

# Obalové kontaminanty v potravinách

Leoš Podsedník

---

Bakalářská práce  
2011

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav technologie a mikrobiologie potravin  
akademický rok: 2010/2011

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Leoš PODSEDNÍK**  
Osobní číslo: **T080240**  
Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**  
Studijní obor: **Chemie a technologie potravin**

Téma práce: **Obalové kontaminanty v potravinách**

Zásady pro vypracování:

## I. Teoretická část

1. Druhy obalových materiálů používaných v potravinářství.
2. Specifikace kontaminantů v různých obalových materiálech.
3. Účinky kontaminantů na lidské zdraví.
4. Legislativa pro bezpečnost potravin.
5. Metody stanovení kontaminantů v obalových materiálech.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] Štěpek, J. a kol. **Polymery v obalové technice**. Praha: SNTL, 1981, 532 s.

[2] Velíšek, J. **Chemie potravin 3**. Tábor: OSSIS, 1999, 368 s.

[3] Watson, D. H. **Food Chemical Safety Vol. 1 – Contaminants**. USA: Woodhead Publishing, 2001, 322 s.

[4] Massey, L.K.. **Microbial Permeability Properties of Plastics and Elastomers – A Guide to Packaging and Barrier Materials**. USA: William Andrew Publishing, 2003, 610 s.

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Soňa Škrovánková, Ph.D.**

Ústav biochemie a analýzy potravin

Datum zadání bakalářské práce:

**11. února 2011**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**30. května 2011**

Ve Zlíně dne 12. dubna 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

*děkan*



doc. Ing. Jan Hrabě, Ph.D.

*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: LEOŠ PODSEDNÍK

Obor: CHTP

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 23.5.2011



.....

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce je zaměřena na popis kontaminantů z obalových materiálů v potravinářství. V práci jsou popsány obalové materiály (polyetylen, polypropylen, polyvinylchlorid, papír, sklo a kovy), jejich vlastnosti, použití v obalové technice a možnost uvolňování kontaminantů (změkčovadla, ionty prvků, těžké kovy, organické látky) a zdravotní účinek uvolněných kontaminantů na lidské zdraví.

Klíčová slova: obalové kontaminanty, migrace, potraviny, polymery, zdravotní účinky

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis is focused on the description of contaminants from food packaging materials. There are described packaging materials (polyethylene, polypropylene, polyvinylchloride, paper, glass and metals), their properties, usage in packaging technology and the possibility of contaminants (plasticizers, ions of elements, heavy metals, organic compounds) release and health effects of released contaminants on human health.

Keywords: packaging contaminants, migration, foodstuffs, polymers, health effects

Chtěl bych poděkovat vedoucí své bakalářské práce Ing. Soni Škrovánkové PhD. za její pomoc při zpracování této práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>1 OBALOVÉ MATERIÁLY POUŽÍVANÉ V POTRAVINÁŘSTVÍ</b> .....	<b>10</b>
1.1 KOVY .....	10
1.2 SKLO .....	11
1.3 PAPIR .....	13
1.4 BALICÍ A POVLAKOVÉ MATERIÁLY Z POŽIVATELNÝCH LÁTEK.....	15
1.5 POLYMERNÍ OBALOVÉ MATERIÁLY .....	16
<b>2 KLASIFIKACE KONTAMINANTŮ</b> .....	<b>19</b>
2.1 MIGRACE KONTAMINANTŮ .....	19
2.2 KONTAMINANTY Z POLYMERNÍCH OBALŮ .....	20
2.2.1 Změkčovadla plastů.....	20
2.2.1.1 Estery kyseliny ftalové.....	21
2.2.1.2 Di-(2-ethyl hexyl) ftalát (DEHP) .....	25
2.2.2 Stanovení ftalátů.....	26
2.3 VINYLCHLORID.....	27
2.3.1 Zdravotní hodnocení vinylchloridu .....	28
2.4 KONTAMINANTY ZE SKLENĚNÝCH OBALŮ .....	29
2.5 KONTAMINANTY Z PAPIROVÝCH OBALŮ .....	30
2.5.1 Kontaminanty v recyklovaném papíru .....	30
2.6 KONTAMINANTY Z KOVOVÝCH OBALŮ .....	32
2.6.1 Pocínovaný plech .....	32
2.6.1.1 Koroze pocínovaných obalů.....	33
2.6.1.2 Měď.....	34
2.6.1.3 Sulfidy.....	35
2.6.1.4 Vnitřní laky kovových obalů.....	35
2.6.2 Nerezavějící ocel .....	35
2.6.2.1 Koroze nerezavějící ocele .....	36
2.6.3 Hliníkové obaly .....	36
<b>3 LEGISLATIVNÍ ÚPRAVA KONTAMINANTŮ V POTRAVINÁCH</b> .....	<b>38</b>
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>40</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>42</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>45</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>46</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>47</b>



## ÚVOD

S rozvojem civilizace a nároků na stravování, hygienu a estetiku, došlo v posledních letech k rozvoji obalové techniky pro potraviny. Vzhledem k požadavkům konečného spotřebitele a rozvoji nových technologií, jako je například mikrovlnný ohřev, došlo k vývoji nových obalů, případně k inovaci starých obalů pro potraviny, které mají za cíl uspokojit nároky spotřebitele a taktéž co nejvíce snížit výrobní náklady.

Byly vyvinuty rozličné polymerní materiály, které však svými vlastnostmi a složením zakládají na otázku, zda se jedná o materiály vhodné pro balení potravin a zda nemohou být i v extrémních případech zdraví škodlivé.

