

**SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA**  
**V NITRE**  
**FAKULTA BIOTECHNOLÓGIE A POTRAVINÁRSTVA**

1130752

**MOŽNOSTI MIGRÁCIE LÁTKOK Z JEDNOTLIVÝCH**  
**ZLOŽIEK OBALOV DO POTRAVÍN**

2011

**Katarína ĎURICOVÁ**

**SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA  
V NITRE  
FAKULTA BIOTECHNOLÓGIE A POTRAVINÁRSTVA**

**MOŽNOSTI MIGRÁCIE LÁTOK Z JEDNOTLIVÝCH  
ZLOŽIEK OBALOV DO POTRAVÍN**

**Bakalárska práca**

Študijný program:	Bezpečnosť a kontrola potravín
Študijný odbor:	4170700 Spracovanie poľnohospodárskych produktov
Školiace pracovisko:	Katedra hygieny a bezpečnosti potravín
Školiteľ:	Ing. Jozef Čapla, PhD.

**Nitra 2011**

**Katarína ĎURICOVÁ**

## **Čestné vyhlásenie**

Podpísaná Katarína Ďuricová vyhlasujem, že som záverečnú prácu na tému „Možnosti migrácie látok z jednotlivých zložiek obalov do potravín“ vypracovala samostatne s použitím uvedenej literatúry.

Som si vedomá zákonných dôsledkov v prípade, ak uvedené údaje nie sú pravdivé.

V Nitre 10. mája 2011

Katarína Ďuricová

## **Pod'akovanie**

Touto cestou si dovoľujem poďakovať vedúcemu bakalárskej práce Ing. Jozefovi Čaplovi, PhD., za odborné vedenie, pomoc a starostlivosť, ktorú mi venoval pri vypracovaní bakalárskej práce.

## **Abstrakt**

Migrácia z potravinových obalov predstavuje množstvo látky, ktoré sa uvoľní z obalového materiálu do potravín alebo potravinového simulátora. Obal má dôležitú úlohu v zaistení kvality a bezpečnosti potravín. Pre výber vhodného obalu je dôležitý druh potraviny s jej charakteristickými vlastnosťami vzťahujúcimi sa na obalový materiál. V poslednom čase sa venuje veľká pozornosť štúdiu migrácie obalových materiálov do potravín, pričom sa využívajú potravinové simulanty. Najčastejšie používané potraviny ako simulujúci zástupcovia potraviny sú: destilovaná voda, 3 % kyselina octová, 10 % alebo 50 % etanol, heptán a rastlinné oleje. Destilovaná voda, etanol, kyselina octová sú určené ako simulanti pre mokré, alkoholové a kyslé potraviny; heptán a rastlinné oleje pre potraviny s vysokým obsahom tuku. Nedávno bol použitý ako nový potravinový simulátor – polymérový simulant Tenax, ktorý je určený pre testovanie migrácie pri vysokých teplotách, simulujúci mastné potraviny. Najčastejšie používanými obalovými materiálmi v kontakte so suchými tuhými potravinami sú papier a lepenka. Väčšinou sú vnímané ako bezpečné a zdraviu neškodné, ale i tu sa musia zväziť chemické riziká z migrantov, ktoré sú pridávané počas výroby na vylepšenie papierových a lepenkových vlastností. Vyšší obsah ťažkých kovov bol zistený v obaloch z recyklovaného papiera. Kovové balenie pre jedlo a nápoje je odlišné od iných baliacich materiálov, jedlá s kovovým obalom sú odolné okoliu a majú dlhú životnosť. Väčšina kovového potravinového balenia používa vnútorný organický ochranný potťah na zabránenie interakcie medzi potravinou a kovovým substrátom. Migrácia železa a iných druhov kovov z kovového balenia je monitorovaná, sú stanovené štandardné limity, ktoré sa nemôžu prekročiť. V súčasnej dobe najpopulárnejšími materiálmi vo výrobe potravinových obalov sú plasty.

**Kľúčové slová** : migrácia, potravinový obal, potravinový simulátor, papier, lepenka, kovy, plasty.

## **Abstract**

Migration from the food packaging is the amount of a substance, which is released from the packaging material into food or a food simulant. Packaging plays a major role in ensuring the food quality and safety. In order to select the right packaging the important thing is the type of food with its characteristic properties which relate to the packaging material. In the recent years the attention has been paid to the migration study of packaging materials into food, while the food simulants are used. The most used food as simulating food substitutes are: distilled water, 3% acetic acid, 10% or 50% ethanol, heptane and vegetable oils. Distilled water, ethanol and acetic acid are assigned as simulants for wet, alcoholic and acid food; heptane and vegetable oils are used for food with high fat content. Recently, a polymeric simulant Tenax has been used as a new food simulant, which is assigned for migration testing at high temperatures simulating fatty food. The most used packaging materials in contact with dry solid food are paper and cardboard. They are mostly known as safe and not endangering the human health, however, the chemical risks from migrants need to be considered. These are being added during the manufacturing for improving the paper and cardboard properties. Metal packaging for food and beverage is different from other packaging materials, food with the metal packaging are environment resistant and have long durability. Most of the metal packaging is used as inherent organic safety coating to prevent interaction between the food and a metal substrate. The migration of iron and other types of metal from metal packaging is observed, there are set standard limits that cannot be exceeded. In present, the most popular materials in food packaging manufacture are plastics.

**Key words** : migration, food packaging, food simulant, paper, cardboard, metal, plastics.

## Zoznam skratiek a značiek

<b>ACT</b>	Neformálne fórum európskych spoločností zaoberajúcich sa technológiou živočíšnych buniek
<b>DEHA</b>	di(2-etylhexyl) aditát
<b>ECCS</b>	extrémne konvenčný spaľovací systém
<b>EÚ</b>	Európska únia
<b>FC</b>	kontakt s potravinami
<b>FAO</b>	Organizácia pre výživu a poľnohospodárstvo
<b>FCM</b>	materiál pre kontakt s potravinami
<b>FRF</b>	faktor redukcie spotreby tukov
<b>JECFA</b>	Spoločný výbor expertov pre potravinárske prídavné látky
<b>MAFF</b>	Ministerstvo poľnohospodárstva, rybolovu a výživy
<b>MPPO</b>	modifikovaný oxid polyfenylénu
<b>OM</b>	celková migrácia
<b>OML</b>	celkový migračný limit
<b>PCDD</b>	polychlórované dibenzodioxíny
<b>PCDF</b>	polychlórované dibenzofurány
<b>PE</b>	polyetylén
<b>PET</b>	polyetylén tereftalát
<b>TDI</b>	tolerovateľný denný príjem
<b>PMTDI</b>	dočasný maximálny tolerovateľný denný príjem
<b>PP</b>	polypropylén
<b>PS</b>	polystyrén
<b>PVC</b>	polyvinylchlorid
<b>SCF</b>	Vedecký výbor pre potraviny
<b>SM</b>	špecifická migrácia
<b>SML</b>	špecifický migračný limit
<b>WHO</b>	Svetová zdravotnícka organizácia

## **Slovník termínov**

<b>Aldehydy</b>	organické zlúčeniny
<b>Alkány</b>	organické zlúčeniny z atómov uhlíka C a vodíka H
<b>Aromatické uhľovodíky</b>	zlúčeniny získané z prírodných voňavých látok
<b>Biopolyméry</b>	prírodná látka polymérneho typu
<b>Ftaláty</b>	organické látky, soli kyseliny ftalovej
<b>Formaldehyd</b>	organická zlúčenina so vzorcom $\text{CH}_2\text{O}$
<b>Ketóny</b>	organické zlúčeniny s karbonylovou skupinou
<b>Lipidy</b>	estery vyšších mastných kyselín a alkoholu
<b>Polyolefíny</b>	spoločné označenie pre polyméry vyrábané z olefinov



# Obsah

Úvod .....	11
<b>1. Migrácia .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Potravínové simulanty .....</b>	<b>16</b>
<b>1.2 Migrácia z papiera do potravín .....</b>	<b>18</b>
1.2.1 Obaly z papiera a lepenky .....	18
1.2.2 Obaly z recyklovaného papiera .....	19
<b>1.3 Kovové obaly a chemická migrácia do potravín .....</b>	<b>21</b>
1.3.1 Oblasť kovového balenia pre potraviny a nápoje .....	21
1.3.2 Faktory ovplyvňujúce migráciu z kovových balení .....	21
1.3.3 Akceptovateľné limity pre kovy v potravinách .....	22
1.3.4 Používanie kovov ako materiálov určených pre kontakt s potravinami .....	24
1.3.5 Zhodnocovanie bezpečnosti kovových FCM-ov .....	25
<b>1.4 Guma a chemická migrácia do potravín .....</b>	<b>26</b>
1.4 Gumové materiály .....	26
1.4.1 Gumové produkty a podmienky ich priameho potravinového kontaktu .....	28
<b>1.5 Potravínové farby a laky a chemická migrácia do potravín .....</b>	<b>29</b>
1.5.1 Tlačiarenské farby .....	29
1.5.2 Tlačiarenské procesy .....	29
1.5.3 Substrát .....	29
1.5.4 Migrácia farieb do potravín .....	29
<b>1.6 Lepidlá v potravinárskom balení a chemická migrácia do potravín .....</b>	<b>31</b>
1.6.1 Lepidlá .....	31
1.6.2 Druhy lepidiel .....	31
<b>1.7 Plasty a chemická migrácia do potravín .....</b>	<b>33</b>

1.7.1 Plasty .....	33
1.7.2 Vlastnosti a kompozícia plastových FCM .....	34
1.7.3 Polyetylén tereftalát (PET) .....	35
1.7.4 Materiály z biopolymérov .....	36
<b>1.8 Migračné testy a limity .....</b>	<b>38</b>
1.8.1 Európska legislatíva .....	38
1.8.2 Migračné limity .....	38
1.8.3 Migračné testy .....	39
<b>2. Cieľ práce .....</b>	<b>41</b>
<b>3. Metodika práce .....</b>	<b>42</b>
<b>Záver .....</b>	<b>43</b>
<b>Zoznam použitej literatúry .....</b>	<b>45</b>

## Úvod

Obal patrí k neodmysliteľnej časti výrobku nielen preto, že prevažná väčšina tovarov, ktoré sú ponúkané na trhu musí byť zabalená, ale aj svojim dizajnom a prevedením má za úlohu pútať pozornosť zákazníka. Preto je potrebné prispôbiť obalové vlastnosti k reálnym podmienkam, pretože absolútna ochrana (bariéra) neexistuje. Zavádzajú sa najnovšie predpisy z tejto oblasti, tzv. migračné limity - najvyššie prípustné hodnoty kontaminantov z obalu do potraviny. V potravinárskej výrobe sa na obalové prostriedky kladú špecifické požiadavky.

Balenie chráni potraviny pred kazením od vonkajších činiteľov, ako sú škodcovia, pachy, mikroorganizmy, svetlo a kyslík. Avšak prechod chemikálii z obalov do potravín môže mať i negatívny vplyv na kvalitu a bezpečnosť potravín. To je dôvod prečo migrácia chemických látok z obalov a ďalších materiálov pre styk s potravinami si zaslúži štúdiu, posudzovanie a kontrolu. Obal je najdôležitejší materiál určený pre styk s potravinami.

Prvá a základná funkcia potravinového balenia je chrániť produkt a uchovať jeho vnútornú kvalitu. Dôležitou požiadavkou pri výbere baliacich systémov pre potraviny je bariérová vlastnosť baliaceho materiálu.

Niektoré materiály sú v kontakte s potravinami už počas výroby, prepravy a skladovania. Potraviny a nápoje môžu agresívne reagovať s obalovými materiálmi, s ktorými sa dotýkajú, reagujú potom podobne ako rozpúšťadlá používané v chemickom laboratóriu.

Kov, sklo, plasty, guma a papier, to všetko môže uvoľniť nepatrné množstvo svojich chemických zložiek, keď sa dotýkajú určitých druhov potravín. Táto migrácia chemických látok do potravín je známa ako technická migrácia. To môže byť definované ako prestup hmoty z vonkajšieho zdroja do potraviny.

Migrácia jednotlivých zložiek z obalov do potravín nie je bezvýznamný proces. Kombinácia koncentrácie chemických migrantov v potravinách môže mať prístup ako priame potravinárske látky, alebo prídavné potravinárske látky. Všetky strany zapojené do výroby, dopravy, predaja a konzumácie potravín musia si byť vedomé potenciálu chemickej migrácie a hľadať spôsoby ako ju znižovať. Preto je potrebné zabezpečiť, aby obalové materiály boli správne vyrobené a aby sa používali na stanovený účel tak, aby nedochádzalo k nadmernej chemickej migrácii.

Migrácia podlieha zákonom fyziky a chémie. Existuje niekoľko faktorov migrácie a jej výsledok závisí v prvom rade na identite a koncentrácii chemických látok prítomných v obalových materiáloch. Dôležitým parametrom je charakter potravín a ich kontakt s obalom. Veľmi dôležité sú vlastnosti použitého obalového materiálu. Ak medzi obalovým materiálom a potravinami je silné vzájomné pôsobenie, môže nastať vysoká migrácia. Naopak, ak je obalový materiál s nízkou vodivosťou, je pravdepodobné, že sa zaznamenajú nízke hodnoty migrácie. Dôležitá je tiež povaha a rozsah akéhokoľvek kontaktu medzi obalmi a potravinami, to závisí od vlastnosti potravín a veľkosti a tvaru obalu.

Ďalším faktorom, ktorý určuje povahu a rozsah akéhokoľvek kontaktu s potravinami je prítomnosť bariérovej vrstvy. Ak sa chemická látka nachádza v jednej vrstve obalového materiálu, ale ten je oddelený od potraviny inou vrstvou – bariérou medzi potravinou a chemicky migrujúcimi látkami - môže sa migrácia spomaliť alebo môžeme zabrániť prenikaniu chemických látok do potravín. Uplatňuje sa to hlavne tam, kde sa na obalové materiály používajú tlačiarenské farby, lepidlá, aby neboli v priamom styku s potravinou. Obalový priemysel už dlho využíva bariérové vrstvy, ktoré chránia potravinárske výrobky pred vzduchom, svetlom a vlhkosťou. Obaly tiež udržiavajú arómu a zároveň chránia potraviny pred nežiaducimi pachmi.

