

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET**

ZAVRŠNI RAD

Lucija Gamulin



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Studij: Preddiplomski studij Grafička tehnologija, smjer: Tehničko
- tehnološki

ZAVRŠNI RAD

KRITERIJI ODABIRA TISKARSKIH BOJA ZA
PRIMJENU NA PREHRAMBENOJ AMBALAŽI

Mentor:
doc. dr. sc. Sonja Jamnicki

Student:
Lucija Gamulin

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

Getaldićeva 2

Zagreb, 1. 9. 2015.

Temeljem podnijetog zahtjeva za prijavu teme završnog rada izdaje se

RJEŠENJE

kojim se studentu/ici Luciji Gamulin, JMBAG 0128055337, sukladno čl. 5. st. 5. Pravilnika o izradi i obrani završnog rada od 13.02.2012. godine, odobrava izrada završnog rada, pod naslovom: Kriteriji odabira tiskarskih boja za primjenu na prehrambenoj ambalaži, pod mentorstvom doc. dr. sc. Sonje Jamnicki.

Sukladno čl. 9. st. 1. Pravilnika o izradi i obrani završnog rada od 13.02.2012. godine, Povjerenstvo za nastavu, završne i diplomske ispite predložilo je ispitno Povjerenstvo kako slijedi:

1. doc. dr. sc. Majnarić Igor, predsjednik/ica
2. doc. dr. sc. Jamnicki Sonja, mentor/ica
3. prof. dr. sc. Lozo Branka, član/ica

Dekan

Prof. dr. sc. Kjačićo Kap



SAŽETAK

U teorijskom dijelu dat je pregled mogućih vrsta tiskarskih boja koje se koriste za prehrambenu ambalažu, opisan je njihov sastav i način sušenja. Također, objašnjene su tiskarske tehnike koje se mogu koristiti pri otiskivanju prehrambene ambalaže. Zatim, razmatrali su se funkcija i značaj prehrambene ambalaže, navedene su vrste ambalaže s tiskom, opisana je interakcija u sustavu ambalaže i namirnice, gdje se navode moguće vrste migracije, procjena zdravstvenih rizika te parametri ograničenja prema migrantima iz tiskarskih boja.

Posebno poglavlje posvećeno je europskim i hrvatskim zakonskim propisima za regulaciju zdravstvene ispravnosti upakiranih namirnica. Priloženi su i praktični savjeti o uporabi funkcionalnih barijera, boja i premaza za tiskare i proizvođače prehrambene ambalaže s ciljem minimalizacije migracijskog rizika. Na zdravstvenu ispravnost upakirane namirnice, osim ambalažnog materijala, izbora tiskarske boje i vrste tiskarske tehnike, utječu i uvjeti koji vladaju u tisku i skladištenju otisnutog materijala.

Prezentirane su metode i osnovna pravila za testiranje migracije te uvjeti testiranja tiskarskih boja s ciljem procjene rizika koje se provode prilikom odabira boja za tisak prehrambene ambalaže.

KLJUČNE RIJEČI: tiskarska boja, prehrambena ambalaža, migracija, zdravstvena ispravnost, funkcionalne barijere

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Cilj rada.....	2
TEORIJSKI DIO	3
2. TISKARSKE BOJE	3
2.1. Sastav tiskarske boje	3
2.1.1. Koloranti	3
2.1.2. Veziva	3
2.1.3. Otapala	4
2.1.4. Dodatci.....	4
2.2. Boje za tisak u prehrambenoj ambalaži	4
2.2.1. Boje na bazi otapala.....	5
2.2.2. Boje na bazi vode.....	6
2.2.3. UV-sušeće boje i lakovi.....	7
2.2.4. Boje koje suše pod utjecajem snopa elektrona	9
2.2.5. Offsetne boje za tisak na arke	9
2.3. Tiskarske tehnike za tisak prehrambene ambalaže	12
2.3.1. Offset	12
2.3.2. Fleksotisak i duboki tisak	13
2.3.3. Ink jet tisak.....	15
2.3.4. Lakiranje	16
3. AMBALAŽA ZA PAKIRANJE NAMIRNICA	17
3.1. Značaj i funkcija ambalaže.....	17
3.2. Vrste ambalaže s tiskom.....	18
3.2.1. Vanjska ambalaža	18
3.2.2. Direktna ambalaža	19
3.2.3. Laminat	19
3.2.4. Ambalaža s otiskom u direktnom kontaktu s namirnicom	19
3.3. Interakcija u sustavu ambalaža-namirnica	20
3.4. Procjena zdravstvenih rizika	27
3.5. Parametri ograničenja prema migrantima iz tiskarskih boja.....	28
4. ZAKONSKI PROPISI	30

4.1.	Uredba (EZ) br. 1935/2004 Europskog parlamenta i Vijeća o materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom	30
4.2.	Uredba Komisije (EZ) br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom.....	31
4.3.	Rezolucija Vijeća Europe o tiskarskim bojama otisnutima na prehrambenoj ambalaži	32
4.4.	Preporuke iz industrije	33
4.5.	Nacionalne direktive	34
	EKSPERIMENTALNI DIO	35
5.	PRAKTIČNI SAVJETI ZA TISKARE I PROIZVOĐAČE PREHRAMBENE AMBALAŽE S CILJEM MINIMALIZACIJE MIGRACIJSKOG RIZIKA	35
5.1.	Boje i premazi za materijale u neposrednom dodiru s hranom.....	35
5.2.	Funkcionalne barijere u prehrambenoj ambalaži	35
5.3.	Tiskarske boje i premazi za vanjsku ambalažu (za neizravan dodir s hranom).....	37
5.4.	Procjena rizika.....	37
5.5.	Procjena materijala i prevencija kontaminacije	38
5.6.	Sušenje dovođenjem energije - preporuke za smanjenje migracije	38
5.7.	Hrana namijenjena za pripremu u mikrovalnoj pećnici	39
5.8.	Ostali posebni slučajevi.....	39
6.	EuPIA SMJERNICE ZA METODE TESTIRANJA MIGRACIJE IZ BOJA OTISNUTIH S VANJSKE (NEKONTAKTNE) STRANE MATERIJALA I PREDMETA NAMIJENJENIH DODIRU S HRANOM	40
6.1.	Definicija migracije.....	40
6.2.	Priprema uzoraka za testiranje migracije	40
6.3.	Skladištenje/kondicioniranje otisnutih uzoraka:	41
6.4.	Testiranje.....	41
6.4.1.	Opća pravila.....	41
6.5.	Osnovna pravila za testiranje migracije	42
6.5.1.	Plastični materijali i predmeti	42
6.5.2.	Papirni i kartonski materijali i predmeti	42
6.5.3.	Metode testiranja migracije i analize	43
6.5.4.	Modelne otopine hrane	43
6.5.5.	Uvjeti testiranja migracije.....	44
6.5.6.	Primjer ispitivanja migracije uporabom TENAX® -a kao modelne otopine	

6.5.7.	Granica globalne migracije (<i>engl.</i> Overall migration limit, OML)	46
6.5.8.	Analitičke metode	46
6.5.9.	Izračun „najgoreg mogućeg slučaja“	47
7.	ZAKLJUČAK	48
8.	LITERATURA	50
8.1.	Popis citiranih zakona, pravilnika i propisa	52
8.2.	Popis slika	55
8.3.	Popis tablica	56

1. UVOD

Otisnuta prehrambena ambalaža služi kako bi dala finalnu informaciju korisniku i igra važnu ulogu u prezentiranju i reklamiranju zapakiranog proizvoda. Zbog zakonskih obveza, određene informacije moraju biti navedene na samoj ambalaži, kao što su masa, pojedinosti o dobavljaču, informacije o sastavu, prisutnost alergena i prehrambenih detalja. Osim što se koristi u dekorativne i informativne svrhe, mora ispunjavati i svoju zaštitnu funkciju kako proizvod ne bi ni na koji način ugrožavao korisnika. [13]

Materijali i predmeti koji dolaze u neposredan dodir s hranom potencijalni su izvori onečišćenja u svim vrstama hrane. Hrana koja je upakirana u ambalažu uglavnom dolazi u kontakt s jednim ili nekoliko vrsta materijala, uključujući jednoslojne ili višeslojne materijale i sl. te s različitim interakcijama s hranom ili okolišem mogu izravno utjecati na zdravstvenu ispravnost. [14]

Zbog toga, proizvodnja prehrambene ambalaže vrlo je osjetljivo područje, obzirom da konačni proizvod treba biti zdravstveno ispravan, pa se proizvođači moraju usredotočiti na postizanje najviše razine proizvođačkih kontrola uz imperativ zaštite potrošača. To je područje regulirano opsežnim zakonskim okvirom koji se primjenjuje na sve komponente ambalaže uključujući i etikete/deklaracije. Svi subjekti u proizvodnji prehrambene ambalaže moraju osigurati da njihovi doprinosi ni na koji način ne ugrožavaju zdravlje potrošača, primjerice migracijom neželjenih supstanci iz ambalaže u hranu. [9]

1.1. Cilj rada

Cilj je ovog rada prikazati čimbenike koji imaju utjecaja na migraciju sastavnica tiskarskih boja iz otisnute ambalaže u hranu. U radu je prezentirana europska legislativa koja se odnosi na boje za prehrambenu ambalažu, kao i smjernice izdate od strane proizvođača tiskarskih boja. Opisane su metode i uvjeti testiranja tiskarskih boja s ciljem procjene rizika koje se provode prilikom odabira boja za tisak prehrambene ambalaže. Također su prezentirani praktični savjeti za tiskare i proizvođače prehrambene ambalaže s ciljem minimalizacije migracijskog rizika tvari iz otisnute ambalaže u hranu.

TEORIJSKI DIO

2. TISKARSKE BOJE

2.1. Sastav tiskarske boje

Tiskarska boja je fina smjesa koloranta, veziva, punila, otapala i pomoćnih sredstava (sušila, voskova itd.). Tiskarska boja ima sposobnost da se u toku procesa tiska veže za podlogu na koju se otiskuje. Kako bi odabrali odgovarajuću tiskarsku boju za tiskovnu podlogu i tiskarsku tehniku kojom ćemo otiskivati, važno je poznavati reološke karakteristike tiskarske boje i način na koji se ona suši te karakteristike površine podloge na koju se boja nanosi. Pravilnim odabirom sastojaka dobivaju se boje željenih svojstva i kvalitete.

Sastavnice tiskarskih boja mogu znatno varirati od boje do boje. Važno je da su sve komponente za korisnika i okoliš ekološki i zdravstveno prihvatljive. Za boje koje se otiskuju na prehrambenoj ambalaži nužno je ispitati toksikološke i migracijske karakteristike [3, 4].

2.1.1. Koloranti

Koloranti mogu biti pigmenti ili bojila. Njihova zadaća je osigurati obojenje na tiskovnoj podlozi tako što apsorbiraju svjetlost određene valne duljine, ovisno o njihovoj strukturi, uslijed čega ljudsko oko percipira reflektiranu svjetlost kao određenu boju.

Pigmenti su fino zrnate čestice, netopive u vezivu, ali u njemu se moraju dobro dispergirati i močiti. Mogu biti prirodnog ili umjetnog porijekla (organski spojevi), a u kombinaciji s vezivom čine koloidne disperzije.

Bojila su krute organske tvari ili organo-metalni kompleksi koji također daju obojenje bojama, ali se potpuno otapaju u vezivu s kojim tvore molekularne disperzije. [3, 4]

2.1.2. Veziva

Vezivo je uz kolorante najvažnija komponenta tiskarske boje. Vezivo je tekuća komponenta boje koja služi kao nosilac pigmenta. Pigment je svojim finim česticama jednolično dispergirani u vezivu. Vezivo može služiti i kao otapalo bojila. Zadaća mu je prenositi pigment kroz sustav za obojenje tiskarskog stroja i osigurati prijenos boje na

tiskovnu formu, odnosno na tiskovnu podlogu te vezati pigment na površini. Osim toga služi kako bi poboljšalo otpornost otiska prema vlazi i masnoćama, spriječilo sedimentaciju pigmenata i dalo sjaj otisnutoj boji.

Veziva moraju biti bistra i potpuno kemijski inertna kako ne bi utjecala na čistoću i ton boje ili kako ne bi kemijski reagirala s nekom sastavnicom tiskarske boje. Moraju imati sposobnost i definiranu brzinu sušenja, ali tek nakon što je boja na tiskovnoj podlozi. Ne smiju sadržavati lako hlapljiva organska otapala neugodnog mirisa i štetnog utjecaja na ljudski organizam. [3, 4]

2.1.3. Otapala

Većina tiskarskih boja u svom sastavu sadrži određenu količinu otapala koje otapaju smolu držeći je u stabilnoj otopini tijekom proizvodnje, skladištenju i tiska te određuju viskoznost tiskarske boje. Odabir otapala ovisi o vrsti tiskarske podloge i krajnjoj uporabi otiska. Nakon otiskivanja, otapalo bi trebalo ispariti u što kraćem vremenskom roku. To se ne odnosi na otapala koje služe kao omekšivači tvrdih filmova otisaka koji u suhom filmu zaostaju neodređeno vrijeme. Otapala po kemijskom sastavu mogu biti voda, ugljikovodici, ketoni, esteri, i alkoholi [3, 4].

2.1.4. Dodatci

Dodatci poboljšavaju određena svojstva tiskarskih boja ili otklanjaju nepoželjne pojave u tisku. Oni se trebaju lako povezivati s vezivom ili gotovom tiskarskom bojom. Njihov postotni udio u boji je uglavnom vrlo nizak (1-5%). Kao dodatci tiskarskim bojama koriste se na primjer voskovi, ulja i masti. Oni smanjuju ljepljivost, sljepljivanje otiska te povećavaju otpornost otiska na otiranje. Antioksidansi pak inhibiraju sušenje boje u ambalaži ili na valjcima tiskarskog stroja [3, 4].

2.2. Boje za tisak u prehrambenoj ambalaži

Tiskarske boje se koriste za otiskivanje različitih vrsta prehrambene ambalaže, pri čemu je otisak uglavnom otisnut na vanjskoj strani ambalaže ili je umetnut između dva vanjska sloja višeslojne ambalaže.

