

METALNI MATERIJALI I NJIHOVA INTERAKCIJA S HRANOM

Relotić, Antonella

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:083242>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-19**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
STRUČNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ
PREHRAMBENATEHNOLOGIJA
PRERADA MLIJEKA**

ANTONELLA RELOTIĆ

**METALNI MATERIJALI I NJIHOVA INTERAKCIJA S
HRANOM**

ZAVRŠNI RAD

KARLOVAC, 2023.

Veleučilište u Karlovcu

Stručni prijediplomski studij Prehrambena tehnologija

Prerada mlijeka

Antonella Relotić

Završni rad

Metalni materijali i njihove interakcije s hranom

Mentor: dr.sc. Jasna Halambek, v. predavač

Broj indeksa studenta: 000003

Karlovac, 2023.

Zahvaljujem svojoj mentorici, dr. sc. Jasni Halambek na strpljenju, stručnoj pomoći, podršci i smjernicama prilikom izrade ovog završnog rada.

Također se zahvaljujem svim profesorima koji su nesebično prenosili svoje znanje te njihovom doprinosu da sa uspjehom završim školovanje, i konačno, zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na strpljenju i nesebičnoj podršci tijekom cijelog mog školovanja.

IZJAVA O AUTENTIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA

Ja, **Antonella Relotić**, ovime izjavljujem da je moj završni rad pod naslovom **Metalni materijali i njihove interakcije s hranom** rezultat vlastitog rada i istraživanja te se oslanja na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio ovoga rada nije napisan na nedopušten način, odnosno prepisan iz necitiranih radova i ne krši autorska prava.

Sadržaj ovog rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Karlovac, listopad 2023.

Antonella Relotić

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Veleučilište u Karlovcu
Odjel prehrambene tehnologije
Stručni prijediplomski studij Prehrambena tehnologija

Završni rad

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Metalni materijali i njihova interakcija sa hranom

Antonella Relotić

Rad je izrađen u kemijskom laboratoriju Veleučilišta u Karlovcu
Mentor: Dr.sc. Jasna Halambek, v. pred.

Sažetak

Potreba za korištenjem ambalaže, odnosno čuvanjem hrane javlja se od nastanka čovječanstva. Prvobitno je nastala kao temeljna potreba u očuvanju hrane za kasnije korištenje, koja je razvojem trgovine dobila sve veću ulogu u pakiranju i prodaji proizvoda. Nastanak metalne ambalaže spominje se još u metalnom dobu kada su ljudi od dostupnih metala i metalnih tvorevina izrađivali posude za čuvanje hrane, a otkrićem procesa oblaganja lima u 12. stoljeću korištenje metala za ambalažu se znatno povećalo. Jedna od glavnih funkcija ambalaže je zaštita proizvoda od vanjskih utjecaja tijekom njegovog vijeka trajanja, predmet razmatranja ovog rada jesu metalni materijali i njihove interakcije s hranom.

Broj stranica: 29

Broj slika: 9

Broj tablica:

Broj literaturnih navoda: 60

Broj priloga: -

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: metali, metalna ambalaža, interakcija s hranom

Datum obrane:

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. *Elizabeta Zandona, mag. ing. bioproc., pred.*
2. *Dr.sc. Ines Cindrić, prof. struč. stud.*
3. *Dr.sc. Jasna Halambek, v. pred.*
4. *Dr.sc. Bojan Matijević, prof. struč. stud.*

Rad je pohranjen u knjižnici Veleučilišta u Karlovcu, I. Meštrovića 10, 4700 Karlovac, Hrvatska.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Karlovac University of Applied Sciences
Department of Food Technology
Professional undergraduate study of Food Technology

Final paper

Scientific Area: Biotechnical Sciences
Scientific Field: Food Technology

Metallic materials and their interaction with food

Antonella Relotić

Final paper performed at Chemical laboratory of Karlovac University of Applied Sciences
Supervisor: Ph.D. *Jasna Halambek*, senior lecturer

Abstract

The need to use packaging, that is, to preserve food, has been around since the dawn of humanity. It was originally created as a basic need to preserve food for later use, which, with the development of commerce, gained an ever-increasing role in packaging and selling products. The origin of metal packaging dates back to the metal age, when people used available metals and metal products to make containers for food storage, and with the discovery of the process of sheet metal coating in the 12th century, the use of metal for packaging increased significantly. One of the main functions of packaging is to protect the product from external influences during its useful life, the subject of consideration in this paper is metal materials and their interactions with food.

Number of pages:

Number of figures: 29

Number of tables: -

Number of references: 60

Original in: Croatian

Key words: Metals, metal packaging, food interaction

Date of the final paper defense:

Reviewers:

1. *Elizabeta Zandona, lecturer*
2. *Ph.D. Ines Cindrić, college prof.*
3. *Ph.D. Jasna Halambek, sen. lecturer*
4. *Ph.D. Bojan Matijević, college prof. (substitute)*

Final paper deposited in: Library of Karlovac University of Applied Sciences, I. Meštrovića 10, Karlovac, Croatia.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. METALNI MATERIJALI KORIŠTENIH ZA IZRADU AMBALAŽE ZA PREHRAMBENE PROIZVODE	2
2.1. Pregled glavnih vrsta metala korištenih u ambalaži hrane	2
2.1.1. Čelik.....	2
2.1.2. Nehrdajući čelik.....	3
2.1.3. Aluminij.....	3
2.1.4. Kositar	5
2.1.5. Bijeli lim.....	6
2.1.6. Pociščani lim	6
2.2. Razlozi za odabir određenih vrsta metala za specifične primjene u ambalaži.....	7
3. INTERAKCIJE METALNIH MATERIJALA S HRANOM	9
3.1. Interakcije metalnih materijala s različitim vrstama hrane	9
3.1.1. Aluminij	10
3.1.2. Antimon	11
3.1.3. Krom	11
3.1.4. Kobalt.....	12
3.1.5. Željezo.....	12
3.2. Elektrokemijske reakcije između metalnih materijala i hrane	13
3.2.1. Utjecaj vremena pohrane na interakcije metala i hrane.....	14
4. UTJECAJ NA SIGURNOST HRANE	15
4.1. Migracija teških metala u hranu	15
4.1.1. Kadmij.....	16
4.1.2. Živa	16
4.1.3. Olovo.....	16
4.1.4. Arsen.....	17
4.2. Utjecaj različitih metalnih materijala na sigurnost hrane	18

4.3. Pregled regulativa u kontekstu sigurnosti hrane	19
5. METALNA AMBALAŽA I ODRŽIVOST	21
5.1. Rasprava o reciklabilnosti i održivosti metalnih materijala	21
5.2. Utjecaj recikliranja metala na kvalitetu ambalaže i sigurnost hrane	23
6. ZAKLJUČCI	24
6. LITERATURA	25

1. UVOD

Pravilnikom o ambalaži i ambalažnom otpadu (NN 88/2015) ambalaža je definirana kao „svaki proizvod bez obzira na prirodu materijala od kojeg je izrađen, koji se koristi za držanje, zaštitu, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe, od sirovina gotovih proizvoda, od proizvođača do potrošača.“

Budući da se korištenje metala za čuvanje hrane spominje još u metalnom dobu, a koje se uz određene promjene i modernizaciju, zadržalo do danas, važnost ove vrste ambalažnog materijala je neupitna. Može se reći da je pakiranje hrane neophodno, prije svega zbog njenog puta od proizvoda do krajnjeg korisnika, ali i zbog njenog očuvanja. Korištenje ambalaže ima višestruke funkcije, to su prije svega zaštita robe od mehaničkih, klimatskih, kemijskih i mikrobioloških utjecaja. S druge strane, njihova funkcija jest i zaštita okoline od eventualnog štetnog utjecaja proizvoda. Ambalaža se može dijeliti prema više kriterija, no za potrebe ovog rada, navodi se podjela prema vrsti ambalažnog materijala. S tim u vezi, ambalaža se dijeli na: metalnu, staklenu, polimernu, papirnatu, kartonsku, drvenu, višeslojnu itd.

Budući da se lako oblikuju, značajno korištenje za izradu metalne ambalaže imaju aluminij i željezo, a kao pomoćni materijali koriste se kositar i krom. No, korištenje ovakve ambalaže također ima i svoje nedostatke, budući da u određenim okolnostima može doći do migracije metalnih materijala u hranu, što bi narušilo njenu kvalitetu u smislu boje, mirisa i okusa, ali i zdravstvene ispravnosti.

Budući da su predmet razmatranja ovog rada „Metalni materijali i njihove interakcije s hranom“, fokus rada je na metalnim materijalima, koji se koriste za izradu ambalaže, a to su željezo, aluminij, kositar, krom i cink. O svakom navedenom će kroz teorijske spoznaje biti riječi kasnije u radu.

Svrha rada je razraditi glavne vrste metala koje se koriste za ambalažu hrane, njihovu interakciju s hranom i utjecaj na sigurnost hrane. Osim toga, dati će se osvrt na zakonsku regulativu koja se odnosi na sigurnost hrane, kao i održivost i reciklažu metalne ambalaže.