# 1. Migrácia

Migrácia je množstvo látok, ktoré sa uvoľní z materiálov a predmetov (potravinového obalu) do potraviny, alebo potravinového simulátora.

V posledných dekádach sa zvýšilo použitie plastových materiálov pre balenie potravín z dôvodu ich výhod, akými sú nízky energetický obsah, nízka manipulačná váha, široké rozpätie materiálových charakteristík a rozmanitosť tvarovacích techník (Simons, 1986).

Toto zvýšenie vytvorilo potrebu pre skúmanie interakcií medzi potravinou a obalom a jeho efekt na kvalitu a bezpečnosť produktu. Interakcie potravinových výrobných obalov môžu byť rozdelené do troch hlavných javov: migrácia, priestupnosť a absorpcia (vstrebávanie). Tieto javy sa môžu objaviť osobitne alebo súčasne (tabuľka č. 1).

**Tabuľka 1. Interakcie medzi potravinou a kontaktným materiálovým obalom (Landois-Garza a Hotchkiss, 1987)**

Potravina	Výrobný obal	Prostredie
Strácanie farby	Penetrácia (prenikanie) svetla	
Aditíva, monoméry	Migrácia z polyméru	
Kyslík, oxidácia	Prestupovanie plynu	Úbytok oxidu uhličitého
Zmena štruktúry, mikroorganizmy	Prestupovanie vody	Vysušenie
Neželaný pach	Prestupovanie pachu	Úbytok intenzity

Rozoznávame tri základné stupne migrácie.

Prvá trieda sa nazýva aj *nemigračný systém*. Táto trieda zahŕňa potraviny balené v relatívne chemicky neaktívnych nádobách (napr. sklenené fľaše). Intramolekulárne väzby medzi polymérom a nízko molekulárnymi hmotnostnými zložkami (monomér) sú veľmi silné. Difúzia koeficientov dosahuje nulu a iba jednoduchá vrstva zložiek prítomná u polyméru môže byť prenesená do potraviny.

Druhá trieda je *nezávisle migrujúci systém*, v ktorom sa zložka rozpúšťa cez polymérový matrix (matica, ložisko) do povrchu a potom uniká z povrchu, nezávisle od média, do potraviny. Difúzia a neustály rozklad sú kľúčové parametre a ovplyvňujú

interakciu komponentov potraviny s komponentmi obalového materiálu. Difúzna konštanta poskytuje informácie o migračnej rýchlosti, kým rozkladová konštanta poskytuje informácie o kvantitách, ktoré môžu byť prenesené z potraviny do obalového materiálu a z obalového materiálu do potraviny. Magnitúdy sú podstatnými faktormi, ktoré opisujú materiálovú výmenu migračných substancií medzi dvomi fázami.

Tretia trieda sa nazýva *migrácia kontrolovaná potravinami*. Tento systém je najzložitejší a pravidelne sa objavuje. Potravinová zložka je schopná preniknúť do polyméru, čím poruší jeho fyzikálnu štruktúru. Vyskytnúť sa môže aj napuchnutie, čo môže vyústiť do zrýchlenej migrácie (**Koszinowski a Piringer, 1987**).

Migrácia obalových komponentov, ako sú zvyškové monoméry, aditíva (prísady) a polymerizačné prostriedky, spôsobuje neželanú kontamináciu potravín. Migrácia takých komponentov môže nepriaznivo pôsobiť na kvalitu potravín, napr. modifikácia chuti a niekedy toxické riziko na ľudské zdravie. Taktiež sa môže objaviť aj reakcia medzi migrujúcimi substanciami a potravinovými zložkami.

Značný záujem budí priestupnosť (prenikanie) plynu a pary, najmä kyslíka, vodnej pary a aromatických zložiek. V kombinácii so svetlom vysoké množstvo prieniku kyslíka môže spôsobiť problémy s oxidáciou. Vysoké množstvo prieniku vodnej pary má za následok fyzické a fyzikálno – chemické modifikácie ako zvlhčovanie alebo vysušenie, a tiež môže podporiť mikrobiálnu skazu. Tieto reakcie vedú k nepriamej modifikácii chuti, zatiaľ čo priama modifikácia chuti môže byť spôsobená úbytkom komponentov z potraviny alebo nadobudnutím nešpecifických pachov z prostredia cez obal (**Niebergall a Kutski, 1982; Koszinowski a Piringer, 1987**).

Jav absorpcie tiež môže ovplyvniť kvalitu potraviny. Absorpcia aromatických komponentov cez obaly môže zapríčiniť priamy úbytok chuťových zložiek potraviny. Absorbovaný tuk a esenciálne oleje môžu podporiť napuchnutie obalu, a tak narušiť jeho molekulárnu štruktúru (**Landois-Garza a Hotchkiss, 1987**).

Okrem tohto rozmanitého javu interakcií hlavným problémom v štúdiu vzťahov výrobných obalov je široká rozmanitosť potravín. Každá balená potravina má svoju vlastnú kompozíciu, a teda aj svoje vlastné charakteristiky vzťahujúce sa na obalové materiály.

**Tabuľka 2. Klasifikácia potravinových produktov na charakteristiky súvisiace s obalovými materiálmi (Flückiger, 1975)**

1. Suché potraviny: <ul style="list-style-type: none"><li>a) s obsahom tuku</li><li>b) s absorpčnými vlastnosťami</li><li>c) bez tukov a bez absorpčných vlastností</li></ul>
2. Mokrú (vlhkú) potraviny: <ul style="list-style-type: none"><li>a) s nízkotučným obsahom<ul style="list-style-type: none"><li>- neutrálne (pH &gt; 5,0)</li><li>- kyslé (pH &lt; 5,0)</li><li>- alkoholové (liehové)</li></ul></li><li>b) s vysokým obsahom tuku<ul style="list-style-type: none"><li>- neutrálne (pH &gt; 5,0)</li><li>- kyslé (pH &lt; 5,0)</li><li>- alkoholové (liehové)</li></ul></li></ul>
3. Tuk, olej bez akéhokoľvek podstatného obsahu vody.
4. Potravinové produkty s vysokým obsahom esenciálnych olejov.

## 1.1 Potravinové simulanty

Potravinový simulátor je skúšobné médium imitujúce potravinu. Svojím správaním potravinový simulátor napodobňuje migráciu z materiálov prichádzajúcich do styku s potravinami (**Úradný vestník EÚ, 2011**).

Bolo by takmer nemožné použiť potravinové produkty pre určenú migráciu obalových komponentov, pretože komplexná potravinová matica (matrix) by porušila analýzu stopových množstiev migrantov. Tento koncept nevyhnutne viedol k rozvoju modelov pre štúdium migrácie obalových materiálov do potravín. Naozajstný simulant bude nevyhnutne spĺňať dve podmienky. Musí ovplyvniť migráciu z plastových obalových materiálov do toho istého rozmeru ako simulované potraviny a musí dovoliť relatívne jednoduchú analýzu pre migranta, o ktorého je záujem. Najčastejšie sú používané nasledujúce potraviny – simulujúci zástupcovia: destilovaná voda, 3 % kyselina octová, 10 % alebo 50 % etanol, heptán a rastlinné oleje / HB 307 (**Fazio, 1979; Figge et al., 1982, Till et al., 1987; Risch, 1988**).

Destilovaná voda a kyselina octová sú simulantmi pre jednotlivé potravinové produkty. Heptán je simulant pre potraviny s vysokým obsahom tuku. Taktiež rastlinné oleje, ako olivový olej, boli vybrané ako simulačný zástupca pre produkty s vysokým obsahom tuku. Skladba rastlinných olejov nie je konštantná, preto vyvinuli alternatívny simulant (Unilever tuk HB 307), ktorý je zmesou nasýtených (saturovaných) triglyceridov (**Figge et al., 1982**). Je dôležité sa uistiť, že simulanty adekvátne odrážajú chemické a fyzikálne vlastnosti danej potraviny. Avšak, žiadne zo simulantov nie sú úplne uspokojivé. Migrácia do potravinových simulantov prevýšila migráciu do potraviny v 80 % z testov (**Schwartz, 1985**).

Roztoky, ako heptán sú úplne nevhodné pre nahradenie masných potravín, pretože tie spôsobujú nereálne rýchlu migráciu (**Figge, 1980**). Pri reálnych skladovacích podmienkach mlieko a mliečne produkty vzájomne pôsobia s obalovými materiálmi, olivový olej a Unilever tuk HB 307 sú nevhodné ako potravinové simulanty pre tieto produkty (**Figge a Baustian, 1983**).

V prípade plastu a papierových obalov bol nedávno použitý ako potravinový simulant polymérový simulant Tenax. Tenax je registrovaná obchodná značka pre modifikovaný oxid polyfenylénu (MPPO). Je to porézny polymér, ktorý účinne zachycuje výpary. Tenax je uznaný Európskou komisiou v druhom dodatku smernice 82/711/EEC



pre testovacie plasty ako náhradné testovacie médium pre mastné potraviny. Kvôli jeho termálnej stabilite je Tenax používaný pre migračné testovanie vo zvýšených teplotách.

Tenax (MPPO) je najviac používaný simulant pre testovanie migrácie pri vysokých teplotách simulujúcich mastné potraviny. Migračné správanie komponentov z papiera do Tenax-u bolo porovnávané k migrácii do reálnych suchých potravín: krupičné cestoviny, cukor, múka, mliečny púder a ryža (**Aurela et al., 1999; Mariani et al., 1999; Nerín et al., 2007; Triantafyllou et al., 2007**). Výsledky dosiahnuté v rozličných štúdiách ukazujú, že koncentrácia rovnováhy v tomto simulante je vyššia ako koncentrácia rovnováhy nájdená v aktuálnej potravine. Indikujú teda, že výsledky dosiahnuté so simulantom majú bezpečnú toleranciu.

V iných prípadoch, najmä pri testovaní pri vysokej teplote, výsledky dosiahnuté s Tenaxom môžu byť nižšie ako tie s reálnou potravinou (**Nerín a Acosta, 2002; Summerfield a Cooper, 2001**). Zistilo sa, že podiel tuku v potravine prispieva k vyšším hladinám migrácie, najmä pri vysokých teplotách (**Triantafyllou et al., 2007**).

## 1. 2 Migrácia z papiera do potravín

### 1.2.1 Obaly z papiera a lepenky

Balenie hrá podstatnú úlohu v zaistení kvality a bezpečnosti potraviny, v ochrane, obsahovaní a konzervovaní počas prísunového reťazca. Papier a lepenka sú používané ako primárne, sekundárne a terciárne (prenosové) obaly. Zvyčajne sú spotrebiteľmi vnímané ako bezpečné a zdravé, kvôli ich pôvodu. Avšak chemické riziká z potenciálnych migrantov musia byť zvážené ako aditíva, zámerne pridané počas výroby na vylepšenie papierových a lepenkových vlastností (**Garcia-Goméz et al., 2004**).

Keď papier a lepenka slúžia ako primárny obal, sú najčastejšie používané v kontakte so suchými tuhými potravinami. V tejto situácii substancie obsiahnuté v papieri a lepenke môžu migrovať do potraviny priamym kontaktom alebo nepriamo, cez plynovú fázu medzi povrchom materiálu a povrchom potraviny. Migrácia sa môže vyskytnúť z primárneho obalového materiálu, ale tiež zo sekundárneho systému, najmä papierovej lepenky a vlnitej lepenkovej krabice, aj keď sa nepredpokladá jej priamy kontakt s potravinou: prchavé organické substancie v tomto druhu materiálu sa môžu transferovať cez vnútorný obal do potraviny. Transfer substancí prítomných vo vonkajšom povrchu, ktorý nie je zameraný na kontakt s potravinou, ako sú komponenty z tlačiarenských náplní alebo lakov, sa tiež môže cez celulóзовú vlákňinovú maticu dostať do potraviny (**Bradley et al., 2005**).

Mechanizmus migrácie z materiálov založených na vlákňine je rozdielny od mechanizmu v plastoch. Papierové a lepenkové materiály sú heterogénne, otvorené a porézne štruktúry pozostávajúce z celulóзовých a vzduchových pórov. Difúzia cez plynovú fázu je zvyčajne rýchlejšia ako difúzia v tekutine alebo v tuhých fázach. Preto sa neočakáva, že tento krok v celkovom mechanizme zohrá úlohu pri limitovaní množstva migrácie. Aby sa migrant transferoval cez plynovú fázu, najmä pri nepriamej migrácii, musí ukázať určitý sklon k vyparovaniu, napr. musí obsahovať určitý parný tlak pri teplote použitia (nižší ako bod varu). Očakáva sa, že chemická povaha celulóзных vlákňin bude dôležitá pre interakciu so substanciou: celulózne vlákňiny sú veľmi hydrofilné a do značnej miery neionogénne, a na druhej strane, podiel lignínu má aromatické fenolové jednotky s hydrofilnými a hydrofóbnymi dominantami, ktoré sú aniónové. To podáva celkovú negatívnu záťaž na povrch papiera v dôsledku karboxylových skupín lignínu, ktoré ovplyvňujú správanie migrantu, najmä tlak pary a rozdelenie substancie medzi

vlákninu a vzduch. Je mnoho faktorov, ktoré môžeme predvídať na určenie hladiny a množstva migrácie:

- typ kontaktu (priamy alebo nepriamy),
- potravina alebo potravinový simulant,
- typ papiera (charakteristiky ako hrúbka, poróznosť, dužinová zložka v ligníne a v recyklovanej vláknine),
- chemická povaha (tlak pary, polarita, veľkosť molekúl a štruktúra) a počiatočná,
- koncentrácia migrantu v papieri,
- čas a teplota kontaktu (**Mariani et al., 1999; Castle, 2004; Triantafyllou et al., 2005; Zhang et al., 2008**).