Razlog što se tiskarske boje tiskaju na vanjskim slojevima ambalaže leži u njihovoj potencijalnoj toksičnosti i mogućnosti kontaminacije hrane štetnim tvarima iz sastava tiskarske boje koja je puno veća ako se otisak nalazi u neposrednom dodiru s hranom. U proizvodnji tiskarskih boja koristi se velik broj različitih tvari (više od pet tisuća supstanci), od kojih je samo manji dio Europska agencija za sigurnost hrane (*engl.* European Food Safety Authority, EFSA) uspješno procijenila te je za njih propisala ograničenja za slučaj migracije u obliku granice specifične migracije (*engl.* specific migration limits, SML). Većina tvari sadržanih u tiskarskim bojama još uvijek nije toksikološki procijenjena. Međutim, industrija je obvezana dokazati sigurnost uporabe tih boja na prehrambenoj ambalaži. To znači da boje ne smiju predstavljati zdravstveni rizik za krajnjeg korisnika. [2]

Tablica 1. Lista supstanci koje se koriste za proizvodnju tiskarskih boja [4]

	Toksikološki evaluirane tvari	Tvari bez toksikološke evaluacije
Monomeri	292	1205
Otapala	29	256
Dodaci	705	2878
Fotoinicijatori	24	72
Koloranti	66	197
Ukupno	1116	4608

Boje za prehrambenu ambalažu su složene smjese proizvedene od koloranata (5-30%), veziva (15-60%), otapala (20-70%) i aditiva uključujući omekšavala.

Kolorante, tvari koje daju obojenje, kategoriziramo kao:

- disperzije netopivih pigmenata
- bojila topiva u vezivu (ne koriste se često u tiskovnim bojama za prehrambenu ambalažu) [1]

2.2.1. Boje na bazi otapala

Nitroceluloza (NC) je najvažnije i jedno od najčešće korištenih veziva za boje i premaze. Nitroceluloza je topiva u organskim spojevima kao što su aceton, etil acetat, ketoni i alkoholi. Najveći broj boja za fleksotisak i bakrotisak sadrže nitrocelulozu.

Ovisno o namjeni ambalaže također sadrže i maleinske smole te ostale sintetičke smole kao što su polivinil butiral (PVB), poliamid (PA) i poliuretan.

U bojama na bazi otapala, smola se otapa u otapalu koje nakon što je tiskarska boja nanosena na tiskovnu podlogu, ispari, a smola pomiješana s česticama pigmenta zaostaje u obliku homogenog filma na površini podloge.

Kako bi spriječili prebrzo sušenje na tiskovnom cilindru dodaju se male količine usporivača odnosno sporo isparavajućih otapala kao što su glikol eteri. [2]

Važne komponente u bojama na bazi otapala su:

- Pigmenti
- Veziva: nitroceluloza, maleinske smole, polivinil butiral, poliamid, poliuretan
- Otapala: alkoholi (etanol, izopropanol), esteri (etil acetat, izopropil acetat), metoksi propanol
- Aditivi: plastifikatori, lubrikanti, poboljšivači adhezije

2.2.2. Boje na bazi vode

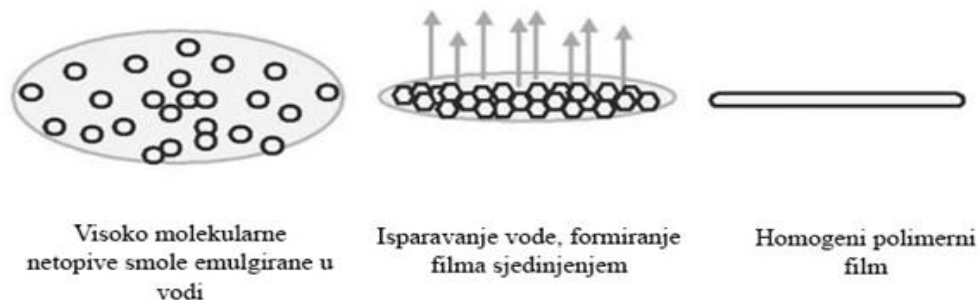
Voda isparava znatno sporije od otapala, stoga sušenje boje na bazi vode zahtjeva puno energije. Zbog toga boje na bazi vode koristimo u tisku na upojne podloge.

Smola koja se otapa u vodi ne može biti jedino vezivo jer konačan otisak nije otporan na vodu. Zato se za pripremu vodenih otopina i disperzija upotrebljavaju polimeri koji sadrže kiselinske skupine, koristeći hlapivo sredstvo za neutralizaciju, obično organski amin, kako bi nastale soli amina. To sredstvo ispari tijekom procesa sušenja i formira se otisak netopiv u vodi.

Disperzije smola (npr. koloidne disperzije finih polimernih čestica stabilizirane u tekućoj fazi) također se koriste. Veziva koja se upotrebljavaju u sistemima na bazi vode su obično kopolimeri akrilnih kiselina i njezinih estera sa stirenom i česticama koje sadrže vinil dobiveni emulzijskom polimerizacijom.

Sušenje (isparavanje i apsorpcija vode) smanjuje prostor između polimernih nakupina sve dok se one međusobno ne spoje i formiraju film. Polimerni film sastoji se od homogene polimerne smjese koje su izuzetno otporne. Proces može biti ubrzan pomoću sredstva za formiranje filma koji pomaže u spajanju pojedinačnih čestica polimera [2].

Načelo disperzije smola



Slika 1. Sušenje na bazi vode [2]

Disperzija se brzo suši putem apsorpcije u tiskovnu podlogu ili isparavanjem vode. Kako bi prilagodili stopu isparavanja koriste se male količine usporivača, kao što su kao što su propilen glikol ili glikol eteri.

Boje na bazi vode uglavnom sadrže mješavinu otopine smole i polimerne disperzije, a njihov omjer ovisni o željenoj brzini sušenja, sjaja i otpornosti na otiranje.

Važne komponente u bojama na bazi vode su:

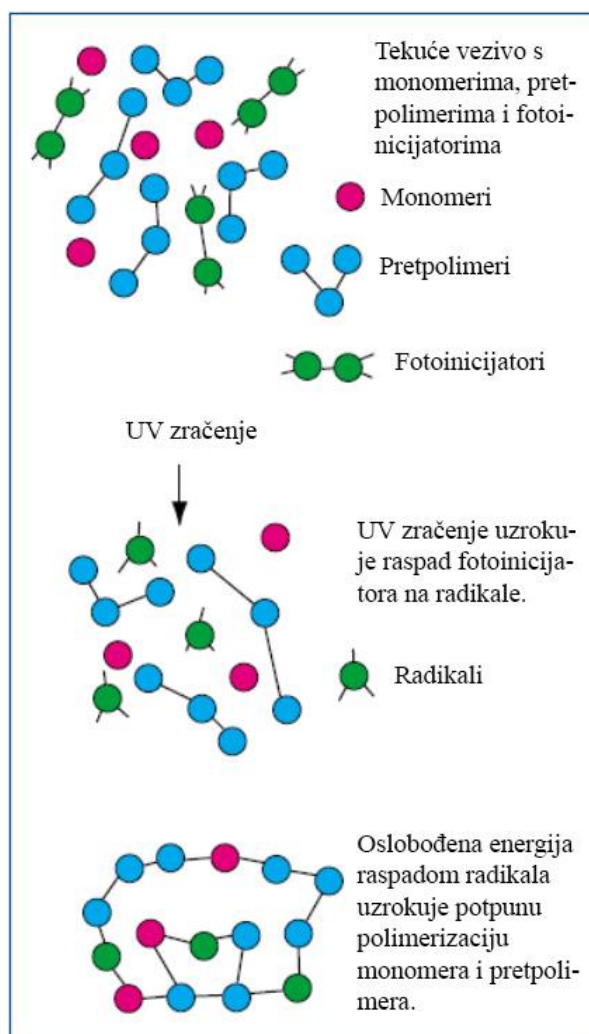
- Pigmenti
- Veziva: stiren-akrilni kopolimeri, akrilni kopolimeri, maleinske smole
- Otapala: voda, izopropanol, glikol eter, propilen glikol
- Dodatci: amini, biocidi, sredstva protiv pjenjenja, sredstva za vlaženje, voskovi (PE, PTFE), klizna sredstva

2.2.3. UV-sušeće boje i lakovi

UV-sušeći sistem se primjenjuju pri procesu tiska u offsetu ili fleksotisku.

UV boje su specijalne boje koje ostaju u tekućem stanju sve do trenutka izlaganja UV zračenju odgovarajuće valne duljine kada započinje vrlo brza lančana reakcija - polimerizacija. Boje se tada trenutačno suše i tvore trodimenzionalni stabilan film.

Jedna od komponenti UV-sušećih boja je tekuće vezivo s monomerima, prepolimerima i fotoincijatorima. Fotoincijatori pod utjecajem definiranog UV zračenja se raspadaju na radikale te oslobađaju energiju potrebnu za polimerizaciju monomera i prepolimera [4].



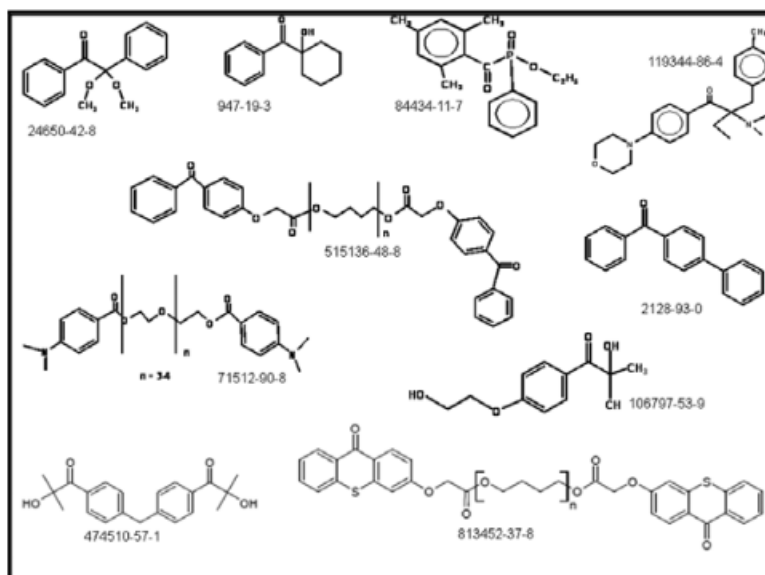
Slika 2. Izlaganje tekućeg veziva UV zračenju [7]

Akrilni oligomeri koji se koriste u UV sušecim bojama su jako viskozni polimeri i prepolimeri koji sadrže reaktivne akrilatne grupe. Oni su sastavni dio UV boja i osiguravaju važna svojstva kao što su adhezija, otpornost i fleksibilnost.

Višenamjenski akrilati se koriste kao reaktivna sredstva za razrjeđivanje i otapala. Oni utječu na brzinu stvrdnjavanja i daju boji željenu viskoznost.

Standardne UV-sušecije boje s fotoinicijatorima male molekularne mase, oslobađaju jake neugodne mirise nakon stvrdnjavanja te nisu prikladne za uporabu na prehrambenoj ambalaži.

Mnogi fotoinicijatori ili monomeri nisu, ili su samo djelomično zarobljeni u filmu, pa postoji mogućnost njihove migracije u hranu. Većina fotoinicijatora nije toksikološki obrađena [2].



Slika 3. Primjeri fotoinicijatora [2]

Važne komponente UV boja su:

- Pigmenti
- Oligomeri: epoksi akrilati, poliester akrilati, polieter akrilati, uretanski akrilati
- Monomeri/razrjeđivači: di-, tri-, tetrafunkcionalni akrilati
- Fotoinicijatori: derivati benzofenona, alfa-hidroksi keton, aminski ubrzivači, polimerni fotoinicijatori
- Dodatci: voskovi (PE/PTFE), silikonska ulja, stabilizatori

2.2.4. Boje koje suše pod utjecajem snopa elektrona

EB boje (od *engl.* electron beam – snop elektrona) su boje koje se suše pod utjecajem snopa elektrona. Slične su UV bojama, ali za razliku od njih, EB boje ne sadrže fotoinicijatore.

Snop elektrona koji se generira u EB sušioniku sadrži dovoljno energije da prodre duboko u slojeve boje i izazove reakciju polimerizacije [4].

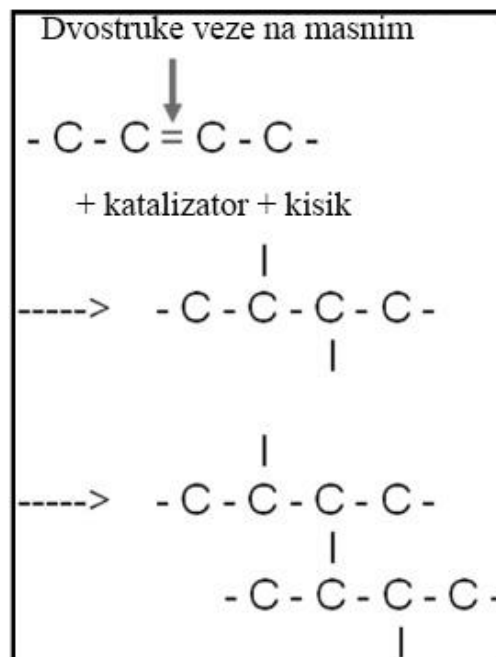
2.2.5. Offsetne boje za tisak na arke

Offsetna boja za tisak na arke može sušiti na dva načina: prodiranjem (penetracijom) ili oksipolimerizacijom.

Ako se boja suši penetracijom, vezivo malo prodire u strukturu tiskovne podloge, a na površini zaostaju krute komponente boje, kao što su pigmenti i smola. Takav sistem sušenja zahtjeva upojne podloge i boje niskog viskoziteta, stoga se za tiskovnu podlogu najčešće koriste premazani i nepremazani papiri. Otisak je zaštićen samo strukturom vlaknaca, pa je otpornost na trenje tako dobivenog otiska relativno mala te zahtijeva dodatno premazivanje lakom.

Sušenjem oksipolimerizacijom stvara se kemijski umrežen stabilan film. Biljna ulja sadrže nezasićene dvostruke kovalentne veze na kojima se odvijaju reakcije oksidacije i polimerizacije kada dođu u kontakt s katalizatorima (sikativi) i kisikom iz zraka.

Tijekom oksipolimerizacije iz otiska se oslobađaju nusprodukti male molekularne mase i neugodnog mirisa što predstavlja problem pri tisku ambalaže za prehrambene proizvode. Te reakcije se odvijaju danima, moguće i tjednima nakon što je otisak suh.



Slika 4. Princip sušenja oksipolimerizacijom [2]

Otapala u offsetnim bojama su:

- Mineralna ulja
- Biljna ulja (laneno ulje, sojino ulje, drveno ulje)
- Esteri masnih kiselina

Mineralna ulja su mješavina ugljikovodika, a razlikuju se prema njihovim vrelištima i topljivosti.

Tablica 2. Vrelišta mineralnih ulja koja se koriste za određene tiskarske tehnike [2]

Vrelište (°C)	Tiskarska tehnika	Način sušenja
240-290	Heatset	Isparavanje otapala
>320	Novinska rotacija	Sporo prodiranje
280-310	Tisak na arke offset	Prodiranje

Mineralna ulja nisu prikladna za primjenu na prehrambenoj ambalaži i trebala bi biti zamijenjena nekim drugim otapalima. Također, treba ih razlikovati od bijelih ulja koja se također sastoje od ugljikovodika, ali budući da ne predstavljaju zdravstveni rizik za potrošače, su registrirana kao dodatci hrani.

