



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

Sonja Jamnicki

**EVALUACIJA PRIKLADNOSTI RAZLIČITIH KLASA
RECIKLIRANIH PAPIRA ZA IZRADU ZDRAVSTVENO
ISPRAVNE PREHRAMBENE AMBALAŽE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2011.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF GRAPHIC ARTS

Sonja Jamnicki

**SUITABILITY EVALUATION OF DIFFERENT
RECOVERED PAPER GRADES FOR PRODUCTION
OF HEALTH SAFE FOOD PACKAGING**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2011.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

SONJA JAMNICKI

**EVALUACIJA PRIKLADNOSTI RAZLIČITIH KLASA
RECIKLIRANIH PAPIRA ZA IZRADU ZDRAVSTVENO
ISPRAVNE PREHRAMBENE AMBALAŽE**

DOKTORSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Branka Lozo

Zagreb, 2011.

UDK 676.038:621.798:641

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Grafička tehnologija
Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Branka Lozo

Broj stranica: 190

Broj slika: 52

Broj tablica: 61

Broj priloga: 2

Broj literaturnih referenci: 142

Jezik teksta: hrvatski

Jezik sažetka: hrvatski i engleski

Povjerenstvo za ocjenu i obranu doktorske disertacije:

1. prof. dr. sc. Darko Babić, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, predsjednik,
2. prof. dr. sc. Branka Lozo, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, mentorica,
3. prof. dr. sc. Diana Gregor Svetec, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, vanjska članica,
4. prof. dr. sc. Željka Barbarić – Mikočević, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, zamjenska članica,
5. prof. dr. sc. Tadeja Muck, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, zamjenska vanjska članica.

Datum obrane doktorske disertacije: 27. travnja 2011.g.

Mjesto obrane doktorske disertacije: Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet

Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije donijelo je sljedeću odluku:

„Obranila – jednoglasnom odlukom Povjerenstva“

Rad je pohranjen u knjižnici Grafičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te u Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu.

*Zahvaljujem se od srca svojoj mentorici **prof. dr. sc. Branki Lozo** koja mi je pružila nesebičnu pomoć u pisanju ove doktorske disertacije. Hvala na poticanju, hrabrenju i podršci koju mi je pružala. Zahvalna sam joj radi njezinog posredovanja oko mojeg uključenja u brojne međunarodne projekte u kojima sam ostvarila suradnju s cijenjenim znanstvenicima iz domovine i inozemstva.*

*Velika hvala **dr. Marii Àngels Pèlach** koja me zajedno sa svojim istraživačkim timom uvela u znanstveno područje analiza zdravstvene ispravnosti papirnih i kartonskih materijala i predmeta. Boravak na Institutu «Lepamap» na Sveučilištu u Gironi ostat će mi u trajnom sjećanju kao jedno od najljepših životnih iskustava.*

*Velika hvala **dr. Veri Rutar** i **dr. Bogomilu Brezniku** te ostalim dragim kolegama iz ljubljanskog «Inštituta za celulozo in papir» na praktičnoj pomoć, savjetima i ugodnoj radnoj atmosferi koju sam iskusila tijekom boravka u Ljubljani.*

*Od srca hvala djelatnicima Zavoda za javno zdravstvo «Dr. Andrija Štampar», **doc. dr. sc. Jasni Bošnjir, Lidiji Barušić, dipl. ing.** i **Antoniji Galić, dipl. ing.** na ostvarenoj svesrdnoj suradnji i stručnoj pomoći te brojnim korisnim savjetima koji su doprinijeli realizaciji ovog doktorskog rada.*

*Hvala kolegama g. **Siniši Popoviću** iz «Ambalažnog servisa» te g. **Nikoli Taliću** iz «Belišća, d.o.o.» koji su mi svojim praktičnim savjetima pomogli u postavljanju ciljeva doktorskog istraživanja.*

*Hvala mojim dragim kolegicama i prijateljicama **Raheli Kulčar** i **Maji Stanić** na poticaju, ohrabrenju i podršci u trenucima kada mi je to bilo najpotrebnije.*

*Beskrajno hvala mojim **dragim roditeljima** za nesebičnu ljubav, razumijevanje, bodrenje i podršku. Posebno hvala mojoj majci koja je sve moje «dileme, uspone i padove» tijekom izrade ove disertacije proživljavala zajedno sa mnom i bila mi nepresušan izvor snage i ohrabrenja.*

Sonja Jamnicki
Zagreb, travanj, 2011.

SAŽETAK

Svrha istraživanja bila je evaluacija zdravstvene ispravnosti različitih vrsta recikliranih papira i kartona s ciljem identifikacije kontaminanata prisutnih u pojedinim klasama papira i kartona koji mogu migrirati u hranu i time potencijalno ugroziti zdravlje potrošača. Analize zdravstvene ispravnosti provedene su na odabranim klasama recikliranih papira i kartona koji su bili proizvedeni, bilo industrijski, bilo u laboratorijskim uvjetima, iz sirovina koje se prema vrsti, kvaliteti i porijeklu vlaknaca mogu svrstati u 4 najvažnija razreda starog papira i kartona sukladno postojećoj *Europskoj listi standardnih klasa starog papira EN 643:2001*. Većinu odabranih uzoraka činili su papiri i kartoni proizvedeni recikliranjem sekundarne vlaknate sirovine postupcima koji nisu uključivali primjenu kemijske deinking flotacije. Iz tog su razloga navedeni uzorci biti podvrgnuti dodatnom "odbojavanju" metodom kemijske deinking flotacije, kako bi se utvrdilo eventualno smanjenje kemijskih kontaminanata u sastavu sekundarnih vlaknaca nakon njihove obrade deinking flotacijom. Cilj istraživanja bila je provjera učinkovitosti različitih postupaka recikliranja na smanjenje kemijskih kontaminanata iz definiranih klasa starog papira.

Analize zdravstvene ispravnosti uključivale su određivanje koncentracije teških metala (Cd, Pb, Hg), pentaklorofenola (PCP) i formaldehida, aromatskih amina, diisopropilnaftalena (DIPN), ukupnih ftalata te polikloriranih bifenila (PCB) iz vodenog ili organskog ekstrakta papira ili kartona. Provedene su analize migracije koloranata te fluorescentnih optičkih bjelila iz ispitivanih uzoraka papira u modelne otopine hrane. Provedena su i mikrobiološka ispitivanja s ciljem detekcije prijelaza antimikrobnih tvari iz papira ili kartona. Istraživanje je dokazalo da su u smeđim klasama papira i kartona najčešće prisutni kontaminanti upravo diisopropilnaftaleni i ftalati. Deinking flotacija provedena na smeđoj klasi papira i kartona imala je pozitivan učinak na smanjenje kemijskih kontaminanata iz vlaknate suspenzije.

U ovoj se doktorskoj disertaciji po prvi put sustavno istražuju svi najvažniji čimbenici koji imaju utjecaj na zdravstvenu ispravnost papirnih i kartonskih materijala proizvedenih iz recikliranih vlaknaca. U radu je detaljno prikazana aktualna europska legislativa koja se odnosi na papirne i kartonske materijale namijenjene kontaktu s hranom. Disertacijom se također ukazalo na neusuglašenost koja je prisutna unutar postojeće europske legislative.

Ključne riječi: Prehrambena ambalaža, zdravstvena ispravnost, reciklirani papir i karton, klase starog papira i kartona, kontaminanti, migracija, redukcija kontaminanata

SUMMARY

Safety evaluation of various recovered paper grades was conducted in order to identify the contaminants that are present in certain classes of recycled paper and board which have an ability to migrate into food and thus potentially endanger the consumers' health. Food contact analyses were conducted on selected classes of recycled paper and board that were produced either industrially or in laboratory conditions. The paper and board samples were produced from furnishes that can be classified, according to the type, quality and the origin of the fibers, into 4 main recovered paper and board grades in accordance with existing *European List of Standard Grades of Recovered Paper and Board EN 643:2001*. Most of the selected paper and board samples were produced by recycling processes that didn't include the application of the chemical deinking flotation. For this reason, these samples were subjected to additional deinking processes in order to evaluate the possible decrease in the amount of chemical contaminants in the composition of the pulp after chemical deinking flotation had been conducted. The aim of the research was to evaluate the effectiveness of the different recycling methods in the reduction of the contaminants from the defined paper and board grades.

Food contact analyses comprised determination of heavy metals (Cd, Pb, Hg), pentachlorophenol (PCP), formaldehyde, aromatic amines, diisopropylnaphthalenes (DIPN), phthalates and polychlorinated biphenyls (PCB) from aqueous or organic solvent extracts of paper and board. The fastness of the fluorescent whitening agents and the colorants was determined as well. In addition, microbiological tests were performed in order to determine the possible transfer of antimicrobial constituents. The research has proven that the most common contaminants that are present in the brown paper grades are diisopropylnaphthalenes and phthalates. The conducted deinking flotation on selected brown paper grades had a positive impact on the reduction of chemical contaminants from the fiber suspension.

This dissertation is one of the first studies in which the most significant factors that influence the safety of recycled paper and board food contact materials have been systematically discussed. Moreover, the current European legislation on paper and board materials and articles intended to come into contact with foods is presented with an emphasis on the nonuniformity that is still present within the existing European legislation.

Key words: Food packaging, health safety, recycled paper and board, recovered paper and board grades, contaminants, migration, reduction of contaminants.

SADRŽAJ

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | UVOD | 1 |
| 1.1 | Svrha i ciljevi istraživanja | 4 |
| 1.2 | Hipoteze doktorske disertacije | 5 |
| 2 | TEORETSKI DIO | 6 |
| 2.1 | Ambalaža za prehrambene proizvode | 6 |
| 2.1.1 | <i>Definicije pakiranja i ambalaže</i> | 6 |
| 2.1.2 | <i>Značaj i funkcija ambalaže i pakiranja</i> | 7 |
| 2.1.3 | <i>Interakcije ambalaže i hrane</i> | 9 |
| 2.1.4 | <i>Aktivna ambalaža</i> | 13 |
| 2.1.5 | <i>Procjena zdravstvenih rizika</i> | 14 |
| 2.1.6 | <i>Parametri propisanih ograničenja na migrante iz materijala koji dolaze u neposredan kontakt s hranom</i> | 15 |
| 2.2 | Papir i karton | 17 |
| 2.3 | Industrijska proizvodnja papira i kartona | 20 |
| 2.4 | Kemijska sredstva u proizvodnji papira i kartona | 22 |
| 2.5 | Reciklirani papir i karton | 25 |
| 2.5.1 | <i>Proizvodne linije za reciklaciju i deinking</i> | 30 |
| 2.6 | Klase starog papira | 32 |
| 2.6.1 | <i>Korištenje starog papira u proizvodnji različitih klasa papira i kartona</i> | 36 |
| 2.7 | Papirna i kartonska prehrambena ambalaža | 39 |
| 2.7.1 | <i>Pregled papirne i kartonske prehrambene ambalaže koja u svom sastavu sadrži reciklirana vlakanca</i> | 41 |
| 2.8 | Općeniti model (koncept) migracije kontaminanata iz papira i kartona | 45 |
| 2.8.1 | <i>Migracijski testovi</i> | 47 |
| 2.9 | Pregled istraživanja kontaminanata iz papirnih i kartonskih materijala namijenjenih kontaktu s hranom | 50 |
| 2.10 | Europska legislativa koja se odnosi na zdravstvenu ispravnost materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom | 60 |
| 2.10.1 | <i>Uredba 1935/2004/EZ o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom</i> | 60 |
| 2.10.2 | <i>Uredba o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom (2023/2006/EZ)</i> | 63 |
| 2.10.3 | <i>Rezolucija Vijeća Europe</i> | 64 |
| 2.10.4 | <i>Nacionalne direktive i propisi</i> | 69 |
| 2.10.5 | <i>Smjernice namijenjene papirnoj industriji i proizvođačima ambalaže</i> | 75 |
| 2.10.6 | <i>Zaključak</i> | 83 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3 | EKSPERIMENTALNI DIO | 84 |
| 3.1 | Plan istraživanja | 84 |
| 3.2 | Prvi dio istraživanja (preliminarno ispitivanje) | 87 |
| 3.2.1 | <i>Materijali i metode</i> | 90 |
| 3.2.2 | <i>Rezultati</i> | 98 |
| 3.2.3 | <i>Rasprava i zaključak</i> | 113 |
| 3.3 | Drugi dio istraživanja: deinking flotacija uredske klase papira | 114 |
| 3.3.1 | <i>Materijali i metode</i> | 116 |
| 3.3.2 | <i>Rezultati</i> | 124 |
| 3.3.3 | <i>Rasprava i zaključak</i> | 144 |
| 3.4 | Treći dio istraživanja | 145 |
| 3.4.1 | <i>Materijali i metode</i> | 145 |
| 3.4.2 | <i>Rezultati</i> | 151 |
| 3.4.3 | <i>Rasprava i zaključak</i> | 159 |
| 4 | RASPRAVA REZULTATA | 161 |
| 5 | ZAKLJUČCI | 168 |
| 6 | LITERATURA | 171 |
| | POPIS SLIKA | 182 |
| | POPIS TABLICA | 184 |
| | ŽIVOTOPIS | 186 |
| | POPIS OBJAVLJENIH RADOVA IZ DOKTORSKE DISERTACIJE | 187 |
| | PRILOZI: | |
| | POJMOVNIK | 188 |
| | HOST REPORT (izvještaj znanstvenika domaćina o izvršenoj stipendiji u inozemstvu) | 189 |

1 UVOD

U svrhu očuvanja okoliša, prisutan je rastući trend korištenja recikliranih vlakana za izradu ekološki pogodne i ekonomične papirne i kartonske ambalaže. Sve više europskih zemalja, poput Nizozemske, Velike Britanije i Njemačke proizvode papirnu i kartonsku ambalažu iz stopostotno reciklirane sirovine. U Nizozemskoj, na primjer, reciklirana vlakna zauzimaju 76% sveukupne proizvodnje papira i kartona, od čega ih se većina iskoristi u proizvodnji ambalaže za prehrambene namirnice (Stawicki, B, 2008). Predstavnici europske papirne industrije su se 2005. godine obvezali da će do kraja 2010. godine povećati *stopu recikliranja* unutar zemalja članica EU s tadašnjih 56% na 66%. Stopa recikliranja predstavlja postotak iskorištenja recikliranog papira u odnosu na ukupnu potrošnju papira (Ervasti, I, 2005; CEPI internet, 2011). Tako je u 2008. godini unutar Europske unije sveukupno prikupljeno i reciklirano 60.3 milijuna tona starog papira čime je recikliranje doseglo stopu od 66.6% premašivši zapravo zadani cilj. (Ringman-Beck, J, 2010). Prema statističkim analizama koje je napravila Europska konfederacija papirne industrije – CEPI (CEPI, 2009) trenutačno se 62.8% prikupljenog starog papira i kartona iskorištava u proizvodnji papirne i kartonske ambalaže, što znači da se gotovo dvije trećine sveukupne količine recikliranih vlakana na europskom tržištu iskoristi za proizvodnju ambalažnog papira i kartona. Trend je također takav da se reciklirani papir i karton danas sve češće koriste u izradi prehrambene ambalaže. U mnogim europskim zemljama papir i karton, djelomično ili potpuno proizvedeni od recikliranih vlakana, rabe se kao ambalaža koja najčešće dolazi u neposredan kontakt sa suhom hranom (tjestenina, brašno, riža, šećer, sol), kao i s hranom koja se prije konzumiranja ljušti, guli ili pere (jaja, voće i povrće). S obzirom na užurbani stil života koji je u suvremenom društvu sve više prisutan, u urbanim sredinama povećala se potreba za gotovim i polu-gotovim jelima koja se prije konzumiranja samo kratko zagriju, kao što se i masovno konzumira tzv. brza hrana (*engl.* fast food). Za takve se proizvode nerijetko rabi ekonomična i vrlo funkcionalna papirna i kartonska ambalaža koja u svom sastavu može sadržavati upravo reciklirana vlakna (Kirwan, M.J, 2005).

Najčešće je vrlo teško pouzdano detektirati porijeklo recikliranih vlakana, stoga je potreban poseban oprez ukoliko se reciklirani papir koristi kao sirovina za izradu prehrambene ambalaže. Reciklirani papir i karton, ovisno o svom porijeklu, može varirati u kvaliteti te u svom sastavu sadržavati zaostatke (rezidua) tiskarskih boja, voskova, optičkih bjelila, bojila,

organska hlapiva otapala, aromatske ugljikovodike, ljepila, biocide i druge potencijalno toksične tvari (Binderup et al., 2002). Navedeni kontaminanti koji su najčešće prisutni u takvim materijalima mogu lako migrirati iz ambalaže u hranu u količinama koje mogu ugroziti zdravlje ljudi ili pak izazvati neprihvatljive promjene u sastavu hrane ili njenim organoleptičkim svojstvima.

U nekim europskim zemljama reciklirana papirna vlakanca ne smiju se koristiti u proizvodnji ambalaže koja dolazi u direktan kontakt s masnom i vlažnom hranom (*engl.* fatty and moist food). U slučaju suhe hrane (*engl.* dry food), škart iz proizvodnje i prerade papira, ali ne i onaj post-konzumentski (stari papir porijeklom iz domaćinstava i trgovina), može se upotrijebiti za izradu direktnog ambalažnog materijala. Međutim, pri tome treba voditi računa da isti ne dođe u dodir sa suhom-masnom hranom zbog moguće relativno lake migracije kontaminanata u masnu komponentu hrane, pa se uporaba recikliranog papira za tu vrstu namirnica ne preporuča. Višeslojni reciklirani papiri i kartoni, koji iznad sloja recikliranih vlakanca posjeduju sloj sastavljen od primarnih vlakanca, također se često koriste kao direktna ambalaža za hranu. Kod takve vrste ambalaže, primarni sloj vlakanca je taj koji dolazi u neposredan dodir s prehrambenom namirnicom, no u nekim slučajevima čak se ni taj *čisti* sloj papira ne smatra primjerenom zaštitom od moguće migracije toksičnih kontaminanata iz donjih slojeva recikliranog papira. U tom se slučaju preporuča uporaba aluminijske folije ili nekog polimernog filma (npr. polietilena) kao zaštitne barijere. Međutim, još uvijek se preispituje činjenica je li polietilenski film adekvatna barijera za hlapive organske spojeve iz recikliranog papira i kartona budući da je polietilen propustan za mnoge hlapive spojeve (McKinney, R, 1997.)

Unutar Europske unije trenutno ne postoji specifična i jedinstvena legislativa koja se odnosi na papire i kartone koji su namijenjeni neposredanom kontaktu s hranom, osim općenitih zahtjeva koji su propisani Uredbom 1935/2004/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 27. listopada 2004 i Uredbom (EZ) br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom. Uredba 1935/2004/EZ sadrži opće načelo kojim se nalaže da materijali koji dolaze u neposredan kontakt s hranom moraju biti proizvedeni u skladu s dobrom proizvođačkom praksom. Također, materijali ne smiju otpuštati tvari u hranu u količinama koje bi bile štetne za ljudsko zdravlje ili prouzročile neprihvatljive promjene u sastavu ili karakteristikama hrane. U dodatku Uredbe navedena je

lista materijala koji podliježu specifičnim mjerama za koje, sukladno tome, vrijede posebne direktive. Među materijalima koji zahtijevaju specifične mjere nalaze se papir i karton. Međutim specifična direktiva koja bi odnosila na papire i kartone koji dolaze u neposredan kontakt s hranom još uvijek nije donesena. Iz tog su razloga, neke zemlje članice EU, donijele svoje nacionalne propise (primjerice Njemačka, Nizozemska, Francuska i Italija) u kojima su detaljnije opisani uvjeti koje prehrambena ambalaža od papira i kartona mora ispunjavati da bi se mogla okvalificirati zdravstveno ispravnom. Tim su odredbama definirane liste potencijalnih kontaminanata iz papira i kartona i njihova kvantitativna ograničenja u materijalu ili hrani, odnosno, modelnoj otopini hrane (globalna migracija, specifični migracijski limiti). Međutim, postojeći nacionalni propisi među zemljama članicama EU nisu ujednačeni, što proizvođačima i prerađivačima papira i kartona uzrokuje brojne poteškoće prilikom uvoza ili izvoza navedenih artikala (Irvine, A, Cooper, I, 2010). To je razlogom što se ovo znanstveno-istraživačko područje još uvijek smatra otvorenim za buduća istraživanja i studije, s ciljem da se na temelju relevantnog broja znanstvenih podataka izrade specifične direktive, koje su od javno zdravstvenog interesa i koje bi proizvođačima papira i ambalaže uvelike olakšale proizvodnju zdravstveno ispravne papirne i kartonske prehrambene ambalaže.

1.1 SVRHA I CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Svrha predloženog istraživanja je evaluacija zdravstvene ispravnosti različitih vrsta recikliranih papira i kartona s ciljem identifikacije kontaminanata prisutnih u pojedinim klasama papira i kartona koji mogu migrirati u hranu i time potencijalno ugroziti zdravlje potrošača ili pak izazvati neprihvatljive promjene u sastavu hrane ili njenim organoleptičkim svojstvima. Analize zdravstvene ispravnosti biti će provedene na odabranim klasama recikliranih papira i kartona koji su proizvedeni, bilo industrijski, bilo u laboratorijskim uvjetima, iz sirovina koje se prema vrsti, kvaliteti i porijeklu vlaknaca mogu svrstati u 4 najvažnija razreda starog papira i kartona sukladno postojećoj listi standardnih klasa starog papira EN 643:2001 (mješoviti razred, valoviti karton i kraft, stare novine i magazini te visoko kvalitetan razred). Većinu odabranih uzoraka činit će papiri i kartoni koji su proizvedeni recikliranjem sekundarne vlaknate sirovine postupcima koji nisu uključivali primjenu kemijske deinking flotacije. Tako proizvedeni papiri i kartoni u svom sastavu često zadržavaju zaostatke čestica tiskarskih boja, ljepila, lakova, punila i ostalih nečistoća, budući da tehnološki postupak razvlaknjivanja i čišćenja nije dovoljno učinkovit da ih iz pulpe potpuno eliminira. Iz tog će razloga navedeni uzorci biti podvrgnuti dodatnom *odbojavanju* metodom kemijske deinking flotacije, kako bi se utvrdilo eventualno smanjenje kemijskih kontaminanata u sastavu sekundarnih vlaknaca nakon njihove obrade deinking flotacijom.

Cilj istraživanja je provjera učinkovitosti različitih postupaka recikliranja na smanjenje kemijskih kontaminanata iz definiranih klasa starog papira sa svrhom izrade zdravstveno ispravne prehrambene ambalaže.

U sklopu doktorske disertacije biti će detaljno prikazana aktualna europska legislativa koja se odnosi na papirne i kartonske materijale i predmete namijenjene dodiru s hranom, s ciljem da se na jednom mjestu prezentiraju svi važeći propisi i preporuke te da se ukaže i upozori na eventualne neujednačenosti koje postoje među njima.

Dodatni je cilj navedenog istraživanja izrada smjernica za nadopunu aktualnog hrvatskog *Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* (NN 125/2009) u dijelu koji bi se odnosio na detaljniju kategorizaciju ulaznih klasa sekundarnih sirovina za izradu prehrambene papirne ambalaže.

Posredni cilj istraživanja je nadopunjavanje znanstvene baze podataka za izradu jedinstvene specifične direktive o papiru i kartonu koji dolazi u neposredan kontakt s hranom na europskoj razini.

1.2 HIPOTEZE DOKTORSKE DISERTACIJE

Provedbom ispitivanja zdravstvene ispravnosti definiranih vrsta recikliranog papira moguće je odrediti klase starog papira pogodne za izradu prehrambene ambalaže kao što je moguće i predvidjeti koje je kontaminante potrebno detektirati u pojedinoj klasi recikliranog papira kako bi se ista ocijenila zdravstveno ispravnom.

Odabirom primjerenog postupka reciklacije može se dodatno pozitivno utjecati na svojstva recikliranog papira za proizvodnju prehrambene ambalaže glede njegove zdravstvene ispravnosti.

2 TEORETSKI DIO

2.1 AMBALAŽA ZA PREHRAMBENE PROIZVODE

2.1.1 Definicije pakiranja i ambalaže

Prema članku 2. *Pravilnika o mjeriteljskim zahtjevima za pakovine* (NN 23/1997):

- **pakiranje** je postupak stavljanja proizvoda u ambalažu odgovarajuće kakvoće, oblika i načina zatvaranja
- **pakovanje** je proizvod zapakiran u ambalažu s kojom se stavlja u promet
- **pakovina** je proizvod koji je bez nazočnosti kupca tako zatvoren da mu se naznačeni sastav i količina ne mogu promijeniti bez vidljivog otvaranja ili očevidne preinake.

Pod pakiranjem u užem smislu podrazumijevaju se postavljanje proizvoda u ambalažu i njezino zatvaranje.

Članak 2. *Pravilnika o ambalaži i ambalažnom otpadu* (NN 97/2005) između ostaloga definira **ambalažu** kao i **ambalažni materijal**:

„Ambalaža“ predstavlja sve proizvode bez obzira na prirodu materijala od kojeg su izrađeni ili su korišteni za sadržavanje, čuvanje, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe, od sirovina do gotovih proizvoda, od proizvođača do korisnika ili potrošača.

„Ambalažni materijal“ je svaki materijal od kojeg se proizvodi ambalaža kao što su: staklo, plastika, papir, karton, drvo, metal, višeslojni miješani materijali i drugi materijali.

Prema članku 2. *Pravilnika o općem deklariranju ili označavanju hrane* (NN 114/2004) **zapakirana hrana** ili **pakovina** definira se kao pojedinačan proizvod koji se sastoji od hrane i ambalaže u koju je hrana stavljena prije nego što je ponuđena na prodaju, bilo da ambalaža u potpunosti ili samo djelomično zatvara hranu.

Sukladno tome, ambalažu za pakiranje namirnica u određenom smislu možemo smatrati sastavnim dijelom namirnice koja je u nju zapakirana.

2.1.2 Značaj i funkcija ambalaže i pakiranja

Da bi se prehrambeni proizvod pravilno zaštitio tj. na siguran način transportirao, skladištio pa na posljetku i dostavio do krajnjeg potrošača mora se zapakirati u odgovarajuću ambalažu. Osnovna funkcija prehrambene ambalaže je zaštitna tj. pakiranjem se hrana štiti od djelovanja vanjskih utjecaja u vremenu od momenta završetka proizvodnje i pakiranja do konačne uporabe.

Funkcija prehrambene ambalaže je također u tome da se hrana zapakira na način koji je ekonomski najisplativiji, ali koji istovremeno zadovoljava uvjete prehrambene industrije i potrošača, jednako kao što mora i održavati hranu sigurnom te minimalizirati utjecaj okoliša na stabilnost upakiranog sadržaja (Marsh, K, Bugusu, B, 2007).

Ambalažni materijal za prehrambene proizvode odabire se s obzirom na nekoliko važnih kriterija. Najprije, zapakiranom prehrambenom artiklu ambalaža mora osigurati stabilnost (postojanost) s obzirom na kemijske, biokemijske i mikrobiološke reakcije koje se mogu javiti i dovesti do kvarenja zapakiranog sadržaja. Veliki utjecaj na zapakirani proizvod imaju okolišni uvjeti kojima je proizvod izložen tijekom distribucije i skladištenja. Najvažniji čimbenici su okolna temperatura i vlažnost, zbog čega je važno da ambalaža bude što je više moguće nepropusna. Također, ambalaža mora biti kompatibilna s odabranim načinom konzerviranja hrane: npr. ako se hrana toplinski obrađuje nakon pakiranja, ona mora biti postojana na utjecaj topline. Ambalaža za pakiranje i čuvanje prehrambenih proizvoda mora kroz dulje vrijeme osigurati izvornu kakvoću svježije ili netom proizvedene hrane, a pritom mora biti neupitne zdravstvene ispravnosti kako ne bi došlo do kontaminacije hrane, a time i do opasnosti za zdravlje potrošača. Zbog toga je odabir adekvatnog ambalažnog materijala za određenu vrstu hrane od iznimne važnosti.

Danas se ekološki aspekt ambalaže drži čak važnijim od ekonomskog. Ta činjenica ide u korist ambalažnim materijalima na osnovi celuloze, budući da se oni mogu nadomjestiti pošumljavanjem iskorištenog izvora i vrlo su pogodni za recikliranje. Ovakve prednosti dovode do povećane uporabe ambalažnog materijala na osnovi papira i kartona.

Još tijekom proizvodnje i procesa pakiranja, pa sve dok ne stigne do krajnjeg potrošača, prehrambeni proizvod izložen je utjecaju mnogih rizičnih čimbenika koji mogu negativno djelovati na njegovu kvalitetu i zdravstvenu ispravnost. Taj spektar rizika može se sažeti u nekoliko osnovnih skupina:

- **Makroorganizmi** (insekti i glodavci) mogu neizravno kontaminirati namirnicu nekim patogenim mikroorganizmom
- **Mikroorganizmi** (bakterije, virusi, plijesni, paraziti) uzrokuju kontaminaciju hrane čime mogu izazvati različite incidente trovanja hranom
- **Prolaz plinova/para** iz okoline ili gubitak u okolinu koji za posljedicu imaju neugodan miris i okus hrane
- **Radijacija** odnosno zračenje (pad kvalitete zbog utjecaja zračenja kao što je npr. UV zračenje)
- **Kemijske interakcije** s kontaktnom površinom ambalaže ili s kontaminantima iz okoliša
- **Migracija** kemijskih tvari iz ambalaže u namirnicu (hranu)

U nerazvijenim zemljama, napadi makroorganizama (npr. glodavaca ili insekata) su česti i mogu vrlo ozbiljno ugroziti sigurnost zapakirane hrane. Mikroorganizmi, pak, mogu hranu tako kontaminirati da konzumacija takve hrane izazove različite incidente trovanja hranom i pojave bolesti. Transmisija para i plinova, te utjecaj zračenja najčešće se očituju u promjeni organoleptičkih svojstava hrane (gubitak arome, pojava neugodnog mirisa i okusa). Svi ovi čimbenici za svoj izvor imaju nekakav uzrok izvana. Zbog toga je vrlo važno za ambalažu izabrati materijal koje će pružiti visok stupanj zaštite od izvanjskih utjecaja. Problemi uzrokovani kemijskom interakcijom zapakiranog sadržaja i ambalaže bili su učestaliji u prošlosti: primjerice poznate su pojave korozije metalnih limenki (19 st.) međutim danas u vrijeme uznapredovale tehnologije pakiranja, zdravstveni rizici uzrokovani kemijskom interakcijom su bitno smanjeni (Katan, L. L, 1996).

Dok migracija i nije posve novi fenomen u kontaminaciji hrane, ozbiljnija pozornost nije joj se pridavala sve do početka 20. stoljeća. Zadnjih stotinjak godina mehanizmi migracije u središtu su znanstvenog interesa zbog nepoznanica koje još uvijek postoje budući da se kontinuirano razvijaju novi ambalažni materijali. Migracija kemijskih tvari iz ambalaže u hranu jedini je rizični čimbenik koji zapravo uzrok ima u samoj ambalaži. Zbog toga je pri odabiru materijala za pakiranje hrane od iznimne važnosti da taj materijal bude što inertniji. Međutim, kako nije moguće proizvesti ambalažu bez mogućih migranata male molekulske mase, propisima se utvrđuje ili najveći dozvoljeni sadržaj pojedinih migranata u ambalaži ili maksimalno dozvoljena migracija u zapakirane proizvode. Fenomen migracije danas je postao vodeći faktor u definiranju i kreiranju propisa vezanih za zdravstvenu ispravnost (sigurnost) i kakvoću upakirane hrane.

Procjenjuje se da unutar Europske unije svaki stanovnik dnevno potroši oko 1200 cm² prehrambene ambalaže koja je dostupna u maloprodaji. To nije zanemariv podatak, ako se uzme u obzir da se radi o veličini kakvu čine otprilike dvije A4 stranice papira. S povećanom potrošnjom grickalica i brze hrane, kao i prelaskom prehrambene industrije na proizvodnju manjih pakovina (koju opet karakterizira povećana kontaktna površina između ambalaže i namirnice, a time i veći maseni transfer) čini se da će dnevna potrošnja ambalažnih materijala po stanovniku i dalje postupno rasti.

2.1.3 Interakcije ambalaže i hrane

Pojedine vrste hrane i pića nerijetko su vrlo agresivni proizvodi koji su sposobni snažno reagirati s materijalima s kojima se nalaze u neposrednom kontaktu. Njihovo djelovanje može se usporediti s djelovanjem nekih otapala koja se primjerice rabe u standardnom kemijskom laboratoriju. Tako na primjer, kiseline iz hrane mogu korodirati metale, ulja i masti mogu izazvati otapanje i bubrenje polimernih materijala (plastike), kao što pića (tekućine) mogu dezintegrirati nezaštićeni (neoplemenjeni) papir i karton. Zapravo, niti jedan materijal za pakiranje namirnica nije potpuno inertan pa je moguće da njegove sastavnice *migriraju* u zapakiranu hranu. Metali, staklo, keramika, guma, papir i polimeri – svi navedeni materijali mogu otpuštati male količine kemijskih sastavnica u dodiru s određenim vrstama namirnica. Navedeno otpuštanje komponenti ambalaže i njihov prijelaz u namirnicu naziva se **migracija**. Tvari koje se prenesu u hranu kao posljedica dodira ili međudjelovanja između hrane i ambalažnog materijala nazivaju se **migranti**.

Migracija, odnosno transfer kemijskih tvari iz ambalaže u hranu može naškoditi upakiranoj namirnici iz dva razloga. Najprije, kemijska migracija može značajno ugroziti zdravstvenu ispravnost (sigurnost) hrane s obzirom da neke supstance ukoliko se iz ambalaže prenesu u hranu u dovoljnim količinama mogu štetno utjecati na zdravlje ljudi koji tu hranu konzumiraju. Drugi negativni utjecaj odnosi se na kvalitetu (kakvoću) zapakirane hrane. Migrirane komponente mogu izazvati fizičke, kemijske i senzorne promjene hrane, na primjer može doći do promijene boje namirnice kao što se može pojaviti i loš, neugodan miris čime artikl gubi na svojoj privlačnosti (Castle, L, 2007).

Općenito se interakcije između ambalaže i hrane mogu definirati kao kemijske i/ili fizikalne reakcije između hrane, ambalaže i okoliša koje utječu na kompoziciju, kakvoću i fizikalna svojstva hrane i/ili ambalaže. Te se interakcije mogu podijeliti u 3 osnovne skupine:

- **Migracija:** prijenos komponenti iz ambalaže u namirnicu (označava se kao normalna migracija)

- **Sorpcija:** prijenos komponenti iz namirnice na ambalažni materijal (označava se kao negativna migracija)
- **Permeacija:** prolaz komponenti kroz ambalažni materijal u oba smjera (razmjena tvari male molekulske mase difuzijom između proizvoda i okoline kroz stijenku ambalaže).

Sorpcija i migracija zapravo označavaju transport mase u ambalažnom sustavu u kojem se namirnica nalazi u izravnom kontaktu s ambalažnim materijalom. Prilikom migracije sastojaka iz ambalaže u upakiranu namirnicu, koncentracija pojedinačnog migranta razlikovat će se ovisno o poziciji gdje je kontakt ostvaren i mijenjat će se tijekom vremena koje je prošlo od samog početka kontakta. (Katan, L.L, 1996)

Mehanizam koji uzrokuje migraciju je difuzija. Do difuzije dolazi zbog različitih koncentracijskih gradijenata, tj. masenog transfera komponenata iz područja visoke koncentracije prema područjima manje koncentracije. Migrant iz ambalaže kreće se radi koncentracijskog gradijenta difuzijom prema namirnici. Dolaskom na površinu materijala, desorbira se, a namirnica ga apsorbira. Ponovno slijedi difuzija u unutrašnjost namirnice, uslijed koncentracijskog gradijenta.

Dva su značajna čimbenika koja utječu i kontroliraju intenzitet procesa migracije: **kinetički** i **termodinamički**. Kinetička dimenzija migracije uvjetuje brzinu kojom se proces odvija, dok termodinamički čimbenik utječe na količinu migrirane supstance, odnosno njime se određuje u kojoj će mjeri tvar migrirati do trenutka uspostavljanja ravnoteže sistema. Migracija se u nekom sustavu može odvijati vrlo sporo, međutim ako kemijski migrant posjeduje veći afinitet prema hrani nego prema ambalaži, tada će, ukoliko prođe dovoljno vremena (npr. u slučaju dugog roka trajanja namirnice) svejedno doći do velike migracije tvari iz ambalaže u hranu. S druge strane, ako se migrant nalazi u kontaktu s hranom u kojoj ima slabu topivost, tada će bez obzira na dugotrajnost kontakta doći do vrlo male ili gotovo nikakve migracije tvari iz ambalaže u hranu.

Na migraciju također utječu **opseg i priroda dodira** između ambalaže i hrane. Za migraciju je bitna vrsta hrane koja je u ambalažu zapakirana (suha, kruta hrana samo je jednim svojim dijelom u neposrednom kontaktu s ambalažom, dok tekućine dodiruju ambalažu u daleko većoj mjeri), kao i sama veličina i oblik ambalaže. Također, utjecaj na migraciju iz ambalažnog materijala ima i postojanje zaštitnog, barijernog sloja između ambalaže i hrane. Ukoliko postoji barijerni sloj u sklopu ambalažnog sustava, on će najčešće ili potpuno spriječiti ili pak u nekoj mjeri usporiti migraciju kontaminanata iz ambalaže u hranu. Takvi

ambalažni materijali, izrađeni od višeslojnih laminata, danas su uobičajena pojava na tržištu prehrambene ambalaže (Castle, L, 2007).

Vrsta hrane. Važna je i vrsta (priroda) hrane koja se pakira u pojedinu ambalažu. Ukoliko prehrambena namirnica nije kompatibilna s ambalažom u koju je zapakirana tada može doći do jake interakcije između ambalaže i namirnice i posljedičnog otpuštanja kemijskih tvari iz ambalažnog materijala. Čest je primjer interakcija ulja i masti s određenom polimernom ambalažom pri čemu dolazi do bubrenja polimera pa na kraju i do otapanja, odnosno, otpuštanja tvari iz polimernog materijala. Poznato je da se difuzitet plastičnih materijala značajno mijenja s bubrenjem materijala te se polimer tada počinje ponašati poput tekućine. Još ekstremniji primjer nepoželjne interakcije ambalaže s hranom jest korozija nepremazanih metalnih površina koje uzrokuju veliko otpuštanje metala u određenu vrstu hrane kiselog karaktera ili pak otapanje teških metala iz keramičkih glazura.

Temperatura kontakta. Na migraciju bitno utječe temperatura, odnosno migracija se bitno pojačava s porastom topline. Današnja ambalaža za prehrambene proizvode izlaže se velikom rasponu različitih temperatura: od skladištenja u zamrzivačima, hladnjacima, odlaganja na sobnoj temperaturi, do kuhanja, podgrijavanja u mikrovalnim ili čak pečenja artikala zajedno s ambalažom u klasičnim pećnicama (Castle, L, 2007).

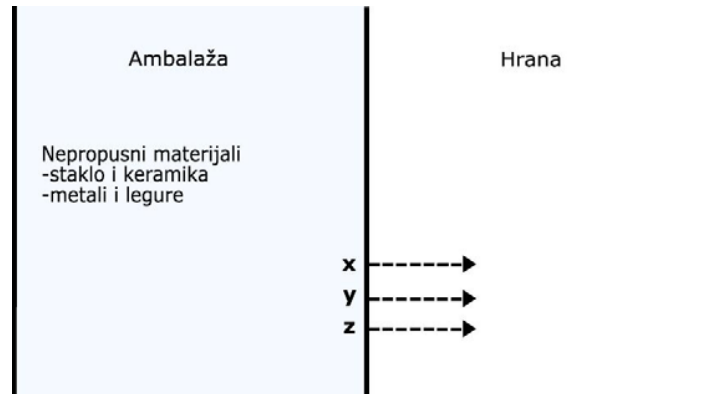
Vrijeme kontakta. Postoje ambalažni materijali koji su predviđeni samo za kratkotrajni kontakt s prehrambenom namirnicom, pa se produživanjem vremena kontakta njihove ambalažne funkcije znatno umanjuju. Vrijeme kontakta s artiklom može biti različito. Radi se o minutama (kod pakiranja tzv. brze hrane); satima (svježi pekarski proizvodi, sendviči); danima (svježe mlijeko, meso, voće i povrće); tjednima (maslac, sir); mjesecima i godinama (smrznuta hrana, suha hrana, hrana u limenkama, pića).

Mobilnost tvari unutar pakiranja. Na mobilnost nekog potencijalnog migranta (kemijskog spoja) unutar ambalažnog materijala utječu veličina i oblik njegove molekule, kao i to je li spoj kompatibilan s ambalažnim materijalom te pruža li otpor prema masenom transferu. U načelu se pretpostavlja da je spoj kompatibilan s ambalažnim materijalom. Međutim ako nije, onda vrlo lako stiže na površinu materijala i odatle rapidno migrira u hranu (Castle, L, 2007).

Prema L. Castle-u (2007) postoje tri osnovne vrste prehrambenih ambalažnih materijala:

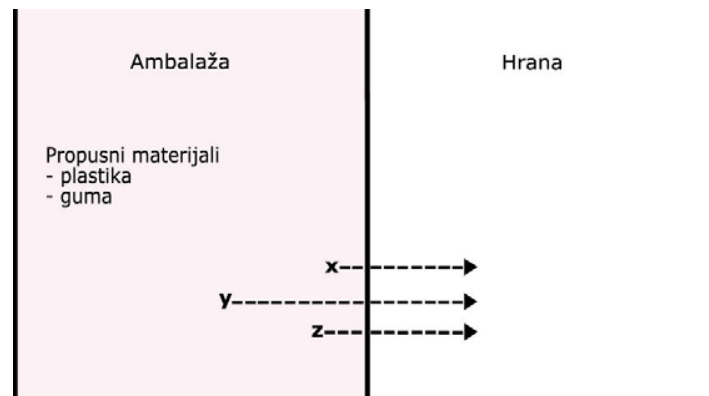
- **Nepropusni materijali** – u tu skupinu spadaju čvrsti, kruti materijali poput metala, stakla i keramike. Takvi materijali predstavljaju apsolutnu barijeru i onemogućavaju

bilo kakvu migraciju iz unutrašnjosti materijala. Moguća je jedino migracija s površine koja dodiruje namirnicu.



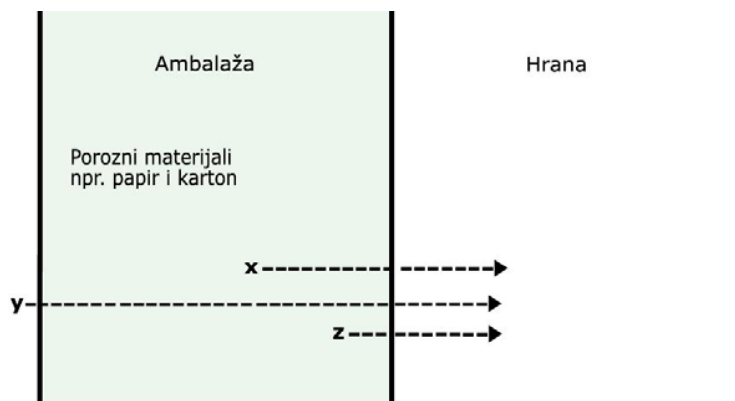
Slika 1. Prikaz kemijske migracije iz nepropusnog materijala (Castle, L, 2007)

- **Propusni materijali** – u tu skupinu spadaju materijali poput plastike, gume i elastomera. Materijal pruža ograničenu otpornost na migraciju koja je moguća ne samo s dodirne površine materijala nego i iz njegove unutrašnjosti. Otpor prema masenom transferu ovisi o strukturi, gustoći, kristaliničnosti i drugim svojstvima materijala.



Slika 2. Prikaz kemijske migracije iz propusnog materijala (Castle, L, 2007)

- **Porozni materijali** – primjer su papir i karton s heterogenom, otvorenom mrežom vlaknaca koju karakteriziraju veliki zračni međuprostori ili kanali. Tvarima niske molekularne mase omogućena je relativno laka migracija kroz takav materijal.



Slika 3. Prikaz kemijske migracije kroz porozan materijal (Castle, L, 2007)

Sažetak čimbenika koji utječu na proces migracije

Migracija se pojačava:

- povećanjem vremena kontakta
- povećanjem temperature kontakta
- većom razinom zastupljenosti kemijske tvari u ambalažnom materijalu
- većom dodirnom površinom kontakta
- *agresivnim* prehrambenim namirnicama.

Migracija opada:

- porastom molekulske mase tvari u ambalažnom materijalu
- ako se radi o kontaktu sa suhom hranom ili pak o neizravnom kontaktu
- ako ambalažni materijal ima mali difuzitet, odnosno ako se radi o inertnom materijalu
- uz prisutnost barijernog (zaštitnog) sloja.

2.1.4 Aktivna ambalaža

Kemijska migracija nije uvijek nepoželjna pojava u sustavu ambalaža – namirnica. Naime, u slučaju tzv. aktivne ambalaže iz ambalažnog materijala otpuštaju se spojevi koji su u materijal dodani namjerno poput antioksidansa ili konzervansa s ciljem da blagotvorno djeluju na upakiranu namirnicu. Prema Uredbi Europske Unije o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom (1935/2004/EZ), dopušteno je uvođenje tzv. aktivne ambalaže. Pod pojmom aktivna ambalaža definira se materijal koji je konstruiran na način da otpušta aktivne komponente u hranu ili ih apsorbira iz hrane s ciljem produženja trajnosti ili održavanja i poboljšavanja uvjeta koji vladaju u ambalažnom sustavu. Takva ambalaža naziva se još i interaktivnom budući da dolazi u aktivnu interakciju s hranom. Za aktivno pakiranje koriste se sredstva za uklanjanje kisika, apsorpciju ili razvijanje ugljikovog dioksida, isparavanje etanola, apsorpciju etilena i apsorpciju vlage (NN 125/2009, Šumić, Z, 2008).

2.1.5 Procjena zdravstvenih rizika

U Republici Hrvatskoj, temeljem *Zakona o predmetima opće uporabe* (NN 85/2006, 75/2009 i 43/2010), donesen je podzakonski akt: *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* (NN 125/2009), koji postavlja temeljne zahtjeve zdravstvene ispravnosti za predmete koji dolaze u doticaj s prehrambenim namirnicama.

Prema članku 6. navedenog pravilnika, materijali i predmeti koji dolaze u dodir s hranom ne smiju na hranu prenositi tvari u količinama koje mogu ugroziti zdravlje ljudi ili izazvati neprihvatljive promjene u sastavu hrane ili njenim organoleptičkim svojstvima.

Ljudska izloženost štetnim kemikalijama iz ambalaže te ostalih materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom uglavnom je posljedica migracije tih tvari iz ambalaže u hranu. Intenzitet migracije i specifična toksičnost kemijske tvari, dva su najvažnija čimbenika u procjeni rizika koje predstavlja određeni ambalažni materijal na zdravlje potrošača (Počas, M, F, Hogg, T, 2007). U svrhu procjene koliko prisutnost neke štetne tvari ima utjecaja na zdravlje ljudi koji konzumiraju kontaminiranu hranu definiran je pojam *rizik*. Rizik je funkcija vjerojatnosti pojavljivanja štetnog utjecaja na zdravlje ljudi, te predstavlja jačinu tog utjecaja kao posljedicu izloženosti štetnoj tvari koja je prisutna u hrani (Knežević, Z, 2007).

U slučaju migracije štetnih kemijskih tvari iz ambalažnog materijala u hranu potrebno je u prvom redu ispitati mogući utjecaj kronične tj. dugotrajne izloženosti migrirane supstance na zdravlje čovjeka. Da bi se izvršila procjena zdravstvenih rizika u slučajevima takve vrste izloženosti, potrebno je najprije identificirati potencijalno štetnu tvar kojoj se zatim moraju odrediti toksikološka svojstva. Osim informacija o toksičnosti potencijalno štetne tvari također je potrebno prikupiti podatke o prehrambenoj izloženosti potrošača. Općenito vrijedi pravilo: što je veća izloženost to je potrebno pribaviti više toksikoloških podataka o traženoj vrsti supstance.

Međunarodna organizacija za hranu osnovana od strane Ujedinjenih naroda - Komisija Codex Alimentarius (CAC) definira procjenu prehrambene izloženosti kao "kvalitativnu i/ili kvantitativnu procjenu mogućeg unosa bioloških, kemijskih i fizičkih agenasa putem hrane, kao i izloženosti putem drugih izvora ukoliko su od značaja"(FAO/WHO, 2008).

Procjena prehrambene izloženosti utvrđuje se iz kombinacije podataka o razini kontaminacije hrane određenom štetnom tvari i podataka o konzumaciji navedene vrste hrane uzimajući u

obzir prehrambene navike određene populacije u svrhu procjene dnevnog unosa štetne tvari koja se propituje (Rijk, R, Veraart, R, 2010).

Različiti internacionalni znanstveni odbori definiraju **prihvatljivi dnevni unos** (*engl.* ADI- Acceptable Daily Intake) ili **podnošljivi dnevni unos** (*engl.* TDI- Tolerable Daily Intake) za tvar koja prelazi određeni prag toksičnosti. ADI se najčešće koristi da bi se opisao *sigurna* razina unosa potencijalno štetne tvari dok se drugi termin TDI može izraziti na dnevnoj ili tjednoj bazi unosa. ADI i TDI se obično određuju na osnovi najnižeg nivoa štetne supstance pri kojem nije uočeno štetno djelovanje (Knežević, Z, 2007).

Kod procjene mogućeg utjecaja toksičnih migranata na zdravlje čovjeka mora se u prvom redu analizirati njihovo genotoksično djelovanje. Genotoksični agensi su one tvari čije je štetno djelovanje uzrokovano u prvom redu neposrednim ili posrednim djelovanjem na nasljedni (genetski) materijal, odnosno deoksiribonukleinsku kiselinu (DNK). Posebnost djelovanja genotoksičnih agenasa je i u tome da se genetičke promjene kumuliraju i prenose na potomstvo.

Prema *Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji* (WHO) u genotoksične implikacije određenih kontaminanata spadaju mutagene, teratogene i kancerogene promjene u stanicama i tkivima eksponiranih osoba (Marinković et al, 2005.)

Kod prosudbe genotoksičnog djelovanja ispitivanja se obavljaju u seriji (*bateriji*) testova od kojih svaki odgovara na specifično pitanje. Pozitivan odgovor u bilo kojem od tih testova znači da ispitivana tvar pokazuje genotoksično djelovanje pod određenim uvjetima i predstavlja važno upozorenje da se radi o supstanci koja bi mogla imati negativan utjecaj na ljudsko zdravlje.

2.1.6 Parametri propisanih ograničenja na migrante iz materijala koji dolaze u neposredan kontakt s hranom

Većinom zakonskih propisa obuhvaćena su ograničenja ukupne ili globalne migracije iz ambalažnog materijala u hranu. Pod pojmom **globalne migracije** podrazumijeva se ukupna migracija svih tvari male molekulske mase iz ambalažnog materijala u hranu pri točno određenim uvjetima. **Specifična migracija** je migracija jedne ili dviju komponenti iz ambalaže u upakiranu hranu (Galić, K, 2003, Sablani, S. S, Rahman, M. S, 2008).

Specifični migracijski limit (SML, od *engl.* Specific migration limit) najčešći je parametar ograničenja propisan za materijale koji dolaze u neposredan kontakt s hranom. SML je

vrijednost propisana od strane *Znanstvenog odbora za hranu europske komisije – SCF (EU Scientific Committee on Food: SCF)* i za određnu kemijsku tvar predstavlja maksimalno dopuštenu količinu te tvari koja *smije* migrirati iz materijala koji dodiruje namirnicu, u hranu. SML se obično izražava u **mg/kg** hrane ili modelne otopine hrane (simulanta). Restrikcije koje su postavljene na određene supstance baziraju se na toksikološkim procjenama. Procjene se provode u tolikoj mjeri kolika je utvrđena razina migracije za određnu tvar: što je manja migracija ispitivane supstance, manje je toksikoloških testova potrebno provesti. Toksikološka procjena daje rezultat u vrijednostima kao što su podnošljiviji dnevni unos (TDI) ili prihvatljivi dnevni unos (ADI), izraženo u mg/kg tjelesne mase/dan (mg/kg tm/d).

Također postoji i ograničenje koje se odnosi na **količinu materijala (QM**, od *engl. Maximum quantity allowed*) što predstavlja najveću dopuštenu količinu tvari u gotovom materijalu ili predmetu. QM može biti izražen u **mg/dm²** površine u kontaktu s hranom ili u **mg/kg** tvari u materijalu.

Obje SML i QM vrijednosti izvedene su iz TDI ili ADI vrijednosti pomoću kriterija koje je donio Znanstveni odbor za hranu - SCF. Time je određeno da prosječna osoba teži 60 kg, a može konzumirati do 1 kg hrane po danu, koja je umotana u ambalažu koja sadrži evaluiranu tvar (migrant od interesa). QM vrijednost se bazira na pretpostavci da 6 dm² materijala dolazi u dodir s 1 kg hrane te da pri tome dolazi do stopostotne migracije. Dakle, za neku tvar s definiranom vrijednošću podnošljivog dnevnog unosa - TDI od 0.01 mg/kg tm/d, odgovarajući SML bi bio 0.6 mg/kg hrane (ili modelne otopine hrane - simulanta).

Izraz **QMA** predstavlja najveću dopuštenu količinu tvari u gotovom materijalu koja je izražena kao mg/6dm² površine materijala u dodiru s hranom. Brojčana vrijednost QMA odgovara vrijednosti specifičnog migracijskog limita - SML izraženog kao mg/kg hrane ili modelne otopine hrane.

Treba imati na umu da su TDI i ADI procjenjeni u smislu konzumacije tijekom cijeloživotnog vijeka pojedinca. Stoga, kreiranje vrijednosti SML-a na pretpostavci da je sva hrana koja se konzumira pakirana u određeni, uvijek isti, ambalažni materijal koji sadrži određeni kontaminant, svakako je daleko od realne razine izloženosti pojedinog potrošača. U nekim slučajevima, ovako postavljene SML vrijednosti smatraju se prestrogima. Zbog toga se pokušavaju provesti realnije procjene izloženosti potrošača u svrhu kreiranja vjerodostojnih SML ograničenja, pri čemu se koriste korekcijski faktori kao što su faktor konzumacije hrane i faktor uporabe ambalaže (Castle, L, 2000).

2.2 PAPIR I KARTON

Papir je porozan materijal izrađen od celuloznih vlaknaca i njihovih fragmenata koji se međusobno isprepleću tako da tvore mrežastu strukturu. Uz celulozna vlakanca papir najčešće sadrži još punila, keljiva i dodatke. Svojstva te mrežaste tvorevine uvelike ovise o vrsti i sastavu vlaknaca, vezama među vlakancima i karakteristikama dodataka. List papira sastoji se od nekoliko slojeva isprepletenih vlaknaca. Papir površinske mase (gramature) 44 gm^{-2} obuhvaća deset do dvadeset takvih slojeva, dok su papirnate tvorevine veće gramature, kao na primjer kartoni, sastavljene od pedesetak takvih slojeva (Söderhjelm, L, Sipiläinen-Malm, T, 1996).

Pod pojmom papir u širem smislu, obuhvaćen je i materijal karton i ljepenka. Papir se općenito naziva kartonom kada njegova površinska masa (gramatura) premašuje 250 gm^{-2} . Ljepenke su papirnati proizvodni veće debljine koji imaju površinsku masu u rasponu od $500 - 5000 \text{ gm}^{-2}$.

Vlakanca u papiru mogu biti biljnog ili mineralnog porijekla, a u novije vrijeme se u proizvodnji papira koriste i umjetna vlakanca. Biljna vlakanca dobivaju se iskorištavanjem višegodišnjih biljaka, uglavnom drveća četinjara i lišćara, a mogu se dobiti i iz pamuka, lana, vune kao i iz jednogodišnjih biljaka – slama žitarica.

Papirna industrija nekada je celulozu uglavnom proizvodila iz drveća crnogorice kao što su smreka, bor, ariš i jela. Danas se u proizvodnji flutinga kao i pisaćeg i tiskovnog papira iskorištavaju lišćari poput breze, drva jasike kao i ostala listopadna stabla koja rastu u umjerenim klimatskim područjima, dok se eukaliptus koji je nekad rastao isključivo u Australiji i Novom Zelandu, a danas se uspio raširiti i na ostala geografska područja s toplom klimom (Južna Amerika, Španjolska, Portugal, jug Francuske) iskorištava u proizvodnji visoko kvalitetne pulpe prikladne za izradu širokog spektra papira. Poznato je da stabla crnogorice daju duža vlakanca (celuloza iz crnogorice odlikuje se vlakancima duljine otprilike 3 mm dok lišćari prosječno imaju 1 mm duga vlakanca) pa se zbog toga iskorištavaju u proizvodnji papira visoke čvrstoće. Suprotno tome, vlakanca porijeklom iz bjelogorice daju finiji, mekši papir, ali smanjene čvrstoće (Ottenio et al., 2004).

Glavni sastojci drveta su celuloza (oko 40-45%), hemiceluloze (oko 20-30%) i lignin (oko 25-30%). Dodatne tvari koje su prisutne u malim količinama uključuju ekstrakcijske komponente (smolaste tvari) i anorganske spojeve (Söderhjelm, L, Sipiläinen-Malm, T, 1996). Građa

drveta i drugih biljaka je tipično vlaknata zbog karakteristične strukture molekule celuloze (Golubović, A, 1973).

Celuloza je glavni sastojak stijenki biljnih stanica. Kemijski čista celuloza sastoji se od dugih, vrpčastih molekula koje sačinjavaju manje gradbene jedinice - molekule glukoze. Molekule glukoze 1,4 glukozidnim vezama međusobno se vežu u lanac. Dužina tog lanca ovisi o broju glukoznih jedinica. Molekule celuloze se također povezuju međusobno vodikovim vezama tvoreći dugačke ravne lance koji paralelno naliježu jedan na drugoga i čine tzv. mikrofibrile. Mikrofibrili se grupiraju u snopove i skupine takvih snopova formiraju papirno vlakno (Ottenio et al., 2004). Čista celuloza je netoksična te je bez okusa i mirisa (Kirwan, M. J, 2005).

Krutost drveta potječe od lignina i hemiceluloza koji povezuju poliglukozidne lance poprečnim vezama. Lignin je u drvetu stalni pratilac celuloze s funkcijom veziva među celuloznim vlaknima. Prilikom izrade papirne pulpe (suspenzije vlakanaca) poželjno je da se intercelularne tvari (uglavnom lignin) omekšaju ili otope kako bi se oslobodila vlakanca. Pulpu koja zadržava veći dio lignina karakteriziraju kruta vlakna od kojih se ne dobiva čvrsti papir (dolazi do brzog gubitka čvrstoće). Uklanjanjem lignina iz celulozne suspenzije prilikom izrade papirne pulpe poboljšava se kvaliteta budućem papiru, s obzirom da je lignin sklon fotokemijskoj oksidaciji pri kojoj nastaju obojeni produkti, pa papir poprima žućkastosmeđi ton, a sama vlakna postaju krta (Lozo, B, 2004).

U glavne vlaknate sirovine za proizvodnju papira ubrajamo drvenjaču, polutvorinu, polucelulozu, tehničku celulozu te stari papir.

Drvenjača se dobiva mehaničkim raščlanjivanjem drveta brušenjem, uz moguću kemijsku i termičku predobradu. Tu se praktički iskorištavaju kompletna vlakna (celuloza s ligninom) u usporedbi s kemijskim postupcima gdje dolazi do većeg ili manjeg otapanja lignina. Zbog toga je kemijski sastav takvih papira gotovo jednak kemijskom sastavu prirodnog drveta. Prisutnost lignina na površini i unutrašnjosti vlakanaca vlaknatu tvorevinu čini tvrdom i krutom. Vlakanca porijeklom od drvenjače odlikuju se većom dimenzionalnom stabilnošću u usporedbi s čistom celulozom. Uzrok tome leži u činjenici da je celuloza jako higroskopna, pa iz tog razloga apsorbira vlagu u uvjetima veće relativne vlažnosti okolnog zraka, te istu desorbira u slučaju niske relativne vlažnosti zraka u njenoj neposrednoj blizini. Te su dimenzionalne promjene manje izražene ako je celulozno vlakno zaštićeno ligninom kao što je to slučaj kod drvenjače (Kirwan, M. J, 2005). Vlakna drvenjače češće se koriste za izradu kartona i ljepenke, nego za izradu papira.

Polutvorina se dobiva preradom krpa, tj. otpada iz industrije tekstila. Duga, čvrsta i skupa tekstilna vlakna koriste se samo za izradu određenih vrsta papira kao što su papiri za novčanice, vrijednosne papire, zemljopisne i pomorske karte i slično, odnosno kada se od papira traži da bude mehanički vrlo otporan i čvrst (Romano, F.J, Romano, R.M, 1998).

Poluceluloza se dobiva blagom kemijskom obradom koja ne uklanja lignin iz vlakana, pa je poluceluloza po svojstvima slična tehničkoj celulozi, a po sastavu drvenjači. U proizvodnji poluceluloze od slame dolazi do nastajanja kremične kiseline (SiO_2) koja kartonu ili valovitoj ljepenci daje tvrdoću, čvrstoću i žilavost (Golubović, A, 1973).

Tehnička celuloza, koja se često skraćeno naziva i samo *celuloza*, dobiva se kemijskom preradom drva kojom se otapa lignin. Prerada obuhvaća postupak kuhanja koji može biti kiseo, sulfitan, danas iz ekoloških razloga sve rjeđe u upotrebi, ili lužnati, sulfatni. Osim lignina, kuhanjem se otapaju i hemiceluloze. Kuhanje se provodi pod pritiskom i na povišenoj temperaturi (Lozo, B, 2004). Kemijski izdvojena pulpa odlikuje se jačom povezanošću među celuloznim vlakancima. S obzirom da su se necelulozne tvari otopile kuhanjem, vlakanca su duža nego kod pulpe koja je izdvojena mehaničkim putem, pa to rezultira čvršćim i fleksibilnijim papirom. Vlakna se nakon kuhanja mogu podvrgnuti i bijeljenju (Golubović, A, 1973). Moguće je primijeniti reduktivno ili oksidativno bijeljenje. Agensi koji se koriste za reduktivno bijeljenje su obično bisulfiti, dok su oksidativni agensi najčešće peroksid, hipoklorit ili ozon (Roberts, J.C, 1996). Kemijski izdvojena i izbijeljena pulpa predstavlja zapravo čistu celulozu, a to osobito pogoduje ambalažnim papirima gdje postoji potreba da se spriječi utjecaj ambalaže na okus, miris ili aromu upakiranog proizvoda (Kirwan, M.J, 2005).

2.3 INDUSTRIJSKA PROIZVODNJA PAPIRA I KARTONA

Proizvodnja papira i kartona uključuje dvije proizvodne faze. U prvoj, potrebno je od odabrane sirovine (bjelogoričnog ili crnogoričnog drveća, slama žitarica) proizvesti vlakanca. Ta se faza odvija u tvornici celuloze (*engl.* pulp mill) gdje se vlakanca proizvode primjenom mehaničkih i/ili kemijskih procesa. Tvornica celuloze može biti integrirana s tvornicom papira ali može funkcionirati i kao odvojeno postrojenje.

U drugoj fazi papir se proizvodi na *papir-stroju* iz mješavine vlakanca (koja mogu biti primarna ili pak sekundarna tj. reciklirana), kemikalija i različitih aditiva. Prije samog nalijevanja razrijeđene suspenzije vlakanca (pulpe) na papir stroj, vlakanca se najprije podvrgavaju procesu mljevenja kojim se ona znatno skraćuju, bubre i fibriliraju. To na kraju rezultira boljom formacijom lista i boljim mehaničkim svojstvima budućeg papira (Ottenio et al., 2004). Osim toga, odabranim načinom mljevenja može se direktno utjecati i na poroznost, gustoću te na površinska svojstva budućeg papira. Ovako predobrađena vlakanca miješaju se u spremnicima s određenom količinom punila i eventualno keljiva i drugih dodataka, te se razrjeđuju na potrebnu gustoću pulpe, ovisno o željenoj gramaturi papira.

Zatim se, na početnom dijelu papir-stroja, suspenzija vlakanca nalijeva na pokretnu traku - beskonačno gusto sito. Sito se translacijom kreće u smjeru proizvodnje trake papira. Na situ suspenzija vlakanca najprije gubi vodu slobodnom drenažom, a potom pod vakuumom i pritiskom. Upravo se tijekom sušenja celulozna vlakanca povezuju na mjestima dodira među vlaknima. Drži se kako se veze formiraju između vodikovih (H) i hidroksilnih (OH) skupina susjednih molekula celuloze uzrokujući na taj način konsolidaciju trodimenzionalnog lista papira (Kirwan, M.J, 2005). Iako bi u idealnom slučaju papir trebao biti homogene strukture, zbog utjecaja koje na papirnu tvorevinu ima beskonačno sito taj uvjet je gotovo nemoguće ispuniti. Naime, radi se o tome da se vlakanca uslijed inercije radi kretanja sita uglavnom orijentiraju u smjeru u kojem se pokreće traka na papir-stroju. Zbog toga smjer proizvodnje papirne trake predstavlja uzdužni smjer toka vlakanca u gotovom papiru, za razliku od onog okomitog na njega, koji je paralelan sa širinom proizvodne trake i naziva se poprečni smjer toka vlakanca (Golubović, A, 1993). Također, nejednolikost je prisutna i u z-smjeru, odnosno debljini papira. Distribucija vlakanca i punila u papiru nejednolika je iz razloga što se odvodnjom kroz okna sita mogu otplaviti i čestice punila, sitnija vlakanca ili djelići vlakanca, a to rezultira različitostima u izgledu i svojstvima papira sa donje (sitove) i gornje (pustene) strane. Zapravo se fina vlakna i punila smještaju u većim količinama bliže onoj strani koja je naslonjena na sito iako je sloj papira koji leži na situ zapravo najsiromašniji

kratkim vlakancima i punilima radi odvodnje kroz okna sita (Söderhjelm, L, Sipiläinen-Malm, T, 1996).

