



HRVATSKI ZAVOD ZA JAVNO ZDRAVSTVO

SLUŽBA ZA ZDRAVSTVENU EKOLOGIJU
ODJEL ZA PREDMETE OPĆE UPORABE



Migracija tvari iz PET ambalaže

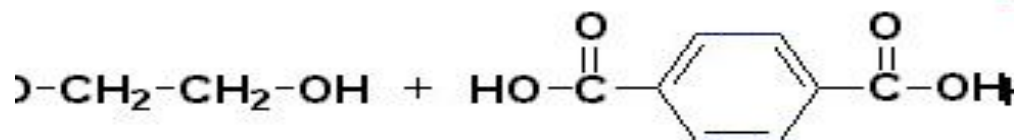
Međunarodno savjetovanje "Polimerni materijali i ambalaža"

Dr.sc.Nino Dimitrov univ.spec.,oecoing.,dipl.ing.kem.teh.

Zagreb, 26.11.2014



Poli(etilen-tereftalat) (PET)



Etilenglikol

Tereftalna kiselina



Poli(etilen-tereftalat)



Izvor: <http://valena-group.com/products>

Aromatski poliester

- dimenzijska stabilnost pri 100°C i ispod 0°C
- odlična mehanička i kemijska svojstva
- visoka temperatura taljenja
- dobra toplinska svojstva
- dobra barijerna svojstva: kisik, CO₂, vlaga



Poli(etilen-tereftalat) (PET)

- 5 najzastupljenijih polimera za ambalažu:
- polipropilen (PP),
 - polietilen (PE),
 - poli(etilen-tereftalat) (PET),
 - polistiren (PS),
 - poli(vinil-klorid) (PVC).

Materijal	Oznaka
1. PET – poli(etilen-tereftalat)	 PET
2. PE-HD – polietilen visoke gustoće	 PE-HD
3. PVC – poli(vinil-klorid)	 PVC
4. PE-LD – polietilen niske gustoće	 PE-LD
5. PP – polipropilen	 PP
6. PS – polistiren	 PS
7. Ostali višeslojni (laminirani) materijali	 7



Poli(etilen-tereftalat) (PET)

Na tržištu ambalaže se pojavio 1976. godine

- primarna ambalaža (boce, folije)
- sekundarna ambalaža
- kemijska industrija
- industrija vozila
- elektroindustrija
- tekstilna industrija
- medicina i farmacija
- konstrukcijski materijal u građevinarstvu i brodogradnji



Izvor: EuPC

PET	$[\eta]$ (dLg ⁻¹)
<u>Vlakna</u>	
• tekstilna	0.40-0.70
• tehnička	0.72-0.98
Filmovi	
• biaksijalno orijentirani	0.60-0.70
• listovi za toplo oblikovanje	0.70-1.00
<u>Boce</u>	
• za vodu	0.70-0.78
• za gazirana pića	0.78-0.85



Poli(etilen-tereftalat) (PET)

Pogodan za recikliranje u FCM

Postotak niskomolekularnih
tvari (potencijalnih migranata)
ovisno o tipu PET-a 0,06 -1,0%