Važne sastavnice offsetnih boja su sljedeće:

- Pigmenti (1-20%)
- Veziva (40-65%) kolofonijske smole, maleinske smole, ugljikovodične smole, alkidne smole
- Otapala i razrijeđivači (5-25%) mineralna ulja, biljna ulja (sojino ulje, laneno ulje, drveno ulje) esteri masnih kiselina
- Aditivi (3-6%) voskovi (PE/PTFE), sikativi, antioksidansi

Otapala koja se rabe u formulaciji offsetnih boja za tisak na prehrambenoj ambalaži sastoje se uglavnom od specijalnih estera masnih kiselina koji su prethodno evaluirani i odobreni od strane EFSA-e. Također, te boje moraju stvarati organoleptički neutralan film, a to je moguće postići:

- Korištenjem kolofonijske smole
- Izbjegavanjem ugljikovodičnih smola (s karakterističnim intezivnim mirisom)
- Korištenjem minimalne količine biljnih ulja (s malo dvostrukih veza) [2].

2.3. Tiskarske tehnike za tisak prehrambene ambalaže

Različite tiskarske tehnike mogu se primjenjivati za tisak prehrambene ambalaže.

Najčešće korištene su:

- offset
- fleksotisak
- duboki tisak
- ink jet tisak

2.3.1. Offset

Na tiskovnoj formi za offsetni tisak, slobodne površine i tiskovni elementi leže u istoj ravnini, a razlikuju se samo po svojim hidrofilnim (slobodne površine) odnosno oleofilnim (tiskovni elementi) svojstvima.

U procesu tiska, na hidrofilne površine (slobodne površine) nanosi se otopina za vlaženje koja se sastoji od vode ili smjese vode i alkohola, a na oleofilne površine nanosi se tiskarska boja. Za daljnji transfer boje potrebna je offsetna guma koja služi kao posredan prijenosnik slike.

Mokri otisak ima približnu težinu u rasponu od 0.8 do 1.8 g/m².

Sustav za bojenje sastoji se velikog broja valjaka koji prenose boju iz spremnika s bojom do temeljnog cilindra i pritom je razribaju tako da se može nanijeti na tiskovnu formu u ravnomjernom i tankom sloju. Tiskarska boja za offset mora imati visoki viskozitet. Također, zbog visoke temperature u spremniku za boju (oko 25-40°C), otapalo mora imati visoko vrelište kako ne bi isparilo prije nego je boja prenesena na tiskovnu podlogu.

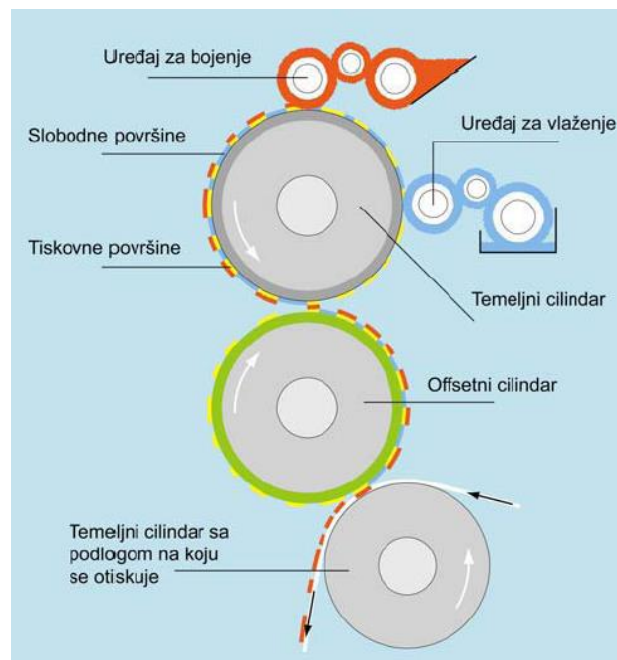
Svojstva koja otapalo mora posjedovati:

- mogućnost otapanja smole koja se nalazi u tiskarskoj boji
- mora biti stabilno u spremniku za boju
- osigurati dobro sušenje tiskarske boje

Offset se obično koristi u heatset i coldset procesima. Heatset se bazira na toplinskom induciranju isparavanja otapala, a coldset na prirodnom isparavanju i penetraciji otapala

u strukturu tiskovne podloge [2]. Ova dva procesa rabe se u tisku novina i magazina i ne primjenjuju se u tisku prehrambene ambalaže.

Za tisak prehrambene ambalaže koristi se offsetna tehnika tiska na arke gdje se biljna ulja i esteri njihovih masnih kiselina rabe kao alternativa mineralnim uljima koja prevladavaju u tisku novinskih i magazinskih publikacija.

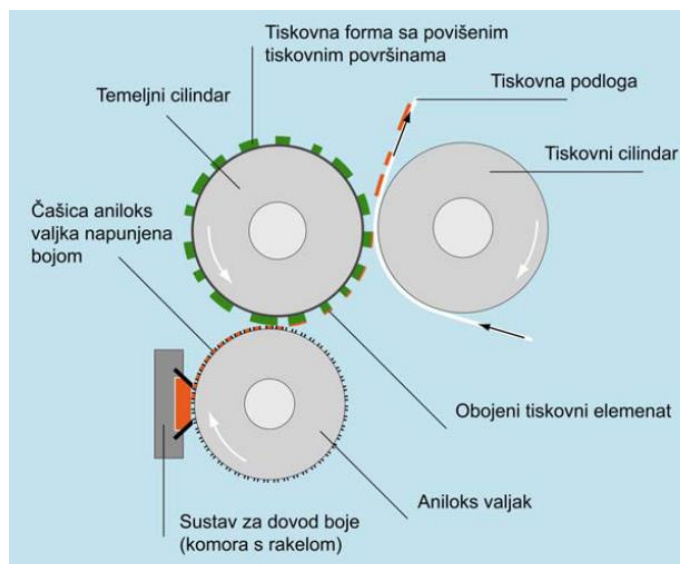


Slika 5. Shematski prikaz obojenja tiskovne forme u offsetnom tisku [4]

2.3.2. Fleksotisak i duboki tisak

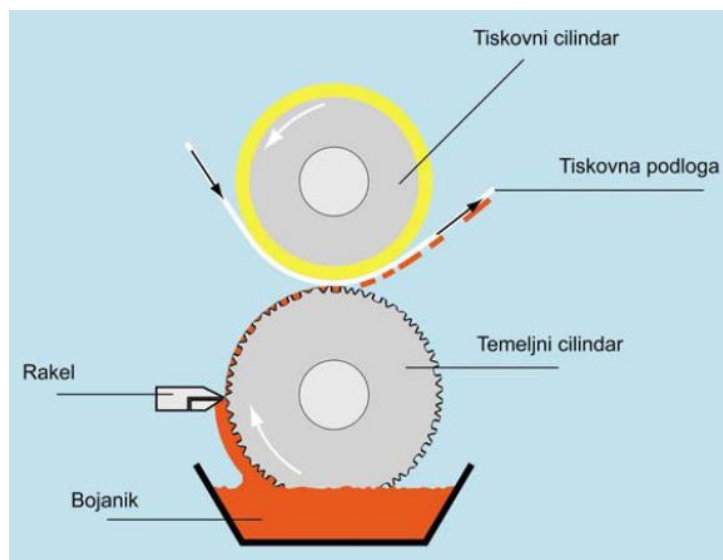
Fleksotisak je direktna, rotacijska tehnika tiska. Tiskovna forma sastoji se od fleksibilne reljefne gume ili fotopolimera. Tiskarska boja nanosena je na tiskovne elemente pomoću aniloks valjka u koji je ugravirano milijun malih ćelija koje prenose boju na tiskovnu formu. Veličina i dubina ćelija određuje debljinu nanosa boje na tiskovnu formu.

Tiskarska boja je obično nanosena na aniloks valjak pomoću zatvorenog sustava rakela. Sustav se stoji od dva rakela, jedan koji nanosi boju na aniloks valjak i drugi koji skida višak boje. Tiskovna forma direktno prenosi tiskarsku boju na tiskovnu podlogu.



Slika 6. Shematski prikaz obojenja tiskovne forme u fleksotisku [4]

Temeljni cilindar u dubokom tisku sastoji se od tankog sloja bakra u kojem su ugravirani tiskovni elementi kao male ćelije odnosno vakuole. Tiskarsku boju nanosimo na temeljni cilindar direktnim putem, tako što je cilindar uronjen u boju. Višak boje sa slobodnih površina se skida rakelom. Boja koja je ostala u vakuolama, direktno se prenosi na tiskovnu podlogu.



Slika 7. Shematski prikaz obojenja tiskovne forme u dubokom tisku [4]

Tiskarska boja u dubokom tisku i fleksotisku mora imati niski viskozitet i ne smije biti ljepljiva.

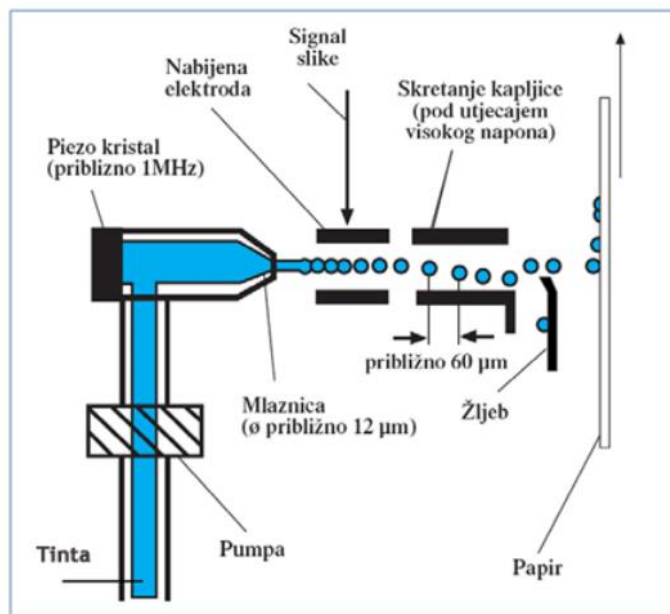
Kod tih tiskarskih tehnika, suhi sloj filma teži oko $1.5 - 3 \text{ g/m}^2$, a mokri sloj filma kod dubokog tiska teži između $5-9 \text{ g/m}^2$ dok kod fleksotiska teži $3-6 \text{ g/m}^2$ [2].

2.3.3. Ink jet tisak

Ink jet je tiskarska tehnika kod koje se uređaj za otiskivanje ne nalazi u direktnom kontaktu s tiskovnom podlogom što omogućuje otiskivanje na neravnim površinama.

Ink jet tisak se dijeli na kontinuirani tisak i tisak na zahtjev.

Kontinuirani ink-jet tisak karakterizira neprestani izlaz kapljica iz spremnika, a one koje ne tvore otisak se nabijaju ili ne nabijaju (ovisno o podvrsti) i putem odvodnog kanala se vraćaju u sustav.



Slika 8. Schematski prikaz otiskivanja ink-jet tiskarskom tehnikom [4]

Drop-on-demand ink jet tisak (kućni i uredski ink jet printeri) karakterizira ispuštanje kapljice kroz sapnice ispisne glave samo na onim mjestima na kojima je potrebno da bi se stvorio otisak.

Kao ink jet boje mogu se koristiti boje na bazi vode, boje na bazi otapala, ulja i UV sušeće boje [4].

2.3.4. Lakiranje

Lakiranje ili premazivanje otiska je završni proces u tisku ambalaže gdje se pomoću valjaka nanosi tanki, transparentni film laka na prethodno otisnuti sadržaj. Lak služi kako bi zaštitio otisak od mehaničkih utjecaja koji se javljaju pri transportu kao što su razmazivanje i otiranje ili povećao otpornost prema vlazi i masnoćama. Lakiranje služi i kako bi se povećao sjaj i izjednačila površina otiska te na taj način dodatno doprinosi atraktivnosti grafičkog proizvoda. [3]

3. AMBALAŽA ZA PAKIRANJE NAMIRNICA

3.1. Značaj i funkcija ambalaže

Prema „Pravilniku o ambalaži i ambalažnom otpadu“ (NN 97/2005) 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. [5]

Prema Direktivi Europskog parlamenta i vijeća 94/62/EZ o ambalaži i ambalažnom otpadu,

ambalaža je definirana kao primarna, sekundarna i tercijarna ambalaža.

1. Prodajna ili primarna ambalaža je ambalaža stvorena da čini proizvod za krajnjeg korisnika ili potrošača na prodajnom mjestu
2. Skupna ili sekundarna ambalaža je ambalaža stvorena da čini u trenutku kupnje zbir određenog broja proizvoda da je on prodan kao takav krajnjem korisniku ili potrošaču, ili služi samo kao sredstvo kojim se pune police na prodajnom mjestu (može se odvojiti od proizvoda bez utjecaja na njegova svojstva)
3. Transportna ili tercijarna ambalaža je ambalaža stvorena da olakša rukovanje i prijevoz određenog broja proizvoda ili skupnih ambalaža u svrhu sprečavanja fizičkog dodira i transportnih oštećenja (ne uključuje kontejnere za cestovni, željeznički, brodski ili zračni prijevoz) [7]

Osnovna funkcija prehrambene ambalaže je zaštita hrane od djelovanja vanjskih utjecaja kako bi se mogla na jednostavan način skladištiti u vremenu od završetka proizvodnje i pakiranja do konačne uporabe.

Vanjski utjecaji, poput sunčevog zračenja, temperature i vlažnosti mogu kemijski i fizički djelovati na upakirane namirnice te dovesti do kvarenja zapakiranog sadržaja.

Ambalaža mora kroz dulje vrijeme osigurati izvornu kakvoću svježe ili netom proizvedene hrane, a pritom mora biti neupitne zdravstvene ispravnosti kako ne bi došlo do kontaminacije hrane, a samim time i do opasnosti za zdravlje potrošača. [5]

Ambalaža osim zaštitne funkcije ima skladišno-transportnu, prodajnu i uporabnu funkciju.

Spektar rizika kojima je prehrambeni proizvod izložen tijekom proizvodnje i procesa pakiranja, pa sve dok ne stigne do krajnjeg potrošača:

- 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 [5]

Ambalaža također ima važnu ulogu u konkurentnosti proizvoda na tržištu. Čimbenici koji uvelike utječu na konkurentnost proizvoda na tržištu su: smanjenje troškova ambalaže, zadovoljene potrebe potrošača, zadovoljeni uvjeti prehrambene industrije, očuvanja zdravstvene kvalitete hrane i minimalnog učinka ambalaže na okoliš. [6]

3.2. Vrste ambalaže s tiskom

Prehrambena ambalaža kod koje je moguć kontakt hrane s otisnutim sadržajem dijeli se u 4 kategorije:

- Vanjska ambalaža
- Direktna ambalaža
- Laminati
- Ambalaža s otiskom u direktnom kontaktu s namirnicom [8]

3.2.1. Vanjska ambalaža

Vanjska ambalaža sastoji se od više zasebnih slojeva ambalažnog materijala i posjeduje otisak na vanjskom dijelu ambalaže koji u pravilu ne dodiruje namirnicu. Primjer takve ambalaže je čokolada. Omata se u aluminijsku foliju koja je u direktnom kontaktu s čokoladom i vanjski papir s otiskom koji predstavlja vanjsku ambalažu. Iako

je kod takve ambalaže mogućnost interakcije otiska s prehrambenim proizvodom ili migracije vrlo mala, proizvođačima se preporučuje da za tisak rabe tiskarske boje koje su namijenjene tisku direktne ambalaže.