Nakon sita još nedovoljno formirana papirna traka prebacuje se gornjom stranom na pustenu traku, po kojoj ta strana papira i nosi naziv. Pust upija vodu, pa na izlasku iz ove faze traka papira ima oko 40% suhe tvari i daljnje uklanjanje vode mehaničkim putem više nije moguće (Lozo, B, 2004).

Nakon toga slijedi sušni dio stroja. On se sastoji od više metalnih valjaka promjera većeg i od jednog metra, zagrijanih iznutra vodenom parom. Tokom ove faze regulacijom temperature valjaka papiru se uklanja sva suvišna voda, a zaostaje najčešće tek 4 – 6 % vlage koliko je u standardnim uvjetima ima gotovi papir.

Suhom papiru površina se zaglađuje prolaskom između metalnih valjaka glatke površine, čime se dobivaju strojno glatki papiri. Želi li se postići veća glatkost jedne ili obje strane papira, papirna traka se dodatno satinira prolaskom između niza kalendarskih valjaka. Dodatno oplemenjivanje papira premazivanjem može se obaviti na papir-stroju ili naknadno na posebnim strojevima. Količina nanesenog premaza kao i broj slojeva nanosa mogu varirati, a nakon sušenja premaza površina papira se blago zagladi za mat premazane papire ili oštro za premazane papire visokog sjaja (Lozo, B, 2004).

2.4 KEMIJSKA SREDSTVA U PROIZVODNJI PAPIRA I KARTONA

Dodatni tehnički zahtjevi (mehanička snaga, optička svojstva) koje papir i karton moraju ispunjavati postižu se upravo uporabom aditiva tj. pomoćnih kemijskih sredstava koja se dodaju u vlaknatu suspenziju. Ta se sredstva dodaju ili u masu ili se na papirnu površinu nanose u obliku premaza. Isto tako, prilikom proizvodnje papira rabe se različita kemijska sredstva koja pozitivno utječu na sam proces izrade papira.

A) Funkcionalna pomoćna sredstva

Rabe se kako bi ili poboljšala ili izmijenila svojstva papira a dizajnirani su na način da se zadržavaju, odnosno, zaostaju u papiru. Tipični primjeri su keljiva, agensi za povećavanje čvrstoće papira (u suhom i mokrom stanju), omekšavala, bojila i pigmenti. Aditivi se dodaju u onim količinama koje zahtjeva određena vrsta papira i kartona.

Keljiva su umjetne ili prirodne smole koje se u papir dodaju kako bi mu dali hidrofoban karakter što na kraju omogućava uspješniji tisak boje na papirnu podlogu. Mogu se dodavati u masi papira ili površinski u obliku premaza sa svrhom da papiru smanje upojnost i poroznost te da površinu lista učine homogenijom (Golubović, A, 1973). Keljiva koja se dodaju u masu uglavnom se temelje na kolofoniju; tu spadaju alkil keten dimeri i alkil sukcinski anhidridi. Kao premaz na površinu papira dodaju se uglavnom umjetni polimeri bazirani na stirenu ili poliuretanu. Keljiva na bazi kolofonija uglavnom se temelje na kolofoniju talnog ulja koji je nusprodukt iz proizvodnje papira. Za keljenje s keljivima na bazi kolofonija pulpa mora imati blago kiseli karakter, dok se ostala keljiva mogu nanositi u neutralnom ili blago alkalnom stanju. Razvoj keljiva za neutralno ili alkalno keljenje bilo je od osobite važnosti za papirnu industriju jer je time omogućena uporaba pigmenata na bazi kalcij karbonata i kaolina (Ottenio et al., 2004).

Smole za čvrstoću u vlažnom (*engl.* wet strength resins) rabe se za zadržavanje čvrstoće papira u vlažnim uvjetima. Mnogi papirni proizvodi poput ambalažnog papira, papirnatih vrećica, vrećica za čaj i sl. zahtijevaju zadržavanje postojeće čvrstoće prilikom kontakta s vlažnim sadržajima (Barbarić-Mikočević, Ž, 2004). Da bi se čvrstoća papira zadržala i prilikom vlaženja ili namakanja dodaju se sredstva koja su više funkcionalne molekule koje se umrežavaju međusobno ili s molekulama celuloze. Najčešće su to polimeri temeljeni na urea-formaldehidnim, melamin-formaldehidnim ili poliamidnim smolama koje su umrežene s epiklorhidrinom (Ottenio et al., 2004).

Smole koje djeluju na čvrstoću suhog papira (*engl.* dry strength reins) Hidrofilni prirodni ili umjetni polimeri (kationski škrob, poliakrilamid i smole biljnog porijekla) djeluju na rastezljivost i čvrstoću suhog papirnog lista. U posebnim prilikama rabe se nemodificirani i anionski škrob, karboksimetilceluloza, polivinil alkohol i lateks. Škrob i ostala spomenuta kemijska sredstva djeluju na način da povećavaju međuvlaknato povezivanje kao i povezivanje među listovima – slojevima papira u slučaju višeslojnih kartona i ljepenki (Kirwan, M.J, 2005). Škrob se također dodaje na površinu papira kako bi je pripremio za nanos mineralnog pigmentnog premaza.

Punila su uglavnom bijeli anorganski pigmenti koji se u papir dodaju da bi popunili međuprostore u vlaknatoj strukturi i time prvenstveno utjecali na povećanje opaciteta i bjeline (punila povećavaju raspršenje upadne svjetlosti). Dodatkom punila izjednačavaju se neravnine u strukturi i na površini papira, postiže se veća glatkoća i mekoća, čime se osigurava kvalitetniji tisak na papirnoj podlozi (Golubović, A, 1973). Najčešće se koriste kalcij karbonat, kaolin, a ponekad i titan dioksid. Općenito, punila se ne upotrebljavaju u velikim količinama u proizvodnji ambalažnih papira i kartona.

Optička fluorescentna bjelila (*engl.* fluorescent whitening agents, FWAs) također su kemijska sredstva umjetnog porijekla. Njihova je uloga da apsorbiraju ultraljubičaste zrake iz dnevnog svjetla te ih naknadno izračuju kao vidljivo svjetlo (u plavom dijelu spektra) i time dodatno povećaju bjelinu papira i kartona. Samo određena vrsta fluorescentnih bjelila dozvoljena je u proizvodnji papira i kartona za kontakt s hranom (Ottenio et al., 2004).

Koloranti su uglavnom umjetnog porijekla. Rijetko se rabe u papiru i kartonu namijenjenom za dodir s hranom s obzirom da moraju udovoljiti strogim zahtjevima glede zdravstvene ispravnosti.

Ostala kemijska sredstva za poboljšanje svojstava ambalažnih papira. Toj skupini pripadaju voskovi (oni papiru poboljšavaju otpornost na vlagu, otpornost na prolaz plinova i mirisa koji utječu na organoleptička svojstva zapakirane namirnice te povećavaju sjaj), akrilne smole (djelomična zaštita od vlage) i fluorougljici (povećavaju otpornost na masnoće) (Kirwan, M. J, 2005).

B) Kemijska sredstva za poboljšanje efikasnosti procesa izrade papira

Osim navedenih aditiva postoji grupa tvari koja se u proizvodnji papira rabi u svrhu poboljšanja učinkovitosti procesa izrade papira. Te tvari imaju takav kemijski sastav i osobine

da uglavnom ne zaostaju u papiru nakon njegove izrade. Zbog toga je mogućnost njihove migracije u hranu smanjena do minimuma. Tipični predstavnici tih tvari su sredstva protiv pjenjenja, biocidi, sredstva za čišćenje pusta, sredstva protiv taloženja.

Također, postoji grupa tvari čija je namjera da zaostaju u papirnoj tvorevini a također za cilj imaju unapređenje procesa proizvodnje papira. To su uglavnom sredstva za retenciju i odvodnju. Sredstva za retenciju zadržavaju u papirnoj masi čestice punila i vlaknaca od ispiranja kroz sito prilikom formacije papira, dok sredstva za odvodnju potpomažu proces odvodnjavanja. Po kemijskom sastavu sredstva za retenciju su topivi polimeri koji mogu biti kationski, neutralni ili anionski. Upotrebljavaju se zasebno ili u kombinaciji s drugim sredstvima gdje djeluju kao flokulanti. Najviše se rabe poliakrilamid, polietilenamin i kationski škrob.

Glavni izazov za današnje proizvođače papira je u tome da prilikom proizvodnog procesa omoguće zadržavanje onih aditiva u papiru koji su nužni za ostvarivanje željenih izvedbenih svojstava papira, uz istovremeno uklanjanje kontaminanata i proizvodnih nusprodukata iz papirne tvorevine. Na sreću, spomenuti nusprodukti i kontaminanti uglavnom su topivi u vodi, pa se tijekom odvodnje najčešće isperu iz papira ili ispare u sušnoj sekciji papir stroja. Zakonskim propisima najčešće su postavljena ograničenja na količinu kemijskih aditiva u papiru i kartonu jednako kao što postoje restrikcije i ograničenja prema nusproduktima iz proizvodnje papira, te zaostalim (rezidualnim) monomerima koji potječu od polimernih spojeva dodanih u papir. Vrijednosti ovih ograničenja postavljene su od strane regulatornih tijela, a ona se uglavnom donose na temelju toksikoloških podataka dostupnih za svaku pojedinu supstancu (Ottenio et al., 2004).

2.5 RECIKLIRANI PAPIR I KARTON

Uporaba recikliranih vlakana u proizvodnji papira i kartona osim što ima pozitivan utjecaj na okoliš, nudi i brojne proizvodne uštede u usporedbi s troškovima koji se odnose na proizvodnju papira od primarnih vlakana. Svaka tona papira, ukoliko je proizvedena od 100% reciklirane pulpe, sačuva otprilike 24 stabla. Također, za proizvodnju jedne tone sekundarnih vlakana koji su prošli proces deinking flotacije i izbjeljivanja potrebno je utrošiti 60% manje energije nego za proizvodnju pulpe od primarnih vlakana (Costa, C.A., Rubio, J., 2005). Osim ušteda u proizvodnji, energiji i kemijskim sredstvima, recikliranjem papira smanjuju se onečišćenja procesnih voda i zraka, kao i potrošnja energije na bazi fosilnih goriva, ugljena i nafte, što utječe na ravnotežu ugljik (IV) oksida i redukciju emisije stakleničkih plinova.

Općenito, posljednja faza u proizvodnji papira iz recikliranih vlakana koja se odvija na papir-stroju, ne razlikuje se bitno od proizvodnje papira iz primarnih vlakana. Glavna je razlika u pripremi vlakana s obzirom da su vlakna starog papira prošla već barem jedan uporabni ciklus, pa se moraju očistiti od svih nečistoća tj. materijala koja nisu celulozna vlakna.

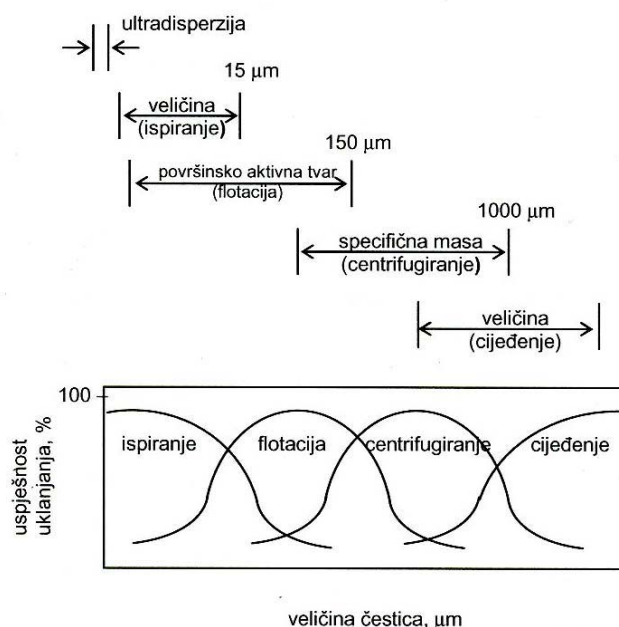
Glavne faze u postupku recikliranja obuhvaćaju:

Prikupljanje starog papira i transport: otpadni papir se sortira po klasama (razredima) te se zbija u bale, pa se takav transportira u tvornice papira.

Razvlaknjivanje (*engl. pulping*): kad jednom stigne u tvornicu papira, stari papir se najprije podvrgava razvlaknjivanju čime se iz isprepletene papirne tvorevine izdvajaju pojedinačna vlakna kao i aditivi koji su na papir dodani tijekom tiska i prerade. Proces se odvija u pulperima gdje se papirna masa miješa s vodom i kemikalijama pa se rotacijom propelera uz utjecaj kemikalija papirna vlakna razdvajaju. Pri tom se također i tiskarska boja odvoji od vlakana u obliku sitnih čestica.

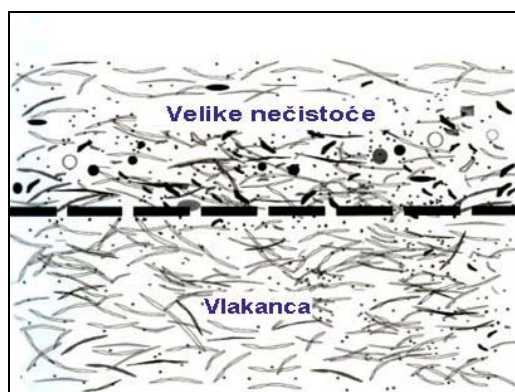
Uklanjanje nečistoća

Nečistoćama u sekundarnoj sirovini smatraju se svi materijali koji nisu celulozna vlakanca. Način uklanjanja nečistoća ovisi o svojstvima tih tvari, njihovoj vrsti i veličini njihovih čestica. Čestice koje su manje od vlakanca uspješno se uklanjaju ispiranjem (*engl.* washing), dok se čestice veće od vlakanca ukoliko su dovoljno krute uspješno uklanjaju prosijavanjem (*engl.* screening). Također, ako čestice imaju veću specifičnu težinu od vlakanca, uspješno se iz suspenzije mogu eliminirati centrifugalnim čišćenjem. Nadalje, metodom flotacije uspješno se uklanjaju hidrofobne čestice, pa se za taj proces uglavnom rabe sintetske površinski aktivne tvari ili sapuni koji imaju funkciju prikupljanja i aglomeriranja hidrofobnih čestica tiskarskih boja čime se pospješuje flotacija. Svaka od ovih tehnika uspješna je u uklanjanju nečistoća u definiranom rasponu veličina čestica (Levlin et al., 2010).



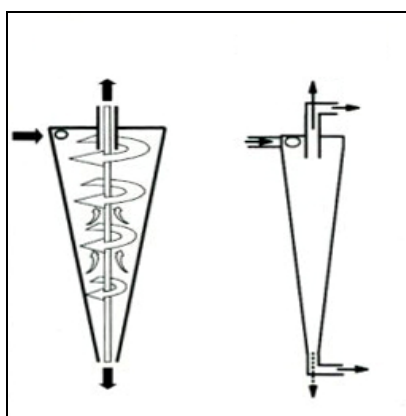
Slika 4. Shema ovisnosti veličine čestica i učinkovitosti uklanjanja različitim tehnikama (Barbarić-Mikočević, Ž, 2004)

Prosijavanje se vrši prolaskom pulpe kroz sita definiranih promjera otvora, prilikom kojeg se nečistoće zadržavaju na situ a vlakanca slobodno prolaze kroz otvore (rupe ili proreze na situ do 0.10 mm širine). Danas se prosijavanje provodi pod pritiskom kako bi se izbjeglo začepeljivanje otvora sita. Time se iz suspenzije vlakanca uspješno uklanjaju veće nečistoće npr. djelići plastike, stakla, špage, metalne spjalice i slično.



Slika 5. Princip prosijavanja (Levlin et al., 2010)

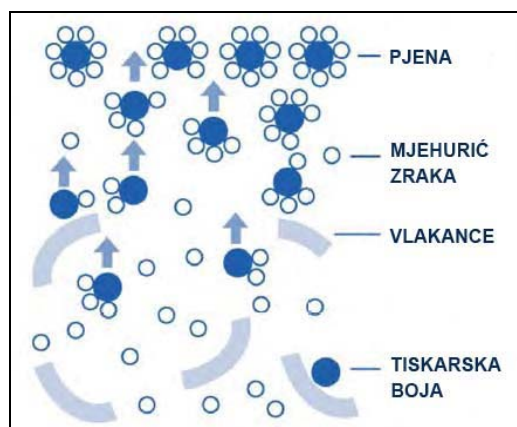
Centrifugalno čišćenje je karakterističan postupak pročišćavanja kojim se iz pulpe uklanjaju onečišćenja kao što su smole, čestice gume, pijesak, polimerni materijali, ljepila pa i boje. Postupak se temelji na odvajanju čestica u centrifugalnom polju. Pulpa se razrjeđuje vodom i podvrgava seriji centrifugalnih čišćenja. Celulozna kaša rotira unutar cilindričnih pročistača te se uslijed takvog vrtložnog gibanja čestice veće specifične mase od celuloznih vlakanaca kreću prema vanjskim rubovima cilindra i na taj način odstranjuju iz suspenzije.



Slika 6. Princip centrifugalnog čišćenja (Levlin et al., 2010)

Frakcioniranje. Frakcioniranjem se suspenzija vlakanaca pomoću uporabe sita odjeljuje u dva ili više zasebnih frakcija na temelju različitih karakteristika vlakanaca. Frakcioniranjem se omogućava daljnje selektivno pročišćavanje suspenzije što je od osobite važnosti u slučajevima kada su kontaminanti čestice različitog reda veličina. Ovom je metodom omogućeno odvajanje vlaknatog toka na frakcije s dugim i s kratkim vlakancima. Za odjeljivanje frakcija vlakanaca rabe se sita slična onima koja se koriste kod prosijavanja s iznimkom da su im otvori relativno mali i uski.

Flotacija. Deinking flotacija je metoda uklanjanja nečistoća koja se primjenjuje u izradi određenih vrsta papira kao što su tiskovni papiri (npr. novinski ili magazinski), pisaći ili higijenski, međutim rjeđe se koristi u izradi ambalažnih klasa papira i kartona (Ottenio et al., 2004, Levlin et al., 2010). Postupak flotacije se odvija u specijalno dizajniranom uređaju – flotacijskoj ćeliji, u kojoj se hidrofobne čestice tiskarske boje ili tonera uklanjaju pomoću zraka koji se uvodi na dnu ćelije. Nastali zračni mjehurići putuju prema vrhu ćelije. Prolaskom kroz celuloznu suspenziju oni dolaze u dodir s dispergiranim česticama nečistoća koje se za njih prihvaćaju. Na površini se stvara pjena koja se mora uklanjati u kratkim vremenskim razmacima. S pjenom se prvenstveno uklanjaju čestice tiskarskih boja ili tonera ali i manji dio celulozних vlaknaca (Barbarić-Mikočević, Ž, 2004). Flotacijom se uspješno uklanjaju hidrofobne čestice boje reda veličine od 15 do 150 μm , prema nekim autorima i od 10 do 100 μm (Venugopal, V.C, 1997), no najuspješnije se uklanjaju one reda veličine od 30 do 80 μm (Borchardt, J.K, 1994).



Slika 7. Shematski prikaz deinking flotacije (Faul, A, 2007)

Pri postupku deinking flotacije u celuloznu suspenziju se dodaju flotacijske kemikalije kako bi se povećala hidrofobnost čestica boje i time pospješila flotacija. Glavna kemijska sredstva koja se u suspenziju dodaju su uglavnom natrijev hidroksid, vodikov peroksid, natrijev silikat, kelatni agensi i kolektori. Pažljivim omjerom dodanih kemikalija može se utjecati na učinkovitost procesa. Količina svake dodane kemikalije ovisna je o prirodi i porijeklu celulozних vlaknaca koja se podvrgavaju postupku reciklacije.

- **Natrijev hidroksid** daje pulpi alkalni karakter, čime se pH vrijednost celulozne suspenzije podešava između 9.0 i 11.0. U takvim uvjetima odvijaju se reakcije saponifikacije i/ili hidrolize smola iz tiskarskih boja. Također, dolazi do bubrenja celulozних vlaknaca čime ona postaju fleksibilnija, pa se olakšava odvajanje čestica boje s vlakna (Venugopal, V.C, 1997).

- **Vodikov peroksid** se koristi za bijeljenje kao i za prevenciju tamnjenja pulpe. Prisutnost teških metala, poput bakra, mangana, željeza koji se obično nalaze u tiskarskim bojama, te enzima kao što je katalaza može uzrokovati razgradnju vodikovog peroksida uz oslobađanje kisika. Razgradnjom peroksida smanjuje se svjetlina celulozne suspenzije. Kako bi stabilizirali okruženje u kojem djeluje vodikov peroksid i time spriječili njegovu razgradnju u suspenziju se dodaju kelatni agensi kao i natrijev silikat.
- **Vodikov sulfid** se obično koristi kao sredstvo za redukcijsko bijeljenje.
- **Natrijev silikat** (vodeno staklo) se koristi kao sredstvo za vlaženje koje smanjuje površinsku napetost. Također, djeluje na disperziju čestica boje i sprečava njihovo ponovo vezanje na vlakna tako što stvara film u obliku emulzije oko čestice boje.
- **Sredstva za keliranje** vežu ione teških metala i sprječavaju razgradnju vodikovog peroksida i vodikovog sulfida, te smanjuje potrebne količine natrijevog silikata u procesu. Najčešće se koriste dietilentriaminopentaocena kiselina (DTPA) i etilendiaminotetraocena kiselina (EDTA).
- **Površinski aktivne tvari:** Deinking flotacija se razvila uz korištenje sapuna, a to su alkalne soli masnih kiselina. Flotaciji je potrebna pjena kako bi propisno funkcionirala. Natrijevi sapuni masnih kiselina topivi su u vodi, a da bi bili učinkoviti moraju se pretvoriti u teško topive kalcijeve sapune. Izvor kalcijevih iona u celuloznoj suspenziji najčešće je kalcij karbonat koji je u papir dodan kao punilo tijekom proizvodnje ili se nalazi u premazu papira (Venugopal, V.C, 1997). Osim sapuna mogu se koristiti masne kiseline, sintetski i polusintetski kolektori. Kolektori imaju ulogu da sakupljaju i vežu oslobođene čestice boje u veće hidrofobne čestice kako bi se one mogle kvalitetno vezati za zračne mjehuriće. Ako su čestice dezintegrirane boje npr. premalene za uspješnu flotaciju kolektor će ih aglomerirati u veće i time omogućiti vezanje za mjehuriće zraka koji će ih naposljetku u obliku pjene izdvojiti na površini suspenzije. Doziranje kolektora je vrlo delikatno zbog toga što prekomjerna količina može promijeniti hidrofoban karakter čestica u hidrofilan.

Ispiranje je postupak kojim se u struji vode iz celulozne suspenzije uklanjaju čestice boje, punila i ostale nečistoće veličine od otprilike 1 do 25 μm . Pri ovom postupku na situ zaostaju vlakanca dok nečistoće prolaze kroz otvore definiranih dimenzija. Učinkovitost ispiranja najveća je za čestice reda veličine od 5 do 15 μm . Iz dobivenog filtrata izdvojene čestice uklanjaju se koagulacijom uz uporabu polimera. Ispiranjem se troše ogromne količine vode, zbog čega se ovaj postupak ne primjenjuje u Europi, nego trenutačno samo u Kanadi.

Dispergiranje i gnječenje, miješenje (*engl.* dispersing and kneading).

Ovaj termo-mehanički proces, koji zapravo ne uklanja nečistoće, najprije se koristio za reciklaciju ambalažnih papira i kartona u svrhu dispergiranja (raspršivanja) čestica kao što su vosak i bitumen. Sada se učestalo rabi i u klasičnom deinking postrojenju. Vruće dispergiranje (*engl.* hot dispersing) obavlja se nakon što se suspenzija ugusti na visoku konzistenciju (25-30%) kako bi se dispergirale zaostale nečistoće poput čestica laka, tonera ili ljepljivih čestica. Neki kontaminanti, poput ljepljivih čestica porijeklom iz etiketa i naljepnica imaju vrlo malu sposobnost dispergiranja. Nakon ovog procesa pulpa se najčešće podvrgava izbjeljivanju peroksidima.

2.5.1 Proizvodne linije za reciklaciju i deinking

Niz navedenih pojedinačnih procesa koji se moraju primijeniti u proizvodnji određene vrste recikliranog papira uvjetovan je klasom (razredom) recikliranog papira kojeg se želi izraditi. Na području EU, gotovo dvije trećine sveukupnog starog papira reciklira se u svrhu proizvodnje ambalažnih i omotnih papira i kartona, kao što su npr. fluting i liner papiri ili kartoni koji se proizvode najčešće recikliranjem starih kutija od valovitog kartona (*engl.* old corrugate containers, OCC). Osim navedenih *smeđih* klasa starog papira (*engl.* brown recovered paper grades), također se iskorištavaju i *bijele* klase starog papira (*engl.* white RP grades), uglavnom stare novine (*engl.* old newspapers, ONP) i magazini (*engl.* old magazines, OMG) i još neke visoko kvalitetne klase papira. Iz navedenih kvalitetnijih vrsta starog papira proizvode se novinski papiri, higijenski papiri te uglavnom bijeli gornji slojevi ambalažnih kartona. Takvi se papiri podvrgavaju procesu sofisticiranijeg načina recikliranja koji uključuje primjenu deinking flotacije (Levlin et al. 2010). Rabeći tehnologiju deinking flotacije moguće je proizvesti bijele klase papira visoke kvalitete (*engl.* high grade papers). Sam proces podrazumijeva da se tvari koje utječu na redukciju bjeline papira (tiskarske boje i ostale nečistoće aplicirane tijekom prerade papira i tiska) moraju kvalitetno ukloniti.

U daljnjem tekstu bit će prezentirane dvije tipične linije za proizvodnju recikliranog papira: ***linija za reciklaciju*** u kojoj se uglavnom od smeđih vrsta starog papira izrađuju novi ambalažni papiri i kartoni bez primjene dodatnog *odbojavanja* deinking flotacijom, te ***linija za deinking*** u kojoj se primjenom deinking flotacije iz tzv. bijelih klasa starih papira izrađuju tiskovni papiri kao i higijenski papir.

Linija za reciklaciju

Tipična linija za reciklaciju starih valovitih ljepenki iz kojih se proizvode testliner kartoni sastoji se od sljedećih proizvodnih faza: Razvlaknjivanje se provodi u pulperu pri niskoj konzistenciji, a nakon toga vrši se grubo prosijavanje obično na pločastim sitima s rupičastim otvorima te frakcioniranje na cilindričnim sitima s otvorima širine 0.15 mm. Frakcija s kratkim vlakancima obično je vrlo čista s obzirom da se prosijavanje vrši na sitima s finim otvorima pa se takva vlakanca mogu iskoristiti za izradu gornjih slojeva kartona. Frakcija s dugim vlakancima mora proći još jedno prosijavanje na sitima otvora uglavnom 0.25 mm pa se, ukoliko je potrebno, može podvrći mljevenju što ovisi o kvaliteti ulazne sirovine. Frakcija s dugim vlakancima također se može iskoristiti za gornje slojeve kartona, ako je dostatno čista, odnosno ako je prethodno bila podvrgnuta prosijavanju na finijim sitima (otvora 0.15-0.20 mm) te ako je prošla proces dispergiranja. Priprema pulpe i frakcioniranje, također se može podesiti na istovremenu proizvodnju tri zasebne frakcije koje će se iskoristiti za proizvodnju različitih slojeva i vrsta kartona, npr. testlinera i flutinga. Škrobna ljepila koja se rabe u proizvodnji valovitih ljepenki, prilikom reciklacije, otapaju se u procesnoj vodi. Postotak iskorištenja linije za reciklaciju pri proizvodnji starih valovitih ljepenki obično se nalazi u rasponu od 90 do 95%.

Linija za deinking

Deinking linija je nešto složenije postrojenje od linije za reciklaciju s obzirom da se uz proces razvlaknjivanja i pročišćavanja pulpa mora još podvrći i deinkingu (odbojavanju) što znači da se tiskarske boje moraju uspješno odvojiti od celuloznih vlaknaca i zatim ukloniti iz suspenzije. Pulpa se nakon deinking faze može podvrći još i bijeljenju kako bi joj se povećala svjetlina.

Suvremene linije za deinking temelje se na dvociklusnom (*engl.* two-loop) procesu. Prvi ciklus alkalnog deinkinga sastoji se od razvlaknjivanja koje se odvija pri visokoj konzistenciji pulpe, grubog prosijavanja na sitima s rupičastim otvorima, flotacije, finog pročišćavanja i prosijavanja (kroz sita s otvorima promjera 0.15 mm), ugušćivanja i prešanja. Nakon toga slijedi vruće dispergiranje i gnječenje, miješenje pulpe kombinirano s peroksidnim izbjeljivanjem kako bi se tiskarska boja u potpunosti odvojila od vlakna. Nakon druge flotacije (za uklanjanje eventualno zaostalih nečistoća i tiskarske boje) i ugušćivanja, pulpa se još eventualno može podvrći reduktivnom izbjeljivanju. Također, neposredno prije druge flotacije pulpa može proći još jedno dodatno prosijavanje za koje se rabe fina cilindrična sita.

2.6 KLASSE STAROG PAPIRA

Kako bi se stari papir i karton mogli učinkovito reciklirati najprije se moraju kvalitetno prikupiti i prije samog procesa oporabe razvrstati (sortirati) na način da se odvoje bijele klase od smeđih klasa starog papira. Specifične kvalitetnije vrste starog papira (tzv. bijele klase) rabe se za proizvodnju bijelih tiskovnih papira, dok se ostale rabe u proizvodnji ambalažnih papira i kartona. Općenito, postoje dvije osnovne klase starog papira: klase koje se podvrgavaju deinkingu - deinking klase (*engl.* deinking furnishes) i klase za reciklaciju (*engl.* packaging recycling furnishes) od kojih će se proizvesti ambalažni papiri i kartoni. Na žalost, u praksi, ova je podjela puno kompleksnija.

Stari papir i karton moguće je razvrstati u različite razrede (klase) ovisno o sljedećim klasifikacijskim čimbenicima:

- *Kompozicija-sastav papira.* Stari papir se ovisno o svom sastavu dijeli u osnovne razrede koji se, na kraju, sastoje od nekoliko različitih klasa unutar istog razreda (grupe).
- *Pred-konzumerski i post-konzumerski stari papir.* Ovisno o tome u kojoj fazi i gdje je prikupljen, stari papir definira se kao pred-konzumerski ili post-konzumerski (*engl.* pre- and post-consumer recovered paper).

Tablica 1. Pred i post-konzumerski stari papir

| Pred-konzumerski stari papir | Post-konzumerski stari papir |
|---|--|
| Definira se kao papir i karton prikupljen iz faza proizvodnje i prerade. Obuhvaća razne proizvodne viškove kao i škart iz prerade papira. | Obuhvaća stari papir, karton i ostale vlaknate materijale prikupljene iz trgovina, kućanstava, ureda, škola itd. |

Papiri i kartoni odbačeni kao višak (škart) iz različitih faza proizvodnje i prerade najjednostavniji su i najekonomičniji za prikupljanje. Vlaknati materijal pristigao iz takvih izvora najčešće još nije ni stigao biti grafički oblikovan, pa se zbog toga smatra najčišćom sirovinom koja ulazi u uporabu (Levlin et al. 2010). S obzirom da se zbog ekoloških trendova stalno povećava stopa prikupljanja starog papira i kartona, neprestano se razvijaju novi načini i izvori prikupljanja. Budući da je prikupljanje papira iz industrijskih izvora već doseglo svoj maksimum, danas se u Europi nastoji povećati stopa prikupljanja starog papira porijeklom iz domaćinstava (Bobu, E. et al., 2010).

Europska lista standardnih klasa starog papira - EN 643: European List of Standard Grades of Recovered Paper and Board - EN 643, (EN 643:2001, EN 643, 2002) definira više od 50 različitih vrsta starog papira.

Lista utvrđuje europske standardne klase starog papira i kartona, dajući detaljan opis tih klasa, definirajući što one smiju, a što ne smiju sadržavati. Također, ona definira kakvoću starog papira na europskom tržištu uzimajući u obzir kvalitetu vlaknaca i nečistoću samog proizvoda.



Slika 8. Europska lista standardnih klasa starog papira - EN 643:2001 (EN 643, 2002)

Prema EN 643:2001 postoji pet osnovnih razreda starog papira:

1. Redovni razred (*engl.* Ordinary grades) čine klase navedene pod brojevima od 1.01. do 1.11. One obuhvaćaju klasu miješanog starog papira i kartona (*engl.* mixed grade), sortiranog i ne sortiranog, sivi karton, stare valovite kartone i kartone porijeklom iz supermarketa, valovite kartone različite kvalitete, neprodane magazine sa ili bez ljepila, telefonske imenike, mješavinu novina i magazina sa ili bez ljepila, sortirani grafički papir za deinking.

2. Srednji razred (*engl.* Medium grade) čine klase pod rednim brojevima od 2.01. do 2.12., a to su: stare novine, neprodane novine, novine bez grafičkih insertacija ili ilustriranog obojenog materijala, kao i ostalog papirnog materijala otisnutog fleksografskim tiskom. Nadalje tim klasama pripadaju i bijeli papiri (*engl.* shavings) s malo tiska porijeklom od drvenjače bez ljepila, kao i papiri od drvenjače s dosta tiska bez ljepila, sortirani uredski papir, obojena pisma, knjige bez korica i hrpta tiskane na bezdrvnom bijelom papiru s maksimalno 10% premazanog papira, obojeni magazini otisnuti na bezdrvnom papiru sa ili bez premaza (bez nefleksibilnih korica, uveza, nedisperznih boja i ljepila, posterskih papira, naljepnica, a koji mogu sadržavati maksimalno 10% papira od drvenjače), samokopirajući papiri, izbijeljen bezdrvni karton s polietilenskim (PE) premazom sakupljen iz faza

proizvodnje i prerade, ostali kartoni s PE premazom sakupljeni iz faza proizvodnje i prerade, te kompjutorski ispisni papir na bazi drvenjače, sortiran po boji (može sadržavati i reciklirana vlakanca).



Slika 9a. Kutije starog valovitog kartona (OCC)



9b. Stari novinski papir (ONP)

3. Visoko-kvalitetni razred (*engl.* High grade) čine klase pod rednim brojevima od 3.01. do 3.19. Taj razred sačinjavaju klase starog papira za printere koje obuhvaćaju mješavinu nijansiranih grafičkih i pisaćih papira koje sadrže najmanje 50% bezdrvnog papira, kao i nijansirane papire koji sadrže najmanje 90% bezdrvnog papira. Zatim je tu klasa bezdrvnih papira s malo tiska koji mogu sadržavati ljepilo, ali su izuzeti od papira koji su bojani u masi. U takvoj klasi može se naći najviše do 10% papira od drvenjače. Nadalje, u taj razred pripadaju bijeli papiri bez ljepila, s izuzetkom papira bojanih u masi i papira koji sadrže sredstva za čvrstoću u vlažnom. Tu pripadaju i sortirane, bezdrvne kuverte i papiri za pisma (s izuzetkom karbon papira, blokova za ispis računa i adheziva koji nisu topivi u vodi); bijeli poslovni obrasci: memorandumi; bijeli bezdrvni papiri za printere (*engl.* computer print-out); odsječci (*engl.* cuttings) otisnutog bijelog kartona od sulfatne celuloze bez ljepila, voska i premaza; odsječci višeslojnog otisnutog i neotisnutog bijelog kartona (koji može sadržavati bezdrvni sloj, kao i sloj od drvenjače i termo-mehaničke pulpe ali s izuzetkom sivog sloja kartona); arci i škart neotisnutog novinskog papira (s izuzetkom magazinskog papira); bijeli neotisnuti papiri od drvenjače: naravni i premazani, bijeli neotisnuti bezdrvni premazani papiri bez ljepila; listovi bijelih neotisnutih papira, koji ne sadrže novinski i magazinski papir ni ljepilo, a sadrže najmanje 60% bezdrvnog papira i najviše 10% premazanog papira; arci bijelog neotisnutog bezdrvnog papira koji mogu sadržavati najviše 5% premazanog papira bez ljepila; neotisnuti bijeljeni karton od sulfatne celuloze bez ljepila, višeslojnih premaza i voskova.



Slika 10a. Bijeli grafički papir sakupljen iz prerade **10b.** Sortirani uredski papir

4. Kraft (natron) razred (*engl.* Kraft grade) obuhvaća klase pod rednim brojevima od 4.01. do 4.08. Taj razred sačinjavaju klase valovitog kartona zajedno s ravnim slojevima (linerima): kraftlinerom i testlinerom; neupotrebene kutije od valovitog kartona isključivo s kraftlinerima, gdje je fluting papir izrađen od kemijske ili termo-mehaničke pulpe; također tom razredu pripadaju i nerabljene kutije od valovitog kartona koje uz kraftliner sadrže i testlinere; rabljene kutije od valovitog kartona s kraftlinerima i flutingom od kemijske i termo-mehaničke pulpe; čiste rabljene vrećice od kraft (natron) papira, kao i rabljene kraft vrećice koje mogu sadržavati sredstva za čvrstoću u vlažnom i višeslojno premazane papire. U taj razred također spadaju i nerabljene kraft vrećice sa i bez aditiva za čvrstoću u vlažnom koje mogu sadržavati i višeslojno premazane papire; rabljeni kraft papir i karton s prirodnom ili bijelom nijansom; listovi kraft papira i kartona prirodne boje (nijanse).

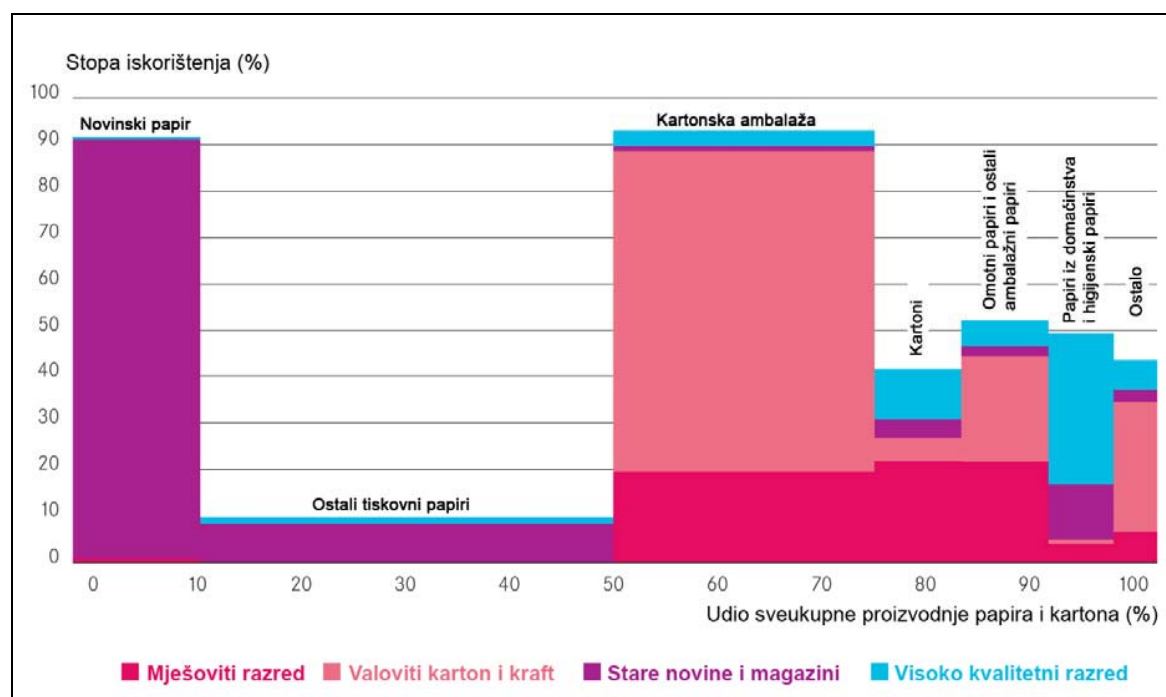
5. Posebni razred (*engl.* Special grade) obuhvaća klase pod rednim brojevima od 5.01. do 5.07. Tu spadaju klase kao što je mješavina nesortiranog starog papira i kartona (koji se razvrstava prije same uporabe u tvornici papira); mješavina ambalažnog papira i kartona različite kvalitete koji ne sadrže novinski i magazinski papir; rabljena kartonska ambalaža za pića koja uključuje PE-premazani karton (sa ili bez aluminijskog sloja unutar višeslojne ambalaže od kartona) gdje minimalno 50% ukupne mase ambalaže čine papirna vlakanca; omotni kraft papir koji može biti laminiran s nekim drugim materijalom ali ne smije sadržavati premaze na osnovi voska ili bitumena; rabljene naljepnice za vlažne proizvode (*engl.* wet labels) koje sadrže aditive za čvrstoću u vlažnom te najviše 1% stakla. U ovaj razred također pripadaju i neotisnuti i otisnuti bijeli bezdrvni papiri kojima su dodani aditivi za čvrstoću u vlažnom.

2.6.1 Korištenje starog papira u proizvodnji različitih klasa papira i kartona

U idealnom slučaju sakupljeni stari papir jedne klase koristio bi se za proizvodnju identične klase recikliranog papira, npr. novinski papir proizvodio bi se isključivo recikliranjem starih novinskih papira, dok bi se smeđi papiri i kartoni proizvodili isključivo od starih smeđih papira i kartona. Međutim, ovakvo načelo nemoguće je ispuniti u praksi s obzirom da se redovito događa određeno miješanje različitih klasa sekundarne papirnate sirovine tijekom procesa prikupljanja.

Iskorištavanjem starog papira u proizvodnji novog recikliranog papira i kartona tzv. spuštanje za klasu (*engl.* downgrading) uvijek je moguća opcija. To znači da se visoko kvalitetne klase papira i kartona dobro mogu iskoristiti u proizvodnji papira i kartona niže kvalitete. Nemoguće je, pak, izvesti da se korištenjem isključivo papira slabije kvalitete proizvede reciklirani papir i karton više kvalitete – primjerice klasa miješanog starog papira i kartona (*engl.* mixed grade) ne može se upotrijebiti za proizvodnju po klasi kvalitetnijeg tiskovnog i pisaćeg papira.

Koristeći odgovarajuće tehnologije prikupljanja te odabirom pravilne uporabe, stari papir se može iskoristiti u proizvodnji gotovo svih postojećih klasa papira. Slika 11 prikazuje stopu iskorištenja starog papira i kartona u proizvodnji osnovnih klasa papira i kartona u Europi u 2009. godini.



Slika 11. Stopa iskorištenja starog papira po sektoru u CEPI zemljama u 2009 godini (CEPI, 2009)

Uspješnost recikliranja papira i kartona uvelike ovisi o kvaliteti starog papira koji ulazi u oporabni proces. S obzirom da se stope prikupljanja konstantno povećavaju, s većim količinama prikupljenog materijala nerijetko se pojavi opadanje kvalitete sekundarne sirovine. Sustavi prikupljanja starog papira i kartona razlikuju se obzirom na zemlju i izvor prikupljanja. Radi toga je CEPI osim uvođenja jedinstvenog sustava klasificiranja standardnih klasa starog papira i kartona (EN 643, 2002) izdao i *Smjernice za odgovorno prikupljanje starog papira i kartona iz pouzdanih izvora (Guidelines for Responsible Sourcing and Supply of Recovered Paper, CEPI, 2006)*. Tim su dokumentom definirani koraci koji se moraju poduzeti prilikom prikupljanja sekundarne sirovine. Također njime su definirani dodatni zahtjevi koji moraju biti ispunjeni od strane proizvođača papira ukoliko se stari papir i karton rabi za proizvodnju prehrambene ambalaže.

Prilikom proizvodnje papirne i kartonske prehrambene ambalaže strogo se zabranjuje uporaba sljedećih vrsta otpadnog papira i kartona (CoE, 2002):

1. Kontaminirani otpadni papir i karton iz bolnica,
2. Otpadni papir i karton koji je prilikom odlaganja bio u doticaju s ostalim otpadom a kasnije se od njega separirao,
3. Korištene prljave vrećice u koje se pakirala hrana ili kemikalije,
4. Papiri koji su poslužili za pokrivanje podova, namještaja i ostalih površina prilikom procesa ličenja ili lakiranja,
5. Šarže papira koje sadržavaju uglavnom indigo papir,
6. Otpadni papir iz domaćinstava koji sadrži rabljeni higijenski papir, kao što su papirnati ručnici ili papirne maramice za osobnu higijenu,
7. Stari arhivi iz knjižnica ukoliko se u njima nalazi papir koji može sadržavati poliklorirane bifenile (PCB).

Ukoliko se za proizvodnju prehrambene ambalaže rabe papiri i kartoni prikupljeni iz domaćinstava, oni moraju proći dodatnu kontrolu, te ukoliko je potrebno moraju se još i dodatno razvrstati (sortirati). Također, papiri i kartoni prikupljeni iz domaćinstava ne smiju se miješati s ostalim suhim otpadom, već ih je potrebno prikupiti odvojeno.

Uređaji i oprema koji se koriste za sortiranje papira i kartona moraju biti čisti kao što se mora voditi briga o čistoći i odgovarajućim higijenskim uvjetima i standardima koji moraju biti osigurani tijekom skladištenja starog papira. Također, moraju se provesti adekvatne kontrole zaštite prikupljenog materijala od doticaja sa štetocinima.

Ukoliko tvornica osim proizvodnje papira i kartona koji se koriste kao prehrambena ambalaža proizvodi i ostale vrste papira i kartona, potrebno je provesti odgovarajuće mjere kako bi se osiguralo da se samo određene, odgovarajuće vrste starog papira i kartona uporabe kao sirovina za prehrambenu ambalažu. Također, tvornice koje proizvode papir i karton namijenjen kontaktu s hranom moraju postupak proizvodnje i obrabe (recikliranja) provesti sukladno dobroj proizvođačkoj praksi i u skladu s važećim propisima i normama (CEPI, 2006).

2.7 PAPIRNA I KARTONSKA PREHRAMBENA AMBALAŽA

Značajnije korištenje papira i kartona za pakiranje hrane datira još iz 17 st., a od druge polovice 19. st. primijećen je bitan porast korištenja papira i kartona u proizvodnji prehrambene ambalaže (Kirwan, M.J, 2003). Papirne i kartonske materijale u današnje vrijeme prehrambena industrija koristi za izradu sigurne i funkcionalne ambalaže za pakiranje hrane koja u obliku brojnih aplikacija ima široko područje primjene. Općenito, papir i karton kao materijali zadovoljavaju kriterije koji se od prehrambene ambalaže očekuju zbog njihove funkcionalnosti i dobrog izgleda pa ih je moguće preraditi u raznovrsne tipove ambalažnih proizvoda na vrlo ekonomičan način. Papire i kartone vrlo je jednostavno grafički obraditi (tiskati), oni se daju lakirati, a može ih se laminirati s drugim materijalima. Posjeduju fizikalna svojstva koja im omogućuju da se od njih načine fleksibilni, polukruti i kruti materijali. Također, mogu se rabiti u širokom temperaturnom rasponu, te tako mogu podnijeti vrlo niske temperature (duboko zamrzavanje) kao i vrlo visoke (temperature vrenja vode kao i temperature zagrijavanja u mikrovalnim ili klasičnim pećnicama).

Čisti papiri i kartoni posjeduju slaba barijerna svojstva što znači da su propusni na vodu, vodenu paru, vodene otopine i emulzije, organska otapala, masne supstance, plinove kao što su kisik, ugljik dioksid i dušik, agresivna kemijska sredstva te hlapive plinove i arome. Iako se papiri i kartoni mogu laminirati s različitim vrstama folija, oni se ne daju toplinski zataliti (Kirwan, M.J, 2005, Vujković, I, Galić, K, Vereš, M, 2007). Papir i karton je moguće učiniti nepropusnim barijerama na način da ih se premazuje, laminira ili impregnira različitim polimernim materijalima. Na taj način im se poboljšavaju funkcionalna svojstva kao što su otpornost na toplinu, masnoće itd. Papiri se presvlače (ekstruzijsko premazivanje) polietilenom (PE), polipropilenom (PP) ili polietilen tetraftalom (PET), laminiraju s polimernim filmovima ili aluminijskom folijom, ili tretiraju voskom, silikonima i fluorougljikima.

Papir koji nije dodatno obrađivan ili oplemenjen premazima uglavnom se ne koristi za čuvanje hrane kroz duže vremensko razdoblje zbog slabih barijernih svojstava. Kada se koristi kao primarna ambalaža (ona koja je u izravnom doticaju s namirnicom) papir je gotovo uvijek oplemenjen različitim premazima, impregniran voskovima, smolama ili lakovima ili se nalazi laminiran s drugim materijalima kako bi mu se poboljšala zaštitna i funkcionalna svojstva (Marsh, K, Bugusu, B, 2007).

Godine 2000. unutar zemalja članica EU, ambalaža od papira i kartona koja nije dodatno oplemenjena premazima ili impregnirana nekim zaštitnim, barijernim slojem, a koja dolazi u neposredan dodir s hranom obuhvaćala je količinu manju od 3.5% sveukupne direktne (primarne) prehrambene ambalaže (CEPI/CITPA, 2010). Ako se to uspoređi s postotkom koji se odnosi na direktnu prehrambenu ambalažu izrađenu od polimera (plastike) koja obuhvaća 70% ukupne direktne prehrambene ambalaže, ova procjena na približno 3.5% koja se tiče papirne ambalaže (što zapravo iznosi manje od 0.9% papira po osobi na godinu), poradi male zastupljenosti ne predstavlja veliki rizik za potrošače.

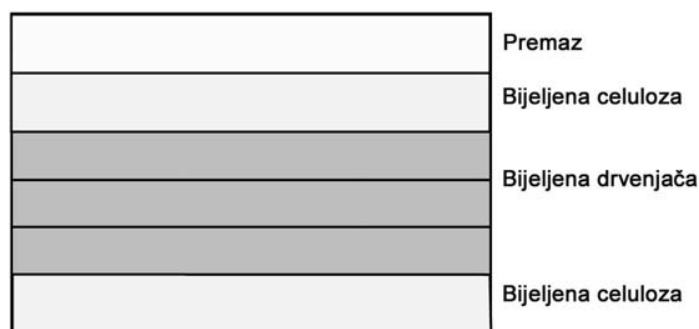
Također, statistike pokazuju da papirna i kartonska ambalaža najčešće dolazi u izravni kontakt sa suhom hranom (otprilike 50%) kao i sa hranom koja se prije uporabe guli, ljušti ili pere (otprilike 30%) tako da se tek preostalih 20% prehrambene papirne ambalaže koristi za kontakt s vlažnom i/ili masnom hranom (CEPI/CITPA, 2010).

Nepremazani i neoplemenjeni papir i karton nisu prikladani za pakiranje hrane s visokim sadržajem vlage, što je razumljivo jer pod utjecajem vlažnog sadržaja hrane dolazi do dezintegracije ambalažnog materijala. Za takvu vrstu hrane rabe se različiti papirni i kartonski laminati, a u većini slučajeva direktan kontakt ostvaren je preko polimernog sloja koji čini barijeru. U 2003. godini, postotak ambalaže izrađene od papirnih i kartonskih laminata, unutar zemalja članica EU procijenjen je na 17% sveukupne direktne ambalaže (što je ekvivalentno 4.4% kg hrane po osobi na godinu). Oko 70-80% sveukupne laminirane ambalaže od papira i kartona koja dolazi u neposredan kontakt s hranom čine kartoni za pakiranje pića (npr. kartonska ambalaža za pakiranje mlijeka i sokova). Oko 75% takve ambalaže posjeduje aluminijsku foliju kao barijerni sloj u laminiranoj strukturi koja sprečava migraciju tvari iz papira i kartona (CEPI/CITPA, 2010). Izuzme li se papirna ambalaža koja posjeduje aluminijski sloj, ostatak ambalaže s polimernim premazom koja se rabi direktno za pakiranje tekućina i pića obuhvaća 7.6% (ekvivalentno 1.93% kg po osobi na godinu).

2.7.1 Pregled papirne i kartonske prehrambene ambalaže koja u svom sastavu sadrži reciklirana vlakanca

Reciklirana vlakanca najviše se iskorištavaju u proizvodnji različitih kutija i valovitih kartona koji se rabe kao direktna ili indirektna prehrambena ambalaža.

Složive kartonske kutije (*engl.* folding boxboard) osim za pakiranje prehrambenih namirnica (suhe i smrznute hrane), koriste se i kao ambalaža za pakiranje kozmetike, lijekova, cigareta i sličnih proizvoda. Proizvode se iz polukartona i kartona (150 do 450 g/m²). Tipična složiva kutija sadrži tri do četiri sloja kartona. Srednji slojevi kartona uglavnom su izrađeni od drvenjače ali mogu sadržavati i reciklirana vlakanca, dok su vanjski slojevi izrađeni od izbjeljene celuloze. Gornji sloj kartona obično je površinski obrađen mat ili sjajnim premazom.



Slika 12. Shematski prikaz složive kartonske kutije (Kirwan, M.J., 2005)

Kromokarton (*engl.* white lined chipboard) se koristi za proizvodnju raznovrsnih tipova kutija za pakiranje hrane. Uglavnom se proizvodi u gramaturama od 200-400 g/m². Sastavljen je iz više različitih slojeva. Gornji sloj se najčešće izrađuje od bijeljene celuloze, a uz nju može sadržavati i pulpu porijeklom od uredskih starih papira koja je reciklirana metodom deinking flotacije. Između gornjeg i srednjeg sloja kartona nalazi se još jedan dodatni sloj - podsloj (*engl.* undertop ply) za čiju se izradu iskorištavaju upravo flotirana vlakanca. Taj sloj se dodaje kako bi se uštedjelo na skupom gornjem sloju od bijeljene celuloze i kako bi se prekrilo srednji sloj kartona kojeg karakterizira slaba svjetlina. Gornji sloj sadrži još i sjajni pigmentni premaz kojeg se može dobro grafički oblikovati. Za srednji sloj koriste se uglavnom reciklirana vlakanca potekla od miješanog starog papira, starih novina, stariog valovitog kartona, a može sadržavati i drvenjaču. Tipični donji sloj sastavljen je ili od flotirane pulpe ili od bijeljene celuloze. Zbog toga što se srednji slojevi kromokartona izrađuju s različitim udjelima reciklirane sirovine, često se uporaba ovakvih kartona mora izbjegavati u direktnom

kontakta s namirnicama kao što su cerealijske ili čokolada (Paulapuro, H, 2000). Kromokarton se upotrebljava za luksuznu ambalažu u prehrambenoj industriji s obzirom da ga karakterizira sjaj, bjelina kao i mogućnost tiska visoke kvalitete.



Slika 13. Shematski prikaz kromokartona (Kirwan, M.J., 2005)

Ambalaža od valovitog kartona (*engl.* corrugated boxboard, containerboard)

Valoviti karton sastoji se od naizmjenično slijepljenih ravnih i valovitih slojeva papira ili kartona. Ravni slojevi nerijetko se nazivaju lineri od *engl.* linerboard (kraftliner, testliner), dok je papir za izradu vala poznatiji pod imenom fluting ili šrenc. Papira za izradu valovitog kartona ima više vrsta. Upotrebljavaju se papiri od čiste celuloze, celuloze miješane s drvenjačom i recikliranim vlakancima. Ljepila koja se upotrebljavaju za ljepljenje valova na ravne površine papira mogu biti mineralnog ili biljnog porijekla, a danas se sve više upotrebljavaju kvalitetna sintetska ljepila. Međutim, valoviti karton koji se upotrebljava za izradu ambalaže u prehrambenoj industriji ne smije biti lijepljen silikatnim već škrobnim ljepilima (Lajić, B, Babić, D, Jurečić, D, 2008; Vujković, I, Galić, K, Vereš, M, 2007).

Ravni karton - liner upotrebljava se kao ravni sloj u izradi ambalaže od valovitog kartona i najčešće se pojavljuje u gramaturama od 125-350 g/m². Uglavnom su to papiri, odnosno kartoni izrađeni od dva sloja – gornjeg koji čini pokrov (*engl.* top ply) i donjeg – baze kartona (*engl.* base ply). Uglavnom se gornji i bazni slojevi papira/kartona s obzirom na gramaturu pojedinačnih slojeva proizvode u omjeru 30:70. Za proizvodnju linera rabe se primarna kao i sekundarna, reciklirana vlakanca. Liner izrađen isključivo iz primarnih vlakanca naziva se **kraftliner**, dok se liner od recikliranih vlakanca naziva **testliner** (Paulapuro, H, 2000).

Testliner je izrađen od različitih vlakanca na bazi starog papira. Pokrovni sloj sadrži kvalitetniju vlaknatu tvar od baznog sloja. Postoje tri vrste testlinera (TL1, TL2, TL3) koji se

razlikuju po kvaliteti recikliranih vlakana koji se koriste u proizvodnji. Tako testlineri TL1 i TL2 u svojoj strukturi sadrže veliki udio dugih recikliranih vlakana, dok testliner TL3 u svom sastavu ima po kvaliteti najlošija kratka vlakana (CPI, 2005).

Kod vrste *smeđeg testlinera* gornji i bazni sloj izrađeni su od nebijeljene vlaknate sirovine.



Slika 14. Shematski prikaz smeđeg testlinera

Bijeli testliner rabi se za oblikovanje ambalaže koja će se grafički obraditi (tiskati), stoga je važno da pokrov ima zadovoljavajuću glatkost kao i dobra vizualna svojstva (zadovoljavajući stupanj bjeline). Za gornji sloj rabi se bijeljena celuloza, a često mu se dodaju punila radi povećanja stupnja bjeline i neprozirnosti. Bazni sloj izrađen je od nebijeljene celuloze i škarta iz proizvodnje papira. Također, postoji i kvalitetnija varijanta bijelog testlinera koja sadrži i premaz (*premazani bijeli testliner*), a on se rabi za grafički zahtjevniju ambalažu.



Slika 15. Shematski prikaz bijelog testlinera

Zbog toga što se u izradi testlinera najčešće koriste reciklirana vlakana proistekla od miješanog starog papira i kartona, četveroslojna struktura papira (kartona) sve se više preferira od klasične dvoslojne. Korištenjem četiri sloja papira mogu se testlineru bitno poboljšati mehanička i funkcionalna svojstva. Gornji sloj sastavljen je uglavnom iz bijeljene ili nebijeljene celuloze i vlakana porijeklom od starih valovitih ljepenki, podsloj se izrađuje od recikliranih valovitih ljepenki, flotirane pulpe i flotiranog kompjuterskog ispisnog

papira, a srednji sloj (koji je zapravo bazni sloj linera) od kombinacije miješanog starog papira i starih valovitih ljepenki. Ispod baznog sloja nalazi se još jedan tanki sloj sastavljen od recikliranih vlakana porijeklom iz starih valovitih ljepenki.



Slika 16. Shematski prikaz četveroslojnog testlinera

Fluting se koristi kao papir za val u proizvodnji valovitog kartona. Uglavnom su dvije klase fluting papira dostupne na tržištu. Prvu klasu čine nebijeljeni polucelulozni papiri od bjelogoričnog drveta s otprilike 60% udjela primarnih vlakana (**fluting od poluceluloze**). Drugu klasu čine fluting papiri izrađeni od 100% recikliranih vlakana - **reciklirani fluting** (CPI, 2005). U njima se nalazi velika količina kratkih vlakana pa se radi boljih mehaničkih svojstava potiče proizvodnja flutinga s većim udjelom dugih vlakana. Stare otisnute knjige, novinski papiri i slični grafički proizvodi uglavnom su izvor kratkih sekundarnih vlakana. Dobar izvor dugih vlakana su primjerice stare kutije od valovitog kartona. Fluting se proizvodi u gramaturama od 112 - 180 g/m².

Šrenc je papir koji se proizvodi od nesortiranog starog papira kao što su tiskovni papiri, sivi karton, kartonski omoti i sl. Može se koristiti za izradu valova ili kao ravni sloj valovitog kartona. Zbog loših mehaničkih svojstava proizvodi se samo s većom gramaturom no uz dodatak sulfatne celuloze ima mnogo bolja mehanička svojstva. Proizvodi se u gramaturama od 90 - 230 g/m² (Lajić, B, Babić, D, Jurečić, D, 2008).

2.8 OPĆENITI MODEL (KONCEPT) MIGRACIJE KONTAMINANATA IZ PAPIRA I KARTONA

Papir i karton se od ostalih ambalažnih materijala razlikuju po svojoj heterogenoj strukturi. Šupljine u mrežastoj strukturi papira – pore pretežno su odgovorne za prolaz plinova i tekućina. Volumen pora, njihov oblik i raspodjela po veličini razlikuju se s obzirom na vrstu (klasu) papira. Pore se uglavnom mogu shvatiti kao kapilare cilindričnog oblika. Njihova raspodjela u tkivu papira je nejednolika. U papirima koji su proizvedeni industrijski na papir stroju najveće pore nalaze se uz donju stranu koja prilikom proizvodnje naliježe na sito. Zbog toga je upojnost papira na ulja i tiskarske boje veća na donjoj (sitenoj) nego na gornjoj (pustenoj) strani papira. Plinovi penetriraju uglavnom kroz velike pore u papirnoj strukturi, dok tekućine prolaze kroz male kapilare u blizini površine papira. Kapilare su orijentirane u istom smjeru kao i vlakanca. Zbog toga tekućine prolaze brže i slobodnije u uzdužnom nego u poprečnom smjeru papira. Ta se pojava može objasniti i potvrditi fenomenom kapilarne upojnosti papira. Gibanje tekućina u z-smjeru je sporije. Radijus kapilara u prosjeku varira između 0.3-7 μm . Međutim, voda penetrirajući u papir uzrokuje bubrenje vlakanca što u konačnici dovodi do promjena u mrežastoj strukturi papirne tvorevine (Söderhjelm, L, Sipiläinen-Malm, T, 1996).

Mehanizmi migracije kontaminanata iz papira i kartona još uvijek nisu dovoljno istraženi pa se ne može sa sigurnošću ustvrditi na koji način te komponente iz papira migriraju u hranu. Istraživanja negativne migracije određenih tvari iz hrane u papir pokazala su da papir u svojoj nehomogenoj strukturi sadrži tzv. defektne zone. Budući da vlakanca celuloze posjeduju hidrofilan karakter, u papiru postoje područja (regije) koje karakterizira nadprosječna veličina pora i velik afinitet prema močenju. Migracija vode u papir na takvim mjestima odvija se velikom brzinom. Kad se nekeljeni papir dovede u kontakt s vodom, voda penetrira u zone najbliže površini papira u vremenu manjem od mikrosekunde. Zatim se voda upija postrance, odnosno širi se lateralno, čime se migracija donekle usporava. Za papir i karton ovakve vrste ne vrijedi klasični koncept migracije. Ovdje se mehanizam *migracije* može shvatiti više kao ekstrakcijski proces: voda ili vlaga iz hrane penetrira u tkivo papira odakle ekstrahira komponente iz papira i difuzijom ih prenosi na hranu. Keljenjem papira smanjuje se stupanj upojnosti papira na vodu i vodene otopine. Upijanje ulja i masti u papir zbiva se nešto sporije od upijanja vode, međutim mehanizam upijanja je isti (Söderhjelm, L, Sipiläinen-Malm, T, 1996).

Kontaminacija hrane nečistoćama iz papira ne mora se promatrati samo kao mehanizam migracije različitih kontaminanata isključivo iz "tkiva" papirne tvorevine. Papirna i kartonska ambalaža najčešće na svojoj vanjskoj strani sadrže otisnute oznake koje osim što daju informacije potencijalnim kupcima, samoj pakovini povećavaju atraktivnost. Rizik kontaminacije hrane sastavnicama tiskarskih boja i lakova koje se nalaze otisnute na vanjskoj strani ambalaže može se povezati s dva najčešća mehanizma: transferom istih kroz ambalažni materijal i fenomenom preslikavanja (*engl.* set-off). Iako se otisci gotovo uvijek tiskaju na vanjskoj strani ambalaže pri čemu ne dolaze u neposredan kontakt s hranom, tvari malih molekularnih masa koje se nalaze u tiskarskim bojama mogu lako penetrirati kroz ambalažni materijal i tako dospjeti u hranu. Samo nekoliko ambalažnih materijala, kao što su staklo i aluminijski, posjeduju dobra barijerna svojstva prema svim sastavnicama tiskarskih boja (Aurela, B, Söderhjelm, L, 2007). Vlaknati materijali i većina polimera ne djeluju kao barijere prema migrantima iz tiskarskih boja. Otapala iz tiskarskih boja mogu vrlo lako migrirati kroz ambalažu izrađenu od papira i kartona. Ukoliko se u sastavu papirnog ili kartonskog materijala nalaze reciklirana vlaknaca koja su uglavnom kraća od primarnih vlaknaca, tiskarskoj se boji ili nekoj njezinoj komponenti znatno skraćuje put migracije s površine otiska prema unutrašnjosti ambalaže i same namirnice (Aurela, B, 2001). U slučaju kartona laminiranog polietilenskom folijom, polimerni film služi kao barijera prema vodi ali ne i prema tvarima koje su topive u mastima.