ISO 14021:1999

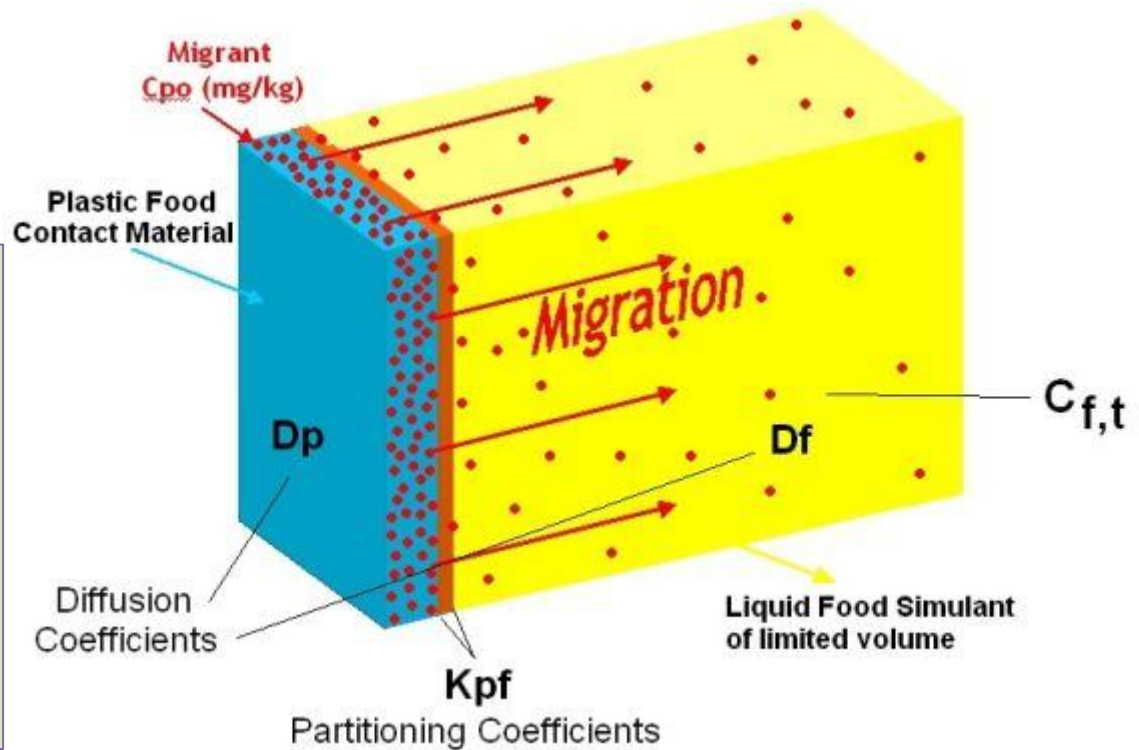


Izvor: www.kzsdabas.hu



Migracija iz FCM

ne postoji
potpuno inertan
materijal u
neposrednom
dodiru s hranom



Izvor: www.itim-cj.ro

- Interakcije uključuju niz kemijskih reakcija: okoliš, materijal ili predmet, hrana
- Rezultat interakcija je prijenos tvari



Migracija iz FCM

Prijenos tvari:

- Konvekcija
- Kondukcija

Difuzija – je spontano miješanje dviju ili više tvari kroz njihovu dodirnu površinu ili propusnu membranu.

II Fickov zakon:

$$\frac{dm}{dt} = DA \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc$$

*A = jedinica površine
c = koncentracija tvari
X = presjek površine
D = difuzijski koeficijent
k = konstanta brzine
kemijske reakcije*