3.2.2. Direktna ambalaža

Direktna ambalaža direktno omata namirnicu i posjeduje otisak na vanjskoj strani ambalaže. Na taj način sam ambalažni materijal tvori barijeru između otiska i hrane. Kod takve vrste ambalaže postoji relativno velika opasnost od migracije niskomolekularnih tvari iz otiska s obzirom da neke tvari razmjerno lako mogu migrirati kroz, na primjer, vlaknati ambalažni materijal (papir i karton) ili polimernu foliju. Postoji također velika opasnost od tzv.kontaktne migracije tj. preslikavanja (*engl. set-off*) ako postoji dodir između vanjskog i unutarnjeg dijela materijala tijekom, na primjer, skladištenja ili prijevoza dok su otisci složeni u kupove ili namotani u role.

3.2.3. Laminat

Laminat predstavlja ambalažu kod koje je otisak umetnut između dva ili više zasebnih slojeva ambalažnog materijala. Potencijalni kontakt između hrane i otiska je manji nego kod direktne ambalaže, ali je migracija kroz supstrat i dalje moguća.

3.2.4. Ambalaža s otiskom u direktnom kontaktu s namirnicom

Ambalaža s otiskom u direktnom kontaktom s namirnicom je primjerice ambalaža kod koje se u zapakirani proizvod umeću otisnute insertacije ili kod koje u je promotivna informacija otisnuta s unutrašnje strane omota. Obzirom da je ovdje otisak u direktnom kontaktu s hranom, mogućnost kontaminacije hrane s kontaminantima iz tiskarskih boja je najveća. Potrebna je posebna pažnja pri odabiru tiskarskih boja koje će se aplicirati na takvu ambalažu. [5] Ovakve aplikacije gdje se otisak nalazi u neposrednom dodiru s hranom vrlo su rijetka pojava, prema nekim procjenama smatra se da su na tržištu zastupljene u udjelu manjem od 1%.

3.3. Interakcija u sustavu ambalaža-namirnica

Neke vrste hrane i pića su vrlo agresivni proizvodi koji su sposobni snažno reagirati s materijalima s kojima se nalaze u neposrednom dodiru. Tako na primjer, kiseline iz hrane mogu korodirati metale, ulja i masti mogu izazvati otapanje i bubrenje polimernih materijala (plastike), a pića mogu dezintegrirati nezaštićeni papir ili karton. Materijali koji se koriste za pakiranje namirnica poput metala, stakla, keramike, papira i polimera nisu potpuno inertni pa je moguće da njihove sastavnice migriraju u zapakiranu hranu. Otpuštanje komponenti iz ambalaže i njihov prijelaz u namirnicu naziva se migracija. Tvari koje se prenesu u hranu kao posljedica dodira ili međudjelovanja izvora hrane i ambalažnog materijala nazivaju se migranti. Migranti se sastoje od vrlo mobilnih molekula, a to su uglavnom aditivi u tiskarskim bojama. [5]

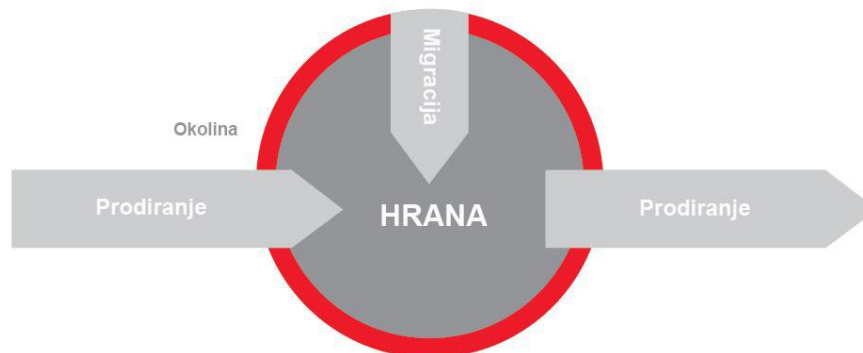
Iako su otisci gotovo uvijek tiskani na vanjskoj strani ambalaže i nisu namijenjeni direktnom kontaktu s hranom, tvari malih molekulskih masa koje se nalaze u bojama mogu lako migrirati kroz ambalažni materijal u hranu. Staklo i aluminijski su među rijetkim materijalima koji sadrže dobra barijerna svojstva prema svim sastavnicama tiskarskih boja. Vlaknati materijali i većina polimera ne djeluju kao barijere prema migrantima iz tiskarskih boja. Otapala iz tiskarskih boja mogu vrlo lako migrirati kroz ambalažu načinjenu od papira, kartona i polimera (plastike). U slučaju kartona laminiranog polietilenskom folijom, polimerni film služi kao barijera prema vodi, ali ne i prema tvarima koje su topive u mastima. [3]

Migracija kemijskih tvari iz ambalaže može značajno ugroziti zdravstvenu ispravnost hrane i štetno utjecati na zdravlje ljudi koji tu hranu konzumiraju. Migracija također može izazvati fizičke, kemijske i senzorne promjene hrane. Tako npr. može doći do promjene boje namirnice kao što se može pojaviti i loš, neugodan miris čime proizvod gubi svoju privlačnost.

Interakcije između ambalaže i hrane mogu se definirati kao kemijske i/ili fizikalne reakcije između hrane i/ili ambalaže. Te se interakcije mogu podijeliti u tri glavne skupine:

- Migracija je prijenos komponenti iz ambalaže u namirnicu (normalna migracija)
- Sorpcija je prijenos komponente iz namirnice na ambalažni materijal (negativna migracija)

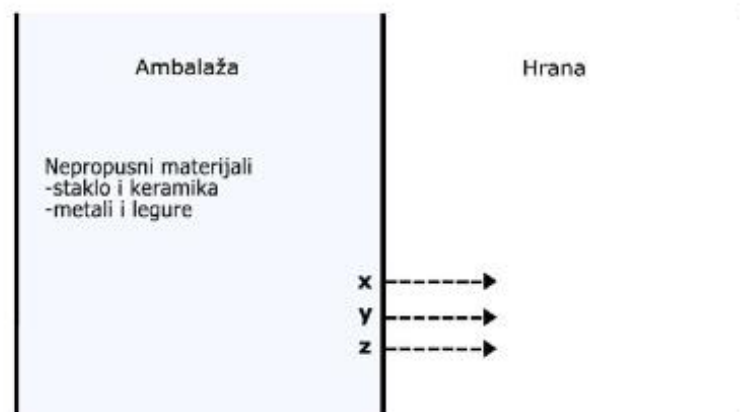
- Permeacija je prolaz komponenti kroz ambalažni u oba smjera (tvari male molekulske mase difuzijom prolaze između namirnice i okoline kroz ambalažu)



Slika 9. Interakcija između hrane, ambalaže i okoline [9]

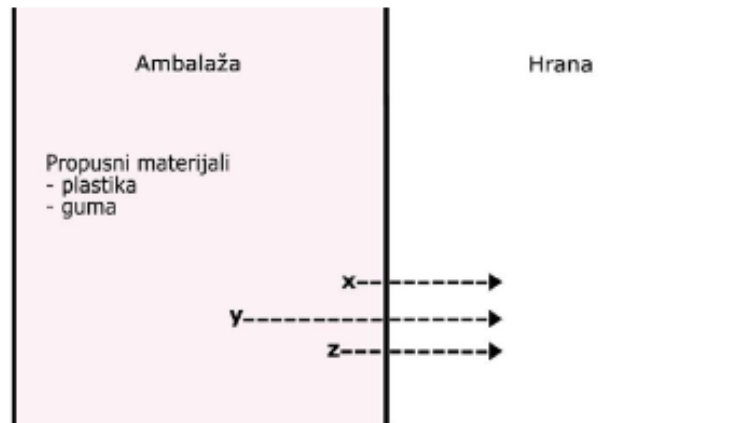
Prema L. Castle-u postoje tri osnovne vrste prehrambenih ambalažnih materijala:

- Nepropusni materijali su čvrsti, kruti materijali poput metala, stakla i keramike. Oni predstavljaju apsolutnu barijeru i onemogućavaju bilo kakvu migraciju iz unutrašnjosti materijala. Moguća je jedino migracija s površine materijala koja se nalazi u neposrednom dodiru s namirnicom. [5]



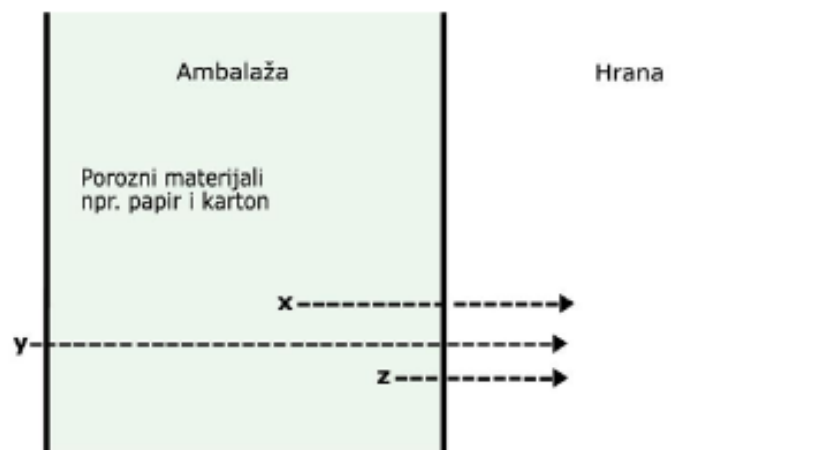
Slika 10. Prikaz migracije iz nepropusnog materijala [5]

- Propusni materijali su materijali poput plastike, gume i elastomera. Takav materijal ne pruža potpunu otpornost prema migraciji te je ona moguća ne samo s dodirne površine materijala nego i iz njegove unutrašnjosti.



Slika 11. Prikaz migracije iz propusnog materijala [5]

- Porozni materijali su papir i karton s heterogenom, otvorenom mrežom vlaknaca koju karakteriziraju veliki zračni međuprostori ili kanali. Stoga tvari niske molekulske mase lako migriraju kroz takvu strukturu.



Slika 12. Prikaz migracije kroz porozan materijal [5]

OKOLIŠ	PLASTIČNA AMBALAŽA	HRANA	Migracijske tvari	Nepovoljni utjecaj na hranu
	m_o		Kisik Vodena para CO ₂ Ostali plinovi	(1) Oksidacija Mikrobni rast Rast plijesni Promjena okusa i mirisa
PERMEABILNOST		(1)		(2) Dehidratacija Dekarbonacija
	m_H			
PERMEABILNOST		(2)	Monomeri, oligomeri, Dodatci	Promjena okusa i mirisa Sigurnosni faktori
		m_A		
	MIGRACIJA		Arome Masti	Gubitak intenziteta arome Razvoj neuravnoteženih oblika mirisa i okusa hrane
		m_H		
		APSORPCIJA	Organske kiseline Pigmenti	Oštećenja na ambalaži

Slika 13. Prijenos tvari u sastavima hrane, plastične ambalaže i okoliša [6]

m_H = prijenos tvari iz hrane u ambalažu i okoliš

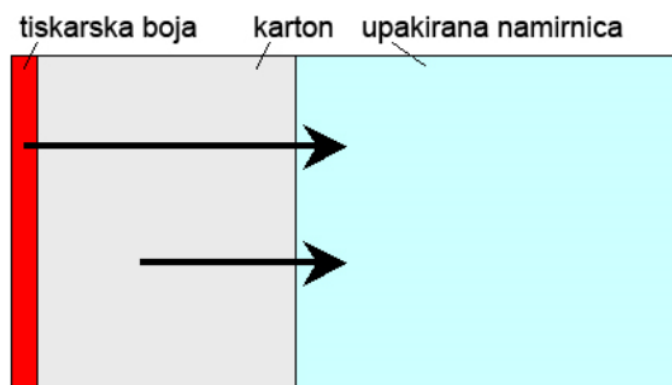
m_o = prijenos tvari iz okoliša u ambalažu

m_A = prijenos tvari iz ambalaže u hranu

Migracija se može odvijati putem različitih mehanizama. Tako postoji:

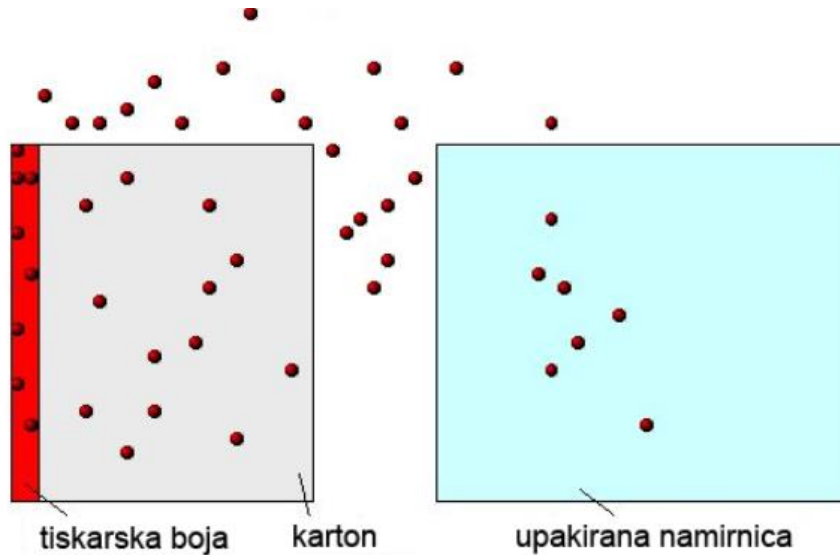
- *Migracija penetracijom (difuzijom)* – migrant prolazi od otiska kroz ambalažni materijal do namirnice.

Do difuzije dolazi zbog različitih koncentracijskih gradijenata tj. masenog transfera komponenata iz područja visoke koncentracije prema područjima manje koncentracije.