2. METALNI MATERIJALI KORIŠTENI ZA IZRADU AMBALAŽE PREHRAMBENIH PROIZVODA

2.1. Pregled glavnih vrsta metala korištenih za ambalažu hrane

Metale karakterizira velika čvrstoća te dobra mehanička svojstva, koji kao takvi, fizički štite proizvod, odnosno upakiranu hranu u metalnoj ambalaži. Nepropusni su za tekućine, plinove i svjetlost, te imaju dobru toplinsku provodnost (Stipanelov Vrandečić, 2010). Osim toga, njihov postupak reciklaže je jednostavan, ali jedan od nedostataka im je toksičnost. Kao materijal koji se lako oblikuje koristi se u izradi ambalaže, posebice limenki, konzervi, zatvarača za boce, poklopaca staklenki itd.. Budući da su podložni koroziji, radi suzbijanja njene pojave, za određene vrste roba, metalnu ambalažu neophodno je zaštititi ispravnim korištenjem zaštitnih premaza (Muhamedbegović i sur., 2015). Metalni materijali koji se koriste u proizvodnji ambalaže su: željezo (čelik), aluminij, kositar i cink, a olovo se koristi samo za radioaktivne robe.

2.1.1. Čelik

Čelik predstavlja tehničko željezo modificirano sa najviše 1,7 % ugljika, koji ima dobra mehanička i tehnološka svojstva. Njegova mehanička svojstva ogledaju se u velikoj rasteznoj čvrstoći, a tehnološka u preradi (kovanjem, valjanjem, prešanjem, izvlačenjem itd.) (Gabrić, Šitić, 2012). Najučestalije se koristi kao ambalažni materijal pri pakiranju pića, kompota, gotovih jela itd. (Muhamedbegović i sur., 2015).

Čelik se dijeli prema slijedećim kriterijima: načinu proizvodnje (Bessemerv, Thomasov, Siemens-Martinov i elektro čelik, čelik iz kisikovih konvertera i čelik dobiven sekundarnom metalurškom obradom); po kemijskom sastavu, svojstvima, namjeni, mikrostrukturi (feritni, feritno perlitni, marteuzitni, austeritni) i kvaliteti (Pavlović, 1990).

Po svom kemijskom sastavu dijeli se na ugljične i legirane čelike. Ugljični se, osim željeza, sastoji još od ugljika, o kojem ovise, odnosno o njegovom udjelu, njegove mehanička svojstva i sama struktura. Što je veći udio ugljika, povećava se njegova čvrstoća. Dakle, ako sadrži manje od 0,65 % ugljika radi se o mekom čeliku; ako sadrži od 0,85-0,95 % ugljika, radi se o žilavom čeliku; od 0,90-1,2 % radi se o polutvrdom čeliku, a ako pak sadrži više od 1,4 % radi se o tvrdom čeliku (Stipanelov Vrandečić, 2010). Legirani čelici, osim željeza i ugljika sadrže i kemijske elemente, s ciljem postizanja određenih svojstava. Najčešće korišteni su krom, nikal, kobalt i mangan. Njihova svrha je dakle, poboljšanje mehaničkih svojstava, osiguranje

bolje zaštite od korozije te stvaranje bolje toplinske izolacije i provodljivosti (Stipanelov Vrandečić, 2010).

Prema namjeni čelik se dijeli na konstrukcijski, obični, alatni i čelik s posebnom namjenom. Obični se u obliku debljih limova koriste pri izradi ambalaže velikih dimenzija (npr. cisterne za prijevoz rasutog tereta, tekućina i ukapljenih i komprimiranih plinova. Od tanjih limova izrađuju se posude i plinske boce. Pokositreni i pocinčani limovi s vrlo malim udjelom ugljika koristi se za jeftine željezne ambalaže manjih dimenzija (sitna nepovratna ambalaža za pakiranje toplinski steriliziranih namirnica). Alatni čelik predstavlja plemeniti ugljični ili legirani čelik, te se ne koristi u proizvodnji ambalaže. Njegova osnovna svojstva su otpornost na trošenje i udarna izdržljivost (Tehnička enciklopedija, Ur. Hrvoje Požar, 1987). Čelik s posebnom namjenom obuhvaća; korozijski postojane (nehrđajuće) čelike, feritne, austenitne, austenitno-feritne, martenzitne, čelike otporne na trošenje, za rad na visokim temperaturama, rad na niskim temperaturama i visokočvrste čelike (Kožuh, 2010).

2.1.2. Nehrđajući čelik

Nehrđajući čelik je visokolegirani čelik kod kojeg je krom glavni legirajući element, sadrži minimalno 11,7 % kroma. Udio kroma kod nehrđajućeg čelika može biti i do 30 %, a udio ugljika mora biti manji od 0,2 % (Brkić, 2007). Udio ugljika utječe na čvrstoću čelika, vodeći pritom računa da ne prelazi propisanu količinu. Ukoliko se legira sa drugim elementima (kromom, niklom, itd.) dolazi do promjene mikrostrukture. Njegove glavne osobine su vrlo visoka otpornost na koroziju i toplinu, dobro podnosi nisku temperaturu i sl. (Gojić, 2006).

2.1.3. Aluminij

Aluminij predstavlja metalni materijal koji se najčešće koristi u proizvodnji ambalaže. Definira se kao laki metal bijele boje sa plavkastim metalnim sjajem koji daje privlačan izgled ambalaži (Marsh i Bugusu, 2007). Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom (NN 125/2009) u članku 93 određeno je da se „aluminijske folije i limovi koji se, u obliku omota ili poklopca odnosno oblikovane ambalaže, koriste za pakiranje hrane i pritom dolaze s hranom u neposredan dodir, mogu se izrađivati od aluminija ili od njegovih slitina i moraju odgovarati zahtjevima europskih normi za te materijale“. Pritom je neophodno, ako se folije i limovi koriste za pakiranje kisele ili lužnate hrane ili hrane s povišenim sadržajem soli kaširanje specijalnim vrstama papira, ili premazati umjetnim masama koje su

propisane pravnim normama. Pri izradi metalnih tuba, aluminijskih i drugih metalnih folija i traka zabranjeno je za premazivanje koristiti tvari koje mogu nepovoljno utjecati na hranu.

Za aluminij je karakteristično da je mehanički otporan (slabije od čelika), no za pojačanje njegove čvrstoće dodaju se magnezij i mangan. Jednostavan je za oblikovanje, savitljiv i rastezljiv. Osim toga, ne propušta vodu, masnoće, svjetlost, plinove i mirise (Muhamedbegović i sur., 2015), zbog čega se vrlo često koristi za pakiranje aromatičnih i higroskopskih proizvoda koji ne smiju doći u interakciju s okolinom, i fiziološki je ne štetan (Halambek i sur., 2016). Vrlo je otporan na koroziju, što je jedan od razloga za njegovo korištenje za proizvodnju limenki i folija. Aluminij bez primjesa, tj. čisti aluminij najčešće se upotrebljava za pakiranje bezalkoholnih pića, morske hrane i hrane za kućne ljubimce. Njegove mane su skupoća, odnosno visoka cijena te nije pogodan za varenje (Marsh i Bugusu, 2007). Također se za korištenje pakiranja hrane koristi tanka folija, dok se deblja koristi kao podmetač. Sama aluminijska folija se ne koristi učestalo međutim, ako se oplemeni s drugim folijama, nailazi na veću primjenu u prehrambenom sektoru kao ambalaža za mliječne proizvode, kavu, začine i sl. (Muhamedbegović i sur., 2015).



Slika 1. Aluminijska ambalaža, (<https://olx.ba/artikal/36438454/ambalaza-aluminijske-posude-ovalni/>)

2.1.4. Kositar

Kositar je metal srebrnasto bijele ili sive boje metalnog sjaja, koji je mekan i može se izljevati u tanke folije (0,01mm). Postojan je na koroziju bez obzira na vlažnost zraka, a otapa se neorganskim kiselinama i lužinama. Upravo zbog njegove otpornosti na koroziju, koristi se za premazivanje drugih materijala, tj. metala tankim slojem, zbog sprječavanja nastanka korozije i primjene u prehrambenoj industriji (Muhamedbegović i sur., 2015). Budući da nije toksičan, koristi se za pakiranje prehrambenih proizvoda, ali i kozmetičkih i higijenskih potrepština (Sitpanelov Vrandečić, 2010). S obzirom da je krom skupi metal, a njegova proizvodnja ograničena, staniol je zamijenjen jeftinijom varijantom, odnosno, aluminijskom folijom, a lim od kositra bijelim limom (Stipanelov Vrandečić, 2010).

U Republici Hrvatskoj upotreba kositra propisana je Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom (Narodne novine, br. 125/09,31/11) kojim je određeno da “kositar koji se koristi za izradu bijelog lima mora biti čistoće 99,85% i ne smije sadržavati više od 0,02% olova ili kadmija – pojedinačno ili ukupno – niti više od 0,01% arsena. Osim toga, vanjske i unutarnje površine limenke moraju biti čiste i glatke, s ujednačenom i neprekinutom kositrenom prevlakom, odnosno zaštitnim lakom i ne smiju imati ogrebotine, brazde, mjehuriće, ulegnuća ili bilo kakva druga oštećenja na prevlaci.“



Slika 2. Metalna kositrena anoda (<https://www.widerangemetals.com/hr/limena-metalna-anoda/>)

2.1.5. Bijeli lim

Bijeli lim se proizvodi od mekog običnog konstrukcijskog čelika s niskim sadržajem ugljika koji se premazuje s obje strane tankim slojem kositra. Premazuje se potapanjem listova čelika u otopljeni kositar ili elektrotaloženjem kositra na listu od čelika. Na taj način kositar osigurava čeliku otpornost na koroziju. Bijeli lim je dobro otporan na plin, paru, svjetlost i mirise. Njegova otpornost na visoke temperature je karakteristika z bog koje je vrlo prikladan za sterilne prehrambene proizvode (Singh i Singh, 2008). Najčešće se koristi kod limenki za pića, za pakiranje toplinski steriliziranih namirnica i kao pomoćni materijali za pakiranje (zatvarači, poklopci i sl.) (Stipanelov Vrandečić, 2010).