Musí být zohledněno z jakých materiálů je obal vyroben a jaká potravina je jím balena a po jakou dobu je potravina v kontaktu s obalem. Musí být určena koncentrace, povaha migrujících kontaminantů a případné dopady těchto látek na zdraví člověka, aby mohla být zhodnocena vhodnost daného obalu při použití pro konkrétní potravinu.

Z hlediska balení potravin nejsou vhodné některé kombinace potravin a obalů, ať už z důvodu fyzikálních vlastností obalů (mechanické vlastnosti, hmotnost obalu, propouštění viditelného světla, vlhkosti a plynů) nebo z důvodu chemických vlastností obalů či potravin (rozpuštění obalu v potravíně, migrace složek obalu do potraviny, v některých případech i migrace složek potraviny do obalu) a v neposlední řadě i ekonomika výroby obalů, kdy může docházet k situaci, že obal je dražší, nežli balený obsah.

V práci jsou popsány základní obalové materiály (polyetylen, polypropylen, polyvinylchlorid, papír, sklo, kovy), jejich vlastnosti, použití v obalové technice a možnost uvolňování kontaminantů (změkčovadla, ionty prvků, těžké kovy, organické látky) z jejich hmoty a zdravotní účinek uvolněných kontaminantů na lidské zdraví.

# 1 OBALOVÉ MATERIÁLY POUŽÍVANÉ V POTRAVINÁŘSTVÍ

Nejvýznamnější obalové materiály v přímém kontaktu s potravinami jsou kovy, sklo a keramika, papír, polymerní materiály, dřevo a balicí a povlakové materiály z požitelných látek. [1]

Kontaminace potravin složkami obalu v důsledku jejich vzájemné interakce je obecně jedním z nejzávažnějších hygienických problémů při balení potravin. Prakticky vždy, když je potravina v přímém kontaktu s obalovým materiálem, dochází ke vzájemnému sdílení hmoty a to i v případech použití stabilních materiálů jako je sklo. Má-li být zdravotní nezávadnost potravin plně zachována, musí být pro balení potravin použity materiály obecně kvalitnější, nežli je tomu při výrobě většiny ostatních výrobků. [2]

## 1.1 Kovy

Kovy jsou významným obalovým materiálem pro výrobu mnoha spotřebitelských a přepravních obalů různé velikosti. [1]

Z kovů se pro výrobu obalových materiálů hodí především ocel, což je technické železo s obsahem uhlíku do 1,7 % hm. a také hliník. Obojí se používá zejména s různou povrchovou úpravou, na níž se stále více podílejí polymerní materiály. Cín se již jako samostatný obalový materiál nepoužívá, protože je z celosvětového hlediska deficitním kovem. Avšak stále je používán pro povrchovou úpravu ocelových konzervových plechovek, kde se v polední době taktéž uplatňuje zinek a chrom. [2]

U kovů se z obalového hlediska oceňuje zejména značná pevnost, neprodyšnost a v některých případech i dobrá tepelná vodivost. Nevýhoda kovových obalů spočívá v jejich náchylnosti ke korozi, způsobenou některými náplněmi uvnitř konzervy, popřípadě i vlivem atmosférických podmínek. [3]

Jedním z nejdůležitějších plechových obalů jsou konzervové plechovky, vyráběné hlavně z ocelových plechů o tloušťce 0,2 mm až 0,25 mm, které jsou zpravidla žárově nebo elektrolyticky pocínované. Pro některé náplně, zejména pro kyselé za přítomnosti kyslíku a jiných depolarizátorů a pro náplně způsobující černání plechovek tvorbou sulfidů se povrch plechovky musí dále lakovat. Konzervárenské plechovky bývají obvykle lakovány zevnitř,

ale někdy se z ochranných i dekorativních důvodů přistupuje k lakování i zvenčí. K lakování strany, která bude v přímém kontaktu s potravinou, se používá laků, které nesmějí uvolňovat toxické složky do potravin, neudílejí náplni příchutě a jsou stabilní při sterilizačních teplotě. Jedná se zejména o vypalovací laky olejové na bázi přírodních pryskyřic a vysychavých olejů i látky syntetické na bázi fenolformaldehydových pryskyřic, epoxidů i vinylových sloučenin, polybutadienu aj. Pro nižší sterilizační teploty, obvyklé u ovoce a některých kyselých zelenin, vyhovují zpravidla olejopryskyřičné laky, pro náročnější sterilizační podmínky, obvyklé zejména u masných výrobků, se často uplatňují i laky na bázi fenolických pryskyřic. Podmínkou správné funkce lakové vrstvy je dobrá adheze k podkladu a odolnost proti náplni. [3]

## 1.2 Sklo

Sklo je osvědčený obalový materiál a velmi dobře obstojí i ve srovnání s nejnovějšími materiály. K jeho přednostem patří velká chemická odolnost, dobrá omyvatelnost a možnost sterilace obalů. Většinou se považuje za výhodu i průhlednost skla, vratnost obalů a snadná dostupnost suroviny na výrobu skla. Nevýhodou skleněných obalů, kterou však lze do jisté míry zmírnit vhodným složením skla a řešením obalu, je křehkost a značná hmotnost skleněných obalů. V některých případech je taktéž nevýhodou menší tepelná vodivost skla a jeho menší odolnost k teplotním změnám. K nevýhodám patří i značná energetická náročnost na výrobu skla. [4]

O fyzikálních a chemických vlastnostech skla rozhoduje i složení skelné hmoty. Sklo je amorfní látka vzniklá přechlazením taveniny oxidů křemíku, sodíku a vápníku, popřípadě dalších prvků. Velký obsah oxidu křemičitého snižuje roztažnost skla a tím zlepšuje jeho odolnost proti teplotním změnám. Takové sklo se však hůře taví a zpracovává. Vápník přispívá k velké chemické odolnosti skla, zatímco sodík podstatně snižuje teplotu tavení skla, ale zároveň zvyšuje roztažnost skla, čímž snižuje jeho odolnost k teplotním změnám. [5]