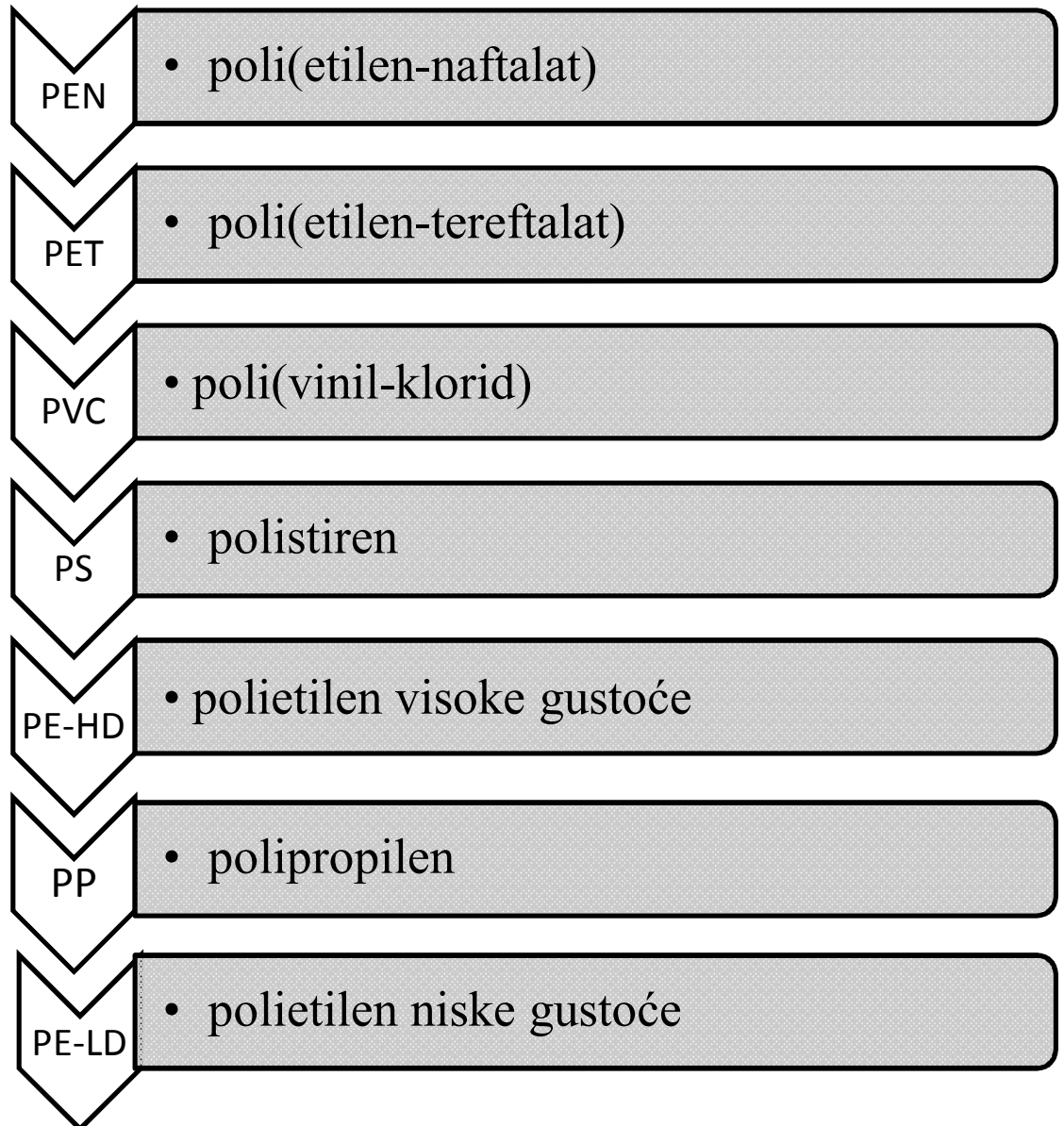


Poli(etilen-tereftalat) (PET)

