ovaj put mogao biti važan samo u blizini značajnih izvora. Može se pretpostaviti da kontaminacija uslijed pakiranja i obrade odražava trenutnu proizvodnju i upotrebu PFAS-a, dok se smatra da bioakumulacija odražava dugotrajnu upotrebu. Unos raznih PFSA-a u zemljama u Europi dan je u tablici 8.

Tablica 8. Raspon srednje izloženosti PFAS u hrani dojenčadi [20]

PFAS	Raspon srednje izloženosti hranom u dojenčadi (ng/kg tjelesne mase)					
	Srednja donja granica izloženost hranom			Srednja gornja granica izloženost hranom		
	Minimum	Medijan	Maksimum	Minimum	Medijan	Maksimum
PFBA	0,15	0,68	2,37	2,49	8,99	19,89
PFPeA	0,06	0,38	0,78	6,32	13,20	35,72
PFHxA	0,29	0,63	1,85	8,76	17,55	28,74
PFHpA	0,84	2,49	6,92	8,75	15,59	24,87
PFOA	0,11	0,19	0,39	8,88	17,33	27,76
PFNA	1,14	4,13	11,73	11,11	17,42	29,43
PFDA	0,99	3,73	10,48	10,55	16,49	27,85
PFAUnDA	< 0,01	0,01	0,22	10,34	18,83	29,37
PFDODA	1,85	7,40	21,28	13,72	21,44	43,41
PFTTrDA	< 0,01	0,01	0,13	3,85	11,50	22,24
PFTeDA	< 0,01	< 0,01	0,01	2,37	6,60	18,35
PFBS	0,03	0,10	0,12	11,37	18,73	30,47
PFHxS	0,09	0,19	0,36	11,00	16,74	29,03
PFHpS	< 0,01	< 0,01	< 0,01	5,48	11,13	26,67
PFOS	0,23	0,36	1,26	11,78	20,10	31,44
PFDS	< 0,01	< 0,01	< 0,01	5,05	10,81	26,47
FOSA	< 0,01	0,01	0,14	15,78	30,52	47,63

Budući da je akumulacija tijekom vremena važna, utvrđen je prihvatljiv tjedni unos (TWI) od 4,4 ng/kg tjelesne mase tjedno. U odnosu na neke PFSA-ove u tablici to je jako niska tjedna količina s obzirom da spojevi kao PFAUnDA prelaze prihvatljivu granicu na dnevnoj razini. Visoke količine (PFAUnDA) mogu izazvati tip 1 dijabetesa.

3.6 Usporivači gorenja

Usporivači gorenja obuhvaćaju široku i raznoliku grupu spojeva koji se koriste za sprečavanje gorenja ili barem za usporavanje razvoja gorenja. Postoje tri glavne kategorije kemijskih sredstava za zaustavljanje plamena: halogenirani ugljovodici, organofosforni spojevi i anorganski proizvodi često na osnovi metalnih hidroksida. Bromirani usporivači gorenja su genotoksični i kancerogeni i stoga bi mogla predstavljati potencijalni zdravstveni problem. Međutim, zbog njihove kemijske reaktivnosti i nedostatka trajnosti u okolišu, ne očekuje se njihova pojava u hrani. Međutim, njihova očita genotoksičnost i kancerogenost opravdavaju daljnje praćenje njihove moguće pojave u okolišu i hrani. [21]

Organofosfatni esteri (OPE) i omekšavala, sve se više koriste kao zamjene za bromirane usporivače plamena (BFR), koji se postupno ukidaju zbog sve većih zabrinutosti zbog njihove potencijalne toksičnosti, a proizvodnja OPE-a se povećala s ~0,3 na 1,0 milijuna tona.

Preporuka EFSA-e je potreba za dodatni razvoj analitičke metode za određivanje novih OPE-a i novih BFR-ova. Potrebno je staviti na raspolaganje autentične referentne standarde i ovjerene referentne materijale. [22]

3.7 Teški metali [23]

Teški metali mogu se detektirati u hrani. One mogu doći u hranu putem čeličnog kuhinjskog pribora, biljaka koje akumuliraju metale iz tla, iz mesa. Kako je opisano u nastavku, ovi elementi iznimno se rijetko nalaze u plastičnoj ambalaži, a u nekim slučajevima je detektiran prijelaz s hrane (poglavito mesa) na ambalažu.

3.7.1 Nikal [24]

EFSA je 2005. procijenila oralnu izloženost niklu iz hrane (EFSA, 2005). Inhalacijski nikal je utvrđen kao ljudski kancerogen, koji je međunarodna agencija za istraživanje raka klasificirala u grupu 1 za uzrok raka. Kod ljudi, oralni unos može pogoršati alergijski kontaktni dermatitis kod osoba osjetljivih na nikal. Procjenjuje se da je učestalost ovog stanja do 15% žena, od kojih su mnoge nedijagnosticirane. Izvor nikla u hrani je oslobađanje iz kuhinjskog pribora od nehrđajućeg čelika i biljaka za hranu koji akumuliraju nikl iz tla. Prosječni doprinos kuhinjskog posuđa nije poznat, ali bi mogao doprinijeti i do 1 mg/dan.

3.7.2 Bakar

U usporedbi s srebrom, biocidna aktivnost bakra je slabija. Bakar je jeftiniji i može se dobiti ekološkim metodama. Nanočestice bakra mogu se koristiti u materijalima za pakiranje hrane kao funkcionalni dodaci s antibakterijskim svojstvima. Bakra se može naći u hrani kao ioni ili soli u koncentracijama manjim od 2 mg Cu^{2+} /kg (meso, riba, pekan orasi, zeleno povrće) i do 39 mg Cu^{2+} /kg u kakaovcu i jetri, igrajući važnu ulogu u stvaranju metaloproteina i enzima. Bakar je esencijalni mikronutrijent i također regulirani proizvod koji se koristi u kontroli štetočina u ekološkoj i konvencionalnoj poljoprivredi. [25]

I nedostatak i prekomjerna izloženost bakru mogu imati štetne učinke na zdravlje. Bakar kao štetni element se rijetko taloži u ljudskome tijelu. Kritične grupe koje se trebaju pripaziti na unos bakra su osobe s Wilsonovom bolešću (WD, genetska bolest s izravnim utjecajem na homeostazu bakra) koja može izazvati oštećenje jetre i bubrega. Znanstveni odbor (SC) zaključuje da se ne očekuje zadržavanje bakra pri unosu od 5 mg/dan i utvrdio je prihvatljivi dnevni unos (ADI) od 0,07 mg/kg tjelesne mase. [26]

3.7.3 Cink

Različite anorganske nanočestice kao što su titanijev oksid, cinkov oksid, bakrov oksid, srebro i zlato su preferirane anorganske nanočestice koje se zbog antimikrobnog djelovanja koriste u pakiranju hrane. Povećana otpornost bakterija na antibiotike, njihova mutacija i nedostupnost cjepiva uzrokuje mnoge zdravstvene opasnosti za ljudska bića. ZnO nanočestice dostupne su u brojnim konfiguracijama u usporedbi s drugim metalnim oksidima, uključujući nano-rešetke. [27] Odbor CEF-a, razmatrajući prikupljene podatke, zaključio je da nanočestice cinkovog oksida, ne migriraju u nanoformi kada se dodaju u neomekšane polimere. Stoga bi se procjena sigurnosti trebala usredotočiti na migraciju topljivog ionskog cinka. Dostupni podaci o migraciji za cink u skladu su s trenutnim SML-om, ali u kombinaciji s izloženošću hranom iz drugih izvora UL od 25 mg/osobi dnevno može biti premašen. [28]

3.7.4 Mangan

Teški metali apsorbirani kroz sustav prehranbenog lanca i zagađenje zraka mogu se nakupljati u tijelu, uzrokujući smanjenje apsorpcije kalcija i štetne zdravstvene učinke na koštanu masu. Međutim, postoje proturječni dokazi koji okružuju odnos između unosa mangana, selenia i žive i osteoporoze. Svi se spojevi mangana smatraju iritirajućim sredstvima za oči, pri čemu manganov kelat glicina i manganov kelat aminokiselina dodatno imaju iritirajuće djelovanje na kožu, a potonji povećava osjetljivost kože. Prisutnost nikla u aditivima može izazvati kontaktni dermatitis. Osim toga postoji rizik udisanja aditiva koji se nalaze u prašini mangana i u niklu (osim manganovog klorida i manganovog oksida). Ne očekuje se da uporaba spojeva mangana u hranidbi svih životinjskih vrsta predstavljati rizik za okoliš. [30]

Spojevi mangana za sada nisu pronađeni direktno u ambalaži za hranu, nego su preneseni iz mesa životinja na polimerna pakiranja. Pošto se spojevi mangana koriste za hranjenje životinja, EFSA je dala preporuke o dnevnom unosu za životinje kako njihovo meso ne bi otpuštalo manganove spojeve u polimerna pakiranja: perad, 50 mg Mn/L; svinje, 33 mg Mn/L; telad (hranjena mliječnom zamjenom), 18 mg Mn/L; mliječne krave, 2405 mg Mn/dan; goveda u tovu 240 mg Mn/100 kg dnevno. [30]

3.7.5 Krom, kadmij, olovo

Taloženje kroma, kadmija i olova odgovorno je za niz zdravstvenih problema kod ljudi. [31] No sadržaj toksičnih metala u PE, PP i PS je nizak, na primjer, sadržaj Pb u PB-ima na osnovi PE proizvedenim iz sirovina bio je <5 mg/kg, dok je sadržaj Cd ili Cr bio ≤ 2 mg/kg ili čak ispod granice detekcije. [32]

4. ZDRAVSTVENA SIGURNOST LIMENKI I ALUMINIJSKE AMBALAŽE

4.1 Općenito o aluminiju i aluminijevom oksidu

Metali čine dio Zemljine kore, bilo u elementarnom ili mineralnom obliku. U zraku se metali mogu pojavljivati u obliku aerosola i, u nekim slučajevima, u obliku pare. Čestice u okolnom zraku iz izvora izgaranja često se sastoje od mješavine ugljikovih spojeva i metala. Aluminijev oksid (Al_2O_3 ; glinica) jedan je od keramičkih materijala koji se najčešće koriste kao katalizatori, nosači katalizatora i apsorbenti, kao i za prevlake otporne na habanje. Al_2O_3 nanočestice se čine prilično netoksičnim. U ispitivanjima Al_2O_3 nanočestice (prosječno 40 nm) nisu imale značajan učinak na citotoksičnost, propusnost stanica i odgovor na upalu u ljudskim srčanim mikrovaskularnim endotelnim stanicama kada je testiran u širokom rasponu koncentracija (0,001-100 $\mu\text{g/mL}$). Za razliku od toga, ispitana su stanična interakcija i toksičnost različitih oblika aluminijskih nanomaterijala: Al_2O_3 nanočestice (30 i 40 nm) i Al nanočestice koji sadrže 2-3-nm oksidni sloj (50, 80 i 120 nm). Rezultati analize stanične viabilnosti pokazali su samo skroman učinak na vitalnost makrofaga nakon izlaganja Al_2O_3 nanočestica u visokim dozama (100 $\mu\text{g/mL}$) tijekom 24 sata, dok su Al nanočestice proizveli značajno smanjenu vitalnost. [24]

Hrana je glavni izvor izloženosti aluminiju za opću populaciju i procijenjeno je da prosječna odrasla osoba u SAD-u dnevno konzumira 7-9 mg aluminija iz hrane. Nakon apsorpcije, aluminij se nejednako raspoređuje u sva tkiva kod ljudi i nakuplja se u nekima. Zabilježeno je da je ukupno opterećenje tijela aluminijem kod zdravih ljudi približno 30-50 mg/kg tjelesne mase. Normalne razine aluminija u serumu su otprilike 1-3 $\mu\text{g/L}$. Otprilike jedna polovica ukupne količine aluminija u tijelu nalazi se u kosturu, a oko jedna četvrtina je u plućima (od nakupljanja udahnutih netopljivih spojeva aluminija). Prijavljene normalne razine u ljudskom koštanom tkivu kreću se od 5 do 10 mg/kg. Aluminij također ima u ljudskoj koži, donjem dijelu probavnog trakta, limfnim čvorovima, nadbubrežnim žlijezdama, paratireoidnim žlijezdama, te u većini organa mekog tkiva. Aluminij može biti prisutan u hrani izravnim dodavanjem sastojcima, kao što su brašno, prah za pečenje i sredstva protiv pečenja/bojila. Aluminij također može dospjeti u kiselu hranu iz aluminijske ambalaže ili posuđa. Aluminij se za sada pokazao kao siguran materijal za ambalažu za pakiranje hrane, iako velika taloženja aluminija u mogu

izazvati neurološke poremećaje. Takve velike količine aluminija su obično viđene u zanimanjima kao što su zavarivač, rudar i sl. [33]