Slika 14. Migracija penetracijom [4]

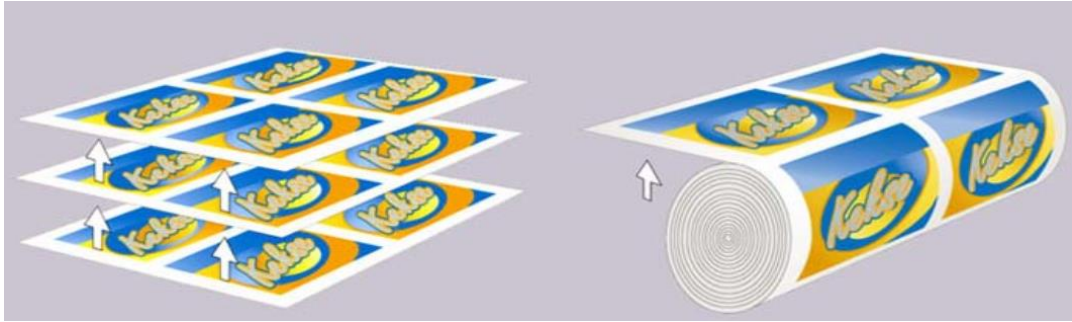
- *Migracija putem zraka (isparavanje)* – migranti isparavaju (hlape) te na taj način prolaze kroz materijal te se distribuiraju putem zraka u namirnicu. Takva migracija se javlja kod hlapivih, organskih otapala, ali i mineralnih ulja te fotoinicijatora UV boja. [5]



Slika 15. Migracija putem zraka (isparavanje) [4]

- *Migracija preslikavanjem ili kontaktna migracija (engl. set-off)* predstavlja vrlo ozbiljan problem u tisku prehrambene ambalaže. U ovom slučaju dolazi do preslikavanja boje s otiska na neotisnutu stranicu s kojom se otisak nađe u dodiru, a koja će kasnije biti u neposrednom kontaktu s hranom (jer predstavlja unutrašnjost ambalaže).

Do te pojave može doći na izlagačem kupu otisnutih araka ili u namotanoj otisnutoj roli. Hoće li doći do preslikavanja ovisi o nekoliko čimbenika: vremenu kontakta, unutarnjem pritisku među naslaganim arcima odnosno u namotanoj roli, razini zaostalog otapala u boji te vrsti i načinu sušenja tiskarske boje. Dođe li do vidljivog preslikavanja otiska, takav materijal se mora odbaciti. Međutim, može doći i do tzv. „nevidljivog“ preslikavanja (*engl. invisible set-off*) u kojem se na unutarnju (kontaktnu) stranu prehrambene ambalaže prenese nevidljive sastavnice boje. Ako takva ambalaža dođe u dodir s hranom, može doći do kontaminacije hrane sa sastavnicama tiskarske boje što bi moglo uzrokovat vrlo ozbiljne probleme. [3]



Slika 16. Migracija preslikavanjem [4]

Čimbenici koji utječu na porast procesa migracije:

- Povećanjem vremena kontakta (ambalažnog materijala s namirnicom)
- Povećanjem temperature kontakta
- Većom dodirnom površinom kontakta
- Agresivnim prehrambenim namirnicama

Čimbenici koji utječu na pad procesa migracije:

- Porastom molekulske mase tvari u ambalažnom materijalu
- Kontakt sa suhom hranom ili neizravni kontakt
- Mali difuzitet ambalažnog materijala (inertni materijal)
- Prisutnost barijernog (zaštitnog) sloja [4]

Tvari iz otisnute ambalaže koje su potencijalni migranti:

- Komponente tiskarskih boja, adhezivi niske molekularne mase (<1000 Daltona)
- Tvari iz supstrata
- Monomeri iz plastika ili premaza

Tvari s molekularnom masom većom od 1000 Daltona (tj. atomskih jedinica mase) također mogu migrirati u hranu, ali ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje jer ih ljudski organizam nije u stanju apsorbirati (one samo prođu kroz nađe tijelo).

Koncentracija migranta u zapakiranoj hrani ovisi o:

- Molekularnoj masi migrirajuće tvari (migranta)
- Početnoj koncentraciji migranata u otisnutoj ambalaži

- Brzini migracije (brzini difuzije)
- Ravnoteži distribucije migranata (topivost migranata u otisnutoj prehrambenoj ambalaži)
- Temperaturi na kojoj se proizvod čuva tijekom roka trajanja zapakiranog proizvoda
- Vremenu kontakta (skladištenja)

Važni čimbenici koji mogu utjecati na migraciju i pogoršati organoleptična svojstva upakiranih namirnica:

- Dizajn i konstrukcija ambalaže
- Odabir ambalažnog materijala s naglaskom na njegova barijernih svojstva
- Tiskovni dizajn, debljina filma i pokrivenost tiskarske boje
- Izbor i sastav tiskarske boje
- Vrsta tiskarske tehnike, brzina tiska i uvjeti sušenja
- Ljepilo za laminaciju i uvjeti stvrdnjavanja, kao i utjecaj ostalih ambalažnih slojeva
- Uvjeti skladištenja (vrijeme, temperatura, pritisak u roli ili kupu)
- Priroda i sastav zapakirane namirnice i učinci daljnje obrade

Supstrat mora zadovoljavati zahtjeve prehrambene ambalaže i biti prikladan za tehniku tiska kojom će se otiskivati. Njegova organoleptička svojstva ne smiju biti zanemarena. Dizajn uključuje mnogo čimbenika, između ostalog i odabir odgovarajuće tiskarske tehnike. Mora se uzeti u obzir da može doći do migracije tvari. Količina nanese tiskarske boje na ambalažu također ima važnu ulogu, osobito kod UV sušećih boja. Uvjeti transporta i skladištenja kao što su temperatura, vlažnost, ventilacija i neugodni mirisi mogu negativno utjecati na organoleptička svojstva hrane te na pojavu i količinu migranata u hrani. Kako bi se izbjegli migracijski rizici potrebna je dobra komunikacija između svih subjekata uključenih u proizvodni proces. Potrebno je osigurati sljedivost svih sirovina na način da je dokumentirano podrijetlo materijala kao i nabavni tokovi. Samo nisko migrirajuće boje i premazi, kao i boje koje ne sadrže kontaminante, mogu se upotrebljavati u proizvodnji prehrambene ambalaže bez funkcionalnih barijera. Smjese dodataka koji nisu izričito namijenjeni za prehrambenu ambalažu ne smiju se koristiti.

U slučaju višeslojnih materijala (laminata) i složivih kartonskih kutija posebna se pozornost treba obratiti na korištenje ljepila budući da je moguće da tvari iz sastava ljepila migriraju u zapakiranu hranu. Zato je bitno da se odabere odgovarajuće ljepilo kao što se mora paziti i pri odabiru boja i premaza.

Čistoća tiskarskog stroja također ima važnu ulogu. S tim u vezi treba se pobrinuti da nema ostataka boje koja nije namijenjena za tisak na prehrambenoj ambalaži iz prethodne proizvodne serije .

Jedan od važnih čimbenika je i odgovarajuće održavanje UV i IR lampi u jedinicama za sušenje otisaka. Neprikladno održavanje može kritično povećati rizik od migracije.

Migracijski rizik se također značajno povećava kada se na istom stroju koriste boje koje nisu predviđene za prehrambenu industriju (konvencionalne tiskarske boje) kao i one koje su specijalno formulirane za tisak na prehrambenoj ambalaži.

Pri korištenju UV sušućih boja, brzina tiska utječe na sušenje boja te može doći do neželjene migracije ako sušenje nije potpuno. Potrebno je redovito kontrolirati da li UV lampe odašilju dovoljno energije potrebne da se pri zadanoj brzini tiska započne i dovrši reakcija međusobnog povezivanja (polimerizacije).

3.4. Procjena zdravstvenih rizika

Materijali i predmeti koji dolaze u neposredan dodir s hranom spadaju u predmete opće uporabe. U Hrvatskoj postoje zakoni koji propisuju kriterije zdravstvene ispravnosti za materijale i predmete koji dolaze u kontakt s namirnicama. To su *Zakon o predmetima opće uporabe* (NN 39/13, 47/14) [15] i *Zakon o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom* (NN 25/13, 41/14) [16]. U sklopu tih zakona postoji i podzakonski akt pod nazivom *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* (NN 125/9, 31/11) [17] koji postavlja zahtjeve na zdravstvenu ispravnosti tvari u doticaju s hranom. Tako članak 6. ovog pravilnika navodi da tvari, materijali i predmeti u kontaktu s hranom ne smiju biti zastupljeni u hrani u obimu koji bi mogao naštetiti zdravlju potrošača ili izazvati nepovoljne promjene u hrani. Nepoželjne tvari iz ambalaže u kontaktu s hranom najčešće su posljedica migracije takvih materijala u namirnice. Definiran je i termin rizik kao funkcija vjerojatnosti koja predstavlja jačinu posljedice štetne tvari prisutne u hrani.

U sklopu Pravilnika [17] pod materijalima se smatraju: metali i njihove slitine emajl, cement, keramika i porculan, staklo, polimerni materijali (plastika, lakovi, premazi, prevlake, celuloza i elastomeri), drvo i pluto te tekstil. U sklopu istog Pravilnika pod predmetima se smatraju: posuđe, pribor, oprema i uređaji (oprema i uređaji koji su u direktnom kontaktu s vodom za piće poput cijevi, armatura i ventila), primarna i sekundarna ambalaža.

U slučajevima pojave migracije potrebno je izvršiti ispitivanje moguće dugoročne izloženosti određenog migranta na zdravlje ljudi. Da bi se izvršila procjena zdravstvenih rizika, najprije se mora odrediti potencijalno štetni migrant, te zatim njegova toksikološka svojstva, i na kraju je potrebno prikupiti podatke o izloženosti ljudi tom potencijalnom migrantu. Na taj način od strane različitih internacionalnih odbora definirani su **prihvatljiv dnevni unos** (engl. ADI - Acceptable Daily Intake) ili **podnošljivi dnevni unos** (engl. TDI - Tolerable Daily Intake) za tvar koja prelazi određeni prag toksičnosti. Prilikom procjenjivanja mogućeg štetnog utjecaja toksičnog migranta na zdravlje ljudi mora se, najprije, odrediti njegovo genotoksično djelovanje. To je djelovanje štetnih tvari na deoksiribonukleinsku kiselinu (DNK) koja je zadužena za prenošenje genetičkih promjena na potomstvo.

3.5. Parametri ograničenja prema migrantima iz tiskarskih boja

Većinom zakonskim propisa definirana su ograničenja najveće dozvoljene količine tvari u gotovom materijalu ili proizvodu, ograničenja u pogledu globalne migracije te ograničenja u pogledu specifične migracije. Ukupna (globalna) migracija je ukupna migracija svih tvari male molekulske mase iz ambalažnog materijala u namirnicu. Specifična migracija je migracija jedne ili dviju komponenti iz ambalaže u pakiranu hranu. [5]

Granica specifične migracije (SML, od *engl.* Specific migration limit) je vrijednost propisana od strane Znanstvenog odbora za hranu europske komisije (*engl.* Scientific Committee on Food, SCF) i za određenu kemijsku tvar predstavlja maksimalno dopuštenu količinu tvari koja smije migrirati iz materijala u hranu. SML se izražava u mg/kg hrane ili model otopine hrane. Rezultati štetnih utjecaja se izražavaju kao

podnošljivi dnevni unos (TDI) ili prihvatljivi dnevni unos (ADI) u mg/kg tjelesne mase na dan.

Postoji i ograničenje koje se odnosi na najvišu dozvoljenu ostatnu količinu tvari u konačnom materijalu. Izražava se kraticom QM (od *engl.* Maximal quantity of substance in finished product) i predstavlja najvišu dozvoljenu ostatnu količinu tvari u konačnom materijalu ili predmetu kao masa po masi (mg/kg) ili kraticom QMA (od *engl.* Maximum permitted quantity of the substance in the finished material or article) tj. najviša dozvoljena ostatna količina tvari u konačnom materijalu ili predmetu izražena kao masa po površini (mg/dm²). QMA vrijednost se bazira na pretpostavci da 6 dm² materijala dolazi u dodir s 1 kg hrane te da pri tome dolazi do stopostotne migracije, što bi značilo da 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. [5]

4. ZAKONSKI PROPISI

4.1. Uredba (EZ) br. 1935/2004 Europskog parlamenta i Vijeća o materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom

Unutar Europske Unije ne postoji posebna specifična legislativa koja se tiče tiskarskih boja za prehrambenu ambalažu. Jedini zakonodavni akt koji pokriva općenito sve materijale i predmete namijenjene dodiru s hranom opisan je Uredbom (EZ) br. 1935/2004 Europskog parlamenta i Vijeća od 27. listopada 2004. o materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom.

Uredba EZ br. 1935/2004 često se naziva i Okvirnom uredbom (*engl.* Framework Regulation) jer se u sklopu nje primjenjuju i nacionalni zakoni za pojedine zemlje članice EU (primjerice naš ranije spomenuti *Zakon o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom*).

Uredba EZ br. 1935/2004 u svom **1. članku** definira materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom. Takvi materijali su posuđe i kuhinjski pribor, prehrambena ambalaža u primjeni i drugi materijali. [18]

Nadalje, Uredba EZ br. 1935/2004 u svom **3. članku** definira kako svi predmeti i materijali u kontaktu s hranom trebaju biti proizvedeni prema načelima dobre proizvođačke prakse. Ambalažni materijali i predmeti ne smiju otpuštati tvari u namirnice koje bi naštetile zdravlju ljudi, načinile neželjene promjene u sastavu namirnica ili promijenile njihova organoleptička svojstva. [18]

Uredba EZ br. 1935/2004 također definira listu materijala za koje bi trebale postojati posebne mjere tj. specifične odredbe (direktive). 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, te voskovi i drvo. Međutim, iako je uredbom predloženo kreiranje specifičnih direktiva za navedene skupine materijala i predmeta, ipak te direktive za sve materijale još uvijek nisu donesene. Do sad su specifične direktive donesene jedino za plastične (polimerne) materijale i predmete [19], recikliranu plastiku [20], keramiku [21], [22], [23], aktivne i inteligentne materijale i predmete [24], gumu [25] te za regeneriranu celuloznu foliju [26] [23]. Specifičnim direktivama obično se propisuju tvari odobrene

za uporabu u proizvodnji navedenih materijala i predmeta, kao što se propisuju i standardi čistoće za navedene tvari. Specifičnim odredbama 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.

U grupi materijala za koje još uvijek nisu donesene specifične direktive nalaze se i tiskarske boje za prehrambenu ambalažu.

4.2. Uredba Komisije (EZ) br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom

Uredbom EZ br. 2023/2006, koja je stupila na snagu u prosincu 2006, određena su pravila dobre proizvođačke prakse (*engl.* good manufacturing practice - GMP) za materijale i predmete u kontaktu s hranom [27]. Uredba definira elemente kontrole kvalitete kojima se osigurava da su materijali i proizvodi proizvedeni na standardiziran način prema zakonskim propisima. 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“

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 materijal ili preslikavanjem u stogu ili kupu.