Korištenje bijelog lima u Republici Hrvatskoj je također propisano prethodno navedenim Pravilnikom, kojim je određeno da se prilikom korištenja takvog materijala, ne smije prelaziti dopuštena granica olova (0,02%), arsena (0,02%), bakra (0,20 %) i cinka (0,20%). Također je definirano da „bijeli lim koji se koristi u proizvodnji limenki za stavljanje u promet voća, povrća, mesa i druge hrane, čak i ako ima homogenu kositrenu prevlaku, mora se lakirati ili na neki drugi način zaštititi od agresivnih sastojaka, s iznimkom za umjereno korodirajuće voće (breskva, kruška, ananas, grejpfrut i drugo žuto voće) i povrće (šparoge i bambus) izrađena od bijelog lima, ne mora se zaštititi lakom.“

2.1.6. Pocičani lim

Cink se ne smatra dobrim materijalom za zaštitu kao kositar, s obzirom na činjenicu da vlažnom zraku brzo gubi sjaj zbog tankog premaza, toksičan je, a njegovo korištenje je najčešće kod proizvodnje bačvi i metalne ambalaže za pakiranje proizvoda koji ne korodiraju (Stipanelov Vrandečić, 2010). Cink se pojavljuje u obliku iona ili cinkove soli. Najveći postotak njegove primjene jest u procesu galvanizacije, odnosno pocinčavanju željeza i čeličnih dijelova, tj. koristi se kao antikorozivno sredstvo (Beliles, 1994).

2.2. Razlozi za odabir određenih vrsta metala za specifične primjene u ambalaži

Uzimajući u obzir sve procese kroz koje pakiranje hrane prolazi, može se reći da se radi o vrlo kompleksnom području. Budući da je svaka vrsta hrane jedinstvena, prilikom odabira vrste ambalaže potrebno je voditi računa o uvjetima čuvanja, skladištenja i distribucije, te standardima, koje mora ispunjavati. Isto tako, od neophodne važnosti, potrebno se pridržavati i pravila o zdravstvenoj ispravnosti te nutritivne vrijednosti, neovisno o kojoj vrsti hrane je riječ (Muhamedbegović i sur., 2015). U općenitom smislu, ambalaža mora biti konzistentna, nepropustljiva i provodljiva. Treba imati dobra mehanička i kemijska svojstva (Lazibat, 2005). Osim toga mora biti kompatibilna, odnosno mora biti u skladu s vrstom proizvoda, odnosno hrane kao i sa samim svojstvima određene vrste ambalažnog materijala (Lazibat, 2005).

Pri odabiru vrste metalnih, ali i drugih, ambalažnih materijala potrebno je ispuniti određene zdravstvene uvjete, kako bi se prisustvo štetnih supstanci svela na minimum. Dakle, jedan od osnovnih uvjeta za odabir ambalaže jest zdravstvena ispravnost. Osim prethodno navedenih, mehaničkih i kemijskih svojstava, s ekološkog aspekta, potrebno je ispuniti određene zahtjeve koji se odnose na izradu i sastav ambalaže te sposobnost reciklaže ambalažnih materijala. Vezano za meso i mesne prerađevine, zadatak ambalaže je sačuvati boju mesa, onemogućiti rast bakterija te spriječiti nepoželjne kemijske reakcije. Mesne prerađevine poput narezaka, pašteta i gotovih jela pakiraju se u aluminijske konzerve. Zbog svoje postojanosti, odnosno konzistencije, paštete se pakiraju i u metalne tube. Osim mesnih prerađevina, često se u aluminijske konzerve (koje moraju biti nepropusne na kisik, svjetlost i paru, te dobre toplinske izolacije), pakuju i riblji proizvodi (sardine, skuše, tuna i sl.) (Juul i Hemmer, 2002).



Slika 3. Ambalaža povrća i ribljih prerađevina (<https://www.ebaza.rs/firma-detaljnjie-slike.php?ID=3348>)

Za pakiranje začina, zbog održavanja njihovih prvobitnih svojstava, odnosno tekstura, preporuča se pakiranje u vrećice koje su obložene aluminijskom folijom. Osim toga, što se tiče metalnih vrsta ambalaže, mogu se ambalažirati i u kompozitne konzerve (Muhamedbegović i sur., 2015)

Voće, povrće te njihove preradevine (sokovi, marmelade i sl.), radi očuvanja njihove stabilnosti potrebno je pakirati u ambalažu koja je nepropusna za kisik. Proizvode je potrebno osigurati od vanjskih utjecaja, pa se u tu svrhu često koriste hermetički zatvorene limenke i materijali od stakla s metalnim zatvaračima (Jašić, 2007).



Slika 4. Metalni zatvarači (<https://www.ebaza.rs/firma-detalnije-slike.php?ID=3348>)

Razlozi odabira određene vrste metala za specifične primjene kod pakiranja proizvoda i odabira ambalaže su i njihova funkcionalnost i jednostavnost, a sam odabir materijala određuje i kvalitetu i očuvanje proizvoda (Rodin, 1984).

3. INTERAKCIJE METALNIH MATERIJALA S HRANOM

Interakcije hrane i ambalaže mogu se pojaviti u tri oblika:

1. propusnost (permeabilnost) sastojaka ambalaže u hranu,
2. propusnost sastojaka hrane u ambalažni materijal i
3. prolazak plinova i vodene pare iz okoline i hlapljivih organskih spojeva hrane kroz ambalažu (Ossberger, 2007).

Budući da se metali klasificiraju u materijale koji su nepropusni za tekućine, plinove, vodene pare i sl., propusnost kod metalne ambalaže nije prisutna. U pravnoj regulativi Europske unije postoje dvije vrste migracija, odnosno prijenosa kemikalija iz materijala za kontakt s hranom u hranu (Uredba EU 10/2011). To su specifične, koje se odnose na pojedinačne tvari, i opće, koje se odnose na sve tvari koje mogu migrirati iz materijala za kontakt s hranom, na hranu. Međutim, kada je riječ o interakciji materijala s hranom, glavni naglasak se stavlja na proces migracije o čemu će biti riječi u nastavku rada.

3.1. Interakcije metalnih materijala s različitim vrstama hrane

Kao sigurnosna prenosnica između hrane i okoliša, u proizvodnji materijala koji su u doticaju s hranom, koriste se određeni metali i legure, koji se radi smanjenja otpuštanja iona u hranu premazuju dopuštenim premazima. Postupak premazivanja se provodi kako bi se otpuštanja iona iz korištenih materijala u hranu smanjila na najmanju moguću razinu, budući da njihovo prekomjerno otpuštanje, ako prelazi dopuštene vrijednosti može negativno utjecati na zdravlje ljudi te dovesti do promjene sastava hrane te karakteristike koje se odnose na boju, miris i okus. Hrvatska agencija za hranu provela je istraživanje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske. Oni su vrlo dobar izvor bjelančevina i masnih kiselina, zbog čega su neophodni u ljudskoj prehrani. Kako je konzumacija ribe postala sve češća, smatralo se potrebnim provesti istraživanje na prisutnost teških metala u pojedinim vrstama. Na uzorku od 161 morske i slatkovodne ribe, rakova i školjki tijekom 2012. i 2013. godine izvršena je analiza prisutnosti kadmija, olova, žive i arsena, kada se došlo do zaključka da je prisutnost istih vrlo niska (Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske, 2014., www.hah.hr.)



Slika 5. Akvatični organizmi (<https://www.hah.hr/doneseno-znanstveno-misljenje-hrvatske-agencije-za-hranu-o-prisutnosti-zive-olova-kadmija-i-arsena-u-akvaticnim-organizmima-na-trzistu-republike-hrvatske/>)

Dakle, najčešći metali i legure koji se koriste u kontaktu s hranom su: aluminij, antimon, krom, kobalt, željezo, mangan, cink, itd., a neki od njih će biti obrađeni u daljnjem radu.

3.1.1. Aluminij

Aluminij se zbog svoje reaktivne prirode ne pojavljuje u prirodnom stanju u slobodnom obliku (Beliles, 1994). Čisti aluminij ima veoma dobra svojstva, lako se oblikuje, dakle, ima veoma dobra fizikalna i kemijska svojstva i zbog toga je jedan od najčešće korištenih metala u prehrambenoj industriji (Halambek i sur.2016). Aluminij se prirodno nalazi u hrani. U vezi s tim, provedena su istraživanja u kojima je u neprerađenoj hrani izmjerena količina aluminija, pa je tako izmjeren u rasponu od manje od 0,1 mg/kg u jajima, jabukama, sirovom kupusu, kukuruzu i krastavcima, a do 4,5 mg/kg u čaju (Pennington i Jones, 1989). Kod industrijski prerađene hrane kojoj su dodane aluminijeve soli kao aditiv, nalaze se puno veće vrijednosti. Upotreba aluminija kao takvog ograničena je na neke proizvode (primjerice kolačići i sam aluminij prihvaćen je u slastičarstvu. Provedenim istraživanjima, nadalje je utvrđeno da odrasla osoba dnevno unese hranom u organizam od 1,6 do 13 mg aluminija, što je u principu individualno, jer ovisi o okolišu, izvorima u hrani te prehrambenim navikama pojedinca (Halambek i sur. 2016).