4.2 Alumijske limenke i konzerve [34]

Aluminij je najvažniji metal za obradu obojenih metala u današnjoj industriji. Njegova uporaba se stalno povećava u različitim područjima primjene. Odmah je jasno da je smanjenje utjecaja proizvoda izrađenih od aluminija na okoliš ključno za smanjenje globalnog utjecaja na okoliš, a neke tvrtke ulažu mnogo truda kako bi ostvarile taj cilj. Reciklaža alumijskih limenki kreće se između 50 i 52%. Aluminij se uglavnom upotrebljava kao lagani materijal za pakiranje u svom čistom obliku za morsku hranu, limenke bezalkoholnih pića, hranu za kućne ljubimce itd., dok dodatak mangana povećava njegovu čvrstoću. Alumijske limenke i višeslojna kartonska pakovanja imaju unutarnju zaštitnu polimernu prevlaku ili slojeve koji sprečavaju dodir hrane i alumijske površine. Također se koristi za izradu folija, limenki, laminirane i metalizirane ambalaže u kombinaciji s papirom i plastikom. Utvrđeno je da u nekim tekućim namirnicama, pakiranim u limenke ili kartone (npr. bezalkoholna pića, čajevi, voćni sokovi) nije došlo do porasta već prisutnog aluminija. Stoga se čini da bi u normalnim i tipičnim uvjetima doprinos migracije iz aluminija koji dolazi u kontakt s hranom predstavljao samo mali dio ukupne izloženosti prehrani. Aluminij se smatra dobrim materijalom za recikliranje zbog njegove jednostavne pretvorbe u nove proizvode, ali folije od recikliranog aluminija obično sadrže rupice, a njegova nemagnetska svojstva stvaraju problem kod razdvajanja otpada.

4.3 Alumijska folija [34]

Izraz "alumijska folija" označava aluminij s 99% čistoće koji je dostupan u obliku tankih valjanih ravnih listova debljine od 4 do 150 μm . S minimalnom debljinom od 15 μm , nepropusna je za vlagu i plinove te poprima oblike hrane ili proizvoda preko kojega je omotana. U prehrambenoj industriji aluminij je u izravnom kontaktu s hranom kod industrijskih tava i posuđa za obradu hrane, folija i pladnjeva za dugoročno pakiranje čokolade i kolača. Štoviše, aluminij se naširoko koristi u prehrambenoj industriji kao sastavni dio materijala i strojeva koji se koriste u preradi hrane (npr. površine, pribor, spremnici itd.). Tipični primjeri kućanske upotrebe su posude, lonci za kavu, posude za pečenje, kuhinjski pribor i pribor, posude za suhe začine, šećer i kavu te folije za pakiranje za kuhanje i skladištenje hrane. Na kraju, pladnjevi za jednokratnu upotrebu hrane i folije široko se koriste u maloprodaji za uzimanje hrane i posebno u ugostiteljstvu, ali pladnjevi za hranu za zamrznute ili rashladne obroke spremne za pečenje također se široko koriste na industrijskoj razini.

4.4 Laminirana ambalaža s aluminijem [35]

Metali laminirani polimerima široko se koriste u industriji pakiranja zbog njihove fleksibilnosti primjene, superiornih svojstava i relativno niže cijene. Unatoč prednostima koje pružaju polimerni/metalni višeslojni ambalažni materijali, recikliranje je vrlo težak zadatak zbog složenosti intrinzičnih svojstava višeslojnog materijala tijekom obrade odbačenih materijala. Aluminij ima raznovrsnu primjenu u pakiranju od hrane i pića do lijekova, poklopca, kapsula, omotača, folija, pladnjeva, aerosola i posuda za tekućinu te drugih pakiranja i katona. Aluminijska ambalaža ima izvrsna fizička i kemijska svojstva, uključujući poboljšanu otpornost na koroziju, nepropusnost za ultraljubičaste zrake, svjetlost, kisik, vodenu paru, ulja i mikroorganizme. U slučaju ambalaže osjetljivih proizvoda, aluminij je netoksičan, higijenski i zadržava okus i svježinu proizvoda štiteći ih od vanjskih utjecaja. Osim toga, recikliranje aluminijske ambalaže je lakše jer troši samo 5% energije i emitira samo 5% stakleničkih plinova u usporedbi s proizvodnjom primarnog aluminija. Premda su lagana, fleksibilna i druga kemijska i fizička svojstva aluminija pogodna za pakiranje, mehanička čvrstoća nije dovoljna za tanju aluminijsku foliju. Polimerna laminacija na metalu mogla bi biti povoljna zbog bolje čvrstoće, iako bi mogla nepovoljno djelovati na propusnost. Ponekad jednoslojna polimerna folija ne može poslužiti odgovarajućoj svrsi laminacije; stoga su razvijene višeslojne folije tehnikama koekstruzije ili laminacije. Zbog svojih inherentnih varijacija u svojstvima u različitim uvjetima, višeslojni materijali polimer/aluminij za pakiranje se ponekad teško preoblikuju i recikliraju. Laminirana ambalaža može se pretvoriti u širok raspon oblika i proizvoda, uključujući polučvrste posude s oblikovanim poklopcima od aluminijske folije, poklopce i prevlake za poklopce, kompozitne limenke i kanistre, laminate koji sadrže plastiku, a ponekad i papir ili karton, gdje djeluje kao barijera za plinove i svjetlost te poklopce od aluminijske folije.

5. EKOLOŠKI PRIHVATLJIVI MATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE

5.1 Održivo, zeleno i pakiranje na bio-osnovi [36]

Rješenja za pakiranje hrane široko su priznata kao rješenja koja pružaju višestruke prednosti u cijelom lancu opskrbe hranom i srodnim dionicima, ali trenutna stopa potrošnje materijala, linearni modeli proizvodnje i potrošnje koji se koriste za pakiranje i njihovo bacanje smeća čine trenutnu situaciju nepodnošljivom. Postojeća rješenja za pakiranje hrane moraju se preoblikovati na održiviji način. Bez sumnje, ekološkim problemima uzrokovanim pakiranjem treba se suprotstaviti pokretanjem novih rješenja, usredotočenim na otpad, ponovnu upotrebu, zamjenu, smanjenje i recikliranje takvih materijala. Korištenjem riječi "održivo" pojam održivosti primjenjuje se na područje proizvodnje ambalaže (sustavi proizvoda/pakiranja). To uključuje uključivanje ciljeva održivog razvoja (gospodarskog, socijalnog i ekološkog) u životni ciklus ambalaže, od koljevke do groba, tijekom svake faze lanca opskrbe. Kao rezultat toga, održivo pakiranje smatra se sigurnim, zdravim, tržišno i troškovno učinkovitim, koje se dobiva, proizvodi, prevozi i reciklira putem izvora obnovljive energije, kao i korištenjem obnovljivih ili recikliranih materijala; također koristi čiste proizvodne tehnologije i najbolje prakse; osmišljeno je kako bi se optimirali upotrijebljeni materijali i energija te se može učinkovito oporaviti i ponovno upotrebljavati u brojnim proizvodnim ciklusima. Zelena ambalaža jasno naglašava njezin utjecaj na otpad i zagađenje, načinjena je od ekoloških materijala ili proizvodnim tehnikama kojima se izbjegavaju sastojci koji su potencijalno toksični za ljudsko zdravlje i okoliš. Bio-pakiranje odnosi se na materijale koji su ili na biološkoj osnovi, od obnovljivih sirovina koje potječu iz bioloških resursa (kao što su poljoprivredni ili morski izvori: mikrobiološki resursi kao što su mikrobiološka celuloza, polihidroksijalkanoati, polisaharidi, proteini, lipidi i/ili smole), ili su bio-razgradivi ili imaju oba svojstva. To uključuje ambalažu na biološkoj osnovi koja možda nije reciklirana ili biorazgradiva, ili ambalažu na dobivenu iz fosilnih goriva koja je ipak biorazgradiva.

5.2 Papir i karton [37]

Materijali koji dolaze u dodir s hranom (e. *food contact material*, FCM) su svi materijali namijenjeni da dolaze u dodir s hranom tijekom njezine proizvodnje, prerade, skladištenja, pripreme i serviranja. Papir i karton uvelike se koriste za pakiranje hrane zbog svoje praktičnosti i razgradljivosti i recikličnosti. Prednosti korištenja papira i kartona uključuju obnovljivost izvora, mogućnost recikliranja i biorazgradivost, što ih čini odgovornim izborom u kontekstu

održivog razvoja. Sa stajališta sigurnosti hrane, međutim, nedostaje posebno zakonodavstvo EU-a ambalažu od papira i kartona, dok se na razini država članica nacionalno zakonodavstvo razlikuje među zemljama. Više od 11 000 kemikalija identificirano je u svim vrstama FCM-a, većina njih bez ikakvih informacija o toksičnosti ili potencijalu migracije iz FCM-a u hranu. Europska komisija trenutno provodi ocjenu učinkovitosti postojećeg okvira. Iako trenutni okvir utvrđuje da se tvari ne bi trebale prenositi u hranu iz ambalaže na razinama koje mogu uzrokovati zdravstvene rizike, jasno je pokazano da kemijski spojevi koje dolaze u dodir s hranom (e. *food contact chemicals*, FCC) uvedene tijekom lanca opskrbe hranom, namjerno ili nenamjerno, mogu migrirati iz ambalaže u hranu. Namjerno dodane tvari (e. *intentionally added substances*, IAS) poput monomera ili proizvodnih kemikalija (tj. antioksidansi, fotoinicijatori) dodaju se namjerno u proizvodnju ambalaže kako bi izvršili tehničku funkciju. Nenamjerno dodane tvari (e. *non-intentionally added substances*, NIAS) su tvari u ambalaži za hranu koje nastaju uslijed reakcija ili procesa razgradnje tijekom proizvodnje, transporta ili roka trajanja ili su prisutni kao nečistoće u sirovinama za proizvodnju materijala i dodataka (e. *food contact additives*, FDA) koji dolaze u kontakt s hranom. Do kemijske kontaminacije hrane može doći kada namjerno i nenamjerno dodane tvari, migriraju u hranu i predstavljaju potencijalne probleme za ljudsko zdravlje nakon što ih potrošači pojedu kroz hranu koja je bila u dodiru s ambalažom. Papir i karton je drugi najčešće korišteni materijal za pakiranje hrane. Velik dio ovih materijala sastoji se djelomično ili u potpunosti od recikliranih vlakana. Unatoč širokoj upotrebi, objavljeno je da veliki broj kemijskih spojeva migrira u hranu iz papira i kartona. Prijavljeno je da ambalaža od recikliranog papira i kartona sadrže povećane količine NIAS-a kao rezultat rukovanja, procesa recikliranja i ponovne obrade. Tiskani papir i karton se uglavnom koriste za pakiranje suhe hrane, dok se impregnirani, laminirani, prevučeni ili voštani koriste za pakiranje tekućina i masne hrane. Već spomenuti PFAS spojevi (poglavlje 3.5) koji se nalaze u plastičnoj ambalaži nalaze se i u papirnatost. Također u papirnatu ambalažu mogu migrirati olovo i kadmij zbog lošeg rukovanja recikliranog papira jer se olovo i kadmij nalaze u tinti u papiru.