Je dôkaz, že hladina migrácie je vyššia, keď je priamy kontakt s potravinou (**Johns et al., 1996; Anderson a Castle, 2003**). Navyše **Mariani et al., (1999)** navrhli, že vplyv potravinovej je pozorovaný, pri mechanizme priameho typu kontaktu, kde je spoločný priestor v obale cez produkt. Testované potraviny ukazujú podobné migračné zákonitosti a konečné migračné koncentrácie, bez závislosti na charakteristike potravín. V nepriamom kontakte prítomnosť pridanej vrstvy obalového materiálu medzi vonkajším sekundárnym balením a vnútorným primárnym balením ukázala redukovanie transferu migrantu do potravinovej, a tým zvyšovanie času oneskorenia pozorované pri transfere migrantu z obalu do potravinovej (**Jickells et al., 2005**).

Pri kontakte s tekutou alebo tuhú potravinou s vysokou vlhkosťou alebo zložkami voľných tukov, papier a lepenka musia byť potiahnuté alebo laminované plastom. Tieto plastové vrstvy môžu potenciálne reprezentovať funkčnú bariéru pre migráciu substancií nachádzajúcich sa v papieri alebo lepenke. Polyolefíny ako PE a PP sú chápané ako slabé funkčné bariéry. Migračné škály počas funkčnej bariéry závisia na hrúbke plastovej vrstvy, na rozpustnosti substancie vo funkčnej bariére, napr. rozdelenie medzi papierom a lepenkou, plastovou vrstvou a na teplote (**Song et al., 2003; Choi et al., 2005**).

### 1.2.2 Obaly z recyklovaného papiera

Osobitným záujmom je oblasť použitia papiera a kartónu, ktoré obsahujú recyklované vlákna. Bolo zistené, že obsah určitých ťažkých kovov môže byť vyšší v recyklovaných vláknach a problémy môžu vzniknúť zo zvyškov tlačiarenských farieb,

formaldehydov, halogénových aromatických uhľovodíkov a výparov. V recyklovaných vláknach bol zistený počet kontaminantov, zahŕňajúcich PCDD, PCDF, aldehydy, alkány, ketóny, ftaláty, uhľovodíky a stopové prvky. Výrobcovia materiálov a potravinových obalov sú zodpovední za bezpečnosť ich produktov.

Množstvo transferovaných substancií sa zvyšuje s počiatočnou koncentráciou v lepenke (Song et al., 2003). Gramáž papiera a hrúbka majú signifikantný efekt na množstvo migrácie, nízka gramáž vyústila v rýchlejšiu migračnú intenzitu migrácie. Percento recyklovanej dužiny neovplyvňuje priamo intenzitu migrácie (Castle, 2004; Nerín et al., 2007). Triantafyllou et al., (2002); Triantafyllou et al., (2007) zistili vyššie migračné hodnoty (ako percento migrácie relatívne k počiatočnému množstvu) v tkanive papiera ako v zvlhnom papieri.

Požiadavky na materiály prichádzajúce do kontaktu s potravinami sú regulované v potravinových predpisoch. Ochrana spotrebiteľa je hlavný aspekt pri príprave medzinárodných regulácií. Z toho dôvodu substancie nesmú migrovať v škodlivých množstvách z obalových materiálov do potravín. Výrobky, ktoré majú prísť do kontaktu s potravinami, by nemali za normálnych podmienok alebo predvídateľných podmienok použitia premiestniť svoje zložky do potravín v množstvách, ktoré by mohli ohroziť ľudské zdravie alebo spôsobiť neželané zmeny v potravinách (Fleur et al., 1991; Sarria-Vidal et al., 1997).

## 1.3 Kovové obaly a chemická migrácia do potravín

### 1.3.1 Oblasť kovového balenia pre potraviny a nápoje

Bežným faktorom kovového potravinového balenia je, že poskytuje dlhotrvajúce skladovanie, ochranu pred environmentálnou kontamináciou. Zaručuje bezpečnosť potraviny a kvalitu úschovy s predĺženou životnosťou skladovania. Flexibilné balenie môže tiež použiť tenké vrstvy kovu, buď ako diskkrétne fóliové vrstvy, alebo ako metalické plasty alebo papierové vrstvy so zlepšenými bariérovými vlastnosťami, ale hlavne štrukturálne komponenty. Kovy používané na výrobu plechoviek, uzáverov a vrchnákov sú buď oceľové (pocínované alebo chrómom pasivované) alebo hliníkové. Vo väčšine prípadov sú pokryté na kontaktnom povrchu so živicovým alebo polymérne ochranným povrchom (poťahom) na zamedzenie interakcie medzi potravinou a kovom. Veľmi dobre je definovaný sektor trhu pocínovaného potravinového balenia, kde nie je používaný alebo potrebný žiadny ochranný organický poťah. Hermetický uzáver (kľúčový element kovového balenia potravín a nápojov) je zabezpečený inkorporáciou veľmi tenkej vrstvy gumovej zložky zaliaty v spoji. Kovové uzávery vždy inkorporujú nejakú formu zaliateho tesnenia. Tieto rôzne elementy konštrukcie kovového balenia znamenajú, že do úvahy sa musí vziať množstvo rozličných typov materiálov pri hodnotení bezpečnosti regulačného povolenia konečného produktu:

- kovy z nepotiahnutého balenia z nepodarku vnútorného poťahu,
- vnútorné ochranné poťahy,
- plechovka a tesniaci prostriedok (zaliaty v dvojitém spoji),
- tesnenia pre kovové uzávery,
- reziduálne mazivá, z výrobného procesu balenia (**Whitaker, 2007**).

### 1.3.2 Faktory ovplyvňujúce migráciu z kovových balení

Kovové balenie pre potraviny a nápoje má určité črty, ktoré ho odlišujú do iných baliacich materiálov, a ktoré tiež ovplyvňujú riadenie celkovej potravinárskej bezpečnosti a regulačného povolenia. Tieto črty sa líšia v niektorých aspektoch medzi balením potraviny a balením nápojov.

Potravinové balenie – jedlá, ktoré používajú kovové balenie, sú takmer vždy okoliu odolné a majú dlhú životnosť medzi 1 až 5 rokov. Okrem suchých jedál a niektorých

vnútorne mikrobiologicky stálych potravín, je to dosiahnuté tepelnou sterilizáciou alebo pasterizačným procesom potraviny po zabezpečení (zaliatí) do obalu. Dlh trvajúca mikrobiologická stabilita potraviny je potom zaistená eliminovaním procesnej kontaminácie. Udržanie integrity štruktúry a utesnenia balenia je preto kritické pre bezpečnosť potraviny. Dôležitou úlohou v udržaní kvality potraviny, výžive a prospešnosti je vylúčenie prístupu kyslíka, ktorý by viedol k zničeniu produktu. Táto druhá črta tiež môže byť dôležitá pre vnútorne stále potraviny, ktoré sa nespoliehajú na tesniacu celistvosť pre mikrobiologickú bezpečnosť. Celistvosť kovového balenia musí byť zachovaná počas životnosti produktu, to zahŕňa aj znášanie poškodenia a skazenia počas distribúcie, predaja a narábania spotrebiteľom. Kladie to aj nároky na výkon plechových koncových tesniacich prostriedkov, uzáverových zaliatých tesnení a vnútorných chrániacich potáhov a obmedzuje potenciálnu voľbu týchto materiálov. Termálny sterilizačný proces, ktorý môže byť pri teplotách väčších ako 130 °C, kladie významné nároky na obalový materiál v súvislosti s migráciou aj materiálou výkonnosťou a stavia určité výzvy na testovacie povolenia.

Balenie nápojov - v závislosti na povahe nápoja, plechovky alebo fľaše môžu byť buď tepelne spracované po naplnení (pivo, mušt, ovocné šťavy, čaj, káva a mliečne výrobky) alebo okolito naplnené, kde formulácia produktu a pH zaisťujú mikrobiologickú stabilitu. Aj keď po naplnení kontaminácia netepelne spracovaných produktov je menej kritická, zostáva dôležitá pri udržaní kvality produktu. Vylúčenie kyslíka a zachovanie saturácie sú tiež dôležité pri zaistení dlhotrvajúcej kvality produktu a spotrebiteľskej prijateľnosti (**Whitaker, 2007**).

### **1.3.3 Akceptovateľné limity pre kovy v potravinách**

Vo väčšine regulačných systémov sa kovy uvádzajú pri reguláciách potravinových kontaminantov skôr ako pri FCM (food contact material/materiál prichádzajúci do styku s potravinou) reguláciách. *Codex Alimentarius* poskytuje medzinárodný návod na akceptovateľné limity pre kovy v potravinách. Navyše sú nejaké národné a EÚ limity a Rada Európy vydala poradný dokument na kovy a zliatiny používané ako FCM (**CoE, 2001**). Kovy relevantné ku kovovým potravinovým obalom sú železo, cín, hliník, chróm a olovo.

Železo - je hlavný prvok ocele, ktorá je používaná buď ako pocínovaná alebo elektro-chrómová poťahová oceľ (ECCS). Oceľový povrch je vždy chránený vrstvou cínu alebo ochrannou organickou vrstvou. Železo nie je kontrolované špecifickými regulačnými limitmi, aj keď spojený externý výbor FAO/WHO na potravinové aditíva (JECFA) ustanovil dávku provizórneho tolerovateľného denného maxima (PMTDI) na 0,8 miligramov na kilogram telesnej váhy ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ bw}$ ). Pri silnej nákaze je nepravdepodobné, aby bol tento limit presiahnutý používaním ocele v potravinovom balení. Migrácia železa z kovového potravinového balenia je monitorovaná priemyslom počas testovania spôsobilosti, pretože je tu riziko nákazlivosti, a pretože roztavenie železa by mohlo indikovať koróziu substrátu vedúcemu k potenciálnej strate celistvosti plechovky. Existujú štandardy pre stupne potravinových obalov pre plechy (EN 1033) a ECC (EN 10335) **(Whitaker, 2007)**.

Cín - pocínovaná oceľ (plech) je široko používaná v potravinovom balení a je vyrábaná elektrochemickým usádzaním. Hladiny cínového poťahu sa pohybujú medzi 2,8 a 15,4  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$  v závislosti na aplikácii. Je zvyčajne pokrytý ochranným organickým poťahom. Pre suché potraviny a určité špecifické vlhké potraviny sa môže použiť jednoduchý plechový povrch bez poťahu. V EÚ je cín krytý reguláciou ES číslo 242/2004, ktorá limituje hladiny do 200  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pre plechovkové jedlo, iné ako pre nápoje a 50  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pre potraviny špecificky určené pre deti. Cínová migrácia je problém iba tam, kde nie sú používané vnútorné ochranné poťahy. Európske limity v praxi nemôžu byť prekročené, ak je dodržaná doba skladovania a ak sú primerané potraviny balené správnym plechovkovým postupom. Pre plnenie je dôležité kontrolovať reziduálne kyslíkové a okysličovacie kontaminanty. Migrácia cínu je monitorovaná priemyslom počas testovania spôsobilosti na uistenie sa, že kontroly prebiehajú korektne. *Codex Alimentarius* publikoval smernice o prevencii a redukcii cínovej kontaminácie v potravinách v plechovke **(Codex, 2005)**.

Hliník - hliníkové plechovky, odrezky a uzávery sú vždy pokryté ochranným organickým poťahom, ktorý redukuje migráciu hliníka pod typických 1  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Hliník ako komponent potravinových obalov nie je kontrolovaný špecifickými regulačnými limitmi. Avšak Smernica EÚ 98/83/EC na kvalitu vody zameranej na ľudskú spotrebu dáva štandardnú hodnotu 0,2  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , ako kompromis medzi praktickým použitím hliníkových solí v skúmaní pitnej vody a odfarbení distribuovanej vody. Je to limit, ktorý reprezentuje dobrú prax a nie je bezpečným limitom. Migrácia hliníka je monitorovaná priemyslom

počas testov spôsobilosti, aby vyhovela predpísaným limitom, špecifickým potravinovým vyplňam, pretože roztavenie hliníka by mohlo indikovať koróziu substrátu vedúcu k potenciálnej strate integrity. Existuje štandard pre stupeň hliníkového potravinového balenia (EN 602)

Chróm - je používaný vo veľmi nízkych úrovniach ako pasivácia potaahu pre plech a vyššie úrovne pre ECCS. Môže byť tiež použitý na spracúvanie hliníkových povrchov. Chróm v potravine nie zvyčajne regulovaný (existuje WHO limit  $0,025 \text{ mg.l}^{-1}$  pre pitnú vodu). Hladina migrácie z nepotiahnutých pocínovaných plechoviek (jediné kovové potravinové balenie, kde je pravdepodobnosť možnosti migrácie) je zanedbateľná a nie je považovaná za znepokojujúcu záležitosť. Budúca zmena v environmentálnej legislatíve je povzbudivou prácou na alternatívnych pasivačných systémoch.

Olovo - nebolo zámerne používané vo výrobe kovového FCM po mnoho rokov. Predtým, ako sa zvarené „trojkusové“ plechovky rozšírili, vedľajšie spoje boli bežne spájkované s olovenou spojku, ktorá je teraz prakticky eliminovaná. Avšak, nie je možné získať plechovku s nulovou olovenou kontamináciou, keďže elementy koexistujú v rude, preto cínová zložka plechu bude vždy obsahovať stopy olova. Olovená kontaminácia potravín je regulovaná vo väčšine krajín s rozličnými úrovňami pre rozličné potraviny (napr. EÚ regulácia číslo 466/2001), s obmedzeniami typickými v škále od 0,02 do 0,1  $\text{mg.kg}^{-1}$ . Hladina olova v cínovom potaahu plechu je kontrolovaná plechovou špecifikáciou, ktorá v minulosti pripúšťala max  $500 \text{ mg.kg}^{-1}$  olova v plechovke. Migrácia olova z kovového potravinového balenia do potraviny nemôže presiahnuť stanovené limity. V Európskom štandarde EN 10333 definuje maximálnu hladinu olova v cínovom potaahu plechovky pre potravinové balenie do  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Whitaker, 2007).