U studiji provedenoj 2000. godine, koja se bavila detekcijom migracije benzofenona iz otisnutog kartona, ambalaže za duboko smrznutu hranu, benzofenon je pronađen u količinama 0.4-3.0 mg/dm² u četiri od sedam primjeraka kartona (Johns et al, 2000). Autori su potvrdili da se u tisku navedene kartonske kutije benzofenon rabio kao fotoinicijator UV tiskarskih boja. U tri prehrambene namirnice pronađen je sadržaj benzofenona u rasponu od 0.6-2.9 mg/kg hrane, usprkos tome što je između kutije i namirnice postojao barijerni polietilenski sloj.

Sastavnice tiskarskih boja također se mogu s otisnute strane ambalaže preslikati na njen neotisnuti unutarnji dio ukoliko dođe do njihovog kontakta za vrijeme proizvodnje ili skladištenja. Takvo preslikavanje može dodatno doprinijeti migraciji toksičnih tvari u hranu čak i kod onog materijala koji ima dobra barijerna svojstva zbog toga što se sastavnice tiskarske boje pri tom preslikavaju na onu stranu ambalaže koja na poslijetku dolazi u neposredan kontakt s hranom. Do navedenog fenomena najčešće dolazi ako se otisnuti materijal skladišti na način da se namotava u rolu ili se pak slaže arak na arak prije nego li se iz istog formira gotova ambalaža. Treba napomenuti da se slučajem preslikavanja u

unutrašnjost ambalaže najčešće prenesu nebojene supstance kao što su fotoinicijatori UV tiskarskih boja, primjerice ITX ili već spomenuti benzofenon (Počas, M. F, Hogg, T, 2008, Jamnicki, T, Jamnicki, S, 2010).

2.8.1 Migracijski testovi

Kako bi se mogla donijeti ispravna odluka o odabiru ambalažnog materijala za pakiranje pojedine prehrambene namirnice potrebno je provesti niz specifičnih laboratorijskih ispitivanja. Kako bi se utvrdila količina tvari koja će najvjerojatnije migrirati iz ambalaže u hranu, provode se tzv. migracijski testovi. Pri tome se izvode postupci utvrđivanja migracije bilo kvalitativno (ukupna migracija) ili kvantitativno (specifična migracija) (Galić, K, 2004). Testiranje se provodi prema propisanim standardnim procedurama (standardiziranim testovima) kojima se pokušava utvrditi jesu li tvari koje migriraju u hranu u granicama propisanih specifičnih migracijskih limita (Aurela, B, Söderhjelm, L, 2007).

Iz praktičnih razloga prilikom ispitivanja migracije, umjesto prave hrane, rabe se standardizirane modelne otopine hrane, tzv. simulanti (*engl.* food simulants). Direktivom Europskog Vijeća - 85/572/EEZ od 19. prosinca 1985. propisane su modelne otopine koje se koriste za testiranje migracije iz polimernih materijala, a koje za svaku vrstu hrane predstavljaju njenu glavnu karakteristiku. Modelne otopine hrane podijeljene su u 4 osnovna razreda (vodena, kisela, alkoholna i masna hrana) i izabiru se ovisno tome koja komponenta u hrani prevladava. Standardne modelne otopine prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Modelne otopine hrane (NN 125/2009)

| | | | |
|----|---|---|-------------------|
| 1. | Destilirana ili demineralizirana voda | Za hranu s visokim sadržajem vode ili hranu vlažnu na površini koja ima pH-vrijednost 4.5 i više | Modelna otopina A |
| 2. | 3% (v/v) octena kiselina | Za kiselu hranu s visokim sadržajem vode ili hranu vlažnu na površini koja ima pH-vrijednost manju od 4.5 | Modelna otopina B |
| 3. | 10% (v/v) etilni alkohol | Za vodeno-alkoholnu hranu | Modelna otopina C |
| 4. | Standardizirana smjesa sintetskih triglicerida ili prirodne masti i ulja ako se ne očekuju problemi pri ispitivanju | Za jestiva ulja i masti, te hranu koja sadrži masne komponente ako one u primjeni dolaze u neposredan dodir s materijalima i predmetima | Modelna otopina D |

Za vrijeme migracijskog testa ispitivani uzorak dovodi se jednom svojom stranom u kontakt s modelnom otopinom hrane. Radni uvjeti ispitivanja (vrijeme/temperatura) izabiru se ovisno o krajnjoj uporabi ambalažnog materijala (tablica 3).

Tablica 3. Standardni uvjeti vremena i temperature za provođenje migracijskog testa s osnovnim modelnim otopinama (NN 125/2009)

| UVJETI KONTAKTA U NAJGOROJ OČEKIVANOJ PRIMJENI | TESTNI UVJETI |
|--|---------------------------------|
| $t \leq 5 \text{ min}$ | (1) |
| $5 \text{ min} < t \leq 0.5 \text{ h}$ | 0.5 h |
| $0.5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$ | 1 h |
| $1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$ | 2 h |
| $2 \text{ h} < t \leq 4 \text{ h}$ | 4 h |
| $4 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$ | 24 h |
| $t > 24 \text{ h}$ | 10 dana |
| KONTAKTNA TEMPERATURA | TESTNA TEMPERATURA |
| $T \leq 5 \text{ }^\circ\text{C}$ | 5 °C |
| $5 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ | 20 °C |
| $20 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ | 40 °C |
| $40 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$ | 70 °C |
| $70 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ | 100 °C ili temperatura refluksa |
| $100 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 121 \text{ }^\circ\text{C}$ | 121 °C (2) |
| $121 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 130 \text{ }^\circ\text{C}$ | 130 °C (2) |
| $130 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ | 150 °C (2) |
| $T > 150 \text{ }^\circ\text{C}$ | 175 °C (2) |

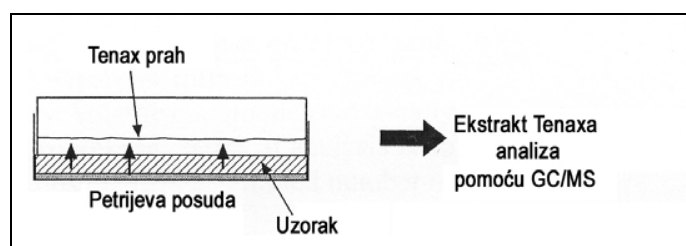
(1) U uvjetima kada nije moguće primijeniti opće uvjete migracijskog testa koji su dani tablicom (napr. kontaktne temperature veće od 175 °C ili kontaktno vrijeme kraće od 5 minuta) mogu se koristiti ostali najprikladniji uvjeti migracijskog testa koji će odražavati najgoru očekivanu primjenu polimernog materijala s modelnom otopinom

(2) Ove temperature potrebno je koristiti samo za modelne otopine D (za masnu hranu). Za modelne otopine A, B i C testne uvjete moguće je zamijeniti sa testnim uvjetima pri 100°C ili pri temperaturi refluksa s time da ekstrakcija traje 4 puta duže nego što je propisano općim odredbama za provođenje testa

Po završetku migracijskog testa, modelna otopina hrane upućuje se na analizu ili se još dodatno ekstrahira u određenom otapalu te se potom iz dobivenog ekstrakta odgovarajućom analitičkom metodom utvrđuju specifični migranti. Ovakve metode ispitivanja najprije su se razvile za ispitivanje polimernih materijala (plastike) ali se također mogu primijeniti i na ostale materijale (primjerice papir i karton oplemenjen nekom umjetnom masom tj.

polimerom). Međutim, u slučaju neoplemenjenog, čistog papira i kartona, standardne modelne otopine nisu prikladne za izvođenje migracijskog testa budući da one penetriraju u materijal. Zbog toga se uglavnom na papirnim i kartonskim materijalima vrše ekstrakcijske procedure u kojima se ambalažni materijal ekstrahira u vodenom ili organskom otapalu. Također se kao zamjenska modelna otopina kod testiranja papirne ambalaže može koristiti modificirani polifenilen oksid (MPPO), trgovačkog naziva Tenax® sukladno standardu EN 14338:2003: *Papir i karton koji dolaze u kontakt s hranom. Uvjeti za određivanje migracije s papira i kartona primjenom modificiranog polifenilen oksida (MPPO) kao modelne otopine (Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Conditions for determination of migration from paper and board using modified polyphenylene oxide (MPPO) as a simulant).*

Tenax® je vrlo porozan polimer, velike specifične površine, koji na sebe vrlo učinkovito adsorbira hlapive i polu-hlapive organske spojeve. Kod migracijskog testa površina materijala koji se ispituje prekriva se prahom Tenax-a. Ekspozicija traje određeno vrijeme (vrijeme i temperatura ovise o vrsti hrane koja će se pakirati u materijal) nakon čega slijedi ekstrakcija adsorbenta u organskom otapalu (slika 17). Vrsta organskog otapala izabire se ovisno o vrsti analitičke metode koja će se primijeniti za određivanje specifičnih migranata.



Slika 17. Migracijski test s Tenaxom kao zamjenskom modelnom otopinom

Zbog dobre termičke stabilnosti Tenax® se najprije počeo rabiti kao zamjenska modelna otopina za migracijske testove na polimernim materijalima pri visokim temperaturama, umjesto ulja koje se za tu svrhu pokazalo neprikladnim. U zadnjih nekoliko godina Tenax® je, također, prihvaćen kao zamjenska modelna otopina za testiranje papirne ambalaže koja dolazi u dodir sa suhom ili suhom i masnom hranom (*engl. dry fatty food*).

2.9 PREGLED ISTRAŽIVANJA KONTAMINANATA IZ PAPIRNIH I KARTONSKIH MATERIJALA NAMIJENJENIH KONTAKTU S HRANOM

Znanstvena ispitivanja namijenjena definiranju zdravstvene ispravnosti papirne i kartonske prehrambene ambalaže detaljnije se provode tek posljednjih petnaestak godina, dok je zdravstvena ispravnost polimerne prehrambene ambalaže bila predmetom opsežnih studija zadnjih nekoliko desetljeća. Kao rezultat toga, europska legislativa koja se odnosi na polimerne materijale koji dolaze u kontakt s hranom puno je određenija od one koja se tiče prehrambene papirne i kartonske ambalaže (Aurela, B, 2001). No ipak, od sredine devedesetih godina prošlog stoljeća do danas napravljeno je nekoliko važnih istraživanja koja su za cilj imala identifikaciju toksičnih migranata iz ambalaže od papira i kartona. Međutim proces istraživanja tih potencijalnih kontaminanata iz papirnih i kartonskih materijala ne možemo smatrati završenim budući da za neke kontaminante još uvijek nisu utvrđeni toksikološki parametri iz kojih bi bilo moguće odrediti dopuštene granične vrijednosti tih tvari u hrani.

U periodu od 1993. do 2000. godine, u Ujedinjenom Kraljevstvu, tadašnje *Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i hrane (MAFF UK: Ministry of Agriculture, Fisheries, and Food)* provelo je nekoliko serija istraživanja u kojima su se analizirali kontaminanti prisutni u papirnoj i kartonskoj prehrambenoj ambalaži. Podaci o rezultatima tih studija dostupni su na internetskim stranicama današnje *Agencije za standarde hrane (Food Standards Agency, UK)* koja je osnovana u travnju 2000. godine.

Istraživanje sadržaja **formaldehida** u papirnatim vrećicama u koje se pakiraju čajevi provedeno je 1993. godine. Formaldehidi u takvim proizvodima potječu od urea-formaldehidnih i melamin-formaldehidnih smola koje se u papir dodaju radi povećanja čvrstoće papira u vlažnom mediju, odnosno, radi sprečavanja dezintegracije papira u vodi.

Uzorci papirnatih čajnih vrećica dobavljeni su iz trgovina i sveukupno se analizirala 181 papirnata vrećica. Sadržaj formaldehida utvrdio se nakon njihove ekstrakcije u vrućoj vodi. Od 181 ispitivanog uzorka, samo su u 12 uzoraka detektirane mjerljive razine formaldehida. Najveća detektirana razina migracije formaldehida iznosila je 0.24 mg/kg čaja (MAFF, Internet, 1994)

U siječnju 1995. objavljeni su rezultati istraživanja korištenja **fluorescentnih optičkih bjelila** u papirima i kartonima koji dolaze u neposredan kontakt s hranom. Općenito, u određene vrste papira i kartona dodaju se tvari kao što su fluorescentna optička bjelila koja utječu na povećanje stupnja bjeline papira pa takvoj ambalaži poboljšavaju vizualna svojstva.

Istraživanja su dokazala da su neki od spojeva koji se rabe kao optička bjelila toksični te da mogu štetno utjecati na ljudsko zdravlje. Zbog toga je provedena opsežna studija u kojoj je analizirano 117 uzoraka papira i kartona koji su uključivali prehrambenu ambalažu, vrećice za čaj, filtere za kavu, papirne tanjure, kuhinjske papirnate ručnike i ubruse. Uzorci su se najprije ispitali pod UV svjetlom kako bi se uočila prisutnost fluorescentnih optičkih bjelila. Od ukupno 117 uzoraka, 37 nije pokazivalo fluorescenciju. U ostalim uzorcima uočena je fluorescencija koja je zapravo bila indikator prisutnosti optičkih bjelila u tim papirima. Uzorci su se zatim dalje analizirali kako bi se utvrdila količina optičkih bjelila u svakom pojedinom uzorku. Uzorci su bili ekstrahirani u hladnoj vodi ili u 50%-tnoj otopini metanola (ili etanola) s vodom, a zatim je koncentracija optičkih bjelila u pojedinom uzorku utvrđena metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (visokog tlaka).

U većini analiziranih uzoraka (65 od 80) nađene su koncentracije optičkih bjelila do 50 mg/kg ili niže. Veće su koncentracije pronađene kod ambalaže za tzv. brzu hranu. U 4 uzorka višeslojnih kartona za pakiranje takvih namirnica utvrđena je količina optičkih bjelila u koncentracijama od 430-2260 mg/kg ambalaže. Bez obzira što su kartoni bili sastavljeni iz više slojeva i što je zapravo samo gornji sloj kartona dolazio u direktan kontakt s hranom, analizirao se kompletan karton. No, već se pod UV svjetlom vidjelo da je većina optičkih bjelila prisutna u vanjskom sloju kartona koji inače ne dodiruju namirnicu (prisutnost optičkih bjelila u tim slojevima kartona pripisuje se korištenju recikliranih vlakana porijeklom od papira s visokim stupnjem optičkih bjelila) pa se postavlja pitanje koliko bi i u kojem intenzitetu optička bjelila uopće migrirala u *fast food* namirnice kod kojih se kontakt s ambalažom ostvaruje u relativno kratkom vremenskom periodu.

Za razliku od ostalih uobičajenih migranata iz papirne ambalaže, fluorescentna optička bjelila imaju veću topivost u vodi nego u masnoći i ulju. To znači da će uvjeti kod kojih se može pojaviti migracija optičkih bjelila iz ambalaže u hranu biti oni kod kojih papirna ambalaža dolazi u dodir s vodenom, vlažnom hranom koja je uz to vrlo često zagrijana. (MAFF, internet, 1995). Tipičan primjer takve ambalaže jesu vrećice za čaj ili papirnati filteri za kavu, međutim, ovim istraživanjem se dokazalo da takvi papirnati materijali uglavnom ne sadrže fluorescentna optička bjelila.

U svibnju 1995. objavljeni su rezultati opsežnog istraživanja prisutnosti **ftalata** u papirnoj i kartonskoj prehrambenoj ambalaži (MAFF, Internet, 1995). U sklopu istraživanja ispitano je stotinu otisnutih papirnih i kartonskih pakovina preuzetih iz trgovina. Također, ispitan je sadržaj ftalata u odabranoj vrsti hrane zapakiranoj u takvu ambalažu. Preliminarno istraživanje dalo je podatke da su dibutil ftalat (DBP) i dietilheksil ftalat (DEHP) dva

najučestalija kontaminanta iz skupine ftalata koja se mogu naći u takvoj ambalaži. Ftalati spadaju u skupinu organskih spojeva koji se u industriji primjenjuju u širokom spektru proizvoda uključujući tiskarske boje u kojima se koriste kao omekšavala. Kao rezultat njihove raznolike i široke primjene, te zbog njihove otpornosti na degradaciju, ftalati su sveprisutni u okolišu te se često mogu naći u niskim razinama u hrani. U papirnatim i kartonskim pakovinama ftalati uglavnom potječu od tiskarskih boja ili disperzijskih ljepila koja se rabe za oblikovanje ambalaže.

Stotinu uzoraka papirne i kartonske ambalaže ispitano je na prisutnost dibutil ftalata (DBP) i diheksil ftalata (DEHP). Istraživanjem je dokazana prisutnost DBPa u 98% pakovina u koncentracijama od 5 do 5860 mg/kg ambalaže, dok je DEHP detektiran u 95% pakovina u koncentracijama od 5 do 3030 mg/kg ambalaže. Također, 31 uzorak hrane koji je bio zapakiran u takvu ambalažu ispitan je na prisustvo DBP i DEHP. DBP je detektiran u 27 namirnica u koncentracijama od 0.04 do 62 mg/kg hrane, a DEHP u čak 30 namirnica u koncentracijama od 0.1 do 25 mg/kg hrane.

U siječnju 1999. objavljeni su rezultati istraživanja količine **diizopropilnaftalena (DIPN)** u hrani koja je bila pakirana u papirnu i kartonsku ambalažu izrađenu od recikliranih vlakana. Istraživanje je provedeno u tri faze. U prvoj, analizirani su uzorci kartona (51) izrađeni od recikliranih vlakana koji su bili dobavljeni iz različitih tvornica papira. U sljedećoj fazi, 34 uzorka prehrambene ambalaže koji su bili izrađeni upravo od takvih kartona preuzeti su iz trgovina i analizirani na prisutnost DIPNa. U trećoj fazi, 11 uzoraka hrane koja je bila zapakirana u kartone u kojima se prethodno odredila najveća razina DIPNa analizirani su na sadržaj istih (MAFF, Internet, 1999).

Reciklirani papir i karton nerijetko u svom sastavu sadrži diizopropilnaftalene koji potječu od starog samokopirajućeg papira (*engl.* carbonless copy paper). DPIN se u samokopirajućim papirima rabi kao otapalo koje otapa kolorant (tvar koja takvom papiru daje obojenje). Samim procesom recikliranja nije moguće ukloniti svu količinu DIPNa iz vlaknate sirovine, pa ga često nalazimo u gotovom kartonu ili ljepenci iz kojih relativno lako može migrirati u hranu. Rezultati istraživanja dokazali su sljedeće: u svim uzorcima koji su bili dobavljeni iz tvornica papira diizopropilnaftaleni su detektirani u koncentracijama do 33 mg/kg uzorka, kao i u većini ambalaže iz trgovina (u 30 od 34 uzorka) u koncentracijama do 44 mg/kg ambalaže. Također su detektirani u šest uzoraka hrane u koncentracijama do 0.36 mg/kg hrane i u jednom uzorku gdje je koncentracija DIPNa iznosila 0.89 mg/kg hrane. Treba napomenuti da su neke namirnice od kontakta s recikliranim kartonom bile zaštićene (omotane) polimernim

filmom, međutim, s obzirom na rezultate koji su dobiveni ispitivanjem, taj barijerni film, izgleda, nije imao previše utjecaja na sprječavanje migracije DIPNa iz ambalaže u hranu.

Provedena studija dokazala je da korištenje recikliranih kartona za pakiranje hrane koji u svom sastavu mogu sadržavati vlakanca porijeklom iz samokopirajućeg papira najčešće rezultira migracijom DIPNa u prehrambene namirnice uključujući i suhu hranu.

Boccacci, Chiaccherini i Gesumundo iste su godine istraživanjem dokazali migraciju diizopropilnaftalen-a (DIPN) iz papirne reciklirane ambalaže u suhu hranu (1999).

Summerfield i Cooper su 2001. godine proveli analizu migracije diizopropilnaftalen-a (DIPN), di-n-butilftalata (DnBP), te diisobutilftalata (DIBP) iz papira i kartona za pakiranje prehrambenih namirnica, te iz papirnatih salveta (Summerfield, W, Cooper, I, 2001). Pokušali su razviti metodu za rapidno detektiranje migracije iz papirnog materijala u suhu-masnu hranu kao što je npr. pizza (na višim temperaturama u kratkom kontaktnom vremenu), pri čemu su za modelnu otopinu hrane izabrali modificirani polifenilen oksid (MPPO) trgovačkog naziva Tenax®. Tenax® je vrlo porozan polimer, velike specifične površine, koji na sebe vrlo učinkovito adsorbira hlapive i polu-hlapive organske spojeve. Kao rezultat istraživanja Tenax se pokazao prihvatljivom zamjenskom modelnom otopinom i danas je uveden kao standardna modelna otopina koja se rabi u testiranju papira koji dolaze u neposredan dodir s hranom pri visokim temperaturama kao što je npr. papir za pečenje (EN 14338:2003, NN 125/2009).

Brigit Aurela (KCL, Helsinki) 2001. godine brani doktorsku disertaciju na temu *Migracije tvari iz papira i kartona namijenjenog pakiranju hrane* čiji je cilj ukazati koje su potencijalno opasne tvari prisutne u papiru i kartonu i mogu li one migrirati u hranu. Aurela također razvija metode korištenja Tenax-a kao zamjenske modelne otopine i komparira rezultate migracije tvari u Tenax u odnosu prema migraciji tvari u konkretnu hranu (Aurela, B, 2001).

Binderup et al. 2002. godine publiciraju rezultate opsežne znanstvene studije *Toxicity testing and chemical analyses of recycled fibre-based paper for food contact* u kojoj su analizirali tri različite klase recikliranog papira kako bi u njima identificirali potencijalno toksične kemijske tvari koje imaju sposobnost migriranja u hranu. Usporedo s time, analiziran je i papir izrađen isključivo od primarnih vlakana kako bi se dobila informacija o količini kontaminanata koji dolaze iz samih (čistih) vlakana. Ispitivani papiri bili su izrađeni od različite vrste i kompozicije vlakana. Jedna grupa uzoraka (A) sadržavala je samo primarna vlakanca, dok su druge grupe uzoraka (B-D) bile izrađene s različitim udjelima i različitom vrstom recikliranih vlakana. Tako je B grupa uzoraka bila sastavljena od 40% primarnih vlakana,

40% vlakana iz neotisnutog novinskog papira i 20% flotiranih vlakana porijeklom od starih magazina i novina. C i D uzorci bili su izrađeni od vlakana dobivenih recikliranjem starih novina i magazina no s bitnom razlikom u obradi vlakana s obzirom da su vlakana uzoraka D grupe bila podvrgnuta još i procesu deinking flotacije. Tako dobiveni papiri ekstrahirani su u vodi (standardizirana CEN metoda: EN 645:1994) i 99%-tnom etanolu. Ekstrakcija u etanolu po svojoj je prirodi agresivnija ekstrakcijska procedura. Svrha odabira etanola kao ekstrakcijskog sredstva bila je u tome da se na što učinkovitiji način utvrde potencijalno toksične tvari u recikliranim papirima različite kvalitete te da se time prikupe informacije koji se kontaminanti trebaju tražiti u budućim analizama. Iz ekstrakata su se utvrdili kontaminanti pomoću GC-IR-MS i GC-HRMS metoda. Usporedo s kemijskim analizama, napravljene su i serije toksikoloških *in vitro* testova, u kojima su ekstrahirane tvari ispitane na citotoksičnost, utvrđena su im mutagena i potencijalno kancerogena svojstva (AMES test) te estrogena aktivnost (YES test) kao što su se i identificirale tvari čija je toksičnost analogna toksičnosti dioksina.

Kemijskom analizom utvrđena je znatno veća količina kontaminanata u recikliranim papirima (uzorci B-D) nego u papiru izrađenom od primarnih vlakana što zapravo ukazuje na činjenicu da vrlo malo kontaminanata proizlazi iz čistih, primarnih vlakana. Međutim, treba napomenuti da su uzorci papira izrađenog od primarnih vlakana bili napravljeni u laboratorijskim uvjetima bez dodavanja aditiva koji se uobičajeno rabe u industrijskoj proizvodnji, zbog čega se smatra da je taj papir zapravo sadržavao nešto nižu koncentraciju kontaminanata nego većina komercijalno dostupnih papira. Nadalje, veća količina kontaminanata pronađena je u uzorcima C i D u usporedbi s B uzorcima. C i D uzorci bili su proizvedeni recikliranjem istih sirovina, starih magazina i novina koje su u svom sastavu sadržavale visoku koncentraciju tiskarskih boja, s tim da su se D uzorci još podvrgli i procesu deinking flotacije. Deinking flotacija provedena je u laboratorijskim uvjetima korištenjem sapuna i vodikovog peroksida, međutim bez primjene kloriranih spojeva. Zbog toga su u C i D uzorcima pronađeni uglavnom isti kontaminanti, međutim s relativno malim razlikama u koncentraciji istih, stoga zapravo iznenađuje činjenica da deinking flotacija nije značajnije utjecala na smanjenje kemijskih kontaminanata.

Kao što se i očekivalo, veći broj i veća količina kemijskih tvari ekstrahirala se u etanolu nego u vodi. Ekstrakcijska procedura s 99% etanolom inače se rabi kao zamjenska modelna otopina za maslinovo ulje. S obzirom da je navedena ekstrakcijska procedura agresivnija od standardne ekstrakcije u vodi, očekuje se zapravo da kontaminanti iz recikliranih papira u realnim uvjetima u većini slučajeva migriraju u hranu u znatno manjoj mjeri.

Rezultati studije citotoksičnosti pokazali su jasnu povezanost između količine pronađenih kontaminanata u ekstraktima i razine njihove citotoksičnosti. Ti rezultati ukazuju da bi se testovi citotoksičnosti u buduću mogli rabiti kao preliminarna provjera (ispitivanje) ukupne količine toksičnih tvari u uzorcima papira. Niti jedan od ekstrakata nije pokazao mutagena svojstva.

Zaključak provedene studije ukazuje na činjenicu da vrsta i porijeklo vlaknate sirovine koja se koristi u proizvodnji papira namijenjenog kontaktu s hranom ima veliki utjecaj na količinu kontaminantnih kemijskih spojeva u finalnom proizvodu, tj. ambalaži (Binderup et al., 2002).

Od listopada 1999. do kolovoza 2004. godine trajao je znanstveni projekt kojeg je provela britanska *Agencija za standarde hrane* pod nazivom: *Migracija iz recikliranog papira i kartona u suhu hranu* koja je za cilj imala ispitati migraciju iz recikliranog papira i kartona u suhe prehrambene artikle, identificirati migrante i iznaći smjernice za industriju. Pozadina istraživanja bila je u tome što čimbenici koji utječu na migraciju iz celuloznih vlaknaca nisu bili dovoljno poznati niti istraženi. Zbog toga se javila potreba da se pokušaju razotkriti mehanizmi fizikalno-kemijskog djelovanja kemijskih kontaminanata iz papira i kartona što će kasnije poslužiti kao osnova za evaluaciju zdravstvene ispravnosti i kriterij za adekvatno korištenje ambalaže iz recikliranog papira i kartona (FSA A03021, Internet, 2005).

Istraživanje je imalo nekoliko paralelnih zadataka. Najprije su se morali identificirati kontaminanti prisutni u gotovom recikliranom papiru i kartonu kao i u ulaznoj sirovini – starom papiru. Zatim je bilo potrebno ispitati parametre sorpcije/desorpcije za te iste kontaminante u recikliranom papiru/kartonu kao i parametre sorpcije/desorpcije u recikliranom papiru/kartonu koji je bio presvučen nekim barijernim slojem. Također, nastojala se utvrditi migracija aktualnih kontaminanata kao i kontaminanata *surogata* (onih koji su u papir i karton dodavani namjerno i u poznatim količinama) u suhu hranu kao i u modelnu otopinu (simulant) suhe hrane.

Što se tiče same kinetike migracije rezultati studije ukazali su na vrlo rapidnu migraciju. Brzina migracije ovisila je o vrsti papira i kartona i o prirodi (molekularnoj veličini i hlapivosti) kemijskog spoja - migranta. Također, migracija u modelnu otopinu suhe hrane - modificirani polifenilen oksid (MPPO) bila je gotovo uvijek veća nego u hranu.

Aluminij i polietilen tetraftalat (PET) pokazali su se kao prikladne barijere u svim uvjetima ispitivanja. Suprotno tome polietilenski (PE) sloj nije poslužio kao potpuna barijera za sve

kemijske spojeve. Polietilen je značajno usporavao migraciju, međutim do nje je svejedno dolazilo.

Činjenica da nije bilo osobitih razlika u migraciji iz premazanih u odnosu na nepremazane papire/kartone ukazala je da se mijenjanjem osnovne kompozicije papira i kartona ne može značajno utjecati na karakteristike migracije iz tih materijala. Jedini način kojim se zapravo može utjecati na prevenciju ili smanjenje migracije jest taj da se u ambalažni sustav uvede barijerni sloj što se postiže, primjerice, laminiranjem plastičnog filma na papir/karton.

S obzirom da je studija dokazala da do migracije dolazi kada se reciklirani papir/karton nalazi u dodiru sa suhom, praškastom hranom (ili onom koja ima veliku specifičnu površinu) znanstvenici su odredili sljedeće smjernice koje bi omogućile da se migracija iz takvih materijala dovede unutar dozvoljenih granica:

- a) zadržavanjem početnog sadržaja potencijalnih migranata u papiru/kartonu unutar dozvoljenih granica (kontrolom izvora, sortiranjem, efektivnim čišćenjem, čestim ispitivanjem šarži)
- b) uporabom barijernog sloja za prevenciju ili usporavanje migracije
- c) uporabom recikliranog papira/kartona samo u indirektnom kontaktu s hranom i/ili pri niskim temperaturama.

Četverogodišnji projekt **Biosafepaper** (*Application of bioassays for safety assessment of paper and board for food contact: Primjena bioloških testova u svrhu procjene sigurnosti papira i kartona koji dolazi u kontakt s hranom*) trajao je od 1.12.2001. do 30.11.2005. godine te je za cilj imao razvijanje više serija bioloških analiza i testova u svrhu procjene sigurnosti papirne i kartonske prehrambene ambalaže. Projekt je osmišljen upravo zbog nepostojanja specifične direktive koja se tiče papira i kartona za pakiranje hrane pa se provedenim istraživanjima u sklopu projekta nastojalo pribaviti dovoljno novih relevantnih znanstvenih podataka koji bi poslužili razvoju jedinstvenih procedura u procjeni zdravstvene ispravnosti kao i u kreiranju jedinstvene europske legislative. Razvoj jedinstvene legislative stabilizirao bi europsko tržište papira i kartona te spriječio da se propisi nametnu od strane neeuropskih institucija. Naglašeno je kako je u cilju postizanja legislativnog rješenja potreban interdisciplinarni pristup, pa su u projektu sudjelovale eminentne europske institucije iz područja bio-medicine, istraživački instituti iz područja papira i celuloze te predstavnici papirne industrije i ambalažeri (Biosafepaper, 2006).

Proizvođačima papira i kartona od primarne važnosti je da njihovi proizvodi budu sigurni, odnosno zdravstveno ispravni. Procjena sigurnosti unutar EU za mnoge materijale koji dolaze

u kontakt s hranom uspostavljena je izradom toksikoloških profila kemijskih tvari (sirovina) od kojih su ti materijli sastavljeni te dovođenjem tih podataka u kontekst s procjenjenim dozvoljenim dnevnim unosom navedenih supstanci u ljudski organizam. Papir i karton, u suprotnosti s većinom drugih materijala, proizvedeni su uglavnom iz prirodnih sirovina i zbog toga imaju uglavnom promjenjiv sastav. Sigurnosna procjena pomoćnih kemijskih tvari koje se tijekom proizvodnje namjerno dodaju u papir ili karton može se lako izvršiti na sličan način kao što se ispituju razni aditivi u proizvodnji plastičnih materijala. Međutim, iako za poznate štetne tvari iz papira i kartona postoje standardizirani migracijski testovi i kemijske analize, oni se ne mogu uvijek primijeniti na proizvod s nedovoljno definiranom kemijskom kompozicijom, kao što je papir. Zbog toga je potrebno sigurnosnu procjenu usmjeriti na krajnji proizvod, gotov papir ili karton. Nastojanjem da se izvrši procjena rizika finalnog proizvoda, a ne ulaznih sirovina unutar realnih uvjeta korištenja hrane, Biosafepaper nudi novi, relevantni alat za procjenu zdravstvene ispravnosti koji se može koristiti unutar postojeće EU legislative. Predložena metodologija u skladu je s nastojanjima europske komisije da se razvije brži, efikasniji i pouzdaniji pristup upravljanju rizicima (CEPI, 2008).

Istraživački projekt sastojao se od 3 međusobno povezana modula. **Prvi modul** (*toksikološko ispitivanje*) bio je usmjeren na toksikološke analize i testove. Općenito, jedan od važnijih ciljeva projekta bilo je razvijanje kratkotrajnih serija toksikoloških testova koji će poslužiti u procjeni zdravstvene ispravnosti papira i kartona namijenjenog kontaktu s hranom. Krajnji cilj je bio u tome da se provedenim istraživanjem stvori osnova za kreiranje znanstveno utemeljenih preporuka kojima bi se ujednačile procedure te kreirali standardi u toksikološkoj procjeni rizika i testiranju papirnih materijala.

Kroz **drugi modul** (*ekstrakcijske procedure*) testirali su se industrijski uzorci papira i kartona koji su u svom sastavu sadržavali prirodne kemijske tvari i zaostale kontaminante (npr. iz procesa prerade starog papira), a testiranju su se podvrgli i oni uzorci u kojima su se nalazile poznate količine umjetno dodanih kontaminanata. U tom su modulu razvijene realistične ekstrakcijske procedure za procjenu toksičnosti papira i kartona. To je učinjeno uporabom papira koji je bio zasićen poznatom količinom toksičnih tvari na kojeg su se onda primjenile različite ekstrakcijske metode/strategije uzimajući u obzir zahtjeve različitih vrsta namirnica (karakter hrane) i kompatibilnost s biološkim testovima. Najvažniji ishod ovog modula bilo je kreiranje standardnih procedura u izradi ekstrakata namijenjenih toksikološkim analizama. Odabrana ekstrakcijska sredstva bili su *voda* za materijale namijenjene dodiru s vlažnom/vodenom hranom, *etanol* za masnu hranu i *MPPPO* (modificirani polifenilen oksid

poznat po komercijalnom nazivu Tenax®) za suhu hranu (etanol se također rabi kao krajnje otapalo u kojem se ekstrahiraju kontaminanti koji su se prenijeli na Tenax®)

Glavna zadaća **trećeg modula** (*implementacija u procjeni rizika*) bilo je formiranje *ad hoc* znanstvene grupe koja je uključivala i vanjske evaluatore (predstavnike industrije i regulatornih tijela) u procjeni rizika čiji je zadatak bio praćenje noviteta i znanstvene literature kako bi se osiguralo da je projekt u svakom trenutku ažuriran novitetima vezanima za metodologiju toksikoloških procedura. Također, znanstveni rezultati postignuti kroz modul 1 i 2 kontinuirano su se evaluirali prema kriterijima (standardima) postavljenim od strane toksikoloških testova i ekstrakcijskih procedura kako bi se među njima postigla kompatibilnost i konačna primjenjivost. Možda najvažniji rezultat navedenog modula bila je uspostava i primjena koncepta korekcijskih faktora (CF) u interpretaciji rezultata. Korekcijski faktori uzimaju u obzir potrebu da se provedu što su moguće rigoroznije (agresivnije) ekstrakcijske procedure kako bi se u biološkim testovima uspjele postići granice detekcije. Korekcijski faktori zatim služe da prevedu dobivene rezultate u realne razine izloženosti s kojima se konzument može susresti. Korekcijski faktori kreiraju se uzimajući u obzir krajnju namjenu analiziranog materijala, vodeći računa o prirodi dodira materijala s hranom i stvarnoj razini migracije. Korekcijski faktori predstavljaju zapravo kalibraciju rezultata prema stvarnom karakteru hrane koja se pakira u materijal za koji se vrši procjena sigurnosti. U praksi daju omjere razrjeđenja koje se treba primijeniti na ekstrakt kako bi dobili procjenu realne razine izloženosti. CF koncept je uveden tijekom projekta, međutim očito je da mu treba daljnje usavršavanje, kako bi u potpunosti bio primjenjiv.

O problemu prisutnosti **diizobutilftalata (DiBP)** u recikliranom papiru i kartonu za pakiranje namirnica raspravljalo se na specijalnom sastanku radne skupine *Papir i karton* koji je održan 05.07.2007. pri njemačkom *Saveznom institutu za procjenu rizika (Bundesinstitut für Risikobewertung – BfR)*. Sastanak je sazvan zbog sve češćih incidenata u kojima je dokazana prisutnost DiBP-a u razinama čak i do 5 mg/kg hrane koja je bila zapakirana u reciklirani papir i karton. Diizobutilftalat je bio pronađen u masnoj hrani kao i u hrani s velikom specifičnom površinom poput riže, praškastih mješavina za pripremu kolača ili krušnih mrvica. Smatra se da prisutnost DiBP-a u recikliranom papiru i kartonu potječe od disperzijskih ljepila koja se rabe u proizvodnji valovitog kartona i sklopivih kartonskih kutija.

Pokusi na životinjama dokazali su reprotoksičnost i embriotoksičnost DiBP-na. Međutim, tada još nije postojalo znanstveno utemeljeno ograničenje koje bi se odnosilo na migraciju diizobutilftalata iz ambalaže u zapakiranu hranu. Tijekom 2005. godine *Europska agencija za*

sigurnost hrane (*European Food Safety Authority - EFSA*) obavila je procjenu rizika diizobutilfталату kemijski srodnog spoja - di-n-butilfталата (DnBP) i za njega definirala podnošljivi dnevni unos od 0.01 mg/kg tjelesne mase. No međutim, podnošljivi dnevni unos za DiBP još uvijek se ne može točno utvrditi, s obzirom da dugogodišnje toksikološke studije u kojima se testiraju različite doze DiBP-a još uvijek nisu završene. Provedene studije na štakorima koji su bili izloženi visokim dozama DiBP i DnBP ukazale su da obje supstance imaju sličan učinak na potomstvo. Zbog toga je predloženo da DiBP bude klasificiran kao reprotoksična supstanca unutar *Europske agencije za kemikalije (The European Chemicals Agency - ECHA)*. Na osnovi navedenih podataka, njemački institut BfR je za specifični migracijski limit DiBP-a predložio ograničenje od 1 mg/kg hrane, a za novorođenčad i malu djecu limit od 0.5 mg/kg hrane (BfR, Internet, 2007).

U travnju 2008. *Udruženje europskih proizvođača adheziva (Association of European Adhesives and Sealants – FEICA)* izdalo je preporuku svim svojim članovima o prestanku korištenja diisobutilfталата u izradi ljepila i adheziva za papirne i kartonske aplikacije. Na taj način se izbjegava da se DiBP ponovo nađe u papirnim materijalima procesom recikliranja takvih papira i kartona. Ostale slične organizacije poput organizacije CEPI i *Udruga europskih prerađivača papira i karton (European associations of the paper and board converting industry – CITPA)* objavile su slične preporuke kao i njemački institut BfR. Relevantni predstavnici ovog proizvodnog lanca potpisali su dobrovoljni sporazum o prestanku korištenja omekšavala diisobutilfталата u formulaciji ljepila i ostalih adheziva koji bi se koristili u proizvodnji i preradi papira i kartona kao i u doradi grafičkih proizvoda čime su se obvezali u potpunosti izbaciti DiBP iz svih svojih proizvoda. Dobrovoljni sporazum uspješno je proveden i u nekoliko ostalih zemalja, a to je potvrđeno u nedavnim studijama koje su dokazale razinu smanjenja DiBP-a u papirnim materijalima u Europi (ERCP, 2008).

2.10 EUROPSKA LEGISLATIVA KOJA SE ODNOSI NA ZDRAVSTVENU ISPRAVNOSTI MATERIJALA I PREDMETA KOJI DOLAZE U NEPOSREDAN DODIR S HRANOM

U zadnjih se par godina u Europskoj uniji poduzimaju važne mjere s ciljem uklanjanja prepreka u trgovini hranom među zemljama članicama EU, dok se u isto vrijeme nastoji osigurati visoki stupanj sigurnosti tj. zdravstvene ispravnosti prehrambenih proizvoda. Pri tom se osobita važnost pridaje upravo zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan kontakt s hranom, budući da se oni koriste u proizvodnji, pakiranju i skladištenju hrane te njenom transportu i konzumaciji (Schäfer, A, 2009).

Materijali i predmeti koji dolaze u dodir s hranom podliježu brojnim kako europskim, tako i nacionalnim zakonskim propisima. Međutim, ovisno o vrsti materijala, postoje znatne razlike među pojedinim odredbama. Europski zakoni za materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom mogu se podijeliti na:

- **opće odredbe** koje se odnose na sve materijale i predmete koji dolaze u kontakt s hranom, primjerice Uredba o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom br. 1935/2004/EZ ili Uredba o dobroj proizvođačkoj praksi br. 2023/2006/EZ
- **specifične odredbe** koje se odnose na skupine materijala i predmeta, primjerice Direktiva 2002/72/EZ o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom.
- **pojedinačne odredbe** koje se odnose na pojedinačne tvari ili skupine tvari koje se koriste u proizvodnji materijala i predmeta, ili njihovih dijelova, koji dolaze u dodir s hranom, primjerice Uredba Komisije (EZ-a) broj 372/2007 od 2. travnja 2007. kojom se utvrđuju prijelazne migracijske granične vrijednosti za plastifikatore u brtvama poklopaca koji dolaze u neposredan dodir s hranom.

2.10.1 Uredba 1935/2004/EZ o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom

Uredba 1935/2004/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 27. listopada 2004. o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom¹ postavlja opće odredbe koje se odnose općenito na sve materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom. Uredba pruža okvir za mnoge druge zakonske propise kao što je primjerice, hrvatski *Pravilnik o*

¹ Uredba je dostupna na internetskoj stranici:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:338:0004:0017:en:PDF>

zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom (NN 125/2009) te se iz tog razloga naziva još i *Okvirnom uredbom* (*engl.* Framework Regulation).

Uredba u svom prvom članku postavlja definiciju materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom, navodeći kako su to materijali ili predmeti koji su predviđeni da dođu u dodir s hranom (npr. posuđe i kuhinjski pribor), kao i materijali koji se već nalaze u dodiru s hranom (npr. prehrambena ambalaža u primjeni), ali i materijali za koje se opravdano može očekivati da će doći u dodir s hranom (npr. površina kuhinjskog stola ili unutrašnjost hladnjaka) te materijali i predmeti za koje se može očekivati da prenesu neke od svojih sastavnica u hranu pri uobičajenim ili predvidivim uvjetima njihove uporabe (1935/2004/EZ, Schäfer, A, 2009).

Uredba u svom trećem članku postavlja temeljne zahtjeve koji nalažu da svi materijali i predmeti koji dolaze u dodir s hranom moraju biti proizvedeni u skladu s dobrom proizvođačkom praksom. Materijali i predmeti u uobičajenim i predvidivim uvjetima njihove uporabe ne smiju otpuštati tvari u hranu u količinama koje mogu ugroziti zdravlje ljudi ili izazvati neprihvatljive promjene u sastavu hrane ili njenim organoleptičkim svojstvima (1935/2004/EZ).

U članku 15. opisuju se uvjeti označavanja u proizvodnom lancu na način da se osigura sljedivost i transparentnost. Od ključne važnosti su podaci kojima se identificira proizvođač ili poslovni subjekt odgovoran za stavljanje hrane na tržište, kao i podaci koji omogućuju brzu i jednostavnu sljedivost proizvoda. Izrijeком se navodi da materijali i proizvodi koji prilikom stavljanja na tržište još nisu u dodiru s hranom moraju biti označeni riječima *za dodir s hranom* ili posebnom oznakom njihove uporabe, kao što je aparat za kavu, vinska boca, velika žlica ili slikovna oznaka (simbol) koji predstavlja čašu i vilicu (slika 18). (1935/2004/EZ , Bergmair, J, 2009).



Slika 18. Simbol koji opisuje materijale i predmete predviđene za dodir s hranom

U dodatku Uredbe navedena je lista materijala koji podliježu specifičnim mjerama za koje, sukladno tome, vrijede posebne odredbe. Među materijalima koji zahtijevaju specifične odredbe nalaze se aktivni i inteligentni materijali i predmeti, adhezivi, keramika, pluto, gume, staklo, ionsko izmjenjivačke smole, metali i legure, papiri i kartoni, plastika, tiskarske boje, regenerirana celuloza, silikoni, tekstil, lakovi i prevlake, voskovi te drvo. Međutim, iako je Uredbom predloženo kreiranje specifičnih direktiva za navedene materijale, te direktive za

sve materijale još uvijek nisu donesene. Do sad su specifične direktive donesene jedino za plastične (polimerne) materijale i predmete (2002/72/EZ), keramiku (84/500/EEZ) te za regeneriranu celuloznu foliju, tj. celofan (2007/42/EZ). Specifičnim odredbama obično se propisuju tvari odobrene za uporabu u proizvodnji navedenih materijala i predmeta, kao što se propisuju i standardi čistoće za navedene tvari. Specifičnim mjerama definiraju se ograničenja na migraciju određenih sastojaka ili grupa sastojaka u ili na hranu, kao i ukupno ograničenje na migraciju sastojaka u ili na hranu i ostalo. Tako na primjer, plastični materijali i proizvodi koji dolaze u dodir s hranom smiju biti proizvedeni isključivo od sirovina i tvari propisanih Direktivom 2002/72/EZ i njenim izmjenama i dopunama. Za monomere i aditive postoji odobrena pozitivna lista. Direktiva također nalaže da za plastične materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom, migracija ne smije prijeći granicu od 10 mg/dm² ukupne površine koja dolazi u dodir s hranom, itd (2002/72/EZ, Bergmair, J, 2009).

Tablica 4. Pregled europske legislativne koja se odnosi na materijale i predmete namijenjene kontaktu s hranom (20. 10. 2009)

| Oblik legislative | Materijali/tvari Pripadajući propisi/direktive |
|---|--|
| Opće odredbe koje se odnose na sve materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom | Svi materijali i predmeti koji dolaze u dodir s hranom: Uredba 1935/2004/EZ o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom (Framework Regulation) Uredba 2023/2006/EZ o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom (Regulation on good manufacturing practice - GMP) |
| Specifične odredbe koje se odnose na određene grupe materijala i predmeta | Plastični materijali: Direktiva (2002/72/EZ) , Keramika: Direktiva (84/500/EEZ) , Direktiva (2005/31/EZ) Regenerirana celulozna folija: Direktiva (2007/42/EZ) Aktivni i inteligentni materijali i proizvodi: Direktiva (EZ/450/2009) |
| Pojedinačne odredbe koje se odnose na pojedinačne tvari ili skupine tvari koje se koriste u proizvodnji materijala i predmeta, ili njihovih dijelova, koji dolaze u dodir s hranom | Vinil klorid monomer: Direktiva (78/142/EEZ) , Direktiva (80/766/EEZ) , Direktiva (81/432/EEZ) N- nitrozamin i prekursori N- nitrozamina: Direktiva (93/11/EEZ) Epoksi derivati: BADGE, NOGE, BFDGE: Direktiva (EZ/1895/2005) Plastifikatori u brtvama poklopaca: Direktiva (EZ/372/2007) , Direktiva (EZ/597/2008) Reciklirana plastika (polimeri): Uredba EZ/282/2008 |

S obzirom da specifične direktive za većinu materijala i predmeta (među kojima se nalaze i papir i karton) još uvijek nisu donesene, Uredba 1935/2004/EZ nadalje nalaže da zemlje članice EU u nedostatku specifičnih mjera imaju pravo te mjere propisati u obliku vlastitih nacionalnih propisa koji opet moraju biti u skladu s temeljnim odredbama Uredbe 1935/2004/EZ. Iz tog su razloga, neke zemlje članice EU, donijele svoje nacionalne propise (primjerice Njemačka, Nizozemska, Francuska) u kojima su detaljnije opisani uvjeti koje

prehrambena ambalaža od papira i kartona mora ispunjavati da bi se okvalificirala zdravstveno ispravnom.

2.10.2 Uredba o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom (2023/2006/EZ)

Uredba (EZ) br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom² stupila je na snagu 22. prosinca 2006 godine. Tom se uredbom određuju pravila *dobre proizvođačke prakse* (*engl. good manufacturing practice - GMP*) za materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom i definiraju elementi kontrole kvalitete kojima se osigurava da su materijali i proizvodi proizvedeni na standardiziran način te da udovoljavaju svim zakonskim uvjetima. Odredbe koje se odnose na dobru proizvođačku praksu za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom primjenjuju se u svim sektorima i svim procesima proizvodnje, prerade i distribucije materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom osim proizvodnje polaznih tvari.

Pod dobrom proizvođačkom praksom podrazumijeva se „da su materijali i predmeti dosljedno proizvedeni i kontrolirani kako bi se osigurala usklađenost s pravilima koji se na njih primjenjuju kao i sa standardima kvalitete koji su prikladni za njihovu uporabu time da se ne ugrožava ljudsko zdravlje ili uzrokuju nepoželjne promjene u proizvodu ili uzrokuju promjene organoleptičkih svojstava“ (2023/2006/EZ, NN 82/2010).

U dodatku uredbe definirana su pravila koja se tiču otiskivanja tiskarskim bojama na strani materijala i predmeta koja ne dolazi u kontakt s hranom. Uredbom se nalaže da se tiskarske boje za tu svrhu moraju formulirati i/ili primijeniti na način da se tiskarska boja ne prenese na stranu koja je u kontaktu s hranom:

- a) difuzijom kroz substrat ili
- b) mehanizmom preslikavanja (*engl. set-off*) prilikom namatanja materijala u rolu ili preslikavanjem u stogu ili kupu

u koncentracijama koje dovode do razina komponenti tiskarskih boja u hrani koje bi mogle:

- ugroziti ljudsko zdravlje, ili
- uzrokovati neprihvatljivu promjenu u sastavu hrane, ili
- uzrokovati pogoršanje senzorskih svojstava hrane.

S otisnutim materijalima i predmetima treba rukovati na način da se tiskarska boja s otisnute površine ne prenese na stranu koja je u neposrednom dodiru s hranom difuzijom kroz

² Uredba je dostupna na internetskoj stranici: <http://www.foodcontactmaterials.com/eu/2006%202023.pdf>

materijal ili preslikavanjem u stogu ili kupu. Tiskane površine ne smiju doći u neposredni dodir s hranom (2023/2006/EZ, NN 82/2010).

Do kreiranja Uredbe o dobroj proizvođačkoj praksi došlo je neposredno nakon "incidenta s ITX-om", kada je u rujnu 2005. u hrani pakiranoj u Tetra Pak ambalažu pronađen ITX (IsopropylThioXanton), fotoinicijator UV tiskarskih boja. Prisutnost ITX-a u namirnicama pakiranim u Tetra Pak ambalažu bio je rezultat migracije navedenog fotoinicijatora iz tiskarske boje u unutrašnjost ambalaže. ITX je migrirao kroz polietilenski, zaštitni film koji je prekrivao otisak, na unutrašnju stijenku ambalaže, dok se otisnuti materijal skladištio namotan u roli (EFSA Journal, 2005; Haglind, J, 2005a; Haglind, J, 2005b).

U Republici Hrvatskoj, temeljem *Zakona o predmetima opće uporabe* (NN/RH br. 85/06, 75/09 i 43/10), donesen je podzakonski akt: *Pravilnik o posebnim uvjetima za proizvodnju i stavljanje na tržište predmeta opće uporabe*³ (NN 82/2010) koji je stupio na snagu 9. srpnja 2010. godine. Propisom su preuzete odredbe Uredbe o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom (2023/2006/EZ).

2.10.3 Rezolucija Vijeća Europe (engl. Council of Europe - CoE Resolution AP (2002)1)

Grupa stručnjaka za materijale koji dolaze u neposredan kontakt s hranom unutar Vijeća Europe (engl. Council of Europe, CoE), 18. rujna 2002. godine donijela je *Rezoluciju o papirnim i kartonskim materijalima i predmetima namijenjenim kontaktu s hranom (Resolution AP (2002)1 on paper and board materials and articles intended to come in contact with foodstuffs)*. Zakonski status ove uredbe nije jednak onoj koju donosi Europska komisija, ali je moguće da će ona biti osnova za donošenje unificiranog zakonskog akta na području Europske unije. Ona dakle, ne predstavlja zakonsku odredbu osim ako je zemlje članice EU ne odluče usvojiti kao svoj nacionalni zakon. U nedostatku usklađenih propisa za materijale od papira i kartona koji dolaze u dodir s hranom, Rezolucija Vijeća Europe AP (2002) 1 (u daljnjem tekstu *CoE Rezolucija*), uz nacionalne propise, postala je važna referenca mnogim proizvođačima papira i kartona. Navedena Rezolucija odnosi se na svu papirnu prehrambenu ambalažu uključujući papire i kartone s premazom i višeslojne materijale.

CoE Rezolucija nalaže da papirni i kartonski materijali i predmeti u dodiru s hranom ne smiju u hranu otpuštati tvari u količinama koje mogu ugroziti zdravlje ljudi ili izazvati neprihvatljive promjene u sastavu hrane ili njenim organoleptičkim svojstvima. Nadalje, oni

³ Pravilnik je dostupan na internetskoj stranici:

<http://cadial.hidra.hr/searchdoc.php?query=azbest&searchText=on&searchTitle=on&searchDescriptors=on&resulimitnum=10&action=search&lang=en&resultoffset=100&bid=NslbbPV11GiokYIH07UktQ%3D%3D>

moraju biti proizvedeni u skladu s dobrom proizvođačkom praksom, od materijala koji u svom sastavu sadrže najnižu moguću razinu dioksina. Također, od papirnih i kartonskih materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom zahtijeva se dobra mikrobiološka kvaliteta, tj. oni ne smiju oslobađati antimikrobne tvari. Isto tako, propisana su ograničenja u materijalu (QM) za teške metale: kadmij, olovo i živu, kao i za pentaklorofenol (tablice 5 i 6). CoE Rezolucija nadalje zahtijeva da prehrambena ambalaža od papira i kartona bude u skladu s pet tehničkih dokumentacija koje prate Rezoluciju. Navedene dokumentacije od 2002. godine do danas kontinuirano se ažuriraju tj. nadopunjuju novim odredbama. U nastavku, prezentirana lista tehničkih dokumenata odnosi se na verziju br. 3 od 11. rujna 2007⁴. godine:

- **Tehnički dokument br. 1** – sadrži popis tvari koje su dozvoljene u proizvodnji papirnih i kartonskih materijala i predmeta namijenjenih kontaktu s hranom (verzija br. 2)
- **Tehnički dokument br. 2** – sadrži smjernice za uvjete testiranja te opise analitičkih metoda (migracijskih testova i ekstrakcijskih procedura) za papirne i kartonske materijale i predmete namijenjene kontaktu s hranom (verzija br. 3)
- **Tehnički dokument br. 3** – sadrži smjernice za papirne i kartonske materijale i predmete izrađene od recikliranih vlakana, koji su namijenjeni kontaktu s hranom (verzija br. 2)
- **Tehnički dokument br. 4** – CEPI vodič o dobroj proizvođačkoj praksi za papirne i kartonske materijale i predmete namijenjene kontaktu s hranom (CEPI, 19. prosinac 2004.)
- **Tehnički dokument br. 5** – Praktični vodič za korisnike Rezolucije AP (2002) 1 o papirnim i kartonskim materijalima namijenjenim kontaktu s hranom (verzija br. 2)

Tablica 5. Propisano ograničenje u materijalu (QM) za teške metale kadmij, olovo i živu (Cd, Pb, Hg)

| Tvar | Ograničenje QM - u materijalu (mg/dm ² papira/kartona) |
|-------------|---|
| Kadmij (Cd) | 0.002 |
| Olovo (Pb) | 0.003 |
| Živa (Hg) | 0.002 |

Tablica 6. Propisano ograničenje u materijalu za pentaklorofenol (PCP)

| Tvar | Zahtjev čistoće prema materijalu (mg/kg papira/kartona) |
|-----------------------|---|
| Pentaklorofenol (PCP) | 0.15 |

⁴ Dokument je dostupan na internetskoj stranici

http://www.coe.int/t/e/social_cohesion/soc-sp/public_health/food_contact/PS%20E%20PAPER%20AND%20BOARD%20Version%203.pdf

CoE Rezolucija nadalje u svojim odredbama iznosi jasno stajalište o **višeslojnim materijalima** tj. slojevima papira ili kartona u sklopu višeslojnog proizvoda (laminata). Rezolucija specificira da slojevi od papira ili kartona u sastavu kompozitnog materijala moraju biti u skladu s propisima CoE Rezolucije te da ukoliko u istom postoji polimerni sloj (npr. premaz) on mora biti formuliran u skladu s važećim propisima za plastične materijale namijenjene dodiru s hranom. Ukoliko u proizvodu postoje supstance koje podliježu specifičnim ograničenjima, bilo u hrani (SML) ili u samom materijalu (QM), bez obzira na sloj u kojem se nalaze, one podliježu restrikcijama u gotovom materijalu koji se promatra kao cjelina. To znači da neovisno o sloju koji zapravo dolazi u neposredan kontakt s hranom, svi pojedinačni slojevi kompozita moraju udovoljavati važećim propisima koji se tiču materijala koji dolaze u kontakt s hranom.

CoE smjernice koje se odnose na papirne i kartonske materijale i predmete izrađene od recikliranih vlakana namijenjene kontaktu s hranom

Papirna i kartonska prehrambena ambalaža, djelomično ili u potpunosti izrađena od recikliranih vlakana, podliježe dodatnim zahtjevima koje propisuje tehnički dokument br. 3, budući da je ona izrađena recikliranjem papirnih i kartonskih materijala koji većinom nisu bili namijenjeni kontaktu s hranom i u kojima se uglavnom nalaze zaostaci tiskarskih boja, ljepila i ostalih nepoželjnih supstanci. Papiri i kartoni koji dolaze u neposredan kontakt s hranom, a proizvedeni su od recikliranih vlakana, moraju odgovarati svim zahtjevima za papir i karton koji dolaze u dodir s hranom, a u proizvodnji treba posebno obratiti pažnju na:

- izvor starog papira i kartona,
- tehnologiju koja će odstraniti kontaminante,
- namjenu gotovog proizvoda.

Tehnički dokument br. 3 propisuje vrste otpadnih papira i kartona koji se ne smiju rabiti kao sirovina za proizvodnju papirne i kartonske prehrambene ambalaže. Radi se o sljedećim sirovinama: kontaminirani otpadni papir i karton porijeklom iz bolnica, papir i karton koji je prilikom odlaganja bio u kontaktu s ostalim otpadom, rabljene vrećice u koje se pakirala hrana ili kemikalije, indigo papir, otpadni papir iz domaćinstava poput rabljenog higijenskog papira, stari papir koji sadrži poliklorirane bifenile (PCB).

U nastavku, tehnički dokument br. 3 propisuje klase starog papira, prema standardnoj klasifikaciji EN 643:2001, koje su dozvoljene za izradu recikliranog papira i kartona koji dolazi u dodir s hranom.

1. grupu čini neotisnuti škart iz proizvodnje tj. odsječci, arci ili role porijeklom od papira namijenjenog dodiru s hranom koji je bio izrađen od primarnih vlakana.

2. grupu čine neotisnuti, blago otisnuti ili nijansirani (blago obojeni) papiri:

- neotisnuti škart iz proizvodnje tj. odsječci, arci i role porijeklom od pisaćeg ili tiskovnog papira (EN 643:2001 – 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19),
- blago otisnuti ili lagano nijansirani odsječci, arci ili role porijeklom od pisaćeg ili tiskovnog papira (EN 643:2001 – 2.03, 3.01, 3.02, 3.03, 3.04, 3.09),
- bijeli pisači i tiskovni papiri porijeklom iz ureda (EN 643:2001 – 3.05 bijele bezdrvene kuverte, 3.07 kompjuterski ispisni bijeli papir, bez indigo papira i ljepila),
- neotisnuti ili blago otisnuti neuporabljeni kraft papir (EN 643:2001 – 4.07, 4.08),
- neotisnute ili blago otisnute višeslojne kutije (EN 643:2001 – 3.12, 3.13),
- neuporabljene kraft vrećice (EN 643:2001 – 4.05).

3. grupu čine otisnuti papiri i kartoni, valoviti kartoni porijeklom iz supermarketa, stari papir i karton iz domaćinstava i industrije:

- otisnuti ili obojeni materijal iz tiskara – npr. neprodana izdanja magazina i novina sl. (EN 643:2001 – 1.06, 2.02, 2.04, 2.07, 3.08, 3.11),
- nesortirani bijeli i obojeni pisači i tiskovni papir porijeklom iz ureda,
- kutije, valoviti i ravni slojevi (lineri) valovitog kartona te omotni papiri prikupljeni iz supermarketa (EN 643:2001 – 1.04, 1.05),
- neuporabljene kutije, valoviti i ravni slojevi valovitog kartona zajedno s kraflinerima i testlinerima (EN 643:2001 – 4.01),
- otisnuti papir porijeklom iz domaćinstava, kao na primjer, stare novine, magazini, katalozi itd. (EN 643:2001 – 1.11),
- miješana klasa papira i kartona iz domaćinstava (EN 643:2001 – 1.02, 5.01),
- kutije, arci i slojevi ravnog i valovitog kartona te složivih kartonskih kutija porijeklom iz domaćinstava.

Za izradu papira koji dolaze u dodir s vrućim tekućinama, kao što su npr. vrećice za čaj, filter papiri za kavu ili papiri za pečenje koji se rabe pri visokim temperaturama, klase starog papira navedene u grupama 2. i 3. ne smiju se koristiti.

Tehnički dokument br. 3 u nastavku opisuje prikladne tehnologije za uklanjanje kontaminanata koje se moraju primijeniti na sirovinama za reciklažu, vodeći računa pri tom o krajnjoj namijeni proizvoda. Opisane su sve procesne faze reciklacije, od mehaničkog

čišćenja, ispiranja, deinking-a (odbojavanja) flotacijom ili ispiranjem, do termičke i kemijske obrade vlaknate sirovine.

Tehnički dokument br. 3 nadalje propisuje specifične zahtjeve za testiranje krajnjih proizvoda (gotove ambalaže) precizirajući pri tom koji se kontaminanti trebaju tražiti u prehrambenoj ambalaži od recikliranih vlaknaca. U tablici 7, prikazana je lista potencijalnih toksičnih spojeva u recikliranom papiru i kartonu i pripadajuća ograničenja na migraciju istih u hranu.

Tablica 7. Specifični zahtjevi za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom proizvedeni recikliranjem

| Tvar: | Zahtjevi za hranu tipa I i II ukoliko nije drugačije specificirano |
|--|---|
| Michlerov keton 4,4-di (dimetilamino) benzofenon | Migracija ove tvari mora biti manja od granice detekcije (granica detekcije u hrani je 0.01 mg/kg hrane). Ispitivanja su potrebna samo u hrani Tipa I. |
| 4,4'di (dietilamino) benzofenon (DEAB) | Migracija ove tvari mora biti manja od granice detekcije (granica detekcije u hrani je 0.01 mg/kg hrane). Ispitivanja su potrebna samo u hrani Tipa I. |
| Diizopropilnaftaleni (DIPN) | Razine u papiru i kartonu moraju biti niske, da bi se umanjila migracija u hranu. |
| Parcijalno hidrogenirani terfenili (HTTP) | Razine u papiru i kartonu moraju biti niske, da bi se umanjila migracija u hranu. |
| Ftalati | Prema EU direktivi 90/128/EEZ |
| Otapala | Hlapivost većine otapala osigurava da ona nisu prisutna u konačnom proizvodu. Ipak, proizvođač mora poduzeti korake kako bi osigurao da zaostala otapala budu reducirana na najmanju moguću mjeru u konačnom proizvodu, tako da migracija u hranu ne predstavlja zdravstveni rizik. |
| Azo bojila | Topiva azo bojila koja se mogu razgraditi do aromatskih amina, moraju biti ispod granice detekcije kada se ispituju u papiru (granica detekcije je 0.1 mg/kg papira). Ispitivanja su potrebna samo za hranu Tipa I |
| Florescentna bijelila (FWA) | Migracija ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje u hrani. Ispitivanja su potrebna samo u hrani Tipa I (ispitivanje se provodi sukladno standardu EN 648) |
| Primarni aromatski amini (suspektni na kancerogenost) | Sadržaj ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje papir (granica detekcije je 0.1mg/kg papira). Ispitivanje je potrebno samo za hranu Tipa I |
| Policiklični aromatski ugljikovodici (PAH) | Sadržaj ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje hrana (granica detekcije je 0.01mg/kg hrane) |
| Benzofenon | Granica specifična migracije je 0.1 mg/dm ² papira |

Tipovi hrane: Tip I. – Vodena i / ili masna hrana, Tip II. – Suha, nemasna hrana, Tip III. – Hrana koja se prije konzumacije ljušti, guli i pere.

2.10.4 Nacionalne direktive i propisi

Zemlje članice EU koje uz važeću *Okvirnu Uredbu* 1935/2004/EZ imaju uspostavljene dodatne propise vezane za papir i karton koji dolaze u dodir s hranom su sljedeće: Češka, Francuska, Njemačka, Grčka, Italija, Latvija, Litva, Nizozemska, Poljska, Slovačka i Slovenija (SANCO E6/MS, 28/09/2010). Iako još uvijek nije članica EU, Hrvatska također ima propisane specifične odredbe za papir i karton koji dolaze u dodir s hranom, koje se nalaze u sklopu *Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* (NN 125/2009).