Upotreba aluminija je vrlo rasprostranjena u materijalima koji dolaze u dodir s hranom (posude, posuđe obloženo aluminijem, lonci, limenke, zatvarači za boce i staklenke (Elinder i Sjögren, 1986). Aluminij je vrlo otporan na koroziju (Beliles, 1994). S druge strane, ako se koriste materijali koji nisu zaštićeni organskim prevlakama migracija aluminija ovisi o pH vrijednosti prehrambenoga proizvoda. To je naročito izraženo kod kiselije hrane, jer kiselost uzrokuje veću migraciju aluminija. Migraciju aluminija povećavaju i visoke koncentracije soli (preko 3,5%) (Halambek i sur. 2016). Na migracije aluminija utječu i temperatura i vrijeme skladištenja. Provedenim istraživanjem u studiji otpuštanja upotrebom 3% octene kiseline,

migriranje je bilo približno 10 puta veće na 40°C u usporedbi s 5°C nakon 24 sata (Gramiccioni i sur., 1989).

3.1.2. Antimon

Antimon se nalazi u većini hrane, osim u uljima, mastima, mlijeku i jajima. Najviše koncentracije su izmjerene u šećeru (8,8 mg/kg), čokoladi (4,2 mg/kg), kolačima (3,8 mg/kg), mesnim proizvodima (9,9 mg/kg) i ribi (2,6 mg/kg) (Anses, 2011). Provedenim istraživanjem u Velikoj Britaniji o ukupnoj prehrani iz 2006. godine došlo se do zaključka da je u prehrani bila srednja i visoka izloženost antimonu koja je iznosila 0,03 mg/kg i 0,06 mg/kg (FSA, 2009). Procijenjena srednja vrijednost na nivou dnevnog unosa kod odraslih bila je 0,03 mg/kg te 0,04 mg/kg kod djece (Anses, 2011). Antimon se koristi u proizvodnji legura olova, kositra i bakra. S kositrom se koristi za proizvodnju "bijelog metala", zajedno s olovom i kositrom za obradu metalnih površina i za crnjenje željeza. U europskoj pravnoj regulativi određena je specifična granica migracije za antimon koja iznosi 0,01 mg/kg (EN 610/1995).

3.1.3. Krom

Krom je veoma važan element za čovjeka, a u niskim vrijednostima nalazi se u većini bioloških materijala. Glavni izvori kroma su žitarice, meso, povrće, bijela riba i biljno ulje, dok voće sadrži manje količine (EVM, 2002). Prehrambeni proizvodi sadrže manje od 0,1 mg/kg kroma (EVM, 2002). Krom je prisutan u prehrani uglavnom kao trovalentan, a u većini slučajeva krom u hrani nastaje uporabom strojeva za obradu hrane od nehrđajućeg čelika, prilikom njene obrade. Unos kroma iz hrane u više europskih zemalja kreće se u rasponu od 61-160 mg/dan za odrasle (EFSA, 2010). Krom se nalazi u nekim vrstama limenki i posuđa. U limenkama, služi za pasiviranje površina bijelog lima. Krom se koristi u proizvodnji nehrđajućeg čelika raznih vrsta i u legurama sa željezom, niklom i kobaltom. Svi nehrđajući čelici sadrže krom (minimalno 10,5%) i važni su materijali koji dolaze u dodir s hranom (za primjerice, kamion za mlijeko, za opremu za preradu, npr. u industriji mlijeka i čokolade, u preradi voća kao što su jabuke, grožđe, naranče i rajčice, za spremnike kao što su spremnici za vino, za kuhala za kuhanje i bačve za pivo, za preradu suhe hrane kao što su žitarice, brašno i šećer, za posuđe kao što su mikseri i miješalice za kruh, pa sve do žlica, vilica i noževa. Osim toga koristi se za premazivanje drugih metala, kojima se ti materijali štite od korozije. Postoje samo ograničeni podaci o otpuštanju kroma iz metala i legure koje se koriste u materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom. U jednom istraživanju izvršena je usporedba obroka koji su pripremljeni u različitim nehrđajućim čeličnim i staklenim posudama. Koncentracija kroma je bila veća u nehrđajućem čeliku (Accominotti, 1998). Drugim istraživanjem provedeno je otpuštanje kroma iz različitih

nehrđajućih materijala čelične posude pomoću hladne i kipuće 5% octene kiseline. Otpuštanje kroma u kipuću octenu kiselinu nakon 5 min. kretala se između 0,010-0,315 mg/kg (Kuligowski, 1992). U istraživanju koje je provedeno u Njemačkoj, a koje se odnosilo na tržište pribora za jelo od nehrđajućeg čelika, uočene su povišene razine kroma do 43 mg/L. Otpuštanje je ispitano s 3% octenom kiselinom tijekom 2 sata na 70° C. Došli su do zaključka da je pribor za jelo koji je bio iznimno jeftin i niske kvalitete pokazao najveće otpuštanje (CVUA-OWL, 2009). Dakle, Unos kroma (trovalentnog) ne smije biti veći od 250 mg/dan.

3.1.4. Kobalt

Kobalt se nalazi u vrlo niskim koncentracijama u prehrambenim proizvodima (približno 0,01-0,05 mg/kg) (Beliles, 1994). Pronalazimo ga u biljkama poput salata, cikle, kupusa, špinata i slatkog krumpira (Beliles, 1994). Procijenjen je dnevni unos na 0,18 µg/kg kod odraslih i 0,31 µg/kg kod djece. Kobaltov oksid se koristi u premazima za emajl za bolje prijanjanje cakline na metal (Beliles, 1994.). Kobalt je relativno nereaktivan metal; ne oksidira ni na suhom ni na vlažnom zraku (Beliles, 1994), a reagira s većinom kiselina, ali u njima postaje pasivan koncentrirana dušična kiselina (Beliles, 1994).

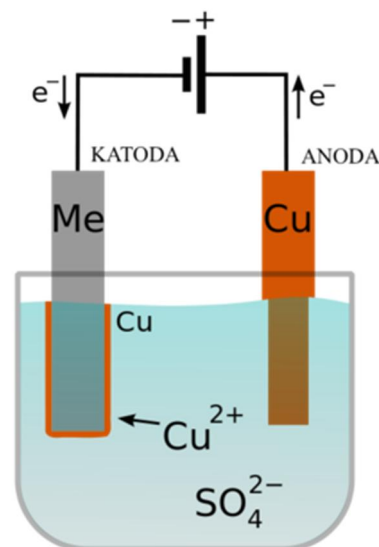
3.1.5. Željezo

Željezo se koristi za proizvodnju čelika. Željezo je prisutno u većini hrane i pića. Općenito, jetra, bubrezi, govedina, šunka, žumanjak i soja imaju koncentracije željeza u koncentraciji od 30-150 mg/kg (Elinder, 1986). Prosječni prehrambeni unosi u raznim europskim zemljama kreću se od 10-22 mg/dan i 97,5 (EFSA, 2006). procjenjuje se srednji dnevni unos na 7,71 mg na dan kod odraslih i 6,57 mg kod djece (Anses, 2011). kod dodira s hranom željezo se koristi u velikom izboru kuhinjskog pribora. Željezo se nalazi u čeličnim limenkama te u poklopcima i zatvaračima za staklene boce i staklenke. Lijeivano željezo također se koristi za lonci i tave. Željezo je glavni sastojak čelika, koji također sadrži male količine nekih drugih metala, kao što su krom, mangan, molibden i nikal (Elinder, 1986). Kontaminacija hrane željezom može potjecati od prerade hrane, opreme, posuđa i sl. Provedenim testiranjem izvedenim na posuđu od nehrđajućeg čelika, koristeći kipuću 5% kiselinu kao simulant i vrijeme kontakta od 5 minuta, otpuštanje željeza iznosilo je od 0,22-2,85 mg/kg (Kuligowski, 1992).

3.2. Elektrokemijske reakcije između metalnih materijala i hrane

Izvor svih kemijskih migracija jest ambalaža, odnosno koncentracija kemikalija u ambalaži. Međutim, na stopu kemijskih migracija ima utjecaj povećanja koncentracije tvari, sastav proizvoda, prisutnost kisika, uvjeti skladištenja, vrsta i kvaliteta ambalaže te debljina ambalaže. Dokazano je da je veća stopa migracije kod ambalaže koja je tanja (Nerin i sur., 2007).