5.3 Bioplastika [38]

Polimeri s bio-osnovom su vrsta polimera koji se proizvode iz obnovljivih bioloških izvora, a ne iz fosilnih goriva. Ovi polimeri predstavljaju ključnu komponentu u razvoju održivih materijala i tehnologija:

- bioplastika iz derivata nafte:
 - biorazgradiva: PCL, PBS, PBAT, PVOH
 - ne-biorazgradiva: bio-PE, bio-PP, bio-PET, bio-PVC
- bioplastika iz obnovljivih izvora: PLA, PHA, PHB, PHBV
- bioplastika iz miješanih izvora (nafta i obnovljivi izvori): bio-PBT, bio-PTT, bio-PEIT

5.4 Bioplastika iz derivata nafte [38]

Bioplastika iz derivata nafte predstavlja značajan segment u razvoju polimera na bio-osnovi. Ove vrste plastike obično se proizvode iz monomera dobivenih iz mješavine bioloških i naftnih izvora. One mogu biti biorazgradive, a primjeri uključuju polikaprolakton (PCL), poli(butilen-sukcinat) (PBS), poli(butilen-adipat) (PBA) i njihove kopolimere sa sintetskim poliesterima poput poli(butilen-adipat-tereftalata) (PBAT) i poli(vinil-alkohola) (PVOH) dok su biološki nerazgradive plastike: bio-PP, bio-PP, bio-PET i bio-PVC.

5.4.1 Biorazgradiva [36]

Biorazgradiva ambalaža načinjena je od materijala koji se razgrađuju putem industrijskog ili kućnog kompostiranja. U ovu definiciju ubraja se i ambalaža dobivena iz fosilnih goriva, a koja je biorazgradiva.

5.4.1.1 Polikaprolakton (PCL) [39]

PCL je biorazgradivi alifatski zasićeni poliestar visoke toplinske stabilnosti, velikog potencijala za tehnološke primjene, dobre žilavosti i fleksibilnosti. Kemijski je postojan, biokompatibilan, i niske toksičnosti. Uz dodatak 5% ZnO folije od PCL-a mogu se koristiti kao aktivna ambalaža za hranu. Zbog visoke cijene proizvodnja višeslojne ambalaže od PCL-a je neisplativa, te se stremlji proizvodnji jednoslojne ambalaže uz dodatak nanočestica metalnih oksida poput ZnO..

5.4.1.2 Poli(butilen-sukcinat) (PBS) [40]

Među biorazgradivim alifatskim poliesterima, poli(butilen-sukcinat) (PBS) ima veliki potencijal za komercijalne primjene zbog svoje biorazgradivosti, toplinske stabilnosti, niskog

tališta, relativno jednostavne obradivosti u industrijskoj proizvodnji. U posljednjih nekoliko godina, glavna sirovina za proizvodnju PBS-a, sukcinatna kiselina, uspješno se dobiva iz bioloških resursa. Smatra se sigurnim i netoksičnim potencijalnim materijalom za primjenu u biomedicini i pakiranju hrane. Međutim, niska udarna žilavost i krutost, niska viskoznost taline, kao i visoki troškovi prerade ograničili su njegovu daljnju primjenu. Optička svojstva ključna su za definiranje sposobnosti nanošenja folija na površinu hrane jer mogu utjecati na izgled prevučenog proizvoda. Općenito, PBS folije su karakterizirani niskom transparentnošću i nisu potpuno prozirne. Još jedan od nedostataka PBS-a je što pokazuje loša antimikrobna svojstva i kao takav ne bi mogao biti samostalan materijal za pakiranje hrane.

5.4.1.3 Poli(butilen-adipat/tereftalat) (PBAT) [41]

Poboljšanje funkcionalnih svojstava materijala s aktivnim i pametnim sustavima te korištenje biorazgradivih pakiranja u specifičnim primjenama pristupi su koji mogu doprinijeti smanjenju otpada od hrane i plastike. Poli(butilen-adipat/tereftalat) (PBAT) i njegove mješavine i kompoziti obećavajući su biorazgradivi polimeri zbog svoje dobre otpornosti na vodu i mehaničke fleksibilnosti u usporedbi s drugim biopolimerima kao što su PLA i poli(butilen-sukcinat) (PBS). U usporedbi s drugom plastikom dobivenom iz fosilnih goriva, PBAT je još uvijek relativno skup i ima slaba svojstva vezana uz barijeru protiv vlage, toplinsku stabilnost i mehaničku otpornost. Danas se PBAT obično koristi u jednokratnim pakiranjima, poljoprivrednim folijama i kao vrećice za kompostiranje. Koristi se pomiješan s drugim spojevima kao što su PLA, poli(3-hidroxisbutirat/3-hidroksivalerat) (PHBV) i škrob kako bi se poboljšala njegova mehanička svojstva i smanjio trošak konačnog materijala. Visoka cijena PBAT-a može se smanjiti modifikacijom PBAT-ovih kompozita s jeftinim materijalima i ostacima iz prehrambene industrije. Vlakna konoplje poboljšavaju čvrstoću u kompozitima s drugim poliesterima i s PP-om, utječući posebno na toplinsku degradaciju i površinsku napetost. PBAT je također pokazao poboljšanje toplinsko-mehaničkih svojstava kada je ojačan vlaknima konoplje nakon kemijske obrade. Kombinacija PBAT/konoplja može se primijeniti kao prevlaka za papir, čime se poboljšavaju barijerna svojstva prema vlazi, mehanička svojstva i mogućnost kompostiranja. Folije PBAT/konoplja dvostruko se bolje mogu kompostirati od čistog PBAT-a. PBAT ima dobar potencijal u razvoju održive ambalaže za pakiranje hrane u kombinaciji s drugim materijalima kao što su konoplja i papir. Mehanička svojstva PBAT/konoplja i PBAT/papir/konoplja možemo vidjeti u tablici 9. Razlika između ova dva kompozita je dodavanje sloja papira jednom od njih.

Tablica 9. Mehanička svojstva kompozita PBAT-a [41]

PBAT/papir/konoplja			
Gustoća (g/cm ³)	Rastezna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
1,40	50	0,32	80
PBAT/konoplja			
Gustoća (g/cm ³)	Rastezna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
1,40	12	0,01	75

5.4.1.4 Poli(vinil-alkohol) (PVOH) [42]

Poli(vinil-alkohol) (PVOH) je jedan od rijetkih potpuno biorazgradivih sintetskih polimera koji posjeduje niz poželjnih svojstava. Odlikuje se dobrom biokompatibilnošću, izvrsnom prozirnošću, svojstvima barijere za plinove i arome, dobrom preradljivošću u folije i kemijskom postojanosti. Međutim, PVOH ima ograničenja kao pojedinačni materijal za pakiranje zbog svoje visoke osjetljivosti na vodu, što značajno ograničava njegovu primjenu za pakiranje hrane s visokom aktivnošću vode. PVOH zasebno nije prikladan u izradi ambalaže za hranu, ali u obliku kompozita zadrživa konstantna svojstva barijere na plinove u širokom rasponu relativne vlažnosti, od suhih uvjeta do otprilike 60% vlage (m-PVOH). U kombinaciji s PLA ili PBAT daje obećavajuće rezultate. Dvoslojnim prevlačenjem dobiva se dobra duktilnost i otpornost na trganje PBAT/PLA supstrata s izvrsnim svojstvima barijere na kisik slojeva m-PVOH i mogućnošću brtvljenja i površinskom hidrofobnošću koju pružaju PLA + EBS slojevi voska. Poboljšanje barijere za O₂ omogućilo je klasifikaciju ovih sustava kao ambalažnih rješenja s visokom barijerom, prikladnih za pakiranje hrane osjetljive na O₂, kao što su svježije meso i sir. Naravno, definicija ciljne hrane ovisi o ravnoteži ukupnih funkcionalnih svojstava, uključujući propusnost vodene pare, kao i zahtjevima za rok trajanja hrane.

5.4.2 Ne-biorazgradiva [38]

5.4.2.1 Biopolietilen (Bio-PE)

Zahvaljujući svojim odličnim svojstvima, PE je najčešći polimer koji se koristi na svijetu. Početni monomer koji se koristi za sintezu je etilen, što je također slučaj i za druge polimere kao što su PVC i PS, a obično se dobiva iz naftne sirovine destilacijom. Međutim, postoji veliko zanimanje za dobivanje ovog polimera iz bioloških izvora. Etilen monomer trenutno se može

dobiti dehidracijom bioetanola dobivenog iz glukoze. Glukoza se može dobiti iz različitih bioloških sirovina, poput šećerne trske, šećerne repe, usjeva škroba koji dolaze iz kukuruza, pšenice ili drugih žitarica i lignoceluloznih materijala. Bio-PE se može koristiti za pakiranje hrane, kozmetike, osobnu njegu, automobilsku industriju i igračke. Konvencionalni PE se i dalje više koristi jer je bio-PE 30% skuplji od konvencionalnog PE-a.

5.4.2.2 Biopolipropilen (Bio-PP)

Nakon etilena, propilen je najvažniji organski monomer za proizvodnju poliolefina. PP je drugi najvažniji polimer nakon PE-a. Bio-PP može se dobiti iz bioloških izvora butilenskom dehidracijom bio-izobutanola dobivenog iz glukoze i naknadnom polimerizacijom. S obzirom na proizvodnju bio-PE-a, proces koji se koristi za dobivanje bio-PP-a manje je istražen, što objašnjava zašto bio-PP-a još nije komercijaliziran.

5.4.2.3 Bio-poli(etilen-tereftalat) (Bio-PET)

Poliesteri predstavljaju veliku skupinu polimera koji imaju potencijal dobivanja iz sirovina na biološkoj osnovi. Najčešći poliesteri na biološkoj osnovi su PET, PBT, PBS, PBA i kopolimeri PBAT, PBSL, PBSA, PBST, PVA, PTN, PTI i poliesterni elastoplastomeri. Među njima, PET je najviše korišteni polijester, s fizičkim i mehaničkim svojstvima koja ga čine pogodnim za upotrebu za vlakna (65%) i ambalažu (35%). PTA od kojeg se može dobiti PET, do sada se dobivao iz naftnih derivata. Za dobivanje održive plastike, oba početna kemijska spoja kao što su etilen glikol (EG) i PTA i/ili DMT monomeri moraju se dobiti iz bioloških izvora. Bio-PTA može se sintetizirati iz šećera (glukoze), koji se smatra ključnim monomerom za različite kemijske spojeve. Fermentacijom šećera se dobiva bio-etanol koji se onda dehidrira i nastaje bio-etilen iz kojeg se dobiva PTA na bio-osnovi. Ovako dobiveni PET na bio-osnovi može se prerađivati injekcijskim prešanjem, puhanjem i ekstruzijom, a identičan je petrokemijskom PET-u, te jednako tako nije biorazgradiv.

5.5 Bioplastike na osnovi iz obnovljivih izvora [38]

Bioplastika iz obnovljivih izvora predstavlja značajan napredak u razvoju ekološki prihvatljivih materijala. Ovi polimeri su razvijeni kao odgovor na rastuću zabrinutost javnosti o otpadu, zagađenju i ugljičnom otisku.

5.5.1 Polilaktična kiselina (PLA) [43]

Jedan od najistraženijih biopolimera za materijale za pakiranje je polilaktična kiselina (PLA). PLA je biorazgradivi zasićeni polijester proizveden iz obnovljivih izvora, koji je danas jedan od

najperspektivnijih polimera za komercijalnu zamjenu uobičajenih petrokemijskih materijala kao što je PE-LD. Navedeni biopolimer može se proizvesti iz različitih prirodnih sirovina kao što su kukuruz ili šećerna trska, a može se razgraditi u uvjetima kompostiranja putem procesa hidrolize nakon čega slijedi razgradnja mikroorganizmima. Osim toga, PLA se može obrađivati uobičajenim plastomernim tehnologijama koje su već dostupne u industriji za preradu plastike (npr. ekstrudiranje, ubrizgavanje, toplinsko oblikovanje, oblikovanje folija i pjenjenje). PLA pjene posljednjih su se godina pojavile kao obećavajuća alternativa konvencionalnim polimernim pjenama na temelju poliolefina kao što je PS za održivo pakiranje hrane i drugih jednokratnih proizvoda, jer sadrže obnovljivi ugljik i kompostabilnost na kraju životnog vijeka. PLA u ambalaži se ne bi koristio kao zaseban materijal nego kao kompozit s nanočesticama. Glavni izazov za razvoj nanokompozita je postići homogenu disperziju nanočestica u polimernoj matrici s ciljem postizanja odgovarajuće međufazne adhezije s matricom. kako bi se postigla produktivnost u industrijskim razmjerima, pjene se poput filmova moraju proizvoditi visokoproduktivnim tehnikama, kao što je ekstruzija. Između ostalih čimbenika, ponašanje materijala u vlažnim uvjetima i/ili kontakt s vodom ključni je čimbenik za materijale namijenjene za dodir s hranom. Mehanička svojstva PLA za ambalažu su dane u tablici 10.