Pravilnik njemačkog Saveznog instituta za procjenu rizika : BfR - Preporuke XXXVI

Njemački pravilnik *Saveznog instituta za procjenu rizika: BfR – Preporuke XXXVI (Bundesinstitut für Risikobewertung: XXXVI Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt⁵)*, najšire je priznata legislativa među postojećim nacionalnim propisima Europske unije. BfR Preporuke usvojilo je najviše zemalja članica koje za sad nemaju propisanu vlastitu legislativu za papir i karton koji dolaze u dodir s hranom.

BfR Preporuke podijeljene su u 4 dokumenta:

- XXXVI Papir i karton namijenjeni kontaktu s hranom
- XXXVI/1 Papiri za kuhanje, filter papiri (za vruću ekstrakciju) i filterski slojevi
- XXXVI/2 Papir i karton za pečenje
- XXXVI/3 Upijajući jastučići od pretežno celuloznih vlaknaca za pakiranje hrane

BfR Preporuke - XXXVI Papir i karton namijenjeni kontaktu s hranom

BfR Preporuke XXXVI odnose se na jednoslojne i višeslojne (kompozitne) papirne i kartonske materijale namijenjene kontaktu s hranom, ali se ne odnose na papire i kartone koji se koriste u mikrovalnim pećnicama.

U slučaju višeslojnog materijala, ukoliko je sloj koji dolazi u neposredan kontakt s hranom izrađen od papira ili kartona, on mora biti u skladu s zahtjevima BfR propisa. Također, osim tragova tvari koje nisu štetne po zdravlje i koje ne utječu na okus i miris hrane, ne smije se pojaviti migracija tvari iz ostalih slojeva ambalažnog materijala.

Ako se plastični ili polimerni materijali rabe za premazivanje papira i kartona na onoj strani koja će doći u kontakt s hranom, navedena odredba propisuje materijale s kojima se papir i karton mogu premazivati (presvlačiti).

⁵ Pravilnik je dostupan na internetskoj stranici : <http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf>

Odredbom je definirana lista tvari koje se mogu rabiti u proizvodnji papira i kartona ili njihovoj preradi kao i maksimalno dozvoljena količina tih tvari, koja se, ukoliko nije izražena na površinu materijala (mg/dm^2), odnosi na maksimalnu količinu tvari u suhom, gotovom materijalu (mg/kg). Navedena lista odobrenih tvari za proizvodnju sadrži popis dozvoljenih vlaknatih sirovina, dodataka vlaknatim sirovinama, pomoćnih funkcionalnih sredstava, kao i popis sredstava za oplemenjivanje papira. Međutim, u listi dozvoljenih tvari ne nalaze se sve tvari koje se uobičajeno rabe u proizvodnji papira i kartona, već se lista temelji na onim funkcionalnim sredstvima koje zaostaju u gotovom papiru i kartonu (koji se ne isperu vodom tijekom proizvodnje) (Irvine, A, Cooper, I, PIRA 2010).

Tablica 8. Specifični zahtjevi za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom (BfR)

| TVAR | Ograničenje u hrani | Ispitano u papiru i kartonu | Napomene |
|--------------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| | SML (mg/kg hrane) | Ograničenje | |
| Kadmij | - | 0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ | Koncentracija metalnih iona određuje se u hladnom vodenom ekstraktu papira. Testiranje nije potrebno izvršiti za materijale u koji dolaze u neposredan kontakt sa suhom, nemasnom hranom. |
| Olovo | - | 3.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ | |
| Živa | - | 0.3 $\mu\text{g}/\text{g}$ | |
| Pentaklorfenol | - | 0.15 mg/kg | |
| Antimikrobne tvari | - | Ne smije doći do otpuštanja tvari koje imaju antimikrobno djelovanje u hranu | |
| Azo bojila | - | Izraženi kao aromatski amini, moraju biti ispod granice detekcije: 0.1 mg/kg | Azo bojila ne smiju se rabiti u proizvodnji papira i kartona koji dolaze u neposredan kontakt s hranom. |
| Formaldehid | - | 1.0 mg/dm^2 | Ispitano u vodenom ekstraktu papira |
| Bojila i koloranti | - | Ne smije doći do migracije ovih tvari u hranu | Analiza prema DIN EN 646 |
| Fluorescentna optička bjelila | - | Ne smije doći do migracije ovih tvari u hranu | Analiza prema DIN EN 648 |

*Dodatak BfR Preporukama XXXVI: **Preduvjeti za korištenje ambalaže od recikliranih papirnih vlaknaca***

Općenito, proizvodi izrađeni od recikliranog papira moraju odgovarati svim već navedenim odredbama BfR pravilnika. Tvari kao što su sastavnice tiskarskih boja ili adhezivi koji se mogu naći u starom papiru moraju biti u skladu s dodatnim zahtjevima koje propisuje ovaj pravilnik. Papiri i kartoni proizvedeni od recikliranih vlaknaca, moraju biti proizvedeni u skladu s dobrom proizvođačkom praksom, pa je prisustvo nepoželjnih tvari, mogućih migranata iz recikliranog papira i kartona, moguće izbjeći pažljivim odabirom klase recikliranog papira i korištenjem prikladnih metoda čišćenja.

Osim toga, s obzirom na potrebnu usklađenost sa zahtjevima propisanim člankom 3 Uredbe 1935/2002/EZ, posebna pažnja mora se usmjeriti na moguće migrante iz recikliranog papira i kartona. Prema sadašnjim spoznajama, tvari koje mogu biti uvedene prilikom recikliranja u konačni proizvod od papira i kartona i koje prema tome zahtijevaju posebnu kontrolu navedene su u nastavku. Sadržaj i migracije tih tvari u namirnicama moraju biti u skladu s navedenim ograničenjima.

Tablica 9. Specifični zahtjevi za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom proizvedeni recikliranjem (BfR)

| Tvar | Količina u gotovom papiru | Migracija u hranu ili modelnu otopinu hrane (simulant) |
|--|---|--|
| Primarni aromatski amini | - | Migracija ovih tvari iz ekstrakta gotovog papira mora biti ispod granice detekcije (granica detekcije mora se tek utvrditi) |
| 4,4'-Bis(dimetilamino)-benzofenon (<i>Michlerov keton</i>) | - | Migracija ove tvari mora biti manja od granice detekcije (granica detekcije iznosi 0.01 mg/kg hrane) |
| Ftalati Dietilheksil ftalat Di-n-butil ftalat Diizobutil ftalat Suma Di-n-butil ftalat + Diizobutil ftalat | - | Maksimum 1.5 mg/kg Maksimum 0.3 mg/kg Maksimum 1 mg/kg, <i>djeca i dojenčad</i> maksimum 0.5 mg/kg** Maksimum 1 mg/kg, <i>djeca i dojenčad</i> maksimum 0.5 mg/kg** |
| Benzofenon | - | Maksimum 0.6 mg/kg |
| Bisfenol A* | - | Maksimum 0.6 mg/kg |
| Diizopropilnaftalen (DIPN) | Nivoi u papiru i kartonu moraju biti što niži | |

* Verifikacija za navedenu specifikaciju potrebna je samo u slučaju kada je gotov proizvod namijenjen neposrednom kontaktu s vlažnom ili masnom hranom.

** Radi se o privremenim graničnim vrijednostima koje su donesene na specijalnom sastanku radne skupine *Papir i karton* koji je održan 5. srpnja 2007. pri njemačkom *Saveznom institutu za procjenu rizika* (BfR)⁶

Za suhu, nemasnu hranu koja posjeduje veliku specifičnu površinu (npr. brašno, krupica, riža, žitarice, cerealije, krušne mrvice, šećer i sol) migracija hlapivih i hidrofobnih spojeva putem plinske faze mora se osobito uzeti u obzir. Ta pojava može se umanjiti ili eliminirati korištenjem odgovarajuće dodatne ambalaže (koja čini barijeru prema takvim spojevima).

⁶ Odluka je dostupna na internetskoj stranici:

http://www.bfr.bund.de/cm/216/di_isobutylphthalat_in_papieren_und_kartons_fuer_den_kontakt_mit_lebensmitteln.pdf

Hrvatski Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom

U Republici Hrvatskoj, temeljem *Zakona o predmetima opće uporabe* (NN br. 85/06, 75/09 i 43/10), donesen je podzakonski akt: *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom*⁷ (NN 125/2009), koji je stupio na snagu 27. listopada 2009. godine. Pravilnik je usklađen s većinom europskih propisa (Uredbom 1935/2004/EZ i ostalim direktivama), te postavlja temeljne zahtjeve zdravstvene ispravnosti za predmete koji dolaze u doticaj s prehrambenim namirnicama. Isto tako, pravilnikom su propisane specifične odredbe koje se tiču papira i kartona koji dolaze u kontakt s hranom.

Specifične mjere obuhvaćene su u članku 100. koji nalaže da papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom „ne smiju otpuštati sastojke u hranu u količinama štetnim za zdravlje ljudi, ni biti uzrokom neprihvatljivih promjena u sastavu hrane niti mijenjati organoleptička svojstva hrane. Moraju biti proizvedeni sukladno ***pravilima dobre proizvođačke prakse*** za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom, od materijala i predmeta koji se rabe u proizvodnji papira i kartona, a navedeni su u priznatim listama sirovina i aditiva koji se upotrebljavaju u proizvodnji papira, kartona i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom. Moraju biti ***pogodne mikrobiološke kakvoće***, uzimajući u obzir konačnu namjenu materijala; za materijale koji dolaze u dodir s vodenom i/ili masnom hranom, posebna pozornost mora biti usmjerena na patogene mikroorganizme.“

Nadalje, „papiri i kartoni koji dolaze u neposredan dodir s hranom:

- ne smiju otpuštati u hranu ***tvari koje imaju antimikrobno djelovanje***
- ne smiju otpuštati ***pentaklorfenol*** više od 0.15 mg/kg papira i kartona
- ne smiju otpuštati više od 0.002 mg ***kadmija***, niti više od 0.003 mg ***olova***, niti više od 0.002 mg ***žive***, sve izraženo na dm² papira i kartona ukoliko u primjeni dolaze u dodir s vodenom i/ili masnom hranom; ovaj se zahtjev ne provjerava za papir, kartonski materijal i predmete koji dolaze u dodir s hranom čija je namjena dodir sa suhom hranom i hranom koja se prije uporabe, guli, ljušti i pere.“

⁷ Pravilnik je dostupan na internetskoj stranici:
<http://cadial.hidra.hr/searchdoc.php?query=azbest&searchText=on&searchTitle=on&searchDescriptors=on&resulimitnum=10&action=search&lang=en&resultoffset=100&bid=pL1tyEgVTVIjBQB6XBaGEg%3D%3D>

Također, papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom moraju odgovarati svim ograničenjima navedenim u priznatim listama sirovina i aditiva za proizvodnju papira, kartona i predmeta.

Papir i karton proizvedeni od **recikliranih vlaknaca** mogu se rabiti kao materijali koji dolaze u dodir s hranom, ukoliko su proizvedeni od recikliranog papira i kartona posebne kvalitete i to odgovarajućim postupcima i čišćenjem, na način koji će osigurati da je konačni proizvod sukladan zahtjevima navedenog Pravilnika.

„Proizvođači papira i kartona koji dolaze u dodir s hranom, moraju biti sigurni da upotrebljavaju **sirovine proizvedene postupcima koji smanjuju dioksine** (poliklorirani dibenzodioksini i dibenzofurani) do tako niskih granica koje se razumno mogu postići.

Papirna ambalaža **ne smije biti obojena** ako se koristi za neposredno pakiranje masti, maslaca, margarina, skorupa i drugih mliječnih proizvoda bogatih mastima te za pakiranje čokolade, kakao-proizvoda, mlijeka u prahu, jaja u prahu, mesnih proizvoda, bureka, masnoga peciva i kuhinjske soli.“ Također, Pravilnikom je odobreno **otiskivanje** papirne i kartonske prehrambene ambalaže na vanjskoj (ne-kontaktnoj) strani materijala, uz uvjet da ni tiskarska boja niti neke njene sastavnice ne prelaze na hranu.

Nadalje, „papir, karton i predmeti koji dolaze u neposredan dodir s hranom ne smiju otpuštati **krom** u količini većoj od 0.004 mg/dm², niti više od 2 mg/kg **polikloriranih bifenila**. Suhi papir ne smije sadržavati više od 30 mg/kg **antrakinona**. U gotovom proizvodu ne smije biti dokazana **enzimatska aktivnost**.“

Također, papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom, ne smiju otpuštati u ekstrakt **primarne aromatske amine**. Oni moraju biti bez mirisa i ne smiju sadržavati konzervanse, osim ako navedenim Pravilnikom nije drukčije određeno. Papirna i kartonska prehrambena ambalaža koja dolazi u neposredan dodir s hranom, ne smije otpuštati u ekstrakt više od 1 mg/dm² **formaldehida**.

„Kod određivanja migracije tvari u hranu ili modelnu otopinu treba voditi računa je li čitava površina predmeta dolazi u neposredan dodir s hranom ili samo njezin dio. Npr. kod **višeslojnih folija ili papira** ispituje se samo površina koja dolazi u neposredan dodir s hranom. Treba izbjegavati plohe presjeka ispitivanoga predmeta koje ovisno o debljini i vrsti materijala mogu utjecati na migraciju.

Papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom, a proizvedeni su od **recikliranih vlakana**, moraju odgovarati svim zahtjevima za papir i karton koji dolaze u dodir s hranom a u proizvodnji treba posebno obratiti pažnju na:

- izvor papira za reciklažu
- tehnologiju koja će odstraniti kontaminante
- namjenu gotovog proizvoda.“

Osim navedenog, za papire i kartone koji dolaze u neposredan dodir s hranom, a proizvedeni su recikliranjem, postoje propisani specifični zahtjevi koji su navedeni u posebnoj tablici (br.9.) u pravitku Pravilnika. Navedeni specifični zahtjevi sukladni su onima koje je propisala CoE Rezolucija (tablica 10).

Tablica 10. Specifični zahtjevi za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom proizvedeni recikliranjem

| Tvar: | Zahtjevi za hranu tipa I i II ukoliko nije drugačije specificirano |
|--|---|
| Michlerov keton 4,4-di (dimetilamino) benzofenon | Migracija ove tvari mora biti manja od granice detekcije (granica detekcije u hrani je 0.01 mg/kg hrane). Ispitivanja su potrebna samo u hrani Tipa I. |
| 4,4'di (dietilamino) benzofenon (DEAB) | Migracija ove tvari mora biti manja od granice detekcije (granica detekcije u hrani je 0.01 mg/kg hrane). Ispitivanja su potrebna samo u hrani Tipa I. |
| Diizopropilnaftaleni (DIPN) | Nivoi u papiru i kartonu moraju biti niski, da bi se umanjila migracija u hranu. |
| Parcijalno hidrogenirani terfenili (HHTTP) | Nivoi u papiru i kartonu moraju biti niski, da bi se umanjila migracija u hranu. |
| Ftalati | Prema odredbama Priloga III. navedenog Pravilnika |
| Otapala | Hlapivost većine otapala osigurava da ona nisu prisutna u konačnom proizvodu. Ipak, proizvođač mora poduzeti korake da osigura da zaostala otapala budu reducirana na najmanju moguću mjeru u konačnom proizvodu, tako da migracija u hranu ne predstavlja zdravstveni rizik. |
| Azo bojila | Topiva azo bojila koja se mogu razgraditi do aromatskih amina, moraju biti ispod granice detekcije kada se ispituju u papiru (granica detekcije je 0.1 mg/kg papira). Ispitivanja su potrebna samo u papiru za hranu Tipa I |
| Florescentna bijelila (FWA) | Migracija ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje u hrani. Ispitivanja su potrebna samo za hranu Tipa I (ispitivanje se provodi sukladno standardu EN 648) |
| Primarni aromatski amini (suspektni na kancerogenost) | Sadržaj ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje papir (granica detekcije je 0.1mg/kg papira). Ispitivanje je potrebno samo za hranu Tipa I |
| Policiklični aromatski ugljikovodici (PAH) | Sadržaj ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje hrana (granica detekcije je 0.01mg/kg hrane) |
| Benzofenon | Granica specifične migracije je 0.1 mg/dm ² papira |

Tipovi hrane: Tip I. – Vodena i / ili masna hrana, Tip II. – Suha, nemasna hrana, Tip III. – Hrana koja se prije konzumacije ljušti, guli i pere.

2.10.5 Smjernice namijenjene papirnoj industriji i proizvođačima ambalaže

CEPI/CITPA Smjernice za industriju

Konfederacija europske industrije papira (CEPI) zajedno s Udrugom europskih prerađivača papira i kartona (CITPA), u ožujku 2010. godine objavila je *Smjernice za industriju koje se odnose na papirne i kartonske materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom*⁸ (*Industry Guideline for the Compliance of Paper and Board Materials and Articles for Food Contact*). Dokument je namijenjen proizvođačima papirne i kartonske prehrambene ambalaže kojima kroz brojne iznesene preporuke i naputke nudi rješenja za proizvodnju zdravstveno ispravne prehrambene ambalaže kao i usklađenje s propisima Uredbe 1935/2004/EZ. Iako iznosi metodologiju za demonstraciju pogodnosti papirnih i kartonskih materijala i predmeta za razne oblike kontakata s hranom, dokument sam po sebi nema zakonodavnu snagu. Stoga se navedene preporuke mogu koristiti jedino u kombinaciji s važećim nacionalnim propisom pri čemu nacionalni propis ima prednost nad CEPI/CITPA Smjernicama.

Većina specifičnih zahtjeva iznesenih u ovim Smjernicama odnosi se na fazu proizvodnje papira i kartona kao i na gotov proizvod (papir/karton). Neki zahtjevi odnose se na prerađivačke postupke i procese (*engl. converting operations*), odnosno namijenjeni su proizvođačima ambalaže i tiskarima. Smjernicama izneseni specifični zahtjevi odnose se na papir i karton općenito, kao i na premazani papir i karton kod kojih premaz može biti mineralnog ili polimernog sastava. Nadalje, Smjernice se mogu primjeniti i na višeslojni papir i karton kod kojih papirni ili kartonski sloj može biti laminiran voštanim, polimernim ili aluminijskim materijalom. Smjernice u jednom poglavlju obrađuju upravo višeslojne materijale (laminata) koji su podijeljeni u tri različite kategorije prema kojima su izneseni jasni zahtjevi.

Smjernice također propisuju zahtjeve koji se moraju zadovoljiti kako bi se osigurala dobra proizvođačka praksa za materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom. Papir i karton moraju biti dobre mikrobiološke kakvoće uzimajući u obzir krajnju namjenu proizvoda. Kontrola ovog aspekta izložena je upravo kroz seriju pravila o dobroj proizvođačkoj praksi koja su opisana u klauzuli 5 navedenog dokumenta.

Prilogom 1 navedeni su popisi dozvoljenih tvari za proizvodnju papira i kartona namijenjenih dodiru s hranom i uvjeti njihove uporabe. Navedeni popisi uglavnom se baziraju na odredbama BfR Preporuka XXXVI. U Prilogu 2 opisani su zahtjevi koji se odnose na reciklirani papir i karton koji dolaze u dodir s hranom. Smjernicama se nastoji osigurati strukturirani i kontrolirani okvir za procese koje uključuju korištenje starog papira u izradi prehrambene ambalaže.

⁸ Dokument dostupan na inernetskoj stranici:

<http://www.cepi.org/DocShare/Common/GetFile.asp?PortalSource=2838&DocID=27427&mfd=off&pdoc=1>

Smjernicama se nalaže detaljna kontrola ulaznih sirovina (Prilozi 1 i 2) kao i kontrola svih proizvodnih faza (dobra proizvođačka praksa) te se propisuju zahtjevi prema gotovom proizvodu koji uključuju kemijsku analizu proizvedenog papira i kartona kao i osiguranje slijedivosti (*engl.* traceability). U tablici 11, prikazani su zahtjevi prema čistoći krajnjeg proizvoda.

Tablica 11. Specifični zahtjevi za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom

| TVAR | Ograničenje u hrani | Ispitano u papiru i kartonu | Napomene |
|--|--|---|----------|
| | SML (mg/kg hrane) | Ograničenje | |
| Kadmij | - | 0.5 mg/kg | # |
| Olovo | - | 3.0 mg/kg | # |
| Živa | - | 0.3 mg/kg | # |
| Pentaklorfenol | - | 0.15 mg/kg | |
| Antimikrobne tvari | - | Ne smije doći do otpuštanja tvari koje imaju antimikrobno djelovanje u ili na hranu | |
| Michlerov keton | ispod granice detekcije 0.01 mg/kg | 0.0016 mg/dm² | * |
| 4,4-di (dietilamino) benzofenon (DEAB) | ispod granice detekcije 0.01 mg/kg | 0.0016 mg/dm² | * # |
| Azo bojila | - | Izražena kao aromatski amini, moraju biti ispod granice detekcije 0.1 mg/kg | * # |
| Bojila i koloranti | - | Ne smije doći do migracije ovih tvari u hranu | # |
| Fluorescentna optička bjelila (FWA) | - | Ne smije doći do migracije ovih tvari u hranu | # |
| Policiklični aromatski ugljikovodici (PAH) | ispod granice detekcije 0.01 mg/kg | 0.0016 mg/dm² | * |
| Dibutil ftalat (DBP) | 0.3 mg/kg | 0.05 mg/dm² | * |
| Di (2-etilheksil) ftalat (DEHP) | 1.5 mg/kg | 0.25 mg/dm² | * |
| Diizobutil ftalat (DiBP) | 0.5 mg/kg (dječja hrana) | 0.08 mg/dm² | * |
| | 1.0 mg/kg (ostala hrana) | 0.17 mg/dm² | |
| SUMA: DBP + DiBP | 0.5 mg/kg (dječja hrana) | 0.08 mg/dm² | * |
| | 1.0 mg/kg (ostala hrana) | 0.17 mg/dm² | |
| Benzil butil ftalat (BBP) | 30 mg/kg | 5 mg/dm² | * |
| Diizononil ftalat (DINP) | 9 mg/kg | 1.5 mg/dm² | * |
| Diizodecil ftalat (DIDP) | 9 mg/kg | 1.5 mg/dm² | * |
| Benzofenon | 0.6 mg/kg | 0.1 mg/dm² | * |
| SUMA: benzofenon + hidroksi-benzofenon + 4-metil-benzofenon | 0.6 mg/kg | 0.1 mg/dm² | * |
| Diizopropilnaftalen (DIPN) | - | što je god moguće manje | * |
| Bisfenol A | 0.6 mg/kg | 0.1 mg/dm² | * # |

Tvari koje u koloni *napomena* imaju oznaku * uglavnom se pronalaze u materijalima izrađenim od sekundarnih, recikliranih vlaknaca stoga ih u papiru i kartonu nije potrebno ispitivati ukoliko se navedeni materijali sastoje isključivo od primarnih vlaknaca. Tvari koje su u koloni *napomena* označene s oznakom # analitički se utvrđuju samo ako je krajnja namjena ispitivanog materijala da dođe u kontakt s masnom i/ili tekućom hranom.

U prezentiranoj tablici neka su ograničenja izražena u jedinicama masa/masa, dok su ostala izražena u jedinicama masa/površina iz razloga što postoje različiti načini definiranja navedenih ograničenja. Ograničenja izražena kao masa/površina (mg/dm^2) izvedena su iz specifičnih migracijskih limita (SML) i izražavaju se kao maksimalno dozvoljena količina zaostale tvari u papiru i kartonu u uvjetima u kojima dolazi do totalne (stopostotne) migracije tj. potpunog transfera navedene tvari u hranu.

U praksi, analitičke mjerne metode uglavnom daju rezultate izražene kao masa/masa (npr. mg/kg). Ukoliko se takav rezultat uspoređuje s ograničenjima izraženim kao masa/površina (npr. mg/dm^2) potrebno je izvršiti preračunavanje u odnos masa/površina uzimajući u obzir gramaturu ispitivanog materijala (jednadžba 1).

$$Qm = (Qa \times 10^5)/G \quad [1]$$

gdje je:

- Qm – koncentracija tvari u papiru ili kartonu izražena u mg/kg ,
- Qa – koncentracija tvari u papiru ili kartonu izražena u mg/dm^2 ,
- G – gramatura papira ili kartona izražena u g/m^2 .

Ako se pretpostavi da je došlo do potpune migracije tvari (kontaminanta) iz papira i kartona u hranu, moguće je preračunati propisani specifični migracijski limit (SML) navedene tvari u hrani na ukupnu dozvoljenu količinu (QMA^9) tvari u papiru i kartonu. Uobičajeni omjer hrane i ambalaže (odnos hrana/ambalaža) u europskim procjenama migracijskih rizika navodi se kao 6 dm^2 ambalaže u direktnom kontaktu s 1 kg hrane. Ukoliko se rabi ovaj *standard* iznos specifičnog migracijskog limita za određenu tvar množi se s faktorom 0.167 (ili se podijeli sa 6) kako bi se dobila maksimalno dopuštena količina tvari u jednom kvadratnom decimetru materijala (1 dm^2).

Ukoliko se omjer hrane prema ambalaži razlikuje od navedenog (0.167) i ako je poznat iznos tog omjera, moguće je izvršiti preračunavanje specifičnog migracijskog limita u dozvoljenu količinu tvari u materijalu sukladno definiranim *novim* parametrima.

⁹ QMA – najveća dopuštena količina tvari u gotovom materijalu izražena kao $\text{mg}/6\text{dm}^2$ površine u dodiru s hranom.

Prilog 2. Specifični zahtjevi prema recikliranom papiru i kartonu koji dolaze u dodir s hranom

U evaluaciji pogodnosti starog papira i kartona za izradu prehrambene ambalaže treba uzeti u obzir:

- krajnju namjenu materijala (vrsta hrane, kontaktno vrijeme i temperatura itd.) te mogućí transfer sastavnica iz materijala u hranu tijekom uporabe,
- kvalitetu i izvor starog papira,
- tehnologije koje se primjenjuju u tvornici papira s namjenom odstranjenja kontaminanata i neželjenih materijala iz sekundarnih sirovina za izradu prehrambene ambalaže.

Krajnja namjena materijala

Vrsta hrane koja će se pakirati u ambalažu od papira ili kartona kao i uvjeti njihovog skladištenja, kontaktno vrijeme i temperatura, određuju je li stari papir prikladan za tu određenu namjenu. Ukoliko se vrši procjena rizika za određenu klasu starog papira, tada je potrebno:

- a) identificirati izvor kontaminanata,
- b) uspostaviti metodologiju za smanjenje navedenih kontaminanata do razina u krajnjem proizvodu koje ne predstavljaju rizik za potrošače,
- c) iznijeti restrikcije prema određenoj vrsti hrane za koju je u prijašnjim koracima utvrđeno da nije prikladna za kontakt s navedenim materijalom.

Kvaliteta starog papira

Papirna industrija, podjednako njezin proizvođački i prerađivački sektor, imaju kontrolu nad sadržajima papira i kartona koji će po završetku svog uporabnog ciklusa ući u proces reciklacije. Zbog toga je od izuzetne važnosti da se vodi kontinuirani dijalog između industrije i dobavljača sirovina kako bi svi akteri u proizvodnji i preradi papira bili svjesni da većina klasa starog papira i kartona, na koncu, može ući u proces oporabe te tako dospjeti u proizvodnju materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom. Od dobavljača se očekuje da osobito vode računa o sigurnosti proizvoda koje isporučuju. Prerađivački sektor, konkretno ambalažeri i tiskari, odgovorni su za apliciranje različitih tvari na papir i karton kao što su tiskarske boje, lakovi i ljepila. Te tvari moraju imati dobro dokumentirana svojstva sigurnosti s kojima mora biti upoznat i operater koji ih na papir ili karton aplicira. S obzirom da se saznanja o sigurnosti navedenih supstanci mijenjaju iz dana u dan, u slučajevima kada se pojave novi toksikološki dokazi o štetnosti supstance koja se do nedavno smatrala sigurnom, mora se djelovati u najkraćem mogućem roku kako bi se zabranilo njeno korištenje u

proizvodnji ili preradi papira te na taj način osiguralo da ona na kraju ne dospje u recikliranu sirovinu za proizvodnju prehrambene ambalaže.

Smjernice nadalje propisuju vrste starog papira i kartona koji se ne smiju rabiti u proizvodnji prehrambene ambalaže koje su opisane *CEPI Smjernicama za odgovorno prikupljanje starog papira i kartona iz pouzdanih izvora* (2006) i koje su sukladne članku 3. CoE Rezolucije.

Smjernicama je izražen jasan pristup problematici vezanoj uz sigurnost papira i kartona proizvedenih iz recikliranih vlaknaca. Sigurnost je moguće utvrditi na temelju:

- odabira starog papira odgovarajuće kvalitete,
- odabira prikladnih metoda čišćenja,
- implementacije dobre proizvođačke prakse,
- testiranja gotovog proizvoda kako bi se osiguralo da poznati potencijalni kontaminanti nisu prisutni u krajnjem proizvodu.

Prilog 3. Metode testiranja gotovog materijala

U Prilogu 3 prezentiran je popis važećih europskih normi (EN) tj. standardiziranih analitičkih metoda koje je moguće primijeniti u testiranju gotovog materijala kao i nacrtu europskih normi (prEN) koji predstavljaju standarde u nastajanju. Za određene migrante za koje još ne postoje standardizirane analitičke metode, predložena je metodologija publicirana u određenim znanstvenim studijama (tablica 12).

Tablica 12. Metode testiranja papira i kartona namijenjenih kontaktu s hranom

| | |
|---------------------------------|--|
| EN 645 | Preparation of a cold water extract (<i>Priprema hladnog vodenog ekstrakta</i>) |
| EN 647 | Preparation of a hot water extract (<i>Priprema toplog vodenog ekstrakta</i>) |
| prEN 15519 | Preparation of an organic solvent extract (<i>Priprema ekstrakta organskim otapalom</i>) |
| EN 14338 | Conditions for determination of migration from paper and board using modified polyphenylene oxide (MPPO) as simulant (<i>Uvjeti za određivanje migracije s papira i kartona primjenom modificiranog polifenilen oksida (MPPO) kao modelne otopine</i>) |
| EN 12498 | Determination of cadmium, lead and chromium in an aqueous extract (<i>Određivanje kadmija, olova i kroma u vodenom ekstraktu</i>) |
| EN 12497 | Determination of mercury in an aqueous extract (<i>Određivanje žive u vodenom ekstraktu</i>) |
| EN ISO 15320 | Determination of pentachlorophenol in an aqueous extract (<i>Određivanje pentaklorofenola u vodenom ekstraktu</i>) |
| EN 1104 | Determination of transfer of antimicrobial constituents (<i>Određivanje transfera antimikrobnih tvari</i>) |
| Primarni Aromatski Amini | Amtliche sammlung von untersuchungsverfahren nach §35 LFBG, Methode L 00-00-6; Bestimmung von primären aromatische aminen in wässrigen lebensmittelsimulanzen or prEN Determination of primary aromatic amines in an aqueous extract (<i>Određivanje primarnih aromatskih amina u vodenom ekstraktu</i>) |

| | |
|-----------------------------------|---|
| EN 648 | Determination of colour fastness of fluorescent whitened paper and board (<i>Određivanje postojanosti fluorescentno izbjeljenog papira i kartona</i>) |
| prEN | Determination of the migration of PAH-TEQ into food simulants (<i>Određivanje migracije PAH-TEQ u modelne otopine hrane</i>) |
| prEN | Determination of phthalates in extract from paper and board (<i>Određivanje sadržaja ftalata iz ekstrakta papira i kartona</i>) |
| Michlerov keton & DEAB | Castle, L. et.al Food Additives and Contaminants, 1997, Vol.14, No.1, 45-52 Migration studies from paper and board packaging materials. Part 2; Survey for residues of dialkylamino benzophenone UV-cure ink photoinitiators. |
| Benzofenon | Castle, L. et.al Deutsche Lebensmittel.Rundschau, 91 Jahrg., Heft 3, 1995 Studies on functional barriers to migration. 1. Transfer of benzophenone from printed paperboard to microwaved food. |
| prCEN/TS 13130-13 | Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics substances subject to limitation - Part 13: Determination of 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) propane (Bisphenol A) in food simulants (<i>Određivanje Bisfenola A u modelnim otopinama hrane</i>) |

Klauzula 7. Zahtjevi koji se odnose na višeslojne materijale (laminare)

S obzirom da su unutar postojeće europske legislative propisi koji se tiču višeslojnih materijala neujednačeni i često nedovoljno jasni, CEPI/CITPA Smjernice dale su svoj doprinos dodatnom razjašnjenju specifičnih zahtjeva koji se odnose na papirne i kartonske materijale laminirane različitim neceluloznim materijalima (Irvine, A, Cooper, I, 2010). Smjernicama se kategoriziraju višeslojni materijali u 3 razreda ovisno o vrsti materijala koji odjeljuje sloj papira/kartona od hrane:

- **Razred 1:** Višeslojni materijali kod kojih je sloj papira/kartona u neposrednom kontaktu s hranom tj. kod kojih ne postoji plastični (polimerni) ili aluminijski sloj između sloja papira/kartona i hrane. U tom slučaju papir ili karton koji se nalaze u neposrednom kontaktu s hranom kao i svi ostali slojevi u sastavu kompozita, podliježu važećim europskim i nacionalnim propisima, kao i zahtjevima iznesenim u ovim Smjernicama.
- **Razred 2:** Višeslojni materijali koji posjeduju barem jedan polimerni sloj između papira/kartona i hrane, ali ne i aluminijsku foliju. U definiranju zdravstvene ispravnosti takvih materijala potrebno je primijeniti znatno složeniji pristup. Zdravstvena ispravnost višeslojnog materijala utvrđuje se kombinacijom različitih migracijskih testova i ekstrakcijskih procedura čiji se rezultati dodatno korigiraju faktorima ekspozicije/izlaganja (*engl.* exposure factors) kao i s konvencionalnim redukcijским faktorima za masnu hranu (*engl.* fatty food reduction factors) koji su preuzeti iz legislative za plastiku (Direktiva 2002/72/EZ).

- **Razred 3:** Višeslojni materijali koji posjeduju aluminijsku foliju između papira/kartona i hrane (sa ili bez dodatnih slojeva plastike). U tom slučaju papirni sloj podliježe zahtjevima koje propisuju Smjernice kao i važeći europski i nacionalni propisi. Ostali necelulozni materijali (aluminij, polimeri) podliježu važećim europskim ili nacionalnim legislativama koje su propisane za te materijale.

Smjernicama se, dakle, nalaže da svi slojevi kompozitnog materijala, neovisno o tome koji od njih zapravo dolazi u neposredan kontakt s namirnicom, moraju biti u skladu s odredbama koje su za njih propisane unutar postojećih europskih i nacionalnih legislativa. To znači da se plastični sloj unutar kompozita može formulirati isključivo iz monomera i aditiva koji su propisani Direktivom 2002/72/EZ i njezinim izmjenama i dopunama. Papirni i kartonski slojevi moraju biti u skladu sa zahtjevima koji su propisani navedenim Smjernicama te postojećim europskim i nacionalnim propisima.

Nordijsko izvješće o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom

Nordijsko vijeće ministara kooperativni je forum parlamenata i vlada Nordijskih zemalja koji povezuje države Dansku, Island, Norvešku, Finsku i Švedsku. Nordijsko vijeće ministara izdalo je 2008. godine *Nordijsko izvješće o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom*¹⁰ (*The Nordic report on paper and board food contact materials*).

Nordijsko izvješće o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom predstavlja jednu vrstu smjernica koje su u prvom redu namijenjene papirnoj industriji i proizvođačima ambalaže. Navedeni dokument sam po sebi nema zakonodavnu snagu sve dok ga zemlje članice Nordijskog vijeća ne odluče usvojiti i primijeniti kao svoj nacionalni propis.

Osnovu navedenog Izvješća čini CoE Rezolucija AP(2002)1 i njenih 5 tehničkih dokumenata. Svi specifični zahtjevi propisani navedenim Izvješćem stoje u skladu s odredbama Okvirne Uredbe 1935/2004/EZ, Uredbe (EZ) br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom te s odredbama Direktive 2002/72/EZ o plastičnim materijalima i predmetima namijenjenim dodiru s hranom i njenim izmjenama i dopunama.

Specifični zahtjevi propisani Nordijskim izvješćem odnose se na materijale i predmete sastavljene iz papira i kartona koji sadrže jedan ili više slojeva vlaknaca i koji su predviđeni za neposredan kontakt s hranom. Svaki pojedinačni sloj papira ili kartona mora biti u skladu

¹⁰ Dokument je dostupan na internetskoj stranici:
http://www.norden.org/en/publications/publications/2008-515/at_download/publicationfile

sa zahtjevima propisanim navedenim dokumentom, osim ako ih od neposrednog dodira s hranom ne odvaja funkcionalna barijera. Specifični zahtjevi propisani ovim dokumentom ne odnose se na plastične slojeve, aluminij, voskove ili bilo kakvu drugu vrstu materijala s kojim papir i karton mogu biti laminirani.

Dokument propisuje specifična ograničenja koja se odnose na gotov materijal. U slučaju papira i kartona izrađenih od primarnih vlaknaca, ispitivanjem je potrebno utvrditi sadržaj teških metala i pentaklorofenola u gotovom materijalu. Ograničenja za navedene tvari preuzeta su iz odredbi koje propisuju BfR Preporuke (tablice 13 i 14). U slučaju recikliranog papira i kartona, potrebno je provesti veći broj analiza sa svrhom identifikacije mogućih kontaminanata koji mogu migrirati u hranu. Vrste analiza ovise o tipu hrane s kojom je materijal u dodiru (tablica 15).

Tablica 13. Propisano ograničenje u materijalu (QM) za teške metale kadmij, olovo i živu (Cd, Pb, Hg)

| Tvar | Ograničenje, QM - u materijalu (mg/dm ² papira/kartona) |
|-------------|--|
| Kadmij (Cd) | 0.002 |
| Olovo (Pb) | 0.003 |
| Živa (Hg) | 0.002 |

Tablica 14. Propisano ograničenje u materijalu za pentaklorofenol (PCP)

| Tvar | Zahtjev prema čistoći materijala (mg/kg papira/kartona) |
|-----------------------|---|
| Pentaklorofenol (PCP) | 0.15 |

Tablica 15. Specifični zahtjevi za reciklirani papir i karton

| Tvar | Zahtjevi za hranu tipa I i II osim ako nije drugačije naznačeno |
|--|--|
| Michlerov keton | Migracija ove tvari mora biti manja od granice detekcije (granica detekcije u hrani je 0.01 mg/kg hrane). Ispitivanja su potrebna samo u hrani Tipa I. |
| 4,4-di (dietilamino) benzofenon (DEAB) | Migracija ove tvari mora biti manja od granice detekcije (granica detekcije u hrani je 0.01 mg/kg hrane). Ispitivanja su potrebna samo u hrani Tipa I. |
| Diizopropilnaftaleni (DIPN) | Specifični migracijski limit (SML)* iznosi 8 mg/kg hrane. Ispitivanje je potrebno izvršiti samo u slučaju ako su reciklirani papiri proizvedeni iz starih uredskih papira npr. EN 643:2001 – 2.05, 2.06 i 3.06.** |
| Parcijalno hidrogenirani terfenili (HTTP) | Migracija ove tvari mora biti manja od granice detekcije (granica detekcije u hrani je 0.01 mg/kg hrane). Ispitivanje je potrebno izvršiti samo u slučaju ako su reciklirani papiri proizvedeni iz starih uredskih papira npr. EN 643:2001 – 2.05, 2.06 i 3.06.** |
| Ftalati | Specifični migracijski limit (SML)*: DEHP 1.5 mg/kg hrane DBP 0.3 mg/kg hrane BBP 30 mg/kg hrane DINP+DIDP 9 mg/kg hrane DIBP 0.3 mg/kg hrane Svi ostali ftalati 1.5 mg/kg (ograničenje za cijelu skupinu) |

| | |
|--|---|
| Azo bojila | Topiva azo bojila koja se mogu razgraditi do aromatskih amina, moraju biti ispod granice detekcije kada se ispituju u papiru (granica detekcije je 0.1 mg/kg papira). Ispitivanja su potrebna samo u hrani Tipa I. |
| Florescentna bijelila (FWA) | Migracija ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje u hrani. Ispitivanja su potrebna samo u hrani Tipa I. (ispitivanje se provodi sukladno standardu EN 648). |
| Primarni aromatski amini (suspektni na kancerogenost) | Sadržaj ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje papir (granica detekcije je 0.1 mg/kg papira). Ispitivanja su potrebna samo u hrani Tipa I. |
| Policiklični aromatski ugljikovodici (PAH) | Sadržaj ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje hrana (granica detekcije je 0.01 mg/kg hrane) |
| Benzofenon | Granica specifične migracije iznosi 0.1 mg/dm² papira |
| Bisfenol A | Specifični migracijski limit iznosi 3 mg/kg hrane |

*SML (mg/kg hrane) je moguće preračunati u količinu u materijalu - QM (mg/dm² materijala) prema relaciji koja definira da 1kg hrane dolazi u kontakt sa 6 dm² materijala. Kako bi se dobilo ograničenje izraženo u QM, potrebno je SML vrijednost pomnožiti s faktorom 0.167 ili podijeliti sa 6.

**Potrebno je voditi računa da se u masi starog papira za reciklažu ne nađe samokopirajući papir (*engl.* carbonless copy paper) – EN 643:2001 – 2.09, koji je glavni izvor navedenih kontaminanata.

Tipovi hrane: Tip I. – Vodena i/ili masna hrana, Tip II. – Suha, nemasna hrana, Tip III. – Hrana koja se prije konzumacije ljušti, guli i pere.

2.10.6 Zaključak

Unutar Europske unije trenutno ne postoji specifična i jedinstvena legislativa koja se odnosi na papirne i kartonske materijale i predmete namijenjene kontaktu s hranom, osim općenitih zahtjeva koji su propisani Okvirnom Uredbom 1935/2004/EZ i Uredbom (EZ) br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom. Trenutno važeće nacionalne legislative kao i preporuke koje nemaju zakonodavnu snagu poput Rezolucije Vijeća Europe (CoE) te CEPI/CITPA i Nordijskih smjernica za industriju, razlikuju se u zahtjevima koje propisuju, u prvom redu, prema reciliranim papirima i kartonima te u pristupu prema višeslojnim materijalima (laminatima) i sekundarnoj ambalaži. U CEPI/CITPA smjernicama za industriju izražen je vrlo jasan pristup prema upotrebi recikliranih vlakana u proizvodnji materijala i predmeta koji dolaze u kontakt s hranom, isto kao što su prezentirana jasna pravila prema višeslojnim materijalima (laminatima). Nordijske smjernice za industriju, također, propisuju vrlo jasane zahtjeve prema gotovom materijalu izrađenom od recikliranih vlakana te za razliku od drugih propisa, specificiraju ograničenje za diizopropilnaftalene (DIPN) za koje specifični migracijski limit (SML) iznosi 8 mg/kg hrane tj. modelne otopine hrane. Nordijski pravilnik specificira i ograničenje za ukupne ftalate, iznoseći restrikciju za cijelu skupinu za koju specifični migracijski limit iznosi 1.5 mg/kg hrane tj. modelne otopine hrane.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 PLAN ISTRAŽIVANJA

Evaluacija zdravstvene ispravnosti recikliranih papira i kartona provedena je s ciljem identifikacije kontaminanata prisutnih u pojedinim klasama papira i kartona koji imaju potencijal migriranja u hranu. Većina odabranih uzoraka bili su industrijski proizvedeni papiri i kartoni koji su izrađeni postupkom recikliranja starih papira i kartona metodom koja nije uključivala deinking flotaciju. Također su u laboratorijskim uvjetima proizvedeni modeli određenih vrsta recikliranih papira s točno poznatim sastavom ulazne sekundarne sirovine. Navedeni papiri i kartoni podvrgnuti su dodatnom *odbojavanju* metodom kemijske deinking flotacije, kako bi se utvrdilo eventualno smanjenje kemijskih kontaminanata u sastavu sekundarnih vlaknaca nakon njihove obrade deinking flotacijom. Također je ispitana mogućnost korištenja određene vrste sekundarnih vlaknaca kao alternativne sirovine u proizvodnji kartona koji dolaze u neposredan kontakt s hranom.

Provedeno istraživanje biti će prezentirano kroz tri zasebne cjeline budući da su eksperimenti provedeni na više znanstvenih instituta u različitim vremenskim razdobljima, a ostvareni su putem dvije stipendije međunarodnih projekata europske fundacije za znanost (COST E46: *Improvements in the Understanding and Use of Deinking Technology*; COST E48: *The Limits of Paper Recycling*).

Prvi dio istraživanja (tzv. preliminarno istraživanje) provedeno je u veljači 2008. godine na Sveučilištu u Gironi u Španjolskoj, a ostvareno je zahvaljujući stipendiji *Food Contact Analysis of Recycled and/or Deinked Pulp*, COST projekta E46. U tom je dijelu istraživanja analizirana zdravstvena ispravnost industrijski proizvedenih papira i kartona izrađenih s različitim udjelima reciklirane pulpe. Uzorci su bili proizvedeni postupkom reciklacije koji nije uključivao deinking flotaciju. Zbog toga se papir s najvećim udjelom recikliranih vlaknaca podvrgnuo dodatnom postupku *odbojavanja* metodom laboratorijske deinking flotacije, pri čemu su od vlaknate suspenzije izrađeni laboratorijski listovi i uzorci filter taloga, kako prije, tako i nakon provedene flotacije. Pri tom je izvršena evaluacija učinkovitosti provedene deinking flotacije ispitivanjem mehaničkih i optičkih svojstava recikliranih laboratorijskih listova. Zatim su provedene analize zdravstvene ispravnosti na

svim uzorcima papira i kartona kao i na uzorcima laboratorijskih listova i filter taloga izrađenih tijekom reciklacije. U ovom dijelu istraživanja analizirano je najviše parametara zdravstvene ispravnosti u odnosu na cjelokupni eksperiment. Analize su uključivale određivanje koncentracije teških metala (Cd, Pb, Hg), pentaklorofenola (PCP) i formaldehida iz vodenog ekstrakta papira ili kartona. Provedene su analize migracije obojenih tvari (koloranata) te fluorescentnih optičkih bjelila iz ispitivanih uzoraka papira u modelne otopine hrane. Provedena su mikrobiološka ispitivanja s ciljem detektiranja transfera antimikrobnih tvari iz papira ili kartona. Navedene analize provedene su u laboratoriju *Lepamap* pri Sveučilištu u Gironi u Španjolskoj, dok su analize ispitivanja sadržaja aromatskih amina, diisopropilnaftalena (DIPN), ukupnih ftalata te polikloriranih bifenila (PCB) u uzorcima papira i kartona izvršene u *Zavodu za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“* u Zagrebu.

Nakon provedenih ispitivanja stekao se uvid u vrstu kontaminanata koji su najčešće prisutni u određenim klasama recikliranih papira i kartona, pa su se daljnja istraživanja, prezentirana u drugom i trećem dijelu istraživanja, usmjerila na ciljane parametre zdravstvene ispravnosti.

Drugi dio istraživanja proveden je u siječnju 2009. godine na *Institutu za celulozu i papir* u Ljubljani, Sloveniji, a ostvaren je putem stipendije *Food Contact Analysis of Office Recovered Paper Grades*, COST projekta E48. U ovom dijelu istraživanja izvršena su ispitivanja zdravstvene ispravnosti na klasi starih uredskih papira koji su bili reciklirani postupkom kemijske deinking flotacije. Na taj se način pokušalo utvrditi može li se takva vrsta sirovine rabiti kao alternativa u proizvodnji gornjeg bijelog sloja testlinera, koji je sastavni dio kutije za pakiranje pizze i s kojim navedena prehrambena namirnica dolazi u neposredan dodir. Nakon što su tri različite vrste otisaka otisnute na uredskoj klasi papira reciklirane u laboratorijskim uvjetima metodom kemijske deinking flotacije, izvršeno je vrednovanje učinkovitosti provedenog postupka flotacije. Zatim su provedene analize zdravstvene ispravnosti na laboratorijskim listovima izrađenima nakon flotacije. Recikliranje i izrada laboratorijskih listova recikliranih papira kao i evaluacija učinkovitosti deinking flotacije provedena je na *Institutu za celulozu i papir* u Ljubljani, dok su ispitivanja zdravstvene ispravnosti izvršena u *Zavodu za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“* u Zagrebu.

Treći dio istraživanja proveden je u svibnju 2010. godine na *Institutu za celulozu i papir* u Ljubljani, Sloveniji, a financiran je od strane hrvatsko-slovenskog bilateralnog znanstvenog projekta: *Nove grafičke aplikacije s kromogenim tiskarskim bojama* te nacionalnog projekta Ministarstva znanosti obrazovanja i športa: *Inovativni grafički materijali*. U ovom se dijelu istraživanja evaluacija zdravstvene ispravnosti kartona i papira provela na industrijski proizvedenim kartonima izrađenim od različitih klasa reciklirane sirovine kao i na papirima koji su u laboratorijskim uvjetima bili proizvedeni miješanjem poznatih vrsta starog papira i kartona. Određeni uzorci dodatno su reciklirani metodom kemijske deinking flotacije kako bi se utvrdilo eventualno smanjenje kemijskih kontaminanata u sastavu flotirane pulpe nakon njene obrade deinking flotacijom. Recikliranje i izrada različitih modela recikliranog papira provedena je na *Institutu za celulozu i papir* u Ljubljani, dok su ispitivanja zdravstvene ispravnosti provedena u *Zavodu za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“* u Zagrebu.

3.2 PRVI DIO ISTRAŽIVANJA (PRELIMINARNO ISPITIVANJE)

Većina ambalažnih papira i kartona porijeklom iz sekundarne sirovine proizvodi se postupkom recikliranja koji ne uključuje tehnološki proces deinking flotacije. Deinking flotacija u proizvodnji ambalažnih kartona i papira rijetko se primjenjuje, a ukoliko se ipak primjeni onda se koristi isključivo za izradu bijelih gornjih slojeva kartona (Müller-Mederer, C, Putz, H-J, Gottsching, T, 2000). Upravo iz razloga što nisu proizvedeni postupkom deinking flotacije, smeđa klasa recikliranih papira i kartona i nakon faze recikliranja u svom sastavu zadržava određenu količinu nevlaknate materije (zaostatke punila, djeliće tiskarske boje i ljepljive čestice) iz razloga što tehnološki postupak razvlaknjivanja i čišćenja nije dovoljno učinkovit da ih iz pulpe potpuno ukloni (McKinney, R, 1997). Budući da deinking flotacija nije primijenjena ni u prijašnjim fazama izrade takvih papira i kartona i s obzirom da bi se takva vrsta starog papira opet jednom mogla naći u ciklusu recikliranja, s većim brojem reciklacija samo se povećava akumulacija rezidua anorganskih tvari i sastavnica tiskarskih boja. Ako takav materijal u svojoj ambalažnoj primjeni dođe u direktan kontakt s prehrambenim namirnicama, a posebno s onima koje su masne i/ili zagrijane, vrlo je vjerojatno da će iz navedenih nečistoća potencijalno toksične tvari migrirati u zapakiranu hranu.

Tehnički bilten konfederacije papirne industrije Ujedinjenog Kraljevstva (CPI: Confederation of Paper Industries, UK) navodi tipične sastavnice sekundarne sirovine (starog papira) koje se koriste u proizvodnji valovitog kartona. Tako se u sastavu starih kartona i kutija od valovitog kartona osim vlaknatog materijala u malim količinama mogu naći i ostale tvari poput ljepila (kombinacija škroba i vode s vrlo malim količinama natrijevog hidroksida i boraksa), fleksografske tiskarske boje (koje su najčešće na bazi vode i koje su zastupljene u količini manjoj od 5% ukupne mase valovite ljepenke), ljepila na bazi polivinil acetata (koji se nanosi u količinama manjim od 0.1% ukupne mase valovite ljepenke). Nadalje, prisutne su još i ostale tvari kao što su npr. polietilenski filmovi/folije, akrilni polimerni premazi, dijelovi metala, plastike, hot-melt ljepila, sve skupa u količinama manjim od 3% ukupnog vlaknatog materijala (CPI, 2006).

Ukoliko se navedene nečistoće recikliranjem dovoljno učinkovito ne uklone iz pulpe, zaostaci punila, tiskarskih boja, lakova, ljepila i ostalih tvari, negativno će utjecati ne samo na

kemijska svojstva glede zdravstvene ispravnosti novog papira i kartona, već će navedene nečistoće smanjiti mehanička svojstva - jakost papira. Poznato je da čestice nečistoća kao i čestice punila svojom prisutnošću utječu na sposobnost vezivanja vlakno - vlakno (Lozo, B, 2004). Vlakanca u okolini takve čestice ne mogu se dobro međusobno povezati, pa nastaju pukotine u strukturi lista uzrokujući opadanje mehaničkih svojstava papira.

S obzirom da je trend u proizvodnji linera (ravnih slojeva valovitog kartona) usmjeren prema izradi papira manjih gramatura, pri čemu se sama proizvodnja odvija pri većim radnim brzinama papir-stroja, od izuzetne je važnosti da reciklirana vlakanca (porijeklom iz smeđe klase starog papira i kartona) budu zadovoljavajuće čvrstoće i fleksibilnosti kako bi izdržala sva mehanička naprezanja kojima su izložena tijekom proizvodnog procesa. Zbog toga je kvaliteta starog papira iz kojeg se recikliranjem proizvode navedeni lineri od izuzetne važnosti. Uz uobičajeno dodavanje određene količine primarnih vlakanaca recikliranoj vlaknatoj sirovini, u zadnje vrijeme sve se više razmatra mogućnost recikliranja uz primjenu deinking flotacije. U tom pravcu su provedena brojna istraživanja u kojima se u proizvodnji linera, smeđe klase starog papira i kartona podvrgavaju procesu deinking flotacije, kako bi se dobila kvalitetnija vlakanca. Većina tih istraživanja dokazala su da se primjenom deinking flotacije vlakancima povećava kvaliteta u smislu boljih mehaničkih svojstava, pri čemu se isto tako smanjuje količina kemijskih kontaminanata (anorganskih tvari i ostalih nečistoća).

Tako su Müller-Mederer, Putz i Gottsching flotirali sedam različitih industrijskih pulpi koje se rabe u proizvodnji valovitog kartona i ljepenke. Zaključili su da flotacija poboljšava mehanička svojstva recikliranih listova do određenog nivoa, te da utječe na smanjenje kemijskih kontaminanata (teških metala, PCB, PCP) kao i na smanjenje količine ljepljivih čestica (Müller-Mederer, C, Putz, H-J, Gottsching, T, 2000).

U sklopu znanstvenog projekta IW 060113 koji je proveden na njemačkom institutu *PTS – Papiertechnische Stiftung* u periodu od 2006. do 2008. godine, istražila se mogućnost integracije flotacijske faze u pripremi recikliranih vlakanaca za proizvodnju ambalažnih papira i kartona (Brenner, T, 2006). Rezultati studije dokazali su da se flotacijom značajno smanjuje udio anorganskih čestica (punila) i hidrofobnih čestica što na posljepku pozitivno utječe na mehanička svojstva recikliranih papira. (Brenner, T, Strunz, A-M, 2008).

U uvodu nabrojena istraživanja bila su motivom da se izvrše ispitivanja zdravstvene ispravnosti industrijski proizvedenih recikliranih linera koji se koriste kao ambalaža za pakiranje prehrambenih namirnica. U veljači 2008. godine na znanstvenom institutu *LEPAMAP (Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polimers)* pri Sveučilištu u Gironi, u Španjolskoj započeta su preliminarna ispitivanja gdje su se analizirali lineri proizvedeni u Republici Hrvatskoj, izrađeni s različitim udjelom recikliranih vlaknaca. Lineri su bili proizvedeni postupkom recikliranja koji nije uključivao deinking flotaciju. Zbog toga je liner s najvećim udjelom recikliranih vlaknaca, u posebnom dijelu ove studije, bio podvrgnut postupku deinking flotacije kako bi se utvrdilo eventualno smanjenje kemijskih kontaminanata nakon provedene flotacije. Osim utvrđivanja smanjenja kemijskih kontaminanata na recikliranim laboratorijskim listovima koji su se izradili prije i poslije provedene flotacije, analizirale su se i ostale važne karakteristike recikliranih papira (mehanička i optička svojstva) čime se nastojala utvrditi efikasnost postupka provedene deinking flotacije.

S obzirom da je u to vrijeme u Hrvatskoj bio na snazi *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* iz 2004. godine (NN 46/2004) u kojem nisu bili detaljnije definirani zahtjevi koji bi se odnosili na ambalažu od recikliranog papira i kartona, zdravstvena ispravnost materijala koji su bili podvrgnuti analizi referirala se na njemački pravilnik *Saveznog instituta za procjenu rizika (BfR) - Preporuke XXXVI* (BfR, 2009), tako da su kontaminanti koje je bilo nužno detektirati u navedenim kartonima i papirima morali biti u skladu s ograničenjima navedenima u BfR preporukama. U tada aktualnom hrvatskom pravilniku, u članku 105. spomenut je reciklirani papir u samo jednoj rečenici. Člankom je određeno da stari papir ili već upotrebljavani papir ne smije koristiti za neposredno pakiranje hrane koja se troši u neprerađenom stanju, ili ukoliko se s nje ne odstranjuje vanjski sloj. U međuvremenu hrvatski *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* mijenjao se dva puta (2008. i 2009. godine) kako bi bio sukladan većini europskih propisa i preporuka.

3.2.1 Materijali i metode

Za provjeru zdravstvene ispravnosti recikliranih papira i kartona odabrane su tri različite vrste industrijski proizvedenih papira (linera), koji su u svom sastavu sadržavali različite udjele recikliranih vlakana. Navedeni lineri uobičajeno se koriste kao ravni slojevi papira od kojih se izrađuju valoviti kartoni i kutije za prehrambenu ambalažu. Služe prvenstveno za pakiranje voća i povrća, međutim analizirali su se prema kriterijima koji se odnose za ambalažu u kojoj se pakira suha-masna hrana (poput pize, prženih krumpirića, kolača i slastica). Također se kao četvrti uzorak analizirala kartonska ambalaža za pakiranje prženih krumpirića koja je na vanjskoj i unutarnjoj strani bila otisnuta.

Prvi uzorak - **kraftliner** bio je sastavljen od uglavnom od primarnih vlakana, dok se drugi uzorak - **smeđi testliner** sastojao od kombinacije primarnih i sekundarnih (recikliranih) vlakana. Treći uzorak - **šrenc** papir bio je proizveden od isključivo recikliranih vlakana. Jedini otisnuti uzorak - **karton s tiskom** (kartonska ambalaža za pržene krumpiriće) bio je izrađen od kombinacije flotiranih i recikliranih vlakana te je sadržavao premaz s vanjske strane na kojem se nalazio otisak. Unutrašnjost kartona bila je djelomično otisnuta jednom procesnom bojom, prekrivajući približno 40% površine.

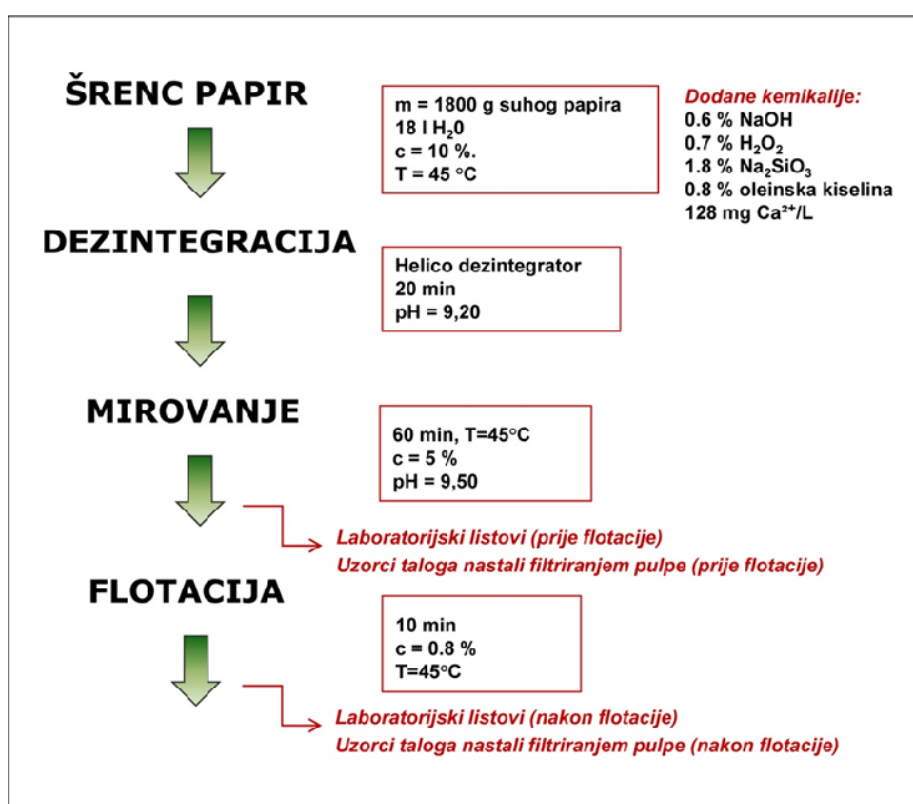
Tablica 16. Karakteristike ispitivanih recikliranih papira i kartona

| Uzorak | Gramatura (g/m ²) | Apsolutna vlaga (%) |
|--------------------|-------------------------------|---------------------|
| 1. Kraftliner | 139 | 6.3 |
| 2. Smeđi testliner | 129 | 4.0 |
| 3. Šrenc | 110 | 3.6 |
| 4. Karton s tiskom | 252 | 5.3 |

Budući da je šrenc uzorak bio izrađen od vlakana najlošije kvalitete i s obzirom da se u sadržaju tog papira nalazio velik broj nečistoća, navedeni se uzorak podvrgnuo postupku dodatnog *odbojavanja* metodom deinking flotacije kako bi se utvrdilo eventualno smanjenje kontaminanata nakon provedenog tretmana (uzorak nije bio otisnut). Provedbom deinking flotacije također se očekivalo poboljšanje mehaničkih svojstava recikliranog papira.

Deinking flotacija šrenc papira

Međunarodno udruženje industrije deinkinga – INGEDE (*The International Association of the Deinking Industry*) razvilo je standardnu laboratorijsku metodu kemijske deinking flotacije s ciljem da se ujednače procedure u reciklaciji tiskanih proizvoda kao i pravila koja se odnose na vrednovanje učinkovitosti deinking flotacije, kako bi rezultati dobiveni na različitim institutima i laboratorijima diljem Europe bili međusobno usporedivi (Hanecker, E, 2008). Stoga je deinking flotacija šrenc uzorka provedena u laboratorijskim uvjetima prema standardu i proceduri opisanoj u INGEDE metodi br. 11.



Slika 19. Shematski prikaz deinking flotacije

Usitnjeni šrenc papir (1800 g apsolutno suhog uzorka) stavljen je u – *Helico* dezintegrator. Istom je dodano 18 l deionizirane vode i 7,62 g CaCl₂ · 2H₂O kako bi se postigla odgovarajuća tvrdoća vode (128 mg Cl²⁺/l). Zatim su dodana i kemijska sredstva: 0.6% NaOH, 1,8 % Na₂SiO₃, 0.7 % H₂O₂ , 0.8 % oleinske kiseline (sve izraženo u postotnom odnosu na suhi uzorak papira) te je razvlaknjivanje uzorka provedeno pri konzistenciji pulpe od 10 % i temperaturi od 45 °C. Zatim se vlaknata suspenzija razrijedila dodatkom novih 18 l deionizirane vode s dodatkom 8.47 g CaCl₂ · 2H₂O čime se konzistencija smanjila na 5%, a pH

je iznosio 9.20. Pri tim uvjetima pulpa je mirovala 60 minuta, da bi se zatim izdvojilo 8000 ml suspenzije kojoj se dodalo 42 litre deionizirane vode uz dodatak od 19.76 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kako bi se konzistencija smanjila na 0.8% i suspenzija pripremila za flotaciju. Suspenzija se zatim flotirala u trajanju od 10 minuta pri temperaturi od 45 °C (stupanj protoka zraka: 400 l/min; brzina miješalice u suspenziji 1150 o/min; tlak 1.5 atm). Tijekom cijelog vremena trajanja flotacije s površine se ručno uklanjala pjena.



Slika 20a. Dezintegracija šrenc papira



20b. Dezintegrirana vlaknata suspenzija



Slika 21a. Flotacija šrenc papira



21b. Flotacijska pjena

Poradi **evaluacije učinkovitosti deinking flotacije** izrađeni su *laboratorijski listovi* recikliranog papira nakon dezintegracije (uzorci prije flotacije) i nakon deinking flotacije (flotirani uzorci) prema TAPPI standardnoj metodi T 205, te je paralelno s tim provedena filtracija vlaknate suspenzije na Büchner-ovom lijevku pa su tako napravljeni *uzorci taloga* od uzoraka pulpe nastale prije te nakon provedene flotacije. Također je na Büchner-ovom lijevku izvršena i filtracija sakupljene *flotacijske pjene* od koje se također formirao uzorak taloga. Sve je obavljeno prema uputama i parametrima koji su opisani u INGEDE metodi br. 1. Filterski talozi izrađeni su sa svrhom kako bi se što preciznije mogla utvrditi količina anorganske materije (punila) zaostale u pulpi nakon flotacije, kao i količina traženih kemijski kontaminanata. Razlog tome stoji u činjenici da se laboratorijski listovi formiraju na uređaju

čiji glavni dio predstavlja okruglo sito (na kojem se isprepliću vlakanca budućeg papira) pa prema tome postoji mogućnost da čestice punila i ostali kontaminanti djelomično iscure kroz okna sita (međutim i u industrijskoj proizvodnji papir se formira upravo na situ papir-stroja).