Elektrokemijski proces razaranja površine metala jest korozija (Stipanelov Vrandečić, 2017) Migracija kroz elektrokemijsku koroziju odvija se ako su prisutna dva metala različitog elektrokemijskog potencijala i elektrolit. Kod metalne ambalaže ovi su uvjeti ispunjeni kada je zaštitni sloj kositra na bijelom limu oštećen tako da elektrolit, npr. vlaga, može doprijeti do željezne osnove, zatim kod limova spojenih zakovicama koje su izrađene od drugog metala (Stipanelov Vrandečić, 2010). Dakle, zbog elektrokemijske aktivnosti kositra počinje elektrokemijska reakcija.



Slika 6. Primjer elektropliranja nekog metala s bakrom u kupki bakrenog sulfata (<https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija>)

Do procesa korozije aluminija, a time i njegove migracije u hranu, prvenstveno dolazi u slučajevima korištenja namirnica niskih pH vrijednosti, posebice ispod pH 4. Nisku pH vrijednost imaju mnoge namirnice, a posebno različita bezalkoholna pića, pivo, konzervirano voće i povrće poput rajčice i sličnih proizvoda (Halambek i sur., 2016) . Konačni rezultat ovih procesa je pojava "rupičaste" korozije, perforacija limenke i kvarenje hrane. U hrani koja ima pH veći od 5 i bogatoj bjelančevinama može doći do neželjene pojave bojenja limenke, zvanog mramoriranje (Stipanelov-Vrandečić, 2010).

Zbog reakcije aluminijske ambalaže, aluminijska ambalaža zaštićena je pasivnim slojem na unutarnjoj površini, a njegova uloga je jednaka ulozi Kositra na bijelom limu. Interakcije Aluminijske ambalaže i hrane slične su reakcijama bijelog lima i Kositra, osim što su spojevi Aluminijske ambalaže bezbojni ili obojani bijelom bojom te ne dolazi do promjene boje hrane (Stipanelov Vrandečić, 2010).

Koroziju metalne ambalaže ubrzavaju nitrati, spojevi kisika i sumpora, koji mogu potjecati iz same hrane. U procesu sterilizacije dolazi do djelomične razgradnje aminokiselina i oslobađanja sumpora, rezultat čega je stvaranje sulfida kositra i željeza što dovodi do tzv. mramoriranja. Da bi se isto izbjeglo, mogu se koristiti odgovarajući i pravno dopušteni premazi limenki, s aditivima za izbjeljivanje (Geueke, 2016.).

3.2.1. Utjecaj vremena pohrane na interakcije metala i hrane

Ono što prvenstveno predstavlja veliki rizik migracije metala u prehrambenim proizvodima te negativno utječe na zdravlje ljudi, jest vrijeme čuvanja proizvoda i pića u ambalaži. Na tu temu, provedene su brojna istraživanja i studije koje su dovele do zaključka da se u materijalima za pakiranje i ambalaži nalaze određene količine metala koji migriraju u prehrambeni proizvod procesom permeacije, apsorpcije i migracije, koji prema Fickovom zakonu izražava količinu komponente koja se širi, migrira i zadržava u ovisnosti o vremenu (Vergnaud, 1998; Castle, 2004). Prvi Fickov zakon predstavlja zakon difuzije prema kojem je, u procesu difuzije protok tvari u plinovima i otopinama proporcionalna gradijentu koncentracije.

Vezano za vremenski period, ali i druge napomene koje trebaju dati informacije o sastavu i upotrebi hrane popraćene su pravnom regulativom (Uredba EZ. br. 1935/2004.). Dakle, potrebno je potrošačima, ali i ostalim subjektima dati određene informacije kako bi se rizik migracija sveo na najmanju moguću razinu. Na oslobađanje određenih metala koji se koriste u proizvodnji ambalaže te dolaze u dodir s hranom utječu temperatura i vrijeme skladištenja. Kako bi se smanjila korozija neophodno je navesti određena ograničenja za skladištenje, posebno kod obrade jako kiselih, alkalnih ili slanah namirnica.

4. UTJECAJ NA SIGURNOST HRANE

Migracije između ambalaže i hrane predstavljaju prijenos tvari u okoliš, ali i iz ambalaže u hranu i obrnuto. Osim toga, moguće su i kemijske reakcije unutar ambalaže ili hrane, što može dovesti do promjene u kvaliteti hrane te određenih svojstava pakiranja (npr. gubitak zaštitne funkcije). S tim u vezi, za optimalno pakiranje, potrebna je minimalna interakcija, koja se prema istraživanjima pokazala kao predvidljiv fizički proces (Reyes i Campos, 2006).

U životnom procesu, ljudi svakodnevno unose u organizam štetne tvari na različite načine, međutim, najčešće se to dešava putem hrane i tekućine koju konzumiraju. Iako cjelokupni proces proizvodnje hrane mora proći niz sigurnosnih mjera, unos štetnih tvari se ne može izbjeći (Buculei, i sur., 2013).

4.1. Migracija teških metala u hranu

Pojam migracija može se definirati kao prijelaz određenih tvari iz ambalaže u hranu i obrnuto. Pod normalnim migracijama podrazumijeva se migracija u smjeru ambalaža-hrana, dok se kao negativne migracije smatraju prelasci sastojaka hrane u ambalažni materijal (Muhamedbegović i sur., 2017). Neovisno o kojem smjeru se radi, migracije predstavljaju negativan utjecaj na promjenu svojstva hrane u smislu njenih fizikalno-kemijskih značajki, nutritivnih i energetske vrijednosti te na samu zdravstvenu ispravnost hrane (Jašić i sur., 2013).

Teški metali ne posjeduju nikakvu nutritivnu vrijednost i nepovoljno utječu na ljudsko zdravlje. Teški metali koji se mogu pojaviti u materijalima i predmetima koji su u kontaktu s hranom su: Kadmij (Cd), Živa (Hg), Aluminij (Al), Olovo (Pb) i Arsen (As).



Slika 7. Prikaz teških metala (<https://hr-m.iliveok.com/health>)

4.1.1. Kadmij

Kadmij je jedan od metalnih elemenata koji se prije koristio kao antikorozivno sredstvo za galvanizaciju čelika (Beilles i sur., 1986). Kadmij se nalazi u većini prehrambenih proizvoda u rasponu od 0,005-0,1 mg/kg (Beilles i sur., 1986). Veću koncentraciju ovog metala sadrže namirnice poput gljiva, školjki i sl., dok je najniža njegova koncentracija kod mliječnih proizvoda i pića. Najveći dio unosa kadmija obavlja se unosom povrća i žitarica. Prosječna izloženost Kadmija u hrani na tjedan u odnosu na tjelesnu težinu, prema nekim istraživanjima u europskim zemljama iznosi 2,3 mg/kg, a visoka 3,0 mg/kg. Najveću izloženost ovom metalu imaju osobe koje koriste veću količinu žitarica, orašastih plodova i mahunarki, odnosno osobe koje su na vegetarijanskoj prehrani, a ona iznosi do 5,4 mg/kg (Anses 2011).

Prema Uredbi (EZ) br, 1907/2006 u pripremi hrane, zabranjena je primjena posuđa koje je obloženo kadmijem. Vezano za ispuštanje kadmija, nema mnogo informacija (Beliles, 1994). Eventualno se može navesti jedno istraživanje kada je provedeno ispitivanje otpuštanja kadmija iz kositrenih čaša. Tim istraživanjima izmjereno je oslobađanje kadmija (kod korištenja vina, piva) u rasponu do 8,2 mg/L (Dessuy, 2011.)

4.1.2. Živa

Živa je prirodni metal koji se na sobnoj temperaturi i prvobitnom obliku nalazi u tekućem obliku. U svom prvobitnom obliku ona je relativno netoksična, međutim, zbog svoje reaktivnosti lako se provodi u neorganski oblik, koji postaje toksičan. U hrani se živa nalazi u koncentracijama od 0,005-0,05 mg/kg. Najčešće je pronalazimo u ribi, u kojoj je glavni izvor žive metil živa (Beliles, 1994). Dopuštena koncentracija teških metala u hrani, navedeni su u Uredbi (EZ) 1881/2006. Ulaskom Republike Hrvatske u Europsku uniju, dopuštene koncentracije teških metala implementirane su u hrvatsko zakonodavstvo. Zbog zaštite javnog zdravlja, ako se preporučene količine premašuju, proizvodi se ne smiju stavljati na tržište (Mišlov, 2021).

4.1.3. Olovo

Olovo je najrasprostranjeniji teški metal u okolišu, što je posljedica uporabe olovnog goriva. Olovo se u tlu sporo apsorbira u korijenje biljaka i ne prenosi se dalje od korijena. Glavni izvori unosa olova su prehrambeni proizvodi poput povrća, žitarica i proizvoda od žitarica te

pitke vode (EFSA, 2010.). Divljač i školjkaši također mogu sadržavati prilično visoku količinu olova (EFSA, 2010). Prema nekim studijama, u Europi se izloženost olovu hranom kreće se od 0,36 do 1,24 mg/kg, kod odraslih čak i do 2,43 mg/kg. Hrana koja je konzervirana, prethodno je sadržavala mnogo veće količine olova u odnosu na svježiju hranu (Tsuchiya, 1986). Kako je do danas izvršen niz procesa modernizacije pakiranja hrane, danas se isto obavlja bez lemljenja olovom, čime se direktno smanjio njegov unos (Tsuchiya, 1986.).