Tablica 10. Mehanička svojstva PLA [44]

Gustoća (g/cm ³)	Savojna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
1,3	77,3	2,35	90

5.5.2 Polihidroksialkanoati (PHA) [45]

Među biorazgradivim i polimerima iz bioloških izvora, polihidroksialkanoati (PHA) su jedan od najistraženijih spojeva. To su poliesteri 3-hidroksialkanoinskih kiselina, sintetizirani uz pomoć mikroorganizama, obično pod uvjetima ograničavanja hranjivih tvari. Budući da se PHA u potpunosti proizvede uz pomoć različitih bakterijskih vrsta kroz mikrobiološku fermentaciju različitih izvora ugljika (ugljikohidrata ili lipida), izvor PHA se smatra obnovljivim. Proizvodnja mnoštva materijala na osnovi PHA-a, tj. kopolimera, fizičkog i/ili reaktivnog miješanja s prilagođenim polimerima te dodavanje organskih i anorganskih punila i

omekšavala, dovela je do poboljšanja mehaničkih svojstava, širokih mogućnosti za prebradu i poboljšanja stabilnosti i propusnosti. Potencijal PHA se vidi u bioplastici za pakiranje hrane, u pakiranju za lijekove, u medicini za izradu tkiva i u agrikulturnom sektoru za kontroliranu isporuku herbicida. PHA je pokazao potencijal u miješanju s floretinom, dobivaju se folije s iznimno visokom rasteznom čvrstoćom. Floretin (dihidronaringenin ili floretol) je dihidrokalkon, pripada klasi flavonoida i nalazi se u mnogo voća i povrća, a to je najzastupljeniji spoj identificiran u jabukama i proizvodima dobivenim od jabuka. Dodavanje floretina značajno povećava antioksidativni potencijal i antimikrobna svojstva proizvedenih folija bez drastične promjene mehaničkih i hidrofilnih svojstava. Takvi kompoziti imaju potencijal u primjeni kao sustavi pakiranja na biološkoj osnovi koji će se primjenjivati za produljenje roka trajanja hrane.

5.5.3 *Poli(hidroksi-butanoat) (PHB) [46]*

Zbog svoje biorazgradivosti, biokompatibilnosti i proizvodnje od obnovljivih izvora, PHB je trenutno od velikog interesa za trgovine u primjeni ambalaže hrane, jer ti proizvodi imaju jednokratnu upotrebu, kratak životni vijek i na kraju su kontaminirani organskim otpadom. Međutim, izvorni PHB predstavlja neke kritične slabosti koje ograničavaju njegovu industrijsku primjenjivost. To su nisko prekidno istezanje, niska žilavost (i otpornost na trganje), uzak temperaturni interval u kojem se prerađuje i visoki troškovi proizvodnje. Neki od ovih nedostataka povezani su s visokim stupnjem kristalnosti. Naime, kristali se razvijaju tijekom hlađenja iz taline, a temperatura taljenja takve kristalne faze blizu je temperature razgradnje PHB-a. Nadalje, pri sobnoj temperaturi, u PHB-u se odvija fizičko starenje s pojavom sekundarne kristalizacije, što mijenja mehanička svojstva i povećava krhkost. PHB, ima talište i staklište slične onima PP-a, a mehanička i barijerna svojstva slična su svojstvima polimera PET-a. PHB se pokušavao poboljšati dodavanjem poliuretana dobivenog iz prirodnih izvora, ali tokom vremena se pokazalo da mu je narušio mehanička svojstva kao što su rastezna čvrstoća i modul elastičnosti.

5.5.4 *Poli(hidroksibutirat/hidroksivalerat) (PHBV) [47]*

Proširena je uporaba mikrobnih kopoliestera, na primjer poli(3-hidroksibutirat/3-hidroksivalerata) (PHBV). Kako se omjer komonomera 3-hidroksivalerata (3HV) povećava u PHBV, povećava se fleksibilnost i smanjuje se talište. Na primjer, kopoliester PHBV sa sadržajem 3HV iznad 10 mol% ima niži stupanj kristalnosti i lakše se prerađuje. S mehaničkog gledišta, PHBV je fleksibilniji, duktilniji i žilaviji od PHA-a. Na primjer, povećanjem 3HV s 0

na 28 mol% značajno se poboljšava prekidno istezanje i udarna žilavost. Stoga upotreba PHBV-a za prevlačenje papira predstavlja visoko održivu strategiju koju treba istražiti u području pakiranja. PHBV se ne koristi kao samostalni materijal u ambalaži nego kao sloj s papirom toplinski zabrtvljen s obje strane. PHBV se pokazao izvrsnim materijalom za prevlačenje preko papira. Pomoću toplinskog brtvljenja, koje se provodi na ambalaži za hranu industriji, na primjer u procesima laminacije ili toplog oblikovanja, PHBV/papir/PHBV, uspješno su dobiveni višeslojni kompoziti s poboljšanim mehaničkim i barijernim svojstvima. Prisutnost dvostruke prevlake PHBV-a nije znatno utjecala na izvorne optičke i toplinske karakteristike papira. Višeslojni kompoziti PHBV/papir/PHBV mogu biti izvrstan kandidat za zamjenu trenutno dostupnih papirnatih podloga obložen petrokemijskim nebiorazgradivim folijama, posebno u slučaju krutih i međuzaštitnih materijala za pakiranje. Mehanička svojstva PHBV/papir/PHBV kompozita su prikazana u tablici 11.

Tablica 11. Mehanička svojstva PHBV/papir/PHBV [47]

Gustoća (g/cm ³)	Rastezna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)	Prozirnost (%)
1,22	44	2,6	10

5.6 Bioplastika iz mješovitih izvora [38]

Bioplastika iz mješovitih izvora predstavlja inovativnu kategoriju materijala koji kombiniraju monomere dobivene iz bioloških i naftnih resursa. Primjeri takvih poliestera uključuju one dobivene iz naftom derivirane tereftalne kiseline i biološki dobivenog etanola, 1,4-butan-diola i 1,3-propan-diola. To uključuje materijale poput poli(butilen-tereftalata) (PBT), poli(etilen/izorbut-tereftalata) (PEIT), poli(trimetilen-tereftalat) (PTT), poliuretana (PUR) i epoksidnih smola (termoreaktivne plastike).

5.6.1 Poli(butilen-tereftalat) (PBT)

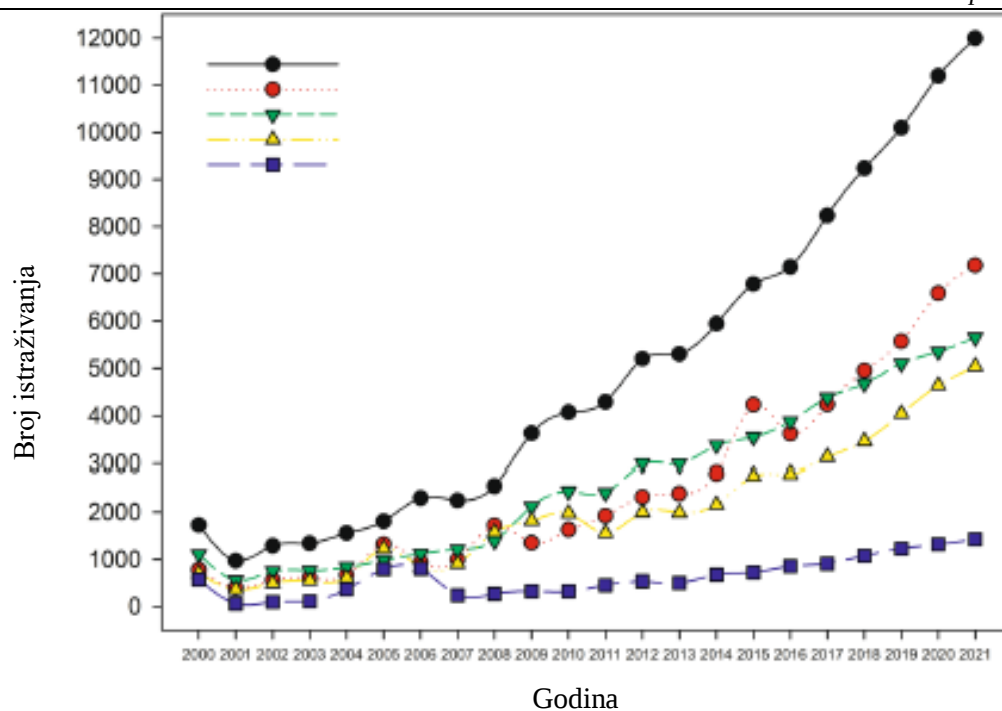
Proizvodnja poli(butilen-tereftalata) (PBT) trenutačno se koristi za proizvodnju raznih ambalaži koje su u dodiru s hranom, npr. kapsula za kavu, folije za zaštitu od kisika, kuhinjski pribor, posuđe za mikrovalnu, šalice za piće i druge posude za piće. Visoko talište i viskoznost među najvažnijim su fizičkim svojstvima plastomera poput poliestera. Međutim, to također može

uzrokovati nepoželjna svojstva, poput jake sklonosti kristalizaciji koja posljedično dovodi do gubitka prozirnosti u konačnom proizvodu. Jedan od načina za prevladavanje ovog problema bio bi razviti plastomere koje mogu reaktivno polimerizirati, poput elastomernih smola, dok se u isto vrijeme ponašaju kao plastomeri. [48]

Druga opcija bila bi dodavanje cikličkih oligomera, poput onih iz PBT-a, tijekom sinteze polimera. U Europi je smjesa PBT cikličkih oligomera već dopuštena kao dodatak pakiranju hrane. [49]

5.7 Porast primjene jestive ambalaže za hranu [50]

Danas se sektor ambalaže za hranu susreće s brojnim izazovima kako bi se produžio rok trajanja kvarljivih i polukvarljivih prehrambenih proizvoda kao što su voće, povrće, meso i mesni proizvodi, pekarski i drugi proizvodi kako bi se održala njihova prihvatljivost za potrošače uz minimalan zdravstveni rizik. Vodeća uloga sektora ambalaže za hranu je osigurati zaštitu hrane od fizičkih, mehaničkih, kemijskih i bioloških učinaka stvaranjem barijernih svojstava, čime se sprječava permeacija vode i plinova. Pri tome se zadržava kvaliteta, smanjuje mikrobiološko opterećenje i količina krutog otpada koji bi mogao utjecati na produljenje roka trajanja prehrambenih proizvoda. Nedostatak tehnologije pakiranja može utjecati na okoliš stvaranjem otpada od hrane. Godine 2020. globalno tržište jestivih prevlaka i folija procijenjeno je na 2,06 milijardi USD i predviđa se da će rasti za 7,64% u vremenskom razdoblju od 2021. do 2027. Povećanje tržišnog udjela rezultat je veće upotrebe jestivih folija i prevlaka kao alternative tradicionalnim materijalima za pakiranje hrane na osnovi plastike. Ovaj rast pokreću strogi zakoni o pakiranju hrane čiji je cilj osigurati sigurnost hrane i riješiti pitanja održivosti. Nedavno, s napretkom u održivom pakiranju, zemlje prelaze s linearne ekonomije na kružnu ekonomiju. Slika 7 pokazuje interes istraživača i znanstvene zajednice u području jestive ambalaže za prehrambene proizvode. Broj publikacija o jestivim pakiranjima za različite vrste prehrambenih proizvoda povećao se otprilike devet puta tijekom razdoblja od 2000. do 2021.



Slika 5. Porast znanstvenih članaka o jestivoj ambalaži od 2000. do 2021. [50]

*Tamna linija s točkom predstavlja rast istraživanja jestivog pakiranja za pakiranje hrane. Crvena isprekidana linija s točkom predstavlja rast istraživanja jestivih prevlaka i folija za pakiranje hrane. Zelena isprekidana linija s trokutom predstavlja rast istraživanja u jestivoj ambalaži za pakiranje mesnih proizvoda. Žuta isprekidana linija s trokutom predstavlja rast istraživanja jestivih prevlaka za voće i povrće. Plava isprekidana linija s kvadratom predstavlja rast istraživanja za jestive prevlake za svježe rezano voće i povrće.