Kvalitu hotových obalů mohou ohrozit některé závady vzniklé při tavně skla nebo při formování nádoby. Jsou to hlavně bubliny, puchýře, vnitřní pnutí, kaménky nebo trhliny ve skle. Přípustný rozsah těchto vad je proto stanoven normami pro obalové sklo. [4, 3]

Tepelná odolnost skleněných obalů je charakterizována rozdílem teplot, které musí obal vydržet při přenesení z lázně o vyšší teplotě do lázně o teplotě nižší. Například láhve urč-

né pro sterilaci musí snést tepelný náraz 40 °C, ostatní nápojové láhve 35 °C. Přitom je důležitý i směr výkyvu teplot. Sklo je totiž mnohem citlivější na ochlazování než na ohřívání. Pokud jde o pevnost k vnitřnímu tlaku, požaduje se u lahví určených k pasteraci nejméně 1,2 MPa po dobu 1 minuty, ostatní lahve musí odolávat vnitřnímu tlaku nejméně 0,8 MPa, pokud nejsou zdůvodněny vyšší požadavky, jako například u lahví na šampaňské víno, které musí odolávat vnitřnímu tlaku až 2,0 MPa. Spolu se snahou o zmenšení hmotnosti skloviny charakterizují zákroky, směřující ke zvýšení povrchové odolnosti skla. Zprvu to byly povlaky na bázi polyoxyethylenstearátu a různých silikonů, nanášené na vychlazené láhve. Účinnější je nános velmi tenké vrstvy oxidů některých kovů a to zejména titanu, cínu, vanadu, zirkonu, hliníku. Dále jde především o povlaky z polyethylenu v tloušťce 0,15 mm až 0,2 mm a polyvinylchloridu, který bývá tlustší. Přitom se uvádí, že tato vrstva plastu zvyšuje odolnost proti nárazům přibližně o 40% při potažení polyvinylchloridem, a o 70% při potažení polyethylenem, ve srovnání s povrchovou úpravou na bázi oxidů kovů. [3, 5]

Přestože jsou obaly ze skla považovány za inertní, dochází i u nich ke korozi. Za běžných podmínek vyskytujících se v potravinách, jde zejména o vyměňování iontů sodíku, vápníku, popřípadě dalších alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Při dlouhodobém působení dešťové nebo kondenzované vody u nesprávně skladovaných skleněných obalů před naplněním může dojít ke skutečné korozi za vzniku alkalických křemičitanů. Ty pak nemusí být odstraněny při mytí a mohou přecházet do hotového výrobku. U barevných skel pak může docházet i k přenosu iontů kovů používaných k barvení, jako například železo, mangan, chrom a další. Obecně musí být barevná obalová skla odolnější vůči korozi, než skla bezbarvá. [1, 5]

Volba barvy obalového skla se řídí jednak požadavkem na odfiltrování nežádoucího podílu záření, jednak snahou dodat obalu líbivější vzhled. U bezbarvého skla je dovolen slabý namodralý, nazelenalý nebo narůžovělý odstín. Skleněné obaly jsou určeny hlavně pro výrobky tekuté, ale i pro kašovitě, práškově, kusově v nálevu nebo sušené. Jde především o obaly spotřebitelské, ale osvědčují se i větší skleněné obaly, například balóny pro ovocné šťávy a koncentráty. Potravinářské skleněné obaly se rozdělují obvykle do dvou hlavních skupin, a to na obalové sklo nápojové a obalové sklo konzervové. Obalové sklo nápojové zahrnuje obaly na mléko, pivo, víno, ovocné šťávy, limonády, sirupy, lihoviny, minerální vody, jedlý olej atd. [3, 4]

### 1.3 Papír

Papírenské výrobky jsou materiálem pro nejrůznější spotřebitelské i přepravní obaly. Důvodem je poměrná dostupnost suroviny, tj. především dřeva, dále široký sortiment papírenských výrobků včetně možnosti jejich zušlechťování impregnací a kombinací s plasty. Možnost opětového zpracování papírenského odpadu a konečně i relativně nízká cena tohoto druhu obalových materiálů je daná mimo jiné i značnou vyspělostí papírenské výroby. Papír je v širším slova smyslu možno definovat jako stejnoměrnou vrstvu zplstěných a odvodněných vláken naplavených vodou na síto. Bývají to vlákna převážně rostlinného původu. Papírenské výrobky do plošné hustoty  $150 \text{ g.m}^{-2}$  se označují jako papír, o plošné hustotě  $150 - 250 \text{ g.m}^{-2}$  jako kartóny a od  $250 \text{ g.m}^{-2}$  výše jako lepenky, avšak toto rozdělení nemá mezinárodní platnost. [3, 6]

Vlastnosti papíru, včetně těch, které jsou významné pro obalovou techniku, jako je například pevnost v tahu, pevnost v přetlaku nebo ve speciálních případech nepromastitelnost a odolnost proti rozmáčení, jsou dány výchozí surovinou a do značné míry i výrobním postupem. [6]

Surovinou pro výrobu papíru je dřevo, převážně smrkové a jedlové, v menší míře dřevo listnáčů. Chemicky se dřevo zpracovává buď kyselým, nebo alkalickým způsobem, kde jde o odbourání inkrustujících látek, zejména ligninu a hemicelulos. Do papíroviny, tj. mleté suspenze vláken v holandru, se přidávají některé látky, jimiž se má dosáhnout speciálních úprav papíru. Jsou to například klíždla, omezující nasákavost a rozpíjení barev či inkoustu, dle plniva – přidávaná zejména pro dosažení neprůsvitnosti, případně barviva. Vmíšením některých plastů, především melaminoformaldehydových nebo močovinoformaldehydových pryskyřic do papíroviny, se získávají papíry pevné za mokra. Dosahuje se u nich pevnosti v tahu za mokra 25 – 50 % z hodnoty, kterou mají za sucha, zatímco u neupravených papírů je tato hodnota za srovnatelných podmínek jen 5 – 15 % z původní pevnosti za sucha. [3, 4]