4.1.4. Arsen

Arsen je polumetal koji u kemijskim reakcijama iskazuje metalna i nemetalna svojstva. U odnosu na hranu, arsen nalazimo kod plodova mora i ribe, ali i kod nekih vrsta povrća (kupus, špinat) i u nekim izvorima pitke vode (Arnich, 2012). Istraživanja izloženosti arsenu, provedena su u nekim europskim zemljama, kojima je procijenjeno da se kreće od 0,13 do 0,56 mg/kg, odnosno od 0,37 do 1,22 mg/kg. Procijenjeno je da su djeca mlađa od tri godine izložena anorganskom arsenu u prehrani dva do tri puta više od odraslih (EFSA, 2009). Neke legure koje dolaze u doticaj s hranom mogu sadržavati arsen. Tako se, primjerice, radi poboljšavanja svojstava i povećanja njihove otpornosti na koroziju u neke legure dodaje arsen. Arsen se koristi, između ostalog, u preradi ljepljiva za metal. Arsen se može naći u obliku nečistoća u mnogim metalima i legurama, zbog čega je potrebno uložiti velike napore kako bi se spriječilo njegovo oslobađanje. Dakle, zbog njegove toksičnosti, Organizacija za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda i Svjetske zdravstvene organizacije (FAO/ WHO) postavila je privremeno dopuštenu količinu tjednog unosa anorganskog arsena koji iznosi 15 µg/kg (WHO, 2008).

4.2. Utjecaj različitih metalnih materijala na sigurnost hrane

Kada je u pitanju sigurnost proizvoda, zadatak ambalaže je zaštititi ga od vanjskih utjecaja i osigurati njegovu ispravnost u zdravstvenom smislu. Kada je riječ o utjecaju različitih metalnih materijala na sigurnost hrane, potrebno je naglasiti da ne postoji ni jedan materijal i predmet, koji je potpuno pasivan u neposrednom dodiru s hranom, budući da su ambalaža i hrana konstantno u interakciji.

Tvari koje mogu migrirati iz hrane iz metalnih limenki pojavljuju se najčešće kad je limenka bez premaza ili s oštećenim premazom. U limenkama koje su oštećene i skladištene na sobnoj temperaturi, nakon godinu dana prema nekim istraživanjima zabilježen je postupni porast migracije željeza u sok od ananasa do najviše razine od 14,4 mg/L. Daljnjim istraživanjima zabilježena je migracija sumpora u određene namirnice, olovo i željezo u slanutak, Aluminij u čaj i pivo, s tim da je zbog kiselosti čaja više migrirao u isti (pH 3) u odnosu na pivo (pH 4,2). Ono što je vrlo važno, jest vršiti kontrolu migracije željeza iz limenke koja je konstruirana od bijelog lima, jer i vrlo niska razina željeza koje migrira u piće može utjecati na njegov okus (Buculei i sur., 2012.)

Prema istraživanjima koja se odnose na utjecaj kositra u hrani, doneseni su određeni zaključci koji navode da njegova visoka koncentracije može uzrokovati na određene želučane probleme i probleme probavnog sustava (Dey i Agrawal, 2017.).

Kada je riječ o migraciji aluminija kod materijala koji imaju premaze, može se reći da je njegova koncentracija beznačajna. No, kod materijala koji nemaju premaze, migracija ovisi o kiselosti hrane, jer je migracija aluminija kod takve hrane najveća. Kod alkalne hrane i hrane s većom koncentracijom soli (preko 3,5% NaCl) migracija aluminija je povećana. Kod pakiranja kisele hrane u metaliziranu polimernu ambalažu, zbog otapanja kontaktne površine može doći do promjene ukusa, mirisa, boje i izgleda hrane (Galić, 2010).

Kod limenki koje se izrađuju lemljenjem, može doći do migracija olova koji ima nepovoljan i vrlo toksičan utjecaj na središnji živčani sustav, posebno kod djece. Kod limenki izrađenih na takav način, u kojem se limenka formira od legura Olova i legura Kositra pojavljuje se utjecaj Olova u hrani. U većini zemalja olovo se više ne koristi u tu svrhu (Arvanitoyannis i Kotsanopoulos, 2014).

Unutrašnjost metalne ambalaže premazuje se organskim prevlakama. Danas postoji veliki izbor premaza, no potrebno je da ispunjavaju slijedeće kriterije: fleksibilnost, univerzalnost, stabilnost pri visokim temperaturama i sl.

Tvari koje migriraju iz višeslojne ambalaže koja sadrži aluminijsku foliju pojavljuju se najčešće iz ljepila i otapala koja se koriste pri izradi takve ambalaže. Oni nisu u direktnom kontaktu s hranom, ali mogu migrirati kroz sloj koji ih odvaja od hrane. Zbog boljih svojstava, odnosno bolje toplinske izolacije, lakše prerade, stabilnosti, te zdravstvene ispravnosti proizvoda, preporuka je korištenje višeslojne ambalaže proizvedena suhim kaširanjem bez upotrebe ljepila i otapala (Vujković i sur., 2007).

4.3. Pregled regulativa u kontekstu sigurnosti hrane

Proizvodnja metalne ambalaže za hranu temelji se na načelima dobre higijenske i proizvođačke prakse, u skladu sa HACCP standardima i zahtjevima, ali dobrim dijelom i uz certificiranje međunarodno priznatih ISO standarda koji se odnose na kvalitetu, zaštitu okoliša, sigurnost proizvoda itd. (Simić, 2013).

O materijalima koji dolaze u kontakt s hranom, na nivou Europske unije donesene su brojne uredbe, zaključci i preporuke koje su nerijetko implementirane u nacionalno zakonodavstvo koje se odnosi na proizvodnju i korištenje metalne ambalaže.

Jedna od značajnih uredbi, jest Uredba (EZ) br. 178/2002 kojom se reguliraju opća načela i uvjeti zakona o hrani. Ova uredba je od iznimnog značaja, budući sloboda kretanja sigurne i zdrave hrane, odnosno zdravih proizvoda, predstavlja glavni segment na tržištu i iznimno pridonosi zdravlju i interesima ljudi i gospodarstva uopće.

Vezano za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom, značajna je Uredba (EZ) br. 1935/2004 o materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom. Ovom Uredbom nastoji se osigurati usklađenost prava EU koji se odnose na tu materiju, a njom se navode opća načela o sigurnosti inertnosti svih materijala koji dolaze u doticaj s hranom.

Uredbom (EZ) 2023/2006 nastoji se održati „dobra proizvođačka praksa“, koja se odnosi na sve faze u procesu proizvodnje, odnosno, njome se osigurava usklađenost sa zahtjevima u procesu proizvodnje materijala i predmeta koji su u doticaju s hranom (prostora, informiranosti o svim bitnim činjenicama u procesu proizvodnje, kontrola kvalitete, odabir

sirovina). Proizvođači metalne ambalaže u svakom trenutku moraju moći dokazati sljedivost sirovina i gotove ambalaže (Simić, 2013).

U nacionalnom zakonodavstvu Republike Hrvatske za metalne materijale koji dolaze u neposredni dodir s hranom, mogu se izdvojiti Zakon o hrani (NN 17/23) kojim su „određena nadležna tijela i njihove zadaće, obveze subjekata u poslovanju s hranom i hranom za životinje, službene kontrole te se propisuju upravne mjere i prekršajne odredbe.“ Tim Zakonom se osigurava i provedba određenih akata Europske unije, između ostalih, prethodno navedena Uredba 178/2002, kao i niz drugih Uredbi koje su od iznimnog značaja za proizvodnju i cjelokupni proces u poslovanju s hranom. Radi zaštite zdravlja ljudi, Zakonom o predmetnima opće uporabe (NN 39/13, 47/14, 114/18, 53/22) određeni su uvjeti koji se odnose na zdravstvenu ispravnost, proizvodnju i stavljanje na tržište predmeta opće uporabe i sl., te na sirovine i aditive za proizvodnju predmeta opće uporabe. Budući da su predmet ovog rada metalni materijali i njihova interakcija s hranom, neophodno je navesti Zakon o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom (NN 25/13, 41/14, 114/18) kojim se utvrđuju nadležna tijela i njihove zadaće za provedbu Direktiva Europske unije implementiranih u ovaj Zakon, a koje su od iznimnog značaja u cjelokupnom procesu proizvodnje hrane. Sustav sljedivosti se, osim zakonskih zahtjeva, uvodi i radi unaprjeđenja sigurnosti sustava u procesu proizvodnje hrane i njihove ambalaže te same zaštite potrošača, s čim u vezi je važan zakonski propis Zakon o informiranju potrošača o hrani (NN 56/13, 14/14, 56/16, 32/19) kojim se propisuje, u skladu sa pravnom regulativom EU, označavanje hrane te nadležna tijela za provedbu ovog Zakona.

5. METALNA AMBALAŽA I ODRŽIVOST

Održivi materijali predstavlja materijal koji nastaje na temelju ekološkog i društveno odgovornog postupka ili materijala koji je recikliran, a kojim se smanjuje negativan utjecaj na okoliš. Što se tiče metalne ambalaže, one imaju za prednost slijedeće faktore: lako oblikovanje, dobrih je mehaničkih svojstava, nema potrebu za korištenjem više aditiva u procesu proizvodnje i interakciji s hranom, mogućnost hermetičkog zatvaranja, otpornost na temperaturu, nepropusnost itd. Osim toga, zbog mogućnosti višestrukog recikliranja metalna ambalaža se smatra ekološki prihvatljivom u sustavu pakiranja hrane (Simić, 2013). Pozitivnog je utjecaja na zdravstvenu ispravnost, što je od iznimne važnosti u prehrambenom sektoru, odnosno prehrambenoj industriji.