Tiskane površine ne smiju doći u neposredni dodir s hranom

U Hrvatskoj je u sklopu *Zakona o predmetima opće uporabe* (NN 39/13, 47/14) donesen podzakonski akt: *Pravilnik o posebnim uvjetima za proizvodnju i stavljanje na tržište predmeta opće uporabe* (NN 82/10). [28] U sklopu ovog zakona preuzete su odredbe Uredbe o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete u kontaktu s hranom prema uredbi EZ br. 2023/2006. [24]

4.3. Rezolucija Vijeća Europe o tiskarskim bojama otisnutima na prehrambenoj ambalaži

Grupa stručnjaka za materijale koji dolaze u neposredan dodir s hranom unutar Vijeća Europe (Council of Europe, COE) donijela je *Uredbu o tiskarskim bojama otisnutima na nekontaktnoj strani prehrambene ambalaže* [29]

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 EU. Ona dakle, ne predstavlja zakonsku odredbu osim ako ju zemlje članice EU ne odluče prisvojiti kao svoj nacionalni zakon. Upravo zbog nedostatka specifične direktive neke zemlje članice EU preuzele su COE uredbu kao važeći zakonski akt. COE uredba odnosi se na boje koje se tiskaju na vanjskoj strani ambalaže koja ne dolazi u neposredan kontakt s hranom. Boje koje direktno dolaze u dodir s hranom izostavljene su iz ove direktive. Izostavljeni su i materijali koji pokazuju dobra barijerna svojstva poput stakla i aluminijskih, kod kojih nisu zabilježene pojave migracije kemijskih kontaminanata iz boja. Cilj je direktive kontrolirati otiske načinjene na vlaknatim materijalima (papir i karton, tekstil) te na plastici.

COE uredba sastoji se od Rezolucije o bojama za primjenu na nekontaktnoj strani prehrambene ambalaže te od nekoliko Tehničkih dokumenata (TD 1-3).

TD 1 opisuje uvijete koje je potrebno ispuniti prilikom odabira sastavnica tiskarskih boja. On sadrži i listu tvari koje se rabe u industrijskoj proizvodnji i listu tvari koje bi trebalo izbjegavati pri formulaciji tiskarskih boja. Svrha ovog dokumenta je osigurati da ne dođe do migracije tvari opasnih po ljudsko zdravlje iz ambalaže u hranu.

TD 2 daje upute za dobru proizvođačku praksu. Prvi dio tog dokumenta pripremila je sama industrija koju zastupa CEPE (*engl.* The European Council of Paint, Printing Inks and Artists' Colours Industry - Europsko Vijeće industrije boja, tiskarskih boja i slikarskih boja).

TD 3 opisuje testne uvijete koje je potrebno osigurati kod ispitivanja boja za prehrambenu ambalažu. Testiranje je potrebno izvršiti neovisno o vrsti hrane koja će se pakirati.

4.4. Preporuke iz industrije

Udruga CEPE je objavila listu tvari koje treba izbjegavati u formuliranju tiskarskih boja.

Ta udruga prikupila je podatke iz različitih europskih zemalja s namjerom da se stvori uniformirana baza podataka koja će prvenstveno biti od koristi industriji, odnosno proizvođačima tiskarskih boja. Tvari koje se moraju izbjegavati su tvari definirane *Uredbom o opasnim kemikalijama* (Dangerous Substance Directive - 67/548/EEC) te pigmenti - koji sadrže antimon, arsen, kadmij, šesterovalentni krom, olovo, živu i selen. Neka otapala su također isključena kao određeni stilbeni, butil-fenoli, benzofenoni i cikloheksan.

Unutar CEPE-a djeluje Europska udruga proizvođača tiskarskih boja – EuPIA (*engl.* European Printing Ink Association). EuPIA je 2011. godine izdala *Smjernice o primijeni tiskarskih boja na nekontaktnoj strani materijala i predmeta namijenjenih dodiru s hranom* (*engl.* EuPIA Guideline on Printing Inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles) [10]

Preporuke nalažu da proizvodnja materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom mora biti izvedena prema pravilima dobre proizvođačke prakse.

Odabir sirovina za formulaciju boja za prehrambenu ambalažu mora biti takav da se koloranti biraju u skladu s načelima *Rezolucije AP (89) 1 o upotrebi koloranata u plastičnim materijalima namijenjenim dodiru s hranom*.

Koloranti ne smiju biti klasificirani kao kancerogene, mutagene ili reproduktivno toksične tvari (CMR). Također, kao koloranti ne smiju se rabiti toksične kao niti vrlo toksične tvari, zabranjena je upotreba pigmenata baziranih na toksičnim teškim metalima. Nadalje, zabranjena je upotreba tvari identificiranih u REACH Uredbi (EZ) br 1907/2006 (*engl.* REACH - registracija, evaluacija, autorizacija i ograničavanje kemikalija). Otisnuta ambalaža ne smije doći u neposredan dodir s hranom. Također, ne smije doći do vidljivog preslikavanja boje na unutrašnju (kontaktnu) stranu ambalaže. Ukupna i specifična migracija tvari u gotovom materijalu i predmetu ne smije prijeći propisana ograničenja.

U dodatku Preporuka date su smjernice za metode testiranja migracije komponenti iz tiskarskih boja otisnutih s vanjske strane ambalaže koje će biti prezentirane u eksperimentalnom dijelu ovog rada.

4.5. Nacionalne direktive

Od nacionalnih direktiva najpoznatiji je *Švicarski propis o materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom (SR 817.023.21)*, među kojima se nalaze i tiskarske boje za prehrambenu ambalažu. Novi propis koji se tiče tiskarskih boja stupio je na snagu 2010. godine. Propisom je definirana lista dozvoljenih sirovina u formulaciji tiskarskih boja koja se temelji na popisu tvari koje su identificirane kroz EuPIA Preporuke i Uredbu Vijeća Europe (COE) i koja se sustavno nadopunjuje (ažurira). Popis tvari je podijeljen u dvije kategorije, pa postoji: *A lista* – evaluirane tvari (ukupno 1116 tvari za koje na temelju toksikoloških procjena postoji definirano ograničenje na migraciju u obliku SML vrijednosti), i *B lista* – neevaluirane tvari (4608 tvari za kojih još nije obavljena toksikološka procjena).

Tvari navedene u *A listi* moraju biti u skladu s propisanim ograničenjima specifične migracije (SML-i propisani EU Uredbom o plastici) [12] danih za pojedinu tvar.

Tvari navedene u *B listi* mogu se koristiti za proizvodnju boja za prehrambenu ambalažu, ukoliko je prijenos tih tvari u hranu ili model otopinu hrane ispod granice detekcije koja iznosi 10 µg/kg (uključujući analitičku toleranciju), odnosno 0.01 mg/kg.

EKSPERIMENTALNI DIO

5. PRAKTIČNI SAVJETI ZA TISKARE I PROIZVOĐAČE PREHRAMBENE AMBALAŽE S CILJEM MINIMALIZACIJE MIGRACIJSKOG RIZIKA

5.1. Boje i premazi za materijale u neposrednom dodiru s hranom

Za otisnutu površinu koja je u neposrednom dodiru s hranom postoji najveći rizik od nenamjernog prijenosa tvari s površine materijala u zapakiranu hranu. Prema Uredbi EZ br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi otisnuta površina ne smije doći u izravni dodir s hranom. Za otisnute površine koje dolaze u direktan dodir s hranom moraju se koristiti posebno formulirane fleksne i bakrotisne boje i premazi. Offsetne boje i premazi ne smiju se koristiti za materijale i predmete namijenjene neposrednom dodiru s hranom. [9]

5.2. Funkcionalne barijere u prehrambenoj ambalaži

U Europi se sklopive kutije i neki papiri za omatanje često tiskaju tehnikom offsetnog tiska na arke. Standardne boje korištene u offsetu sadrže biljna i mineralna ulja ili niskomolekularne estere masnih kiselina kao otapalo, čiju migraciju možemo spriječiti samo korištenjem barijera.

Postoje tri vrste barijera koje mogu biti korištene za tu namjenu:

1. Potpune funkcionalne barijere

- Staklo i metali posjeduju dobra barijerna svojstva prema svim sastavnicama tiskarskih boja (to znači da djeluju nepropusno prema potencijalnim migrantima iz otiska apliciranog s vanjske strane ambalaže)
- Aluminijska folija deblja od 7 μm smatra se funkcionalnom barijerom jer je nepropusna na migrante iz tiskarskih boja

Pojam funkcionalne barijere definiran je hrvatskim *Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* [17], pri čemu se pod funkcionalnom barijerom smatra barijera koja se sastoji od jednog ili više slojeva materijala koji dolaze u doticaj s hranom, a kojom se osigurava da gotov

materijal ili predmet ne prenosi na hranu tvari u količinama koje mogu ugroziti zdravlje ljudi ili izazvati neprihvatljive promjene u sastavu hrane ili njenim organoleptičkim svojstvima.

Iako je migracija kroz funkcionalne barijere nemoguća, ipak, treba paziti na mogućnost preslikavanja (*engl. set-off*) otiska na dodirnu, unutrašnju stranu gotove ambalaže (dok se otisci skladište izloženi u kupu ili namotani u roli).

2. Funkcionalno specifične barijere

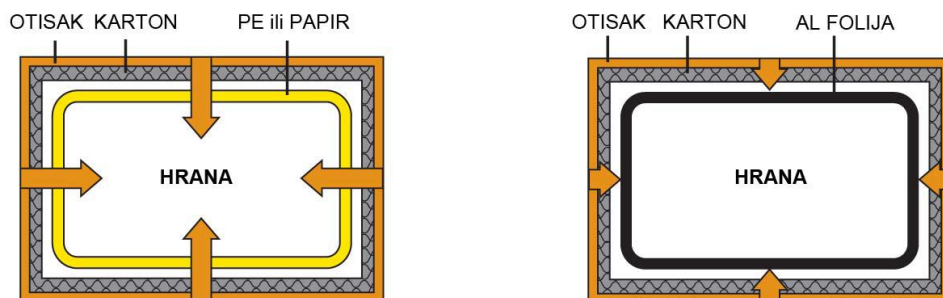
Polimerni filmovi i slojevi su funkcionalno specifične barijere. Polietilenska folija (OPP), na primjer, posjeduje dobra barijerna svojstva prema vodi no prema mnogim migrantima iz tiskarskih boja, kao što su mineralna ulja ili fotoinicijatori, ne pruža nikakav otpor.

Poznato je kako, radi visokog afiniteta prema masnoj hrani, većina organskih migranata lako prolazi kroz polimerne folije i filmove (ako se u njih pakira hrana bogata mastima). Posebno loša barijerna svojstva, osim već spomenutog polipropilena, pokazuju polistiren (PS), polietilen (PE), dok PET ambalaža pokazuje vrlo dobra barijerna svojstva što se objašnjava njezinom kemijskom prirodom i strukturom [11].

Razina migracije kroz polimerni film ovisi o vrsti tvari koja migrira, strukturi polimernog sloja i temperaturi.

3. Ne-funkcionalne barijere: papir i karton

Vlaknati materijali ne pokazuju nikakva barijerna svojstva prema niskomolekularnim migrantima iz tiskarskih boja. To znači da organske tvari iz sastava tiskarskih boja mogu slobodno migrirati kroz supstrat.



Slika 17. Primjer migracije isparavanjem [4]

5.3. Tiskarske boje i premazi za vanjsku ambalažu (za neizravan dodir s hranom)

Sastav tiskarskih boja i premaza za materijale gdje se otisnuti sadržaj nalazi odvojen od zapakirane hrane jednim ili s nekoliko slojeva ambalažnog materijala, pretežito ovisi o barijernim svojstvima korištenog ambalažnog materijala te o adsorpcijskim i apsorpcijskim svojstvima zapakirane hrane.

Metalne limeneke i staklene boce su funkcionalne barijere, stoga ne zahtijevaju specijalno odabrane tiskarske boje. Također, na njih se otisnute etikete i premazi apliciraju s vanjske strane ambalaže, pa se za tisak istih smiju koristiti sve vrste offsetnih tiskarskih boja za tisak na arke.

Svaki ambalažni materijala pokazuje drugačija barijerna svojstva ovisno o vrsti zapakirane hrane, vrsti tiskarske boje i premaza korištenih za otiskivanje te prema tome rizik od migracije ne može uvijek biti procijenjen samo teorijskim razmatranjima. Kako bi osigurali da ambalažni materijal ili unutarnji omot služe kao funkcionalna barijera te sprečavaju migriranje komponenti s otisnute površine u zapakiranu hranu, preporučeno je provoditi testove migracije s gotovim, otisnutim ambalažama. Test migracije se posebno preporuča za papirnatu, kartonsku i ambalažu od folije.

Nisko migrirajuće boje (*engl.* low migration inks) baziraju se na formulacijama koje su optimizirane s obzirom na migracijska svojstva pojedinih sastavnica. Takve boje se testiraju prema propisanim standardnim procedurama kojima se utvrđuje da pri određenim testnim uvjetima migracija ne prelazi definirana prihvatljiva ograničenja (migracija uvijek mora biti ispod ograničenja specifične migracije za traženi migrant ukoliko postoji propisana SML vrijednost). Međutim, ovi testovi ne mogu simulirati sve moguće kombinacije hrane i supstrata za koje se mogu koristiti nisko migrirajuće boje te nisu 100% sigurni bez prikladne procjene rizika. [9]

5.4. Procjena rizika

Korisno je napraviti procjenu rizika migracije za specifičnu ambalažu i etikete, a osobito za ambalažu koja ne sadrži funkcionalne barijere. Kako bi proveli sveobuhvatnu analizu prehrambene ambalaže i tiskarske boje koristimo:

- Organoleptičko testiranje: okus i miris

- Modelne otopine hrane
- Migracijske testove na otisnutoj ambalaži: praznoj i punoj
- Izračun najgorih mogućih slučajeva [9]

5.5. Procjena materijala i prevencija kontaminacije

Pri proizvodnji prehrambene ambalaže važno je procijeniti sve materijale koji se koriste u cjelokupnom ciklusu proizvodnje. Posebice je važno spriječiti da se nehotično ne upotrijebi materijal koji nije pogodan za prehrambenu ambalažu. Na primjer, kada se u tisku koriste boje niske migracije potrebno je voditi računa da se koriste i posebno odabrani aditivi niske migracije kao što su razrjeđivači i slično. Kako bi se izbjeglo nehotično korištenje neprikladnih aditiva, važno je da neprikladni aditivi ne budu odloženi u blizini tiskarskog stroja na kojem se odvija proces otiskivanja prehrambene ambalaže. Nadalje, lakovi ili dodatna grafička sredstva koja bi se mogla aplicirati preko otisnutih niskomigrirajućih boja također se moraju temeljiti na materijalima za koje je dokazano da imaju nisku migraciju. Na taj način će se osigurati da migracija iz boja i premaza u gotovu ambalažu bude unutar zakonski propisanih ograničenja. Vrlo je važno da kada se prelazi s tiskanja konvencionalnim bojama na tisak bojama niske migracije, tiskarski stroj bude potpuno očišćen kako bi se izbjegla unakrsna kontaminacija s materijala koji imaju viši migracijski potencijal. [9]

5.6. Sušenje dovođenjem energije - preporuke za smanjenje migracije

Moć i brzina sušenja su iznimno bitni za tisak. Snaga lampe mora biti prilagođena debljini nanesenog filma boje i brzini tiska. Važno je koristiti lampe unutar njihovog roka trajanja inače sušenje otiska neće biti uspješno. Proces kontrole kvalitete je također ključ dobrih rezultata. Uspješnost sušenja bi trebalo provjeriti na početku tiskanja te nastaviti s provjerom kroz redovite intervale kako bi bili sigurni da nije došlo do promjene.