Velkým přínosem v obalové technice jsou papírové výrobky upravené impregnací respektive povlákáním. Papír je přitom nositelem mechanické pevnosti a izolačních vlastností, kdežto impregnační prostředek má většinou zajistit odolnost proti vodě, zabránit pronikání vodních par nebo i dalších plynů, zvýšit odolnost k chemickým vlivům, umožnit tepelné spájení obalového materiálu a někdy i zlepšit vzhled. Impregnační látky používané pro pa-

píry se obvykle rozdělují podle toho, v jakém stavu jsou aplikovány, a to na taveniny, vodné disperze a organické roztoky. [3, 6]

Způsob impregnace na bázi tavenin je velmi výhodný, protože se nemusí odpařovat rozpouštědlo. Vhodně se zde uplatňují látky typu uhlovodíků, především parafín a tzv. mikrokrystalické vosky, tedy tuhé produkty zpracování ropy. Běžný parafín obsahuje velký podíl uhlovodíků alifatické řady, má poměrně nízký bod tání, je značně křehký a vyznačuje se poměrně velkými šupinkovitými krystaly. Naproti tomu mikrokrystalické vosky obsahují velké množství isoalkanů, isoalkenů a naftenů, mají vyšší bod tání, jsou plastičtější, některé dosti lepivé, a krystalují v drobných jehlicích. Používají se všude tam, kde se vyžaduje větší ohebnost při nižších teplotách, například pro skládačky zmrazených potravin. [3]

Z ropných produktů lze jako impregnační činidlo použít ceresiny, které jsou amorfní. Méně vhodný je montánní vosk z hnědého uhlí, dále steariny a náhražky rostlinných vosků. Impregnační látka může buď prostupovat celou strukturou papíru, nebo může být nanesena na jeho povrch a to jednostranně i oboustranně. Dosažení souvislého povrchového laku je žádoucí zvláště tam, kde je třeba zajistit malou propustnost pro plyny, respektive páry. Ne-li žádoucí styk náplně s impregnační látkou, je vhodné použít ji jako mezivrstvu. K aplikaci tavenin na papír patří i tzv. extrudované nátěry. Tímto způsobem se nanášejí některé plasty, hlavně polyetylen, polypropylen a polyamidy. [3, 6]

Pokud jsou impregnační činidla ve vodných disperzích či v organických roztocích, musí se disperzní prostředí, respektive rozpouštědlo, odpařit. Vodné disperze např. polyvinylacetátu mají tu výhodu, že se s nimi bezpečněji pracuje, kdežto práce s organickými rozpouštědly, jako například organické roztoky plastů, nitrátů, celulosy, acetátu celulosy a jiné, vyžaduje dobrý odtah par vzhledem k jejich jedovatosti a k nebezpečí požáru a z ekonomických důvodů i regeneraci rozpouštědel. [3]

Další metodou úpravy papíru je jeho hydrofobizace. Jedná se o specifické chemické úpravy papíru pomocí komplexních solí vyšších mastných kyselin a o výrobu nepřilnavých papírů úpravou silikony. V prvním případě se nejčastěji užívají chromité komplexy stearové kyseliny. Nositelem hydrofobních vlastností je alkyl, zatímco chromitá složka má velkou afinitu k povrchu vláken papíru. Tuzemským preparátem používaným k impregnaci je Ceran CS ve vodném roztoku, který v hmotnostním množství 1- 4 g.m<sup>2</sup> zajišťuje vodovzdornost impregnovaného materiálu. [3, 6]

Impregnace papíru silikony zajišťuje nejen hydrofobnost, ale i lyofobnost a taktéž i velkou nepřilnavost k nejrůznějším materiálům. To umožňuje uplatnění silikonovaných papírů u rozsáhlého sortimentu výrobků, kde dříve působila jejich přilnavost k papíru značné potíže (např. cukrovinky, datle, fíky, zmražené potraviny, maso), ale i ve formě proložek například u dortových porcí a jiných pekařských výrobků, případně u krájených sýrů. Vlastní impregnace se obvykle dosahuje nanášením organických roztoků nebo emulzí silikonových preparátů v množství  $1 - 3 \text{ g.m}^{-2}$ . [3]

Papír se taktéž může kombinovat s plasty nebo kovovými fóliemi, a to zejména s fólií hliníkovou, kde jako lepidlová mezivrstva bývá použit mikrovosk. Tento vrstevný obalový materiál patří k nejlepším prostředkům chránícím před pronikáním vlhkosti. [4]

Pergamenový papír je nepromastitelný papír s vhodnými vlastnostmi vyrobený z kvalitní buničiny. Výroba spočívá v protahování 50 % kyselinou sírovou, přičemž celulosová vlákna zbobtnají a nabývají amyloidního charakteru. Tím ztrácí papír původní vláknitou strukturu a stává se více méně kompaktní blánou. Je nepropustný pro tuky a nerozmáčí se ani ve vroucí vodě, slouží k balení tučných a vlhkých potravin jako například masa, tvarohu, sýrů a tuků. [3]