#### **1.3.4 Používanie kovov ako materiálov určených pre kontakt s potravinami**

Ako so všetkým potravinovým balením, kontrola migrácie, regulačné povolenie (súhlas) a bezpečnosť konečného produktu je kombináciou vnútorných vlastností balenia a jeho primerané použitie. V niektorých prípadoch použitie nesprávnej špecifikácie pre určitý potravinový produkt alebo proces môže zmeniť potenciálne vhodné balenie na nevhodné. Tento potenciálny problém nie je obmedzený kontrolou migrácie. Bezpečnosť konzumovanej potraviny musí brať tiež do úvahy jej mikrobiologické zabezpečenie, ktoré môže byť podstatne dôležitejším problémom, ak nie je kontrolované. Povaha kovového



balenia potraviny napomáha produktom, kde stabilita počas životnosti skladovania je zaistená cez štrukturálnu integritu balenia po tepelnom procese hermeticky uzavretého balenia. Nevhodná selekcia a použitie obalových materiálov pre určitú aplikáciu môže poškodiť integritu, a tak vnútornú bezpečnosť konečného produktu. Nie je možné zhodnotiť bezpečnosť kovových potravinových obalov bez poznania podmienok, za ktorých budú používané. Počas vývoja potravinového obalu výrobca bude mať koncept pravdepodobných použití, ale škála potravín, podmienky spracúvania potravín a možné ohrievanie spotrebiteľom v obaloch, to všetko bude ovplyvňovať potenciálnu migráciu z obalov do potravín (**Whitaker, 2007**).

### **1.3.5 Zhodnocovanie bezpečnosti kovových FCM-ov**

Bezpečnosť kovových FCM je veľmi dôležitá. Balenie potravín má tiež dôležitú úlohu v udržiavaní bezpečnosti a kvality potravín, ich ochrany pred externou kontamináciou (chemickou alebo mikrobiologickou). Zaistenie bezpečnosti FCM je regulačná požiadavka vo väčšine krajín a buď spadá pod všeobecnú požiadavku, akou je štruktúra EÚ regulácie č.1935/2004 alebo dodatočne pod špecificky detailnú legislatívu, ako USA FDA CFR21 175 300 pre polymerické a živicové poľahy na použitie v kontakte s potravinou. Tam, kde existuje detailná legislatíva dôležitú úlohu pri hodnotení má povolenie pre hodnotenie bezpečnosti, aj keď nezámerne pridané substancie a náhodná kontaminácia sa stále musia brať do úvahy. Kde nie je detailná legislatíva, zabezpečenie bezpečnosti kovového potravinového balenia spôsobuje seba ohodnotenie konečného balenia, ktoré berie do úvahy konečné použitie aplikácie a podmienky použitia (**Whitaker, 2007**).

## 1.4 Guma a chemická migrácia do potravín

### 1.4 Gumové materiály

Ako súčasť významného MAFF – dotovaného výskumného projektu bol vykonaný rozsiahly posudok o potravinovom priemysle konzultantmi Rapra Technology LTD, aby sa získali informácie o typoch gummy používanej v potravinovom priemysle. Medzi skúmanými boli nasledujúce faktory potravinového priemyslu:

- mliekarenstvo a mliečne produkty,
- pivovar a nealkoholové nápoje,
- bitúnky a spracovatelia mäsa,
- producenti cukru a pekári,
- spravovatelia výdajných automatov,
- konzervácia potravín a konzervárensky priemysel,
- výrobcovia raňajších cereálií,
- potravinové obaly.

Jedným z dôležitejších kritérií, ktoré sú používané vo výbere určitej gummy pre špecifickú konečnú aplikáciu, je jej odolnosť voči teplu. Ďalšie vlastnosti, ako chemická inertnosť a typy aditív, ktoré musia byť inkorporované na dosiahnutie želaného spracovania a fyzikálne vlastnosti, sú tiež dôležité. Najdôležitejšími druhmi gummy používanými v potravinovom priemysle sú:

*Prírodná guma (cis-1,-polyizoprén)* - zložky prírodnej gummy sú používané najmä na plechovkové tesnenia, cumle. V zariadeniach spracovania potravín sa produkty prírodnej gummy používajú v remeňových a hadicových produktoch, niekedy v zmesiach s ostatnými gumami. Tieto gummy sú typicky používané s vodnatými potravinami pod prúdom alebo krátko-trvajúcimi statickými podmienkami pri nízkych teplotách (<40 °C). Maximálny teplotný limit pre predĺžené použitie týchto produktov je okolo 8 °C.

*Nitrilová guma* je široko používaná v zložkách dizajnovaných pre pečate, tesnenia a v hadiciach. Najmä hadice sú zvyčajne vyrábané z nitrolovej gummy alebo z nitrilových gumenných zmesí. Nitrolová guma je lepšie schopná odolať tepelnému starnutiu ako prírodná guma, a teda maximálne súvislé použitie teploty je vyššie ako 120 °C. V praxi väčšina aplikácií zahŕňa prúd alebo krátko trvajúce statické podmienky pri teplotách pod 4 °C.

*Etylén – propylén guma* - hlavné použitie etylén – propylén gúm (etylén – propylén – dién – monomérové alebo etylén – propylén monomérové typy) je pre výrobu tepelne vymeniteľných tesnení. Pre konzervované sa používajú peroxidy, tieto materiály môžu byť použité pre predĺžené periódy do 150 °C. Normálne podmienky použitia sú vysoké teploty (<130 °C) a prúd alebo statické vystavenie sa vodnatým potravinám.

*Fluórkarbónová guma* - je jej veľa stupňov (kopolyméry, terpolyméry a tetra polyméry) a sú používané najmä v aplikáciách, kde by teploty degradovali etylén – propylén gumové produkty. Sú schopné odolať predĺženému použitiu pri teplotách do 200 °C. Typické podmienky sú vysoko tepelné (<150 °C) tesnenia pod prúdom alebo statické podmienky, v kontakte s vodnatými alebo tučnými jedlami (zahŕňajúcimi oleje).

*Silikónová guma* - používaná v potravinovom priemysle je založená na polydimetyl vinyl silikóne a tieto materiály majú veľmi dobré vysoké a nízke tepelné vlastnosti. Majú vysoko – tepelnú rezistenciu, ktorá umožňuje ich použitie pre pečate a hadice, napr. v nápojových výdajných automatoch do 100 °C. Studené konzervované silikóny sú používané ako uvoľnené poťahy na predmety, ako napríklad remene.

*Termoplastové elastomery* - tieto materiály sú priečne viazané pri izbovej teplote, kvôli vplyvu „fyzikálnych priečných väzieb“ formovaných sčasti maticou. Stávajú sa termoplastové pri výrobnej teplote (napr. >150 °C) a môžu byť spracované tým istým spôsobom ako plasty. Ich pracovná tepelná škála je na menej ako 70 °C. Termoplastové elastomery sú používané v potravinovo kontaktných produktoch, napr. ohybné viečka, remene, tesnenia a hadice (najmä polyuretánové typy). Iné typy termoplastových elastomérov, ktoré sú dostupné, zahŕňajú alkénové zmesi polypropylénu a etylén – propylénovej gummy a polyestery.

*Iné typy gummy* – okrem hlavných skupín gúm, je tiež mnoho iných typov, ktoré sú používané v potravinovom priemysle. Tieto zahŕňajú:

- butyl guma – používaná pre články ako zátky a pečate,
- polychloroprén guma – používaná na dopravné pásy pre transport,
- akrylové a hydrinové gummy (**Forrest, 2007**).

### 1.4.1 Gumové produkty a podmienky ich priameho potravinového kontaktu

Potravinové kontaktné povrchy pre gumové komponenty v celistvom zložení ako sú potrubie, veslovacie okraje alebo tepelné výmenníky, pokrývajú širokú škálu od menej ako 100 cm<sup>2</sup> do okolo 56 000 cm<sup>2</sup>. Kontaktná oblasť jednotlivého gumového komponentu bola považovaná tiež ako oblasť totálneho kontaktu súpravy, v ktorej je komponent. Doba kontaktu s individuálnymi gumovými komponentmi je nízka (napr. menej ako 60 sekúnd). Maximálna doba kontaktu v plechovom tepelnom výmenníku bola približne tri minúty. Málo komponentov alebo súprav majú dlhšie dobu kontaktu. Výnimkou sú pivočné čerpadlové tesnenia (do 12 hodín), pivočné súdkové tesnenia (do 12 týždňov) a mäsové a hydínové sieťky (do štyroch týždňov). Najdlhšie možné potenciálne doby kontaktu sú spájané s obalovými tesneniami, najmä plechovkové tesnenia.

Kontaktné teploty - teplota, pri ktorej potravina produkuje kontaktné gumové komponenty málokedy presiahne 80 °C. Teploty v škále 100 do 140 °C sa vyskytujú v niektorých procesoch, napr. produkcii karamelu v silikónovom debnení a pri sterilizácii plechoviek a fliaš, ale doba kontaktu potravin v týchto zvýšených teplotách je zvyčajne primerane krátka (< 1 hod). Niektoré z najvyšších teplôt sú nachádzané v rafinovaní zeleninových olejov, kde sú teploty v škále 170 – 250 °C.

Vlastnosti gummy môžu v kontakte s potravinou zapríčiniť ťažkosti. Ľahko priečne viazaná gumová matica relatívne ľahko vytvára migráciu zložiek s nízkou molekulárnou váhou. Je to možné limitovať vhodnou kombináciou gummy a potravin (Forrest, 2007).

## **1.5 Potravinové farby a laky a chemická migrácia do potravín**

### **1.5.1 Tlačiarenské farby**

Tlačiarenské farby zahŕňajúce laky, znamenajú akýkoľvek produkt vyrobený z farbív, lepidiel, roztokov a prísad. Existujú rozpúšťacie, vodné, oleo – živicové alebo energiou – liečiace (UV alebo elektronické lúče) systémy. Tieto sú aplikované tlačiarenskými alebo lakovacími procesmi, ako sú flexografia, vystúpené písmo, gravúrové tlačenie a valcové lakovanie (**Aurela a Söderhjelm, 2007**).

### **1.5.2 Tlačiarenské procesy**

Flexografia je bežne používaná pre vlnitú lepenku, plasty a plastové filmy alebo kovy. Vystúpené písmo (ofset, litografia = kameňotlač) sa všeobecne používa na potlačenie papiera, lepenky a plastov. Suchý ofset, ktorý je ofsetovým procesom bez plniaceho riešenia, sa používa na veľa produktov zameraných na kontakt s potravinou, ako sú plastové tuby, plechovky, vrchnáky a viečka. Gravúrová potlač je tiež používaná pre potravinové obaly vyrobené z papierových alebo plastových filmov.

Lakovanie alebo prelakovanie, často nazývané aj pot'ahovanie, je konečný proces, kde valčeky nanesú tenkú transparentnú vrstvu lesku (náteru) alebo laku (politúry) na potlačovaný materiál. Jeho úlohou je ochraňovať tlač pred zašpinením a poškrabaním, na vylepšenie lesku a na vyrovnanie povrchu. Lesk (náter) je druh atramentu bez farbiva. Niekedy je aplikovaný na povrch potravinového kontaktu, aby sa zlepšila rezistencia k vlhkosti a mastnote (**Aurela a Söderhjelm, 2007**).

### **1.5.3 Substrát**

Substrát je materiál, na ktorý je potlač aplikovaná. Substráty sú napr. sklo, biely plech, alumíniová fólia, papier a lepenka, plasty alebo viacvrstvové lamináty (**Aurela a Söderhjelm, 2007**).

### **1.5.4 Migrácia farieb do potravín**

Potlače sú takmer vždy aplikované na vonkajší povrch obalu potraviny a nie sú zamerané na priamy kontakt s potravinou. Avšak, nízko molekulárne substancie vo farbe

migrujú (prestupujú) ľahko cez obalový materiál do potraviny. Iba málo obalových materiálov, ako sú sklo a alumíniová fólia, sú bariérami pre všetky substancie vo farbe. Vlákňité materiály a väčšina druhov plastov nepôsobia ako bariéry pre migranty. Najmä roztoky ľahko prestupujú cez obaly vyrobené z papiera, lepenky alebo plastov. V prípade polyetylénovo laminátovej lepenky pôsobí plastový film ako bariéra pre vodu, ale nie pre všetky substancie rozpustné v tukoch (**Aurela a Söderhjelm, 2007**).

V priebehu tlače, skladovania alebo použitia obalového materiálu kde netlačiarenský povrch obalov prichádza do kontaktu s tlačiarenským povrchom, môžu následne zložky tlačiarenskeho atramentu migrovať do vrstvy jedla, ktorá prichádza do kontaktu s obalom a odtiaľ do zabaleného jedla (**Zhang et al., 2008**).

**Johns et al., (2000)** publikovali správu o benzofenóne v tlačiarenskej lepenke pre potraviny skladované mrazené. Bola zistená substancia 0,4 – 3,0 mg.dm<sup>2</sup> v štyroch lepenkových vzorkách zo siedmich. Tri z korešpondujúcich potravín obsahovali benzofenón v hladine 0,6 – 2,9 mg.kg<sup>-1</sup>, aj keď na lepenku bola aplikovaná vrstva polyetylénu. Modelové atramentové substancie boli pridané do kartónu, ktorý bol potom v priamom kontakte s potravinami skladovanými pri -20 °C jeden rok. Bolo zistené, že transfer vyprchávajúcich substancií by mohol byť možný aj pri nízkych teplotách. **Aurela et al., (2001)** študovali migráciu alkylbenzénov používaných ako roztoky v ofsetových farbách. V správe o rizikovom ohodnotení publikovanom Európskou Komisiou bola použitá hodnota NAOL (nepozorovaná hladina adverzného efektu) 50 mg.kg<sup>-1</sup> telesnej váhy na deň.