Adekvatna pigmentacija tj. jakost boje isto može utjecati na brzinu i kvalitetu sušenja. Jako pigmentirane boje stvarat će deblji film boje na otisku što će, na koncu, produžiti vrijeme sušenja. [9]

5.7. Hrana namijenjena za pripremu u mikrovalnoj pećnici

Ambalaža namijenjena za pripremu u mikrovalnoj pećnici, konkretno etikete sušene dovođenjem energije moraju biti provjerene na sadržaj tiskarskih boja koje su nestabilne kod zagrijavanja u mikrovalnoj pećnici. Otisak koji nije otporan na toplinu mogao bi izgubiti svoje obojenje ili nestati, a toplina također može negativno utjecati i na sjajne metalne boje. [9]

5.8. Ostali posebni slučajevi

Pekarska i ambalaža koja se podvrgava sterilizaciji mora izdržati vrlo visoke temperature. Za etikete na višeslojnoj ambalaži važno je razjasniti koji će dobavljači u lancu biti odgovorni za provođenje testiranja kojim će se ustanoviti pravi izbor boja. Glavnu odgovornost za migraciju nosi firma koja stavlja gotov proizvod na tržište. [9]

Tablica 3. Kratki pregled čimbenika u proizvodnji prehrambene ambalaže koji utječu na potencijalni rizik od migracije [9]

Dizajn ambalaže	Ostali čimbenici karakteristični za prehrambenu ambalažu	Čimbenici u tisku
Količina tiskarske boje po jedinici površine	Sadržaj unutar ambalaže – kruta hrana ili tekućina	Proces otiskivanja i vrsta tiskarske tehnike
Vrsta podloge i debljina	Vrijeme i tlak u stogu/kupu	Brzina otiskivanja
Učinkovitost podloge kao funkcionalne barijere	Vrijeme i uvjeti skladištenja	Konvencionalno sušenje ili sušenje dovođenjem energije + odabir ispravne UV lampe
Veličina ambalaže i ukupna površina za otiskivanje	Vrijeme u kojem je hrana u kontaktu s ambalažom	Korištenje aditiva
	Očekivani rok trajanja	Čistoća tiskarskih strojeva
	Posebni uvjeti prerade (sterilizacija, pasterizacija, zagrijavanje, hlađenje)	

6. EuPIA SMJERNICE ZA METODE TESTIRANJA MIGRACIJE IZ BOJA OTISNUTIH S VANJSKE (NEKONTAKTNE) STRANE MATERIJALA I PREDMETA NAMIJENJENIH DODIRU S HRANOM

Prilikom testiranja boja i njihovih migracijskih karakteristika, boja koja se ispituje trebala bi se otisnuti na istovrsnu tiskovnu podlogu od koje će biti izrađena i konačna ambalaža, istom tehnikom tiska koja će se primijeniti i kod proizvodnje prehrambene ambalaže. Boja sama po sebi se ne analizira zbog toga što se njen sastav mijenja tijekom tiska (ispari otapalo, vezivo oksidira i/ili polimerizira). [10]

6.1. Definicija migracije

Migracija je otpuštanje komponenti iz ambalaže i njihov prijelaz difuzijom u namirnicu (molekule molekulske mase manje od 1000 Daltona).

Do prijelaza komponenti tiskarske boje s otisnutog ambalažnog materijala ili proizvoda u hranu ili u modelnu otopinu hrane može doći migracijom kroz supstrat, preslikavanjem na neotisnutu stranu u rolama ili kupu (tzv. *set-off* migracija) ili putem isparavanja. [10]

6.2. Priprema uzoraka za testiranje migracije

Kako bi demonstrirali da tiskarska boja, korištena za otiskivanje ambalaže, zadovoljava zahtjeve industrije, boja bi trebala biti reproducirana na stranu podloge koja ne dolazi u dodir s hranom na isti način kao što se otiskuje i suši u praksi.

Za pripremu uzorka koji će se koristiti u testu migracije odgovarajućeg supstrata treba uzeti u obzir i ostale komponente ambalaže kao što su ljepila za pakiranje i svi ambalažni slojevi. Uzorak za testiranje migracije mora biti što sličniji konačnoj strukturi ambalaže.

U slučaju da izostanu željeni rezultati, proizvođač boje bi trebao u suradnji s korisnikom vrednovati dostupna saznanja o prikladnosti korištenja određenih supstanci. [10]

Tablica 4. Težina suhog filma ovisno o tiskarskoj boji koja se koristi [10]

Veličina otisnutih araka (uzorci za analizu)	odgovarajuća dimenzija za migracijsku ćeliju poželjno DIN A4	
Pokrivenost boje	100% za svaku boju	
Težina filma (suhog) Težina filma mora biti reprezentativna za grafičku tehnologiju. Dane vrijednosti su samo indikativne	Boja za fleksotisak	1-1.5 g/m ²
	Bakrotisna boja	1-2 g/m ²
	Offsetna boja	1-2 g/m ²
	Disperzijski lak	2-3 g/m ²
	Bijeli osnovni premaz	12-16 g/m ²
	Proziran osnovni premaz	1-2 g/m ²
	UV lak	4-7 g/m ²

Potrebna je prosječna masa tiskarske boje po jedinici površine kako bi se izračunala maksimalna količina potencijalnih migranata koji bi mogli migrirati iz tiskarskih boja.

6.3. Skladištenje/kondicioniranje otisnutih uzoraka:

Za svaku vrstu otisaka vrijedi pravilo da se 20 ili više uzoraka za analizu treba umotati u aluminijsku foliju te ih je zatim potrebno izložiti tlaku koji je identičan pritisku u kupu ili u roli.

Tablica 5. Kondicioniranje otisnutih uzoraka [10]

Otisnuti uzorak	vrijeme	Temperatura	Tlak	
Tisak iz role (plastika, polimerni film/folija)	10 dana	25°C	80 kg/cm ²	8000 kPa
Tisak iz role (papir)	10 dana	25°C	40 kg/cm ²	4000 kPa
Offset na arke	10 dana	25°C	0.02 kg/cm ²	2 kPa
UV offset	10 dana	25°C	0.3 kg/cm ²	30 kPa
Pića i aluminijska folija	10 dana	25°C	0.3 kg/cm ²	30 kPa

6.4. Testiranje

6.4.1. Opća pravila

Budući da ne postoje specifični standardi za ambalažne boje, testiranje migracije bi trebalo biti provedeno u skladu s Uredbom (EU) 10/2011 [12] koja se odnosi na plastične materijale kao i u skladu s važećim europskim i međunarodnim standardima. Umjesto standardnog migracijskog testa moguće je provesti totalnu ekstrakciju (u svrhu testiranja „najgoreg mogućeg slučaja“ migracije) koristeći jako otapalo.

Ako su ekstrahirane komponente ispod propisanih ograničenja, daljnje testiranje nije potrebno.

Metodom potpune ekstrakcije vjerojatno nećemo dobiti analitičke rezultate koji prikazuju realne uvjete koji vladaju u ambalažnim sustavima, primjerice za vrijeme pohranjivanja ili korištenja hrane. Također, ti rezultati vjerojatno neće biti u skladu s rezultatima koje bi dobili primjenom standardnog migracijskog testa. Potrebno je stoga s velikom pažnjom i stručnošću interpretirati rezultate metode totalne ekstrakcije.

6.5. Osnovna pravila za testiranje migracije

6.5.1. Plastični materijali i predmeti

Uredba Komisije (EU) br. 10/2011 o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom propisuje procedure za testiranje migracije za plastične materijale koji su namijenjeni za dodir s hranom. Budući da se tiskarska boja smatra dijelom plastičnog materijala, testiranje migracije se primjenjuje za otisnute plastične materijale. U Prilogu III nalazi se lista prikladnih modelnih otopina hrane, dok su u Prilogu V navedena pravila za provođenje migracijskih testova, kao što su temperature i kontaktna vremena (trajanje i uvjeti ispitivanja) [12]

6.5.2. Papirni i kartonski materijali i predmeti

Papirni i kartonski materijali i predmeti namijenjeni dodiru s hranom nisu još uvijek regulirani specifičnom EU direktivom. Međutim, grupa stručnjaka za materijale koji dolaze u neposredan dodir s hranom unutar Vijeća Europe (*engl.* Council of Europe, COE) donijela je smjernice *Proklamirano stajalište o papirnim i kartonskim materijalima i proizvodima koji dolaze u dodir s hranom* (verzija 2 od 13.04.2005.) [30] u kojem se preporučuje primjena metoda testiranja opisana u Uredbi (EU) 10/2011. Pri tom je potrebno uzeti u obzir karakteristična prirodna svojstva papira i kartona u usporedbi s plastikom.

Europska komisija za standardizaciju - CEN (*fr.* Comité Européen de Normalisation) je izdala standard EN 14338 koji se tiče testiranje papira i kartona:

- EN 14338: Papiri i kartoni namijenjeni za dodir s hranom.
Uvjeti za određivanje migracije s papira i kartona koristeći modificirani polifenilen oksid (MPPO) kao modelnu otopinu hrane.

6.5.3. Metode testiranja migracije i analize

Otisnuti i premazani uzorci pripremljeni na prije opisani način testiraju se u odgovarajućim migracijskim ćelijama koristeći odgovarajuće uvjete izloženosti i modelne otopine hrane.

6.5.4. Modelne otopine hrane

Prema Prilogu III Uredbe (EU) 10/2011 modelne otopine iz tablice 6 koje odgovaraju određenoj vrsti hrane trebale bi biti korištene za testiranje migracije.

Tablica 6. Odgovarajuće modelne otopine za reprezentativne skupine hrane [10]

Vrsta hrane	Modelne otopine hrane	
Hrana s visokim sadržajem vode ili s vlažnom površinom koja ima pH-vrijednosti 4.5 i više	Etanol 10% (v/v)	Modelna otopina A
Kisela hrana s visokim sadržajem vode ili hrana vlažna na površini koja ima pH- vrijednost manju od 4.5	Octena kiselina 3% (w/v)	Modelna otopina B
Hrana sa sadržajem alkohola do 20% vol. i namirnice sa značajnim količinama organskih sastojaka	Etanol 20% (v/v)	Modelna otopina C
Alkoholna hrana sa sadržajem alkohola više od 20% vol. i emulzije ulja u vodi	Etanol 50% (v/v)	Modelna otopina D1
Hrana koja sadrži slobodne masti na površni	Biljna ulja	Modelna otopina D2
Suha hrana	Polifenilen oksid (MPPO, TENAX®)	Modelna otopina E

Modelne otopine A, B i C određene su za hranu s hidrofilnim svojstvima i koje mogu ekstrahirati hidrofilne tvari. Modelna otopina B koristi se za onu hranu koja ima pH niži od 4,5. Modelna otopina C koristi se za alkoholnu hranu sa sadržajem alkohola do 20 % i za onu hranu koja sadrži značajnu količinu organskih sastojaka koji čine hranu više lipofilnom.

Modelne otopine D1 i D2 određene su za hranu koja ima lipofilna svojstva i koja može ekstrahirati lipofilne tvari. Modelna otopina D1 koristi se za alkoholnu hranu sa sadržajem alkohola iznad 20 % i za emulzije ulja u vodi. Modelna otopina D2 koristi se za hranu koje na površini sadrže slobodne masti. Modelna otopina E određena je za ispitivanje specifične migracije u suhoj hrani. [12]

6.5.5. Uvjeti testiranja migracije

Pri testiranju trebalo bi koristiti metode za koje je poznato da odražavaju uvjete u najgoroj predvidivoj upotrebi.

Visoka temperatura

Temperature iznad 100°C bi trebale biti korištene samo za modelne otopine hrane D2 i E.

Ako je ambalaža namijenjena za uporabu pod pritiskom i na visokim temperaturama potrebno je također provoditi test migracije pod takvim uvjetima. Za modelne otopine hrane A,B,C ili D1 testne uvjete moguće je zamijeniti 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. Pri testiranju je potrebno voditi računa o mogućoj degradaciji proizvoda na povišenim temperaturama.

Niske temperature / dugi rok trajanja

Tablica 7. Uvjeti ispitivanja kod testiranja migracije ambalaže za smrznutu hranu i/ili ambalaže s dugim rokom trajanja [10]

Trajanje ispitivanja	Temperatura kod ispitivanja	Uvjeti dodira pri najgoroj predvidivoj upotrebi
10 dana	20°C	Sva vremena skladištenja u zamrznutim uvjetima
10 dana	40°C	Sva vremena skladištenja u hladnjaku i zamrznutim uvjetima
		2 sata na 70°C
		15 minuta na 100°C
10 dana	50°C	≤ 6 mjeseci na sobnoj temperaturi
10 dana	70°C	> 6 mjeseci na sobnoj temperaturi

U slučaju neoplemenjenog, čistog papira i kartona, standardne modelne otopine nisu prikladne za izvođenje migracijskog testa budući da one penetriraju u materijal. Zbog

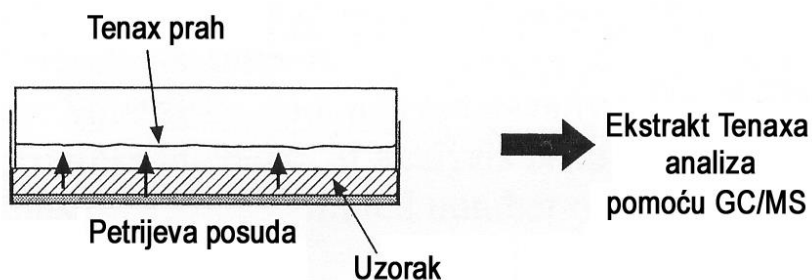
toga se uglavnom na papirnim i kartonskim materijalima provode ekstrakcijske procedure u kojima se ambalažni materijal ekstrahira u vodenom ili organskom otapalu. Također se kao modelna otopina kod testiranja papirne ambalaže može koristiti modificirani polifenilen oksid (MPPO), trgovačkog naziva Tenax® 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.