#### **1.4 Balicí a povlakové materiály z požitelných látek**

Vedle běžných obalovin se v potravinářství používá i takových materiálů, jejichž společnou vlastností je požitelnost. Chemicky jsou velmi různorodé, většinou bývá základem některá ze tří hlavních skupin živin (cukry, bílkoviny a lipoidní látky). Kromě toho sem lze zařadit i některé látky syntetické. Všechny tyto požitelné obalové materiály se vyrábějí hlavně ve formě měkkých obalů nebo povlaků. Jednoduchým jedlým obalem je vlastně i vrstva ledu, kterou se potahují některé zmražené potraviny, aby nevysychaly a neoxidovaly. [7]

Balicí povlaky z jednoduchých cukrů, resp. disacharidů, mají obvykle omezenou ochrannou účinnost, protože jsou značně hygroskopické a jejich použitelnost je taktéž omezena jejich značnou sladkou chutí. Příkladem použití může být glazování proslazeného ovoce. [3, 7]

Obalovým sacharidovým materiálem, který se doporučuje i jako jedlý, je amylosa ve formě folií nebo povlaků. Amylosové filmy odolávají organickým rozpouštědlům a tukům a jsou

odolné i proti slabším kyselinám a zásadám. Jejich propustnost pro vodní páru i ostatní plyny je srovnatelná s propustností celofánu. Rozpustnost i mechanické vlastnosti amylosových folií jsou ovlivňovány esterifikací amylosových škrobů, a to zejména acetylací. Obaly na bázi amylosy jsou doporučovány k balení omáček, zmraženého masa, drůbeže, ryb i ve formě párkových střev. Amylosa se doporučuje i pro povrchovou úpravu papíru jako povlak zajišťující nepromastitelnost. [7]

Celulosevé obaly jsou nestrávitelné a mají nevhodnou kompaktní formu. Za požitelné jsou považovány ve vodě rozpustné deriváty celulosy (methylcelulosa, karboxymethylcelulosa), z nichž lze připravit transparentní folie i povlaky. [3]

Druhá velká skupina jedlých obalů vychází z proteinů. Praktický význam mají především želatina a umělá střívka. Výhodnost želatinových filmů k tvorbě jedlých obalů, a to nejčastěji ve formě kapslí, je oceňována ve farmacii. K povlékání se však používá želatina i v kombinaci s pektinem a algináty, cukrem a kaseinem a škrobem a pro pokryvy salámu i s přidávkem kyseliny metafosforečné. Osvědčeným jedlým obalem jsou umělá střeva klišovková. Nahrazují účelně, v jistém směru i hygieničtěji vepřová střívka. [7]

Balící a povlakové materiály s lipoidním charakterem jsou většinou látky hydrofobní, primárně odolné proti vodě s poměrně malou propustností pro vodní páry. Vosky lze použít jako požitelné povlaky, protože jsou chemicky značně stálé a většinou i fyziologicky zcela nezávadné. Jsou to estery vyšších mastných kyselin s vyššími primárními alkoholy. Z kyselin jsou ve voscích zastoupeny hlavně cerotová kyselina a montanová kyselina, jako alkoholická složka pak nejčastěji cetylalkohol, cerylalkohol a myricylalkohol. [3, 7]

## 1.5 Polymerní obalové materiály

Pro balení potravin se používá celá škála materiálů na bázi polymerů. Rozsah jejich využití se v současné době velmi rozšiřuje. Základní typy polymerních obalových materiálů využívaných v obalové technice jsou uvedeny v Tab. 1 [1]

Nejvíce se v obalové technice uplatňuje rozvětvený a lineární polyethylen, polyvinylchlorid, a to jak měkčený tak neměkčený, dále polystyren standardní (pro vstřikování), houževnatý i zpěňovatelný a kopolymery vinylidenchloridu, zejména jako disperze. [4]



Tab. 1. Základní typy polymerních obalových materiálů [1]

polyolefiny	vinylové polymery	dusíkaté polymery	polyestery	termosety
polyetylen polypropylen	polyvinylchlorid polystyren polyvinylacetát polyvinylalkohol	polyamidy polyuretany	polyethyltereftát polykarbonát termosetové polyestery	fenolformaldehydrové pryskyřice aminoformaldehydové pryskyřice epoxidové pryskyřice

Polyetylen je světově nejvíce produkovaným plastem. Jedná se o jednoduchý uhlovodíkový polymer, vyznačující se jednoduchým zpracováním a nízkou výrobní cenou současně s vhodnými vlastnostmi a to zejména dobrou odolností vůči vnějším vlivům. Polyetylen téměř nepropouští vlhkost, avšak má poměrně velkou propustnost pro plyny i pro některé jiné chemické sloučeniny a to zejména uhlovodíky. Polyetylen je velmi často kombinován s jinými polymery ve vícevrstevných strukturách. Největší využití polyethylenu jako balicího materiálu je při výrobě průmyslových obalů, folií, lahví na mléko, lahví na čisticí prostředky, povlaků a přepravních obalů pro široké spektrum výrobků.[8, 9]

Polypropylen se stal významným komerčně využívaným plastem v padesátých letech 20. století. V závislosti na použité katalýze a polymerizační metodě při výrobě polypropylenu, lze rozlišit několik typů, v závislosti na rozložení methylových skupin vůči základnímu řetězci, a to náhodně rozložené methylové skupiny kolem základního řetězce nebo všechny methylové skupiny se nacházejí na jedné straně základního řetězce, případně se methylové skupiny pravidelně střídají na každé straně řetězce. Největší využití tohoto polymeru je při výrobě folií a zejména pro výrobu obalů, misek a nádobí určených pro mikrovlnné ohřevy. [8, 9]