Koeficijent difuzije do 100x
niži

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc$$

I
N
E
R
T
I
N
O
S
T

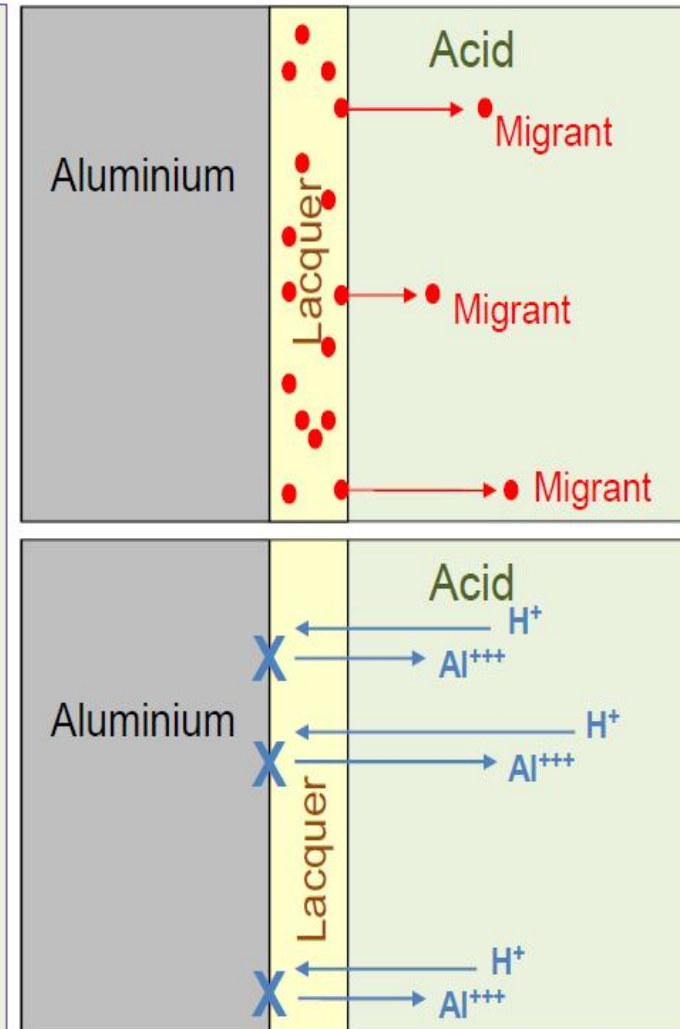




Migracija i otpuštanje

Ovisi o vrsti materijala

- Plastika – difuzija niskomolekularni tvari
- Keramika, emajl, lijevano željezo – difuzija uzrokovana otapanjem
- Metali i slitine – **otpuštanje** uzrokovano elektrokemijskom reakcijom





Migracija i otpuštanje

- Inertnost
- Vrsta materijala
- Vrsta hrane
- Temperatura
- Pokretljivost tvari u materijalu
- Vrijeme kontakta sadržaja sa ambalažom
- Priroda kontakta s hranom, namjena i kontaktna površina materijala
- **Sastav i količina tvari u materijalu**



Migracija i otpuštanje

- Plastika

Globalna migracija – OML = 10 mg/dm² ili 60 mg/kg

Specifična migracija – SML, SML(T)
Prilog I PIM-a

- Metali

Otpuštanje – SRL (Specific release limit) – ovisno o vrsti metala u kontaktu s hranom



Izvor: <http://www.plasticstoday.com/>





Vrste toksičnih stvari iz plastične ambalaže

➤ Namjerno dodane stvari

polazne sirovine u proizvodnji polimera,

- monomeri,
- dodatci
- katalizatori,
- otapala.

➤ Nenamjerno dodane stvari

NIAS (eng. *NIAS not intentionally added substances*).