6.5.6. Primjer ispitivanja migracije uporabom **TENAX®**-a kao modelne otopine

Modificirani polifenilen oksid (*engl.* Modified polyphenylene oxide, MPPO) uzima se kao modelna otopina za suhu hranu. To je porozni polimer visoke molekularne mase (500000 do 1000000 Da), vrlo visoke temperaturne stabilnosti ($T_{\max} = 350^{\circ}\text{C}$), velike površine i niske specifične mase (0.23 g/cm^3). Tvar je komercijalno poznata pod nazivom Tenax®. Opseg pore je važan i korištena je referentna veličina od 60 mesh do 80 mesh. Potreban je oprez s obzirom na to da se plinskim kromatogramom dobivenim od ekstrakta novog komercijalnog MPPO-a dokazalo da mogu biti prisutne neprihvatljivo visoke razine nečistoća. Stoga se prije njegove prve upotrebe u ovom postupku ispitivanja MPPO treba pročistiti ekstrakcijom Soksleta, koristeći dietileter ili aceton. MPPO očišćen na ovaj način može se koristiti više puta.

Tenax® je polimerni materijal koji apsorbira organske supstance. Dobar je za apsorpciju i polarnih i nepolarnih supstanci. Ima veliku specifičnu površinu, otporan je na temperature i na njegov kapacitet apsorpcije vlaga uglavnom ne utječe.

Materijal koji se ispituje dolazi sa svojom ne otisnutom stranom u kontakt s Tenax®-om, a pohranjuje se na određeno vremensko razdoblje na povišenoj temperaturi. Tenax® uzorak se zatim ekstrahira (ispire otapalom) te se, kako bi odvojili migrirane supstance, uklanja otapalo. Ekstrakt se dalje analizira, primjerice, pomoću plinske kromatografije i masene spektrometrije (GC/MS) kako bismo procijenili kvalitetu materijala i količinu migriranih tvari. [12]



Slika 18. Migracijski test rađen s Tenaxom

6.5.7. Granica globalne migracije (*engl.* Overall migration limit, OML)

Granica globalne migracije povezana je s inertnošću materijala. Obzirom da mjerenje ukupne migracije u hrani nije izvedivo, globalna se migracija mjeri u modelnoj otopini, koja predstavlja hidrofилna, amfifилna i lipofилna svojstva hrane i time i kemijska svojstva koja vode do prijenosa u hranu tvari iz materijala koji dolazi u dodir s hranom.

Migracija u bilo koju od 5 modelnih otopina A, B, C, D1 i D2 ne smije premašiti 10 mg/dm² u standardiziranim uvjetima testiranja utvrđenima u Prilogu V Uredbe o plastici.

Za analiziranje globalne migracije potrebno je uzeti u obzir najgore predvidive uvjete. Modelne otopine hrane mogu biti zamijenjene ako prema znanstvenim dokazima precijenjuju migraciju u odnosu na predložene modelne otopine hrane.

OML obuhvaća nehlapive tvari. Stoga testiranje u modelnoj otopini E, koja je utvrđena za hlapive tvari i suhu hranu, nije potrebna. [10]

6.5.8. Analitičke metode

Analitičke metode za određivanje kvalitete i kvantitete specifičnih migranata u modelne otopine hrane, opisani su CEN-ovim standardima:

- EN 13130, dijelovi 2-28

Referentni laboratorij Zajednice (CRL, *engl.* The Community Reference Laboratory) za materijale namijenjene kontaktu s hranom donosi dokumente vezane uz metode testiranja globalne i specifične migracije na njihovoj web stranici

<https://ec.europa.eu/jrc/en/institutes/ihcp>.

6.5.9. Izračun „najgoreg mogućeg slučaja“

Testiranje migracije može se nadomjestiti izračunom najveće moguće migracije.

Izračun najgoreg mogućeg slučaja; formula i primjer

Izračun „najgoreg mogućeg slučaja“ pretpostavlja da je migracija određene supstance u hranu 100%. Također, količina te supstance u tisku, ambalaži ili proizvodu mora biti poznata ili određena potpunom ekstrakcijom.

Maksimalna moguća migracija M izračunava se pomoću formule:

$$M = W \times C \times S / (Q \times 10)$$

M: maksimalna koncentracija [mg/kg] supstance u hrani

W: težina boje [g/m²] na površini otisnute ambalaže ili proizvoda

C: koncentracija supstance u suhoj boji izražena u postotcima

S: stvarna površina ambalaže ili proizvoda [dm²] koji je u kontaktu s 1 kg hrane zadano za svu ambalažu za dojenčad i malu djecu i za svu ambalažu veličine između 500 mililitara i 10 litara

(Iznimke: Prema Uredbi (EU) 10/2011, za materijale i predmete veličine ispod 500 mililitara ili iznad 10 litara, za arke ili fimove koji još nisu u kontaktu s hranom kao i za predmete za koje je nepraktično izračunavati stvarnu površinu u dodiru, uzima se da je površina u dodiru 6 dm² po kg hrane.)

Q: količina modelne otopine hrane [kg]

Primjer:

Težina boje na papirnoj kutiji je 1g/m²

Koncentracija stvarne supstance u otisku je 0.5%

Površina papirnate kutije u kontaktu s hranom je 6 dm²

$M = 1 \times 0.5 \times 6 / 1 \times 10 = 0.3 \text{ mg/kg}$

Što znači da je maksimalna moguća migracija, M je 0.3 mg/kg hrane. [10]

7. ZAKLJUČAK

U proizvodnji tiskarskih boja koristi se veliki broj različitih tvari, od kojih je samo manji dio uspješno procijenjen te su za njih propisana specifična ograničenja za slučaj migracije. Iako je većina prehrambene ambalaže otisnuta s vanjske strane koja nije u direktnom dodiru s namirnicom, ipak postoji opasnost od kontaminacije hrane tvarima iz tiskarskih boja pošto tvari malih molekulskih masa relativno lako migriraju kroz ambalažni materijal. Također, materijali koji se koriste za pakiranje namirnica poput metala, stakla, keramike, papira i polimera nisu potpuno inertni pa je moguće da njihove sastavnice migriraju u zapakiranu hranu. Suhi otisci mogu, na primjer, zadržavati zaostatke otapala koji ukoliko dospiju u hranu mogu postati izvorima neugodnih mirisa ili prouzročiti promjenu boje zapakirane hrane.

Osim konvencionalnih tiskarskih boja, sve više su u primjeni boje koje se suše UV zračenjem, čiji suhi otisci mogu sadržavati ostatke fotoinicijatora i produkte njegova raspada. To su tvari male molekulske mase, stoga lako migriraju kroz vlaknatu i polimernu barijeru ili se mogu preslikati s otiska na kontra stranu ambalaže prilikom namotavanja otisnutog materijala u rolu ili izlaganjem otisnutih materijala u kupu za vrijeme skladištenja.

Kako bi spriječili nedozvoljenu migraciju tvari iz tiskarskih boja u proizvodnji zdravstveno ispravne otisnute ambalaže najprije je potrebno definirati elemente odgovornosti svih pojedinih sudionika uključenih u proizvodni proces. U tom smislu sva odgovornost u proizvodnji otisnute pakovine ne može biti svedena isključivo na proizvođača tiskarske boje (nije dovoljno samo ispravno formulirati tiskarsku boju). Cijeli je niz čimbenika koji mogu negativno utjecati na konačni proizvod u svakoj pojedinoj fazi proizvodnje – od pogrešno formulirane tiskarske boje i loše izvedenog dizajna ambalaže do grešaka koje se mogu javiti u procesu pakiranja i stavljanja proizvoda na tržište.

Poradi zaštite pučanstva od unošenja u organizam namirnica koje bi mogle biti kontaminirane štetnim tvarima iz tiskarskih boja, može se zaključiti da postoji potreba da se europski propisi o tiskarskim bojama za prehrambenu ambalažu (jednako kao i naši propisi) prije svega moraju univerzalno standardizirati i definirati, a isto i neprekidno dopunjavati, sukladno novim spoznajama o toksičnim djelovanjem

tiskarskih boja na živi organizam. Navedenom bi se legislativom propisale tiskarske boje koje bi bile dozvoljene za određenu vrstu pakovina, kao što bi se propisale i standardizirane analitičke metode za detekciju kontaminanata u hranu.

8. LITERATURA

1. Norden: *Food contact materials and articles: Printing Inks*
2. Packaging Materials 8 - Printing Inks for Food Packaging Composition and Properties of Printing Inks, ILSI Europe Report Series, 2011, dostupno na: ***http://www.ilsio.org/Europe/Documents/ILSI11015%20printing%20inks_finallr.pdf
3. Aurela, B.; Söderhjelm, L.: „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, 302-319
4. Jamnicki S. (2014). Predavanja iz tiskarskih boja, nastavni materijal Grafičkog fakulteta, Zagreb
5. Jamnicki S. (2011.) *Evaluacija prikladnosti različitih klasa recikliranih papira za izradu zdravstveno ispravne prehrambene ambalaže*, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
6. Koraljka de Carina (2014.) *Mikrokristalinična celuloza u funkciji barijernog premaza u materijalima za pakiranje namirnica*, završni rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
7. H. Kipphan (2001.) *Handbook of Print Media*, New York
8. Hancock, Bryan (1997.) Health and safety aspects of flexo gravure food packaging inks, *Pigment & Resin Technology*, Vol. 26, No. 2, 1997, broj stranica 97–101
9. Flint Group (2013.) *Food packaging: A Guide to best practice for sheetfed offset print*, Luksemburg
10. EuPIA (2011.) *Guideline on Printing Inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles*, dostupno na: ***http://www.eupia.org/uploads/tx_edm/20111114_EuPIA_Guideline_for_Food_Packaging_Inks__November_2011__corr_July_2012.pdf
11. *** <http://blog.siegwerk.com/low-migration/what-is-a-functional-barrier>, blog.Siegwerk / What is a functional barrier?, 20.7.2015.
12. Smjernice Unije o Uredbi (EU) br. 10/2011 o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom, Bruxelles, 21.2.2014. dostupno na:

***http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/docs/10-2011_plastic_guidance_hr.pdf

13. Sutter J., Dudler V., Meuwly R. (2011.) *Packaging Materials 8. Printing Inks for Food Packaging Composition and Properties of Printing Ink*, ILSI Europe Report Series, prosinac 2011., Bruxelles
14. Hrvatska gospodarska komora (2014.) *Vodič za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom*, Europska poduzetnička mreža u Hrvatskoj, studeni 2014., Zagreb

8.1. Popis citiranih zakona, pravilnika i propisa

15. NN 39/2013, NN 47/2014: Zakon o predmetima opće uporabe, „Narodne novine” br. 39, 2013 i br. 47, 2014
16. NN 25/2013, NN 41/2014: Zakon o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom, „Narodne novine” br. 25, 2013 i br. 41, 2014
17. NN 125/2009, NN 31/2011: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, „Narodne novine” br. 125, 2009 i br. 31, 2011
18. Krovna uredba EZ br. 1935/2004 Europskog Parlamenta i Vijeća od 27. listopada 2004 o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom / Regulation (EC) No 1395/2004 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 89/590/EEC, *Official Journal of the European Union*, L 338, 4-17 (2004)
19. Uredba Komisije (EU) br. 10/2011 od 14. siječnja 2011. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom, *Narodne novine* br. 10/2011
20. Uredba Komisije (EZ) br. 282/2008 od 27. ožujka 2008. o recikliranim plastičnim materijalima i predmetima / Commission Regulation (EC) No 282/2008 of 27 March on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with food and amending Regulation (EC) No 2023/2006, *Official Journal of the European Communities*, L 86/9, 28.3.2008.
21. Direktiva Vijeća 84/500/EEZ i 2005/31/EZ 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 food stuffs, *Official Journal of the European Communities* L 277, 20.10.1984.
22. Direktiva Komisije 2005/31/EZ od 29. travnja 2005. o izmjenama i dopunama Direktive Vijeća 84/500/EEZ glede izjave o sukladnosti i mjerilima učinkovitosti metode analize za keramičke predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Directive 2005/31/EC of 29 April 2005 amending Council Directive

84/500/EEC as regards a declaration of compliance and performance criteria of the analytical method for ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs, Official Journal of the European Communities

23. NN 62/2013, Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta izrađenih od keramike koji dolaze u neposredan dodir s hranom, Narodne novine br. 62/2013
24. Uredba Komisije (EZ) 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.
25. Direktiva Komisije 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 od 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, 18. 3.1993.
26. Direktiva Komisije 81/432/EEC od 29. travnja 1981 kojom se utvrđuju analitičke metode Zajednice za službenu kontrolu vinil klorida koji materijali i proizvodi otpuštaju u hranu / Commission Directive 81 / 432 / EEC 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 Union, 24.6.1981.
27. 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)
28. NN 82/2010, Pravilnik o posebnim uvjetima za proizvodnju i stavljanje na tržište predmeta opće uporabe, „Narodne novine“ br. 82, 2010.
29. CoE (2007.): Resolution ResAP(2005) 2 on packaging inks applied to the non-food contact surface od food packaging, Council of Europe, Committee of Ministries on 14 September 2005.

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

8.2. Popis slika

Slika 1. Sušenje na bazi vode

Slika 2. Izlaganje tekućeg veziva UV zračenju

Slika 3. Primjeri fotoinicijatora

Slika 4. Princip sušenja oksipolimerizacijom

Slika 5. Shematski prikaz obojenja tiskovne forme u offsetnom tisku

Slika 6. Shematski prikaz obojenja tiskovne forme u fleksotisku

Slika 7. Shematski prikaz obojenja tiskovne forme u dubokom tisku

Slika 8. Shematski prikaz otiskivanja ink-jet tiskarskom tehnikom

Slika 9. Interakcija između hrane, ambalaže i okoline

Slika 10. Prikaz migracije iz nepropusnog materijala

Slika 12. Prikaz migracije kroz porozan materijal

Slika 11. Prikaz migracije iz propusnog materijala

Slika 13. Prijenos tvari u sastavima hrane, plastične ambalaže i okoliša

Slika 14. Migracija penetracijom

Slika 15. Migracija putem zraka (isparavanje)

Slika 16. Migracija preslikavanjem

Slika 17. Primjer migracije isparavanjem

Slika 18. Migracijski test rađen s Tenaxom

8.3. Popis tablica

Tablica 1. Lista supstanci koje se koriste za proizvodnju tiskarskih boja

Tablica 2. Vrelišta mineralnih ulja koja se koriste za određene tiskarske tehnike

Tablica 3. Brzi prikaz parametara prehrambene ambalaže koji utječu na potencijalni rizik od migracije

Tablica 4. Težina suhog filma ovisno o tiskarskoj boji koja se koristi

Tablica 5. Kondicioniranje otisnutih uzoraka

Tablica 6. Odgovarajuće modelne otopine za reprezentativne skupine hrane

Tablica 7. Uvjeti ispitivanja kod testiranja migracije ambalaže za smrznutu hranu i/ili ambalaže s dugim rokom trajanja