Slika 22a. Filtracija vlaknate suspenzije **22b.** Izrada filterskog taloga celulozne suspenzije

Nakon što su se izradili laboratorijski listovi i uzorci filterskih taloga od suspenzije vlaknaca prije i nakon izvršene flotacije, na istima su provedena ispitivanja optičkih svojstava: *ISO svjetline*: stupanj refleksije difuznog svjetla valne duljine 457 nm s površine sloja uzorka (ISO 2470), *zaostale efektivne koncentracije boje* — *ERIC* (engl. Effective Residual Ink Concentration) (TAPPI T 567 pm-97). ERIC se određuje mjerenjem stupnja apsorpcije svjetlosti valne duljine 950 nm na površini papira. U tom infracrvenom spektralnom području isključivo crna tiskarska boja apsorbira svjetlost, a ne lignin, bojila ili ostali koloranti koji su time isključeni iz rezultata istraživanja (Carré, B, 2005). Također se, odredio stupanj uklanjanja (eliminacije) boje – *faktor* IE_{ERIC} kako bi se utvrdila učinkovitost deinking flotacije.

Također su u svrhu procjene efikasnosti deinking flotacije izvršena ispitivanja mehaničkih svojstava laboratorijskih listova izrađenih prije i nakon flotacije. Odredila im se *otpornost prema kidanju* (prekidna jakost) izražena kao indeks kidanja (TAPPI T 404 cm-92), *otpornost prema cijepanju* (Elmendorfova metoda) izražena kao indeks cijepanja (TAPPI T 414 om-98) kao i *otpornost prema tlaku ili prskanju* izražena kao indeks prskanja (TAPPI T 403 om-97).

Na uzorcima originalnog šrenc papira, laboratorijskim listovima i uzorcima taloga izrađenim od vlaknate suspenzije prije i nakon flotacije te na uzorku taloga flotacijske pjene odredila se količina zaostalog pepela žarenjem na 900 ± 25 °C (HRN ISO 2144, TAPPI T 413 om-93).

Sadržaj pepela u papiru, kartonu ili ljepenki je postotno izražen zaostatak nakon žarenja suhog uzorka na 900°C. Točna odvaga uzorka osušenog do konstantne mase žarena je u mufolnoj peći tijekom jednog sata. Žarenjem sva organska materija u papiru sagorijeva, pa se pepeo zaostao nakon žarenja sastoji od isključivo anorganskih tvari. Dobiveni sadržaj pepela obično se poistovjećuje sa sadržajem punila u papiru (Golubović, A, 1993). Udio pepela izražen je s obzirom na početnu masu osušenog uzorka:

$$A = \frac{A_w}{B_w} \cdot 100 \text{ [%]} \quad [2]$$

gdje je:

A – sadržaj pepela, [%]

A_w – masa pepela, [g]

B_w – masa suhog uzorka, [g]

Osim navedenih ispitivanja, provedene su i **analize zdravstvene ispravnosti** na svim uzorcima linera (kraftlineru, smeđem testlineru i šrencu), otisnutom kartonu – ambalaži za pržene krumpiriće, laboratorijskim listovima i uzorcima filter taloga izrađenim od suspenzije vlaknaca prije i poslije flotacije šrenc uzorka. Analize su obuhvaćale određivanje sadržaja primarnih aromatskih amina, diizopropilnaftalena (DIPN), ukupnog sadržaja ftalata, pentaklorofenola, polikloriranih bifenila (PCB), formaldehida i teških metala (Cd, Pb, Hg) različitim analitičkim postupcima nakon ekstrakcije papira i/ili kartona u vodenom ili organskom otapalu. Provedeni su testovi migracije obojenih tvari (koloranata) iz ispitivanih uzoraka kao i optičkih bjelila. Rađena su i mikrobiološka ispitivanja u svrhu određivanja eventualne prisutnosti antimikrobnih tvari u uzorcima.

Kako bi se odredila koncentracija teških metala (Cd, Pb, Hg), pentaklorofenola (PCP) i sadržaj formaldehida, uzorci papira i kartona **ekstrahirani su u hladnoj vodi** prema standardu EN 645:1993 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs – Preparation of a cold water extract*).

Određivanje količine **pentaklorofenola (PCP)** iz vodenog ekstrakta papira izvršeno je prema standardu EN ISO 15320:2003 (*Pulp, paper and board - Determination of pentachlorophenol in an aqueous extract*). PCP iz vodenog ekstrakta koncentriran je ekstrakcijom u čvrstoj fazi

uporabom fenilne SPE kolone (engl. solid phase extraction). PCP je zatim eluiran iz kolone pomoću heksana, acetiliran anhidridom octene kiseline te je količina prisutnog PCPa određena metodom plinske kromatografije uz primjenu detektora zahvata elektrona (GC-EDC).



Slika 23. Vodeni ekstrakti ispitivanih uzoraka papira/kartona

Sadržaj **formaldehida** određen je prema standardu EN 1541:2001 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Determination of formaldehyde in an aqueous extract*). Vodenom ekstraktu ispitivanog papira/kartona dodao se reagens pripremljen od amonijevog acetata i acetilacetona (2,4 pentadion). Formaldehid u ekstraktu u prisustvu amonijevog acetata reagira s acetilacetonom tvoreći 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidin. Otopina pritom poprimi blago zelenkastu boju. Apsorbancija ekstrakta određuje se spektrofotometrijski – prolaskom monokromatske svjetlosti valne duljine 410 nm kroz navedenu otopinu. Na taj način se iz izmjerene količine svjetlosti koju je otopina apsorbirala utvrdila koncentracija formaldehida.

Količina **metalnih iona** iz vodenog ekstrakta utvrdila se sukladno standardima EN 12497:2005 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Determination of mercury in an aqueous extract*) i EN 12498:2005 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Determination of cadmium and lead in an aqueous extract*). Sadržaj metala u vodenom ekstraktu odredio se pomoću induktivno spregnute plazma (ICP) spektrometrije.

Određivanje sadržaja **polikloriranih bifenila (PCB)** u ispitivanim uzorcima papira i kartona izvršeno je u skladu sa standardom ISO 15318:2001 (*Pulp, paper and board. Determination*

of 7 specified polychlorinated biphenyls) Za svaki analizirani papir i karton uzeto je po 2 grama uzorka koji se zatim ekstrahirao zagrijavanjem otopine etanola s natrij-hidroksidom. Potom se 25 ml dobivenog ekstrakta pomiješalo s 50 ml destilirane vode te se takva otopina pročistila na SPE kolonama C₁₈ (engl. solid phase extraction) koje su se na kraju eluirale s heksanom. Prisutni PCB-i kvantificirali su se metodom plinske kromatografije uz primjenu detektora zahvata elektrona (GC-EDC).

Za određivanje sadržaja ukupnih *ftalata* i *diizopropilnaftalena*, ispitivani uzorci papira i kartona ekstrahirali su se u diklormetanu, da bi se zatim otopina ekstrakta stavila u ultrazvučnu kupelj u trajanju od jednog sata, te naposljetku profiltrirala preko bezvodnog natrijevog-sulfata prethodno ispranog diklorom. Zatim se otopina najprije uparila na 5ml, a zatim u struji dušika uparila do 1 ml te injektirala u plinski kromatograf s masenim detektorom (GC-MS) gdje se utvrdila koncentracija pojedinih toksikanata. Metoda određivanja sadržaja DIPN-a, sukladno standardu HRN EN 14719:2008 (*Pulpa, papir, karton – Određivanje sadržaja diizopropilnaftalena (DIPN) ekstrakcijom otapala*) omogućava kvantitativno određivanje sadržaja DIPN-a iz ekstrakta otapala, pri čemu granica detekcije iznosi približno 0.6 mg/kg.

Sadržaj *primarnih aromatskih amina* u svakom pojedinom uzorku određen je na sljedeći način: 1 dm² uzorka ekstrahirao se u 200 ml hladne vode da bi se dobivena otopina zatim pomiješala s 50 ml diklormetana u lijevku za odjeljivanje te ostavila da odstoji 4 do 5 sati. Otopina se zatim profiltrirala preko bezvodnog natrijevog sulfata te se u struju dušika uparila do suhog. Dobivenom ostatku dodalo se 1 ml metanola te se iz takve otopine metodom tekućinske kromatografije s masenim detektorom (LC-MS) odredila koncentracija primarnih aromatskih amina izraženih kao anilin.

Određivanje migracije *obojenih tvari (koloranata)* i *fluorescentnih optičkih bjelila* iz ispitivanih uzoraka papira i kartona izvršilo se prema standardima EN 646:2000 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs - Determination of colour fastness of dyed paper and board*) i HRN EN 648:2002 (*Papir i karton koji dolaze u dodir s namirnicama -- Određivanje postojanosti fluorescentno izbijeljenog papira i kartona*). U tim se standardnim procedurama uzorak ispitivanog papira/kartona dimenzija 2x5 mm (posebno strana A i strana B za svaki uzorak) stavlja između dva *fiberglas* filter papira (filter papir od sintetičkih - staklenih vlaknaca) koji su prethodno zasićeni propisanom modelnom otopinom. Kao

modelne otopine rabe se maslinovo ulje, 3% octena kiselina, deionizirana voda, izooktan (2,2,4 – trimetil pentan) i modelna otopina sline. Zatim se filter papiri zajedno s uzorkom ispitivanog papira/kartona stavljaju između dva laboratorijska stakalca, pa se omotaju polietilenskom folijom te se na njih polaže uteg mase 1 kg koji pritišće uzorak u trajanju od 24 sata. Po isteku navedenog vremena, izvade se uzorci filter papira i sljedeća se 24 sata suše na zraku u tamnoj komori, bez pristupa svjetlosti. Nastala promjena boje na filter papiru (koja je rezultat migracije optičkih bjelila ili koloranata s ispitivanog uzorka na filter papir) procjenjuje se ili vizualnom metodom - usporedbom filter papira sa serijom standardnih komparacijskih fluorescentnih papira (kod ispitivanja migracije optičkih fluorescentnih bjelila) ili spektrofotometrijskim mjerenjem kojim se utvrđuje nastala razlika u svjetlini filter papira nakon provedenog testa (kod ispitivanja migracije koloranata).

Mikrobiološke analize provedene su sukladno standardu HRN EN 1104:2002 (*Papir i karton koji dolaze u dodir s namirnicama - Određivanje prijenosa antimikrobnih sastojaka*) s ciljem detektiranja **transfera antimikrobnih tvari iz papira ili kartona**. U Petrijevim posudama, na odgovarajućim hranjivim podlogama, kultivirane su bakterije roda *Bacillus Subtilis* i kulture plijesni *Aspergillus Niger*. U tako pripremljene Petrijeve posude stavila su se po 3 kružno izrezana uzorka ispitivanih papira/kartona. Nakon inkubacije koja je trajala 3 dana na temperaturi od 30°C (za uzgoj bakterija) i 5 dana pri temperaturi od 25°C (za porast plijesni) promatralo se postoji li zona inhibicije rasta kako bakterija, tako i plijesni. Inhibicije rasta navedenih kultura u okolini uzoraka predstavljaju indikator da su u ispitivanim uzorcima papira/kartona prisutne antimikrobne tvari.

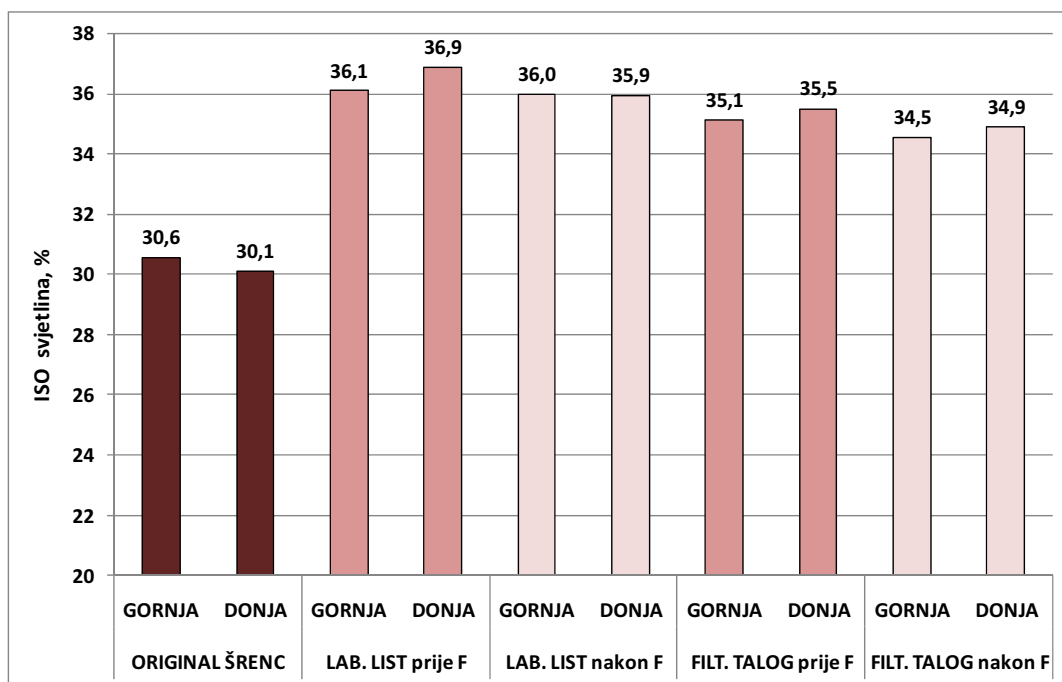
U slučaju svih opisanih analiza zdravstvene ispravnosti, testiranja uzoraka papira i kartona izvedena su s jednim ponavljanjem, pa će prikazani rezultati u daljnjem tekstu biti izraženi kao aritmetička sredina dvaju mjerenja.

3.2.2 Rezultati

a) Evaluacija učinkovitosti deinking flotacije

Optička svojstva

Na slici 24. prezentirani su rezultati ISO svjetline (R_{457}) tj. stupnja refleksije difuznog svjetla valne duljine 457 nm s površine sloja originalnog šrenc papira kao i s površine laboratorijskih listova te filter taloga izrađenih od vlaknate suspenzije prije i nakon postupka deinking flotacije (rezultati su prikazani zasebno za gornju i donju stranu uzoraka). ISO svjetlina (%) papira, kartona i pulpe definira se kao odnos stupnja refleksije difuznog plavog svjetla ($\lambda=457$ nm) s površine neprozirnog uzorka papira (list papira u snopu) prema stupnju refleksije idealnog reflektirajućeg tijela (PITA, 2005).

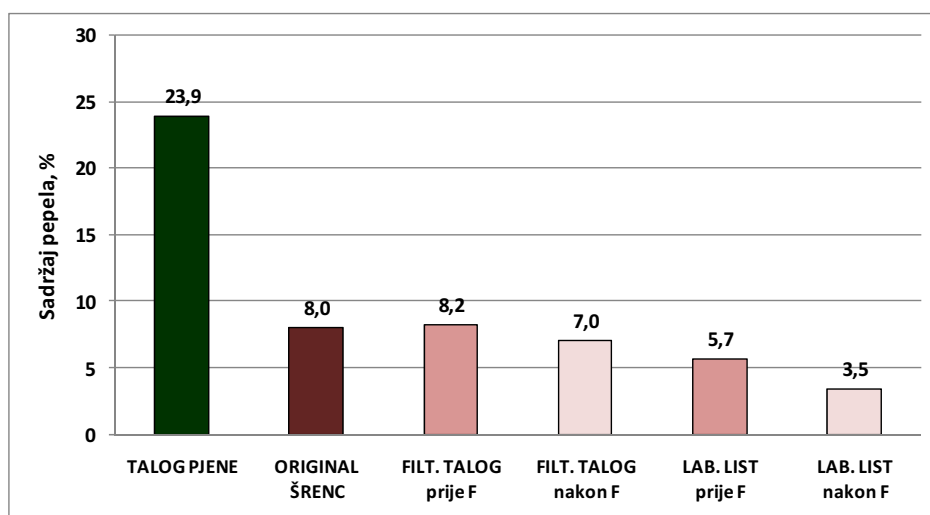


Slika 24. Rezultati ISO svjetline ispitivanih uzoraka

(lab. list prije/nakon F = laboratorijski list izrađen prije/nakon flotacije, filt. talog = filter talog)

Ukoliko se prikazani rezultati promotre kao aritmetička sredina izmjerenih vrijednosti svjetline na gornjoj i donjoj strani pojedinog uzorka, može se uočiti da do određenog povećanja svjetline dolazi nakon dezintegracije šrenc papira (uzorci izrađeni prije flotacije) i to za 20.3% u slučaju uzoraka laboratorijskih listova, te za 16.3% u slučaju uzoraka filter

taloga, u odnosu na original. Nakon provedene deinking flotacije dolazi do blagog opadanja svjetline i to za 1% u slučaju uzoraka laboratorijskih listova te za 1.5% u slučaju uzoraka filter taloga. Ovi pomalo neočekivani rezultati blagog smanjenja svjetline mogu se objasniti redukcijom količine punila nakon provedene deinking flotacije što je potvrđeno rezultatima dobivenim ispitivanjem sadržaja pepela u istim uzorcima (slika 25). Količina pepela tj. anorganske materije koja zaostaje nakon jednog sata žarenja uzorka papira/kartona na temperaturi od 900 °C izjednačuje se s količinom punila u ispitivanom uzorku. U ambalažni papir kao što je šrenc u pravilu se ne dodaju punila, međutim njih u materijalu ipak ima s obzirom da je papir proizveden od starog papira u kojem je najvjerojatnije bilo punila ili pigmentnog premaza.

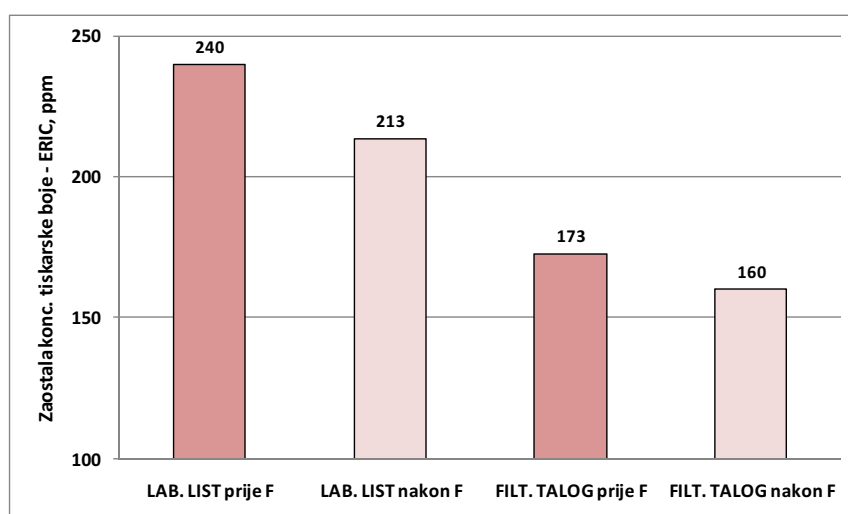


Slika 25. Rezultati ispitivanja sadržaja pepela

Iz rezultata ispitivanja količine anorganske materije (pepela) u uzorcima papira i taloga vidljivo je da je najveći sadržaj pepela pronađen u talogu pjene (23.9%), dok je u originalnom uzorku šrenc papira nađeno 8% pepela. Iz rezultata se također može uočiti da se sadržaj pepela nakon flotacije smanjio i to za 38.6% u slučaju uzoraka laboratorijskih listova (smanjenje sa 7.0% na 3.5%) i za 14.6% u slučaju uzoraka filter taloga (smanjenje s 8.2% na 5.7%).

Rezultati ispitivanja zaostale efektivne koncentracije boje (ERIC) u ispitivanim uzorcima laboratorijskih listova te filter taloga prije i nakon provedene deinking flotacije prikazani su na slici 26. Izmjerena vrijednost ERIC-a (ppm) zapravo ne daje podatak o točnoj količini

zaostale tiskarske boje u recikliranom papiru, već predstavlja podatak o efektu tamnjenja papira do kojeg dolazi upravo zbog zaostalih sitnih čestica tiskarske boje u recikliranoj pulpi (Internet, ERIC, 2010). Budući da se tiskarska boja najčešće fragmentira u velik broj oku nevidljivih čestica (manjih od 40 μm), time se povećava apsorpcija svjetlosti na površini papira, što na kraju rezultira gubitkom svjetline papira. Analogno navedenome, što je stupanj fragmentacije tiskarske boje veći, veća je i izmjerena vrijednost ERICa (CTP, 2002).



Slika 26. Rezultati ispitivanja zaostale koncentracije tiskarske boje (ERIC)

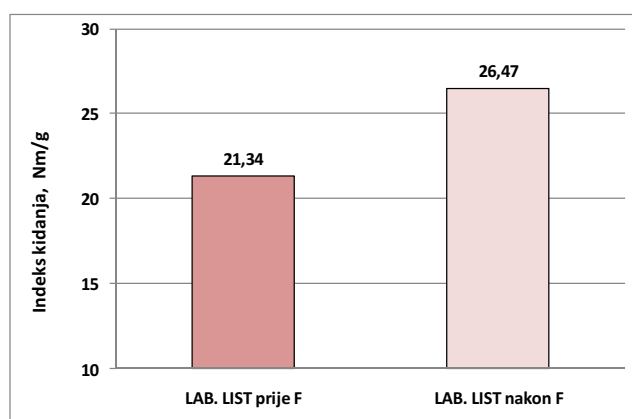
Iz izmjerenih ERIC vrijednosti moguće je izračunati stupanj eliminacije boje - faktor IE_{ERIC} prema jednadžbi:

$$IE_{ERIC} \text{ u } \% = \frac{ERIC_p - ERIC_d}{ERIC_p} \times 100 \quad [3]$$

gdje $ERIC_p$ predstavlja izmjerenu vrijednost na uzorcima izrađenim prije flotacije, dok $ERIC_d$ predstavlja izmjerenu vrijednost na uzorcima izrađenim nakon flotacije. Tako je stupanj eliminacije boje u slučaju uzoraka laboratorijskih listova iznosio 10.9%, dok je stupanj eliminacije boje određen na uzorcima filter taloga iznosio 7.3%.

Mehanička svojstva

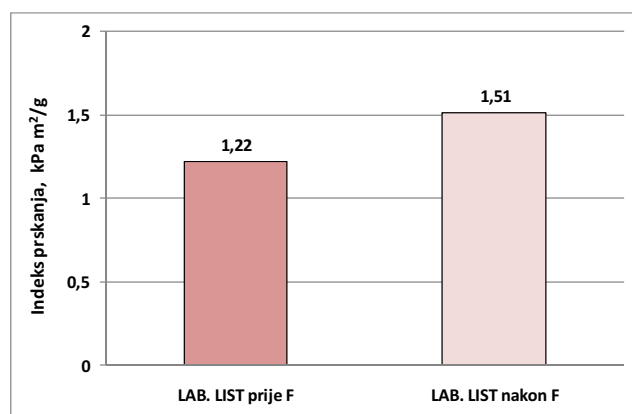
Rezultati ispitivanja otpornosti recikliranih papira prema kidanju (prekidne jakosti) izraženi kao indeks kidanja za laboratorijski list izrađen prije i nakon deinking flotacije prikazani su na slici 27.



Slika 27. Rezultati ispitivanja prekidne jakosti recikliranih papira

Ukoliko se usporede rezultati prekidne jakosti određene na uzorcima laboratorijskih listova izrađenih prije deinking flotacije s rezultatima prekidne jakosti dobivene ispitivanjem laboratorijskih listova izrađenih nakon flotacije uočava se da je deinking flotacija pozitivno utjecala na mehanička svojstva recikliranih listova povećavši prekidnu jakost za 24%.

Rezultati ispitivanja otpornosti recikliranih papira prema tlaku (prskanju) izraženi kao indeks prskanja za laboratorijski list izrađen prije te nakon deinking flotacije prikazani su na slici 28.

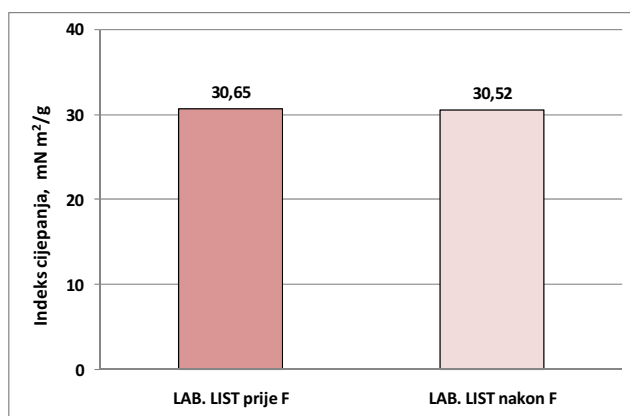


Slika 28. Rezultati ispitivanja otpornosti recikliranih papira prema tlaku (prskanju)

Ako se usporede rezultati dobiveni na laboratorijskim listovima prije flotacije u odnosu na rezultate koji su dobiveni na listovima izrađenim nakon provedene deinking flotacije, rezultati ukazuju na povećanje otpornosti prema tlaku (prskanju) za 23.8%

Rezultatima ispitivanja potvrđeno povećanje otpornosti prema kidanju i prskanju nakon provedene deinking flotacije moguće je dovesti u korelaciju s redukcijom sadržaja pepela (punila) na istim uzorcima recikliranih papira. Smanjenje količine punila najvjerojatnije je pozitivno utjecalo na međusobno povezivanje vlaknaca što je recikliranim papirima dalo bolja mehanička svojstva.

Rezultati ispitivanja otpornosti recikliranih papira prema cijepanju izraženi kao indeks cijepanja za laboratorijski list izrađen prije i nakon deinking flotacije prikazani su na slici 29.

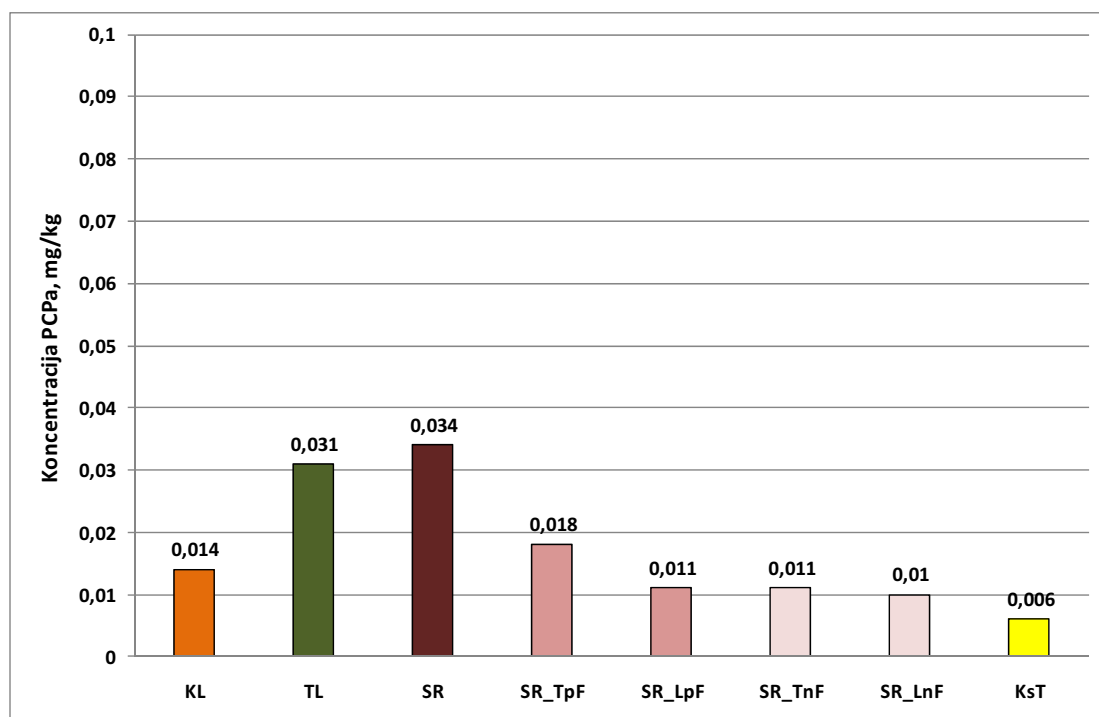


Slika 29. Rezultati ispitivanja otpornosti recikliranih papira prema cijepanju

Rezultati ispitivanja ukazuju na činjenicu da je otpornost prema cijepanju ostala gotovo ista nakon provedene deinking flotacije odnosno da flotacija nije bitno utjecala na otpornost recikliranih papira prema cijepanju.

a) Evaluacija zdravstvene ispravnosti ispitivanih uzoraka papira/kartona

Prema pravilniku njemačkog Saveznog instituta za procjenu rizika : *BfR - Preporuke XXXVI*, u gotovom papiru/kartonu ne smije biti prisutan pentaklorofenol u koncentraciji većoj od 0.15 mg/kg papira/kartona. Rezultati ispitivanog sadržaja pentaklorofenola iz vodenog ekstrakta analiziranih uzoraka prikazani su slikom 30.



Slika 30. Sadržaj pentaklorofenola (PCP) u vodenim ekstraktima ispitivanih uzoraka (KL-kraftliner, TL-smeđi testliner, SR-šrenc, SR_TpF-filter talog izrađen od šrenc pulpe prije flotacije, SR_LpF-laboratorijski list izrađen od šrenc pulpe prije flotacije, SR_TnF-filter talog izrađen od flotirane šrenc pulpe, SR_LnF-laboratorijski list izrađen od flotirane šrenc pulpe, KsT-karton s tiskom-ambalaža za pržene krumpiriće)

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da niti u jednom uzorku ispitivanog papira/kartona ili filter taloga nije pronađena veća koncentracija PCPa od pravilnikom propisane granične vrijednosti od 0.15 mg/kg. Ukoliko se promotre rezultati dobiveni analizom šrenc papira i reciklirane pulpe nastale prije i poslije flotacije navedenog uzorka, može se primjetiti postupno smanjenje koncentracije PCPa nakon provedene deinking flotacije (rezultati su posebno izraženi kod uzoraka filter taloga gdje se uočava smanjenje koncentracije PCPa nakon provedene dezintegracije za gotovo 2 puta te nakon provedene flotacije za približno 3 puta u odnosu na original).

Prema propisima *BfR Preporuka*, u vodenom ekstraktu gotovog papira ne smije biti više od 1.0 mg formaldehida po dm² papira. U tablici 17. prikazane su detektirane koncentracije formaldehida u vodenim ekstraktima ispitivanih uzoraka iz kojih je jasno vidljivo da se sve izmjerene vrijednosti nalaze izrazito ispod pravilnikom propisane granične vrijednosti od 1,0 mg/dm².

Tablica 17. Koncentracija formaldehida (mg/dm²) detektirana u vodenom ekstraktu uzoraka

| Uzorak | Koncentracija (mg/dm ²) | Ograničenje (mg/dm ²) |
|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| KL-kraftliner | 0.003 | 1.0 |
| TL-smeđi testliner | 0.007 | 1.0 |
| SR-šrenc | 0.004 | 1.0 |
| SR_TpF (talog prije flotacije) | 0.012 | 1.0 |
| SR_LpF (list prije flotacije) | 0.002 | 1.0 |
| SR_TnF (talog nakon flotacije) | 0.008 | 1.0 |
| SR_LnF (list nakon flotacije) | 0.001 | 1.0 |
| KsT-karton s tiskom | 0.008 | 1.0 |

Prema propisima *BfR Preporuka* koncentracija metalnih iona (određena u hladnom vodenom ekstraktu papira) ne smije biti veća od **0.3** µg po gramu papira (**Hg**); **0.5** µg po gramu papira (**Cd**) i **3** µg po gramu papira (**Pb**). Testiranje nije potrebno izvršiti za materijale u koji dolaze u direktan kontakt sa suhom, nemasnom hranom (tablica 8, str. 70).

Tablica 18. Koncentracija metalnih iona detektirana u vodenom ekstraktu uzoraka

| Količina u vodenom ekstraktu | Hg | Cd | Pb |
|--------------------------------|--------------|---------|---------|
| | mg/kg papira | | |
| Ograničenje | 0.3 | 0.5 | 3 |
| KL-kraftliner | <0.050 | <0.025 | <0.025 |
| TL-smeđi testliner | <0.050 | <0.025 | 0,327 |
| SR-šrenc | < 0.050 | < 0.025 | 0.040 |
| SR_TpF (talog prije flotacije) | < 0.050 | < 0.025 | 0.037 |
| SR_LpF (list prije flotacije) | < 0.050 | < 0.025 | 0.031 |
| SR_TnF (talog nakon flotacije) | < 0.050 | < 0.025 | < 0.025 |
| SR_LnF (list nakon flotacije) | < 0.050 | < 0.025 | < 0.025 |
| KsT-karton s tiskom | < 0.050 | < 0.025 | < 0.025 |

Rezultati određivanja količine metalnih iona iz vodenog ekstrakta prikazani su tablicom 2. Iz rezultata je vidljivo da su količine detektiranih metala za sve ispitane uzorke izrazito ispod pravilnikom propisanih graničnih vrijednosti.

Evaluacija migracije koloranata izvršena je utvrđivanjem razlike u svjetlini (ΔY_{tristm}) filter papira prije i poslije provedenog migracijskog testa. Površina filter papira (zasićenog propisanom modelnom otopinom) koja za vrijeme testiranja dolazi u kontakt s ispitivanim uzorkom, izmjerena je spektrofotometrom prije te nakon provedenog migracijskog testa (pri čemu je mjerena samo tristimulusna vrijednost Y). Utvrđena razlika u svjetlini uspoređila se s definiranim skalom razlika u svjetlini (tzv. siva skala - ΔY_{tristm}) prema standardu EN 20105-A03. Rezultati procjene migracije koloranata s jedne (A) i druge (B) strane ispitivanih uzoraka prikazani su tablicama 19 - 26.

Tablica 19. Rezultati migracije koloranata iz uzorka kraftlinera

| Kraftliner | H₂O | CH₃COOH | Slina | Izooktan | Maslinovo ulje |
|-------------------|-----------------------|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|
| (A) ΔY | 0.20 | 0.53 | 0.55 | 0.33 | 2.98 |
| (A) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 4-5 |
| (B) ΔY | 0.56 | 0.40 | 0.44 | 0.39 | 1.18 |
| (B) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

Tablica 20. Rezultati migracije koloranata iz uzorka smeđeg testlinera

| Smeđi testliner | H₂O | CH₃COOH | Slina | Izooktan | Maslinovo ulje |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|
| (A) ΔY | 10.08 | 9.33 | 11.06 | 1.38 | 3.48 |
| (A) OCJENA | 3 | 3 | 2-3 | 5 | 4-5 |
| (B) ΔY | 7.13 | 9.60 | 8.92 | 0.92 | 1.41 |
| (B) OCJENA | 3 | 3 | 3 | 5 | 5 |

Tablica 21. Rezultati migracije koloranata iz uzorka šrenc papira

| Šrenc | H₂O | CH₃COOH | Slina | Izooktan | Maslinovo ulje |
|----------------|-----------------------|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|
| (A) ΔY | 0.90 | 1.17 | 0.57 | 0.68 | -0.92 |
| (A) OCJENA | 5 | 4-5 | 5 | 5 | 4 |
| (B) ΔY | 0.56 | 0.84 | 0.54 | 0.64 | -2.09 |
| (B) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 4-5 |

Tablica 22. Rezultati migracije koloranata iz lab. lista izrađenog od šrenc pulpe prije flotacije

| SR_LpF | H₂O | CH₃COOH | Slina | Izooktan | Maslinovo ulje |
|---------------|-----------------------|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|
| (A) ΔY | 0.00 | 0.33 | 0.42 | 0.13 | -0.42 |
| (A) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| (B) ΔY | 0.26 | 0.20 | 0.34 | 0.29 | -3.29 |
| (B) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

Tablica 23. Rezultati migracije koloranata iz uzorka taloga izrađenog od šrenc pulpe prije flotacije

| SR_TpF | H₂O | CH₃COOH | Slina | Izooktan | Maslinovo ulje |
|---------------|-----------------------|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|
| (A) ΔY | 0.50 | 0.93 | 0.42 | 0.43 | 2.28 |
| (A) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 4-5 |
| (B) ΔY | 0.46 | 0.40 | 0.64 | 0.49 | 0.41 |
| (B) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

Tablica 24. Rezultati migracije koloranata iz lab. lista izrađenog od šrenc pulpe nakon flotacije

| SR_LnF | H₂O | CH₃COOH | Slina | Izooktan | Maslinovo ulje |
|---------------|-----------------------|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|
| (A) ΔY | 0.20 | 0.23 | 0.42 | 0.23 | 3.38 |
| (A) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 |
| (B) ΔY | 0.56 | 0.40 | 0.44 | 0.39 | 1.71 |
| (B) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 5-4 |

Tablica 25. Rezultati migracije koloranata iz uzorka taloga izrađenog od šrenc pulpe nakon flotacije

| SR_TnF | H₂O | CH₃COOH | Slina | Izooktan | Maslinovo ulje |
|---------------|-----------------------|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|
| (A) ΔY | 0.20 | 0.33 | 0.72 | 0.43 | 1.78 |
| (A) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 4-5 |
| (B) ΔY | 0.56 | 0.20 | 0.54 | 0.49 | -0.69 |
| (B) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

Tablica 26. Rezultati migracije koloranata iz uzorka kartona s otiskom (ambalaža za pržene krumpiriće)

| KsT | H₂O | CH₃COOH | Slina | Izooktan | Maslinovo ulje |
|------------|-----------------------|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|
| (A) ΔY | 0.00 | 0.13 | 0.22 | 0.33 | 2.98 |
| (A) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 4-5 |
| (B) ΔY | 0.26 | 0.00 | 0.84 | 0.59 | 1.01 |
| (B) OCJENA | 5 | 5 | 5 | 5 | 4-5 |

Tablica 27. Evaluacijski kriterij (EN 20105-A03)

| OCJENA | ΔY | TOLERANCIJA |
|--------|------------|-------------|
| 5 | 0.0 | 0.2 |
| 4-5 | 2.2 | ± 0.3 |
| 4 | 4.3 | ± 0.3 |
| 3-4 | 6.0 | ± 0.4 |
| 3 | 8.5 | ± 0.5 |
| 2-3 | 12.0 | ± 0.7 |
| 2 | 16.9 | ± 1.0 |
| 1-2 | 24.0 | ± 1.5 |
| 1 | 34.1 | ± 2.0 |

Tablicom 27. prikazan je kriterij prema kojem je izvršena evaluacija migracije koloranata s ispitivanih uzoraka na filter papir. Prema definiranom iznosu razlike u svjetlini ($\Delta Y_{\text{tristm.}}$), testiranom uzorku dodjeljuju se ocjene u rasponu od 1 do 5 (u 9 stupnjeva). Ocjene 4, 4-5 i 5 smatraju se prihvatljivima, dok se ostale smatraju neprihvatljivima te se tako ocjenjeni uzorci deklariraju kao neprikladni za kontakt s određenim tipom hrane već prema onoj modelnoj otopini za koju je dobivena neprihvatljiva ocjena.

Ako se promotre dobiveni rezultati za sve ispitivane uzorke, vidljivo je da su jedino kod uzorka testlinera dobiveni neprihvatljivi rezultati i to u slučaju modelnih otopina vode, octene kiseline i modelne otopine sline. To zapravo znači da se takav papir ne smije rabiti u direktnom kontaktu s vodenom ili vlažnom hranom, niti s hranom koja ima kiseli karakter. Za sve ostale ispitane uzorke u slučaju svih standardnih modelnih otopina hrane dobiveni su prihvatljivi rezultati, što znači da nema opasnosti od migracije koloranata iz takvih materijala.

Tablicama 29 i 30 prikazani su rezultati migracije fluorescentnih optičkih bjelila s jedne (A) i druge (B) strane analiziranih uzoraka papira i kartona. Evaluacija migracije optičkih bjelila odredila se vizualnom usporedbom filter papira (nakon provedenog migracijskog testa) sa serijom standardnih komparacijskih fluorescentnih papira, u komori s UV svjetlom. Komparacijski filter papiri izrađeni su na slijedeći način: u jednoj litri deionizirane vode otopljen je jedan gram fluorescentnog optičkog sredstva (fluorescentno bjelilo 28, sadržaj bjelila 90 %, C.I. 40622, CAS registarski broj: 4193-55-9) te je na taj način pripremljena standardna otopina (1000 mg/l) koja se zatim razrijedila vodom u 4 različita omjera. Točnije, izdvojila su se 4 različita volumena standardne otopine (125 ml, 31 ml, 8 ml te 3 ml), pa je svaki od njih razrijeđen u jednoj litri deionizirane vode. Tako pripremljene razrijeđene

otopine nakapale su se na 4 filter papira koji su zatim sušeni na zraku bez pristupa svjetlosti te su po završetku sušenja bili spremni da se uporabe kao komparacijski standard. Evaluacijski kriterij prikazan je tablicom 28. Ocjene 4 i 5 smatraju se prihvatljivima, dok se niži rezultati (3, 2 i 1) smatraju neprihvatljivima, tj. takvi rezultati ukazuju da analizirani uzorak otpušta fluorescentna optička bjelila na određeni tip hrane u količinama većim od dopuštenog.

Tablica 28. Evaluacijski kriterij

| OCJENA | Razrijeđene otopine fluorescentnog bjelila (mg/l) |
|--------|---|
| 1 | 125 |
| 2 | 31 |
| 3 | 8 |
| 4 | 3 |
| 5 | 0 |

Tablica 29. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

| UZORAK Strana A | KT | TL | SR | SR_LpF | SR_TpF | SR_LnF | SR_TnF | KsT |
|----------------------|--------|----|----|--------|--------|--------|--------|-----|
| Modelna otopina | OCJENA | | | | | | | |
| H ₂ O | 5 | 5 | 4 | 5 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| CH ₃ COOH | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 | 4 | 5 | 4 |
| Slina | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 | 5 | 4 | 4 |
| Maslinovo ulje | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

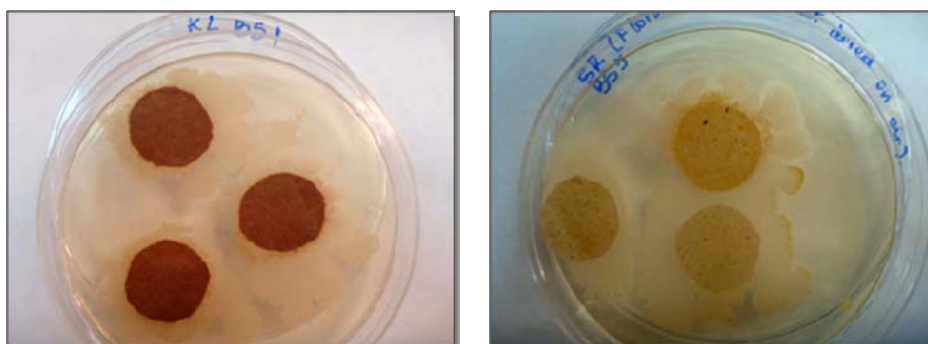
Tablica 30. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

| UZORAK Strana B | KT | TL | SR | SR_LpF | SR_TpF | SR_LnF | SR_TnF | KsT |
|----------------------|--------|----|----|--------|--------|--------|--------|-----|
| Modelna otopina | OCJENA | | | | | | | |
| H ₂ O | 5 | 5 | 4 | 5 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| CH ₃ COOH | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 | 4 | 5 | 4 |
| Slina | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 | 5 | 4 | 4 |
| Maslinovo ulje | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

Iz rezultata koji su prikazani u tablici 29, može se uočiti da se jedino kod otisnutog kartona (ambalaže za pržene krumpiriće) dogodila značajnija migracija fluorescentnih optičkih bjelila i to na modelnu otopinu destilirane vode, što znači da se takav karton ne smije upotrebljavati u direktnom doticaju s vodenom ili vlažnom hranom. Također treba napomenuti da je migracija optičkih bjelila iz navedenog uzorka evidentirana samo na "A" strani tj. unutrašnjoj

strani kartona, dok na vanjskoj "B" strani (tablica 30) nije došlo do značajnije migracije. Također, s obzirom da se taj karton koristi za pakiranje prženih krumpirića, migracija na modelnu otopinu maslinovog ulja ocijenjena je s prihvatljivom ocjenom 5, što je znak da se takva ambalaža može rabiti u direktnom doticaju s masnom hranom, za što je zapravo takav karton i predviđen. Rezultati ranijih studija (MAFF, Internet, 1995) pokazali su da su optička fluorescentna bjelila topiva u vodi i vodenim otopinama, a ne u masnoj komponenti hrane.

Rezultati ispitivanja transfera antimikrobnih tvari iz uzoraka papira i kartona pokazali su da niti jedan analizirani uzorak nije otpuštao tvari koje imaju antimikrobna svojstva. s obzirom da nigdje nije detektirana zona inhibicije rasta kultura bilo bakterija (slika 31) bilo plijesni. Stoga se svi analizirani uzorci sa stanovišta mikrobioloških analiza mogu smatrati zdravstveno ispravnima.



Slika 31. Uzorci papira u Petri posudama na kojima su uzgojene kulture bakterija *Bacillus Subtilis*

Rezultati određivanja sadržaja polikloriranih bifenila (PCB) u ispitivanim uzorcima papira i kartona, kao i sadržaja primarnih aromatskih amina suspektnih na kancerogenost, prikazani su u tablici 31.

Tablica 31. Sadržaj PCBa i primarnih aromatskih amina u ispitivanim uzorcima papira i kartona

| Uzorak | PCB (mg/kg papira) | Primarni aromatski amini (mg/kg papira) |
|--------------------|-----------------------|--|
| Ograničenje | 2 mg/kg | 0.1 mg/kg |
| Kraftliner | <0.02 | < 0.1 |
| Smeđi testliner | <0.02 | < 0.1 |
| Šrenc | <0.02 | < 0.1 |
| SR_LpF | <0.02 | < 0.1 |
| SR_LnF | <0.02 | < 0.1 |
| Karton otisnuti | <0.02 | < 0.1 |

Prema propisma *BfR Preporuka* kao i prema aktualnom hrvatskom *Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom*, papir i karton koji dolaze u direktan doticaj s hranom ne smiju otpuštati više od 2 mg polikloriranih bifenila po kilogramu papira/kartona. Također, sadržaj primarnih aromatskih amina mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje papir ili karton (granica detekcije iznosi 0.1 mg/kg papira/kartona). Ispitivanje je potrebno izvršiti samo ukoliko papir dolazi u dodir s vodenom i/ili masnom hranom. Iz rezultata prikazanih u tablici 31, može se uočiti da primarni aromatski amini izraženi kao anilin nisu detektirani niti u jednom uzorku (sve koncentracije su ispod 0.1 mg/kg) te da su svi izmjereni PCB-i ispod 0.02 mg/kg uzorka, dakle izrazito ispod pravilnikom propisanog ograničenja te se za ovu grupu ispitivanja svi testirani uzorci mogu smatrati zdravstveno ispravnima.

U tablici 32 prikazani su rezultati određivanja sadržaja diisopropilnaftalena (DIPN) kao i ukupnog sadržaja ftalata u uzorcima papira i kartona. Sadržaj DIPN-a izražen je u miligramima ukupnih izomera DIPN-a po kilogramu papira, isto kao što je i sadržaj ftalata izražen u miligramima ukupnih ftalata po kilogramu ispitanog uzorka papira.

Tablica 32. Sadržaj DIPNa i ukupnih ftalata u ispitivanim uzorcima izražen u mg/kg uzorka

| Uzorak | DIPN (mg/kg papira/kartona) | Ukupni ftalati (mg/kg papira/kartona) |
|------------------------|--|--|
| Kraftliner | 0.81 | 9.39 |
| Smeđi testliner | 14.70 | 19.60 |
| Šrenc | 12.10 | 27.10 |
| SR_LpF | 12.00 | 6.12 |
| SR_LnF | 10.20 | 4.03 |
| Karton otisnuti | <0.50 | <1.00 |

Iz rezultata prikazanih u tablici 32 može se uočiti da su u svim uzorcima linera kao i u laboratorijskim listovima recikliranog šrenc papira detektirane koncentracije DIPN-a u rasponu od 0.81-14.7 mg/kg papira/kartona. Pri tom je najveća koncentracija DIPN-a pronađena u uzorku smeđeg testlinera (14.7 mg/kg), dok se u slučaju otisnutog kartona (ambalaže za pržene krumpiriće) koncentracija DIPN-a nalazila ispod granice detekcije (ispod 0.5 mg/kg).

Zanimljiva je činjenica da je i u uzorku kraftlinera detektirana određena koncentracija DIPN-a (0.81 mg/kg kartona), što bi moglo značiti da taj papir nije izrađen od isključivo primarnih

vlakana, već da sastav navedenog papira čini kombinacija primarnih i sekundarnih vlakana, pri čemu je udio reciklirane sirovine najvjerojatnije vrlo mali. To se nadalje može potvrditi i rezultatima detektiranih koncentracija ftalata (9.39 mg/kg) koje su pronađene u istom uzorku. Najveći sadržaj ftalata detektiran je u uzorku šrenc papira (27.1 mg/kg) dok u slučaju otisnutog kartona (ambalaže za pržene krumpiriće) nije bilo moguće točno kvantificirati koncentraciju ftalata (ispod 1.0 mg/kg).

Iz rezultata prikazanih u tablici 32 može se također uočiti da se deinking flotacijom šrenc papira sadržaj DIPN-a i ftalata u flotiranoj pulpi smanjio za 15.7% (DIPN), odnosno za 85.1% (ftalati). Iz navedenog se može zaključiti da je deinking flotacija učinkovita u smanjenju koncentracije navedenih kontaminanata, ali nije dovoljno uspješna da ih iz flotirane pulpe u potpunosti ukloni.

Što se tiče propisanih ograničenja za navedene kontaminante u papiru i kartonu, *BfR Preporuke* kao i aktualni hrvatski *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* propisuju općenito pravilo da razine DIPN-a u papiru/kartonu moraju biti niske kako bi se umanjila migracija istih u hranu (NN 125/2009, BfR, 2009). Time nije precizirano kvantitativno ograničenje sadržaja DIPN-a u papiru/kartonu niti je definirano koliko DIPN-a "smije" migrirati u hranu, izraženo kao specifični migracijski limit (SML). Međutim, u *Nordijskom izvješću o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom* (tablica 15, str. 82), za DIPN-e se propisuje ograničenje specifične migracije od 8 mg/kg hrane ili modelne otopine hrane. Ukoliko se to ograničenje preračuna u mg/dm² materijala, odnosno izrazi kao površina materijala u kontaktu s hranom (prema relaciji: 1 kg hrane u dodiru s 6 dm² materijala pri čemu se pretpostavlja stopostotna migracija) ograničenje tada iznosi 1.33 mg/dm² papira ili kartona. Također, ograničenje za ukupne ftalate prema Nordijskom izvješću iznosi 1.5 mg/kg hrane tj. modelne otopine hrane (SML), tj. izraženo kao ograničenje u papiru i kartonu ono iznosi 0.25 mg/dm² papira/kartona (TemaNord 2008:515).

S obzirom da za navedene kontaminante postoje definirana ograničenja izražena u mg/dm² papira/kartona, za svaki od analiziranih uzoraka bilo je potrebno provesti preračunavanje iz analizama utvrđenih mg toksikanata po kg materijala u mg toksikanata po dm² materijala.

Preračunavanje se izvršilo uzimajući u obzir gramaturu materijala, prema jednadžbi 4, a rezultati izraženi u mg/dm² materijala prikazani su u tablici 33.

$$Qa = (Qm \times G)/10^5 \dots\dots\dots[4]$$

gdje je:

Qa – koncentracija tvari u papiru ili kartonu izražena u mg/dm²,

Qm – koncentracija tvari u papiru ili kartonu izražena u mg/kg,

G – gramatura papira ili kartona izražena u g/m².

Tablica 33. Sadržaj DIPNa i ukupnih ftalata u ispitivanim uzorcima izražen u mg/dm² uzorka

| Uzorak | Gramatura g/m ² | DIPN mg/dm ² | Ukupni ftalati mg/dm ² |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| | | 1.33 mg/dm ² | 0.25 mg/dm ² |
| Kraftliner | 139 | 0.001 | 0.013 |
| Smeđi testliner | 129 | 0.020 | 0.025 |
| Šrenc | 110 | 0.013 | 0.030 |
| SR_LpF | 60 | 0.007 | 0.004 |
| SR_LnF | 60 | 0.006 | 0.002 |
| Karton s tiskom | 252 | <0.001 | <0.002 |

Ako se promotre rezultati prikazani u tablici 33, može se uočiti da niti u jednom ispitanom uzorku papira i kartona nije detektirana koncentracija toksikanata veća od propisane Nordijskim standardom. Ukoliko se u prosudbi zdravstvene ispravnosti referiramo na ograničenja koja su za navedene toksikante predložena *Nordijskim izvješćem o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom*, može se ustanoviti da se i za ove dvije provedene analize, svi ispitani papir i kartoni mogu ocijeniti zdravstveno ispravnima.

3.2.3 Rasprava i zaključak

Provedenim je istraživanjem utvrđeno da su najučestaliji kontaminanti u tzv. smeđoj klasi recikliranih papira (*engl.* brown grade) zapravo diizopropilnaftaleni (DIPN) i esteri ftalne kiseline koji su u ovoj studiji određivani kao ukupni ftalati. Navedeni su kontaminanti detektirani u svim analiziranim uzorcima papira i kartona s iznimkom što se kod uzorka otisnutog kartona, tj. ambalaže za pakiranje prženih krumpirića, sadržaj DIPN-a i ftalata nije mogao s preciznošću kvantificirati. Provedena deinking flotacija na šrenc papiru najveći je pozitivan učinak imala na smanjenje anorganskih tvari (tj. punila) u flotiranim vlakancima i to za 38.6% u slučaju laboratorijskih listova, tj. 14.6% u slučaju uzoraka filter taloga. Smanjenje količine punila provedenom flotacijom najvjerojatnije je pozitivno utjecalo na međusobno povezivanje vlakana u tvorevini laboratorijskog lista izrađenog nakon flotacije. To je navedenom listu dalo bolja mehanička svojstva povećavši mu pri tom prekidnu jakost tj. otpornost prema kidanju kao i otpornost prema tlaku (prskanju) za otprilike 24%. Flotacija je također imala pozitivan utjecaj na smanjenje kemijskih kontaminanata u navedenom recikliranom papiru, smanjivši sadržaj PCPa približno tri puta, što je detektirano u sastavu recikliranih vlakana laboratorijskog lista i uzoraka filter taloga izrađenih nakon deinking flotacije. U slučaju diizopropilnaftalena i ftalata, flotacijom se sadržaj navedenih kontaminanata smanjio za 15.7% (DIPN), odnosno za 85.1 % (ftalati). Deinking flotacija učinkovita je u redukciji navedenih toksikanata, međutim nije dovoljno uspješna da ih iz celulozne suspenzije u potpunosti eliminira.

Budući da hrvatski *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* kao ni njemački *BfR pravilnik* u svojim propisima ne preciziraju ograničenje za dopuštene razine DIPN-a u hrani tj. modelnoj otopini hrane ili pak u papiru ili kartonu, rezultati dobiveni provedenom analizom referirali su se na standard Nordijskih zemalja (*Nordijsko izvješće o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom*) koje kao ograničenje u hrani za tražene toksikante propisuju specifični migracijski limit od 8 mg DIPN-a po 1 kg hrane (tj. modelne otopine hrane), odnosno 1.33 mg DPIN-a po 1 dm² papira/kartona. Ukoliko se rezultati dobiveni u ovoj studiji usporede sa standardom Nordijskih zemalja (pri čemu se također izvrši preračunavanje detektiranih koncentracija DIPN-a iz mg/kg uzorka u mg/dm² uzorka), sa sigurnošću se može tvrditi da niti u jednom ispitanom uzorku nije detektirana razina DIPN-a veća od propisane te se navedeni uzorci mogu smatrati zdravstveno ispravnima. Isto vrijedi i za ftalate pronađene u pojedinačnim uzorcima recikliranog papira i kartona. Nakon provedenog preračunavanja detektiranih koncentracija ftalata iz mg/kg uzorka u mg/dm² uzorka, sve su se pronađene vrijednosti ftalata nalazile izrazito ispod propisanog ograničenja od 0.25 mg/dm² te se i za ovaj parametar evaluacije zdravstvene ispravnosti svi ispitanii uzorci mogu smatrati zdravstveno ispravnima.

3.3 DRUGI DIO ISTRAŽIVANJA: DEINKING FLOTACIJA UREDSKE KLASE PAPIRA

U svrhu proizvodnje viših (kvalitetnijih) klasa recikliranih papira, deinking flotacija danas je na prostoru Europe dominantna tehnologija recikliranja, kojom se iz razvlaknjenog otiska (pulpe) uklanjaju čestice tiskarske boje i ostale nečistoće. Metodom kemijske deinking flotacije moguće je vrlo uspješno reciklirati većinu otisaka otisnutih s trenutno najzastupljenijim tiskarskim tehnikama. (Faul, A, 2007). No, budući da se kod različitih tehnika tiska boja različito veže za papir, rezultati postupka deinking flotacije mogu se međusobno bitno razlikovati za otiske dobivene pojedinim tehnikama tiska (Lozo et. al, 2002). Pojedine tiskarske tehnike koriste tako formulirane boje da se njima otisnuti otisci ne mogu dovoljno učinkovito *odbojiti* uporabom flotacijske tehnologije. Najveći problemi javljaju se kod fleksografskih tehnika tiska i to s fleksno bojama na bazi vode te kod ink jet tehnika tiska, gdje se podjednako teško flotiraju pigmentne ink jet boje kao i ink jet boje na bazi bojila (*engl. dye*). Poteškoće se javljaju i kod tiskarskih boja koje se suše pod UV svjetlom kao i kod tekućih tonera (Carré, B, Magnin, L, 2004).

U Hrvatskoj se za proizvodnju gornjeg bijelog sloja testlinera najčešće flotacijskom deinkingu podvrgavaju sirovine kao što su stari ofsetni otisci tiskani na bezdrvnom papiru, zatim knjige bez korica i hrpta, bijela arhiva bez indiga, te beskonačni nekopirajući papir s malo tiska. Navedene se vrste otisaka uglavnom daju uspješno reciklirati uporabom deinking flotacije. Također, poznato je da se ofsetni otisci vrlo efikasno recikliraju tehnikom flotacije (Faul, A, 2007).

U ovom dijelu istraživanja koje je provedeno u sklopu stipendije europskog projekta COST E48 na *Institutu za celulozu i papir* u Ljubljani (u siječnju 2009. godine), ispitala se učinkovitost deinking flotacije na odabranoj vrsti starih uredskih papira. Na taj se način pokušalo utvrditi može li se takva vrsta sirovine rabiti kao alternativa u proizvodnji gornjeg bijelog sloja testlinera koji je sastavni dio kutije za pakiranje pizze s kojim navedena prehrambena namirnica dolazi u neposredan kontaktu. Učinkovitost deinking flotacije ispitana je prema dva kriterija: prvom, koji se odnosio na vizualnu prihvatljivost recikliranih papira (optičke karakteristike tj. svojstva čistoće površine) i drugom, koji se odnosio na zdravstvenu ispravnost recikliranih papira.

U sklopu znanstvenog projekta IW 073007 na njemačkom institutu *PTS – Papiertechnische Stiftung* provedeno je donekle slično istraživanje (samo bez ispitivanja zdravstvene ispravnosti). Projekt je za cilj imao istražiti moguće zamjenske sirovine koje bi se koristile u proizvodnji bijelih testlinera, a uključivale su odabrane vrste starih papira koje se rijetko ili nikada ne koriste u proizvodnji istih. Tako su prema klasifikaciji starih vrsta papira EN 643 odabrane klase poput sortiranih uredskih papira (2.05), sortiranih grafičkih papira za deinking (1.11), bijele kuverte/pisma od bezdrvnog papira (3.05), bijeli papiri porijeklom od drvenjače sa ili bez premaza (3.15), bijeli bezdrvni papiri s premazom bez ljepila (3.16) i dr. Treba napomenuti da se u europskim zemljama u proizvodnji bijelih testlinera, za gornji bijeli sloj uglavnom koriste primarna vlakanca (bijeljena celuloza crnogorice ili bjelogorice), a rjeđe reciklirane klase starog papira. Svrha istraživanja bilo je smanjenje troškova u proizvodnji bijelih testlinera, stoga su se ispitale jeftinije sirovine koje bi mogle dati jednako dobre rezultate u smislu optičkih karakteristika papira i mehaničkih performansi. Odabrane klase reciklirale su se dvo-ciklusnom flotacijom koja je uključivala sve standardne procesne faze: razvlaknjivanje, prosijavanje, pred-flotaciju, ugušćivanje, dispergiranje, oksidativno izbjeljivanje, post-flotaciju, ugušćivanje, dispergiranje te reduktivno izbjeljivanje. Klasa sortiranih uredskih papira (2.05) pokazala se kao zadovoljavajuća alternativna sirovina ukoliko se reciklira navedenom dvo-ciklusnom flotacijom (Blasius, K, Manoiu, A, 2010).

Inače se sortirani stari uredski papiri uglavnom iskorištavaju u proizvodnji higijenskih papira, pisaćih i tiskovnih papira te jednim dijelom i u proizvodnji kartona kao i novinskih papira (Paulapuro, H, 2000.; Ervasti, I, 2005). Klasi uredskih papira pripadaju papiri otisnuti različitim tehnikama digitalnog tiska, pa tako razlikujemo otiske dobivene na laserskim printerima, ink jet pisačima, ali i one koji su otisnuti korištenjem fotokopirnih uređaja. U navedenim tiskarskim tehnikama rabe se različite vrste tiskarskih boja: kod laserskih printera i fotokopirnih uređaja prevladavaju suhi toneri, dok ink jet pisači tiskaju s tekućom bojom (tintom) vrlo niske viskoznosti. Međutim, kao što je već ranije navedeno, određene vrste digitalnih otisaka još uvijek se ne mogu uspješno reciklirati metodom deinking flotacije (Carré, B, Magnin, L, Ayala, C, 2005.). Problemi nastaju iz razloga što se čestice tiskarske boje ili tonera flotacijom ne uspijevaju dovoljno učinkovito ukloniti iz pulpe, pa se zaostale nečistoće manifestiraju na površini recikliranih papira u obliku manjih ili većih nakupina vidljivih čestica, tvoreći tzv. mrlje (*engl.* speck). Vrlo sitne čestice tiskarske boje, nevidljive ljudskom oku (reda veličine manje od 40 μm) koje također uglavnom zaostaju u pulpi nakon flotacije, recikliranom papiru smanjuju stupanj bjeline i svjetline, a može se dogoditi da

reciklirani papir zbog prisutnosti zaostalih koloranata poprими blago izraženi ton određene boje. Rezultati najnovijih studija koje su provedene s ciljem vrednovanja uspješnosti reciklacije digitalnih otisaka pokazali su da se otisci suhih tonera puno bolje recikliraju flotacijom nego ink jet otisci ili otisci tekućih tonera. U nekim slučajevima uspješnost recikliranja otisaka suhih tonera uspoređuje se s uspješnošću flotacije offsetnih otisaka (INGEDE, 2008).

3.3.1 Materijali i metode

U ovom dijelu istraživanja tri su različite vrste otisaka otisnutih na uredskoj klasi papira reciklirane metodom kemijske deinking flotacije. Ink jet otisci, otisnuti crnom pigmentnom ink jet bojom, činili su prvu grupu otisaka (**ink jet otisci**). Druga i treća grupa otisaka sastojala se od otisaka dobivenih metodom elektrofotografije (laserski printeri) korištenjem suhog, praškastog tonera koji su otisnuti posebno u crnoj boji (**otisci crnog tonera**) te u 4 standardne procesne boje: CMYK (**otisci kolor tonera**). Za otiskivanje su se koristile standardne INGEDE tiskovne testne forme (slika 32): crna testna forma (*A4 letter Gray Testpage*) za otiske otisnute u crnoj boji te CMYK testna forma (*A4 letter CMYK Testpage*) za otiske u koloru (INGEDE, 2008a, 2008b). Ink jet otisci otisnuti su na Canon iP4300 printeru. Način ispisa bio je postavljen na ispis u sivim tonovima čime se osiguralo da se za tisak koristila isključivo crna pigmentna ink jet boja. Otisci crnog tonera dobiveni su na printeru Hewlett Packard 1010, dok su otisci kolor tonera (CMYK) otisnuti pomoću pisača LEXMARK C920.