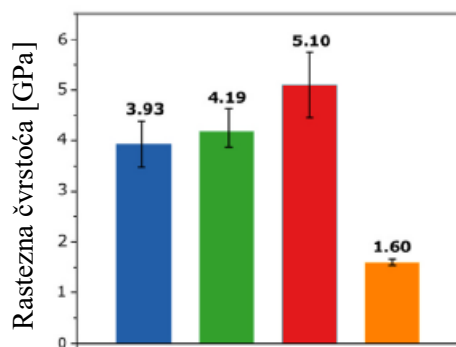
5.8 Jestivi materijali u ambalaži za hranu [50]

Za postizanje idealnih svojstava jestive ambalaže, prevlaka i folija vrlo su važne fizikalne, kemijske, mehaničke, toplinske, barijerne i biološke karakteristike. Ova svojstva obično uključuju barijerna svojstva za vlagu i plinove, reološka svojstva, adheziju, prozirnost, neprozirnost, apsorpciju vlage, topljivost, kapacitet bubrenja, toplinska svojstva (staklasti prijelaz), mehanička svojstva (rastezna čvrstoća, youngov modul, prekidno istezanje), boju, kut kontakta, hidrofilno-hidrofobnu interakciju, veličinu čestica, mikrostrukturu, funkcionalna, antimikrobna, antifungalna, antioksidativna, organoleptička svojstva i dr. U razvoju kompozitne jestive ambalaže za prehrambene proizvode općenito se koriste kombinacije

biopolimera kao što su ugljikohidrati-ugljikohidrati, proteini-ugljikohidrati, binarne kombinacije na osnovi lipida i tercijarne kombinacije biopolimera. Kompozitna ili miješana jestiva ambalaža na osnovi biopolimera učinkovitija je za poboljšanje kvalitete prehrambenih proizvoda. Svojstva kompozitnih jestivih prevlaka i folija ovise o kompatibilnosti i molekulnim interakcijama između materijala i aditiva unutar sastava. U današnje vrijeme razvoj jestive ambalaže (prevlaka/folija) s prirodnim antimikrobnim i antioksidativnim tvarima ima veliki potencijal zbog sigurnosti hrane i produljenja roka trajanja prehrambenih proizvoda minimiranjem oksidacije uz zadržavanje kvalitete prehrambenih proizvoda, odnosno voća, povrća, svježih narezaka, mesa i mliječnih proizvoda. Ugradnja dodataka kao što su omekšavala, emulgator, nanočestice i prirodni aktivni sastojci (eterična ulja, biljni ekstrakti, itd.) značajno poboljšava svojstva jestive ambalaže, što pomaže u održavanju roka trajanja i svojstva kvalitete ambalaže. Prehrambeni proizvodi, odnosno voće, povrće i drugo. Biopolimeri kao što su polisaharidi, lipidi i proteini dobiveni iz prirodnih izvora koriste se za izradu jestivih prevlaka i folija.

5.8.1 Alginat [51]

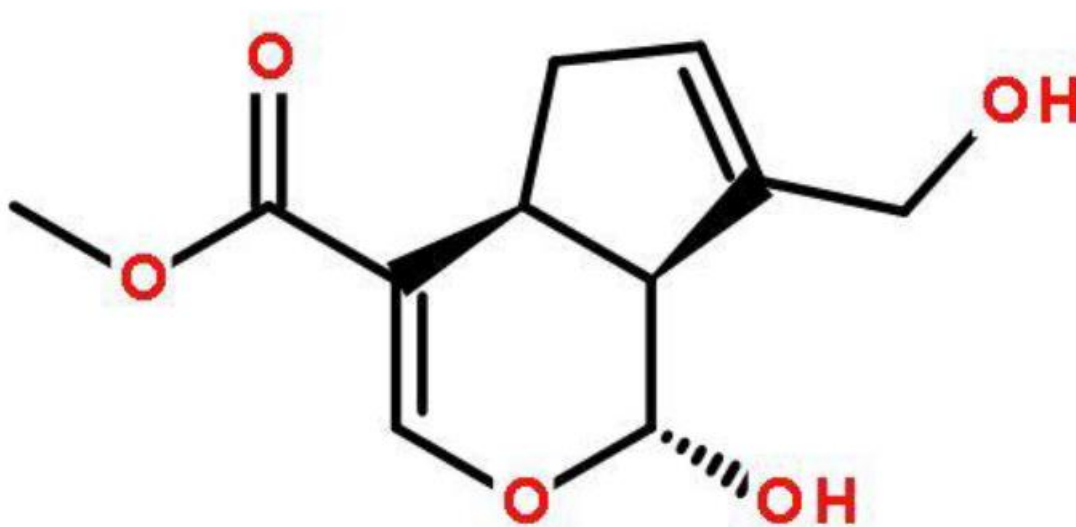
Sargassum alga sadrži vrijedan hidrokoloid u obliku natrijevog alginata s mogućnostima prerade u folije. Bioplastike koje se posebno stvaraju iz makroalgi lako se uzgajaju u prirodnom okruženju bez pesticida ili gnojiva, ne rade se od uobičajene hrane, mogu se uzgajati tijekom cijele godine, mogu rasti u širokom rasponu okruženja te smanjuju emisiju CO₂ i potiču apsorpciju stakleničkih plinova. Unatoč tome, bioplastika pripremljena od alginata je ograničena zbog visoke krutosti i krhkosti, niske deformabilnosti i osjetljivosti na vlagu u usporedbi s konvencionalnom sintetskom plastikom. Međutim, ti se problemi mogu sanirati primjenom tehnologije izrade kompozita s drugim prirodnim polimerima, dodavanjem omekšavala i ojačala. Upotreba alginata kao bioplastike, u kombinaciji sa sekundarnim biopolimerima, različitim koncentracijama omekšavala i različitim tretmanima unakrsnog povezivanja mogla bi rezultirati održivom ambalažom za hranu. Na slici 8 možemo vidjeti usporedbe rastezne čvrstoće kompozita alginata i drugih konvencionalnih materijala za korištenje u ambalaži za hranu.



Slika 6. Modul elastičnosti, plavo-alginat, zeleno-PLA, crveno-PET, narančasto-PE-HD [51]

5.8.2 Želatina [52]

Želatina, bijela ili žućkasta, prozirna, sjajna je tvar u čvrstom stanju., Djelomično je razgrađeni produkt kolagena u životinjskom vezivnom tkivu (slika 7). Želatina se može naširoko koristiti u prehrambenoj, farmaceutskoj, fotografskoj i kozmetičkoj industriji zbog svojih svojstava, uključujući sposobnost vezanja vode, sposobnost stvaranja gela, barijeru za vodenu paru, mogućnosti izrade folija, sposobnosti stvaranja pjene i tendencije emulgiraju.



Slika 7. Kemijska struktura želatine [52]

Želatina ima snažna barijerna svojstva za plin i bubre u vodi, međutim, ima slaba mehanička svojstva i propušta molekule vodene pare. Prvenstveno visoka permeabilnost vodene pare kroz želatinu, čini ju neprikladnim materijalom za ambalažu. To se može poboljšati miješanjem želatine s drugim funkcionalnim materijalima i aktivnim sastojcima. Jestive folije i prevlake mogu se proizvesti na različite načine, uključujući lijevanje otopine, ekstruziju, prevlačenje, sklapanje sloj po sloj i tako dalje. Lijevanje otopine, jedna od najčešće primjenjivanih metoda za pripremu jestivih folija i prevlaka, relativno je ekonomična i jednostavna metoda, tijekom

koje nastaje stvaranjem međumolekulnih elektrostatskih i vodikovih veza. Iako je ekstrudiranje, uobičajen postupak za izradu folija, u usporedbi s metodama lijevanja otopine (zbog brže prerade i manje potrošnje energije), postoji ograničen broj studija povezanih s upotrebom ove tehnologije na želatinskoj foliji. Prevlake se često nanose na površinu svježe hrane kao što su voće i povrće, riba, meso i tako dalje, kako bi se produžio njihov vijek trajanja. Metoda lijevanja otopine je metoda kalupljenja u kojoj se otapaju biopolimeri i miješaju se s omekšavalima ili dodacima za proizvodnju kompozitnih folija. Široko se koristi u industriji pakiranja hrane za izradu kompozitnih folija na osnovi želatine. Želatina je kompatibilna s nekoliko biopolimera koji se obično primjenjuju u jestivim prevlakama i folijama, koji se široko koriste u svježim proizvodima i poboljšavaju vrijednost očuvanja. Učinkovit je materijal za očuvanje svježe hrane zbog jedinstvenih antibakterijskih i antioksidativnih svojstava i zato se može koristiti za očuvanje hrane poput: voća, povrća i plodova mora.

5.8.3 Škrob [53]

Škrob je najzastupljenija prirodna biološka makromolekula koja ima velike industrijske primjene. To je obnovljiv i biorazgradiv skladišni polisaharid u biljkama. Škrob se sastoji od dvije polimerne komponente koje se nazivaju amiloza i amilopektini. Amiloza je linearni polisaharid glukoze niske molekulne mase i dugog lanca povezan α -1,4 glikozidnim vezama, dok je amilopektin kratki i visoko razgranati polimer povezan α -1,4 glikozidnim i α -1,6 glikozidnim vezama. Glavni izvor škroba uključuje kukuruz, tapioku, krumpir, pšenicu i slatki krumpir za industrijske primjene, dok se riža, sirak, ječmen itd. koriste kao manji izvor škroba diljem svijeta. Osim toga, škrob se također komercijalno izolira iz indijske marante, kineskog graha i sagoa. Na različitu primjenu škroba utječu njihova fizičko-kemijska, funkcionalna i toplinska svojstva. Međutim, škrob u svom izvornom obliku ima ograničene primjene i stoga su za široku uporabu podvrgnuti izmjenama. Jedna takva industrijska primjena koja je privukla veliko zanimanje je biorazgradivo pakiranje hrane na osnovi škroba koje smanjuje zagađenje okoliša. Škrob je idealan materijal za proizvodnju nanočestica ili nanokristala jer je biorazgradiv prirodni polimer. Nanomaterijali na osnovi škroba novijeg su datuma, a niz istraživanja provodi se zbog njihovih jedinstvenih svojstava i biorazgradive prirode. Nanosustav na osnovi škroba nudi brojne prednosti uključujući nižu viskoznost, veću površinu sučelja i bolju učinkovitost isporuke aktivnih spojeva. Ova vrsta ambalažnog materijala pruža dobru fleksibilnost, biorazgradivost i manju molekulnu masu. Osim toga, njegova rastezna čvrstoća slična je PE-LD. Ove vrste nano-pakiranja djeluju kao barijera protiv vlage, kisika i mikroorganizama. Iako je primjena nanočestica u preradi i pakiranju hrane značajno

uznapredovala, malo se zna o toksičnosti ovih materijala. Nanočestice se trenutno primjenjuju u prehrambenim proizvodima brzinom većom od željene, što predstavlja rizik za okoliš i ljudsko zdravlje.

5.8.4 Kazein i sirutka [54]

Protein mlijeka sastoji se od 80% kazeina i 20% proteina sirutke, koji je odvojen u različite komponente. Protein sirutke je ekonomski i tehnički najzanimljiviji sastojak sirutke, koji čini oko 15-20% ukupnih proteina mlijeka. Zbog toga se mliječni proteini sirutke ili kazeina mogu koristiti sami ili u kombinaciji za izradu jestivih prevlaka za hranu s različitim fizičkim i funkcionalnim svojstvima. Razgranatost proteina mlijeka i umrežavanje lanaca doprinose stvaranju guste trodimenzionalne mreže. Uz prehrambene prednosti, kazein i proteini sirutke imaju raznovrsna fizičko-mehanička svojstva, npr. topljivost, emulgiranje i biorazgradivost što ih čini idealnim za upotrebu u jestivim folijama. Sustavi pakiranja dobiveni od mliječnih bjelancevina služe kao izvrstan štit protiv fizičke i mikrobne kontaminacije hrane i stoga igraju važnu ulogu u produljenju roka trajanja i održavanju kvalitete različitih prehrambenih proizvoda. Trodimenzionalna kompleksna struktura mliječnih proteina čini izvrsne prevlake/folije koji imaju veću postojanost, dugotrajnost i izvrsna svojstva barijere u usporedbi s prevlakama na osnovi polisaharida. Mliječni proteini također imaju dodatne funkcije u usporedbi s uobičajenim materijalima za pakiranje budući da ti proteini pokazuju antimikrobne funkcije. Razne kombinacije mliječnih proteina mogu se koristiti kao aktivno antibakterijsko pakiranje u pakiranju voća, povrća, mesa i morskih plodova.