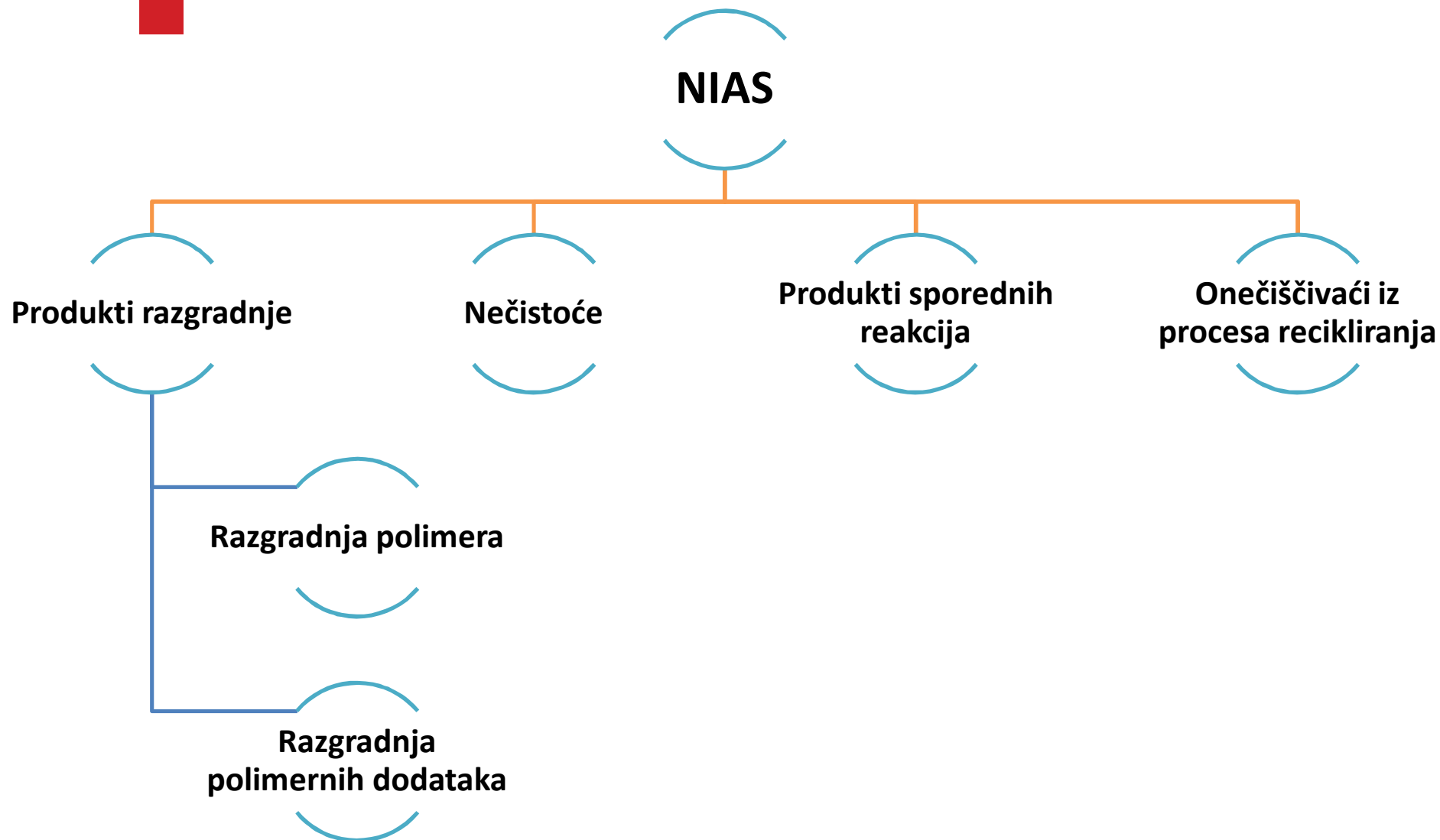


Vrste toksičnih tvari iz PET-a

Tvar	Funkcija	Ograničenje u pogledu specifične migracije (SML)
Etilenglikol	monomer	30 mg kg ⁻¹
Dietilenglikol	nusprodukt	30 mg kg ⁻¹
Izoftalna kiselina	komonomer	5 mg kg ⁻¹
Tereftalna kiselina	monomer	7,5 mg kg ⁻¹
2,6-naftalen dikarboksilna kiselina, dimetil ester	monomer	0,05 mg kg ⁻¹
2,6-naftalen dikarboksilna kiselina	monomer	5 mg kg ⁻¹
Acetaldehid	degradant	6 mg kg ⁻¹
Bis(2-etilheksil) ester adipinske kiseline	supstrat za bojila	18 mg kg ⁻¹
2-aminobenzamid	akceptor acetaldehida	0,05 mg kg ⁻¹
1,4-cikloheksan dimetanol	monomer	
Erukamid	lubrikant	
Antimonov trioksid	ubravallo	0,04 mg kg ⁻¹ izraženo kao Sb