Polyvinylchlorid byl původně vyroben a patentován v roce 1912 v Německu. Jednalo se o tuhý plast, pro který se nenašlo využití. V dvacátých letech 20. století byla připravena měkčená verze tohoto polymeru a bylo zjištěno, že se jedná o flexibilní vodě odolný materiál. Původně byl vnímán jako náhrada gumy, dnes je PVC dostupné v obou formách, jak

v tuhé, tak i v měkčené, a stal se druhým světově nejprodukovanějším plastem. Stal se významným materiálem v obalové technice i díky jeho nízkým výrobním nákladům. Využívá se zejména při výrobě lahví a tub pro toaletní potřeby a kosmetiku, jako obalový materiál pro potraviny včetně mléčných výrobků a jedlých olejů. Foliové PVC se používá převážně pro balení másla, masa, drůbeže, ryb a čerstvého ovoce a zeleniny. Je vyráběn polymerací (katalyzovaná benzoyl peroxidem) vinyl chloridu při teplotách kolem 55 °C a zvýšeného tlaku. Výhodou PVC je odolnost vůči olejům, tukům a voskům stejně tak jako vůči organickým rozpouštědlům, pouze však za předpokladu že tyto látky neextrahují z plastu změkčovadla. Nevýhodou je nepříjemný pach, který se projevuje při oxidaci stabilizátorů po výrobě, z tohoto důvodu by folie neměly být ihned využity pro balení potravin. [8, 9]

## 2 KLASIFIKACE KONTAMINANTŮ

V potravinách se vyskytují nejrůznější cizorodé znečišťující látky, jejichž přítomnost může ohrozit zdraví. Mezi kontaminanty nepatří látky, jež jsou přirozenou součástí potravin.[10]

Kontaminanty mohou být toxické přímo, jiné se mohou stát toxickými až po určité přeměně, například může dojít k rozkladu kontaminantu v potravině nebo může reagovat se složkou potravy. V neposlední řadě může dojít k využití kontaminantu přítomným, jinak neškodným mikroorganismem, k vytvoření škodlivé látky. [10]

Kontaminanty z obalových materiálů mohou být rozděleny do několika skupin. Podle jejich původu, na rezidua výchozích látek, ze kterých je obal vyroben. Do této skupiny může být zařazena například isoftalová a tereftalová kyselina v PET obalech, dále pak styren jako reziduum v polystyrenových obalech a jeho kopolymerech, propylenglykol v polyesterových obalech, vinylchlorid v obalech vyrobených z PVC a jeho kopolymerů. U skleněných obalů by zde mohly být zařazeny ionty  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Možné kontaminanty z barevných skel jsou titan barvicí sklo nažloutle až hnědě (při 10% hm.). Železo, chrom a měď barvicí sklo zeleně. Mangan, který je využíván k odbarvování skel. Kobalt, patřící mezi nejintenzivněji barvicí složky skla, barvicí sklo do tónů modré barvy. A další přechodné kovy, které vzájemně interagují a tvoří rozmanité barvy skel. [1, 11]

Další skupinou kontaminantů jsou rezidua pomocných látek neboli aditiv. Tato rozsáhlá skupina může být rozdělena na několik podskupin a to především na změkčovadla, iniciátory, regulátory, katalyzátory, emulgátory, ochranné koloidy, rozpouštědla, tvrdidla, stabilizátory a antioxidanty. Poslední skupinou jsou rezidua produktů degradace polymeru nebo aditivních látek, kam může být zařazen acetaldehyd jako degradační produkt z PET lahví, kyselina chlorovodíková jako degradační produkt z obalů vyrobených z PVC, případně nitrosaminy jako produkty degradace elastomerů a pryží. [1]

### 2.1 Migrace kontaminantů

Migrace je definována jako přestup hmoty z vnějšího zdroje do potravy na mikroskopické úrovni založená na difúzních procesech. Je popsána difúzní matematikou pomocí Fickova zákona, kineticky i termodynamicky. Matematika popisuje tento proces jako funkci času, teploty, tloušťky obalového materiálu, množství kontaminantu v materiálu, rozdělo-

vacího a distribučního koeficientu. Kinetická část migrace popisuje, jak rychle dochází k přestupu kontaminantu, termodynamická část stanovuje, do jaké míry dojde k přestupu kontaminantu, když systém obal-potravina dosáhne rovnováhy. Kinetické a termodynamické aspekty migrace by neměly být spojovány. V případě velmi rychlého přestupu kontaminantu do potravin neplatí, že ve stavu rovnováhy bude i koncentrace kontaminantu vysoká. Pokud je migrace kontaminantu do potravin pomalým procesem, ale tento kontaminant má vyšší afinitu k potravině nežli k obalovému materiálu a je tomuto procesu poskytnuto dostatek času, může koncentrace kontaminantu dosáhnout velmi vysokých hodnot. [12]

Lze rozlišit dva základní typy migrace, a to migraci celkovou neboli globální a migraci specifickou. Celkovou migrací se rozumí přestup všech složek, známých i neznámých. Specifickou migrací se rozumí přestup jedné či více sledovaných složek, které bývají zpravidla hygienicky nebo toxikologicky významné. Některé hodnoty celkové migrace u nejpoužívanějších obalových folií pro potraviny jsou uvedeny v Tab. 2. [1]

Tab. 2. Hodnoty celkové migrace pro nejpoužívanější folie k balení potravin [1]

Polymer	Vodné simulanty [mg.dm <sup>-2</sup> ]	Olivový olej [mg.dm <sup>-2</sup> ]
větvený polyethylen	0,1-1,5	4-20
polypropylen	0,1-1,5	0,5-5
polyethylentereftalát	<0,2	0,3-6,9
měkčený polyvinylchlorid	0,5-3	3,0-100