5.8.5 Bakterijska celuloza [55]

Bakterijska celuloza (BC) prirodni je nanomaterijal koji kao egzopolisaharid proizvode neke bakterije, poput onih iz roda *Komagataeibacter* (bivši *Gluconacetobacter*) koje se uzgajaju u mediju s izvorima ugljika i dušika. Iako dijeli istu molekulnu formulu s biljnim celulozama, BC ne sadrži lignin, hemicelulozu i pektin, koji su inače prisutni u celulozi biljnog podrijetla; stoga je pročišćavanje BC-e jednostavan proces s niskom potrošnjom energije, dok pročišćavanje biljnih celuloza obično zahtijeva jake kemikalije. Ostala jedinstvena svojstva BC-a su veći stupanj polimerizacije i izvanredna rastezna svojstva zbog svoje mrežne strukture. U usporedbi s biljnom celulozom, vlakna BC-e također imaju veću površinsku napetost, veću sposobnost zadržavanja vode (mogu zadržati vodu do nekoliko stotina puta veću od vlastite mase) i duže vrijeme sušenja. Štoviše, visoka poroznost u kombinaciji s velikom površinom čini BC-u prikladnim materijalom za fizičku interakciju s antimikrobnim sredstvima i drugim aktivnim

tvarima. BC se uglavnom koristio za biomedicinske primjene kao što su materijali za umjetna tkiva, obloge za rane, umjetnu kožu i krvne žile i prevlake za isporuku lijekova. Još uvijek postoje mnogi izazovi za komercijalnu jeftinu proizvodnju BC-a, uključujući nedostatak učinkovitih sustava fermentacije. Kao sastojak hrane, jedna od glavnih prednosti BC-a je njegova privlačnost za dijetetsku hranu, zbog njegove neprobavljivosti za ljude. Štoviše, pogoduje crijevnom tranzitu (poput ostalih dijetalnih vlakana), osim što pridonosi okusu. Za većinu primjena u hrani i pakiranju hrane, BC-u treba kombinirati s drugim komponentama, što se može postići različitim metodama.

5.8.6 Pčelinji vosak [56]

Pčelinji vosak (BW) naširoko je proučavan za izradu jestivih folija, prvo zbog svog viskoelastičnog ponašanja, a također i zato što stvara materijale s većom otpornošću na vodenu paru zbog svog sastava masnih kiselina s dugim lancima. To smanjuje prijenos plinova i vodene pare i zauzvrat povećava hidrofobni kapacitet nekih formulacijskih materijala kao što su proteini. Pokazalo se da jestive folije od pčelinjeg voska i imaju bolja svojstva kao kompoziti za promjenu u konzerviranju hrane. Različitim dodacima može im se modificirati rastezna čvrstoća i modul, istezljivost, barijerna svojstva Pčelinji vosak posjeduje antimikrobna svojstva i kao takav je pogodan za očuvanje svježine proizvoda kao što su voće i povrće.

5.9 Stavovi kupaca prema ekološki prihvatljivom pakiranju [57]

Održivost je postala jedna od sastavnih funkcija pakiranja, uz osiguravanje kvalitete i sigurnosti hrane, olakšavanje transporta i logistike te omogućavanje komunikacije. Unatoč nedavnim naporima u održivosti pakiranja, postoje mogućnosti za poboljšanje. Slično drugim industrijama, industrija pakiranja sada je na poveznici pitanja zaštite okoliša, socijalne pravde i gospodarskog rasta, što karakterizira poslovne i društvene okvire ranog 21. stoljeća. Održivost u lancu vrijednosti pakiranja može se poboljšati olakšavanjem prikupljanja i sortiranja za recikliranje, kompostiranje, ponovnu upotrebu i preradu otpada u energiju, te drugim pravilnim odlaganjem i zatim obradom sortirane ambalaže, kao i održivijim izvorima materijala i smanjenjem količine materijala i sirovina, uz očuvanje osnovnih funkcija ambalaže. Ovaj izazov posebno je očit kod pakiranja hrane u plastičnu ambalažu koje rezultira vidljivim onečišćenjem okoliša u vodenim putovima i na kraju u oceanima kada se loše odloži kao otpad. Potrebno je imati na umu da potrošači mogu imati pogrešnu percepciju koja nije u skladu s rezultatima analize životnog ciklusa. Nastanak ambalažnog otpada čini 29,7% ukupnog komunalnog krutog otpada. Postoji sustav zatvorene petlje s ulazima za resurse kao što su

sirovine (kao što je boksit za izradu aluminijskih limenki) i energija koja pretvara materijale u ambalažu (kao što je ona potrebna za prešanje i valjanje aluminijske u limenke za piće) i izlazi materijala i energije. Održivija ambalaža ne znači nužno da se materijali za pakiranje regeneriraju za istu svrhu niti da se iz njih regenerira ista količina energije koja je utrošena za izdvajanje i preradu sirovina u ambalažu. Iako su ekološki održive ambalaže popularne kod mnogih potrošača, većina potrošača ima pogrešnu percepciju održivosti u cjelini. Iz perspektive potrošača, održivo pakiranje može se definirati kao "dizajn pakiranja koji izričito ili implicitno podsjeća na ekološku prihvatljivost pakiranja". Potrošači stavljaju veći naglasak na unaprijed shvaćenu ideju o tome što čini pakiranje održivim (npr. recikliranje), dok zanemaruju preostale stubove održivog razvoja - društvene i gospodarske učinke. Društveni učinak održivog razvoja u pakiranju može uključivati i načela socijalne pravde i zahtjeve potrošača u pogledu cijene, pogodnosti i učinka pakiranja. Većina ljudi ne kupuje održivu ambalažu jer nije dostupna i jer ne znaju ništa o njoj. Kroz informacijske letke dane u državnim i novinama se stječe dojam na temelju informacija iz zemalja u kojima visoke norme održivosti grupe rezultiraju visokim stopama recikliranja. U SAD-u se 66% ambalaže koja se može reciklirati ne reciklira. U EU, gdje postoje visoke norme održivosti, samo 35% ambalaže koja se može reciklirati se ne reciklira. Potrebni je stvoriti grupne norme recikliranja i pravilnog odlaganja.

6. IZBOR MATERIJALA ZA PAKIRANJE KOLAČA PRIMJENOM AHP-A

6.1 AHP metoda [58]

Analitički hijerarhijski proces (AHP) je metoda koja se primjenjuje u višekriterijskom odlučivanju. Ova metoda omogućava donošenje odluka u svim fazama odlučivanja i uključuje brojne kriterije uz izračun faktora važnosti (težina) kriterija, čime se postiže viša kvaliteta donesenih odluka. AHP metoda se sastoji od nekoliko koraka. U prvome koraku bitno je oblikovanje hijerarhijske strukture s glavnim ciljem na prvom nivou, atributima ili svojstvima na drugom nivou, i mogućim rješenjima na trećem nivou.

U drugome koraku pomoću tablice intenziteta važnosti dodjeljuje se relativna važnost (različitih kriterija/svojstava/ atributa) u odnosu na zadani cilj (tablica 13.)

U trećem je koraku cilj izračun vektora konzistencije kroz tablice usporedbe parova svojstava. Tijekom procesa, provodi se i izračun konzistencije, gdje se uz pomoć indeksa konzistencije (C.I.) procjenjuje pouzdanost donesenih odluka. Indeks konzistencije se izračunava kao razlika između λ_{max} (aritmetička sredina vektora konzistencije) i broja uspoređivanih svojstava (kriterija), podijeljena s brojem svojstava minus jedan. AHP metoda omogućava uključivanje brojnih kriterija i izračunavanje faktora važnosti kriterija, što dovodi do visoke kvalitete donesenih odluka i procjene pouzdanosti.

6.2 Predizbor materijala AHP metodom za pakiranje kolača

Uzimajući u obzir kriterij za izbor materijala za izradu jednokratnih kutija za kolače napravljen je predizbor materijala, izabrani materijali ispunjavaju kriterije prozirnosti i održivosti:

- polipropilen (PP)
- polistiren (PS)
- poli(vinil-klorid) (PVC)
- polietilen (PE)
- polietilen visoke gustoće (PE-HD)
- poli(etilen-tereftalat) (PET)
- polikaprolakton/polilaktična kiselina (PCL/PLA)
- polilaktična kiselina (PLA)

Jedan od koraka u AHP metodi je normalizacija vrijednosti kako bi se uspostavio relativni omjer između različitih kriterija ili opcija.

Kada se vrijednosti normaliziraju, obično se skaliraju vrijednosti na raspon od 0 do 1. Prvo se stvara matrica usporedbe u kojoj se ocjenjuju različiti kriteriji ili alternativa u odnosu jedan na drugi. Ocjene se daju na temelju subjektivnog prosuđivanja prema tablici 13 ili analize relevantnih podataka. Stvarne vrijednosti su dane u tablici 12, njih ćemo koristiti na kraju za izračun ranga.

Tablica 12. Stvarne vrijednosti [8,59]

	Kemijska postojanost	Gustoća (g/cm ³)	Održivost	Svojna čvrstoća (MPa)	Prozirnost	Modul elastičnosti (GPa)	Cijena (€/kg)
Polietilen (PE)	1	0,92	3	40	0,95	0,7	0,42
Polietilen visoke gustoće (PE-HD)	1	0,954	3	31,3	0,9	0,995	0,55
Poli(etilen-tereftalat) (PET)	1	1,36	3	103	0,99	3,25	0,4
Polipropilen (PP)	1	0,905	3	40	0,9	1,5	0,55
Polistiren (PS)	1	1,05	3	70	0,9	2,5	0,74
Poli(vinil-klorid) (PVC)	1	1,23	3	85,5	0,9	2,24	0,39
Polilaktična kiselina (PLA)	1	1,3	4	77,3	0,9	2,35	1,2
Polikaprolakton (PCL/PLA)	1	1,25	4	110	0,9	4,59	1,4

Kemijska postojanost je bitno svojstvo u odabiru materijala za kutije za kolače. Svi ovi materijali su dobili ocjenu 1 jer su svi postojeći u kiselim i lužnatim medijima koji se nalaze u kolačima. Ocjena 1 u ovome slučaju predstavlja prolaz, dok bi 0 značila da nisu kemijski postojani. Svojstvo održivost predstavlja mogućnost recikliranja ili razgradnje u kontroliranim uvjetima. Materijali koji se mogu reciklirati nakon upotrebe su dobili od 1 do 5 ocjenu 3, dok su materijali koji se mogu razgraditi u kontroliranim uvjetima dobili ocjenu 4. Ocjena 1 bi u ovome slučaju označavala materijal koji ima loš utjecaj na okoliš i može pokvariti sadržaj pakiranja. Dok bi ocjena 5 označavala materijal koji se može koristiti bez ikakvog utjecaja na okoliš uz mogućnost kontinuiranog korištenja.

Tablica 13. Tablica intenziteta važnosti [58]

Intenzitet važnosti	Definicija	Objašnjenje
1	Jednako važno	Dva kriterija ili opcije jednako pridonose cilju
3	Umjereno važnije	Na osnovi iskustva i procjena daje se umjerena prednost jednom kriteriju ili alternativu u odnosu na drugu
5	Značajno važnije	Na osnovi iskustva i procjena strogo se favorizira jedan kriterij ili alternativa u odnosu na drugi
7	Vrlo značajno, dokazana važnost	Jedan kriterij ili opcija izrazito se favorizira u odnosu na drugi, njezina dominacija dokazuje se u praksi
9	Ekstremna važnost	Dokazi na osnovi kojih se favorizira jedan kriterij ili opcija u odnosu na drugi potvrđeni su s najvećom uvjerljivošću
2, 4, 6, 8	Međuvrijednosti	

U prvome koraku izrađena je tablica u kojoj napravljena usporedba parova svojstava. Vrijednosti unutar tablice 14 prikazuju koliko je koja vrijednost značajnija od druge. Dijagonala mora sadržavati jedinice jer su tu uspoređene iste vrijednosti. Npr. održivost je sedam puta bitnija od kemijske postojanosti i zato u stupcu kemijska postojanost stoji vrijednost 7 dok u stupcu održivost 0,14.