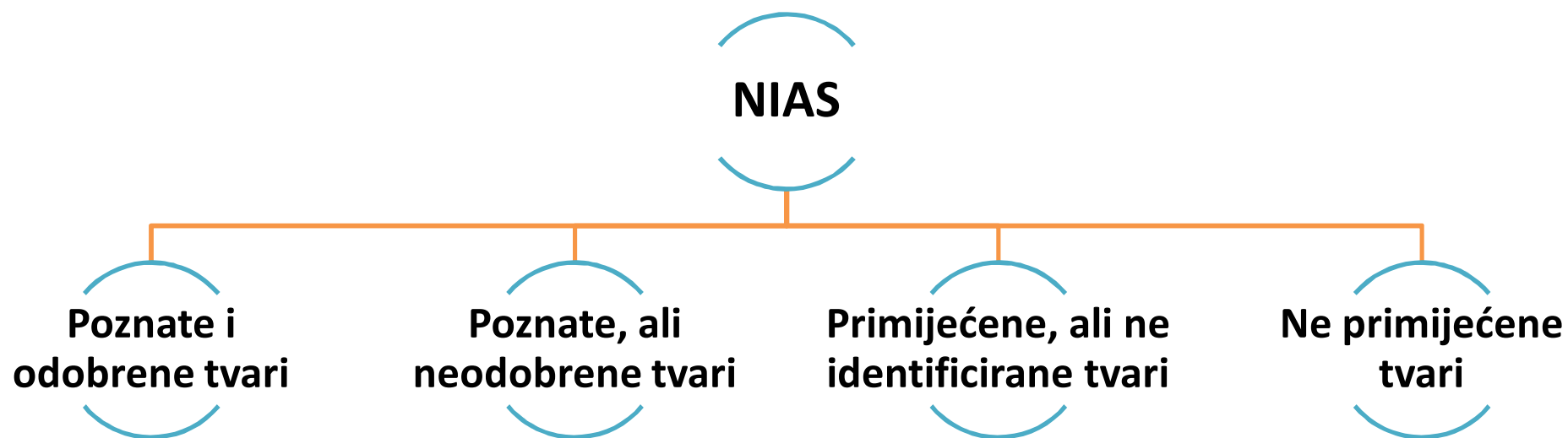


NIAS





NIAS





NIAS

PIM Uredba 10/2011/EZ

značajnije regulira i prisutnost NIAS-a

- migraciju tvari i čistoću
- neželjene produkte reakcija tih nečistoća.

➤ Članak 3 Uredbe 1935/2004/EZ

➤ Zakon o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom (NN 25/13 i NN 41/14)



NIAS

Kod proizvodnje PET boca, svaki korak u proizvodnji od prerade granula u predoblike do završnog proizvoda-boce može generirati NIAS



Izvor: www.eoproducts.com





Primjeri NIAS-a

- Oligomeri, DEG,
- Aldehidi i ketoni,
- alifatski ugljikovodici (C1–C4)
- Aromatski ugljikovodici
- Esteri
- antimon
- Endokrilni disruptori?
- BPA
- ftalati (DMP, DEP, DBP, DIBP, BBP, DEHP, DNOP)

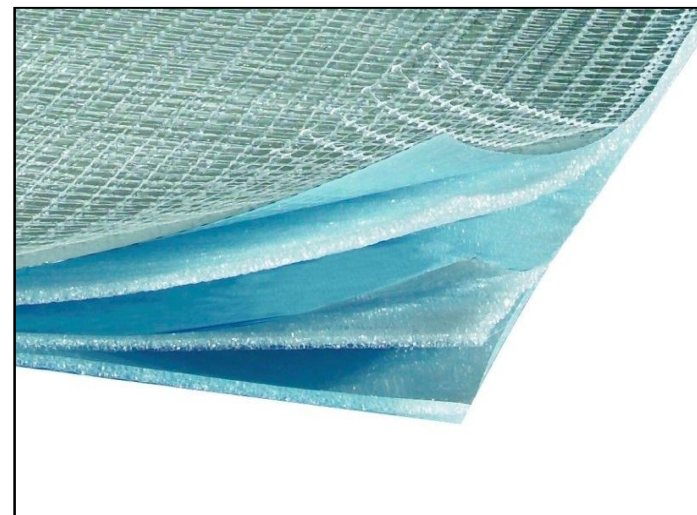


Specifična migracija

PROBLEM

Identifikacija tvari

- reciklirani PET,
- Višeslojni PET,
- Funkcionalna barijera u PET-u,
- Nanoslojevi u direktnom dodiru



Izvor: EuPC

Tvar	Primjer
Hlapljive organske tvari $bp < 150^{\circ}\text{C}$	Monomeri, tragovi otapala
Polu-hlapljive organske tvari $bp < 300^{\circ}\text{C}$	Omekšavala, glikoli, dodatci $Mr < 400-500$ amu
Nehlapljive organske tvari	Antioksidansi, polimerna oekšavala, dodatci $Mr > 400-500$ amu
Metali	Ba, Co, Fe, Li, Zn, Mn, Cu