Slika 32. INGEDE deinking testne forme

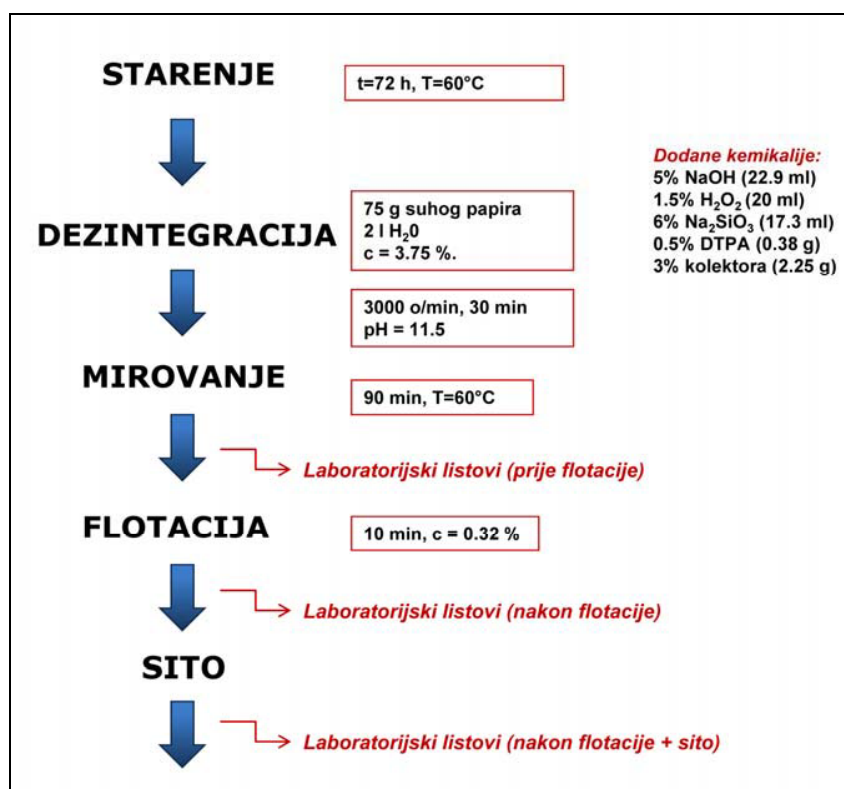
Kao tiskovna podloga za sve vrste otisaka odabran je standardni uredski papir gramature 80 g/m², proizvođača Navigator. Specifikacija Navigator papira prikazana je u tablici 1.

Tablica 34. Karakteristike uredskog papira

| Proizvođač | <i>Navigator Universal Office Paper</i> |
|---------------------------|--|
| Sastav | 72% sulfatna celuloza, 20% punila, 4% veziva, 4% vlage |
| Gramatura | 80 g/m ² |
| Udio pepela | 14.5 % |
| Specifični volumen | 1.31 cm ³ /g |

Deinking flotacija uredske klase papira

Dobiveni otisci reciklirani su postupkom kemijske deinking flotacije koja je za svaku skupinu otisaka provedena u identičnim laboratorijskim uvjetima. U tu su svrhu pripremljene 4 vrste otisaka: *otisci crnog tonera*, *otisci kolor tonera*, *ink jet otisci* te kombinacija otisaka crnog i kolor tonera koja je napravljena u omjeru 50:50 (tzv. *kombinirani otisci*). Uzorci su zatim podvrgnuti umjetnom (ubrzanom) starenju u trajanju od 72 sata, koje je izvedeno u sušioniku na temperaturi od 60±3°C. Zatim se svaka grupa otisaka reiciklirala zasebno, slijedeći istu proceduru: 75 grama apsolutno suhog papira izrezano je na komadiće veličine od 2 x 2 cm koji su zatim stavljeni u dezintegrator. Dodatkom 2 litre deionizirane vode temperature 60 °C konzistencija suspenzije podešena je na 3.75%. Zatim su dodana kemijska sredstva: 5% NaOH (22.9 ml), 1.5% H₂O₂ (20 ml), 6% Na₂SiO₃ (17.3 ml), 0.5% DTPA (0.38 g) i 3% kolektora - masne kiseline (2.25 g). Ovakvim omjerima dodanih kemijskih sredstava simulirani su uvjeti deinking flotacije kakva se provodi u industriji. Ostvarena pH vrijednost suspenzije kretala se u rasponu 11.5 - 11.7. Shematski prikaz toka procesa kemijske deinking flotacije prikazan je na slici 33.



Slika 33. Shema kemijske deinking flotacije

Potom se provelo razvlaknjivanje uzoraka u dezintegratoru u trajanju od 30 minuta pri brzini od 3000 okretaja u minuti. Nakon toga, izdvojilo se 400 ml celulozne suspenzije (s udjelom 15 g suhe tvari) te se razrijedilo s 5 litara vodovodne vode kako bi se izradili laboratorijski listovi prije flotacije.

Ostatak suspenzije (1.6 litara s udjelom 60 g suhe tvari) razrijedio se vodom do volumena od 19 litara. Celulozna suspenzija se zatim prebacila u flotacijsku ćeliju gdje se flotirala u trajanju od 10 minuta pri konzistenciji pulpe od 0.32% (slike 34a-b). Tijekom flotacije s površine se ručno sakupljala nastala pjena. Sakupljena pjena je potom obrađena filtracijom na Büchner-ovom lijevku kako bi se dobio uzorak taloga. Nakon provedene flotacije suspenzija je podijeljena na dva jednaka dijela – jedan dio iskorišten je za izradu laboratorijskih listova nakon flotacije dok se drugi dio propustio kroz sito, a zatim ponovno razrijedio s vodom kako bi se naposljetku izradila još jedna grupa laboratorijskih listova. Svi su laboratorijski listovi napravljeni u skladu s TAPPI 205 standardnom metodom na uređaju *Rapid Köthen* (slika 35.)



Slika 34a. Flotacijska ćelija

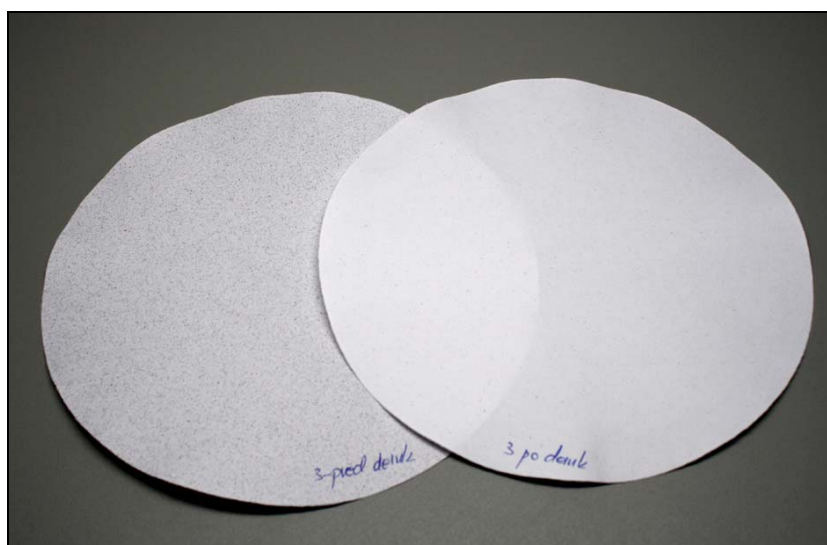


34b. Deinking flotacija uredske klase papira



Slika 35. Rapid Köthen uređaj za izradu laboratorijskih listova recikliranih papira

Opisana procedura izrade laboratorijskih listova odnosila se na sve uzorke ispitivanih otisaka osim za uzorke *kombiniranih otisaka* za koje je postupak u zadnjem dijelu malo modificiran. Nakon razdjeljivanja flotirane celulozne suspenzije na dva jednaka dijela, drugi dio suspenzije nije propušten kroz sito već se pomiješao s primarnim vlakancima sulfatne celuloze u omjerima 50:50 (flotirana pulpa : primarna vlakanca), te 20:80 (flotirana pulpa : primarna vlakanca). Navedenim omjerima izražen je postotni udio suhe vlaknate tvari. Na taj se način nastojalo utvrditi kakav utjecaj na optička i kemijska svojstva flotiranih papira ima dodavanje primarnih vlakanaca.



Slika 36. Laboratorijski listovi izrađeni prije i nakon deinking flotacije (uzorak kolor tonera)

Kako bi se provedenim ispitivanjem ocijenila učinkovitost deinking flotacije, najprije se odredilo maseno iskorištenje postupka deinking flotacije (*engl.* yield, %). U reciklaciji papira maseno iskorištenje predstavlja masu iskorištenog udjela vlaknaca poslije deinking flotacije u odnosu na masu ulaznog starog papira u postupku, izraženu postotno. Maseno iskorištenje predstavlja vrlo važan parametar u vrednovanju efikasnosti deinking flotacije budući da se flotacijom u pjenu uz čestice boje i punila iz pulpe izdvaja i određena količina vlaknaca. Time se, zapravo, ukazuje na postotni gubitak vlaknaca tijekom deinking flotacije, koji u laboratorijskim uvjetima ne bi smio biti veći od 20% (ERPC, 2009).

Maseno iskorištenje čitavog postupka reciklacije odredilo se iz odnosa mase apsolutno suhog uzorka taloga pjene prema ulaznoj masi apsolutno suhих otisaka:

$$y = \left(1 - \frac{w_p}{w_A} \right) \cdot 100 \text{ [%]} \quad [5]$$

gdje je:

y – maseno iskorištenje, [%]

w_p – masa pjene, [g]

w_A – ulazna masa otisaka, [g]

Zatim su se na laboratorijskim listovima koji su izrađeni prije i poslije flotacije, kao i onima koji su napravljeni nakon prosijavanja flotirane pulpe kroz sito, ali i onima koji su izrađeni uz dodatak celuloze od primarnih vlaknaca (u slučaju *kombiniranih* uzoraka), odredile **optičke karakteristike** recikliranih papira. Čistoća recikliranih papira evaluirana je određivanjem *ISO*

svjetline te CIE bjeline koji su izmjereni u skladu sa standardima HRN ISO 2470 i HRN ISO 11475. Utvrđivanjem koeficijenta apsorpcije svjetlosti valne duljine 700 nm na površini laboratorijskih listova izrađenih prije te nakon flotacije i prosijavanja određena je učinkovitost uklanjanja tiskarske boje/tonera izražena kao faktor eliminacije - IE_{700} (DIN 54500). Sva su navedena mjerenja izvršena na uređaju *Datacolor Elrepho 450x*.

Metodom *slikovne analize* u skladu sa standardom ISO 15755: 1999, određen je ukupni broj i veličina zaostalih čestica tonera, kao i njihova ukupna površina u laboratorijskim listovima izrađenim prije te nakon provedene deinking flotacije i prosijavanja. Za skeniranje laboratorijskih listova korišten je skener *MICROTEK Scan Maker 5900*, a skeniranje je provedeno pri rezoluciji od 300 dpi. Skeniranjem je izvršena digitalizacija slike te je ona pretvorena u 8-bitnu sliku sastavljenu od 256 sivih tonova, pri čemu se svakom pikselu dodijelila vrijednost od 0 do 255, u skladu s njihovom refleksijom (0 predstavljajući crnu, a 255 bijelu boju). Pomoću programa *Proton* koji radi s automatskim podešavanjem praga sive tonske vrijednosti, iz slike se eliminirala suvišna pozadina na način da su oni pikseli sa sivom vrijednošću unutar vrijednosti praga identificirani kao onečišćenja pa su stoga uklonjeni iz slike. Na kraju se tako dobivena binarna slika sastojala od isključivo bijele pozadine te crnih čestica nečistoća koje su se zatim analizirale po broju i veličini.

Treba napomenuti da su rezultati dobiveni navedenim mjerenjima uspoređeni s kriterijima *Europskog vijeća oporabe papira - ERPC-a (European Recovered Paper Council)* koje je u ožujku 2009. godine izdalo dokument pod nazivom *Assessment of Print Product Recyclability - Deinkability Score (Procjena uspješnosti recikliranja otisnutih proizvoda)*. Tim su dokumentom definirane ciljane vrijednosti koje se moraju postići recikliranjem, za svaki od ispitivanih parametara, kako bi se provedena deinking flotacija ocijenila uspješnom (ERPC, 2009).

Na gotovo svim uzorcima laboratorijskih listova (izuzetak su jedino laboratorijski listovi izrađeni od uzoraka kombiniranog tonera) te uzorcima taloga pjene prikupljene tijekom flotacije, kao i na originalnom Navigator papiru odredila se *količina zaostalog pepela* žarenjem na 900 ± 25 °C (HRN ISO 2144, TAPPI T 413 om-93). Masa uzorka koji se žario bila je približno 1 g (u apsolutno suhom stanju). Zaostala količina pepela bila je uglavnom veća od 20 mg kako je i propisano standardom.

Osim navedenih ispitivanja, provedene su i **analize zdravstvene ispravnosti** na odabranim uzorcima recikliranih laboratorijskih listova. Obavljena su ispitivanja sadržaja primarnih aromatskih amina, diizopropilnaftalena (DIPN), ukupnog sadržaja ftalata, teških metala (Cd, Pb, Hg) te polikloriranih bifenila (PCB) različitim analitičkim postupcima, nakon ekstrakcije papira i kartona u vodenom ili organskom otapalu. S obzirom da uredski papiri u svom sastavu sadrže znatnu količinu optičkih bjelila provele su se analize migracije fluorescentnih optičkih bjelila iz navedenih uzoraka.

Kako bi se odredila koncentracija teških metala (Cd, Pb, Hg), pentaklorofenola (PCP) i sadržaj formaldehida, uzorci laboratorijskih listova, kao i originalni Navigator papir **ekstrahirani su u hladnoj vodi** prema standardu EN 645:1993 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs – Preparation of a cold water extract*).

Količina **metalnih iona** iz vodenog ekstrakta utvrdila se sukladno standardima EN 12497:2005 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Determination of mercury in an aqueous extract*) i EN 12498:2005 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Determination of cadmium and lead in an aqueous extract*). Sadržaj metala u vodenom ekstraktu odredio se pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS).

Određivanje sadržaja **polikloriranih bifenila (PCB)** u ispitivanim uzorcima papira izvršeno je u skladu sa standardom ISO 15318:1999 (*Pulp, paper and board — Determination of specified polychlorinated biphenyls*). Svaki pojedini uzorak papira ekstrahirao se zagrijavanjem otopine etanola s natrij-hidroksidom. Alikvot dobivenog ekstrakta pomiješao se s destiliranom vodom te se pročistio na SPE kolonama C₁₈ koje su na kraju eluirane heksanom. Prisutni PCB-i kvantificirali su se metodom plinske kromatografije uz primjenu detektora zahvata elektrona (GC-EDC).

Za određivanje sadržaja **ukupnih ftalata i diizopropilnaftalena – DIPN-a** (HRN EN 14719:2008, *Pulpa, papir, karton – Određivanje sadržaja diizopropilnaftalena (DIPN) ekstrakcijom otapala*), ispitivani uzorci papira ekstrahirali su se u diklormetanu, da bi se zatim otopina ekstrakta stavila u ultrazvučnu kupelj u trajanju od jednog sata te naposljetku profiltrirala preko bezvodnog natrijevog-sulfata prethodno ispranog diklorom. Potom se otopina uparila najprije na 5ml, a zatim se u struji dušika uparila do 1 ml i injektirala u plinski

kromatograf s masenim detektorom (GC-MS) gdje se utvrdila koncentracija pojedinih toksikanata.

Sadržaj **primarnih aromatskih amina** u svakom pojedinom uzorku određen je na sljedeći način: 1 dm² uzorka ekstrahirao se u 200 ml hladne vode da bi se dobivena otopina zatim pomiješala s 50 ml diklormetana u lijevku za odjeljivanje te ostavila da odstoji 4 do 5 sati. Otopina se zatim profiltrirala preko bezvodnog natrijevog sulfata te se u struju dušika uparila do suhog. Dobivenom ostatku dodalo se 1 ml metanola te se iz takve otopine metodom tekućinske kromatografije s masenim detektorom (LC-MS) odredila koncentracija primarnih aromatskih amina izraženih kao anilin.

Ispitivanje **migracije fluorescentnih optičkih bjelila** provedeno je u skladu sa standardom DIN 53991-2 (*Determination of bleeding; method for optically brightened paper and board*). U toj se standardnoj proceduri uzorak ispitivanog papira dovodi u kontakt s *fiberglass* filter papirima koji su prethodno zasićeni propisanom modelnom otopinom hrane, te se stavljaju pod opterećenje od 1 kg u trajanju od 24 sata. Kao modelne otopine rabe se deionizirana voda, 3 % otopina octene kiseline, otopina natrijevog karbonata - Na₂CO₃ (5g/L) i maslinovo ulje. Nakon provedenog testa, nastala migracija fluorescentnih bjelila na filter papiru procjenjuje se vizualnom usporedbom filter papira sa serijom standardnih komparacijskih fluorescentnih papira, u komori s UV svjetlom. Metoda je gotovo identična metodi EN 648:2003 koja je citirana i opisana u prethodnom poglavlju. Jedina razlika predstavlja korištenje modelne otopine natrijevog karbonata Na₂CO₃ (5g/L) umjesto modelne otopine sline.

3.3.2 Rezultati

a) Evaluacija učinkovitosti deinking flotacije

Maseno iskorištenje deinking flotacije (%)

Maseno iskorištenje deinking flotacije za svaku grupu recikliranih otisaka prikazano je tablicom 35. Prezentirani rezultati ukazuju na činjenicu da je maseno iskorištenje za sve grupe otisaka postignuto u rasponu od 88-94%, što se može smatrati vrlo dobrim rezultatom s obzirom da iskorištenje laboratorijske deinking flotacije provedene na otisnutim nepremazanim papirima mora iznositi najmanje 80% prema kriterijima ERPC-a (ERPC, 2009).

Tablica 35. Maseno iskorištenje deinking flotacije

| Reciklirani papir | Maseno iskorištenje (%) |
|------------------------------|-------------------------|
| Uzorak 1 (crni toner) | 88.2 |
| Uzorak 2 (kolor toner) | 90.8 |
| Uzorak 3 (kombinirani toner) | 88.3 |
| Uzorak 4 (ink jet) | 94.0 |

Učinkovitost uklanjanja tiskarske boje/tonera - IE₇₀₀

Mjerenjem apsorpcije svjetlosti valne duljine 700 nm na površini laboratorijskih listova izrađenih prije te nakon flotacije i prosijavanja, određeni su apsorpcijski koeficijenti za pojedine uzorke recikliranih listova čime je utvrđena učinkovitost uklanjanja tiskarske boje (tonera). Rezultati učinkovitosti uklanjanja ink jet boje, odnosno tonera, izraženi kao faktor eliminacije IE₇₀₀, prikazani su tablicom 36.

Tablica 36. Faktor eliminacije tiskarske boje - IE₇₀₀

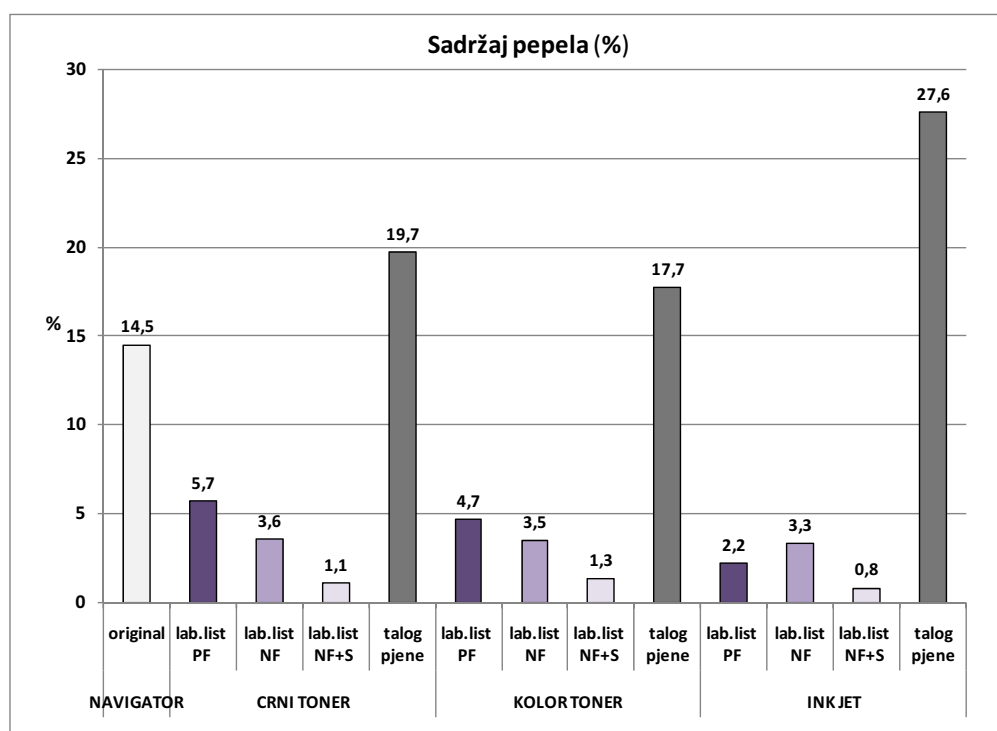
| Reciklirani papir | Uklanjanje tiskarske boje (IE ₇₀₀) | |
|------------------------------|--|------------|
| | Nakon flotacije | Nakon sita |
| Uzorak 1 (crni toner) | 72% | 78% |
| Uzorak 2 (kolor toner) | 81% | 84% |
| Uzorak 3 (kombinirani toner) | 76% | - |
| Uzorak 4 (ink jet) | 34% | 65% |

Prema kriterijima ERPC-a faktor eliminacije za otiske suhog tonera mora biti $\geq 80\%$ (ERPC, 2009). Iz prikazanih rezultata može se uočiti da je jedino deinking flotacija otisaka kolor tonera bila uspješna u zadovoljavanju tog kriterija (IE₇₀₀=81%) dok su rezultati dobiveni kod ostalih otisaka ispod ciljne vrijednosti, s najnižom ostvarenom vrijednošću (IE₇₀₀=34%) zabilježenom kod slučaja flotacije ink jet otisaka. Nadalje, iz rezultata se može uočiti da je

prosijavanje flotirane pulpe u slučaju svih otisaka suhog tonera donekle utjecalo na dodatno uklanjanje čestica tonera iz flotirane celulozne suspenzije (3-6%). U slučaju ink jet otisaka, prosijavanje flotirane pulpe značajno je utjecalo na uklanjanje čestica ink jet boje iz vlaknate suspenzije (vrijednost faktora IE_{700} gotovo je dva puta veća nakon prosijavanja: $IE_{700}=65\%$), međutim, čak ni taj postupak nije bio dovoljno učinkovit da se za navedenu pulpu postignu rezultati koji su ostvareni u slučaju recikliranih otisaka tonera.

Sadržaj pepela

Sadržaj pepela izražen kao mjera količine punila određen je na svim laboratorijskim listovima izrađenim tijekom pojedinih faza reciklacije (s izuzetkom laboratorijskih listova uzoraka kombiniranog tonera) kao i na originalnom uredskom papiru te na svim uzorcima taloga pjene prikupljene tijekom flotacije. Slikom 37. prikazan je postotak pepela određen u svakom pojedinom uzorku. Kod uzoraka crnog i kolor tonera uočava se postupan pad u količini pepela nakon provedene deinking flotacije i prosijavanja, dok je kod uzoraka dobivenih recikliranjem ink jet otisaka primijećen obrnut trend: nakon flotacije dolazi do povećanja u sadržaju pepela dok se nakon prosijavanja sadržaj pepela drastično smanjuje.



Slika 37. Sadržaj pepela uzoraka laboratorijskih listova recikliranog papira i taloga pjene (Lab. list PF = lab. list izrađen prije flotacije, Lab. list NF = lab. list izrađen nakon flotacije, Lab. list NF +S = lab. list izrađen nakon flotacije i prosijavanja, FP+PV = flotirana pulpa + primarna vlaknanca)

Optička svojstva: rezultati određivanja CIE bjeline i ISO svjetline recikliranih papira

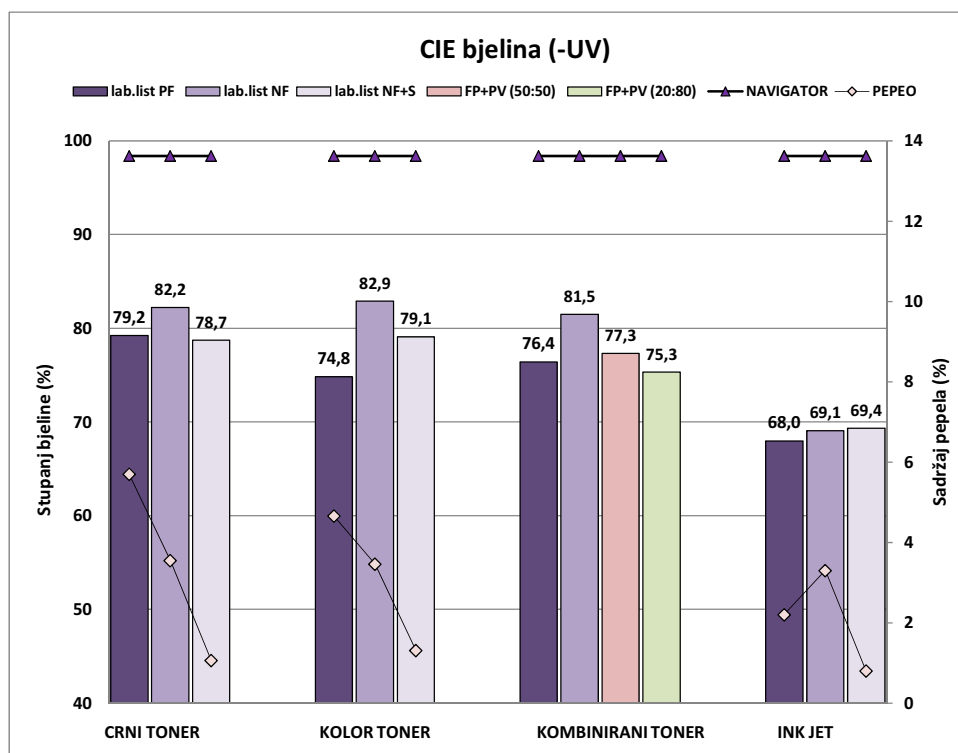
Na površini laboratorijskih listova izrađenih u svim pojedinim fazama reciklacije određen je stupanj CIE bjeline (D65/10°). Stupanj bjeline (%) određen je mjerenjem refleksije svjetlosti s površine laboratorijskih listova u vidljivom području spektra. Za osvjetljenje je korišten iluminant D65 koji osim vidljivog dijela spektra također sadrži i UV komponentu svjetlosti, pa dobiveni rezultati korespondiraju s vizualnim dojmom bijelih papira promatranih pri vanjskom dnevnom svjetlu. S obzirom da uredski papiri u svom sastavu sadrže fluorescentna optička bjelila, mjerenjem je određena i fluorescencija uzoraka. Fluorescencija se određuje iz odnosa razlike vrijednosti bjeline uzorka mjenenog s uključenom UV komponentom i vrijednosti bjeline uzorka kad je UV komponenta isključena, tj. kada je zračenje koje je uvjetovano fluorescencijom eliminirano (pomoću UV apsorbirajućeg filtera). Rezultati određivanja CIE bjeline, izmjereni posebno na gornjoj (A) te donjoj (B) strani laboratorijskih listova, s uključenom i isključenom UV komponentom svjetlosti, prikazani su tablicom 37.

Tablica 37. CIE bjelina određena na A i B stranama laboratorijskih listova

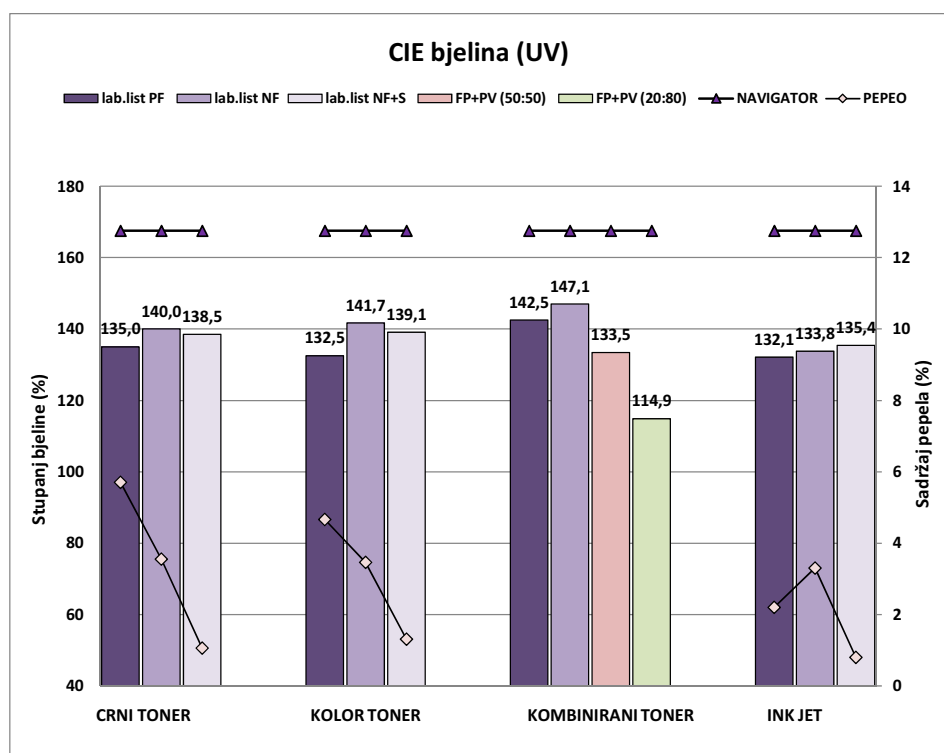
| CRNI TONER | CIE bjelina (UV), % | CIE bjelina (-UV), % |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Lab. list PF A | 135.01 | 79.19 |
| Lab. list PF B | 131.70 | 78.86 |
| Lab. list NF A | 140.02 | 82.24 |
| Lab. list NF B | 136.57 | 81.67 |
| Lab. list NF +S A | 138.48 | 78.66 |
| Lab. list NF +S B | 137.77 | 78.66 |
| KOLOR TONER | CIE bjelina (UV), % | CIE bjelina (-UV), % |
| Lab. list PF A | 132.54 | 74.81 |
| Lab. list PF B | 130.43 | 73.94 |
| Lab. list NF A | 141.73 | 82.87 |
| Lab. list NF B | 139.22 | 82.23 |
| Lab. list NF +S A | 139.12 | 79.09 |
| Lab. list NF +S B | 138.40 | 78.76 |
| KOMBINIRANI TONER | CIE bjelina (UV), % | CIE bjelina (-UV), % |
| Lab. list PF A | 142.53 | 76.44 |
| Lab. list PF B | 141.05 | 75.83 |
| Lab. list NF A | 147.05 | 81.49 |
| Lab. list NF B | 144.57 | 80.78 |
| FP+PV (50:50) A | 133.45 | 77.26 |
| FP+PV (50:50) B | 132.43 | 76.85 |
| FP+PV (20:80) A | 114.90 | 75.31 |
| FP+PV (20:80) B | 114.98 | 75.10 |
| INK JET | CIE bjelina (UV), % | CIE bjelina (-UV), % |
| Lab. list PF A | 132.14 | 67.96 |
| Lab. list PF B | 135.57 | 67.32 |
| Lab. list NF A | 133.81 | 69.07 |
| Lab. list NF B | 127.08 | 68.41 |
| Lab. list NF +S A | 135.40 | 69.35 |
| Lab. list NF +S B | 136.88 | 69.13 |

(Lab. list PF = lab. list izrađen prije flotacije, Lab. list NF = lab. list izrađen nakon flotacije, Lab. list NF +S = lab. list izrađen nakon flotacije i prosijavanja, FP+PV = flotirana pulpa + primarna vlakanca)

Također, radi jednostavnijeg prikaza, rezultati izmjerenog stupnja bjeline na površini laboratorijskih listova, s uključenom i isključenom UV komponentom svjetlosti prikazani su grafikonima na slikama 38 i 39. Rezultati su prikazani samo za gornju stranu recikliranih listova, budući da se izmjerene vrijednosti bjeline na donjoj strani laboratorijskih listova vrlo malo razlikuju. Na priloženim grafikonima na sekundarnoj (desnoj) x osi prikazani su i rezultati ukupnog sadržaja pepela kako bi se što jasnije prikazala korelacija između izmjerene bjeline papira s promjenom u sadržaju pepela u svakoj fazi reciklacije papira.



Slika 38. Rezultati određivanja CIE bjeline bez UV komponente svjetlosti



Slika 39. Rezultati određivanja CIE bjeline s UV komponentom svjetlosti

(Lab. list PF = lab. list izrađen prije flotacije, Lab. list NF = lab. list izrađen nakon flotacije, Lab. list NF +S = lab. list izrađen nakon flotacije i prosijavanja, FP+PV = flotirana pulpa + primarna vlaknanca)

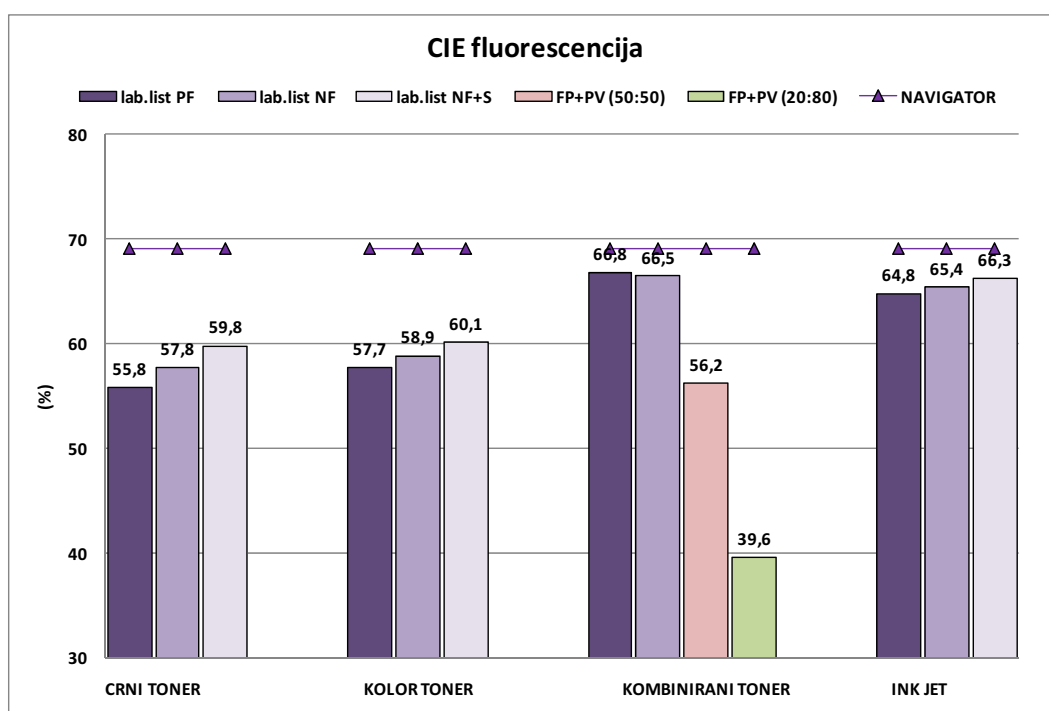
Iz rezultata prikazanih na slici 38 može se uočiti da se nakon provedene deinking flotacije stupanj bjeline (izmjereno na laboratorijskim listovima izrađenim nakon flotacije crnog, kolor i kombiniranog tonera) flotiranoj pulpi povećao za 4-11% (u usporedbi s bjelinom laboratorijskih listova koji su izrađeni prije flotacije). Stupanj bjeline izmjereno na laboratorijskim listovima ink jet otisaka izrađenih prije te nakon deinking flotacije relativno je nizak, tj. iznosi svega 68% (listovi prije flotacije), odnosno 69.1% (listovi nakon flotacije). Rezultati ukazuju da je bjelina flotiranih ink jet otisaka za otprilike 20% manja u odnosu na bjelinu flotiranih otisaka crnog ili kolor tonera. Za razliku od laboratorijskih listova izrađenih u svim fazama reciklacije otisaka crnog i kolor tonera, na kojima su se i prije i poslije provedene flotacije mogle vizualno uočiti čestice usitnjenog tonera, na laboratorijskim listovima izrađenim tijekom faza reciklacije ink jet otisaka nije se vizualno mogla uočiti dezintegrirana boja. Stoga se pretpostavlja da se crna pigmentna ink jet boja tijekom razvlaknjivanja najvjerojatnije usitnila do čestica reda veličine manjih od 40 μm zbog čega se one nisu uspjele flotacijom uspješno izdvojiti iz pulpe. Također, radi toga što su one uglavnom zaostale u vlaknatoj suspenziji, laboratorijski listovi poprimili su blago izražen sivkasti ton (zbog čega i bjelina navedenih uzoraka znatno odstupa od bjeline recikliranih otisaka tonera).

Nadalje, rezultati upućuju da dodatno propuštanje vlaknate suspenzije kroz sito flotiranoj pulpi blago smanjuje bjelinu (za otprilike 4 do 5%), što je evidentirano kod svih laboratorijskih listova izrađenih nakon flotacije i prosijavanja otisaka tonera. Taj se fenomen može objasniti ispiranjem fine frakcije iz celulozne suspenzije kroz okna sita. Retencija fine frakcije (koju sačinjavaju pretežno punila) je slaba budući da su čestice punila manje od otvora sita pa se zbog toga odvodnjom isperu kroz njih, a to se dodatno može potvrditi rezultatima određivanja sadržaja pepela koji pokazuju da se sadržaj pepela kod navedenih uzoraka smanjuje i nakon flotacije i nakon prosijavanja. Izuzetak tome jedino su laboratorijski listovi nastali deinking flotacijom ink jet otisaka kod kojih stupanj bjeline blago raste nakon prosijavanja.

Iz rezultata se također može uočiti da dodavanje primarnih vlakanaca flotiranoj pulpi ne povećava bjelinu već ju donekle smanjuje, međutim takav rezultat je bio i očekivan s obzirom da laboratorijski listovi nastali iz takve kombinacije vlakanaca zapravo imaju deficit u sadržaju punila radi dodavanja sulfatne celuloze bez ikakvih primjesa.

Rezultati CIE bjeline u kojima je pridružena vrijednost refleksije svjetlosti izazvane fluorescencijom uzoraka (slika 39) uglavnom prate trend koji je prikazan na slici 38. Jedino je, u slučaju laboratorijskih listova nastalih kombiniranjem flotirane pulpe s primarnim vlakancima, još jače izražena razlika u bjelini, budući da u čistoj sulfatnoj celulozi nema dodanih fluorescentnih optičkih bjelila.

Slikom 40 prikazana je fluorescencija svakog pojedinog recikliranog uzorka izmjerena na gornjoj strani laboratorijskih listova. Zanimljivo je da fluorescencija blago raste nakon deinking flotacije i prosijavanja (za sve grupe recikliranih otisaka s izuzetkom uzorka kombiniranog tonera) što se možda može protumačiti gubitkom nečistoća i fine frakcije (punila) kroz provedene faze flotacije i prosijavanja (fluorescentna optička bjelila kemijski se vežu za celulozno vlakno, pa se time ne mogu isprati kroz sito nitiu znatnoj mjeri izdvojiti u flotacijskoj pjeni).



Slika 40. CIE fluorescencija određena na uredskom papiru te na svim recikliranim listovima (Lab. list PF = lab. list izrađen prije flotacije, Lab. list NF = lab. list izrađen nakon flotacije, Lab. list NF +S = lab. list izrađen nakon flotacije i prosijavanja, FP+PV = flotirana pulpa + primarna vlakanca)

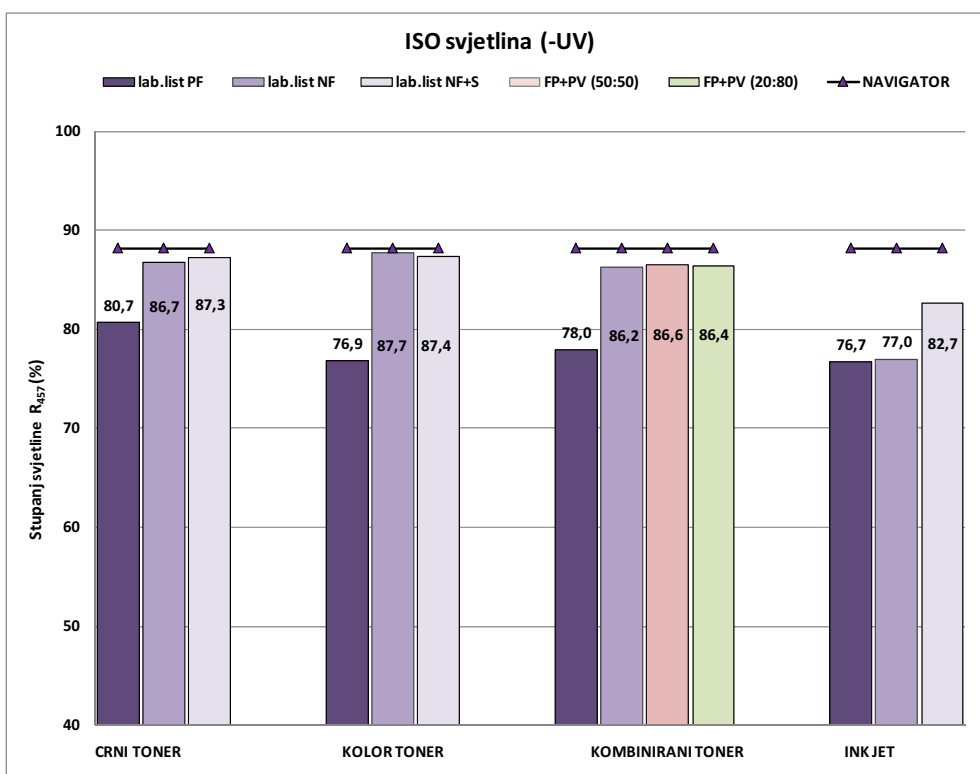
Tablicom 38 prikazani su rezultati određivanja ISO svjetline (R_{457}) tj. stupnja refleksije difuznog plavog svjetla valne duljine 457 nm s površine uzoraka, koji su izmjereni posebno na gornjoj (A) te donjoj (B) strani laboratorijskih listova, s uključenom i isključenom UV

komponentom svjetlosti. Radi jednostavnijeg prikaza rezultati izmjenog stupnja svjetline na površini laboratorijskih listova također su prikazani grafikonima na slikama 41 i 42. Rezultati su i u ovom slučaju prikazani samo za gornju stranu recikliranih listova, budući da se izmjerene vrijednosti svjetline na donjoj strani laboratorijskih listova vrlo malo razlikuju.

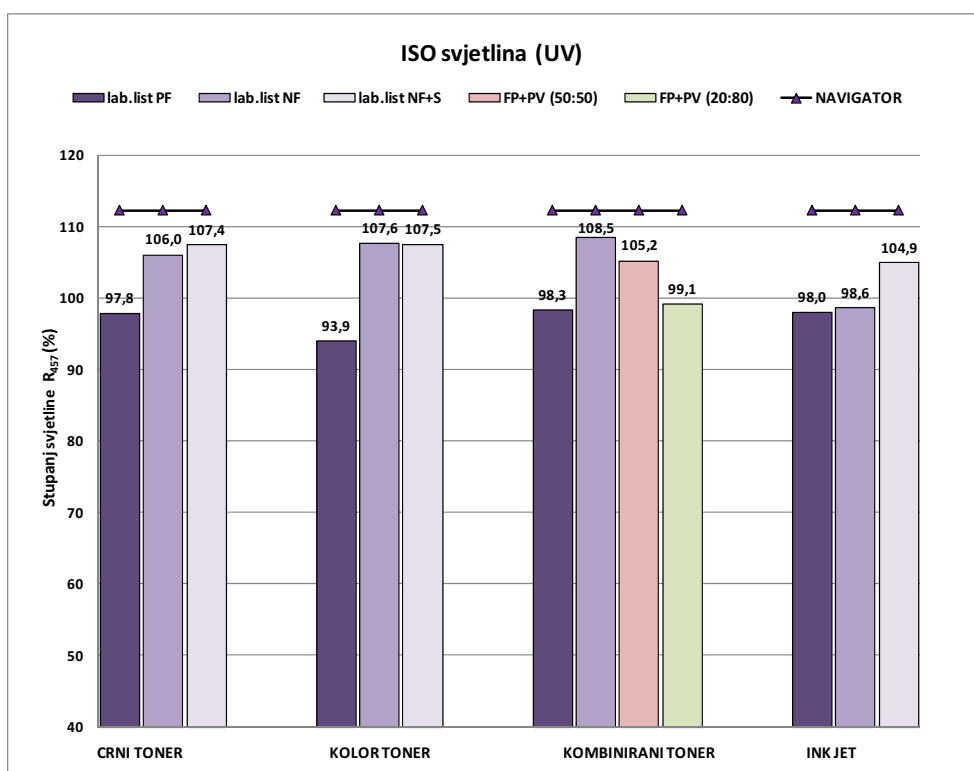
Tablica 38. ISO svjetlina izmjerena na A i B stranama laboratorijskih listova

| CRNI TONER | ISO svjetlina (UV), % | ISO svjetlina (-UV), % |
|--------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Lab. list PF A | 97.81 | 80.69 |
| Lab. list PF B | 96.92 | 80.79 |
| Lab. list NF A | 106.03 | 86.72 |
| Lab. list NF B | 104.51 | 86.77 |
| Lab. list NF +S A | 107.38 | 87.27 |
| Lab. list NF +S B | 106.96 | 87.18 |
| KOLOR TONER | ISO svjetlina (UV), % | ISO svjetlina (-UV), % |
| Lab. list PF A | 93.94 | 76.88 |
| Lab. list PF B | 93.39 | 76.74 |
| Lab. list NF A | 107.61 | 87.70 |
| Lab. list NF B | 106.40 | 87.68 |
| Lab. list NF +S A | 107.49 | 87.41 |
| Lab. list NF +S B | 107.39 | 87.28 |
| KOMBINIRANI TONER | ISO svjetlina (UV), % | ISO svjetlina (-UV), % |
| Lab. list PF A | 98.25 | 77.96 |
| Lab. list PF B | 97.53 | 78.03 |
| Lab. list NF A | 108.53 | 86.23 |
| Lab. list NF B | 107.38 | 86.23 |
| FP+PV (50:50) A | 105.18 | 86.55 |
| FP+PV (50:50) B | 104.80 | 86.50 |
| FP+PV (20:80) A | 99.09 | 86.38 |
| FP+PV (20:80) B | 99.03 | 86.32 |
| INK JET | ISO svjetlina (UV), % | ISO svjetlina (-UV), % |
| Lab. list PF A | 97.97 | 76.70 |
| Lab. list PF B | 95.98 | 77.72 |
| Lab. list NF A | 98.58 | 77.03 |
| Lab. list NF B | 94.02 | 78.61 |
| Lab. list NF +S A | 104.88 | 82.68 |
| Lab. list NF +S B | 104.22 | 83.02 |

(Lab. list PF = lab. list izrađen prije flotacije, Lab. list NF = lab. list izrađen nakon flotacije, Lab. list NF +S = lab. list izrađen nakon flotacije i prosijavanja, FP+PV = flotirana pulpa + primarna vlaknanca)



Slika 41. Rezultati određivanja ISO svjetline bez UV komponente svjetlosti



Slika 42. Rezultati određivanja ISO svjetline s uključenom UV komponentom svjetlosti
 (Lab. list PF = lab. list izrađen prije flotacije, Lab. list NF = lab. list izrađen nakon flotacije, Lab. list NF +S = lab. list izrađen nakon flotacije i prosijavanja, FP+PV = flotirana pulpa + primarna vlaknaca)

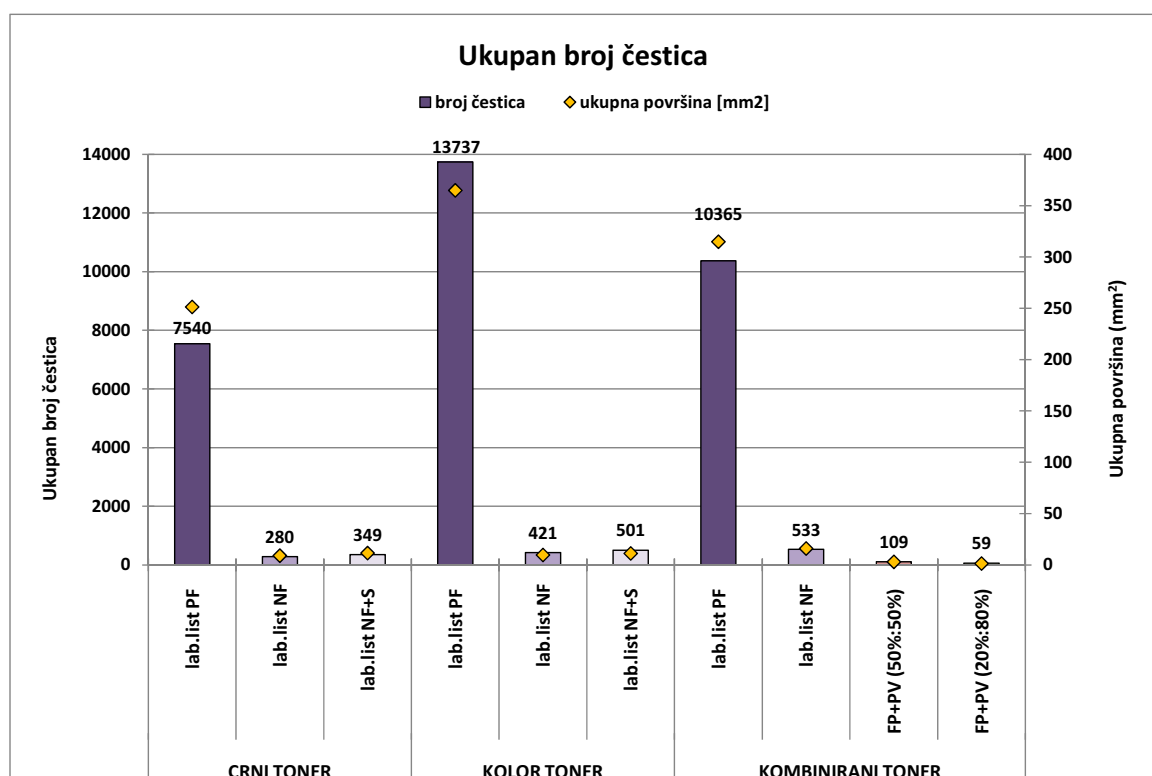
Rezultati ISO svjetline (-UV) prikazani na slici 41 pokazuju da se nakon provedene deinking flotacije svjetlina laboratorijskih listova (uzoraka crnog, kolor i kombiniranog tonera) povećala za 7-14%, u usporedbi sa svjetlinom laboratorijskih listova koji su izrađeni prije flotacije. Iznos svjetline izmjeren na laboratorijskim listovima izrađenim nakon flotacije otisaka kolor tonera gotovo je dosegao iznos svjetline originalnog Navigator papira ($\Delta R_{457}=0.5\%$). Faza prosijavanja imala je vrlo mali učinak na povećanje svjetline u slučaju flotirane pulpe otisaka crnog tonera ($\Delta R_{457}=0.6\%$), dok je ista utjecala na blago smanjenje svjetline flotirane pulpe otisaka kolor tonera ($\Delta R_{457}=-0.3\%$). U slučaju otisaka kombiniranog tonera dodatak čiste sulfatne celuloze gotovo da nema nikakav utjecaj na promjenu svjetline recikliranog papira. Nadalje, deinking flotacija ink jet otisaka vrlo je malo utjecala na povećanje svjetline laboratorijskog lista izrađenog nakon flotacije u odnosu na list izrađen prije flotacije ($\Delta R_{457}=0.3\%$), ali je zato faza prosijavanja povećala svjetlinu flotiranoj pulpi za približno 7%. I u ovom slučaju svjetlina flotiranih ink jet otisaka znatno je niža od svjetline flotiranih otisaka suhih tonera, što se opet može objasniti činjenicom da se pigmentna ink jet boja nije uspjela flotacijom izdvojiti iz vlaknate suspenzije.

Prikazanim rezultatima na slici 42 (u kojima je pridružena emisija svjetlosti izazvana fluorescencijom ispitanih uzoraka) uočava se isti trend u povećanju svjetline nakon flotacije kao i na slici 41, jedino se u ovom slučaju može uočiti da dodavanje čiste sulfatne celuloze flotiranoj pulpi utječe na smanjenje svjetline laboratorijskih listova nastalih kombiniranjem flotirane pulpe i primarnih vlaknaca, budući da u primarna vlakanca nisu dodavana fluorescentna optička bjelila.

Čistoća površine laboratorijskih listova : slikovna analiza zaostalih nečistoća (čestica tonera)

Analiza čestica nečistoća zaostalih u laboratorijskim listovima izrađenim prije i poslije flotacije vrlo je važan parametar u vrednovanju učinkovitosti deinking flotacije (Bobu, E, Ciolacu, F, Cretu, A, 2008). Slikovna analiza provedena na skeniranoj površini laboratorijskih listova izvršena je određivanjem ukupnog broja i veličine zaostalih čestica tonera kao i njihove ukupne površine. Površina laboratorijskog lista na kojoj su se analizirale zaostale čestice tonera za sve je ispitivane uzorke iznosila 0.013 m^2 . Navedenu analizu jedino nije bilo moguće provesti na laboratorijskim listovima izrađenima tijekom reciklacije ink jet otisaka s obzirom da se pigmentna ink jet boja dezintegrirala u toliko sitne čestice da ih slikovnom analizom nije bilo moguće detektirati.

Slikom 43 prikazan je ukupan broj zaostalih čestica tonera (za sve kombinacije otisaka) kao i njihova ukupna površina izražena u mm² koje su detektirane na laboratorijskim listovima izrađenima prije deinking flotacije (lab. list PF), na listovima izrađenim poslije provedene deinking flotacije (lab. list NF) te na listovima izrađenim nakon prosijavanja (lab. list NF+S). Na laboratorijskim listovima izrađenima miješanjem flotirane pulpe kombiniranog tonera s primarnim vlakancima čiste celuloze (FP+PV-50%:50%, FP+PV-80%:20%) također je provedena opisana analiza.

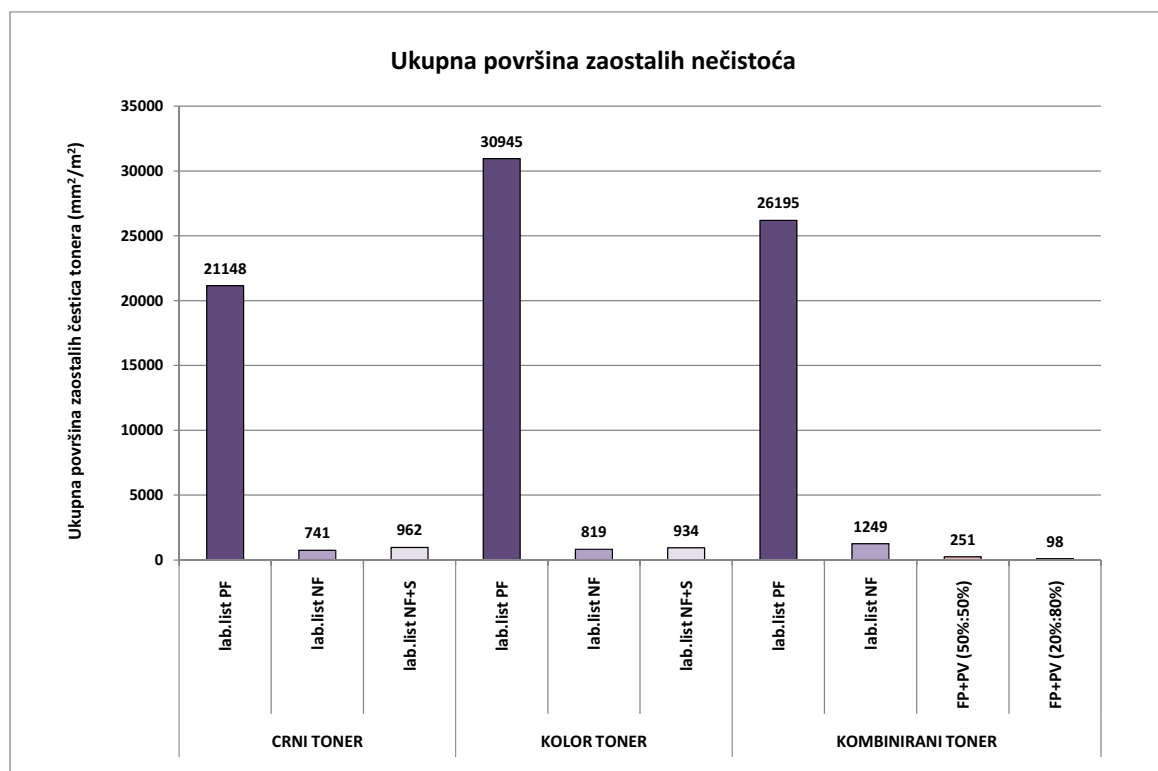


Slika 43. Ukupan broj zaostalih čestica tonera određena na površini laboratorijskih listova i njihova ukupna površina

Iz rezultata slikovne analize prikazanih na slici 43 može se uočiti da je u laboratorijskom listu izrađenom prije flotacije otisaka kolor tonera identificiran najveći broj čestica (13737) ukupne površine 365 mm², dok je u listu izrađenom prije flotacije otisaka crnog tonera identificirano 7540 čestica tonera ukupne površine 251.4 mm². U laboratorijskom listu koji je izrađen prije flotacije kombinirane vrste otisaka (crnog i kolor tonera) identificirano je 10365 čestica tonera ukupne površine 314.9 mm², što je približno i aritmetička sredina detektiranih čestica tonera za dva prethodno navedena uzorka. Nadalje, iz rezultata se uočava da je deinking flotacija bila učinkovita u uklanjanju zaostalih čestica tonera iz razvlaknjene pulpe u rasponu od 95-97%,

ostavljajući 421 česticu tonera na površini laboratorijskog lista izrađenog nakon flotacije kolor tonera, odnosno 280 te 533 čestice tonera na laboratorijskim listovima izrađenim nakon flotacije crnog te kombiniranog tonera. Dodatno prosijavanje flotirane pulpe nije smanjilo broj čestica tonera kao što se očekivalo, već ih je povećalo za 24.6% u slučaju otisaka crnog tonera te za 19% u slučaju otisaka kolor tonera. Ta se pojava možda može dovesti u korelaciju s ispiranjem određene količine punila kroz otvore sita (koji je već potvrđen gubitkom u sadržaju pepela) čime pulpa ne samo da je izgubila na bjelini nego se time i povećao udio sekundarnih vlakanaca na kojima su zaostale čestice dezintegriranog tonera. Kao što se i očekivalo, dodatak primarnih vlakanaca pozitivno je utjecao na smanjenje broja čestica tonera koje su detektirane na laboratorijskim listovima nastalim miješanjem flotirane pulpe s celulozom iz primarnih vlakanaca.

Na slici 44 prikazana je ukupna površina zaostalih čestica tonera u laboratorijskim listovima izrađenim u svim pojedinim fazama reciklacije (za sve vrste otisaka), izražena u mm^2/m^2 .



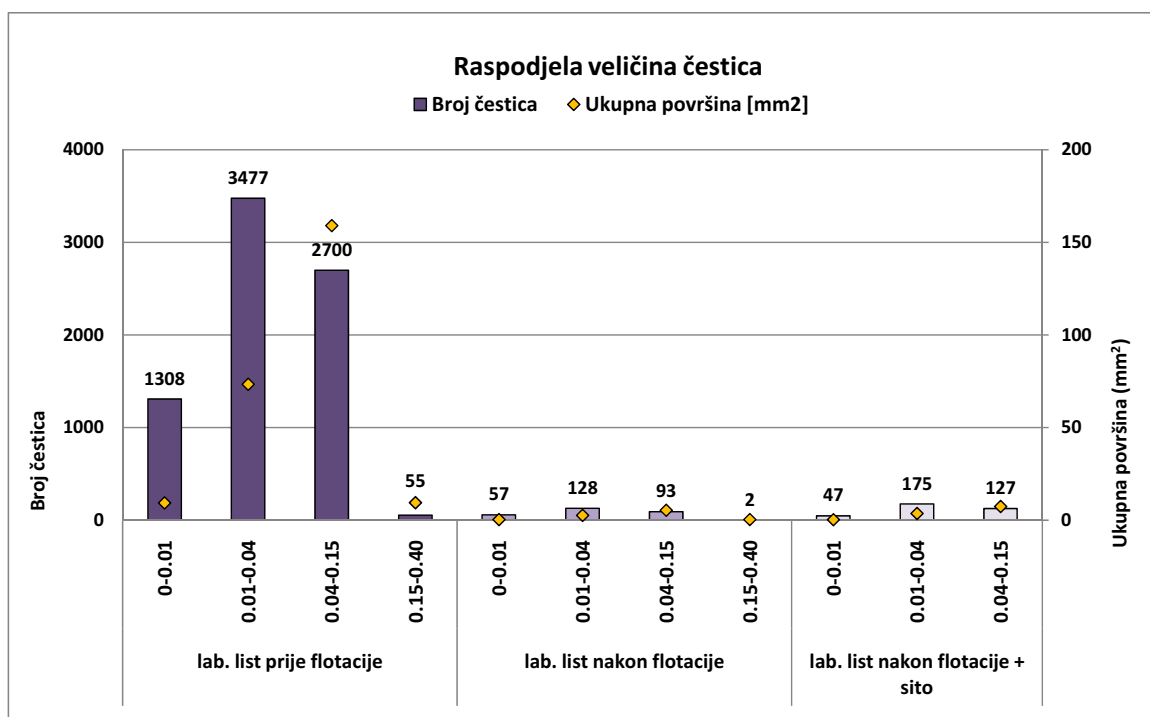
Slika 44. Ukupna površina zaostalih nečistoća (čestica tonera) izražena u mm^2/m^2

Prema kriterijima ERPC-a ukupna površina zaostalih čestica tiskarske boje (tonera) na laboratorijskim listovima izrađenim nakon deinking flotacije ne bi smjela iznositi više od 600 mm²/m² (ERPC, 2009). Rezultati upućuju da za sve tri flotirane pulpe površinska pokrivenost česticama tonera premašuje zadano ograničenje (flotirani otisci crnog tonera: 741 mm²/m²; flotirani otisci kolor tonera 819 mm²/m² i flotirani otisci kombiniranog tonera 1249 mm²/m²). Rezultati nadalje potvrđuju već uočeni fenomen da prosijavanje flotirane suspenzije vlaknaca uzrokuje porast ne samo u broju detektiranih čestica tonera nego i porast u pokrivenosti površine laboratorijskog lista zaostalim česticama tonera za 30% (reciklirani otisci crnog tonera), odnosno 14% (reciklirani otisci kolor tonera).

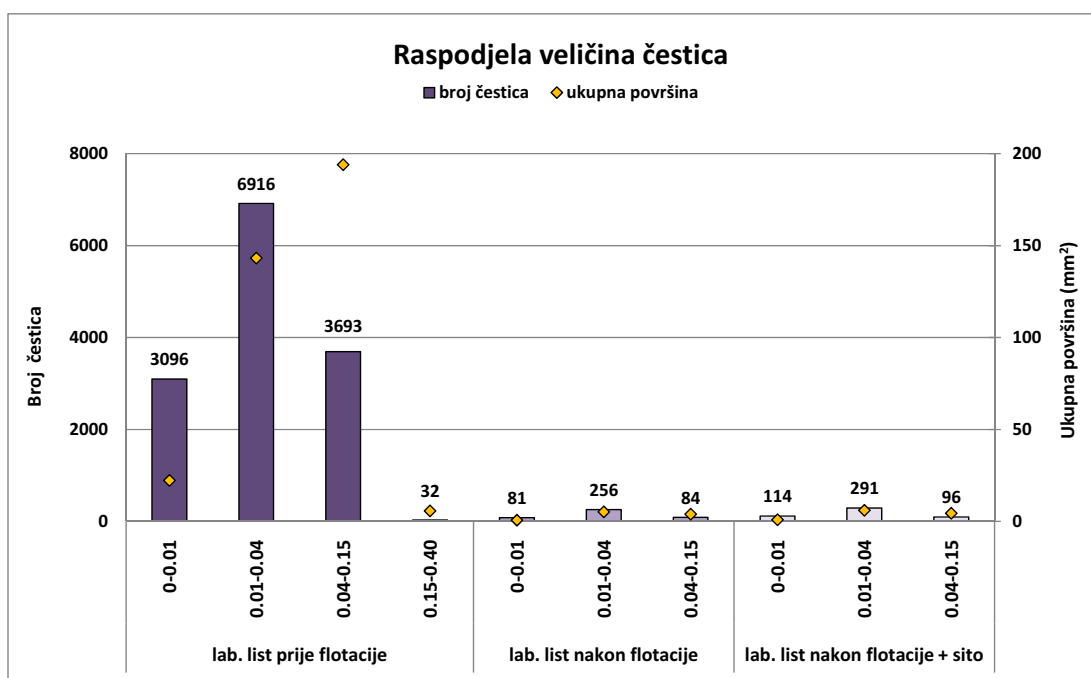
Slikama 45, 46 i 47 prikazana je raspodjela veličina čestica tonera i njihova površina u mm² za svaku skupinu recikliranih otisaka tonera. Raspodjela veličina čestica u 5 različitih klasa napravljena je sukladno standardu ISO 15755:1999.