Tablica 14. Prvi korak AHP metode

	Kemijska postojanost	Gustoća (g/cm ³)	Održivost	Svojna čvrstoća (MPa)	Prozirnost	Modul elastičnosti (GPa)	Cijena (€/kg)
Kemijska postojanost	1,00	0,33	0,14	3,00	0,14	2,00	0,20
Gustoća (g/cm ³)	3,00	1,00	0,20	5,00	0,20	2,00	0,20
Održivost	7,00	5,00	1,00	9,00	1,00	9,00	3,00
Svojna čvrstoća (MPa)	0,33	0,20	0,11	1,00	0,11	1,00	0,14
Prozirnost	7,00	5,00	1,00	7,00	1,00	7,00	3,00
Modul elastičnosti (GPa)	0,50	0,50	0,11	1,00	0,14	1,00	0,14
Cijena (€/kg)	5,00	5,00	0,33	7,00	0,33	7,00	1,00
Zbroj=	23,83	17,03	2,90	33,00	2,93	29,00	7,69

U drugom koraku svaka pojedinačna vrijednost u stupcu podijeljena je s odgovarajućom sumom stupca. To rezultira normaliziranim vrijednostima u rasponu od 0 do 1. Ako je zbroj svakog pojedinog stupca 1 znači da su omjeri točno odabrani. Pomoću dobivenih vrijednosti

računa se faktor važnosti koje se dobije zbrojem vrijednosti u jednome retku i podijeli se s ukupnim brojem svojstava.

Tablica 15. Drugi korak-normalizirana tablica usporedbe svojstava

	Kemijska postojanost	Gustoća (g/cm ³)	Održivost	Savojna čvrstoća (MPa)	Prozirnost	Modul elastičnosti (GPa)	Cijena (€/kg)	Faktor važnosti
Kemijska postojanost	0,042	0,020	0,049	0,091	0,049	0,069	0,026	0,049
Gustoća (g/cm ³)	0,126	0,059	0,069	0,152	0,068	0,069	0,026	0,081
Održivost	0,294	0,294	0,345	0,273	0,341	0,310	0,390	0,321
Savojna čvrstoća (MPa)	0,014	0,012	0,038	0,030	0,038	0,034	0,019	0,026
Prozirnost	0,294	0,294	0,345	0,212	0,341	0,241	0,390	0,302
Modul elastičnosti (GPa)	0,021	0,029	0,038	0,030	0,049	0,034	0,019	0,032
Cijena (€/kg)	0,210	0,294	0,115	0,212	0,114	0,241	0,130	0,188
Provjera=	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

U trećem koraku kako bi provjerili točnost svih vrijednosti se računa vektor konzistencije.

Izrađuje se nova tablica 16 u kojoj se vrijednosti iz tablice 14 množe s dobivenim faktorima važnosti.

Tablica 16. Treći korak

	Kemijska postojanost	Gustoća (g/cm ³)	Održivost	Savojna čvrstoća (MPa)	Prozirnost	Modul elastičnosti (GPa)	Cijena (€/kg)
Kemijska postojanost	0,049	0,027	0,046	0,079	0,043	0,063	0,038
Gustoća (g/cm ³)	0,148	0,081	0,064	0,132	0,060	0,063	0,038
Biorazgradivost	0,345	0,406	0,321	0,238	0,302	0,284	0,564
Savojna čvrstoća (MPa)	0,016	0,016	0,036	0,026	0,034	0,032	0,027
Prozirnost	0,345	0,406	0,321	0,185	0,302	0,221	0,564
Modul elastičnosti (GPa)	0,025	0,041	0,036	0,026	0,043	0,032	0,027
Cijena (€/kg)	0,247	0,406	0,107	0,185	0,101	0,221	0,188

Iz vrijednosti u tablici 16 izračunavaju se otežana suma i vektor konzistencije prikazani u tablici 6 zajedno s vektorom konzistencije. Otežana suma se dobiva zbrojem svih vrijednosti pojedinog retka. Dijeljenjem otežane sume s faktorom važnosti dobije se vrijednost vektora konzistencije.

Tablica 17. Izračun konzistencije

	Otežana suma	Faktor važnosti	Vektor konzistencije
Kemijska postojanost	0,346	0,049	7,003
Gustoća (g/cm ³)	0,587	0,081	7,230
Biorazgradivost	2,461	0,321	7,667
Savojna čvrstoća (MPa)	0,187	0,026	7,056
Prozirnost	2,345	0,302	7,752
Modul elastičnosti (GPa)	0,229	0,032	7,261
Cijena (€/kg)	1,455	0,188	7,739

Pomoću vektora konzistencije dobije se indeks konzistencije ovom jednadžbom:

$$C.I. = \frac{\lambda_{max} - n}{n - 1}$$

Gdje je λ_{max} aritmetička sredina zbroja vektora konzistencije, a n broj faktora važnosti. Kako bi se dobio omjer konzistencije potrebno je indeks konzistencije podijeliti sa slučajnim indeksom R.I. koji za n je sedam ima vrijednost 1,35.

$$C.R. = \frac{C.I.}{R.I.}$$

Dobiveni omjer konzistencije iznosi 0,048 i time zadovoljava uvjet da njena vrijednost mora biti manja od 0,1.

U četvrtom koraku dobiva se parametar vrednovanja kako bi se odredilo koji je materijal najprikladniji za izradu jednokratnih kutija za kolače. Kako bi se izbjegle krive vrijednosti u dobivenim rezultatima, potrebno je odrediti granične vrijednosti koje će jasnije pokazati utjecaj pojedinog svojstva na ukupno vrednovanje. Granična vrijednost za svaku kategoriju će biti najmanja stvarna vrijednost od pojedinog materijala. Npr. najmanju gustoću ima PP, granična vrijednost za sve materijale će biti ta od PP-a (0,905 g/cm³). Parametar vrednovanja se dobije tako da se faktor važnosti pomnoži s kvocijentom granične vrijednosti i stvarne vrijednosti. Posebna pozornost treba biti kod kod vrijednosti kao što su gustoća i cijena jer njihova vrijednost treba biti što manja, a ne što veća. Što je parametar vrednovanja manji, to je rang bolji. Vrijednosti će biti prikazan u tablici 18.

Tablica 18. Izračun ranga

	Kemijska postojanost	Gustoća (g/cm ³)	Održivost	Svojna čvrstoća (MPa)	Prozirnost	Modul elastičnosti (GPa)	Cijena (€/kg)	Parametar vrednovanja M	Rang
Polietilen (PE)	0.049	0.081	0.321	0.020	0.286	0.032	0.197	0.987	3
Polietilen visoke gustoće (PE-HD)	0.049	0.084	0.321	0.026	0.302	0.023	0.259	1.063	5
Poli(etilen-tereftalat) (PET)	0.049	0.120	0.321	0.008	0.275	0.007	0.188	0.967	1
Polipropilen (PP)	0.049	0.080	0.321	0.020	0.302	0.015	0.259	1.045	4
Polistiren (PS)	0.049	0.092	0.321	0.012	0.302	0.009	0.348	1.133	6
Poli(vinil-klorid) (PVC)	0.049	0.108	0.321	0.010	0.302	0.010	0.183	0.983	2
Polilaktična kiselina (PLA)	0.049	0.114	0.241	0.011	0.302	0.010	0.564	1.290	7
Polikaprolakton/ Polilaktična kiselina (PCL/PLA)	0.049	0.110	0.241	0.007	0.302	0.005	0.658	1.372	8

Najbolji materijal prema AHP metodi je PET i blizu njega su PVC i PE što nije iznenađenje jer upravo oni i jesu najčešći materijali u izradi kutija za kolače. Dobra svojstva su također pokazali i PS, PP i PE-HD koji se koriste rjeđe. Novi materijali kao PLA i kompozit PCL/PLA imaju potencijal za izradu kutija za kolače zbog održivosti, ali zbog visoke cijene su zauzeli zadnje i predzadnje mjesto.

7. ZAKLJUČAK

U ovome diplomskom radu opisani su materijali koji dolaze u kontakt s hranom, koje se štetne tvari mogu nalaziti u ambalaži za hranu te kakve posljedice mogu imati na ljudsko zdravlje. Navedene su prednosti i nedostaci konvencionalnih materijala (polimera) za izradu ambalaže i hrane, održivost aluminija i potencijal novih bio-razgradivih materijala i materijala dobivenih iz prirodnih izvora. Detaljno su navedene i opisane tvari koje se mogu nalaziti u hrani i koje negativne utjecaje mogu imati na ljude svake dobi. Pokazano je da novi bio-materijali zbog svojih loših osnovnih svojstava često moraju biti međusobno kombinirani u obliku kompozita. Miješanjem i dodavanjem tvari u bio-materijale pokazalo je potencijal za dugotrajna trajna rješenja. Loše rukovanje i recikliranje materijala i dalje predstavlja problem jer direktno uzrokuje pojavu nekih štetnih tvari u hrani, kao što su bisfenoli i polifluoralkalni i perfluoroalkalni spojevi. Na temelju stečenih informacija napravljena je AHP metoda za izbor materijala za kutije za kolače. U uži obzir su bila uzeta svojstva prozirnost i održivost. Prozirnost kao bitan parametar jer kolači vizualno privlače kupca i održivost jer trenutno korištena ambalaža je jednokratna i završava u plastičnom otpadu. Pomoću AHP metode procijenjeno je da je PET i dalje najbolji izbor za kutije za kolače. Novi materijali koji se sve više istražuju poput PLA i PCL su pokazali obećavajuća svojstva u području kemijske postojanosti, savojne čvrstoće, modula elastičnosti, prozirnosti i održivosti. Međutim, trenutno su preskupi i imaju visoku gustoću u odnosu na materijale dobivene iz naftnih derivata.

LITERATURA

- [1] 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.
- [2] UREDBA KOMISIJE (EU) br. 10/2011. 2011;
- [3] Robertson GL. Food Packaging : Principles and Practice, Third Edition. CRC Press; 2012.
- [4] Shrivastava A. Introduction to Plastics Engineering. In: Introduction to Plastics Engineering. Elsevier; 2018. p. i–iii. doi: 10.1016/b978-0-323-39500-7.00008-3
- [5] Kumar N, Ravikumar MN V, Domb AJ. Biodegradable block copolymers [Internet]. Vol. 53, Advanced Drug Delivery Reviews. 2001. Dostupno na: www.elsevier.com/locate/drugdeliv
- [6] Spalding MA, Chatterjee AM. Handbook of Industrial Polyethylene and Technology. Hoboken; 2017.
- [7] Mokarizadeh Haghighi Shirazi M, Khajouei-Nezhad M, Zebarjad SM, Ebrahimi R. Evolution of the crystalline and amorphous phases of high-density polyethylene subjected to equal-channel angular pressing. Polymer Bulletin. 2020 Apr 1;77(4):1681–94. doi: 10.1007/s00289-019-02827-7
- [8] <https://www.matweb.com/>, posjetio 30.10.2023.
- [9] Ncube LK, Ude AU, Ogunmuyiwa EN, Zulkifli R, Beas IN. An overview of plasticwaste generation and management in food packaging industries. Recycling. 2021 Mar 1;6(1):1–25. doi: 10.3390/recycling6010012
- [10] Thiounn T, Smith RC. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. Vol. 58, Journal of Polymer Science. John Wiley and Sons Inc; 2020. p. 1347–64. doi: 10.1002/pol.20190261
- [11] <https://www.env-health.org/>, posjetio 22.10.2023.
- [12] da Silva Costa R, Fernandes TSM, de Sousa Almeida E, Oliveira JT, Guedes JAC, Zocolo GJ, et al. Potential risk of BPA and phthalates in commercial water bottles: A minireview. Vol. 19, Journal of Water and Health. IWA Publishing; 2021. p. 411–35. doi: 10.2166/WH.2021.202
- [13] Konieczna A, Rutkowska A, Rachoń D. HEALTH RISK OF EXPOSURE TO BISPHENOL A (BPA). Vol. 66, Rocz Panstw Zakl Hig. 2015.
- [14] Ginter-Kramarczyk D, Zembrzuska J, Kruszelnicka I, Zając-Woźnialis A, Ciślak M. Influence of Temperature on the Quantity of Bisphenol A in Bottled Drinking Water. Int J Environ Res Public Health. 2022 May 1;19(9). doi: 10.3390/ijerph19095710
- [15] Thoene M, Dzika E, Gonkowski S, Wojtkiewicz J. Bisphenol S in food causes hormonal and obesogenic effects comparable to or worse than bisphenol a: A literature review. Nutrients. 2020 Feb 1;12(2). doi: 10.3390/nu12020532
- [16] Žalmanová T, Hošková K, Nevoral J, Prokešová, Zámotná K, Kott T, et al. Bisphenol S instead of bisphenol A: A story of reproductive disruption by regrettable substitution - A review. Vol. 61, Czech Journal of Animal Science. Czech Academy of Agricultural Sciences; 2016. p. 433–49. doi: 10.17221/81/2015-CJAS
- [17] FitzGerald R, Loveren H Van, Civitella C, Castoldi AF, Bernasconi G. Assessment of new information on Bisphenol S (BPS) submitted in response to the Decision 1 under REACH Regulation (EC) No 1907/2006. EFSA Supporting Publications [Internet]. 2020 Apr;17(4).