Identifikacija

PET/poliester akrilat tisak//^{PUR}//Al folija//^{PUR}PA//^{PUR}PE

polimer 1 = PET

tisak = akrilat

adhesive = PUR

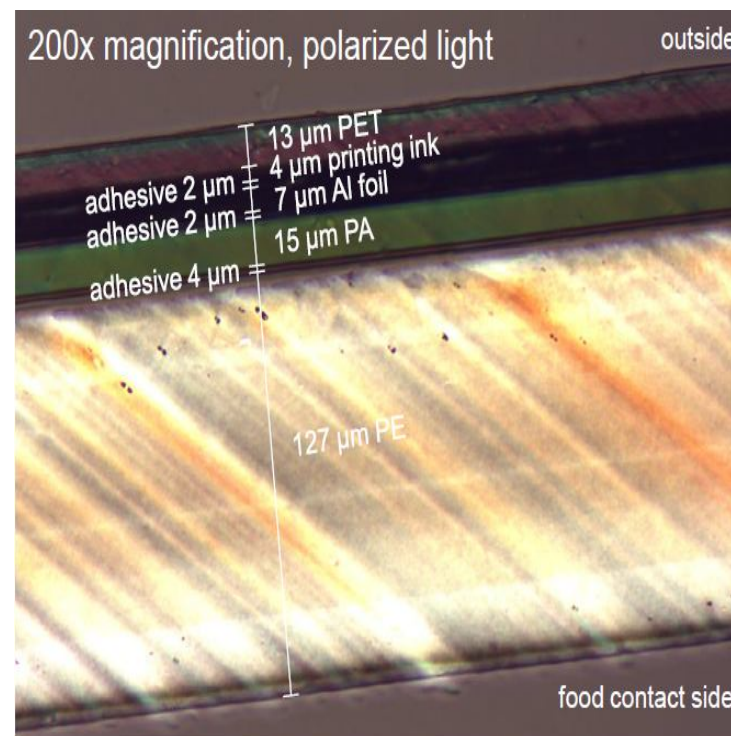
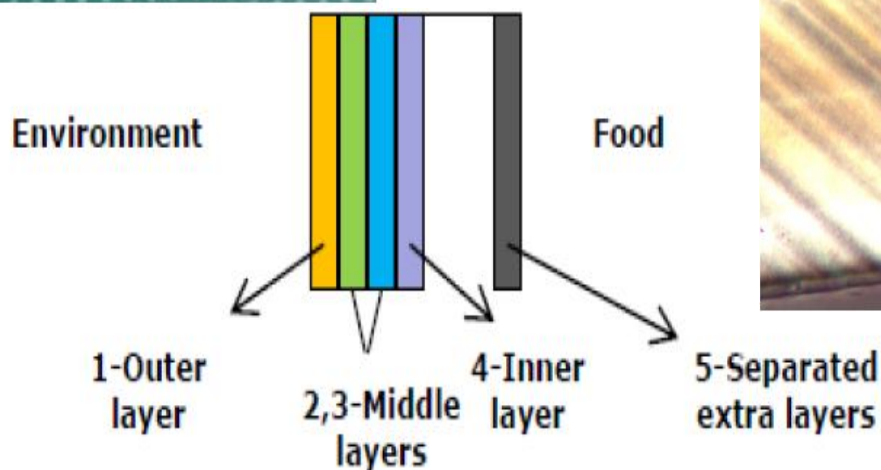
Al folija

adhesive = PUR

polimer 2 = PA

adhesive = PUR

polimer 3 = PE





Reciklirana PET ambalaža

Potencijalni zdravstveni rizik - čistoća reciklirane PET ambalaže za neposredan dodir s hranom

- zlouporaba ambalaže od strane potrošača - sekundarna uporaba (pakiranje otpadnih motornih ulja, pesticida...)
- onečišćivači iz PET- a:
 1. monomeri i dodatci
 2. kemikalije široke potrošnje - slučajni neposredan dodir s PET-om
- Kemikalije i tvari iz materijala koje ne sadrži PET (ljepilo, PVC, PA iz višeslojne ambalaže) – otežano razvrstavanje
- Kemikalije koje potječu iz postupka recikliranja (tenzidi, alkalije)
- Produkti degradacije plastike – niži molekularni spojevi
- Onečišćivači iz ambalaže koji su se akumulirali u PET-u (tijekom sinteze i prerade)



Identifikacija

Uspostava metode ispitivanja

- Polarnost ispitivane tvari
- Hlapljivost
- Priroda modelne otopine hrane
- Koncentraciji koja se određuje
- Funkcionalnoj grupi tvari koja određuje metodu ispitivanja



ZAKLJUČAK

- Identifikacija vrste onečišćenja koja inicira nastajanje štetnih tvari koje mogu migrirati u hranu vrlo je važna kako bi se umanjila mogućnost specifičnih migracija u hranu.
- Testiranje stabilnosti gotovog proizvoda jedan je od načina kontrole kvalitete gotovog proizvoda.
- Primjena novih tehnologija u proizvodnji i preradi PET-a mora biti u skladu s pravilima GMP-a odnosno u skladu s važećom legislativom(Uredba 2023/2006/EZ)



HVALA NA PAŽNJI!