Farby a odtlačky sú analyzované na zaistenie bezpečnosti. To zahŕňa testovanie pre škodlivé substancie, s potenciálom migrovať do potraviny. Environmentálny tlak môže vyústiť v testovanie, napr. zeleninové oleje verzus petrolejové destiláty. Možno bude potrebné determinovať obsah aromatických zložiek vo farbe, aby sa vyhlo pachovým a nálezovým problémom. Je dostupných veľa metód pre chemickú analýzu farieb a determináciu farebných komponentov, ako sú pyrolýza, infra – červená spektrometria, plynová chromatografia a masová spektrometria. Vyprchávajúce zložky sú zvyčajne analyzované technikou *headspace* (**Aurela a Söderhjelm, 2007**).

## 1.6 Lepidlá v potravinárskom balení a chemická migrácia do potravín

### 1.6.1 Lepidlá

Lepidlá sú používané na zhotovenie množstva materiálov a článkov pre potravinové obaly. Používajú sa na :

- zostavenie škatúl z hárkov papierovej lepenky,
- zapečatené flexibilné balenie ako sú plastové obálky, vaky a viečka,
- pripevnené etikety,
- laminátové hárky.

Lepidlo môže byť rozpúšťajúce alebo vodné, tavenina, pečat' za studena alebo horúca a tlak – senzitivne alebo chemicky reaktívne. Proces tuhnutia sa môže objaviť cez vysušovanie vody alebo lepidiel na báze roztoku, cez ochladzovanie tavenín a lepidiel s pečatením za horúca alebo sušením chemicky reaktívnych systémov. Lepidlá nie sú zamerané na priamy dotyk s balenou potravinou, výnimkami sú vrstvy horúcej pečate a samolepiace etikety používané na produkty ovocia alebo zeleniny. Rozličné typy lepidiel a spôsoby, v akých môžu byť použité, ovplyvňujú potenciálnu migráciu chemikálií do balenej potraviny. Do úvahy sú brané dva hlavné parametre: povrchová oblasť použitého lepidla a reziduálny obsah substancií s nízkou molekulárnou hmotnosťou. Pri povrchovej oblasti je kvantitatívny rozdiel medzi malými škvŕnami alebo prúžkami lepidla použitého na koncoch a spojoch na zhotovenie kartónov, v porovnaní s lepidlom použitým na zlepenie celých hárkov materiálov dokopy na vyrobenie laminátu (**Bradley a Castle, 2007**).

### 1.6.2 Druhy lepidiel

Vodné lepidlá sú aplikované ako vodné roztoky, rozptyly alebo emulzie a sú používané najmä v papierových a lepenkových aplikáciách, napr. bočné – spájanie kartónov. Typickými príkladmi lepidiel aplikovaných týmto spôsobom sú škroby, dextríny, živočíšne gleje, polyvinyl alkohol, polyvinyl acetátové (octan) a etylén vinyl acetátové (octan) spolu – polymérové emulzie. Roztokové lepidlá sú aplikované ako organické roztoky.

Taveninové lepidlá sú aplikované v roztavenej forme a spojivo formuje medzi substrátmi chladením. Tieto lepidlá sú prevažne používané pre vysoko – rýchlostné

operácie ako sú formovanie nádoby a niektoré etikety citlivé na tlak. Typickým taveninovým lepidlom je pečatný vosk, ale v súčasnosti existujú najmä syntetické produkty etylén – vinyl octanové kopolyméry s vysokou molekulárnou váhou.

Tepelne spojené lepidlá môžu byť použité v pečatení odlupovacích vrchnákov, napr. pre mliečne nádoby. Keď sú lepidlá zohrievané pod tlakom, roztavia sa a spoja dva povrchy dokopy. Sú rozličné typy tepelne spojených systémov. Nové polyesterové membrány pre jogurtové vrchnáky sú teraz bežné a vyžadujú podklad predtým, ako môže byť aplikovaná tepelná pečať. Rozličné kombinácie substrátov môžu byť tepelne pečatené. Teplota tavenia lepidla môže byť prispôsobená (cez jeho kompozíciu – zloženie), aby vyhovovala akýmkoľvek teplotným obmedzeniam na samotných substrátoch.

Adhezíva citlivé na tlak sú používané na etiketovacie aplikácie. Sú permanentne lepkavé a priľnavé k povrchu želatínového substrátu pod tlakom.

Chladom spojené lepidlá rozoznávajú dve hlavné skupiny a tieto sú založené na prírodnom latexe alebo syntetických polyméroch.

Chemicky reaktívne systémy zahŕňajú polyuretánové a epoxidové lepidlá. Epoxidované lepivá sa používajú hlavne preto, že nedovoľujú rast bublín oxidu uhličitého, keď sa nachádzajú medzi dvomi bariérovými vrstvami, na rozdiel od väčšiny polyuretánových lepidiel (**Bradley a Castle, 2007**).

### **1.6.3 Chemická migrácia z lepidiel používaných na balenie potravín**

Vo väčšine prípadov lepidlo nie je jednoducho zložené z „gumovitých“ materiálov nízkej molekulárnej váhy, ale tiež obsahuje prísady, ktoré poskytujú špeciálne charakteristiky. Môžu byť použité prídavné typy, ako vodné alebo organické roztoky, zmäkčovadlá, zlepovače, zahusťovače a plniče, činidlá, katalyzátory, pH regulátory, emulgátory, vosky a antioxidanty. Lepidlá sú pre ich „gumovitú“ povahu ťažko čistiteľné, čo je v kontraste k väčšine polymérom, kde nechcené substancie môžu byť odstránené vákuovým stieraním (odlupovaním). Preto množstvo rozličných materiálov v lepidlách môže migrovať do potravín (**Bradley a Castle, 2007**).



## 1.7 Plasty a chemická migrácia do potravín

### 1.7.1 Plasty

Plastové materiály sú dominantné v produkcii balenia potravín kvôli viacerým výhodám. Výber správneho obalu, ktorý bude ochraňovať produkt i spotrebiteľa, je veľmi dôležitý krok pri rozhodovaní o kvalite baleného produktu. Zvyčajne môže prísť počas balenia, prenosu a uskladnenia k neželaným zmenám v obalovom materiáli. Prítomnosť kyslíka, vysokej teploty, mechanických poškodení a nízkeho pH sú faktory, ktoré môžu viesť k zmenám v chemickej a fyzikálnej charakteristike polymérových materiálov **(Hernandez-Munoz et al., 2002)**.

Plasty sú najuniverzálnejšie a najpopulárnejšie materiály vo výrobe potravinových obalov a iných FCM, cca 50 % zo všetkých potravín v Európe je balených v plastoch. Plasty sú schopné naplniť širokú škálu funkčných požiadaviek a ponúknuť jedinečné výhody v porovnaní s inými materiálmi. Je tiež dôležité, že FCM je inertný a nekontaminuje potravinu cez migráciu alebo transfer substancií použitých pri jeho výrobe **(Cooper, 2007)**.

Potravinový obal môže pôsobiť na zabalenú potravinu cez rozpúšťanie – kontrolované procesy, ktoré závisia najmä na chemických vlastnostiach FCM a potraviny, teplôt pri balení počas tepelného spracovania a skladovania, vystavenia UV lúčom a dobe skladovania produktu **(Arvanitoyannis a Bosnea, 2004)**.

Zložky, ktoré sa vylúhujú z plastových FCM sú začínajúce substancie používané pre počiatočný krok, ako sú monoméry alebo katalyzátory a aditíva, ktoré sú zahrnuté vo výrobnom procese na dosiahnutie špeciálnych materiálových vlastností (napr. zmäkčovadlá pre materiálové zjemnenie alebo naplňovače pre stvrdnutie). Počiatočné substancie môžu prepúšťať buď kvôli nekomplexnej polymerizácii počas formovania materiálu alebo ako dôsledok degradácie materiálu postupom času. Navyše počiatočné substantíva alebo aditíva môžu obsahovať nečistoty, ktoré môžu opäť prepúšťať z obalov. Tieto zložky sú známe ako „nezámerne pridané substancie (NIAS) a tiež obsahujú vedľajšie produkty z komplexnej polymerizácie, ako oligoméry, napr. styrén trimeru z polystyrénu **(Ohyama et al., 2007; Yanagiba et al., 2008)**.

Chemické a fyzikálne zmeny, ktoré vznikajú počas balenia – styk s produktom môže mať vplyv na organoleptickú charakteristiku a znížiť kvalitu baleného potravinového produktu. Chemické zmeny v polymérovom materiáli sú zdrojom potravinovej

kontaminácie nízko-molekulárnymi chemickými zložkami. Monoméry, katalyzátory používané v polymerizácii, prísady a rozklad zložiek vytvorených ako výsledok degradačného procesu môžu migrovať do potravy (**Lox, 1992; Castel et al., 1996**).

Fyzikálne zmeny v polymérovom materiáli, vznikajúce pod vplyvom rôznych vonkajších faktorov môžu viesť k úbytku v štruktúrnych, mechanických a bariérových vlastností obalu. Zmeny v týchto parametroch pôsobia na funkčnosť balenia a môžu viesť k migrácii mikrobiologických a chemických kontaminantov do baleného produktu. (**Cooper, 2007**).

### **1.7.2 Vlastnosti a kompozícia plastových FCM**

Plasty môžeme rozdeliť do dvoch hlavných kategórií: termoplast a termoset. Termosetové plasty sú formované do permanentného tvaru, často použitím tepla. Termosety nemôžu byť zjemnené a zohriatím pretvorené a majú málo aplikácií ich využitia na potravinové obaly. Z termosetov sa vyrába limitovaná škála FCM, najmä melamínové živice a nesaturované polyestery používané v stolovom riade a kuchynských prípravkoch. Termoplasty môžu byť opakovane zjemnené zohrievaním a sú ľahšie recyklovateľné. Tieto plasty sú najčastejšie používané v aplikáciách pri kontakte s potravínou. Materiály na potravinové obaly sa zvyknú v trhovom výskume rozdeľovať do 2 kategórií: flexibilné a rigidné. Pri rigidných obalových materiáloch sa používa podstatne vyššie PET, ako je používaných vo fľašiach od nápojov a polystyrén, používaný pre expandované polystyrénové podložky na pokrmy (tácky) a polystyrénové poháre a téglíky. Kritéria na selekciu najvhodnejších polymerických materiálov určené pre aplikáciu na kontakt s potravínou sú zvyčajne založené na:

- cene,
- fyzikálnych vlastnostiach pri rozličnej vlhkosti a teplote (- 18 °C pre mrazené potraviny do 200 °C pre prihrievané pokrmy), zahŕňajúc dimenzionálnu stabilitu,
- inertnosti potravín za daných teplôt použitie/skladovanie//vyrábanie/varenie,
- ľahkosti konverzie,
- čistote, vizuálnom vzhľade a potlačovania.

Ďalšie faktory, ktoré niekedy vstúpia do hry pri potravinových obaloch: flexibilita, schopnosť tesnenia, bariérové vlastnosti ku kyslíku a vode (v niektorých prípadoch aj oxid

uhličitý a etylén). Tieto kritériá nemajú žiadne poradie a niekedy sú vo vzájomnom konflikte.

Najbežnejšie používané plasty na výrobu FCM sú:

- polyetylén nízkej hustoty (LDPE) – používa sa na vrecká na potraviny, vrchnáky, uskladňovacie nádoby, vyrábaný injekciou formovateľnými technikami,
- polyetylén vysokej hustoty (HDPE) – používa sa podobne ako LDP, ale má lepšie bariérové vlastnosti, používa sa aj na výrobu fliaš na mlieko, má väčšiu regiditu, použiteľnú teplotu (cca 100 – 120 °C),
- polypropylén (PP) – je tuhší ako LDPE, HDPE a má nadradenú ťažnú pevnosť, dobrú čírosť, väčšiu flexibilitu a zrážkovú pevnosť, používa sa na puzdrá, uzávery, nádoby, ktoré môžu odolávať retortu a mikrovlnnému ohrevu,
- polystyrén (PS) – nazýva sa aj polystyrén všeobecného účelu (GPPS), je tvrdý, značne lámavý polymér s vynikajúcou transparentnosťou, používa sa na výrobu pohárov, téglíkov, šálok, podnosov,
- polyvinylchlorid (PVC) – je značne lámavý a nevhodný pre aplikácie s kontaktom s potravinami,
- polyetylén tereftalát (PET) (**Cooper, 2007**).

### 1.7.3 Polyetylén tereftalát (PET)

PET je veľmi čistý polymér; v zásade používa 2 monoméry, tereftalickú kyselinu (alebo jej metylový variant) a etylén glykol. Na kontrolu výroby a zlepšenie alebo kontrolovanie finálnych vlastností sú katalyzátory, ko – monoméry a stabilizátory procesu. PET živica je konvertovaná do 3 základných foriem: vláknina; film alebo hárok; a nejaká forma nádoby. Vlákniny sú vyrábané najprv s kontinuálnou tkaninou, ktorá je ochladená, potom znovu zahriata a vystretá pri fixnej teplote. Film je najprv pretlačovaný do hárku, ochladený a potom znovu zahriaty a vystretý v dvoch smeroch. Nakoniec je sformovaná fľaša z medzi zahriatia pred formy alebo predmetu podobného skúmavke a vystretá do dvoch smerov fyzikálnym tlakom a fúkaním s vysokým tlakom vzduchu. PET nepotrebuje stabilizačné systémy, ktoré iné polyméry potrebujú a všeobecne povedané, aditíva sa používajú pre ich pretekajúce spracovanie a používajú sa iba ich efekty.