Tablica 39. Raspodjela veličina čestica po razredima

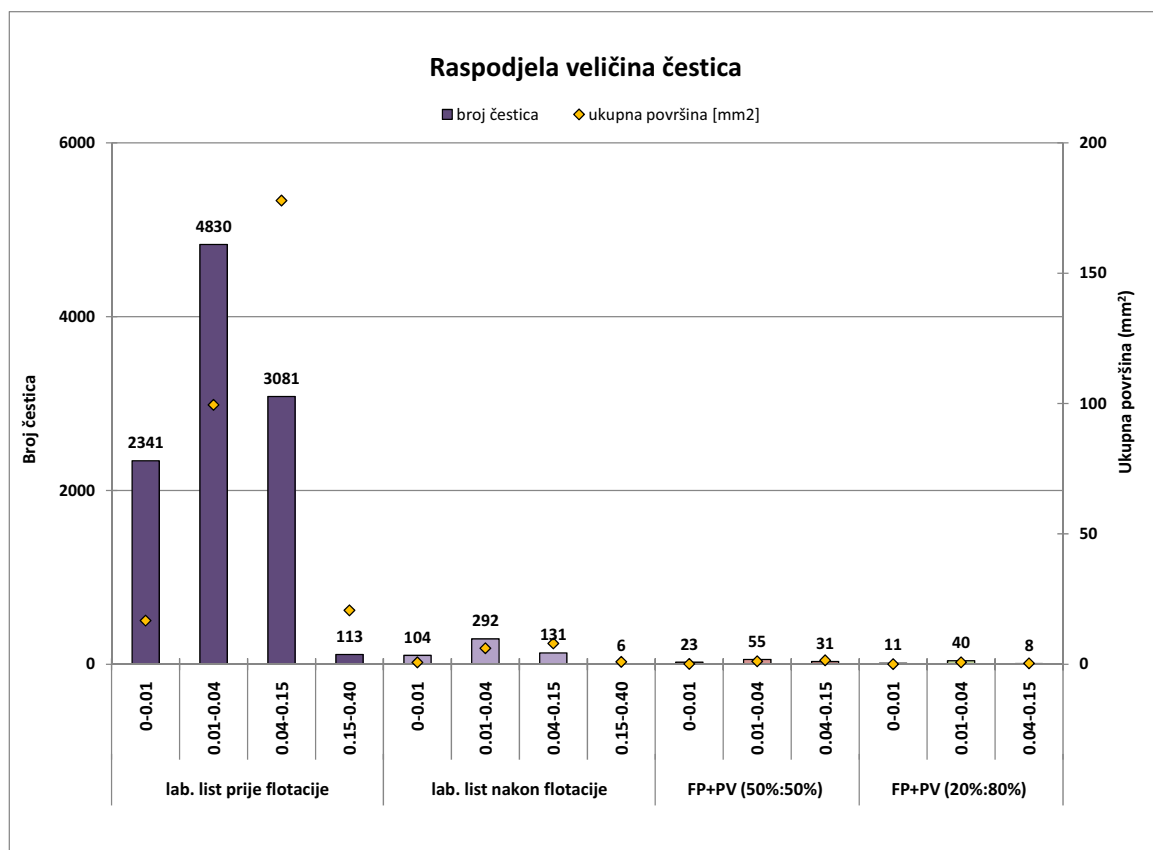
| ISO 15755:1999 | veličina čestica (mm ²) |
|----------------|-------------------------------------|
| Klasa 1 | 0-0.01 |
| Klasa 2 | 0.01-0.035 |
| Klasa 3 | 0.035-0.145 |
| Klasa 4 | 0.145-0.395 |
| Klasa 5 | 0.395-0.995 |



Slika 45. Raspodjela veličina zaostalih čestica tonera i njihova ukupna površina određena na površini recikliranih laboratorijskih listova crnog tonera



Slika 46. Raspodjela veličina zaostalih čestica tonera i njihova ukupna površina određena na laboratorijskim listovima kolor tonera



Slika 47. Raspodjela veličina zaostalih čestica tonera i njihova ukupna površina određena na laboratorijskim listovima kombiniranog tonera

Iz prikazanih dijagrama može se uočiti da su se čestice tonera dezintegrirale u pretežno prve 4 klase reda veličina čestica te da su najbrojnije one reda veličine od 0.01-0.04 mm² (klasa 2), a njih slijede nešto veće čestice reda veličine od 0.04-0.15 mm² (klasa 3), pa one najsitnije čestice reda veličine od 0-0.01 mm² (klasa 1). Detektirano je najmanje čestica tonera koje pripadaju 4. klasi, a to su u ovom slučaju i najveće detektirane čestice, reda veličina od 0.15-0.40 mm². Sve češće se u prikazu rezultata slikovne analize daje poseban izvještaj o ukupnoj površini čestica koje su veće od 0.25 mm², što se može uočiti u znanstvenoj literaturi u zadnjih nekoliko godina (Bobu, E, Ciolacu, F, Cretu, A, 2008; ERPC, 2009). Takve krupnije čestice tiskarske boje ili tonera predstavljaju veća onečišćenja tzv. mrlje (*engl.* specks).

b) Evaluacija zdravstvene ispravnosti reciklirane klase uredskih papira

Određivanje postojanost fluorescentno izbijeljenog papira i kartona

Tablicama 40 i 41 prikazani su rezultati migracije fluorescentnih optičkih bjelila s jedne (A) i druge (B) strane analiziranih uzoraka papira. Analiza migracije fluorescentnih optičkih bjelila provedena je na uredskom papiru (Navigator) te na laboratorijskim listovima koji su izrađeni nakon deinking flotacije otisaka crnog i kolor tonera. S obzirom da je za otiskivanje korištena uvijek ista tiskovna podloga (Navigator papir) smatralo se da nije potrebno ispitati sve laboratorijske listove koji su se izradili tijekom recikliranja. Za svaki uzorak ispitivanje se provelo s jednim ponavljanjem te su rezultati prikazani kao aritmetička sredina dva mjerenja. Evaluacija migracije optičkih bjelila odredila se vizualnom usporedbom filter papira (nakon provedenog migracijskog testa) sa serijom standardnih komparacijskih fluorescentnih papira, u komori s UV svjetlom.

Tablica 40. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

| UZORAK Strana A | Navigator | Flotirana pulpa crnog tonera | Flotirana pulpa kolor tonera |
|---------------------------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|
| Modelna otopina | OCJENA | | |
| H ₂ O | 1 | 5 | 5 |
| CH ₃ COOH | 1-2 | 4-5 | 5 |
| Na ₂ CO ₃ | 1 | 5 | 5 |
| Maslinovo ulje | 5 | 5 | 5 |

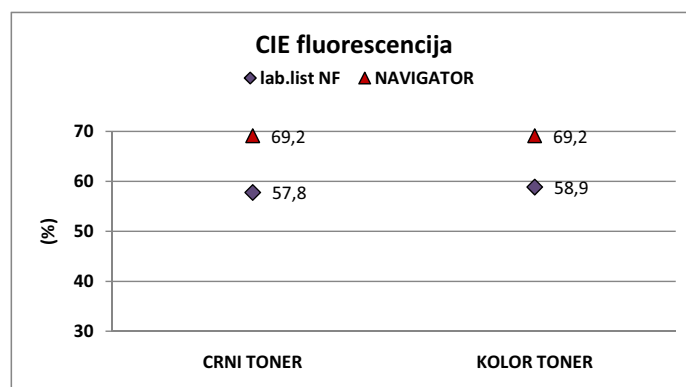
Tablica 41. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

| UZORAK Strana B | Navigator | Flotirana pulpa crnog tonera | Flotirana pulpa kolor tonera |
|---------------------------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|
| Modelna otopina | OCJENA | | |
| H ₂ O | 1 | 5 | 5 |
| CH ₃ COOH | 1-2 | 4-5 | 5 |
| Na ₂ CO ₃ | 1 | 4-5 | 5 |
| Maslinovo ulje | 5 | 5 | 5 |

Tablica 42. Evaluacijski kriterij

| OCJENA | Otopina fluorescentnog bjelila (mg/l) |
|--------|---------------------------------------|
| 1 | 125 |
| 2 | 31 |
| 3 | 8 |
| 4 | 3 |
| 5 | 0 |

Iz prikazanih rezultata može se uočiti da u slučaju laboratorijskih listova izrađenih nakon deinking flotacije otisaka crnog ili kolor tonera nema opasnosti od migracije fluorescentnih optičkih bjelila iz navedenih papira u hranu. U slučaju čistog (neotisnutog) uredskog Navigator papira uočena je značajna migracija fluorescentnih optičkih bjelila iz ispitanog papira u modelne otopine hrane i to u 3% octenu kiselinu, destiliranu vodu i otopinu natrijevog karbonata (sode, Na_2CO_3). Za navedeni papir migracija nije detektirana jedino u slučaju modelne otopine maslinovog ulja, što je bio i očekivan rezultat s obzirom da je dokazano kako fluorescentna optička bjelila nisu topiva u masnoj komponenti hrane. Zbog toga u slučaju da vlakanca Navigator papira i dođu u neposredni dodir s masnom hranom, ne bi postojala opasnost od kontaminacije hrane toksičnim spojevima iz fluorescentnih optičkih bjelila, no isti se papir ne bi smio koristiti u direktnom kontaktu s vodenom ili vlažnom hranom kiselog ili lužnatog karaktera.



Slika 48. CIE fluorescencija papira koji su analizirani na migraciju optičkih bjelila (lab. list NF = laboratorijski list izrađen nakon flotacije)

Ukoliko se promotre vrijednosti fluorescencije određene na laboratorijskim listovima izrađenim nakon flotacije i vrijednosti fluorescencije uredskog Navigator papira (slika 48) može se primjetiti da je flotacija blago smanjila fluorescenciju recikliranim listovima međutim ona je za iste i dalje relativno visoka (58-59%) pa iznenađuje činjenica da je

migracija fluorescentnih optičkih bjelila iz papira u određene modelne otopine hrane detektirana jedino kod originalnog uredskog papira.

Rezultati određivanja količine metalnih iona iz vodenog ekstrakta papira

Za određivanje količine metalnih iona iz vodenog ekstrakta papira, kao i za ostala ispitivanja (sadržaj PCBa, aromatskih amina, ukupnih ftalata te DIPNa), analize zdravstvene ispravnosti provedene su na originalnom Navigator papiru te na laboratorijskim listovima koji su izrađeni nakon deinking flotacije i prosijavanja flotirane pulpe za svaku skupinu otisaka. Laboratorijski listovi izrađeni od suspenzije vlakanaca koja se nakon flotacije propustila kroz sito odabrani su iz razloga što navedena obrada flotirane suspenzije više nalikuje procesnim fazama deinking flotacije koja se provodi u industriji, za razliku od slučaja gdje se laboratorijski listovi izrade odmah nakon provedene flotacije.

Rezultati određivanja količine metalnih iona iz vodenog ekstrakta analiziranih uzoraka papira prikazani su u tablici 43.

Tablica 43. Koncentracija metalnih iona detektirana u vodenom ekstraktu papira

| Količina u vodenom ekstraktu | Hg | Cd | Pb |
|---------------------------------------|--------------|------------|----------|
| | mg/kg papira | | |
| Ograničenje | 0.3 | 0.5 | 3 |
| Navigator papir | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| Lab. list NF+S (crni toner) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| Lab. list NF+S (kolor toner) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| Lab. list NF+S (kombinirani toner) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| Lab. list FP+PV (50:50) kombin. toner | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| Lab. list FP+PV (20:80) kombin. toner | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| Lab. list NF+S (ink jet) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |

Iz prikazanih rezultata može se uočiti da su količine detektiranih metala za sve ispitane uzorke izrazito ispod pravilnikom propisanih graničnih vrijednosti.

Sadržaj PCBa te primarnih aromatskih amina u analiziranim uzorcima papira

Rezultati određivanja sadržaja polikloriranih bifenila (PCB) iz analiziranih uzoraka papira, kao i sadržaja primarnih aromatskih amina suspektnih na kancerogenost, prikazani su u tablici 44.

Tablica 44. Sadržaj PCBa i primarnih aromatskih amina u ispitivanim uzorcima papira

| Uzorak | PCB (mg/kg papira) | Primarni aromatski amini (mg/kg papira) |
|---|-----------------------|--|
| Ograničenje | 2 mg/kg | 0.1 mg/kg |
| Navigator papir | <0.02 | <0.05 |
| Lab. list NF+S (crni toner) | <0.02 | <0.05 |
| Lab. list NF+S (kolor toner) | <0.02 | <0.05 |
| Lab. list NF+S (kombinirani toner) | <0.02 | <0.05 |
| Lab. list FP+PV (50:50) komb. toner | <0.02 | <0.05 |
| Lab. list FP+PV (20:80) komb. toner | <0.02 | <0.05 |
| Lab. list NF+S (ink jet) | <0.02 | <0.05 |

Iz rezultata prikazanih u tablici 44. može se uočiti da primarni aromatski amini izraženi kao anilin, nisu detektirani niti u jednom uzorku (koncentracije su u svim slučajevima ispod 0.05 mg/kg) te da su sve detektirane koncentracije PCB-a ispod 0.02 mg/kg uzorka tj. izrazito ispod pravilnikom propisane granične vrijednosti, tako da se za ovu grupu ispitivanja svi analizirani uzorci mogu smatrati zdravstveno ispravnima.

Sadržaj DIPNa te ukupna količina ftalata u analiziranim uzorcima papira

Tablicom 45. prikazani su rezultati određivanja sadržaja diisopropilnaftalena (DIPN) te ukupnog sadržaja ftalata u analiziranim uzorcima papira. Iz ove serije ispitivanja izuzet je originalni uredski papir (Navigator) iz razloga što navedene analize nije potrebno provesti na papirima koji su izrađeni od primarnih vlakana (NN 125/2009). Sadržaj DIPNa, izražen je u miligramima ukupnih izomera DIPNa po kilogramu papira, isto kao što je i sadržaj ftalata zražen u miligramima ukupnih ftalata po kilogramu ispitanog uzorka papira.

Tablica 45. Sadržaj DIPNa te ukupni sadržaj ftalata u ispitanim papirima (mg/kg uzorka)

| Uzorak | DIPN (mg/kg papira) | Ukupni ftalati (mg/kg papira) |
|---|------------------------|----------------------------------|
| Lab. list NF+S (crni toner) | <0.5 | 5.3 |
| Lab. list NF+S (kolor toner) | <0.5 | 5.9 |
| Lab. list NF+S (kombinirani toner) | <0.5 | 6.2 |
| Lab. list FP+PV (50:50) komb. toner | <0.5 | 2.9 |
| Lab. list FP+PV (20:80) komb. toner | <0.5 | 1.3 |
| Lab. list NF+S (ink jet) | <0.5 | 12.5 |

Iz prikazanih rezultata može se uočiti da DIPN-i nisu detektirani niti u jednom analiziranom uzorku papira tj. da su sve dobivene vrijednosti ispod granice detekcije, dok su ftalati

pronađeni kod svih uzoraka papira u koncentracijama u rasponu od 1.3 do 12.5 mg/kg papira. U aktualnom hrvatskom *Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* nije navedeno ograničenje za ukupne ftalate (ograničenje za čitavu skupinu) već su navedena ograničenja za pojedine estere ftalne kiseline. Zbog toga se prosudba zdravstvene ispravnosti u ovom slučaju referirala na *Nordijsko izvješće o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom* koje za ukupne ftalate definira ograničenje specifične migracije (SML) od 1.5 mg/kg hrane (modelne otopine hrane), odnosno, izraženo kao ograničenje u papiru i kartonu (QM) ono iznosi 0.25 mg/dm² papira/kartona (tablica 15, str. 82). Iz razloga što analitički postupak određivanja ukupnog sadržaja ftalata daje rezultate izražene u mg/kg ispitanog materijala, bilo je potrebno preračunati detektirane koncentracije ftalata iz mg/kg materijala u mg/dm² materijala (prema jednadžbi 4, str 112). Iako su laboratorijski listovi bili izrađeni sukladno TAPPI 205 standardnoj metodi u gramaturama od 60 g/m² (TAPPI T 205, 1995), u tablici 46 prikazane su gramature uzoraka procijenjene prema masi bijelog sloja vlaknaca koje bi se našle u sklopu bijelog testlinera gramature 130 g/m² (obično je omjer masa gornjeg bijelog sloja vlaknaca i donjeg baznog sloja 30:70, pa bi stoga gramatura bijelih vlaknaca u navedenom papiru iznosila 39 g/m²)

Tablica 46. Ukupni sadržaj ftalata prisutan u 1 dm² ispitanog papira

| Uzorak | Gramatura g/m ² | Ukupni ftalati mg/dm ² |
|---------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| | | 0.25 mg/dm² |
| NF+S (crni toner) | 39 | 0.0021 |
| NF+S (kolor toner) | 39 | 0.0023 |
| NF+S (kombinirani toner) | 39 | 0.0024 |
| FP+PV (50:50) komb. toner | 39 | 0.0011 |
| FP+PV (20:80) komb. toner | 39 | 0.0005 |
| NF+S (ink jet) | 39 | 0.0049 |

Ako se pogledaju rezultati prikazani u tablici 46, može se uočiti da u niti jednom ispitanom uzorku papira nije detektirana koncentracija ftalata veća od ograničenja koje propisuje Nordijski standard, tako da se i za ovu analizu svi ispitanu papiri mogu smatrati zdravstveno ispravnima.

3.3.3 Rasprava i zaključak

Provedenim istraživanjem dokazalo se kako kemijska deinking flotacija izvršena u laboratorijskim uvjetima na uredskoj klasi starog papira nije bila dovoljno učinkovita u uklanjanju tiskarske boje, odnosno tonera iz vlaknate suspenzije, što je potvrđeno rezultatima ispitivanja optičkih karakteristika recikliranih listova izrađenih tijekom provedenog postupka. Flotacija se pokazala najmanje učinkovitom u reciklaciji ink jet otisaka uredske klase papira, gdje su ostvareni najniži rezultati u pogledu bjeline i svjetline laboratorijskih listova izrađenih nakon flotacije. Do navedenih pojava je došlo iz razloga što se pigmentna ink jet boja tijekom razvlaknjivanja i flotacije dezintegrirala do čestica reda veličina manjih od 40 μm , pa ih primijenjena metoda flotacije nije mogla učinkovito ukloniti iz vlaknate suspenzije. Ni u slučaju otisaka suhih tonera na uredskoj klasi papira, provedena deinking flotacija nije se pokazala dovoljno efikasnom u uklanjanju dezintegriranih čestica tonera iz vlaknate suspenzije što je posebice došlo do izražaja u rezultatima slikovne analize, gdje je evidentirano da ukupna površina zaostalih čestica u laboratorijskim listovima izrađenim nakon flotacije prelazi propisano ograničenje od 600 mm^2/m^2 . Deinking flotacija jedino je pozitivno utjecala na svjetlinu recikliranih otisaka suhih tonera, gdje se svjetlina laboratorijskih listova izrađenih nakon flotacije gotovo približila svjetlini originalnog uzorka uredskog papira ($\Delta R_{457}=0.5\%$). Pozitivni rezultati evidentirani su i u slučaju masenog iskorištenja laboratorijske deinking flotacije koje je za sve skupine otisaka ostvareno u rasponu od 88-94% što se nalazi u okviru zadanih ciljnih vrijednosti ERCP-a.

Od svih ispitanih parametara zdravstvene ispravnosti, u recikliranim listovima uredske klase starog papira detektirani su jedino ftalati u rasponu koncentracija od 5.3 do 12.5 mg/kg papira. Budući da aktualni hrvatski pravilnik *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* ne definira ograničenje za ukupne ftalate, iz se tog razloga prosudba zdravstvene ispravnosti u ovom slučaju referirala na *Nordijsko izvješće o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom* koje u gotovom materijalu propisuju ograničenje od 0.25 mg toksikanata na 1 dm^2 materijala. Nakon provedenog preračunavanja detektiranih koncentracija ftalata iz mg/kg papira u mg/dm^2 papira sve su se navedene koncentracije nalazile znatno ispod propisanog ograničenja za ukupne ftalate. Stoga se uzorci nastali deinking flotacijom uredske klase starog papira i u slučaju ovog parametra evaluacije zdravstvene ispravnosti mogu deklarirati zdravstveno ispravnima.

3.4 TREĆI DIO ISTRAŽIVANJA: ZDRAVSTVENA ISPRAVNOST RAZLIČITIH KLASA RECIKLIRANOG PAPIRA

U trećem dijelu istraživanja provedene su analize zdravstvene ispravnosti na pet različitim vrsta recikliranog papira i kartona kako bi se utvrdila mogućnost njihovog korištenja u neposrednom kontaktu s hranom. Odabrane uzorke činila su tri industrijski proizvedena kartona i papira te dva uzorka proizvedena u laboratorijskim uvjetima koji su izrađeni miješanjem određenih klasa starog papira i kartona poznatog sastava ulazne sekundarne sirovine. Neki su uzorci pri tom dodatno reciklirani metodom kemijske deinking flotacije kako bi se utvrdilo eventualno smanjenje kemijskih kontaminanata u sastavu sekundarnih vlaknaca nakon njihove obrade flotacijom.

3.4.1 Materijali i metode

Za **prvi uzorak** odabran je *otisnuti kromokarton* koji se uobičajeno koristi kao ambalaža za pakiranje prehrambenih namirnica, ali pri tome ne dolazi u neposredan dodir s hranom (između kartona i namirnice postoji polietilenska vrećica koji ima ulogu funkcionalne barijere). Čitava površina gornje (vanjske) strane kartona bila je otisnuta s 4 procesne boje (CMYK) ofsetnom tiskarskom tehnikom, a površina otiska bila je dodatno premazana lakom. Karakteristike navedenog kartona prikazane su u tablici 47.

Tablica 47. Tehničke karakteristike četveroslojnog kromokartona

| Kromokarton | |
|--------------------|---|
| Gramatura | 400 g/m ² |
| Udio pepela | 17.95 % |
| Specifični volumen | 1.29 cm ³ /g |
| Sastav: | |
| Premaz | Pigmentni premaz s gornje strane kartona |
| Gornji sloj | Bijeljena sulfatna celuloza + neotisnuti stari papir |
| Podsloj | Neotisnuti stari papir + reciklirani stari papir (miješani otisci, EN 643:2001- 1.01) |
| Srednji sloj | Drvenjača + reciklirani stari papir (EN 643: 2001- 1.01) |
| Bazni sloj | Reciklirani stari papir (EN 643: 2001- 1.01) |

Za **drugi uzorak** odabran je *bijeli testliner*, ravni sloj valovitog kartona u kojemu se pakiraju prehrambene namirnice poput pizze i s kojim namirnice obično dolaze u direktan kontakt. Karakteristike bijelog testlinera prikazane su u tablici 48.

Tablica 48. Tehničke karakteristike bijelog testlinera

| Bijeli testliner | |
|--------------------|---|
| Gramatura | 130 g/m ² |
| Udio pepela | 15.14 % |
| Specifični volumen | 1.44 cm ³ /g |
| Sastav: | |
| Gornji sloj | Bijela vlakanca dobivena reciklacijom starog bezdrvnog papira te bijelog kraft kartona (stare duhanske kutije) metodom deinking flotacije. |
| Bazni sloj | Vlakanca dobivena reciklacijom kutija valovitog kartona, starih kartona te omotnih papira (EN 643, 2001: 1.04), kao i reciklacijom miješane vrste sortiranog starog papira i kartona (EN 643, 2001: 1.02) |

Za **treći uzorak** odabran je *fluting* papir koji se koristi kao valoviti sloj u proizvodnji valovitog kartona. Karakteristike flutinga prikazane su u tablici 49.

Tablica 49. Tehničke karakteristike flutinga

| Fluting | |
|--------------------|--|
| Gramatura | 170 g/m ² |
| Udio pepela | 14.99 % |
| Specifični volumen | 1.56 cm ³ /g |
| Sastav: | |
| | Vlakanca poluceluloze od bjelogoričnog drveta (65-70%), ostatak čine reciklirana vlakanca miješane vrste sortiranog starog papira i kartona (EN 643, 2001: 1.02) |

Za **četvrti uzorak** odabrana je kombinacija sekundarnih vlakanaca različitog porijekla kako bi se izradio model starog papira i to *model klase sortiranog miješanog papira i kartona* (EN 643:2001, klasa 1.02). Sekundarna sirovina sastojala se od mješavine starih otisnutih novina, otisnutog magazinskog papira, otisnutog kartona te ofsetnih otisaka dobivenih na srednjefinom papiru. Otisci su pomiješani s jednakim udjelima suhe vlaknate tvari (po 25% za svaku navedenu vrstu starog papira).

Za **peti uzorak** izradio se još jedan *model klase recikliranog papira* koji je dobiven kombinacijom dvije klase starog papira i to neotisnutog magazinskog (LWC) papira (EN 643:2001, klasa 3.16) i neotisnutog novinskog papira (EN 643:2001, klasa 3.14). Akronim LWC potječe od engleskog izraza *light weight coated (magazine paper)*, a odnosi se na premazani magazinski papir male gramature. Papiri su izrađeni nakon razvlaknjivanja novinskog i magazinskog papira u dezintegratoru, a miješani su u omjeru 50:50 (omjer se

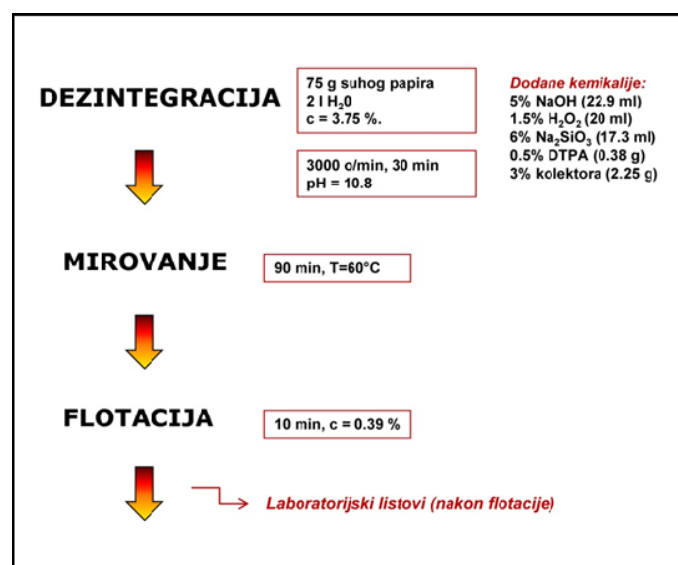
odnosi na udio suhe vlaknate tvari). Karakteristike magazinskog i novinskog papira prikazane su u tablici 50.

Tablica 50. Tehničke karakteristike magazinskog i novinskog papira

| | Magazinski papir (LWC) | Novinski papir |
|--------------------|--|---|
| Gramatura | 65 g/m ² | 45 g/m ² |
| Udio pepela | 21.48 % | 9.60% |
| Specifični volumen | 0.89 cm ³ /g | 1.37 cm ³ /g |
| Sastav: | | |
| | Obostrano premazani papir izrađen od kombinacije vlaknaca porijeklom od drvenjače i tehničke celuloze. | Nepremazani papir izrađen od vlaknaca porijeklom od drvenjače s dodatkom poluceluloze te recikliranih vlaknaca (pretežno flotirane stare novine). |

Deinking flotacija različitih klasa recikliranih papira

Svi navedeni uzorci, osim uzorka 5 nastalog kombinacijom neotisnutih magazina i novina, bili su podvrgnuti procesu kemijske deinking flotacije koja je provedena u laboratorijskim uvjetima. Uzorci su se reciklirali zasebno, ali slijedeći istu proceduru: 75 grama apsolutno suhog uzorka izrezano je na komadiće veličine od 2 x 2 centimetra koji su zatim stavljeni u dezintegrator. Dodatkom 2 litre deionizirane vode temperature 60 °C konzistencija suspenzije podešena je na 3.75%. Zatim su dodana kemijska sredstva: 5% NaOH (22.9 ml), 1.5% H₂O₂ (20 ml), 6% Na₂SiO₃ (17.3 ml), 0.5% DTPA (0.38 g) i 3% kolektora - masne kiseline (2.25 g). Ostvarena pH vrijednost suspenzije kretala se u rasponu 10.8-11. Shematski prikaz toka procesa kemijske deinking flotacije prikazan je na slici 49.



Slika 49. Shema kemijske deinking flotacije



Slika 50. Miješana klasa starog papira *Slika 51.* Uklanjanje pjene nastale flotacijom

Potom se provelo razvlaknjivanje uzoraka u dezintegratoru u trajanju od 30 minuta, pri brzini od 3000 okretaja u minuti. Celulozna suspenzija se zatim prebacila u flotacijsku ćeliju gdje se uz dodatak vode do volumena od 19 litara flotirala u trajanju od 10 minuta pri konzistenciji suspenzije od 0.39%. Tijekom flotacije s površine se ručno uklanjala nastala pjena.

Zatim se flotirana vlaknata suspenzija razdijelila na tri jednaka dijela. Potom se od prve trećine suspenzije izradila prva serija laboratorijskih listova (laboratorijsku listovi nakon flotacije), dok su iduća dva dijela suspenzije obrađena na način da se u svaki dodao određeni postotak primarnih vlaknanaca. Vlakanca su dodavana u omjerima 50:50 i 20:80 (flotirana pulpa : primarna vlakanca), nakon čega su se također izradile dvije serije laboratorijskih listova. Navedenim omjerima izražen je postotni udio suhe vlaknate tvari.

U vlaknatu suspenziju nastalu flotacijom bijelog testlinera, kao primarna vlakanca dodana su vlakanca smeđeg kraftlinera, dok su se ostale flotirane suspenzije miješale s čistom sulfatnom celulozom. Treba napomenuti da je i 5. uzorak (nastao kombinacijom neotisnutih novina i magazinskog papira) također nakon razvlaknjivanja razdijeljen na tri jednaka dijela, nakon čega su se izradili laboratorijski listovi iz prvog dijela suspenzije (laboratorijski listovi nakon dezintergracije), dok se u ostala dva dijela suspenzije dodala čista sulfatna celuloza u omjerima 50:50 te 20:80 (razvlaknjena pulpa : primarna vlakanca), nakon čega su se također izradile serije laboratorijskih listova.

Važno je također napomenuti da se izrada laboratorijskih listova za prvi uzorak tj. pulpu nastalu flotacijom otisnutog kromokartona, u jednom dijelu razlikovala od prethodno opisane procedure. Naime, u slučaju reciklacije otisnutog kromokartona, laboratorijski listovi izradili su se neposredno nakon razvlaknjivanja (dezintegracije) celulozne suspenzije (laboratorijski listovi nakon dezintegracije), te nakon provedene deinking flotacije (laboratorijski listovi nakon flotacije). U ovom se slučaju flotirana suspenzija nije miješala s primarnim vlakancima. Svi laboratorijski listovi izrađeni su sukladno TAPPI T 205 standardnoj metodi na uređaju *Rapid Köthen*.

U tablici 51, prikazane su sve kombinacije obrade recikliranih papira i kartona kao i faze izrade laboratorijskih listova za svaku pojedinu grupu dezintegriranih i/ili flotiranih uzoraka.

Tablica 51. Shema provedenih postupaka obrade recikliranih papira i kartona

| Uzorak | Obrada | Izrada laboratorijskih listova | | | |
|---|--------------------|---|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Uzorak 1. Otisnuti kromokarton | Dezintegracija | Lab. list nakon dezintegracije 1a | Lab. listovi nakon flotacije 1b | - | - |
| | Deinking flotacija | | | | |
| Uzorak 2. Bijeli testliner 2 | Dezintegracija | - | Lab. listovi nakon flotacije 2a | Lab. list FP+KL (50:50) 2b | Lab. list FP+KL (20:80) 2c |
| | Deinking flotacija | | | | |
| Uzorak 3. Fluting 3 | Dezintegracija | - | Lab. listovi nakon flotacije 3a | Lab. list FP+SC (50:50) 3b | Lab. list FP+SC (20:80) 3c |
| | Deinking flotacija | | | | |
| Uzorak 4. Miješana klasa starog papira | Dezintegracija | - | Lab. listovi nakon flotacije 4a | Lab. list FP+SC (50:50) 4b | Lab. list FP+SC (20:80) 4c |
| | Deinking flotacija | | | | |
| Uzorak 5. Neotisnute novine i magazini 5n, 5m | Dezintegracija | Lab. list nakon dezintegracije 5a | - | Lab. list DP+SC (50:50) 5b | Lab. list DP+SC (20:80) 5c |

Legenda: FP (flotirana pulpa), KL (kraftliner), SC (sulfatna celuloza), DP (dezintegrirana pulpa)

Analize zdravstvene ispravnosti

Na uzorcima koji su u tablici 51 označeni žutom bojom (uzorci: **1a, 1b, 2, 2a, 2b, 2c, 3, 3a, 3b, 3c, 4a, 4b, 4c, 5n, 5m, 5a, 5b, 5c**), provedene su analize zdravstvene ispravnosti koje su se sastojale od ispitivanja sadržaja primarnih aromatskih amina, diizopropilnaftalena (DIPN), ukupnog sadržaja ftalata, teških metala te polikloriranih bifenila (PCB) nakon ekstrakcije papira i kartona u vodenom ili organskom otapalu.

Kako bi se odredila koncentracija teških metala (Cd, Pb, Hg), pentaklorofenola (PCP) i sadržaj formaldehida, uzorci laboratorijskih listova kao i originalni papiri i kartoni

ekstrahirani su u hladnoj vodi prema standardu EN 645:1993 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs – Preparation of a cold water extract*).

Količina **metalnih iona** iz vodenog ekstrakta utvrdila se sukladno standardima EN 12497:2005 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Determination of mercury in an aqueous extract*) i EN 12498:2005 (*Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Determination of cadmium and lead in an aqueous extract*). Sadržaj metala u vodenom ekstraktu odredio se pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS).

Određivanje sadržaja **polikloriranih bifenila (PCB)** u ispitivanim uzorcima papira izvršeno je u skladu sa standardom ISO 15318:1999 (*Pulp, paper and board — Determination of 7 specified polychlorinated biphenyls*). Svaki pojedini uzorak papira ekstrahirao se zagrijavanjem otopine etanola s natrij-hidroksidom. Alikvot dobivenog ekstrakta pomiješao se s destiliranom vodom te se pročistio na SPE kolonama C₁₈ koje su na kraju eluirane heksanom. Prisutni PCB-i kvantificirali su se metodom plinske kromatografije uz primjenu detektora zahvata elektrona (GC-EDC).

Za određivanje sadržaja **ukupnih ftalata** i **diizopropilnaftalena — DIPN-a** (HRN EN 14719:2008, *Pulpa, papir, karton – Određivanje sadržaja diizopropilnaftalena (DIPN) ekstrakcijom otapala*), ispitivani uzorci papira ekstrahirali su se u diklormetanu, da bi se zatim otopina ekstrakta stavila u ultrazvučnu kupelj u trajanju od jednog sata te naposljetku profiltrirala preko bezvodnog natrijevog-sulfata prethodno ispranog diklorom. Potom se otopina uparila najprije na 5ml, a zatim se u struji dušika uparila do 1 ml i injektirala u plinski kromatograf s masenim detektorom (GC-MS) gdje se utvrdila koncentracija pojedinih toksikanata.

Sadržaj **primarnih aromatskih amina** u svakom pojedinom uzorku određen je na sljedeći način: 1 dm² uzorka ekstrahirao se u 200 ml hladne vode da bi se dobivena otopina potom pomiješala s 50 ml diklormetana u lijevku za odjeljivanje te ostavila da odstoji 4 do 5 sati. Otopina se zatim profiltrirala preko bezvodnog natrijevog sulfata te se u struji dušika uparila do suhog. Dobivenom ostatku dodalo se 1 ml metanola te se iz takve otopine metodom tekućinske kromatografije s masenim detektorom (LC-MS) odredila koncentracija primarnih aromatskih amina izraženih kao anilin.

Na uzorcima recikliranih papira koji su pokazivali najveću fluorescenciju, a koja je utvrđena mjerenjem uzoraka na *Datacolor Elrepho 450x* uređaju sukladno standardu HRN ISO 11475, provele su se analize **migracije fluorescentnih optičkih bjelila** iz navedenih uzoraka u modelne otopine hrane. Ispitivanje migracije fluorescentnih optičkih bjelila provedeno je u skladu sa standardom DIN 53991-2 (*Determination of bleeding; method for optically*

brightened paper and board). U toj se standardnoj proceduri uzorak ispitivanog papira dovodi u kontakt s *fiberglass* filter papirima koji su prethodno zasićeni propisanom modelnom otopinom hrane, te se stavljaju pod opterećenje mase 1 kg u trajanju od 24 sata. Kao modelne otopine rabe se deionizirana voda, 3 % otopina octene kiseline, otopina natrijevog karbonata - Na₂CO₃ (5g/L) i maslinovo ulje. Nakon provedenog testa, nastala migracija fluorescentnih bjelila na filter papiru procjenjuje se vizualnom usporedbom filter papira sa serijom standardnih komparacijskih fluorescentnih papira, u komori s UV svjetlom.

3.4.2 Rezultati

Rezultati određivanja količine metalnih iona iz vodenog ekstrakta papira

Rezultati određivanja količine metalnih iona iz vodenog ekstrakta uzoraka papira i kartona prikazani su u tablici 52.

Tablica 52. Koncentracija metalnih iona detektirana u vodenom ekstraktu papira

| Količina u vodenom ekstraktu | Hg | Cd | Pb |
|--|--------------|---------|--------|
| | mg/kg papira | | |
| Ograničenje | 0.3 | 0.5 | 3 |
| 1a. Lab. list DP (kromokarton) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 1b. Lab. list FP (kromokarton) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 2. Bijeli testliner | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 2a. Lab. list FP (bijeli testliner) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 2b. Lab. list FP+KL (50:50) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 2c. Lab. list FP+KL (20:80) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 3. Fluting | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 3a. Lab. list FP (fluting) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 3b. Lab. list FP+SC (50:50) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 3c. Lab. list FP+SC (20:80) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 4a. Lab. list FP (miješana klasa papira) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 4b. Lab. list FP+SC (50:50) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 4c. Lab. list FP+SC (20:80) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 5n. Neotisnuti novinski papir | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 5m. Neotisnuti magazinski papir | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 5a. Lab. list DP (novine i magazini) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 5b. Lab. list DP+SC (50:50) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |
| 5c. Lab. list DP+SC (20:80) | <0.0001 | <0.0002 | <0.002 |

Legenda: Lab. list DP (laboratorijski list izrađen od dezintegrirane pulpe), Lab. list FP (laboratorijski list izrađen od flotirane pulpe), DP (dezintegrirana pulpa), FP (flotirana pulpa), KL (kraftliner), SC (sulfatna celuloza)

Iz prikazanih rezultata može se uočiti da teški metali nisu detektirani niti u jednom ispitanom uzorku papira ili kartona s obzirom da su sve navedene vrijednosti izrazito ispod pravilnikom propisanih graničnih vrijednosti.

Sadržaj PCBa te primarnih aromatskih amina u analiziranim uzorcima papira i kartona

Rezultati određivanja sadržaja polikloriranih bifenila (PCB) iz analiziranih uzoraka papira i kartona, kao i sadržaja primarnih aromatskih amina suspektnih na kancerogenost, prikazani su u tablici 53.

Tablica 53. Sadržaj PCBa i primarnih aromatskih amina u ispitivanim uzorcima papira

| Uzorak | PCB (mg/kg papira) | Primarni aromatski amini (mg/kg papira) |
|---|-----------------------|--|
| Ograničenje | 2 mg/kg | 0.1 mg/kg |
| 1a. Lab. list DP (kromokarton) | <0.02 | <0.05 |
| 1b. Lab. list FP (kromokarton) | <0.02 | <0.05 |
| 2. Bijeli testliner | <0.02 | <0.05 |
| 2a. Lab. list FP (bijeli testliner) | <0.02 | <0.05 |
| 2b. Lab. list FP+KL (50:50) | <0.02 | <0.05 |
| 2c. Lab. list FP+KL (20:80) | <0.02 | <0.05 |
| 3. Fluting | <0.02 | <0.05 |
| 3a. Lab. list FP (fluting) | <0.02 | <0.05 |
| 3b. Lab. list FP+SC (50:50) | <0.02 | <0.05 |
| 3c. Lab. list FP+SC (20:80) | <0.02 | <0.05 |
| 4a. Lab. list FP (miješana klasa papira) | <0.02 | <0.05 |
| 4b. Lab. list FP+SC (50:50) | <0.02 | <0.05 |
| 4c. Lab. list FP+SC (20:80) | <0.02 | <0.05 |
| 5n. Neotisnuti novinski papir | <0.02 | <0.05 |
| 5m. Neotisnuti magazinski papir | <0.02 | <0.05 |
| 5a. Lab. list DP (novine i magazini) | <0.02 | <0.05 |
| 5b. Lab. list DP+SC (50:50) | <0.02 | <0.05 |
| 5c. Lab. list DP+SC (20:80) | <0.02 | <0.05 |

Legenda: **Lab. list DP** (laboratorijski list izrađen od dezintegrirane pulpe), **Lab. list FP** (laboratorijski list izrađen od flotirane pulpe), **DP** (dezintegrirana pulpa), **FP** (flotirana pulpa), **KL** (kraftliner), **SC** (sulfatna celuloza)

Iz rezultata prikazanih u tablici 53 može se uočiti da su sve detektirane koncentracije PCB-a ispod 0.02 mg/kg papira/kartona tj. izrazito ispod pravilnikom propisane granične vrijednosti te da primarni aromatski amini izraženi kao anilin, nisu detektirani niti u jednom uzorku (sve koncentracije su ispod granice detekcije), tako da se i za ovu skupinu ispitivanja svi analizirani uzorci mogu smatrati zdravstveno ispravnima.

Sadržaj DIPNa te ukupna količina ftalata u analiziranim uzorcima papira i kartona

U tablici 54 prikazani su rezultati određivanja sadržaja diisopropilnaftalena (DIPN) te ukupnog sadržaja ftalata u analiziranim uzorcima kartona i papira .

Tablica 54. Sadržaj DIPNa i ukupni sadržaj ftalata u ispitanim uzorcima (mg/kg papira/kartona)

| Uzorak | DIPN (mg/kg papira) | Ukupni ftalati (mg/kg papira) |
|--|------------------------|----------------------------------|
| 1a. Lab. list DP (kromokarton) | <0.5 | 11 |
| 1b. Lab. list FP (kromokarton) | <0.5 | 10 |
| 2. Bijeli testliner | 14 | 5.4 |
| 2a. Lab. list FP (bijeli testliner) | 13.7 | 4.25 |
| 2b. Lab. list FP+KL (50:50) | 3.80 | 3.06 |
| 2c. Lab. list FP+KL (20:80) | <0.5 | <1.0 |
| 3. Fluting | 15 | 15 |
| 3a. Lab. list FP (fluting) | 9.20 | 4.49 |
| 3b. Lab. list FP+SC (50:50) | 2.50 | 2.90 |
| 3c. Lab. list FP+SC (20:80) | <0.5 | <1.0 |
| 4a. Lab. list FP (miješana klasa papira) | 2.57 | 3.16 |
| 4b. Lab. list FP+SC (50:50) | 1.32 | 2.81 |
| 4c. Lab. list FP+SC (20:80) | <0.5 | <1.0 |
| 5n. Neotisnuti novinski papir | 0.64 | 2.88 |
| 5m. Neotisnuti magazinski papir | <0.5 | 2.12 |
| 5a. Lab. list DP (novine i magazini) | <0.5 | <1.0 |
| 5b. Lab. list DP+SC (50:50) | <0.5 | <1.0 |
| 5c. Lab. list DP+SC (20:80) | <0.5 | <1.0 |

Legenda: Lab. list DP (laboratorijski list izrađen od dezintegrirane pulpe), Lab. list FP (laboratorijski list izrađen od flotirane pulpe), DP (dezintegrirana pulpa), FP (flotirana pulpa), KL (kraftliner), SC (sulfatna celuloza)

Iz prikazanih rezultata može se uočiti da su DIPN-i u najvećim koncentracijama pronađeni u uzorcima flutinga i bijelog testlinera (15 i 14 mg/kg) te da se provedenom deinking flotacijom u recikliranoj pulpi sadržaj DIPN-a smanjio za 38.7% u slučaju flotiranog uzorka flutinga te za 2.1% u slučaju flotiranog bijelog testlinera. U slučaju laboratorijskih listova koji su izrađeni miješanjem navedenih flotiranih pulpi s primarnim vlakancima u omjerima 50:50, sadržaj DIPN-a smanjio se u oba slučaja za približno 72%. U laboratorijskom listu izrađenom nakon flotacije miješane klase papira detektirano je 2.57 mg/kg DIPN-a, dok se miješanjem navedene flotirane pulpe s primarnim vlakancima u omjeru 50:50 sadržaj DIPN-a smanjio za približno 50%. U uzorku neotisnutih novina detektirane su koncentracije DIPN-a 0.64 mg/kg, dok je koncentracija DIPNa u uzorku magazinskog papira bila ispod granice detekcije (ispod

0.5 mg/kg) isto kao i u laboratorijskom listu nastalom nakon dezintegracije magazinskog i novinskog papira. Također, niti u jednom uzorku nastalom miješanjem recikliranih vlaknaca s primarnim vlakancima u omjeru 20:80 nije detektirana koncentracija DIPNa (svi su rezultati ispod 0.5 mg/kg).

U tablici 54 također se može vidjeti da su najveće koncentracije ftalata detektirane kod uzorka flutinga (15 mg/kg) te da se nakon flotacije navedenog kartona sadržaj ftalata u flotiranoj pulpi smanjio za 70.1%. U laboratorijskom listu izrađenom nakon dezintegracije otisnutog kromokartona detektirana je koncentracija ftalata od 11 mg/kg, a flotacija je sadržaj istih smanjila za 9.1%. U slučaju bijelog testlinera koncentracija ftalata iznosila je 5.4 mg/kg uzorka, dok je deinking flotacija bila uspješna u smanjenju sadržaja ftalata u flotiranoj pulpi za 21.3%. U laboratorijskom listu izrađenom nakon flotacije miješane klase papira detektirano je 3.16 mg/kg ftalata, dok su u laboratorijskim listovima nastalim kombinacijom flotiranih i primarnih vlaknaca u omjeru 50:50 pronađene koncentracije ftalata u rasponu od 2.81 do 3.06 mg/kg papira. U neotisnutom novinskom i magazinskom papiru pronađena je koncentracija ftalata od 2.88 odnosno 2.12 mg/kg papira, dok je u laboratorijskom listu izrađenom nakon dezintegracije navedenih papira koncentracija ftalata bila ispod 1.0 mg/kg (granica kvantifikacije uređaja). U laboratorijskom listu izrađenom kombiniranjem recikliranih vlaknaca porijeklom od neotisnutih magazina i novina s primarnim vlakancima sulfatne celuloze u omjeru 50:50, koncentracija ftalata također se nalazi ispod granice kvantifikacije uređaja (ispod 1.0 mg/kg) isto kao što niti u jednom uzorku nastalom kombinacijom sekundarnih i primarnih vlaknaca u omjerima 20:80 nije uspješno kvantificiran ukupni sadržaj ftalata (sve koncentracije su ispod 1.0 mg/kg).

Hrvatski *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* kao ni njemački *BfR Pravilnik* u svojim propisima ne preciziraju ograničenje za dopuštene razine DIPN-a u hrani (modelnoj otopini hrane) ili pak u papiru/kartonu, stoga su se rezultati dobiveni provedenim analizama referirali prema *Nordijskom izvješću o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom* koje kao ograničenje u hrani za tražene toksikante propisuju specifični migracijski limit od 8 mg/kg hrane (modelne otopine hrane), odnosno 1.33 mg/dm² papira/kartona. Isto tako, budući da u aktualnom hrvatskom Pravilniku ne postoji ni navedeno ograničenje za ukupne ftalate, rezultati analiza ukupnog sadržaja ftalata u ispitivanim uzorcima referirali su se na Nordijski standard koji za navedene toksikante propisuje ograničenje specifične migracije od 1.5 mg/kg hrane (modelne

otopine hrane), odnosno izraženo u materijalu, ograničenje iznosi 0.25 mg/dm² papira/kartona.

Analitičke metode određivanja ukupnih sadržaja DIPNa i ftalata daju rezultate izražene u mg/kg materijala, a Nordijskim standardom propisana ograničenja za navedene toksikante definirana su u mg/dm² analiziranog materijala (tablica 15, str.82). Iz tog je razloga bilo potrebno preračunati detektirane koncentracije DIPN-a, kao i koncentracije ukupnih ftalata iz mg/kg materijala u mg/dm² materijala. U tablicama 55 i 56 prikazani su rezultati izraženi u miligramima detektiranih toksikanata na površini jednog kvadratnog decimetra papira/kartona, a preračunavanje je izvršeno prema gramaturi analiziranih uzoraka (prema jednadžbi 4, str. 112).

Tablica 55. Sadržaj DIPNa izražen u mg/dm² papira/kartona

| Uzorak | Gramatura g/m ² | DIPN (mg/dm ²) |
|--|-------------------------------|---|
| | | <i>ograničenje 1.33 mg/dm²</i> |
| 2. Bijeli testliner | 130 | 0.0182 |
| 2a. Lab. list FP (bijeli testliner) | 100 | 0.0137 |
| 2b. Lab. list FP+KL (50:50) | 100 | 0.0038 |
| 3. Fluting | 170 | 0.0255 |
| 3a. Lab. list FP (fluting) | 100 | 0.0092 |
| 3b. Lab. list FP+SC (50:50) | 100 | 0.0025 |
| 4a. Lab. list FP (miješana klasa papira) | 100 | 0.0026 |
| 4b. Lab. list FP+SC (50:50) | 100 | 0.0013 |
| 5n. Neotisnuti novinski papir | 45 | 0.0003 |

Legenda: Lab. list FP (laboratorijski list izrađen od flotirane pulpe), FP (flotirana pulpa), KL (kraftliner), SC (sulfatna celuloza)

Iz rezultata prikazanih u tablici 55 može se uočiti da su sve detektirane vrijednosti izrazito ispod Nordijskim standardom utvrđene granične vrijednosti od 1.33 mg/dm². Ukoliko se u prosudbi zdravstvene ispravnosti referiramo na Nordijski standard, za navedenu analizu svi uzorci papira i kartona mogu smatrati zdravstveno ispravnima.

Tablica 56. Sadržaj ukupnih ftalata izražena u mg/dm² papira/kartona

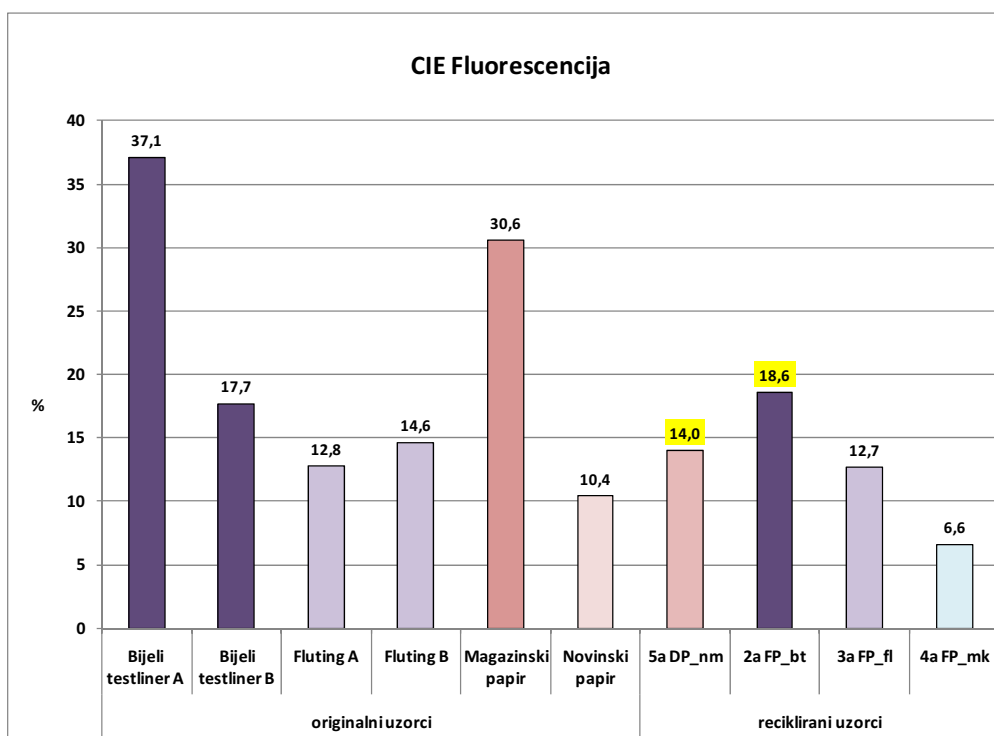
| Uzorak | Gramatura g/m ² | Ukupni ftalati (mg/dm ²) |
|--|-------------------------------|---|
| | | <i>ograničenje 0.25 mg/dm²</i> |
| 1a. Lab. list DP (kromokarton) | 100 | 0.0110 |
| 1b. Lab. list FP (kromokarton) | 100 | 0.0100 |
| 2. Bijeli testliner | 130 | 0.0070 |
| 2a. Lab. list FP (bijeli testliner) | 100 | 0.0043 |
| 2b. Lab. list FP+KL (50:50) | 100 | 0.0032 |
| 3. Fluting | 170 | 0.0255 |
| 3a. Lab. list FP (fluting) | 100 | 0.0045 |
| 3b. Lab. list FP+SC (50:50) | 100 | 0.0029 |
| 4a. Lab. list FP (miješana klasa papira) | 100 | 0.0032 |
| 4b. Lab. list FP+SC (50:50) | 100 | 0.0028 |
| 5n. Neotisnuti novinski papir | 45 | 0.0013 |
| 5m. Neotisnuti magazinski papir | 65 | 0.0014 |

Legenda: Lab. list DP (laboratorijski list izrađen od dezintegrirane pulpe), Lab. list FP (laboratorijski list izrađen od flotirane pulpe), DP (dezintegrirana pulpa), FP (flotirana pulpa), KL (kraftliner), SC (sulfatna celuloza)

Iz rezultata prikazanih u tablici 56 također se može uočiti da su sve detektirane vrijednosti izrazito ispod Nordijskim standardom utvrđeneog ograničenja koje za ukupne ftalate iznosi 0.25 mg/dm². Ukoliko se u prosudbi zdravstvene ispravnosti referiramo na navedeni Nordijski standard, i za ovu analizu svi uzorci papira i kartona mogu se smatrati zdravstveno ispravnima.

Određivanje postojanost fluorescentno izbijeljenog papira i kartona

Na slici 52 prikazana je fluorescencija *originalnih* uzoraka papira i kartona kao i recikliranih laboratorijskih listova nastalih dezintegracijom i/ili flotacijom navedenih uzoraka. Reciklirani uzorci kod kojih je utvrđena najveća fuorescencija, a to su u ovom slučaju bili laboratorijski list izrađen nakon dezintegracije magazinskog i novinskog papira (uzorak 5a) i laboratorijski list izrađen nakon flotacije bijelog testlinera (uzorak 2a), testirani su na migraciju fluorescentnih optičkih bjelila iz navedenih uzoraka u modelne otopine hrane.



Slika 52. CIE fluorescencija papira i kartona

Legenda: **5a DP_nm** (lab. list izrađen od dezintegrirane pulpe magazina i novina), **2a FP_bt** (lab. list izrađen od flotirane pulpe bijelog testlinera). **3a FP_fl** (lab. list izrađen od flotirane pulpe flutinga) **4a FP_mk** (lab. list izrađen od flotirane pulpe miješane klase papira)

U tablicama 57 i 58 prikazani su rezultati migracije fluorescentnih optičkih bjelila s jedne (A) i druge (B) strane analiziranih uzoraka papira. Evaluacija migracije optičkih bjelila odredila se vizualnom usporedbom filter papira (nakon provedenog migracijskog testa) sa serijom standardnih komparacijskih fluorescentnih papira, u komori s UV svjetlom.

Tablica 57. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

| UZORAK Strana A | 5a DP_nm | 2a FP_bt |
|---------------------------------|----------|----------|
| Modelna otopina | OCJENA | |
| H ₂ O | 2-3 | 4-5 |
| CH ₃ COOH | 4 | 4-5 |
| Na ₂ CO ₃ | 4 | 4-5 |
| Maslinovo ulje | 5 | 5 |

Tablica 58. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

| UZORAK Strana B | 5a DP_nm | 2a FP_bt |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Modelna otopina | OCJENA | |
| H₂O | 2-3 | 4-5 |
| CH₃COOH | 4 | 4-5 |
| Na₂CO₃ | 4 | 4-5 |
| Maslinovo ulje | 5 | 5 |

Tablica 59. Evaluacijski kriterij

| OCJENA | Otopina fluorescentnog bjelila (mg/l) |
|---------------|--|
| 1 | 125 |
| 2 | 31 |
| 3 | 8 |
| 4 | 3 |
| 5 | 0 |

Iz prikazanih rezultata može se uočiti da u slučaju laboratorijskih listova izrađenih nakon deinking flotacije bijelog testlinera nema opasnosti od migracije fluorescentnih optičkih bjelila iz navedenih papira u hranu. U slučaju laboratorijskog lista izrađenog nakon dezintegracije magazinskog i novinskog papira uočena je migracija fluorescentnih optičkih bjelila u destiliranu vodu, što znači da se takav papir ne smije rabiti u direktnom kontaktu s vodenom i/ili vlažnom hranom.

3.4.3 Rasprava i zaključak

Evaluacija parametara zdravstvene ispravnosti provedena na bijelom testlineru i fluting papiru, kao i na laboratorijskim listovima izrađenim tijekom reciklacije otisnutog kromokartona te na listovima izrađenim nakon deinking flotacije provedene na miješanoj klasi starog papira kao i onima koji su bili izrađeni od kombinacije vlakanaca neotisnutih magazina i novina, dokazala je da su i u ovim vrstama recikliranih papira najčešće prisutni kontaminanti upravo esteri ftalne kiseline (izraženi kao ukupni ftalati) i diizopropilnaftaleni (DIPN). Navedeni su kontaminanti detektirani u većini ispitanih uzoraka s najvećom određenom koncentracijom u uzorcima bijelog testlinera i flutinga. Ta dva papira sastavni su dijelovi valovitog kartona u kojeg se pakiraju prehrambene namirnice poput pize, pri čemu bijeli testliner dolazi u neposredan kontakt s hranom.

Deinking flotacija provedena na uzorcima bijelog testlinera i fluting papira smanjila je sadržaj DIPN-a u flotiranoj pulpi za 38.7% (fluting) te za 2.1% (bijeli testliner). Ukupni sadržaj ftalata također je reducirana provedenom deinking flotacijom za 70.1% (fluting) te za 21.3% (bijeli testliner). Nakon provedene deinking flotacije na miješanoj klasi starog papira i kartona, u laboratorijskim listovima izrađenim nakon flotacije također su pronađene određene koncentracije DIPN-a (2.57 mg/kg) kao i ftalata (3.16 mg/kg). Isto tako u laboratorijskom listu izrađenom nakon flotacije kromokartona detektirana je koncentracija ukupnih ftalata od 10 mg/kg papira. Sve navedeno upućuje na činjenicu da se provedenom metodom recikliranja sadržaj kontaminanata može smanjiti za određeni postotak, međutim ne i u potpunosti ukloniti. Najmanja količina DIPN-a detektirana je u neotisnutom uzorku novinskog papira (0.64 mg/kg) te je u istom papiru detektirana i relativno niska koncentracija ftalata (2.88 mg/kg). U neotisnutom magazinskom papiru DIPN-i nisu detektirani, a koncentracija detektiranih ftalata također je relativno niska (2.12 mg/kg). U laboratorijskom listu koji je izrađen nakon dezintegracije navedenih sirovina (neotisnutih novina i magazina), sadržaji DIPN-a i ftalata nalaze se ispod granice detekcije i kvantifikacije uređaja. S obzirom da se dezintegracija vlaknate sirovine izvršila u vodovodnoj vodi bez dodatka bilo kakvih kemikalija, može se zaključiti da se određena količina DIPN-a i ftalata isprala odvodnjom kroz sito tijekom izrade papira na uređaju za formaciju laboratorijskih listova.

Dodavanje primarnih vlakanaca flotiranoj pulpi u omjeru 50:50 za svaku vrstu reciklirane sirovine imalo je pozitivan učinak na smanjenje sadržaja DIPN-a i ftalata. Na laboratorijskim listovima izrađenim miješanjem flotirane pulpe s primarnom suspenzijom vlakanaca u omjerima 20:80 provedenim analitičkim postupcima nije bilo moguće kvantificirati sadržaj navedenih kontaminanata.

Ono što je nadalje vrlo važno istaknuti jest činjenica da ukoliko se sve detektirane koncentracije navedenih kontaminanata referiraju na ograničenja propisana *Nordijskim izvješćem o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom* (pri čemu se također izvrši preračunavanje detektiranih koncentracija toksikanata iz mg/kg uzorka u mg/dm² uzorka), sa sigurnošću se može tvrditi da niti u jednom ispitanom uzorku nije detektirana razina DIPN-a kao ni ukupan sadržaj ftalata veći od standardom propisanih ograničenja. Zbog toga se svi uzorci papira i kartona mogu smatrati zdravstveno ispravnima, pa čak i oni u kojima su detektirane najveće koncentracije ftalata i DIPN-a (industrijski proizvedeni uzorci bijelog testlinera i fluting kartona).

4 RASPRAVA REZULTATA

Disertacijom je prikazana cjelovita studija usmjerena prema utvrđivanju zdravstvene ispravnosti različitih klasa recikliranih papira i kartona namijenjenih neposrednom kontaktu s hranom. Po prvi put, na jednom su mjestu, sistematično prikazani najznačajniji čimbenici koji imaju utjecaja na zdravstvenu ispravnost papirne i kartonske prehrambene ambalaže proizvedene iz recikliranih vlaknaca. Ti čimbenici obuhvaćaju načine prikupljanja starog papira i kartona, postupke njihovog grubog sortiranja i kasnijeg razvrstavanja u klase, različite postupke recikliranja stare vlaknate sirovine i konačno proizvodnju gotovih materijala.

Budući da se značajan dio recikliranih vlaknaca proizvede iz otisnutih papirnih i kartonskih materijala, još uvijek se među znanstvenom zajednicom uvelike raspravlja jesu li otisnuti papirni materijali prikladne sirovine za izradu prehrambene ambalaže. S jedne strane *Direktiva 94/62/EZ o ambalaži i ambalažnome otpadu* iz ekoloških razloga potiče recikliranje starih papira i kartona umjesto njihovog spaljivanja, no s druge strane, recikliranjem otisnutih papirnih ili kartonskih proizvoda, u vlaknatom recikliranom materijalu zaostaju tragovi nečistoća porijeklom iz tiskarskih boja, lakova, ljepila i ostalih supstanci, stoga je za očekivati da će konzumenti biti izloženi reziduama kemijskih kontaminanata koji zaostaju u takvoj prehrambenoj ambalaži (Biederman, M, Grob, T, 2011, Irvine, A., Cooper, I, 2010).

Prikazom najvažnijih spoznaja i znanstvenih studija provedenih u zadnjih petnaestak godina ukazalo se na činjenicu da problematika kontaminacije hrane različitim zaostacima toksičnih tvari u sastavu recikliranih papirnih i kartonskih materijala još uvijek nije do kraja istražena, što je razlogom oprečnih stavova među znanstvenicima glede evaluacije zdravstvene ispravnosti navedenih materijala.

Ovo pomalo konfuzno stanje dodatno komplicira nedostatak općeprihvaćenih smjernica u evaluaciji rizika koji se odnose na sigurnu razinu izloženosti kemikalijama porijeklom iz tiskarskih boja, lakova ili ljepila, a koje bi trebale biti u skladu s člankom 3 *Okvirne Uredbe 1935/2004/EZ*. Člankom 3 se nalaže da materijali i predmeti ne smiju otpuštati tvari iz svog sastava u hranu u količinama koje mogu ugroziti zdravlje ljudi ili izazvati neprihvatljive promjene u sastavu hrane ili njenim organoleptičkim svojstvima.

U sklopu disertacije prezentiran je detaljan prikaz europske legislative koja se odnosi na papirne i kartonske materijale namijenjene kontaktu s hranom. Prikazom postojećih

nacionalnih propisa i preporuka ukazalo se na nedostatak jedinstvenog i specifičnog legislativnog rješenja koje bi znatno olakšao evaluaciju zdravstvene ispravnosti papirne i kartonske prehrambene ambalaže. Postojeći nacionalni propisi među zemljama članicama EU, ali i onima izvan EU, vrlo su neujednačeni i u nekim su segmentima uopćeni i nedovoljno jasni. Složenost analitičkih postupaka i visoka cijena utvrđivanja parametara zdravstvene ispravnosti prehrambene papirne ambalaže ograničavajući su čimbenici u istraživanju ovog područja znanstvenog interesa. Istovremeno, rezultati analiza podliježu evaluaciji koja se temelji na nedorečenim i nepreciznim propisima, što dodatno komplicira prosudbu o zdravstvenoj ispravnosti ispitivanih uzoraka.

Zbog toga su relevantni predstavnici europske papirne i prerađivačke industrije objavili dodatne dokumente koji u obliku smjernica i preporuka nastoje nadopuniti nacionalne propise, u nakani da se proizvođačima papirne i kartonske prehrambene ambalaže olakša proizvodnja zdravstveno ispravnih materijala i proizvoda. Iz istog se razloga predlaže da se postojeći hrvatski *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* nadopuni jednom vrstom smjernica ili preporuka koje bi bile namijenjene čitavom proizvođačkom i prerađivačkom sektoru tj. papirnoj industriji, proizvođačima tiskarskih boja, lakova i ljepila te ambalažerima i tiskarima. Smjernice bi se trebale pripremiti u skladu s postojećim *CEPI/CITPA Smjernicama za industriju* i preporukama *CoE Rezolucije AP (2002) 1* i ostalim aktualnim europskim dokumentima s nakanom da se proizvođačima prehrambene ambalaže daju jasne upute i preporuke kojima bi se omogućila proizvodnja zdravstveno ispravnih materijala i predmeta u skladu s odredbama *Okvirne Uredbe 1935/2004/EZ* i *Uredbe (EZ) br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom*.