- [18] Perestrelo R, Silva CL, Algarra M, Câmara JS. Evaluation of the occurrence of phthalates in plastic materials used in food packaging. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2021 Mar 1;11(5):1–11. doi: 10.3390/app11052130
- [19] Silano V, Barat Baviera JM, Bolognesi C, Chesson A, Cocconcelli PS, Crebelli R, et al. Update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzyl-phthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and di-isodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials. *EFSA Journal*. 2019 Dec 1;17(12). doi: 10.2903/j.efsa.2019.5838
- [20] Vorst KL, Saab N, Silva P, Curtzwiler G, Steketee A. Risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in food: Symposium proceedings. In: *Trends in Food Science and Technology*. Elsevier Ltd; 2021. p. 1203–11. doi: 10.1016/j.tifs.2021.05.038
- [21] Scientific Opinion on Emerging and Novel Brominated Flame Retardants (BFRs) in Food. *EFSA Journal*. 2012 Oct 1;10(10). doi: 10.2903/j.efsa.2012.2908
- [22] Li J, Zhao L, Letcher RJ, Zhang Y, Jian K, Zhang J, et al. A review on organophosphate Ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: Levels, distribution, human dietary exposure, and future directions. Vol. 127, *Environment International*. Elsevier Ltd; 2019. p. 35–51. doi: 10.1016/j.envint.2019.03.009
- [23] Kulihowski J, Halperin KM. Stainless Steel Cookware as a Significant Source of Nickel, Chromium, and Iron. *Arch Environ Contam Toxicol*. 1992;
- [24] Nordberg GF, Fowler BA, Nordberg M, Boston A•, Heidelberg •, London •, et al. *Handbook on the Toxicology of Metals Fourth Edition Volume I: General Considerations* [Internet]. 2015. Dostupno na: www.elsevierdirect.com/rights
- [25] Popescu V, Prodan D, Cuc S, Saroși C, Furtos G, Moldovan A, et al. Antimicrobial Poly (Lactic Acid)/Copper Nanocomposites for Food Packaging Materials. *Materials*. 2023 Feb 1;16(4). doi: 10.3390/ma16041415
- [26] More SJ, Bampidis V, Benford D, Bragard C, Halldorsson TI, Hernández-Jerez AF, et al. Re-evaluation of the existing health-based guidance values for copper and exposure assessment from all sources. *EFSA Journal*. 2023 Jan 1;21(1). doi: 10.2903/j.efsa.2023.7728
- [27] Dash KK, Deka P, Bangar SP, Chaudhary V, Trif M, Rusu A. Applications of Inorganic Nanoparticles in Food Packaging: A Comprehensive Review. Vol. 14, *Polymers*. MDPI; 2022. doi: 10.3390/polym14030521
- [28] Safety assessment of the substance zinc oxide, nanoparticles, for use in food contact materials. *EFSA Journal* [Internet]. 2016 Mar;14(3). <http://doi.wiley.com/10.2903/j.efsa.2016.4408> doi: 10.2903/j.efsa.2016.4408
- [29] Sun C, Zhu B, Zhu S, Zhang L, Du X, Tan X. Risk factors analysis of bone mineral density based on lasso and quantile regression in america during 2015–2018. *Int J Environ Res Public Health*. 2022 Jan 1;19(1). doi: 10.3390/ijerph19010355
- [30] Safety and efficacy of manganese compounds (E5) as feed additives for all animal species: manganous carbonate; manganous chloride, tetrahydrate; manganous oxide; manganous sulphate, monohydrate; manganese chelate of amino acids, hydrate; manganese chelate of glycine, hydrate, based on a dossier submitted by FEFANA asbl. *EFSA Journal*. 2016;14(2). doi: 10.2903/j.efsa.2016.4395
- [31] Zhang P, Yang M, Lan J, Huang Y, Zhang J, Huang S, et al. Water Quality Degradation Due to Heavy Metal Contamination: Health Impacts and Eco-Friendly Approaches for Heavy Metal Remediation. Vol. 11, *Toxics*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI); 2023. doi: 10.3390/toxics11100828

- [32] Jiang Y, Song G, Zhang H. Material identification and heavy metal characteristics of plastic packaging bags used in Chinese express delivery. *Front Environ Sci.* 2023;11. doi: 10.3389/fenvs.2023.1253108
- [33] Safety of aluminium from dietary intake - Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC). *EFSA Journal.* 2008 Jul 1;6(7). doi: 10.2903/j.efsa.2008.754
- [34] Deshwal GK, Panjagari NR. Review on metal packaging: materials, forms, food applications, safety and recyclability. Vol. 57, *Journal of Food Science and Technology.* Springer; 2020. p. 2377–92. doi: 10.1007/s13197-019-04172-z
- [35] Al Mahmood A, Hossain R, Sahajwalla V. Microrecycling of the metal–polymer-laminated packaging materials via thermal disengagement technology. *SN Appl Sci.* 2019 Sep 1;1(9). doi: 10.1007/s42452-019-1099-7
- [36] Dörnyei KR, Uysal-Unalan I, Krauter V, Weinrich R, Incarnato L, Karlovits I, et al. Sustainable food packaging: An updated definition following a holistic approach. *Front Sustain Food Syst.* 2023;7. doi: 10.3389/fsufs.2023.1119052
- [37] Kourkopoulos A, Sijm DTHM, Vrolijk MF. Current approaches and challenges of sample preparation procedures for the safety assessment of paper and cardboard food contact materials: A comprehensive review. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2022 Sep 1;21(5):4108–29. doi: 10.1111/1541-4337.13009
- [38] Siracusa V, Blanco I. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers (Basel).* 2020 Jul 23;12(8):1641. doi: 10.3390/polym12081641
- [39] Pina HDV, Farias AJA De, Barbosa FC, William De Lima Souza J, De Sousa Barros AB, Batista Cardoso MJ, et al. Microbiological and cytotoxic perspectives of active PCL/ZnO film for food packaging. *Mater Res Express.* 2020;7(2). doi: 10.1088/2053-1591/ab7569
- [40] Łopusiewicz Ł, Zdanowicz M, Macieja S, Kowalczyk K, Bartkowiak A. Development and characterization of bioactive poly(Butylene-succinate) films modified with quercetin for food packaging applications. *Polymers (Basel).* 2021 Jun 1;13(11). doi: 10.3390/polym13111798
- [41] Lamsaf H, Singh S, Pereira J, Poças F. Multifunctional Properties of PBAT with Hemp (*Cannabis sativa*) Micronised Fibres for Food Packaging: Cast Films and Coated Paper. *Coatings.* 2023 Jul 1;13(7). doi: 10.3390/coatings13071195
- [42] Apicella A, Barbato A, Garofalo E, Incarnato L, Scarfato P. Effect of PVOH/PLA + Wax Coatings on Physical and Functional Properties of Biodegradable Food Packaging Films. *Polymers (Basel).* 2022 Mar 1;14(5). doi: 10.3390/polym14050935
- [43] Faba S, Arrieta MP, Agüero Á, Torres A, Romero J, Rojas A, et al. Processing Compostable PLA/Organoclay Bionanocomposite Foams by Supercritical CO₂ Foaming for Sustainable Food Packaging. *Polymers (Basel).* 2022 Oct 1;14(20). doi: 10.3390/polym14204394
- [44] Ingeo™ Biopolymer 2003D For Fresh Food Packaging and Food Serviceware, www.natureworkslc.com.
- [45] Mirpoor SF, Patanè GT, Corrado I, Giosafatto CVL, Ginestra G, Nostro A, et al. Functionalization of Polyhydroxyalkanoates (PHA)-Based Bioplastic with Phloretin for Active Food Packaging: Characterization of Its Mechanical, Antioxidant, and Antimicrobial Activities. *Int J Mol Sci.* 2023 Jul 1;24(14). doi: 10.3390/ijms241411628
- [46] Samaniego K, Matos A, Sánchez-Safont E, Candal M V., Lagaron JM, Cabedo L, et al. Role of Plasticizers on PHB/bio-TPE Blends Compatibilized by Reactive Extrusion. *Materials.* 2022 Feb 1;15(3). doi: 10.3390/ma15031226

- [47] Hernández-García E, Freitas PAV, Zomeño P, González-Martínez C, Torres-Giner S. Multilayer Sheets Based on Double Coatings of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) on Paper Substrate for Sustainable Food Packaging Applications. *Applied Sciences* (Switzerland). 2023 Jan 1;13(1). doi: 10.3390/app13010179
- [48] Tsochatzis ED, Lopes JA, Holland M V., Reniero F, Emons H, Guillou C. Isolation, characterization and structural elucidation of polybutylene terephthalate cyclic oligomers and purity assessment using a ¹H qNMR method. *Polymers* (Basel). 2019 Mar 1;11(3). doi: 10.3390/polym11030464
- [49] Tsochatzis ED, Alberto Lopes J, Dehouck P, Robouch P, Hoekstra E. Proficiency test on the determination of polyethylene and polybutylene terephthalate cyclic oligomers in a food simulant. *Food Packag Shelf Life*. 2020 Mar 1;23. doi: 10.1016/j.fpsl.2019.100441
- [50] Kumar N, Pratibha, Prasad J, Yadav A, Upadhyay A, Neeraj, et al. Recent Trends in Edible Packaging for Food Applications — Perspective for the Future. *Food Engineering Reviews*. Springer; 2023. doi: 10.1007/s12393-023-09358-y
- [51] Mohammed A, Gaduan A, Chaitram P, Pooran A, Lee KY, Ward K. Sargassum inspired, optimized calcium alginate bioplastic composites for food packaging. *Food Hydrocoll*. 2023 Feb 1;135. doi: 10.1016/j.foodhyd.2022.108192
- [52] Lu Y, Luo Q, Chu Y, Tao N, Deng S, Wang L, et al. Application of Gelatin in Food Packaging: A Review. Vol. 14, *Polymers*. MDPI; 2022. doi: 10.3390/polym14030436
- [53] Adeyeye SAO, Surendra Babu A, Guruprasath N, Sankar Ganesh P. Starch Nanocrystal and its Food Packaging Applications. *Current Research in Nutrition and Food Science*. 2023 Apr 1;11(1):1–21. doi: 10.12944/CRNFSJ.11.1.1
- [54] Chen L, Goksen G, Raju Panjagari N, Salama HH, Punia Bangar S, Rusu A, et al. OPEN ACCESS EDITED BY Milk protein-based active edible packaging for food applications: An eco-friendly approach. 2022.
- [55] Azeredo HMC, Barud H, Farinas CS, Vasconcellos VM, Claro AM. Bacterial Cellulose as a Raw Material for Food and Food Packaging Applications. Vol. 3, *Frontiers in Sustainable Food Systems*. Frontiers Media S.A.; 2019. doi: 10.3389/fsufs.2019.00007
- [56] Cortés-Rodríguez M, Villegas-Yépez C, Gil González JH, Rodríguez PE, Ortega-Toro R. Development and evaluation of edible films based on cassava starch, whey protein, and bees wax. *Heliyon*. 2020 Sep 1;6(9). doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04884
- [57] Boz Z, Korhonen V, Sand CK. Consumer considerations for the implementation of sustainable packaging: A review. *Sustainability* (Switzerland). 2020 Mar 1;12(6). doi: 10.3390/su12062192
- [58] Žmak I. Analitički hijerarhijski proces (engl. Analytical Hierarchy Process, AHP) metoda u višekriterijskom odlučivanju. Zagreb; 2023.
- [59] https://plasticker.de/preise/pms_en.php?kat=Mahlgut&aog=A&show=ok&make=ok, posjetio 11.11.2023.