Recyklované PET pre aplikáciu s kontaktom s potravinou - recyklované polyméry boli príčinou diskusií po svete. Environmentálne znepokojenia vyvolali potrebu recyklovania všetkých foriem materiálov, je to dôležitá potreba i dohľadnej budúcnosti. PET je jedným z najviac recyklovaných polymérov. Na začiatku sa všetok PET recykloval na vlákno pre oblečenie, pásky, inžinierske aplikácie, polyoly. Recyklovanie začalo v USA s možnosťou produkovať najčistejší možný recyklát a s dostatočnými dôkazmi presvedčiť US FDA, že recyklovanie bolo praktické aj možné. V Európe je veľa krajín, ktoré špeciálne vylučujú použitie recyklovaných plastových materiálov do FC aplikácií. Na schopnosť znovu recyklovať do FC aplikácii je zvyčajne potrebné získať povolenie pre každú krajinu, v ktorej by sa recyklovali pre opätovné použitie na kontakt s jedlom. V Európe je potrebné zosúladiť legislatívu pre recyklovanie plastov späť do FC aplikácií. Napriek skutočnosti, že PET je veľmi čistý polymér, je veľa otázok, ktoré vznikajú pri používaní PET v FC a iných aplikáciách. Uskutočnilo sa veľa skúmaní na estrogénne účinky a ftaláty, výsledky dokázali, že tereftaláty nezapríčiňujú estrogénne účinky, ale stále sa vynára množstvo otázok na túto tému v súvislosti s PET (Neal, 2007).

#### 1.7.4 Materiály z biopolymérov

Spotrebiteľské trendy pre lepšiu kvalitu, čerstvé a výhodné potravinové produkty sa zintenzívnili počas posledných dekád. Aktívne balenie je spôsob balenia, v ktorom obal, produkt a prostredie spolupracujú na predĺžení životnosti skladovania alebo vylepšení bezpečnostných alebo senzorických vlastností, pokiaľ sa udrží kvalita produktu (Suppakul et al., 2003).

Preto bolo vyvinuté množstvo technológií aktívneho balenia na poskytnutie lepšej kvality, zdravých a bezpečných potravín a tiež na limitovanie znečisťovania prostredia problémami súvisiacimi s obalmi a problémy s obalmi (Ozdemir a Floros, 2004; Rhim, 2007).

Biopolymerové obalové materiály vznikli z prírodne obnoviteľných zdrojov ako sú polysacharidy, bielkoviny a lipidy a stali sa ohniskom celosvetovej pozornosti v nedávnych rokoch, keďže takéto biopolyméry poskytujú priaznivé environmentálne výhody recyklácie a znovu použiteľnosti v porovnaní s tradičnými petrolejovými syntetickými polymérm. Biopolymérové filmy môžu tiež slúžiť ako plyny a rozpustné bariéry a dopĺňajú ďalšie typy obalov minimalizovaním zhoršenia kvality a predĺžením životnosti skladovania

potravín (**Guilbert et al., 1996; Krochta a Mulder-Johnston, 1997; Debeaufort et al., 1998**).

Najmä bielkoviny derivované z rôznych živočíšnych a rastlinných zdrojov boli úspešne formované do filmov a poťahov, spolu s vlastnosťami filmu sú kvantifikované (**Krochta, 2002; Sobral et al., 2005; Gounga et al., 2007**).

Prírodné biopolymérové filmy limitovali dosiahnutie širokých industriálnych aplikácií kvôli ich nevýhodám v súvislosti s mechanickými a parnými bariérovými vlastnosťami (**Chan, 1994; Ozdemir et al., 1999**). Všeobecne, biopolymérové filmy vyrábané z bielkovín a polysacharidov ukazujú perfektnú kyslíkovú bariérovú vlastnosť v nízkej až stredne relatívnej vlhkosti a tiež aj celkom dobré mechanické vlastnosti. Ich bariéra oproti vodným výparom je nízka, kvôli ich hydrofilnej povahe (**Avena-Bustillos a Krochta, 1993**).

Množstvo výskumných pokusov bolo zameraných na zlepšenie vlastností biopolymérového filmu, najmä ich mechanických a vodných parných bariérových vlastností, modifikáciou filmov (**Gennadios et al., 1998; Micard et al., 2000; Rhim a Weller, 2000**).

Aj keď takéto snahy priniesli významné zlepšenie vo vlastnostiach filmu, ich fyzikálne, termálne a mechanické vlastnosti stále nie sú uspokojivé a nachádzajú ťažkosti vo viacerých aplikáciách (**Rhim, 2007**). V aktívnych obalových systémoch je voľba polysyntetických komponentov často limitovaná nekompatibilitou komponentu s obalovým materiálom alebo tepelnou labilitou komponentu počas extrudovania (**Weng a Chen, 1997; Lee et al., 2003**).

Dôležité je vybrať poriadnu polymérovú maticu a aktívne činitele, ako aj ďalšie ingrediencie, ako sú zmäkčovadlá. V tomto aspekte môže byť skúmaný nový prístup na použitie biopolymérových filmov ako kompetentný nosič pre bioaktívne zložky labilné na teplo, v kombinácii s bežnými plastovými filmami na produkovanie kompozitnej štruktúry. Navyše, mechanické a bariérové vlastnosti môžu byť vylepšené do väčšieho rozmeru formovaním kompozitných filmov biopolymérových poťahov na tradičné plasty (**Shin et al., 2002; Hong a Krochta, 2003; 2004; 2006; Hong et al., 2005**).

## 1.8 Migračné testy a limity

### 1.8.1 Európska legislatíva

Európska legislatíva upravuje migráciu z materiálov pre styk s potravinami, ako sú obaly, do potravín tým, že celkový migračný limit (OML) pre súčet migrácie materiálu a špecifických migračných limitov (SML) odkazuje na jednotlivé látky alebo skupiny látok (Grob et al., 2006).

Smernica EÚ o plastoch prichádzajúcich do kontaktu s potravinami č. 2002/72/ES, Smernica č. 80/766/EHS a Smernica č. 81/432/EHS sa rušia s účinnosťou od 1. mája 2011.

Od 1. mája 2011 nadobúda účinnosť Nariadenie komisie (EÚ) č. 10/2011 zo 14. 1. 2011 o plastových materiáloch a predmetoch určených na styk s potravinami. Toto nariadenie je osobitným opatrením v zmysle článku 5 ods. 1 nariadenia (ES) č. 1935/2004 (Úradný vestník EÚ, 2011).

### 1.8.2 Migračné limity

Celkový migračný limit (OML) môže byť chápaný ako obmedzenie kontaminácie potravín súčtom látok migrujúcich z materiálov pre styk s potravinami. Prekročenie limitu nesvedčí o nebezpečenstve, bezpečnosť potravín musí byť zabezpečená prostredníctvom riadenia migrujúcich komponentov. OML by mal byť taký nízky, ako je to technicky možné, s prihliadnutím, že organické materiály nemôžu byť vyrobené bez nízkej molekulárnej hmotnosti materiálu potenciálne migrujúceho do potravín. Európsky limit je  $60 \text{ mg.kg}^{-1}$ , čo je oveľa vyššie ako všetky ostatné limity kontaminantov v potravinách (Grob et al., 2006).

Špecifický migračný limit (SML) je maximálne povolené množstvo konkrétnej látky uvoľnenej z materiálu alebo predmetu do potraviny alebo potravinových simulátorov (Úradný vestník EÚ, 2011).

SML je nástrojom riadenia rizík, odvodený z toxikologických údajov, ako je prijateľný denný príjem (TDIs) alebo z obmedzeného toxikologického posúdenia zaisťujúceho bezpečnosť len pre nízku migráciu. Pri SML sa posudzuje 1 kg potravín balených v materiáloch uvoľňujúcich danú látku spotrebovaných za deň. EÚ chce zaviesť faktor redukcie spotreby tukov (FRF), berúc do úvahy, že podľa dlhodobého priemeru prakticky nikto nespotrebuje viac ako 200 g tuku na deň, keď potravina obsahuje viac ako

20 % tuku, nameraná migrácia je delená FRF, percento tuku delené 20, ak potravina pozostáva z čistého tuku. FRF sa nevzťahuje na celkovú migráciu (**SCF, 2002**).

Migrácia na kontaktných povrchoch. Pre výrobcov obalových materiálov, môže byť obmedzenie z hľadiska koncentrácie migrantov v potravinách problém, keď sa nevie, koľko potraviny bude materiál kontaktovať. Malé množstvá potravín sú všeobecne v kontakte viac s obalovým materiálom (väčšia povrchová oblasť - objem), a teda koncentrácie v potravinách bývajú vyššie pri menších porciách. Potraviny balené v malých dávkach sú zvyčajne konzumované v malom množstve. To sú dôvody na vyjadrenie SML s a OML ako limit pre povrchovú oblasť kontaktu s potravinou.

Európska legislatíva predpokladá, že 1 kg potravín je vystavené 6 dm<sup>2</sup> povrchu obalového materiálu, t.j. že tvorí 1 kg kocky. V dôsledku toho je OML o objeme 60 mg.kg<sup>-1</sup> ekvivalentný 10 mg.dm<sup>2</sup>. Pre väčšinu potravín kontaktná plocha je podstatne väčšia, a preto tolerovaná migrácia z hľadiska koncentrácie je vyššia.

Európska legislatíva stanovuje, že OM a SM by mala byť stanovená ako koncentrácia v potravinách v prípade, že obalový materiál môže byť vyplnený (známy pomer - povrch/objem) a má objem od 0,5 do 10 l (smernica 2002/72, článok 2). Pre malé nádoby platia obmedzenia pre migráciu na povrch. Ak pomer plochy dotyku povrchu/objem nie je známy, platia vždy limity ako migrácia na jednotku plochy v styku s potravinami, t.j. ako mg.dm<sup>2</sup> (**Verordnung über Gebrauchsgegenstände, 2002**).

Niektoré zákonné limity budú musieť byť prehodnotené, pretože môžu viesť k legalizácii neprijateľne vysokej kontaminácie potravín, najmä pre malé veľkosti balenia (vysoký pomer plochy kontaktného povrchu/objemu). PVC fólie uvoľňujúce zmäkčovadlá, ako sú di-(2-etylhexyl) adipát (DEHA) do syra alebo mäsa sú používané ako príklady ukazujúce, že sú využívané vysoké migrácie tolerované súčasnými zákonnými limitmi. V EÚ, rovnako ako vo Švajčiarsku, zákonný limit pre DEHA je 18 mg.kg<sup>-1</sup> (smernica 2002/72) (**Castle et. al., 1988**).

### 1.8.3 Migračné testy

Získané migračné hodnoty sú vymedzením gravimetrického úbytku plastových balení pred a po ich vystavení potravinovému simulantu (**Kruijf et al., 1983**). Úplná migrácia ponúka odhad potenciálneho transferu obalových substancií do potraviny (**Sheperd, 1982**).

Je vyvíjaných množstvo testovacích komôr pre vykonanie špecifických migračných testov. Migračné testy s potravinou – simulujúcimi zástupcami sú vhodné pre ocenenie bezpečnostných aspektov, ale nie sú veľmi užitočné na vytvorenie záväzných záverov a samotných potravinových produktov. Tieto sú oveľa viac komplexnejšie, a preto potravinu – simulujúci zástupca pripomína potravinový produkt iba v niekoľkých aspektoch (**Figge, 1980; Schwartz, 1985; Risch, 1988**).

**Castle et al., (1988)** popísal pokusy ako obmedziť migráciu pomocou tenších fólií a čiastočnú náhradu DEHA pomocou polymérnych prísad. **Petersen et al., (1995); Petersen et al., (1997)** namerali koncentrácie DEHAi až do 200 mg.kg<sup>-1</sup> v dánskom syre. Približne 90 % zo 49 testovaných PVC fólií testovaných s olivovým olejom prekročili migračný zákonný limit 3 mg.kg<sup>-1</sup> po aplikácii DRF (**Petersen a Naamansen, 1998**).

**Rauter (2000)** zistil v 86 rakúskych vzorkách syrov balených v PVC fóliách až do 906 mg.kg<sup>-1</sup> DEHAi, s priemernou koncentráciou 281 mg.kg<sup>-1</sup>; iba 16 vzoriek bolo v súlade so stanoveným limitom. V dôsledku toho rakúske úrady zakázali používanie PVC fólií pre syry a mäso. **Page a Lacroix, (1995); Goulas et al., (2000)** našli podobne vysokú úroveň migrácie. Testy v októbri 2003 vo Švajčiarsku ukázali, že PVC fólie boli stále problémom a SML DEHAi bol často prekročený v syre. Migrácia z tenkých vrstiev PVC na syr je takmer úplná, súčasná legislatíva umožňuje preukazovanie zhody prostredníctvom simulačného systému, migrácia do olivového oleja je tiež takmer úplná, ale po použití DRF výsledok je 3 krát nižší, až pod SML (**Petersen a Breindahl, 1998**).



## **2. Cieľ práce**

Cieľom našej bakalárskej práce je popísať jednotlivé druhy obalových materiálov používaných na balenie v potravinárstve a ďalších zložiek používaných pri balení, ako sú farbivá a lepidlá, opísať účinky týchto materiálov a ich vzájomné pôsobenie medzi obalom a potravinou, pochopiť čo je to migrácia látok z potravinových obalov do potravín a ako ju minimalizovať v záujme ochrany a bezpečnosti potravín a zdravia ľudí.

### 3. Metodika práce

Bakalárska práca na tému „*Možnosti migrácie látok z jednotlivých zložiek obalov do potravín*“ je vypracovaná kompilačnou formou.

Poznatky k danej téme pochádzajú z uvedených literárnych zdrojov.

Predmetom opisnej časti je:

- opis migrácie látok z potravinových obalov do potravín,
- charakterizácia jednotlivých potravinových obalov podľa druhu materiálu a to obalov z papiera, kovu, gumy, plastov, použitie tlačiarenských farieb a lepidiel pri výrobe obalov,
- vzájomné pôsobenie obalov a potravín,
- opis potravinových simulantov,
- opis migračných testov a limitov.