Slika 8. Materijali koji se najčešće recikliraju (<https://letsdoit.ba/sve-sto-biste-trebali-znati-o-recikliranju/>)

5.1. Rasprava o reciklabilnosti i održivosti metalnih materijala

Zakon o gospodarenju otpadom (NN 84/12) definira ambalažu kao „svaki proizvod, neovisno o vrsti materijala od kojega je izrađen, koji se koristi za držanje, zaštitu, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe, od sirovina do gotovih proizvoda, od proizvođača do korisnika odnosno potrošača, te se ambalažom smatraju i nepovratni predmeti namijenjeni za izradu ambalaže koja će se koristiti za navedene namjene kao i pomoćna sredstva za pakiranje, koja služe za omatanje ili povezivanje robe, pakiranje, nepropusno zatvaranje, pripremu za otpremu i označavanje robe...“. Osim toga ambalažni otpad (otpadna ambalaža) definiran je kao „svaka ambalaža i ambalažni materijal koja je otpad osim ostataka koji nastaju u proizvodnji ambalaže.“

Subjekti kojima je vrsta djelatnosti prikupljanje metala za reciklažu imaju obavezu i dužnost pridržavati se zakonskih normi koje se odnose na gospodarenje metalnim otpadom te ispunjavati propisane tehničke uvjete u vezi s prikupljanjem, zbrinjavanjem i recikliranjem metalnog otpada, posjedovati okolišnu dozvolu i sl. u sustavu održivosti i reciklabilnosti najvažniji proces jest razvrstavanje otpada. Na području Republike Hrvatske, metali se u kućanstvima razvrstavaju zajedno s plastikom, no u svakoj obradi otpada, metalni se otpad odvaja uz pomoć magneta (Ficko, 2013).



Slika 9. Odvajanje otpada (<https://unikom.hr/novosti/otiskani-vodici-za-pomoc-pri-odvajanju-otpada/>)

Budući da se sve vrste metalnog otpada mogu više puta reciklirati, potrebno ih je odvojeno prikupljati i odlagati u za to predviđene spremnike. U sustavu održivosti, može se reći da je razvrstavanje i recikliranje ambalaže najvažniji proces. Proces recikliranja metalnog otpada provodi se slijedećim postupkom: rezanjem i usitnjavanjem, skidanjem sloja boje, taljenjem, lijevanjem, valjanjem, te konačno, proizvodnjom limenki (Milanović i sur., 2003).

Kod proizvodnje metalne ambalaže, (posebice aluminijske) koristi se ogromna količina električne energije. Većina metala može se reciklirati više puta bez gubitka svojstava, zbog čega se i koriste neograničeno kod proizvodnje novih ambalaža. Budući da sam aluminij posjeduje vrlo visoke vrijednosti, njegovo recikliranje smatra se ekonomski isplativim (Juul i Hemmer, 2002). Kod kombinirane ambalaže pojavljuje se problem, budući da se materijali takve ambalaže mogu podvrgnuti termičkoj, fizičkoj i kemijskoj razgradnji, a proizvodi koristiti u kemijskoj industriji. (Vujković, 2009).

Prema kriterijima Sustainable Packaging Coalition održiva ambalaža jest ambalaža koja ima svojstva funkcionalnosti, sigurnosti i zdravlja tijekom svog životnog ciklusa; zadovoljava

potrebe tržišta; u cijelosti se reciklira iz obnovljivih izvora; proizvodi se na temelju načela dobre prakse; izrađena od materijala koji nisu štetni za okoliš i obnavlja se učinkovito u biološkim i industrijskim zatvorenim ciklusima (Brody i sur., 2008).

5.2. Utjecaj recikliranja metala na kvalitetu ambalaže i sigurnost hrane

Za proizvodnju ambalaže koristi se mali broj metala. Prije svega to su čelik i aluminij, te u manjem dijelu kositar, krom i cink. Budući da metal ima dobre karakteristike (dobra fizička zaštita, dobro se oblikuje, može se reciklirati i prihvatljiv je kod krajnjeg korisnika, odnosno potrošača. Kako bi se smanjila količina otpada, posljednji godina sve više se govori o reciklaži. No, jesu li svi materijali potpuno reciklirajući? Nisu, a isto tako nije moguće od svih ambalaža recikliranjem proizvesti materijal koji je pogodan za ponovnu uporabu za kontakt s hranom, što naravno ovisi o vrsti materijala od kojeg je proizvedena ambalaža. Recikliranjem, proizvedeni materijal može poprimiti drugačije karakteristike, boju i miris. Osim toga, može doći do promjena u kemijskom sastavu, budući da se u recikliranom materijalu mogu naći određene supstance koje su opasne, a nije ih moguće izbjeći, ili se pojaviti nove tvari koje mogu nastati razgradnjom materijala. Dakle, reciklirani materijal može dovesti do pitanja, postoji li povećan rizik sigurnosti kod korištenja reciklirajućeg materijala. Odgovor na ovo pitanje može se svrstati u nekoliko grupa. Prva, postoje materijali koji se mogu reciklirati neograničeno. Njihova svojstva u doticaju s hranom ostaju ne promijenjena, bez obzira koliko puta se recikliraju. Jedan od takvih materijala je metal. Druga grupa predstavlja materijale koji se također mogu višestruko reciklirati, međutim, potrebno je držati se određenih mjera sigurnosti. Ova grupa odnosi se uglavnom na recikliranje PET ambalaža, kartona i papira, pa će detalji biti izostavljeni, budući se tema rada odnosi na metalne materijale. Treću grupu čine materijali koje nije moguće reciklirati i koristiti za proizvodnju nove ambalaže za hranu (Food Packaging Forum, <https://www.foodpackagingforum.org/packaging-fact-sheets>). Tu je riječ o nepovratnoj ambalaži koja se koristi samo jednom, nakon čega se uništava. Takva vrsta ambalaže (npr. stiropor) nije biorazgradiva, pa njenim nepravilnim odlaganjem (npr. bacanjem u šume) dolazi do zagađenja okoliša (Matijević, 2018).

6. ZAKLJUČCI

Na temelju teoretske razrade teme ovog rada „Metalni materijali i njihove interakcije s hranom“ može se zaključiti slijedeće:

1. Svaka ambalaža posjeduje dobre karakteristike, ali i nedostatke.
2. Metale karakterizira velika čvrstoća te dobra mehanička svojstva, koji kao takvi, fizički štite proizvod, odnosno upakiranu hranu u metalnoj ambalaži.
3. Interakcija metalne ambalaže i hrane ovisi, između ostalog o vrsti i kvaliteti ambalaže, kemijskim svojstvima hrane, uvjetima pohrane itd..
4. Glavni nedostatak metala jest korozija, a da bi se zaštitilo premazuje se određenim, tj. dozvoljenim premazima.
5. Sve češće se proizvodi aluminijska ambalaža koja je otporna na koroziju, lagana je i lako se oblikuje.
6. Aluminiij ne podliježe koroziji, lako se oblikuje pa je pogodan za proizvodnju limenki, folija, traka, tuba, zatvarača, itd..
7. Teški metali prisutni su svugdje u prirodi i imaju štetan utjecaj na ljude, odnosno čovjekovo zdravlje te mogu dovesti do različitih zdravstvenih problema.
8. Ne postoji ni jedan materijal i predmet, koji je potpuno pasivan u neposrednom dodiru s hranom, budući da su ambalaža i hrana konstantno u interakciji.
9. Kod korištenja metalne ambalaže potrebno se držati visokih higijenskih standarda, te poštivati zakonsku regulativu, kako nacionalnu, tako i uredbe, smjernice i direktive Europske unije, prihvaćene i implementirane u nacionalne zakone.
10. Da bi se ambalaža smatrala održivom, materijali koji se koriste za njihovu proizvodnju mora biti iz održivih izvora, treba imati mogućnost recikliranja i potrebno je da se koristi iz obnovljivih izvora.
11. Iako proizvodnja metalne i druge ambalaže u određenoj mjeri zagađuje okoliš, ona se zbog svog višestrukog recikliranja smatra ekološki prihvatljivom.