## 2.2 Kontaminanty z polymerních obalů

### 2.2.1 Změkčovadla plastů

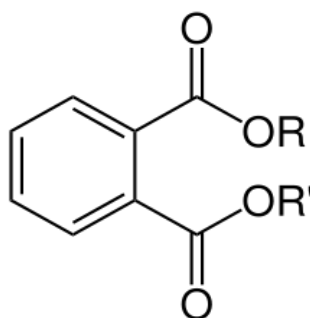
Jedná se o vysokovroucí rozpouštědla, obvykle kapalné látky, přidávané do plastů za účelem usnadnění zpracování nebo zvýšení pružnosti či houževnatosti. Princip účinku spočívá v nahrazení nekovalentních vazeb polymer-polymer za polymer-změkčovadlo, což vede ke zvýšení pohyblivosti řetězce polymeru. K tomuto jevu dochází zejména u termoplastů. U

termosetů, kde je polymer zesíťován trojrozměrnou sítí kovalentních vazeb, není změkčovadlo schopno tyto vazby nahradit a ke změkčení dochází obvykle ve velmi omezené míře. Mezi polymery, u kterých dochází nejnáze k měkčení, jsou PVC a jeho kopolymery a polymerované estery celulosy. Obvyklý obsah změkčovadla v plastu je v rozmezí 30 – 50 %.

Při použití změkčovadel, zejména v tenkých foliích, je velmi důležité, aby použité změkčovadlo mělo co možná nejnižší tenzi par. Limit pro tlak par použitého změkčovadla pro PVC byl stanoven na 4 mm rtuťového sloupce, při teplotě 225 °C, pro změkčovadla u esterů celulosy je tato hodnota mnohem vyšší. Mezi nejpoužívanější změkčovadla lze zařadit ftaláty, fosfáty, estery alifatických dvojsytných kyselin (estery kyseliny adipové), estery vyšších mastných kyselin, polymerní změkčovadla a jiné, například acetyltributylcitrát.

### 2.2.1.1 Estery kyseliny ftalové

Jedná se o organické sloučeniny širokého použití v průmyslu, označované pod souhrnným názvem ftaláty, zejména jako změkčovadla plastů v široké škále spotřebního zboží. Jejich použití v obalové technice pro potraviny je nyní velmi omezeno. Ačkoliv se některé ftaláty vyskytují přirozeně v uhlí, ropě a břidlicích, jejich vliv na zdraví z těchto zdrojů je zanedbatelný, avšak výsledek intenzivního využívání těchto sloučenin v kombinaci s jejich poměrně značnou perzistencí v prostředí, vedlo ke stavu, kdy tyto látky jsou nacházeny i v nízkých množstvích v potravinách. Obecný vzorec ftalátů je uveden na Obr. 1. [1, 14]



Obr. 1. Obecný vzorec esterů

kyseliny ftalové

Ftaláty jsou nejčastěji používané změkčovadla, a to zejména di-(2-ethylhexyl)ftalát na Obr. 2. Tyto sloučeniny jsou v řetězci polymeru vázány pouze fyzikálními silami, tudíž mohou lehce prostupovat do potravin z plastového obalu. [14]

Příčin kontaminace potravin ftaláty může být několik, a to v důsledku kontaminace vstupních surovin i meziproductů, kontaminace během zpracování suroviny nebo kontaminace již hotových výrobků z obalových materiálů. Migrace těchto esterů z obalu do potravin je ovlivněna několika faktory: [1, 12]

- délkou kontaktu
- teplotou
- druhem potravin
- druhem polymerního obalového materiálu použitého k výrobě obalu

Významný vliv na migraci ftalátů do potravin má samotné složení balené potravin. Čím více tuků potravina obsahuje, tím dochází k vyššímu přestupu ftalátů z obalu do potravin. [12]

Zpravidla se množství kontaminantů v potravinách vyskytuje v množství řádově setin až jednotek  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Může také docházet k extrémním případům a to zejména u velmi tučných potravin, kde obsah kontaminantů může dosahovat hodnot až desítek  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  [1]

Ke kontaminaci potravin dochází nejen migrací z obalu, ale i při používání pomůcek během výroby, které mohou být zdrojem kontaminace. Na základě tohoto předpokladu byla provedena studie, která zkoumala kontaminaci balených obědů pro maloobchodní prodej v polystyrenových obalech. Dále bylo zkoumáno, zda použití jednorázových PVC rukavic při výrobě a manipulaci s potravinami má vliv na další kontaminaci. Studie byla provedena v Japonsku, kde bylo v roce 2000 prodáno 335 milionů takto balených potravin. Z hygienického hlediska a zabránění mikrobiálnímu znečištění potravin a hotových pokrmů, jsou při výrobě těchto typů pokrmů používány jednorázové PVC rukavice a to dvou typů: měkké a středně tvrdé, které bývají dezinfikovány roztokem etanolu před jejich použitím. Vzhledem k faktu, že se jedná o organické rozpouštědlo, ve kterých jsou ftaláty dobře rozpustné, bylo zkoumáno, zda tento úkon má vliv na další zvýšenou migraci ftalátů. Použití PVC rukavic v potravinářství se v Japonsku rozšířilo v roce 1996, kdy došlo k sérii otrav jídlem způsobených bakterií *Escherichia coli* O-157. [15]