## Záver

Na migráciu jednotlivých zložiek z obalov do potravín vplýva aj obalový materiál určený na styk s potravinami. Chemická migrácia môže mať následky na potraviny, a to na bezpečnosť potravín a kvalitu potravín. Niektoré látky používané na výrobu obalových materiálov by mohli byť škodlivé, ak by nastal ich prestup do potravín a používali by sa vo veľkých množstvách, migrujúce látky môžu tiež spôsobiť zmeny chuti alebo vône potravín. Obalový materiál je zdrojom všetkej chemickej migrácie. Rozsah migrácie závisí v prvom rade na koncentrácii chemickej látky v obaloch. Ak chemická látka nie je prítomná v obalových materiáloch, potom nemôže migrovať, ak chemická látka je prítomná v obaloch, potom bude migrácia tým vyššia, čím je koncentrácia látky v obaloch vyššia. Mobilita chemickej látky v obalovom materiáli závisí na veľkosti a tvare molekuly, od vzájomného pôsobenia s materiálom. Predpokladá sa, že chemikálie je kompatibilná s materiálom. Ak chemická látka nie je kompatibilná s materiálom, potom bude chemická migrácia väčšia.

Pre bezpečnosť potravín z hľadiska migrácie škodlivých látok z obalov do potravín sa v poslednom období robia mnohé štúdie. Hlavným problémom v štúdií vzťahov výrobných obalov je široká rozmanitosť potravín, preto sa na tento účel používajú potravinové simulanty. Simulanty odrážajú chemické a fyzikálne vlastnosti potravín, avšak žiadny zo simulantov nie je úplne uspokojivý. V práci sme poukázali na nový potravinový simulant Tenax používaný pre migračné testovanie vo zvýšených teplotách, simulujúci potraviny. Výsledky štúdií ukazujú, že koncentrácia rovnováhy v tomto simulante je vyššia ako koncentrácia rovnováhy v aktuálnej potravine. Výsledky dosiahnuté s týmto simulantom majú bezpečnú toleranciu. Zistilo sa, že podiel tuku v potravine prispieva k vyšším hladinám migrácie, najmä pri vysokých teplotách.

Migrácia je vždy nežiaduca, ak nie je kontrolovaná. Potraviny by mohli byť nebezpečné pre zdravie spotrebiteľov. Zdravotné problémy môže spôsobiť migrácia z cínu alebo ocele, napr. konzervované výrobky, kde je vysoká koncentrácia cínu, ktorá môže spôsobiť žalúdočnú nevoľnosť.

V práci sme sa zoznámili s viacerými druhmi materiálov používaných na výrobu potravinových obalov. Z poznatkov vyplýva, že napríklad papier, ak je používaný ako primárny obal, je vhodný pre suché a tuhé potraviny. Nesmieme zabudnúť na tlačiarenské farby a lepidlá, ktoré sa používajú pri zhotovení papierových obalov, musíme tiež

kontrolovať migráciu z týchto prídavných látok. Kovové obaly sú vo väčšine prípadov na povrchu kontaktu s jedlom pokryté živicovým alebo polymérne ochranným povrchom. V súčasnej dobe v produkcii potravinového balenia sú dominantné plasty. Plasty sú schopné splniť veľa požiadaviek a ponúknuť výhody v porovnaní s inými materiálmi. Z poznatkov uvedených v práci vyplýva, že v poslednom období bolo vyvinutých množstvo technológií aktívneho balenia na poskytnutie lepšej kvality pre zdravé a bezpečné potraviny a tiež limitovanie znečistenia prostredia. Jednou z takýchto nových technológií je výroba biopolymerových obalov z prírodne obnoviteľných zdrojov.

Na záver môžeme konštatovať, že v oblasti výroby potravinových obalov a kontroly migrácie obalov do potravín sa zaznamenal značný pokrok.

Pri výrobe bezpečných potravinových obalov a dodržiavaní povoleného množstva uvoľnenej látky z materiálov do potravín sa musíme riadiť príslušnými právnymi predpismi EÚ.

## Zoznam použitej literatúry

ANDERSON, W. A. C. - CASTLE, L. 2003. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food. In *Food Additives and Contaminants* [online], roč. 20, 2003, č. 6, s. 607-618 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a713811246~frm=titlelink>>. ISSN 1944-0057.

ARVANITTOYANNIS, I. S. – BOSNEA, L. 2004. Migration of substances from food packaging materials to foods. In *Critical Reviews Food Science Nutrition*, roč. 44, 2004, č. 2, s. 63–76. ISSN 1549-7852.

AURELA, B. - KULMALA, H. - SÖDERHJELM, L. 1999. Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar. In *Food Additives and Contaminants* [online], roč. 16, 1999, č. 12, s. 571-577 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://www.ingentaconnect.com/content/tandf/tfac/1999/00000016/00000012/art00008>>. ISSN 1944-0057.

AURELA, B. - OHRA-AHO, T. - SÖDERHJELM, L. 2001. Migration of alkylbenzenes from packaging into food and Tenax, In *Packaging Technology Science* [online], roč. 14, 2001, č.2, s.71–77 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pts.534/abstract>>. ISSN 1099-1522.

AURELA, B. - SÖDERHJELM, L. 2007. Food packaging inks and varnishes and chemical migration into food. In *Chemical migration and food contact materials* [online]. Cambridge, England : Woodhead Publishing Limited, 2007 [cit. 2011-01-27]. 481 s. Dostupné na: <[http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx/Chemical\\_migration\\_and\\_food\\_co.html](http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx/Chemical_migration_and_food_co.html)>. ISBN 978-1-84569-029-8.

AVENA-BUSTILLOS, R. J. - KROCHTA, J. M. 1993. Water vapor permeability of caseinate-based edible films as affected by pH, calcium crosslinking and lipid content. In *Journal of Food Science* [online], roč. 58, 1993, č. 4, s. 904-907 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2621.1993.tb09388.x/abstract>>. ISSN 1750-3841.

BRADLEY, E. L. - CASTLE, L. - DINES, T. J. - FITZGERALD, A. G. - TUNON, P. G. - JICKELLS, S. M. 2005. Test method for measuring non-visible set-off from inks and

lacquers on the food-contact surface of printed packaging materials. In *Food Additives and Contaminants*, roč. 22, 2005, č. 5, s. 490-502.

BRADLEY, E. - CASTLE, L. 2007. Food packaging adhesives and chemical migration into food. In *Chemical migration and food contact materials* [online]. Cambridge, England : Woodhead Publishing Limited, 2007 [cit. 2011-01-27]. 481 s. Dostupné na: <[http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx/Chemical\\_migration\\_and\\_food\\_co.html](http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx/Chemical_migration_and_food_co.html)>. ISBN 978-1-84569-029-8.

CASTEL, L. - PRICE, D. - DAWKINS, J. V. 1996. Oligomers in plastic packaging. In *Food Additives and Contaminants* [online], roč. 13, 1996, č. 3, s. 307-314 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a907633389~frm=titlelink>>. ISSN 1944-0057.

CASTLE, L. - MERCER, A. J. - GILBERT, J. 1988. Migration from plasticized films into food. 4. Use of polymeric plasticizers and lower levels of DEHA plasticizers in PVC films to reduce migration into foods. In *Food Additives and Contaminants*, roč. 5, 1998, s. 277–282.

CASTLE, L. 2004. Migration from recycled paper and board to dry foods. Research into the factors involved, leading to practical avoidance and amelioration measures. Report FD 04/07. York: CSL.

CoE (2001) Guidelines on metals and alloys used as food contact materials. *Council of Europe, Technical Document*. Dostupné na: <[http://www.coe.int/T/E/Social\\_Cohesion/soc-sp/Public\\_Health/Food\\_contact](http://www.coe.int/T/E/Social_Cohesion/soc-sp/Public_Health/Food_contact)>.

CODEX (2005) Code of practice for the prevention and reduction of inorganic tin contamination in canned foods, CAC/RCP 60-2005. *Codex Alimentarius Commission*.

COOPER, I. 2007. Plastics and chemical migration into food. In *Chemical migration and food contact materials* [online]. Cambridge, England : Woodhead Publishing Limited, 2007 [cit. 2011-01-27]. 481 s. Dostupné na: <[http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx/Chemical\\_migration\\_and\\_food\\_co.html](http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx/Chemical_migration_and_food_co.html)>. ISBN 978-1-84569-029-8.

DEBEAUFORT, F. - QUEZADA-GALLO, J. A. - VOILLEY, A. 1998. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, roč. 38, 1998, č. 4, s. 299-313.

- FAZIO, T., 1979. FDA 's view of extraction testing methods for evaluation of food packaging materials. *Food Technology*, roč. 33, 1979, s. 61.
- FIGGE, K. 1980. Migration of components from plastic packaging materials into packed foods – Test methods and diffusion models. *Progress in Polymer Science*, roč. 6, 1980, 187-252.
- FIGGE, K. – EDER, S. R. – PIATER, H. 1982. Migration of additives used in plastic processing from films into liquids and solid fats simultaneously, XI. A syntetic mixture of triglycerides as universal fat simulant. In *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, roč. 68, 1982, s. 359.
- FIGGE, K. – BAUSTIAN, M. 1983. Vergleich des Uebertritts von Bestandteilen aus polymeren. Verpackungen im Milch, Milchprodukte und Prüflebensmittel. In *Deutsche Lebensmmittel-Rundschau*, roč. 79, 1983, s. 289.
- FLEUR, L. LA - BOUSQUET, T. - RAMAGE, K. - DAVIS, T. - MARK, M. - LORUSSO, D. - WOODROW, D. - SALDANA, T. 1991. Migration of 2378-TCDD/2378-TCDF from paper based food packaging and food contact products. In *Chemosphere*, roč. 23, 1991, č. 11-12, s. 1575-1579.
- FLÜCKIGER, E. 1975. Packaging of food. *Alimenta*, roč.14, 1975, s. 139.
- FORREST, M. 2007. Rubber and chemical migration into food. In *Chemical migration and food contact materials* [online]. Cambridge, England : Woodhead Publishing Limited, 2007 [cit. 2011-01-27]. 481 s. Dostupné na: [http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx/Chemical\\_migration\\_and\\_food\\_co.html](http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx/Chemical_migration_and_food_co.html). ISBN 978-1-84569-029-8.
- GARCÍA-GÓMEZ, C. - CARBONELL, G. - TARAZONA, J. V. 2004. Modelling the absorption and desorption of cadmium on paper pulp using kinetic approaches. In *Chemosphere* [online], roč. 55, 2004, č. 6, s. 869-878 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15041291>. ISSN 1879-1298.
- GENNADIOS, A. – RHIM, J. W. – HANDA, A. – WELLER, C. L. – HANNA, M. A. 1998. Ultraviolet radation affects physical and molecular properties of soy protein films. In *Journal of Food Science*, roč. 63, č. 2, 1998, s. 225-228. ISSN 0022-1147.

GOULAS, A. E. - ANIFANTAKI, K. I. - KOLIOULIS, D. G. - KONTOMINAS, M. G. 2000. Migration of DEHA plasticizer from food-grade PVC film into hard and soft cheese. *Journal of Dairy Science*, roč. 83, 2000, s. 17118–17121.

GOUNGA, M. E. - XU, S. Y. - WANG, Z. 2007. Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. In *Journal of Food Engineering*, roč. 83, 2007, č. 4, s. 521-530.

GROB, K. - BIEDERMANN, M. - SCHERBAUM, E. - ROTH, M. - RIEGER, K. 2006 (in press). Food contamination with organic materials in perspectives: packaging materials as the largest and least controlled source? A view focusing on the European situation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [online], roč. 46, 2006, č. 7, s. 529-535 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16954061>>. ISSN 1549-7852.

GUILBERT, S. - GONTARD, N. - GORRIS, L. G. M. 1996. Prolongation of the shelf life of perishable food products using biodegradable films and coatings. In *LWT – and Technology* [online], roč. 29, 1996, č. 1-2, s. 10-17 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://www.ingentaconnect.com/content/els/00236438/1996/00000029/00000001/art90002>>. ISSN 0023-6438.

HERNANDEZ-MUNOZ, P. - CATALA, R. - GAVARA, R. 2002, Simple Method for the selection of the appropriate food simulant for the evaluation of specific food/packaging interactions. In *Food Additives and Contaminants* [online], roč. 19, 2002, č. 1, s. 192-201 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a713810958>>. ISSN 1944-0057.

HONG, S. I. - KROCHTA, J. M. 2003. Oxygen barrier properties of whey protein isolate coatings on polypropylene films. In *Journal of Food Science* [online], roč. 68, 2003, č. 1, s. 224–228 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2621.2003.tb14143.x/abstract>>. ISSN 1750-3841.

HONG, S. I. - KROCHTA, J. M. 2004. Whey protein isolate coating on LDPE film as a novel oxygen barrier in the composite structure. In *Packaging Technology and Science* [online], roč. 17, 2004, č. 1, s.13–21 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pts.634/abstract>>. ISSN 1099-1522.