6. LITERATURA

1. Accominotti, i sur. (1998). Contribution to chromium and nickel enrichment during cooking of foods in stainless steel utensils. *Contact Dermatitis*, 38 (6), pp. 305-310.
2. Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
3. Arvanitoyannis I. S. i Kotsanopoulos K. V. (2014) Migration Phenomenon in Food Packaging. *Food–Package Interactions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation Food Bioprocess Technol* (2014) 7:21–36
4. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc. COT (2008).
5. Brkić, S. (2007): Nehrđajući čelici u farmaceutskoj prehrambenoj i kemijskoj industriji, priručnik, Hrvatsko društvo za materijale i triologiju
6. Brody, A.L., i sur., (2008) Innovative Food Packaging Solutions, *Journal of food science*, Vol. 73, Nr. 8
7. Buculei A., i sur. (2012): Study regarding the tin and iron migration from metallic cans into foodstuff during storage. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies* 18:299-303
8. CVUA-OWL, (2009): Chemical and Veterinary Investigation Office Westphalia-Lippe, Annual Report 2009. Available online at www.cvua-owl.de/download/pdf/files/jahresbericht-2009/Warenobergruppen.pdf
9. Dessuy, M.B., i sur. (2011): Determination of cadmium and lead in beverages after leaching from pewter cups using graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 85 (1), p. 681-686
10. Dey S., Agrawal, M.K. (2017): Investigation of Corrosion Behavior of Tinfoil in Fruit juice, *Int. Journal of Engineering and Technology*, Vol. 9., No. 3., pp 234-22.
11. EFSA (2008). Safety of aluminium from dietary intake – Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC). Available online at www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/754.pdf.
12. EFSA (2010). Scientific Opinion on the safety of trivalent chromium as a nutrient added for nutritional purposes to foodstuffs for particular nutritional uses and foods intended for the general population (including food supplements). December 2010, Parma. Available online at www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/1882.pdf

13. Elinder, C.-G. (1986): Zinc. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford
14. European Standard (1995), EN 610/1995 of 01 July 1995 on tin and tin alloys
15. EVM (2002). Expert Group on Vitamins and Minerals. Review of Chromium www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/reviewofchrome.pdf
16. Ficko, I.,(2013), Razvrstavanje i zbrinjavanje metalnog otpada, Ivkom d.d., Ivanec
17. FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Available online at www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0109metals.pdf
18. Gabrić, I., Šitić, S. (2012.): Materijali 1, Sveučilište u Splitu, Split
19. Galić, K., (2010): Metali i slitine, U. Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani , Heng, B. Ur., Hrvatska agencija za hranu (HAH), Osijek
20. Geueke, B., 2016, Can coatings, <https://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/can-coatings>
21. Gojić, M. (2006): Metalurgija čelika, Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, Denona d.o.o., Zagreb
22. Gramiccioni i sur., (1989). Study on the potential migration of metals for the coffee-makers in alloys based on Al. Aluminium Magazine 9 (10), pp. 14-19.
23. Halambek i sur., (2016): VI. međunarodni stručno-znanstveni skup ZAŠTITA NA RADU I ZAŠTITA ZDRAVLJA 21.-24.IX.2016, Izvori aluminija u ljudskoj prehrani
24. Jašić, M. i Begić, L. (2007) Biohemija hrane, Printcom, Tuzla
25. Jašić, M., i sur. (2013) Štetne materije u hrani porijeklom iz okoliša, Održive tehnologije u prehrambenoj industriji, ur. Grujić R. i Jašić, M., Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad
26. Juul, N.V. i Hemmer E. (2002) Næringsmiddelemballasje, Yrkeslitteratut as, Oslo
27. Kožuh, S. (2010): Specijalni čelici, skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak
28. Kuligowski, J., Halperin, K.M., (1992). Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium, and iron. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 23 (2), pp. 211-215.
29. Lazibat, T. (2005), poznavanje robe i upravljanje kvalitetom, Zagreb
30. Marsh, K. i Bugusu, B. (2007) Food Packaging Roles, Materials, and Environmental Issues, Vol. 72, Nr. 3, 2007-Journal of Food Science

31. Matijević, A. (2018), Trend razvoja ambalaže za kozmetičke proizvode, Grafički fakultet, Zagreb
32. Milanović i sur., (2003)., Otpad nije nije smeće, Zagreb
33. Mišlov, K. (2021). Živa i ostali teški metali u ribi, <https://www.ribahrvatske.hr/ziva-i-ostali-teski-metali-u-ribi/>, pristupano 02.09.2023.
34. Muhamedbegović B, i sur. (2015): Ambalaža i pakiranje hrane, Tuzla
35. Narodne novine (2013), Zakonom o predmetnima opće uporabe, NN 39/13, 47/14, 114/18, 53/22, <https://www.zakon.hr/z/574/Zakon-o-predmetima-op%C4%87e-uporabe>, pristupano 02.08.2023.
36. Narodne novine (2009): Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom, NN 125/2009, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_10_125_3092.html, pristupljeno 25.07.2023.
37. Narodne novine (2013): Zakon o informiranju potrošača o hrani, NN 56/13, 14/14, 56/16, 32/19, <https://www.zakon.hr/z/593/Zakon-o-informiranju-potro%C5%A1a%C4%8Da-o-hrani>, pristupano 17.07.2023.
38. Narodne novine (2013): Zakon o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom, NN 25/13, 41/14, 114/18, <https://www.zakon.hr/z/569/Zakon-o-materijalima-i-predmetima-koji-dolaze-u-neposredan-dodir-s-hranom>, pristupano 14.07.2023.
39. Narodne novine (2015): Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, NN 88/2015, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_08_88_1735.html, pristupano 21.07.2023.
40. Narodne novine (2021): Zakon o gospodarenju otpadom, NN 84/12, <https://www.zakon.hr/z/2848/Zakon-o-gospodarenju-otpadom>, pristupano 29.08.2023.
41. Narodne novine (2023): Zakon o hrani, NN 18/23, <https://www.zakon.hr/z/467/Zakon-o-hrani>, pristupano 12.08.2023.
42. Nerin, C., Contin, E., & Asensio, E. (2007). Kinetic migration studies using Poropak as solid-food stimulant to assess the safety of paper and board as food packaging materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 2283–2288.
43. Ossberger, M.,(2007)., Migration from food Contact Materials. In *Eyclopedia of Packing Technology*, 3. Iz., ur. K.L. Yam, Willey
44. Pavlović, P., (1990): Materijal čelik, SKTH/ Kemija u industriji, Zagreb
45. Pennington i Jones, (1989): dietary intake of Aluminium, *Aluminium and health-A critical review*, Gitelman, str. 67-70.

46. Reyes, M. N. M., & Campos, R. C. (2006). Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 70(5), 929-932.
47. Rodin, A. (1984)., *Ambalaža, distribucija i mjesto prodaje*, Zagreb
48. Simić, I. (2013) *Metalna ambalaža za prehrambenu industriju trendovi i održivost*, <http://www.ambalaza.hr2013/6>, pristupano 04.08.2023.
49. Singh, J. and Singh, S. P. (2008): *Damage Reduction to Food Products During Transportation and Handling*. In *Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications*, Ed. Ebnesajjad S., *Plastics Design Library, Handbook Series*
50. Stipanelov-Vrandečić, N. (2010): *Ambalaža*, Sveučilište u Splitu, *Kemijsko tehnološki fakultet*, Split
51. *Tehnička enciklopedija*, (1987): gl. urednik Hrvoje Požar, *Grafički zavod Hrvatske*, Zagreb
52. Tsuchiya, K. (1986). Lead. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. *Handbook on the toxicology of metals*. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
53. Uredba (EZ) 1881/2006, (2006): *Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs*, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32006R1881>, pristupano 02.09.2023.
54. Uredba (EZ) 2023/2006 (2006) of 22 December 2006 on good manufacturing practice for materials and articles intended to come into contact with food, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32006R2023>, pristupano 23.08.2023.
55. Uredba (EZ) br. 1907/2006 Europskog parlamenta i Vijeća od 18. prosinca 2006. o registraciji, evaluaciji, autorizaciji i ograničavanju kemikalija (REACH), <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/ALL/?uri=CELEX:32006R1907>, pristupano 01.09.2023.
56. Uredba Komisije (2011) br. 10/2011 od 14. siječnja 2011. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=celex%3A32011R0010>, pristupano 03.08.2023
57. Vergnaud, J., M. (1998). Problems encountered for food safety with polymer packages: chemical exchange, recycling. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78, 267–297.
58. Vujković I, i sur., (2007): *Ambalaža za pakiranje namirnica*, Tectus, Zagreb

59. WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Available online at www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/
60. Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske, 2014., www.hah.hr., pristupljeno 14.08.2023

POPIS SLIKA:

Slika 1. Aluminijska ambalaža, <https://olx.ba/artikal/36438454/ambalaza-aluminijske-posude-ovali/>

Slika 2. Metalna kositrena anoda (<https://www.widerangemetals.com/hr/limena-metalna-anoda/>)

Slika 3. Ambalaža povrća i ribljih preradevina (<https://www.ebaza.rs/firma-detalnije-slike.php?ID=3348>)

Slika 4. Metalni zatvarači (<https://www.ebaza.rs/firma-detalnije-slike.php?ID=3348>)

Slika 5. Akvatični organizmi (<https://www.hah.hr/doneseno-znanstveno-misljenje-hrvatske-agencije-za-hranu-o-prisutnosti-zive-olova-kadmija-i-arsena-u-akvaticnim-organizmima-na-trzistu-republike-hrvatske/>)

Slika 6. Primjer elektroplatiranja nekog metala s bakrom u kupki bakrenog sulfata (<https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija>)

Slika 7. Prikaz teških metala (<https://hr-m.iliveok.com/health>)

Slika 8. Materijali koji se najčešće recikliraju (<https://letsdoit.ba/sve-sto-biste-trebali-znati-o-recikliranju/>)

Slika 9. Odvajanje otpada (<https://unikom.hr/novosti/otiskani-vodici-za-pomoc-pri-odvajanju-otpada/>)