Smjernice bi trebale nadopuniti aktualni hrvatski *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* u dijelu koji bi se odnosio na detaljniju kategorizaciju ulaznih klasa sekundarnih sirovina za izradu prehrambene papirne ambalaže. Tu bi se mogle preuzeti preporuke koje je propisala *CoE Rezolucija AP (2002) 1* u svom Tehničkom dokumentu br. 3 o dozvoljenim klasama starog papira i kartona u proizvodnji prehrambene ambalaže u kombinaciji s *CEPI Smjernicama za odgovorno prikupljanje starog papira i kartona iz pouzdanih izvora* (CEPI, 2006).

Prilikom procjene zdravstvene ispravnosti višeslojnih materijala trebao bi se uzeti u obzir čitav kompozit, isto kao što bi se trebala utvrditi svojstva učinkovitosti funkcionalne barijere

ukoliko ona postoji između sekundarne ambalaže i namirnice. To znači da bi se zdravstvena ispravnost trebala utvrditi i kod onih slojeva ambalaže koji nisu u neposrednom kontaktu s namirnicom, budući da sve više znanstvenih studija potvrđuje kako polimerni filmovi i folije nemaju adekvatna barijerna svojstva prema hlapivim organskim spojevima (npr. mineralnim uljima i fotoinicijatorima) porijeklom iz tiskarskih boja (Biedermann, M, Uematsu, Y, Grob, K, 2011, Biedermann, M., Grob, K., 2010). U protekla su dva tjedna (ožujak 2011.) u Republici Sloveniji i Republici Hrvatskoj s tržišta povučeni keksi pakirani u ambalažu iz recikliranog kartona na čijoj se vanjskoj strani nalazio otisak otisnut UV bojama. Analizom je utvrđeno da je benzofenon, fotoinicijator iz tiskarskih boja, migrirao iz kartonske kutije kao sekundarne ambalaže na polipropilensku foliju koja je predstavljala primarnu ambalažu, tj. bila u direktnom kontaktu s namirnicom. Polipropilenska folija je funkcionalna barijera i gotovo je nepropusna, no dokazano je da se protokom vremena (npr. dužim stajanjem) stvaraju povoljni uvjeti za migraciju benzofenona u hranu. Iz tog su razloga primijenjene mjere predostrožnosti i provedeno je povlačenje i opoziv kekisa s tržišta (Internet, 2011).

U javnozdravstvenom interesu, s obzirom na navedene incidente, trebale bi se poduzeti značajne mjere da se osigura kontinuirani dijalog i suradnja između svih aktera u proizvodnom lancu, od proizvođača papira i kartona, ambalažera do tiskara, koji bi trebali biti upoznati s problemima koji se mogu pojaviti ukoliko se prilikom oblikovanja prehrambene ambalaže na nju apliciraju tvari koje bi mogle ugroziti zdravstvenu ispravnost zapakirane namirnice. Jednako tako treba voditi računa o tome da će po završetku svog uporabnog ciklusa, navedeni materijal najvjerojatnije ponovo ući u proces oporabe te da se iz njega opet može proizvesti neka buduća prehrambena ambalaža.

U eksperimentalnom dijelu disertacije provedena je evaluacija zdravstvene ispravnosti odabranih vrsta recikliranih papira i kartona proizvedenih iz sirovina koje se prema kvaliteti i porijeklu vlaknaca mogu svrstati u četiri osnovna razreda starog papira i kartona (mješoviti razred, valoviti karton i kraft, stare novine i magazini te visoko kvalitetan razred). Istraživanje je dokazalo da su u navedenim klasama papira i kartona najčešće prisutni kontaminanti upravo diizopropilnaftaleni (DIPN) i esteri ftalne kiseline (u eksperimentu određivani kao ukupni ftalati). Navedeni kontaminanti detektirani su u svim industrijski proizvedenim papirima koji pripadaju razredu valovitog kartona i krafta (tablica 60), a detektirani su u koncentracijama od 0.81-15 mg/kg papira (DIPN) i 9.39-27.1 mg/kg papira (ftalati).

Tablica 60. Sadržaj diizopropilnaftalena i ftalata u industrijski proizvedenim papirima

| Uzorak | DIPN mg/kg kartona | Ukupni ftalati mg/kg kartona |
|------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Kraftliner | 0.81 | 9.39 |
| Bijeli testliner | 14.0 | 15.0 |
| Smeđi testliner | 14.7 | 19.6 |
| Fluting | 15.0 | 15.0 |
| Šrenc | 12.1 | 27.1 |

Na odabranim papirima koji su većinom bili industrijski proizvedeni recikliranjem starih papira i kartona bez primjene flotacijske tehnologije, provedeno je dodatno laboratorijsko *odbojavanje* i čišćenje sekundarne vlaknate sirovine postupkom kemijske deinking flotacije. Kemijska deinking flotacija provedena u laboratorijskim uvjetima na uzorcima šrenc papira, flutinga i bijelog testlinera imala je pozitivan učinak na smanjenje sadržaja kemijskih kontaminanata u flotiranoj pulpi. Nakon flotacije šrenc papira, evidentirano je značajno smanjenje u količini anorganskih tvari u flotiranoj pulpi što je flotiranim papirima dalo bolja mehanička svojstva povećavši im otpornost prema kidanju (prekidnu jakost) i otpornost prema tlaku (prskanju) za približno 24%. Provedenom deinking flotacijom na uzorku šrenc papira detektirano je smanjenje sadržaja pentaklorofenola (PCP) u flotiranim papirima za 3 puta, dok se sadržaj ftalata i DIPN-a reduciraio za 85.1%, odnosno za 15.7%.

Deinking flotacija provedena na uzorcima flutinga i bijelog testlinera smanjila je sadržaj ftalata u flotiranoj pulpi za 70.1% (fluting) te za 21.3% (bijeli testliner). Redukcija u sadržaju DIPN-a također je detektirana nakon provedene deinking flotacije i to za 38.7% u flotiranoj pulpi fluting papira te za 2.1% u flotiranoj pulpi bijelog testlinera.

Iz svega navedenoga može se zaključiti da je deinking flotacija efikasna u redukciji navedenih toksikanata, međutim nije dovoljno učinkovita da ih iz vlaknate suspenzije u potpunosti ukloni. Time su potvrđeni rezultati donekle sličnog istraživanja koje su proveli Binderup et al. (2002), koji su dokazali prisustvo istih kemijskih kontaminanata u laboratorijskim listovima izrađenim nakon dva različita postupka recikliranja otisnutih novina i magazina (prvog - bez primjene deinking flotacije i drugog - s primjenom flotacijskog deinkinga).

U evaluaciji zdravstvene ispravnosti uzoraka u kojima je dokazno prisustvo ftalata i DIPN-a, budući da ograničenja za navedene kontaminante nisu precizirana u aktualnom hrvatskom *Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s*

hranom kao ni u njemačkom pravilniku *Saveznog instituta za procjenu rizika: BfR – Preporuke XXXVI*, prosudba o zdravstvenoj ispravnosti referirala se na preporuke *Nordijskog izvješća o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom*. To je očit primjer koji ukazuje na nepreciznost i neujednačenost među postojećim pravilnicima i preporukama u Europi. Dok hrvatski i njemački propisi za količinu DIPN-a u gotovom materijalu samo nalažu da razine DIPN-a moraju biti niske kako bi se umanjila njihova migracija u hranu, Nordijske preporuke ipak propisuju ograničenje specifične migracije od 8 mg/kg DIPN-a u hrani (modelnoj otopini hrane), odnosno, preračunato u ograničenje na površinu materijala propisuju limit od 1.33 mg/dm² materijala. Jednako tako Nordijske preporuke za količinu ukupnih ftalata propisuju ograničenje specifične migracije od 1.5 mg/kg hrane (modelne otopine hrane), tj. ograničenje od 0.25 mg/dm² materijala. Ukoliko se sve detektirane koncentracije u industrijski proizvedenim papirima kao i u laboratorijskim listovima izrađenim nakon flotacije šrenca, flutinga i bijelog testlinera, referiraju na ograničenja propisana Nordijskim preporukama, pri čemu se također izvrši preračunavanje analizama utvrđenih mg/kg toksikanata u materijalu na mg/dm² toksikanata na površini materijala, može se ustanoviti da niti jedna detektirana koncentracija ne predstavlja rizik na zdravlje konzumenata (tablica 61).

Tablica 61. Sadržaj detektiranih diizopropilnaftalena i ftalata u 1 dm² površine materijala

| Uzorak | Gramatura g/m ² | DIPN mg/dm ² kartona | Ukupni ftalati mg/dm ² kartona |
|--|-------------------------------|------------------------------------|--|
| Ograničenje u materijalu | | 1.33 mg/dm² | 0.25 mg/dm² |
| Kraftliner | 139 | 0.001 | 0.013 |
| Bijeli testliner | 130 | 0.018 | 0.007 |
| Smeđi testliner | 129 | 0.020 | 0.025 |
| Fluting | 170 | 0.026 | 0.026 |
| Šrenc | 110 | 0.013 | 0.030 |
| List nakon flotacije šrenca | 60 | 0.006 | 0.002 |
| List nakon flotacije bijelog testlinera | 100 | 0.014 | 0.004 |
| List nakon flotacije flutinga | 100 | 0.009 | 0.005 |

S obzirom na dobivene rezultate, kao i na nemogućnost da se oni evaluiraju temeljem postojeće legislative u Republici Hrvatskoj, predlaže se da se aktualni hrvatski Pravilnik nadopuni definiranim ograničenjima koja su postavljena za DIPN-e (SML, QM) u skladu s preporukama Nordijskog izvješća, kako bi u prosudbi zdravstvene ispravnosti bilo moguće donijeti egzaktno mišljenje o tome predstavljaju li detektirane koncentracije DIPN-a zdravstveni rizik ili ne.

Provedenim ispitivanjem učinkovitosti kemijske deinking flotacije na uredskoj klasi starih papira s ciljem utvrđivanja je li navedena sirovina pogodna alternativa za proizvodnju bijelog sloja testliner kartona, dokazalo se kako deinking flotacija provedena u laboratorijskim uvjetima nije bila dovoljno efikasna u uklanjanju tiskarske boje, odnosno tonera iz vlaknate suspenzije, što je potvrđeno rezultatima ispitivanja optičkih karakteristika recikliranih listova izrađenih tijekom provedenog postupka. Međutim, uzmu li se u obzir rezultati nedavno provedenog istraživanja na njemačkom institutu *PTS – Papiertechnische Stiftung* (Blasius, K, Manoiu, A, 2010) u kojoj se klasa sortiranih uredskih papira nakon recikliranja dvo-ciklusnom deinking flotacijom uz uključene postupke oksidativnog i reduktivnog izbjeljivanja pokazala kao zadovoljavajuća sirovina u proizvodnji bijelog testlinera, negativni rezultati ostvareni u sklopu ovog istraživanja mogli bi se djelomično opravdati ograničenjima koji vladaju u laboratorijskim uvjetima u kojima je deinking flotacija provedena.

Prilikom evaluacije zdravstvene ispravnosti provedene na flotiranim laboratorijskim listovima porijeklom od uredske klase starog papira, od svih utvrđivanih parametara zdravstvene ispravnosti, u njima je detektirana jedino određena količina ftalata. Ftalati su detektirani u rasponu koncentracija od 5.3 do 12.5 mg/kg papira. I u ovom se slučaju prosudba zdravstvene ispravnosti referirala na *Nordijsko izvješće o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom*. Nakon preračunavanja detektiranih koncentracija ftalata iz mg/kg materijala u mg/dm² materijala, ustanovilo se da se i u slučaju ovog parametra evaluacije zdravstvene ispravnosti, svi flotirani papiri mogu deklarirati zdravstveno ispravnima.

Budući da se i dalje kontinuirano provode istraživanja u kojima se identificiraju novi kemijski spojevi u sastavu recikliranih papira i kartona, u prilog čemu idu i posljednja istraživanja objavljena krajem 2010. i početkom 2011. godine (Biedermann, M, Grob, K, 2010, Biedermann, M, Uematsu, Y, Grob, K, 2011, PIRA, 2011, BfR, 2011), gdje su u sastavu reciklirane vlaknate sirovine pronađeni novi *kompromitirajući* spojevi - toksična mineralna ulja porijeklom iz roto boja koja su u sustav ušla reciklacijom starih novinskih i magazinskih papira, istraživanja provedena u sklopu ove doktorske disertacije ipak se ne mogu smatrati završenima. Rezultati ostvareni u provedenom doktorskom radu mogu poslužiti kao smjernice za buduće studije koje će se provesti s ciljem utvrđivanja prikladnosti različitih klasa recikliranih papira za izradu zdravstveno ispravne prehrambene ambalaže.

O prirodi pojedinog kontaminanta i njegovim toksičnim implikacijama na živi organizam može se prosuđivati istom nakon što se provedu biološki pokusi, jer su oni jedini egzaktni indikator u prosudbi iznosa *dopuštene* vrijednosti pojedinog kemijskog kontaminanta prisutnog u prehrambenoj ambalaži i materijalima namijenjenih kontaktu s hranom, s obzirom

na njegovu biokemijsku narav. Pojedini kontaminanti imaju svojstvo kumuliranja u organizmu, što dodatno usložnjava prosudbe o njegovim dozvoljenim limitima u materijalu.

Za zdravlje potrošača od izuzetne je važnosti postići visok stupanj odgovornosti svih sudionika u procesima proizvodnje i stavljanja u promet materijala i predmeta namijenjenih kontaktu s hranom. To podrazumijeva međusobnu suradnju stručnjaka različitih profila (od proizvođača papira i ambalažera, grafičkih tehnologa do prehrambenih tehnologa u analitičkim laboratorijima, te naposljetku medicinskih biokemičara i patologa). Temeljitim studijama koje će se provoditi za svaki pojedini toksikant moguće je pružiti cjelovit i egzaktn odgovor o zdravstvenim rizicima prilikom uporabe papirne ambalaže i materijala koji dolaze u doticaj s hranom.

5 ZAKLJUČCI

Temeljem provedenog istraživanja u sklopu doktorske disertacije verificirane su postavljene hipoteze.

Istraživanje je dokazalo da se provedbom ispitivanja zdravstvene ispravnosti definiranih vrsta recikliranog papira mogu odrediti klase starog papira pogodne za izradu prehrambene ambalaže, kao što je moguće i predvidjeti koje je kontaminante potrebno tražiti u pojedinoj vrsti recikliranog papira kako bi se ista ocijenila zdravstveno ispravnom. Ispitivanja provedena na različitim klasama starog papira i kartona ukazala su kako su od svih parametara zdravstvene ispravnosti koje je bilo moguće analizirati u sklopu provedenog istraživanja, u sekundarnoj vlaknatoj sirovini najčešći kontaminanti upravo diizopropilnaftaleni i esteri ftalne kiseline. Temeljem postojeće europske legislative kao i na temelju aktualnog hrvatskog propisa *Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* koji ne preciziraju ograničenja za navedene kontaminante, nije bilo moguće prosuditi predstavljaju li koncentracije koje su ispitivanjem detektirane zdravstveni rizik za konzumente ili ne. Stoga se prosudba o zdravstvenoj ispravnosti referirala na postojeće smjernice *Nordijskog izvješća o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom* u kojima postoje definirana ograničenja postavljena za navedene kontaminante te su se svi testirani papiri i kartoni u usporedbi s navedenim ograničenjima pokazali zdravstveno ispravnima.

Istraživanjem je također verificirana hipoteza kako se odabirom primjerenog postupka reciklacije može uvelike pozitivno utjecati na svojstva recikliranog papira za proizvodnju prehrambene ambalaže glede njegove zdravstvene ispravnosti. Dodatno *odbojavanje* sekundarne vlaknate sirovine laboratorijskim postupkom kemijske deinking flotacije, koja je provedena na odabranim recikliranim kartonima potvrdilo je tezu da deinking flotacija ima pozitivan učinak na smanjenje kemijskih kontaminanata iz vlaknate suspenzije. Iako je eksperimentom utvrđeno kako je provedena deinking flotacija uspješna u redukciji analiziranih toksikanata, ipak se mora konstatirati da deinking flotacija nije dostatno učinkovita da navedene kontaminante iz vlaknate suspenzije u potpunosti ukloni.

Istraživanjem se također utvrdilo da se klasa starih uredskih papira, prema evaluiranim parametrima zdravstvene ispravnosti koji su provedeni u sklopu istraživanja, može smatrati prikladnom alternativnom sirovinom za proizvodnju gornjeg bijelog sloja testlinera namijenjenog neposrednom kontaktu s hranom.

Originalni znanstveni doprinos ove doktorske disertacije može se sumirati na slijedeći način:

- U ovoj se doktorskoj disertaciji po prvi puta sustavno istražuju svi najvažniji čimbenici koji imaju utjecaja na zdravstvenu ispravnost papirne i kartonske prehrambene ambalaže proizvedene iz recikliranih vlaknaca.
- Detaljnim prikazom sveukupne europske legislative koja se odnosi na papirne i kartonske materijale namijenjene kontaktu s hranom ukazalo se na nedostatak jedinstvenog i specifičnog legislativnog rješenja koje bi znatno olakšalo evaluaciju zdravstvene ispravnosti papirne i kartonske prehrambene ambalaže. Jedinstvenu je legislativu potrebno uspostaviti iz razloga kako bi se izbjegle improvizacije u interpretacijama rezultata analitičkih postupaka na zdravstvenu ispravnost prehrambene ambalaže i materijala namijenjenih kontaktu s hranom.
- Disertacijom se također ukazalo na neusuglašenost koja je prisutna unutar postojeće europske legislative, dok je esperimentalni dio disertacije dodatno potvrdio činjenicu kako rezultati provedenih analiza podliježu evaluaciji koja se temelji na nedorečenim i nepreciznim propisima, što dodatno komplicira prosudbe o zdravstvenoj ispravnosti ispitivanih uzoraka.
- Disertacijom se stoga predlaže izrada svojevrstnih Smjernica ili Preporuka koje bi bile namijenjene svim akterima u proizvođačkom i prerađivačkom lancu od proizvođača papira i kartona, tiskarskih boja i ljepila do ambalažera i tiskara, a kojima bi se nadopunio postojeći hrvatski *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom*. Smjernice bi se trebale pripremiti u skladu s postojećim *CEPI/CITPA Smjernicama za industriju, Nordijskim izvješćem o papirnim i kartonskim materijalima koji dolaze u dodir s hranom* i preporukama *CoE Rezolucije AP (2002) 1* i ostalim relevantnim europskim dokumentima s nakanom da se proizvođačima prehrambene ambalaže daju jasne upute i preporuke kojima bi se omogućila proizvodnja zdravstveno ispravnih materijala i predmeta u skladu s odredbama *Uredbe 1935/2004/EZ* i *Uredbe (EZ) br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom*. Smjernice bi trebale nadopuniti aktualni hrvatski Pravilnik u dijelu koji bi se odnosio na detaljniju kategorizaciju ulaznih klasa sekundarnih sirovina za izradu prehrambene papirne i kartonske ambalaže. Smjernicama bi bilo potrebno jasnije definirati ograničenja prema diizopropilnaftalenima i ukupnim ftalatima u gotovom recikliranom papirnom i

kartonskom materijalu, koja bi se trebala preuzeti iz Nordijskih preporuka. Također, bilo bi potrebno uspostaviti novi pristup u evaluaciji zdravstvene ispravnosti višeslojnih materijala gdje bi se u obzir trebao uzeti čitavi kompozit što podrazumijeva utvrđivanje zdravstvene ispravnosti i onih slojeva ambalažnog materijala koji se ne nalaze u neposrednom kontaktu s namirnicom. Jednako tako, trebala bi se ispitati i učinkovitost funkcionalne barijere, ukoliko ona postoji, između recikliranog papira i namirnice.

- Znanstveni doprinos ove disertacije također se očituje u evaluaciji učinkovitosti različitih postupaka reciklacije na smanjenje kemijskih kontaminanata u recikliranoj vlaknatoj sirovini, pri čemu se kemijska deinking flotacija pokazala kao primjeren postupak kojim se može dodatno pozitivno utjecati na svojstva recikliranog papira za proizvodnju prehrambene ambalaže glede njegove zdravstvene ispravnosti.
- Rezultati ostvareni u provedenom doktorskom radu doprinijeti će proširivanju znanstvene baze podataka u području recikliranog papira i kartona namijenjenog kontaktu s hranom, jedanko kao što će poslužiti kao smjernice za buduće studije koje će se provesti s ciljem utvrđivanja prikladnosti različitih klasa recikliranih papira za izradu zdravstveno ispravne prehrambene ambalaže.

6 LITERATURA

1. Aurela, B. (2001): Migration of Substances from Paper and Board Food Packaging Materials, Academic Dissertation, KCL Communications 3, Finland, 2001
2. Aurela, B.; Söderhjelm, L. (2007): „Food packaging inks and varnishes and chemical migration into food“, in K. A. Barnes et al. (ed.) Chemical migration and food contact materials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England 2007, 304
3. Barbarić-Mikočević, Ž.: Mehanizami deinkinga otisaka nekih tehnika digitalnog tiska, doktorska disertacija, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 13.07. 2004
4. Bergmair, J.: Zakonski okviri uredbe (EC) br. 1935/2004 / Legal Framework of the Regulation No 1935/2004, Ambalaža, Časopis za proizvođače i korisnike ambalaže, (2) 2009
5. BfR(2007):Di-isobutylphthalat in Papieren und Kartons für den Kontakt mit Lebensmitteln, 2007, Internet:
http://www.bfr.bund.de/cm/216/di_isobutylphthalat_in_papieren_und_kartons_fuer_den_kontakt_mit_lebensmitteln.pdf
6. BfR (2011): BfR FAQ, Questions and answers on the migration of mineral oil from packaging materials to foodstuffs:
http://www.istitutoimballaggio.it/forum_istimba08/upload/Documenti/BFR/OLI_MINERALI/Bfr%20questions&answers%20on%20mineral%20oil%20from%20MCA.pdf
7. Biedermann, M., Grob, K. (2010) Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks, *European Food Research and Technology*, 2010-03-01, Springer Berlin / Heidelberg, Issn: 1438-2377, 785- 796, Volume: 230, Issue: 5
8. Biedermann, M., Uematsu, Y. & Grob, K. (2011), Mineral oil contents in paper and board recycled to paperboard for food packaging. *Packaging Technology and Science*, 24: 61–73.
9. Binderup, M.-L., Pedersen, G. A., Vinggaard, A. M., Rasmussen, E. S., Rosenquist, H. & Cederberg, T.: Toxicity testing and chemical analyses of recycled fibre-based paper for food contact, *Food Additives and Contaminants*, **19**, 13–28 (2002)
10. Biosafepaper: Application of Bioassays for Safety Assessment of Paper and Board for Food Packaging, A joint research project between the European Commission and the paper industry, University of Kuopio, Institute of Applied Biotechnology, Finland (2002-2006)
11. Blasius, K., Manoiu, A. (2010): Improving the cost-effectiveness of white top linerboard based on recycled pulp // *Cellulose chemistry and technology*. 44, 10; 489-497, 2010
12. Bobu, E., Ciolacu, F., Cretu, A. (2008): Studies on Neutral Deinking of Different Prints, *Proceedings of PTS-CTP Deinking Symposium*, HANECKER, E., GALLAND G. (Ed.), pp. 25 1-15, Leipzig, April 2008, PTS-Manuskript: PTS-MS 804, München, 2008
13. Bobu, E., Iosip, A., Ciolacu, F. (2010): Potential benefits of recovered paper sorting by advanced technology, *Cellulose Chemistry and Technology*. 44 (2010) , 10; 461-471

14. Boccacci, M. M., Chiaccherini, E., & Gesumundo, C. Potential migration of diisopropyl naphthalenes from recycled paperboard packaging into dry foods, *Food Additives and Contaminants*, 16, 207-213 (1999)
15. Borchardt, J.K. Mechanistic insights into deinking. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 88, (1994) 13–25
16. Brenner, T., Strunz, A-M.: Flotation of Recycled Fibre Stocks for Corrugating Stock Production – Technological and Economic Aspects, *Das Papier*, T102, 51-54 (2008)
17. Brenner, T.: New process concept including the use of flotation in the treatment of recovered paper for packaging paper production, *research project IW 060113*, PTS Heidenau, Germany (2006-2008)
18. Carré, B. (2005): Tests of Deinkability, 7th CTP/PTS Advanced Training Course on DEINKING, Grenoble, May 31/June 1 & 2, 2005
19. Carré, B., Magnin, L. (2004) : “Digital prints : a survey of the various deinkability behaviours “, Proceedings of the 7th Research Forum on Recycling PAPTAC, Quebec, September 27 – 29th, 2004.
20. Carré, B., Magnin, L., Ayala, C. (2005) : “Digital Prints : a survey of the various deinkability behaviours”, Proceedings of the International Conference on Digital Production Printing and Industrial Application Amsterdam, May 9-12, 2005
21. Castle, L., Exposure estimates used in risk assessment. Measuring migration to food is important – Why and How?. 2nd International Symposium on Food Packaging: Ensuring the Safety and Quality of Foods, 8-10 November 2000, Vienna, Austria.
22. Castle, L.: Chemical migration in food: an overview; *Chemical Migration and Food Contact Materials*, Barnes, K. A.; Sinclair, C. R.; Watson, D. H. Ed: Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England (2007)
23. CEPI (2008), Issue Sheet, *Biosafepaper Project*, 2008. Internet: <http://www.cepi.org/Objects/1/Files/IssueSheet%20Biosafepaper.pdf>
24. CEPI definitions, Internet (2011): <http://www.cepi.org/Content/Default.asp?pageid=105>
25. CEPI, Key Statistics 2008, European Pulp and Paper Industry, Brussels, 2009.
26. Costa, C.A., Rubio, J., 2005. Deinking flotation: influence of calcium soap and surface-active substances, *Minerals Engineering* 18, 59–64.
27. CPI (2005): Confederation of Paper Industries Corrugated Sector Guidelines, Fibrous materials used in fibreboard manufacture, Technical Bulletin No. 5, 2005.
28. CPI (2006): Confederation of Paper Industries Corrugated Sector Guidelines, Health & Safety Information Sheet for Corrugated Board, Technical Bulletin No. 12, 2006.

29. EFSA Journal, 2005, Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the Commission related to 2- isopropylthioxanthone (itx) and 2-ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate (EHDAB) in food contact materials, 2005, 293:1-15
30. ERCP (2008): European Declaration on Paper Recycling 2006-2010, Monitoring report, European Recovered Paper Council - ERCP, 2008.
31. ERPC (2009) European Recovered Paper Council: Assessment of Print Product Recyclability - Deinkability Score, 2009, <http://www.paperrecovery.org/files/ERPC-005-09-115018A.pdf>
32. Ervasti, I. (2005): Recovered Paper – Basic Definitions and Unified Approach, COST Action E 48 The Limits of Paper Recycling meeting at Bruxelles, November 2005. http://www.cost-e48.net/09_9_conferences/bruxelles/ervasti_recovered_paper_basic_definitions.pdf
33. FAO/WHO (2008) Codex Alimentarius Commission procedural manual, 18th ed. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Codex Alimentarius Commission: ftp://ftp.fao.org/codex/Publications/ProcManuals/Manual_18e.pdf (siječanj 2011).
34. Faul, A. (2007): Deinking and Printing: Not Always on the Same Team. *Paper in Printing Processes*. COST E32 Symposium, Grenoble, 2007; <http://www.ingede.com/ingindx/pdf/2007-coste32-faul-team.pdf>
35. FSA project: A03021: Migration from recycled paper and board to dry foods. Research into the factors involved, leading to practical avoidance and amelioration measures. Food Standards Agency, UK, 2005 Internet (rujan 2010): <http://www.food.gov.uk/science/research/contaminantsresearch/contactmaterials/a03prog/a03projlist/a03021proj/>
36. Galić, K.: Interakcije u sustavu hrana-ambalaža (1. dio); “Ambalaža”, 2003. (4), 12; str. 19-24
37. Galić, K.: Interakcije u sustavu hrana-ambalaža (2. dio); “Ambalaža”, 2004. (1), 3; str. 19-23
38. Golubović, A.: Svojstva i ispitivanje papira, Ed. GF, Zagreb, 1993.
39. Golubović, A.: Tehnologija izrade i svojstva papira, Ed. VGŠ. Zagreb, 1973.
40. Haglind, J., 2005a, Isopropylthioxanthone (ITX) in Food Packed in TetraPak Bricks Printed with UV-Cured Inks (Revised Preliminary Safety Evaluation, 23. 09. 2005.), 2005, 1-8
41. Haglind, J., 2005b, Migration of Isopropylthioxanthone (ITX) in fat containing food products RASFF 2005. 631, 2005, 1-3
42. Hanecker, E., (2008): Deinkability test according to INGEDE Method No. 11, *Deinking primer*: http://www.cost-e46.eu.org/files/Deinking%20primer/Deinkability_test_2008He.pdf

43. INGEDE (2008): Dry toners far better deinkable than liquid toner, Press Release, 2008
<http://www.ingede.de/ingindx/press/pr0803-hpclaims.pdf>
44. Internet, 2011 (ožujak 2011) <http://www.index.hr/vijesti/clanak/jaffa-keksi-povuceni-i-s-hrvatskog-trzista/542841.aspx>
45. Internet, ERIC: Understanding and Using the ERIC Measurement (veljača, 2011)
<http://www.technidyne.com/custdocs/understanding%20and%20using%20the%20eric%20measurement.pdf>
46. Irvine, A., Cooper, I. (2010) : *Pira Report*, Review of the Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact, Pira International, 2010.
47. Jamnicki, T., Jamnicki, S.: Migration of ITX (Isopropyl Thioxantone) from Tetra Pak Bricks into Food. // *Acta graphica*. 21 (2010) , 1-2; 7-13
48. Johns, S.W., Jickells S. M., Read W. A., Castle, L.: Studies on functional barriers to migration. 3. Migration of benzophenone and model ink components from cartonboard to food during frozen storage and microwave heating. *Packag Technol Sci* 13: 99-104. (2000)
49. Katan, L., L.: *Migration from Food Contact Materials*, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, London, UK (1996)
50. Kirwan M., J. (2003): Paper and paperboard packaging. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ, editors. *Food packaging technology*. London, U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press. p 241–81, 2003
51. Kirwan, M., J. (2005): Paper and Paperboard Packaging Technology, *Packaging technology series*, Wiley-Blackwell Publishing, 2005.
52. Knežević Z.: Kontaminacija hrane organskim štetnim tvarima, Hrvatski časopis za javno zdravstvo, 2007. <http://www.hcjz.hr/clanak.php?id=13104> (rujan, 2010).
53. Lajić, B., Babić, D., Jurečić, D. (2008): Probojna čvrstoća valovitog kartona u ovisnosti o vlazi, Tiskarstvo, 2008
<http://www.ziljak.hr/tiskarstvo/tiskarstvo08/Radovi08/ZA%20WEB/ProbojnaCvrstoca140.html>
54. Levlin, J-E; Grossmann, H.; Read, B.; Ervasti, I; Hooimeijer, A.; Lozo, B.; Sain-Armand, F. J.; Cochaux, A.; Faul, A.; Ringman, J.; Stawicki, B.; Bobu, E.; Miranda, R.; Blanco, A.; Stanić, M.: The Future of Paper Recycling in Europe: Opportunities and Limitations: *The Final Report of COST action E48 "The Limits of Paper Recycling"*: Stawicki, B ; Read, B., Ed. PITA, Bury, Greater Manchester, 2010
55. Lozo, B., Bolanča Mirković, I., Bolanča, Z., Modrić, D. (2002): Recycled paper – the influence of digital prints, *Drvna industrija*, 53, 4; 203-210, 2002
56. Lozo, B.: Doprinos optimiranju kvalitete novinskog papira, Magistarski rad, Grafički fakultet, Zagreb, 2004.

57. MAFF, UK (1994) United Kingdom Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Surveillance Sheet, No 26, May 1994, Formaldehyde in tea-bag tissue. Internet: <http://archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infsheet/1994/no26/26tea.htm>
58. MAFF, UK (1995) United Kingdom Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Surveillance Sheet, No 47, January 1995, Fluorescent whitening agents. Internet: <http://archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infsheet/1995/no47/47white.htm>
59. MAFF, UK (1995) United Kingdom Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Surveillance Sheet, No 60, May, 1995, Phthalates in paper and board packaging. Internet: <http://archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infsheet/1995/no60/60phthal.htm>
60. MAFF, UK (1999) United Kingdom Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Surveillance Sheet No 169, January 1999, 'Di-isopropyl naphthalenes in food packaging made from recycled paper and board. Internet: <http://archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infsheet/1999/no169/169dipn.htm>
61. Marinković, N., Vitale, K., Afrić, I.; Janev Holcer, N.: Hazardous Medical Waste Management, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, 2005; 56 :21-32
62. Marsh, K.; Bugusu, B.: Food Packaging - Roles, Materials, and Environmental Issues, *Journal of Food Science*, 2007; 72 (3) 39-55.
63. McKinney, R. W. J.: Technology of Paper Recycling, Blackie Academic Professional, Chapman & Hall, London, UK, 1997, 244-247
64. Müller-Mederer, C., Putz, H-J, Gottsching, L.: Quality improvement of recycled fibers from mixed/brown recovered grades by flotation, *Association technique de l'industrie papetière - ATIP*, 54, 10 – 18, (2000)
65. Ottenio, D., Escabasse, J-Y, Podd, B. Packaging Materials 6. Paper and Board for Food Packaging Applications. *ILSI Europe Report Series* 2004:1-24.
66. Paulapuro, H.: *Paper and Board Grades*, Fapet Oy, ISBN 952-5216-18-7, Helsinki, Finland (2000)
67. PIRA (2011): Pira International on Mineral Oil Contamination of Food Packed in Recycled Paper and Board, 10 March 2011: <http://www.food-contact.com/pira-international-on-mineral-oil-contamination-of-food-packed-in-recycled-paper-and-board.aspx>
68. PITA guide to commonly used test methods for paper and board. PITA Raw Materials Working Group, UK; 2005. <http://www.pita.co.uk/pdf/TestMethods.pdf>
69. Poças, M.F. and Hogg, T. 2007. Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review. *Trends in Food Science and Technology* 18: 219-230
70. Poças, M.F., Hogg, T.: An overview of hazards and risks in food contact materials, *Food Info Online Features* 17 November 2008, <http://www.foodsciencecentral.com/fsc/ixid15480>

71. Rijk, R., Veraart, R.: Global Legislation for Food Packaging Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
72. Ringman-Beck, J. (2010): Paper recycling – Still raising the bar? *6th CTP/PTS international symposium on packaging design and recycling*, Symposium Proceedings, Grenoble 30-31 March, 2010.
73. Roberts, J.C.: The Chemistry of paper, Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1996
74. Romano, F.J, Romano, R.M.: The GATF Encyclopedia of Graphic Communications, Ed. Romano, R.M, Romano, F.J. GATF Press, Pittsburgh, 1998.
75. SANCO E6/MS (28/09/2010): European Commission, Health & Consumers Directorate-General, Directorate E – Safety of the food chain: Summary of the National Legislation, 2010. http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/sum_nat_legis_en.pdf
76. Sablani, S.S., Rahman, M. S.: Chapter 40. Food Packaging Interaction, Handbook of Food Preservation, Second Edition, Edited by M. Shafiur Rahman, CRC Press 2008, 939–955
77. Schäfer, A.: EU Legislation, „Global Legislation for Food Packaging Materials“ Rikus Rijk, Rob Veraart (ed.), Wiley-VCH (2010)
78. Söderhjelm, L. and Sipiläinen-Malm, T., “Paper and Board” in Migration from Food Contact Materials, L. L. Katan, Ed., Chapman & Hall, 159–180, (1996).
79. Stawicki, B.: Selective materials management towards solid waste generated from recovered paper processing – essential factor in sustainable development in recycling branch of paper industry, *PhD thesis*, Technical University of Lodz, Faculty of Process Engineering and Environmental Protection, 83 (2008)
80. Summerfield, W., Cooper, I. Investigation of migration from paper and board into food-development methods for rapid testing, *Food Additives and Contaminants*, 18, 77-88 (2001)
81. Šumić, Z. Uslovi savremenog pakovanja prehrambenih proizvoda, 2008. dostupno na: <http://www.tehnologijahrane.com/ambalaza/uslovi-savremenog-pakovanja-prehrambenih-proizvoda>, (rujan, 2010).
82. Vijayakumar C Venugopal : *Design of a De-Inking Process for Recycling Mixed Waste Paper*: Innovations and Materials for Green Engineering, Volume I, Akhlesh Lakhtakia and Charles E Bakis Ed., Pennsylvania State University, 71-88, March 1997
83. Vujković, I., Galić, K., Vereš, M.: *Ambalaža za pakiranje namirnica / Milijević, Drena (ur.)*. Zagreb : Tectus, 2007.

Popis citiranih pravinika, propisa i smjernica

84. BfR, 2009, XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt, Bundesinstitut für Risikobewertung, 2009 <http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf>

85. CEPI (2006): "Guidelines for Responsible Sourcing and Supply of Recovered Paper", CEPI, 2006.

86. CEPI/CITPA (2010): Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact, CEPI & CITPA, 2010.

87. CoE (2002): Resolution AP (2002)1 on paper and board materials and articles intended to come in contact with foodstuffs. Council of Europe, Committee of Ministers on 18 September 2002.

88. Direktiva 93/11/EEZ od 11. ožujka 1993. o otpuštanju N- nitrozamina i prekursora N- nitrozamina iz duda za bočice i duda varalica od elastomera ili gume / Commission Directive 93/11/EEC of 15 March 1993 concerning the release of the N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers, *Official Journal of the European Communities* L 93, 17.4.1993.

89. Direktiva Europskog Parlamenta i Vijeća 94/62/EZ od 20. prosinca 1994. o ambalaži i ambalažnom otpadu / European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on Packaging and Packaging Waste, *Official Journal of the European Communities* L 365 , 31.12.1994.

90. Direktiva Europskog Vijeća - 85/572/EEZ od 19. prosinca 1985 kojom se donosi popis model otopina koje se koriste za testiranje migracije sastavnica plastičnih materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Council Directive 85/572/EEC of 19 December 1985 laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, *Official Journal of the European Communities* L 372, 31.12.1985.

91. Direktiva Komisije 2002/72/EZ od 6. kolovoza 2002. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodiru s hranom / Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, *Official Journal of the European Communities* L 220/18, 15.8.2002.

92. Direktiva Komisije 2007/42/EZ od 29. lipnja 2007. o materijalima i predmetima izrađenima od regenerirane celulozne folije koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Directive 2007/42/EC of 29 June 2007 relating to materials and articles made of regenerated cellulose film intended to come into contact with foodstuffs, *Official Journal of the European Communities* L 172, 30.6.2007.

93. Direktiva Komisije 80/766/EEZ od 8. srpnja 1980. kojom se utvrđuje metoda analize Zajednice za potrebe vršenja službenih kontrola razine vinil klorid monomera u materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodiru s hranom / 80/766/EEC Commission Directive of 8 July 1980 laying down the Community method of analysis for the official control of the vinyl chloride monomer level in materials and articles which are intended to come into contact with foodstuffs, *Official Journal of the European Communities* L 213, 16.8.1980.

94. Direktiva Komisije 81/432/EEZ od 29. travnja 1981. kojom se utvrđuje metoda analize Zajednice za potrebe vršenja službenih kontrola razine vinil klorida u hrani koji otpuštaju materijali i predmeti / 81/432/EEC Commission Directive of 29 April 1981 laying down the Community method of analysis for the official control of vinyl chloride released by materials and articles into foodstuffs, *Official Journal of the European Communities* L 167, 24.6.1981.
95. Direktiva Vijeća 78/142/EEZ od 30. siječnja 1978. o usklađivanju zakona država članica u vezi s materijalima i predmetima koji sadrže vinil-klorid monomer i dolaze u neposredan dodir s hranom / 78/142/EEC Council Directive of 30 January 1978 on the approximation of the laws of the Member States relating to materials and articles which contain vinyl chloride monomer and are intended to come into contact with foodstuffs, *Official Journal of the European Communities* L 44, 15.2.1978.
96. Direktiva Vijeća 84/500/EEZ od 15. listopada 1984. o usklađivanju zakona država članica u vezi s keramičkim predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Council Directive of 15 October 1984 on the approximation of the laws of the Member States relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs, *Official Journal of the European Communities* L 277, 20.10.1984.
97. NN 114/2004: Pravilnik o općem deklariranju ili označavanju hrane, „Narodne novine“ br. 114, 2004.
98. NN 125/2009: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, „Narodne novine“ br. 125, 2009.
99. NN 23/1997: Pravilnik o mjeriteljskim zahtjevima za pakovine, „Narodne novine“ br. 23, 1997.
100. NN 46/2004 Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, „Narodne novine“ br. 46, 2004.
101. NN 82/2010, Pravilnik o posebnim uvjetima za proizvodnju i stavljanje na tržište predmeta opće uporabe, „Narodne novine“ br. 82, 2010.
102. NN 85/2006, 75/2009 i 43/2010: Zakon o predmetima opće uporabe, „Narodne novine“ br. 85, 2006, br. 75, 2009 i br. 43, 2010.
103. NN 97/2005: Pravilnik o ambalaži i ambalažnom otpadu, „Narodne novine“ br. 97, 2005.
104. TemaNord 2008:515, Nordic report on Paper and Board Food Contact Materials, TemaNord 2008:515, ISBN 978-92-893-1657-6, 2008
105. Uredba (EZ) br. 2023/2006 od 22. prosinca 2006. o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Regulation (EC) No 2023/2006 on good manufacturing practice for materials and articles intended to come into contact with food, *Official Journal of the European Union*, **L 384**, 75-78 (2006)
106. Uredba 1935/2004/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 27. listopada 2004 o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom / Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council on materials and articles intended

to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC, *Official Journal of the European Union*, L 338, 4–17 (2004)

107. Uredba Komisije (EZ) br. 1895/2005 od 18. studenog 2005. godine o zabrani uporabe određenih epoksi derivata u materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom / 1895/2005/EC Commission Regulation of 18 November 2005 on the restriction of use of certain epoxy derivatives in materials and articles intended to come into contact with food, *Official Journal of the European Communities* L 302, 19.11.2005.

108. Uredba Komisije (EZ) br. 282/2008 od 27. ožujka 2008. godine o recikliranim plastičnim materijalima i predmetima / Commission Regulation (EC) No 282/2008 of 27 March 2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending Regulation (EC) No 2023/2006, *Official Journal of the European Communities*, L 86/9, 28.3.2008.

109. Uredba Komisije (EZ) broj 372/2007 od 2. travnja 2007. kojom se utvrđuju prijelazne migracijske granične vrijednosti za plastifikatore u brtvama poklopaca koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Regulation (EC) No 372/2007 of 2 April 2007 laying down transitional migration limits for plasticisers in gaskets in lids intended to come into contact with foods, *Official Journal of the European Communities* L 92/9, 3.4.2007.

110. Uredba Komisije (EZ) broj 597/2008 od 24. srpnja 2008. godine kojom se dopunjuje Uredba (EZ) broj 372/2007 kojom se utvrđuju prijelazne migracijske granične vrijednosti za plastifikatore u brtvama poklopaca koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Regulation (EC) No 597/2008 of 24 June 2008 amending Regulation (EC) No 372/2007 laying down transitional migration limits for plasticisers in gaskets in lids intended to come into contact with foods, *Official Journal of the European Communities* L 164/12, 25.6.2008.

111. Uredba Komisije (EZ-a) br. 450/2009 od 29. svibnja 2009. o aktivnim i inteligentnim materijalima i proizvodima koji dolaze u doticaj s hranom / Commission Regulation (EC) No 450/2009 of 29 May 2009 on active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food, *Official Journal of the European Communities*, L 135/3, 30.5.2009.

Popis citiranih standarda i metoda

112. DIN 53991-2 Determination of bleeding; method for optically brightened paper and board

113. DIN 54500 Testing of paper - Determination of the density-related light-scattering and absorption coefficients of paper and fibre materials

114. EN 12497:2005 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Determination of mercury in an aqueous extract

115. EN 12498:2005 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Determination of cadmium and lead in an aqueous extract

116. EN 14338:2003: Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Conditions for determination of migration from paper and board using modified polyphenylene oxide (MPPO) as a simulant, 2003.

117. EN 1541:2001 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Determination of formaldehyde in an aqueous extract
118. EN 20105-A03:1994 Textiles - Tests for colour fastness - Part A03: Grey scale for assessing staining
119. EN 643: European List of Standard Grades of Recovered Paper and Board, ERPA, CEPI, Brussels (2002)
120. EN 643:2001 Papir i karton - Europska lista standardnih vrsta uporabljenog papira i kartona (Paper and board - European list of standard grades of recovered paper and board), 2001.
121. EN 645:1993 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs – Preparation of a cold water extract
122. EN 646:2000 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs - Determination of colour fastness of dyed paper and board
123. EN ISO 15320:2003 Pulp, paper and board - Determination of pentachlorophenol in an aqueous extract
124. HRN EN 1104:2002 Papir i karton koji dolaze u dodir s namirnicama - Određivanje prijenosa antimikrobnih sastojaka
125. HRN EN 14719:2008 Pulpa, papir, karton – Određivanje sadržaja diizopropilnaftalena (DIPN) ekstrakcijom otapala
126. HRN EN 648:2002 Papir i karton koji dolaze u dodir s namirnicama - Određivanje postojanosti fluorescentno izbijeljenog papira i kartona
127. HRN ISO 11475 Papir i karton – Određivanje CIE bjeline, D65/10° (na vanjskom danjem svjetlu) (ISO 11475:1999)
128. HRN ISO 2144 : 2001 en – Papir i karton – Određivanje ostatka (pepela) žarenjem na 900°C
129. HRN ISO 2470 Papir, karton i pulpa – Mjerenje faktora refleksije difuznog plavog svjetla (ISO svjetlina) (ISO 2470:1999)
130. INGEDE CMYK A4 TestPage (2008a) <http://ingede.info/digital/test-ingede-cmyk-letter.pdf>
131. INGEDE Gray A4 TestPage (2008b) <http://ingede.info/digital/test-ingede-gray-a4.pdf>
132. INGEDE Method 1: Test Sheet Preparation from Deinked Pulp for Measurement of Optical Characteristics, 2007
133. INGEDE Method 11: Assessment of Print Product Recyclability – Deinkability Test, 2007

134. INGEDE Method 2: Measurement of optical characteristics of pulps and filtrates from deinking processes, 2007
135. ISO 15318:2001 Pulp, paper and board. Determination of 7 specified polychlorinated biphenyls
136. ISO 15755: 1999 Paper and board - Estimation of contraries
137. TAPPI T 205 sp – 95 Forming handsheets for physical tests of pulp
138. TAPPI T 403 om – 97 Bursting strength of paper
139. TAPPI T 404 cm – 92 Tensile breaking strength and elongation of paper and paperboard
140. TAPPI T 413 om – 93 Ash in wood, pulp, paper and paperboard: Combustion at 900°C
141. TAPPI T 414 om – 98 Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method)
142. TAPPI T 567 pm – 97 Determination of effective residual ink concentration by infrared reflectance measurement

Legenda TAPPI metoda:

om - *official method*

cm - *classical method*

sp - *standard practice*

POPIS SLIKA

- Slika 1.* Prikaz kemijske migracije iz nepropusnog materijala
- Slika 2.* Prikaz kemijske migracije iz propusnog materijala
- Slika 3.* Prikaz kemijske migracije kroz porozan materijal
- Slika 4.* Shema ovisnosti veličine čestica i učinkovitosti uklanjanja različitim tehnikama
- Slika 5.* Princip prosijavanja
- Slika 6.* Princip centrifugalnog čišćenja
- Slika 7.* Shematski prikaz deinking flotacije
- Slika 8.* Europska lista standardnih klasa starog papira - EN 643:2001
- Slika 9a.* Kutije starog valovitog kartona (OCC)
- Slika 9b.* Stari novinski papir (ONP)
- Slika 10a.* Bijeli grafički papir sakupljen iz prerade
- Slika 10b.* Sortirani uredski papir
- Slika 11.* Stopa iskorištenja starog papira po sektoru u CEPI zemljama u 2009 godini
- Slika 12.* Shematski prikaz složive kartonske kutije
- Slika 13.* Shematski prikaz kromokartona
- Slika 14.* Shematski prikaz smeđeg testlinera
- Slika 15.* Shematski prikaz bijelog testlinera
- Slika 16.* Shematski prikaz četveroslojnog testlinera
- Slika 17.* Migracijski test s Tenaxom kao zamjenskom modelnom otopinom
- Slika 18.* Simbol koji opisuje materijale i predmete predviđene za dodir s hranom
- Slika 19.* Shematski prikaz deinking flotacije
- Slika 20a.* Dezintegracija šrenc papira
- Slika 20b.* Dezintegrirana vlaknata suspenzija
- Slika 21a.* Flotacija šrenc papira
- Slika 21b.* Flotacijska pjena
- Slika 22a.* Filtracija vlaknate suspenzije
- Slika 22b.* Izrada filterskog taloga celulozne suspenzije
- Slika 23.* Vodeni ekstrakti ispitivanih uzoraka papira/kartona
- Slika 24.* Rezultati ISO svjetline ispitivanih uzoraka
- Slika 25.* Rezultati ispitivanja sadržaja pepela
- Slika 26.* Rezultati ispitivanja zaostale koncentracije tiskarske boje (ERIC)
- Slika 27.* Rezultati ispitivanja prekidne jakosti recikliranih papira

- Slika 28.** Rezultati ispitivanja otpornosti recikliranih papira prema tlaku (prskanju)
- Slika 29.** Rezultati ispitivanja otpornosti recikliranih papira prema cijepanju
- Slika 30.** Sadržaj pentaklorofenola (PCP) u vodenim ekstraktima ispitivanih uzoraka
- Slika 31.** Uzorci papira u Petri posudama na kojima su uzgojene kulture bakterija Bacillus Subtilis
- Slika 32.** INGEDE deinking testne forme
- Slika 33.** Shema kemijske deinking flotacije
- Slika 34a.** Flotacijska ćelija
- Slika 34b.** Deinking flotacija uredske klase papira
- Slika 35.** Rapid Köthen uređaj za izradu laboratorijskih listova recikliranih papira
- Slika 36.** Laboratorijski listovi izrađeni prije i nakon deinking flotacije (uzorak kolor tonera)
- Slika 37.** Sadržaj pepela uzoraka laboratorijskih listova recikliranog papira i taloga pjene
- Slika 38.** Rezultati određivanja CIE bjeline bez UV komponente svjetlosti
- Slika 39.** Rezultati određivanja CIE bjeline s UV komponentom svjetlosti
- Slika 40.** CIE fluorescencija određena na uredskom papiru te na svim recikliranim listovima
- Slika 41.** Rezultati određivanja ISO svjetline bez UV komponente svjetlosti
- Slika 42.** Rezultati određivanja ISO svjetline s uključenom UV komponentom svjetlosti
- Slika 43.** Ukupan broj zaostalih čestica tonera određena na površini laboratorijskih listova i njihova ukupna površina
- Slika 44.** Ukupna površina zaostalih nečistoća (čestica tonera) izražena u mm^2/m^2
- Slika 45.** Raspodjela veličina zaostalih čestica tonera i njihova ukupna površina određena na površini recikliranih laboratorijskih listova crnog tonera
- Slika 46.** Raspodjela veličina zaostalih čestica tonera i njihova ukupna površina određena na laboratorijskim listovima kolor tonera
- Slika 47.** Raspodjela veličina zaostalih čestica tonera i njihova ukupna površina određena na laboratorijskim listovima kombiniranog tonera
- Slika 48.** CIE fluorescencija papira koji su analizirani na migraciju optičkih bjelila
- Slika 49.** Shema kemijske deinking flotacije
- Slika 50.** Miješana klasa starog papira
- Slika 51.** Uklanjanje pjene nastale flotacijom
- Slika 52.** CIE fluorescencija papira i kartona

POPIS TABLICA

Tablica 1. Pred i post-konzumerski stari papir

Tablica 2. Modelne otopine hrane

Tablica 3. Standardni uvjeti vremena i temperature za provođenje migracijskog testa s osnovnim modelnim otopinama

Tablica 4. Pregled europske legislative koja se odnosi na materijale i predmete namijenjene kontaktu s hranom

Tablica 5. Propisano ograničenje u materijalu (QM) za kadmij, olovo i živu (Cd, Pb, Hg)

Tablica 6. Propisano ograničenje u materijalu za pentaklorofenol (PCP)

Tablica 7. Specifični zahtjevi za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom proizvedeni recikliranjem

Tablica 8. Specifični zahtjevi za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom (BfR)

Tablica 9. Specifični zahtjevi za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom proizvedeni recikliranjem (BfR)

Tablica 10. Specifični zahtjevi za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom proizvedeni recikliranjem

Tablica 11. Specifični zahtjevi za papir i karton koji dolaze u neposredan dodir s hranom

Tablica 12. Metode testiranja papira i kartona namijenjenih kontaktu s hranom

Tablica 13. Propisano ograničenje u materijalu (QM) za kadmij, olovo i živu (Cd, Pb, Hg)

Tablica 14. Propisano ograničenje u materijalu za pentaklorofenol (PCP)

Tablica 15. Specifični zahtjevi za reciklirani papir i karton

Tablica 16. Karakteristike ispitivanih recikliranih papira i kartona

Tablica 17. Koncentracija formaldehida (mg/dm^2) detektirana u vodenom ekstraktu uzoraka

Tablica 18. Koncentracija metalnih iona detektirana u vodenom ekstraktu uzoraka

Tablica 19. Rezultati migracije koloranata iz uzorka kraftliner papira

Tablica 20. Rezultati migracije koloranata iz uzorka smeđeg testliner papira

Tablica 21. Rezultati migracije koloranata iz uzorka šrenc papira

Tablica 22. Rezultati migracije koloranata iz lab. lista izrađenog od šrenc pulpe prije flotacije

Tablica 23. Rezultati migracije koloranata iz uzorka taloga izrađenog od šrenc pulpe prije flotacije

Tablica 24. Rezultati migracije koloranata iz lab. lista izrađenog od šrenc pulpe nakon flotacije

Tablica 25. Rezultati migracije koloranata iz uzorka taloga izrađenog od šrenc pulpe nakon flotacije

Tablica 26. Rezultati migracije koloranata iz uzorka kartona s otiskom (ambalaža za pržene krumpiriće)

Tablica 27. Evaluacijski kriterij

Tablica 28. Evaluacijski kriterij

Tablica 29. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

Tablica 30. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

Tablica 31. Sadržaj PCBa i primarnih aromatskih amina u ispitivanim uzorcima papira i kartona

Tablica 32. Sadržaj DIPNa i ukupnih ftalata u ispitivanim uzorcima izražen u mg/kg uzorka

Tablica 33. Sadržaj DIPNa i ukupnih ftalata u ispitivanim uzorcima izražen u mg/dm² uzorka

Tablica 34. Karakteristike uredskog papira

Tablica 35. Maseno iskorištenje deinking flotacije

Tablica 36. Faktor eliminacije tiskarske boje - IE₇₀₀

Tablica 37. CIE bjelina određena na A i B stranama laboratorijskih listova

Tablica 38. ISO svjetlina izmjerena na A i B stranama laboratorijskih listova

Tablica 39. Raspodjela veličina čestica po razredima

Tablica 40. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

Tablica 41. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

Tablica 42. Evaluacijski kriterij

Tablica 43. Koncentracija metalnih iona detektirana u vodenom ekstraktu papira

Tablica 44. Sadržaj PCBa i primarnih aromatskih amina u ispitivanim uzorcima papira

Tablica 45. Sadržaj DIPNa te ukupni sadržaj ftalata u ispitanim papirima (mg/kg uzorka)

Tablica 46. Ukupni sadržaj ftalata prisutan u 1 dm² ispitivanog papira

Tablica 47. Tehničke karakteristike četveroslojnog kromokartona

Tablica 48. Tehničke karakteristike bijelog testlinera

Tablica 49. Tehničke karakteristike flutinga

Tablica 50. Tehničke karakteristike magazinskog i novinskog papira

Tablica 51. Shema provedenih postupaka obrade recikliranih papira i kartona

Tablica 52. Koncentracija metalnih iona detektirana u vodenom ekstraktu papira

Tablica 53. Sadržaj PCBa i primarnih aromatskih amina u ispitivanim uzorcima papira

Tablica 54. Sadržaj DIPNa i ukupni sadržaj ftalata u ispitanim uzorcima (mg/kg papira/kartona)

Tablica 55. Sadržaj DIPNa izražen u mg/dm² papira/kartona

Tablica 56. Sadržaj ukupnih ftalata izražena u mg/dm² papira/kartona

Tablica 57. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

Tablica 58. Rezultati određivanja migracije fluorescentnih optičkih bjelila

Tablica 59. Evaluacijski kriterij

Tablica 60. Sadržaj diizopropilnaftalena i ftalata u industrijski proizvedenim kartonima

Tablica 61. Sadržaj detektiranih diizopropilnaftalena i ftalata u 1 dm² površine materijala

ŽIVOTOPIS

Sonja Jamnicki rođena je 18. rujna 1978. godine u Zagrebu. Osnovnu školu pohađala je u Zadru i Zagrebu, a u okviru srednjoškolskog obrazovanja završila je gimnaziju "Jurja Barakovića" u Zadru, gdje je 1997. godine maturirala s odličnim uspjehom. Školovanje nastavlja studijem grafičke tehnologije na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu gdje je i diplomirala u travnju 2004. godine s temom diplomskog rada "Veziva tiskarskih boja".

Nakon završetka studija, godinu dana radi kao grafički dizajner u Odjelu dizajna i grafike marketinga dnevnih izdanja medijske kuće EuropaPress Holding.

U jesen 2004. godine upisuje poslijediplomski znanstveni studij na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, smjer Grafičko inženjerstvo.

Od svibnja 2005. godine zaposlena je na Grafičkom fakultetu na Katedri za materijale u grafičkoj tehnologiji u statusu asistenta.

Kao istraživač sudjeluje u radu znanstvenog projekta MOZŠ "Inovativni grafički materijali" voditeljice izv. prof. dr. sc. Branke Lozo te u radu slovensko-hrvatskog bilateralnog znanstvenog projekta "Nove grafičke aplikacije s kromogenim tiskarskim bojama" voditeljica dr. sc. Marte Klanjšek Gunde i izv. prof. dr. sc. Branke Lozo.

Sudjelovala je u radu dvaju međunarodnih projekata europske fundacije za znanost, COST E46 "Improvements in the Understanding and Use of De-inking Technology" te COST E48 "The Limits of Paper Recycling".

Tijekom veljače 2008. godine provela je dva tjedna na usavršavanju u Španjolskoj na Sveučilištu u Gironi u okviru stipendije "Food Contact Analysis of Recycled and/or Deinked Pulp" projekta COST E46.

U siječnju 2009. godine provela je tri tjedna na usavršavanju u Sloveniji na Institutu za papir i celulozu u Ljubljani, u okviru stipendije "Food Contact Analysis of Office Recovered Paper Grades" projekta COST E48.

Do sada je objavila 13 znanstvenih i 6 stručnih radova, od čega je pet znanstvenih radova publicirano u međunarodnim i domaćim znanstvenim časopisima, dok su ostali publicirani u zbornicima s međunarodnih i domaćih skupova. Pristupnica je također održala pet predavanja na međunarodnim znanstvenim skupovima i radionicama od čega je na tri prezentirala dijelove rezultata iz doktorskog istraživanja. Objavljeni znanstveni i stručni radovi uvršteni su u Hrvatsku nacionalnu bibliografiju pod brojem znanstvenika 265743.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima :

- **Jamnicky, S.; Pélach Serra, M. - À.; Lozo, B.; Stanić, M.; Barušić, L.: Deinking Flotation of Recycled Linerboard for Food Packaging Applications.** // *Cellulose chemistry and technology*. **44** (10), 481-488 (2010).

Znanstveni radovi u drugim časopisima:

- **Jamnicky, T.; Jamnicky, S. Migration of ITX (Isopropyl Thioxantone) from Tetra Pak Bricks into Food.** // *Acta graphica*. **21** (2010) , 1-2; 7-13.

Održana predavanja na međunarodnim skupovima:

- **Jamnicky, S.: Recycled Paper and Board as a Food Contact Packaging** // *Cost Strategic Workshop: The Future Needs of Paper Industry* / Read, Barry ; Lozo, Branka ; Stanić, Maja ; Jamnicky, Sonja (ur.). Bruxelles : COST, 2009. 38-39 (predavanje, međunarodna recenzija, ppt prezentacija, znanstveni).
- **Jamnicky, S.: Deinkability of Office Print-Outs** // *NONSTOPone student seminar – Ljubljana 2009.* (predavanje, međunarodna recenzija, neobjavljeni rad, znanstveni).
- **Jamnicky, S.: Food Contact Analysis of Recycled Paper and Board** // *Proceedings of the ZERO.99 NONSTOP STUDENT SEMINAR* / Lozo, B.; Muck, T. (ur.). Zagreb: Faculty of Graphic Arts, University of Zagreb, 2009. 116-143 (predavanje, međunarodna recenzija, ppt prezentacija, znanstveni).

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

- **Jamnicky, S.; Rutar, V.; Lozo, B.; Balabanic, D.: Office Paper Grades in the Production of White Top Linerboards** // *Symposium proceedings: 41st International Symposium on Novelties in Textiles [and] 5th International Symposium on Novelties in Graphics [and] 45th International Congress IFKT* / Simoncic, B. ; Hladnik, A. ; Pavko - Cuden, A. ; Ahtik, J ; Luštek, B. ; Demšar A. ; Urbas, R. (ur.). Ljubljana, Slovenija : University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, 2010. 838-845 (međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

PRILOZI

POPIS KRATICA I POJMOVA

- AAS** – Atomic Absorption Spectroscopy – atomska apsorpcijska spektroskopija
- ADI** – Acceptable Daily Intake – prihvatljivi dnevni unos
- BfR** – Bundesinstitut für Risikobewertung – Njemački Savezni institut za procjenu rizika
- CEPI** – Confederation of European Paper Industries – Konfederacija europske papirne industrije
- CITPA** – International Confederation of Paper and Board Converters in Europe – Udruga europskih prerađivača papira i kartona
- CoE** – Council of Europe – Vijeće Europe
- Deinking** – odbojavanje
- DIPN** – Diisopropylnaphthalene – diizopropilnaftalen
- EDC** – Electron Capture Detector – detektor zahvata elektrona
- EFSA** – European Food Safety Authority – Europska agencija za sigurnost hrane
- ERPC** – European Recovered Paper Council – Europsko vijeće oporabe papira
- Flotation** – flotacija
- GC** – Gas Chromatography – plinska kromatografija
- GMP** – Good Manufacturing Practice – dobra proizvođačka praksa
- INGEDE** – The International Association of the Deinking Industry – Međunarodno udruženje industrije deinkinga
- ITX** – Isopropylthioxanthone – izopropil tioksanton
- LC** – Liquid Chromatography – tekućinska kromatografija
- MPPO** – Modified Polyphenylene Oxide – modificirani polifenilen oksid
- MS** – Mass Spectrometry – masena spektrometrija
- OCC** – Old corrugated containers – stare kutije od valovitog kartona
- OMG** – Old magazines – stari magazini
- ONP** – Old newspapers – stare novine
- PCB** – Polychlorinated biphenyls – poliklorirani bifenili
- PCP** – Pentachlorophenol – pentaklorofenol
- QM** – Quantity in Material – najveća dopuštena količina tvari u gotovom materijalu ili predmetu
- QMA** – Najveća dopuštena količina tvari u gotovom materijalu ili predmetu izražena kao mg/6dm² površine u dodiru s hranom
- RP** – Recovered paper – stari papir (karton) za oporabu
- SCF** – EU Scientific Committee for Food – Znanstveni odbor za hranu Europske komisije
- Set-off** – Mehanizam preslikavanja s površine otiska na kontaktnu površinu materijala
- SML** – Specific Migration Limit – granica specifične migracije; specifični migracijski limit
- TDI** – Tolerable Daily Intake – podnošljivi dnevni unos
- Yield** – Maseno iskorištenje (reciklacije); masena učinkovitost

REFERENCE STSM CODE: COST-STSM-E46-03462

Beneficiary: Ms SONJA JAMNICKI

Period: 11/02/2008 to 24/02/2008

To : Dr. Graham Moore, STSM Coordinator
Dr. Gérard Galland, MC Chair of COST E46

This LETTER is to inform to who corresponds that the execution of the mission of Ms SONJA JAMNICKI from the Faculty of Graphic Arts - University of Zagreb, has been completed in successful conditions.

During her STSM in our institution (University of Girona) she has done all proposed work under the title FOOD CONTACT ANALYSIS OF RECYCLED AND/OR DEINKED PULP. She has learnt about experimental deinking process, food contact analysis and also about our way of life.

We have plans to collaborate later in the field we have started together. In next working groups of COST E46, she will present the results of this STSM.



STSM Host

Dra. Angels Pèlach

Universitat de Girona

Girona, February 22nd 2008



Inštitut za celulozo in papir
Pulp and paper Institute

To: Mr. Jan-Erik Levlín
MC Chair of COST E48

COST STSM Reference No.: COST-STSM-E48-3645
STSM Applicant: Ms Sonja Jamnicki, University of
Zagreb, Faculty of Graphic Arts, 10000 Zagreb
Period: 12/01/2009 to 30/01/2009

With this letter I inform the correspondent person that Ms Sonja Jamnicki successfully completed the short term scientific mission in Pulp and Paper Institute in Ljubljana, Slovenia.

During her STSM in our institution she has carried out the laboratory deinking trials for flotation efficiency evaluation of several different paper grades in respect of chemical contaminants reduction determination that were proposed in the working programme under the title: FOOD CONTACT ANALYSIS OF OFFICE RECOVERED PAPER GRADES.

We have plans to cooperate in the started research work also in the near future.


Dr. Vera Rutar

Host for the STSM applicant

Pulp and Paper Institute Ljubljana, Slovenia