- HONG, S. I. - KROCHTA, J. M. 2006. Oxygen barrier performance of wheyprotein-coated plastic films as affected by temperature, relative humidity, base film and protein type. In *Journal of Food Engineering*, roč. 77, 2006, č. 3, s. 739–745. ISSN 0260-8774.
- HONG, S. I. - LEE, J. W - SON, S. M. 2005. Properties of polysaccharidecoated polypropylene films as affected by biopolymer and plasticizer types. In *Packaging Technology and Science*, roč. 18, 2005, č. 1, s. 1–9. ISSN 1099-1522.
- CHAN, C. M. 1994. Polymer Surface Modification and Characterization. Hanser/Gardner Publications, *Cincinnati, OH*, 1994, č. 5, s. 1–34.
- CHOI, J. - JITSUNARI, F. - ASAKAWA, F. - SUN LEE, D. 2005. Migration of styrene monomer, dimers and trimers from polystyrene to food simulants. In *Food Additives and Contaminants*, roč. 22, 2005, č. 7, s. 693 – 699.
- JICKELLS, S. M. - POULIN, J. - MOUNTFORT, K. A. - FERNÁNDEZ-OCAÑA, M. 2005. Migration of contaminants by gas phase transfer from carton board and corrugated board box secondary packaging into foods. *Food Additives and Contaminants* [online], roč. 22, 2005, č. 8, s. 768-782 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16147433>>. ISSN 1944-0057.
- JOHNS, S. M. - JICKELLS, S. M. - READ, W. A. - GRAMSHAW, J. W. - CASTLE, L. 1996. Studies on functional barriers to migration. Use of model substances to investigate transfer from paper and board packaging to food. *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, roč. 92, 1996, s. 273-278.
- JOHNS, S. W. - JICKELLS, S. M. – READ, W. A. – CASTLE, L. 2000. Studies on functional barriers to migration. 3. Migration of benzophenone and model ink components from cartonboard to food during frozen storage and microwave heating', *Packain. Technology Science*, roč. 13, 2000, s. 99–104. ISSN 1099-1522.
- KOSZINOWSKI, J. – PIRINGER, O. 1987. Food/package compatibility and migration. *Journal of plastic film and Sheeting*, roč. 3, 1987, č. 2, s. 96.
- KROCHTA, J. M. - DE MULDER-JOHNSTON, C. 1997. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. In *Food Technology* [online], roč. 51, 1997, č. 2, s. 61-74 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://agris.fao.org/agris-search/search/display.do?f=1997/US/US97196.xml;US9729236>>.

- KROCHTA, J. M. 2002. Proteins as raw materials for films and coatings: Definitions, current status, and opportunities. In: Gennadios, A. (Ed.), *Protein-Based Films and Coatings*. CRC Press, Boca Raton, FL. 2002, s. 1–41.
- KRUIJF, N. DE – RIJK, M .A. M. - SOETHARDI, L. A. - ROSSI, L. 1983. Selection and application of a new volatile solvent as a fatty food simulant for determining the global migration of constituents of plastic materials. *Food chemistry and Toxicology*, roč. 21, 1983, s. 187.
- LANDOIS-GARZA, J. – HOTCHKISS, J. 1987. Plastic packaging can cause aroma sorption. In *Food Engineering*, roč. 59, 1987, č. 4, s. 39-42.
- LEE, C. H. - AN, D. S. - PARK, H. J. - LEE, D. S. 2003. Wide-spectrum antimicrobial packaging materials incorporating nisin and chitosan in the coating. In *Packaging Technology and Science*, roč. 16, 2003, s. 99–106. ISSN 1099-1522.
- LOX, F. 1992. Packaging and ecology. UK: Pira International, roč. 8, 1992, s. 217-225.
- MARIANI, M. B. - CHIACCHIERINI, E. - GESUMUNDO, C. (1999). Potential migration of diisopropyl naphthalenes from recycled paperboard packaging into dry foods. In *Food Additives and Contaminants* [online], roč. 16, 1999, č. 5, s. 207-213 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na:  
<<http://www.ingentaconnect.com/content/tandf/tfac/1999/00000016/00000005/art00004>>.  
ISSN 1944-0057.
- MICARD, V. - BELAMRI, R. - MOREL, H. M. - GUILBERT, S. 2000. Properties of chemically and physically treated wheat gluten films. In *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, roč. 48, 2000, s. 2948–2953.
- NEAL, M., 2007, Case study: Poly Ethylene Terephthalate (PET) as a food contact materiál. In *Chemical migration and food contact materials* [online]. Cambridge, England : Woodhead Publishing Limited, 2007 [cit. 2011-01-27]. 481 s. Dostupné na:  
<[http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx/Chemical\\_migration\\_and\\_food\\_co.html](http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx/Chemical_migration_and_food_co.html)>.  
ISBN 978-1-84569-029-8.
- NERÍN, C. - ACOSTA, D. 2002. Behaviour of some solid food simulants in contact with several plastics used in microwave ovens. In *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, roč. 50, 2002, č. 25, s. 7488-7492, ISSN 0021-8561.

NERÍN, C. - CONTÍN, E. - ASENSIO, E. 2007. Kinetic migration studies using Poropak as solid-food simulant to assess the safety of paper and board as food packaging materials. In *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online], roč. 387, 2007, č. 6, s. 2283-2288 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na:

<<http://www.ingentaconnect.com/content/klu/216/2007/00000387/00000006>>.

ISSN 1618-2650.

NIEBERGALL, H. – KUTSKI, R. 1982. Modelluntersuchungen zur Migration von Inhaltstoffe aus Verpackungsmaterialien in Lebensmitteln. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, roč. 78, 1982, s. 82.

OHYAMA, KI. – SATOH, K. – SAKAMOTO, Y. – OGATA, A. – NAGAI, F. 2007, Effects of prenatal exposure to styrene trimers on genital organs and hormones in male rats. *Exp Biol Med (Maywood)*, roč. 8, 2007, s. 232-301.

OZDEMIR, Murat – YURTERI Caner U. - SADIKOGLU Hasan.1999. Physical polymer surface modification methods and applications. In *Food packaging polymers. Critical Reviews In Food Science and Nutrition* [online] roč. 39, 1999, č. 5, s. 457–477 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na:

<<http://www.informaworld.com/smpp/title~db=all~content=g937348464>. ISSN 1549-7852.

OZDEMIR, M., FLOROS, J. D., 2004. Active food packaging technology. In *Food Science and Nutrition* [online], roč. 44, 2004, č. 3, s. 185-193 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na:

<<http://www.informaworld.com/smpp/ftinterface~content=a713609687~fulltext=713240930~frm=content>>. ISSN 1549-7852.

PAGE, B. D. - LACROIX, G. M., 1995. The occurrence of phthalate ester and DEHA plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985–1989: a survey. *Food Additives and Contaminants* [online], roč. 12, 1995, č. 1, s. 129–151 [cit. 2011-02-07].

Dostupné na: <<http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a907623003>. ISSN 1994-0057.

PETERSEN, J. H. – BREINDAHL, T. 1998. Specific migration of DEHA from plasticized PVC film: results from an enforcement campaign. *Food Additives and Contaminants*, roč. 15, 1998, č. 5, s. 600-608. ISSN 1944-0057.

PETERSEN, J. H. - LILLEMAR, L. - LUND, L. 1997. Migration from PVC cling films compared with their field of application. *Food Additives and Contaminants* [online], roč. 14, 1997, č. 4, s. 345–353 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a907620438>>. ISSN 1944-0057.

PETERSEN, J. H. - NAAMANSEN, E. T. - NIELSEN, P. A. 1995. PVC cling film in contact with cheese: health aspects related to global migration and specific migration of DEHA. In *Food Additives and Contaminants*, roč. 12, 1995, č. 2, s. 245–253. ISSN 1944-0057.

PETERSEN, J. H. – NAAMANSEN, E. T. 1998. DEHA – plasticized PVC for detail packaging of fresche meat. *Z Lebensm Unters Forsch*, 1998, s. 156-160.

RAUTER, W. 2000. Adipinsäure-bis-2-ethylhexylester (DEHA) in PVC Dehnfolien verpacktem Käse. *Deutsche Lebensmittelrundschau* [online], roč. 96, 2000, č. 9, s. 324–326 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=1532385>>. ISSN 0012-0413.

RHIM, J. W. - WELLER, C. L. 2000. Properties of formaldehyde adsorbed soy protein isolate films. In *Food Science and Biotechnolog*, roč. 9, 2000, s. 228–233. ISSN 1226-7708.

RHIM, J. W. 2007. Potential use of biopolymer-based nanocomposite films in food packaging applications. In *Food Science and Biotechnology Nutrition* [online], roč. 16, 2007, č. 5, s. 691-709 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <<http://agris.fao.org/agris-search/search/display.do?f=:/2008/KR/KR0801.xml;KR2008000169>>. ISSN 1226-7708.

RISCH, S. J. 1988. Migration of toxicants, Flavors and odoractive substances fom flexible packaging mater ials to food. *Food Technology*, roč. 42, 1988, č. 7, s. 95–102. ISSN 0015-6639.

SARRIA-VIDAL, M. - DE LA MONTANA-MIGUÉLEZ, J. - SIMAL-GÁNDARA, J. - AGRIC, J. 1997. Toward a Test of Overall Migration from the Coated Face of a Recycled Paperboard Food Contact Material into Fatty Food Simulants. In *Food Chemistry*, roč. 45, 1997, č. 7, s. 2701-2707.

SCF, 2000. Scientific Committee on Food Opinion on the introduction of a Fat (consumption) Reduction Factor (FRF) in the estimation of the exposure to a migrant from food contact materials. Available from :

[http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out149\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out149_en.pdf).

SHEPERD, M. J. 1982. Trace contamination of foods by migration from plastics packaging – A review. *Food Chemistry*, roč. 8, 1982, č. 2, s. 129-145. ISSN 0308-8146.

SHIN, G. H. - LEE, Y. H. - LEE, J. S. - KIM, Y. S. - CHOI, W. S. - PARK, H. J. 2002. Preparation of plastic and biopolymer multilayer films by plasma source ion implantation. In *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, roč. 50, 2002, č. 16, s. 4608–4614.

SCHWARTZ, P.S. 1985. Regulatory requirements for new packaging materials and processing Technologies. *Food technology*, roč. 39, 1985, č. 12, s. 61-63. ISSN 0015-6639.

SIMONS, B. 1986. Development in plastic packaging. *Food Manufacture*, roč. 61, 1986, č. 4, s. 27-29.

SOBRAL, do A., P. J. - dos SANTOS, J. S. - GARCIA, F. T. 2005. Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. In *Journal of Food Engineering*, roč. 70, 2005, č. 1, s. 93-100.

SONG, Y. S. – BEGLEY, T. – PAQUETTE, K. – KOMOLPRASERT, V. 2003. Effectiveness of polypropylene film as a barrier to migration from recycled paperboard packaging to fatty and high-moisture food. In *Food Additives and Contaminants*, roč. 20, 2003, č. 9, s. 875-83.

SUMMERFIELD, W. - COOPER, I. 2001. Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing. In *Food Additives and Contaminants* [online], roč. 18, 2001, č. 1, s. 77-88 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na: <http://www.ingentaconnect.com/content/tand/tfac/2001/00000018/00000001/art00009>. ISSN 1944-0057.

SUPPAKUL, P. - MILTZ, J. - SONNEVELD, K. - BIGGER, S. W. 2003. Aktive packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. In *Journal of Food Science* [online], roč. 68, 2003, č. 2, s. 408-420 [cit. 2011-02-07].

Dostupné na:

[http://scholar.google.sk/scholar?hl=cs&q=Active+packaging+technologies+with+an+emphasis+on+antimicrobial+packaging+and+its+applications.+&btnG=Hledat&as\\_sdt=0%2C5](http://scholar.google.sk/scholar?hl=cs&q=Active+packaging+technologies+with+an+emphasis+on+antimicrobial+packaging+and+its+applications.+&btnG=Hledat&as_sdt=0%2C5). ISSN 1750-3841.

TILL, D. – SCHWOPE A. D. – ENTHOLT, D. J. – SIDMAN, K. R. – SCHWARTZ, P. S. – REID, R. C. 1987. Indirect food additive migration from polymeric food packaging materials. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, roč. 18, 1987, s. 215.

TRIANAFYLLOU, V. I. - AKRIDA-DEMERTZI, K. - DEMERTZIS, P. G. 2002. Migration studies from recycled paper packaging materials: development of an analytical method for rapid testing. In *Analytica Chimica Acta* roč. 467, 2002, č. 1, s. 253-260. ISSN 0003-2670.

TRIANAFYLLOU, V. I. - AKRIDA-DEMERTZI, K. - DEMERTZIS, P. G. 2005. Determination of partition behaviour of organic surrogates between paperboard packaging materials and air. In *Journal of Chromatography A*, roč. 1077, 2005, č. 1, s. 74-79 .

TRIANAFYLLOU, V. I. - AKRIDA-DEMERTZI, K. - DEMERTZIS, P. G. 2007. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging material to solid food matrices. In *Food Chemistry*, roč. 101, 2007, č. 4, s. 1759-1768. ISSN 0308-8146.

ÚRADNÝ VESTNÍK EÚ, č. I. 12/1, 15.1.2011, Nariadenie komisie EÚ č. 10/2011 zo 14. januára 2011 o plastových materiáloch určených pre styk s potravinami.

VERORDNUNG ÜBER GEBRAUCHSGEGENSTÄNDE , March I. 1995, revision April 30, 2002 (SR 817.04), Art. 6, Eidgenössische Drucksachen-und Materialzentrale, Berne, 2002, s. 669.

WENG, Y. M. - CHEN, M. J. 1997. Sorbic anhydride and antimicrobial additive in polyethylene food packaging films. In *LWT – IN Food Science and Technology*, roč. 30, 1997, s. 485–487. ISSN 0023-6438.

WHITAKER, R. 2007. Metal packaging and chemical migration into food. In *Chemical migration and food contact materials* [online]. Cambridge, England : Woodhead

Publishing Limited, 2007 [cit. 2011-01-27]. 481 s. Dostupné na:  
<[http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx\\_/Chemical\\_migration\\_and\\_food\\_co.html](http://www.4shared.com/get/3CZkYrBx_/Chemical_migration_and_food_co.html)>.  
ISBN 978-1-84569-029-8.

YANAGIBA, Y. – ITO, Y. – YAMANOSHITA, O. – ZHANG, SY. – WATANABE, G. – TAYA, K. 2008. Styrene trimetr may increase thyroid hormone levels via down-regulation of the aryl hydrocarbon receptor (AhR) target gene UDP-glucuronosyltransferase. *Environ Health Perspect*, roč. 5, 2008, s. 116-740.

ZHANG, K. - NOONAN, G. O. - BEGLEY, T. H. 2008. Determination of 2,6-diisopropylnaphthalene (DIPN) and n-dibutylphthalate (DBP) Food and paper packaging materials from US marketplaces. In *Food Additives and Contaminants* [online], roč. 25, 2008, č. 11, s. 1416-1423 [cit. 2011-02-07]. Dostupné na:  
<<http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a905007484~frm=abslink>>  
ISSN 1944-0057.