Ke studii byly použity balené hotové jídla od deseti různých prodejců. Každé zkoumané jídlo obsahovalo rýži, rybu nebo jiné maso, vajíčko a zeleninu. Dále pak byly vzaty vzorky jídel přímo ve výrobě v jednotlivých technologických úsecích se záměrem zjistit příčiny kontaminace. Byly porovnány 2 provozy, jeden používající PVC rukavice při výrobě a druhý používající rukavice z polyethylenu nebo nitril butadienu. Pro dezinfekci byl používán roztok o složení 67,9 % hm. ethanolu, 0,25 % hm. citrátu sodného, 0,25% hm. kyseliny mléčné a 31,6 % hm. vody. Všechny odebrané vzorky byly zmrazeny na teplotu  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  do doby jejich analýzy za pomoci metody GC/MS. Byly zjištěny mnohem vyšší koncentrace DEHP ve finálních výrobcích, než ve vstupních surovinách. Například v syrovém kuřeti bylo zjištěno množství  $0,08\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  DEHP, ve smaženém kuřeti  $13,1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  DEHP a v kuřeti po zabalení  $16,9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  DEHP. Sledováním technologického postupu bylo zjištěno, že ke kontaktu s možným zdrojem ftalátů dochází pouze při manipulaci s potravinou v PVC rukavicích, které obsahují až 41% DEHP. Analýza fritovacího oleje ukázala taktéž přítomnost zvýšeného množství DEHP po použití v hodnotách  $10,2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Přítomnost ftalátů v použitém fritovacím oleji byla zapříčiněna výluhem těchto látek z fritovaných kontaminovaných potravin. [15]

Závěr studie: - byly zjištěny mnohem vyšší hodnoty DEHP v potravinách opracovaných nebo zabalených za pomoci PVC rukavic než v neopracovaných potravinách

- potraviny zpracované nebo balené bez použití PVC rukavic (například při použití rukavic z nitril butadienové gumy) obsahovaly výrazně nižší hodnoty DEHP nežli potraviny zpracované nebo balené za pomoci PVC rukavic
- zjištěné zastoupení ftalátů v těchto výrobcích korespondovalo se zastoupením ftalátů v použitých PVC rukavicích
- použití výše popsaného dezinfekčního roztoku na bázi alkoholu výrazně zvýšilo migraci ftalátů z PVC rukavic a to poměrně rychle
- jiné zdroje ftalátů při výrobě balených obědů pro maloobchodní prodej než PVC rukavice v závodech nalezeny nebyly a spotřebitelské obaly byly vyrobeny z polystyrenu. [15]

Na základě nových poznatků zakázala japonská vláda v červnu 2000 používání PVC rukavic s obsahem DEHP v potravinářském průmyslu ve styku s potravinami a jejich dezinfekci.

fekci alkoholovým roztokem. Jako alternativu doporučila nitril butadienovou gumu, jako nejvíce podobný materiál PVC. [15]

#### 2.2.1.1.1 Zdravotní hodnocení ftalátů

Z hlediska vstupu ftalátů do organismu lze rozlišit několik cest a to vdechování, přes sliznici a potravou. Při vdechování se ftaláty dostávají přímo do krve přes stěnu plic. K tomuto typu intoxikace dochází zejména v uzavřených prostorách zejména s materiály z PVC (linoleum, interiéry aut). K prostupu ftalátů přes sliznice dochází zejména v případech používání některých zdravotnických pomůcek (z měkčeného PVC). K příjmu ftalátů potravou dochází zejména v případech, kdy jsou tyto potraviny baleny v PVC obalech, případně při jejich zpracování, či podávání dochází ke styku s materiály, ze kterých se do potraviny uvolňují, přičemž vysoký obsah tuku v potravě zvyšuje migraci ftalátů z obalu do potraviny. [16, 17]

Zdravotním nebezpečím ftalátů, jak u dospělých, tak i u dětí je zejména ohrožení funkce ledvin a jater. Taktéž zvyšují riziko vzniku alergií i astmatu. U dospívajících mužů dochází k atrofii reprodukčních orgánů, čímž narušují plodnost. K degradaci ftalátů v organismu dochází konjugací. Vzhledem k závažným zdravotním rizikům bylo používání těchto látek v některých nejrizikovějších případech omezeno, a to zejména při výrobě hraček pro kojence a při výrobě kosmetických přípravků. [16, 18]

Byl stanoven přípustný denní příjem těchto ftalátů, který je uveden v Tab. 3. [19]

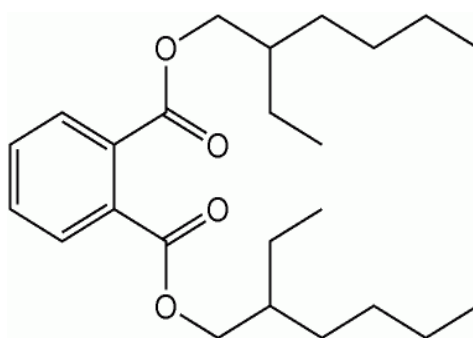
*Tab. 3. Přípustný denní příjem diesterů kyseliny ftalové pro dospělého člověka na kilogram hmotnosti těla [19]*

Ftalát	Přípustný denní příjem [mg.kg <sup>-1</sup> ]
di-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP)	0,05
benzylbutyl ftalát (BBP)	0,1
dibutyl ftalát (DBP)	0,05
dicyklohexyl ftalát (DCHP)	0,1
diethyl ftalát (DEP)	0,2



### 2.2.1.2 Di-(2-ethyl hexyl) ftalát (DEHP)

Jedná se o bezbarvou nebo nažloutlou olejovitou kapalinu prakticky bez zápachu. Bod tání DEHP je při teplotě  $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$  a teplota varu činí  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Je špatně rozpustný ve vodě, přibližná rozpustnost je  $0,3\text{ mg.l}^{-1}$ , avšak velmi dobře se mísí s většinou běžných organických rozpouštědel. S hustotou  $980\text{ kg.m}^{-3}$  je nepatrně lehčí než voda. Je řazen mezi perzistentní organické polutanty. Struktura DEHP je znázorněna na Obr. 2, molekulový vzorec DEHP je  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ . [20]



Obr. 2. DEHP

Bezpečnostní věty R/S: [20]

- R60 – Může poškodit reprodukční schopnost
- R61 – Může poškodit plod v těle matky
- S45 – V případě nehody okamžitě vyhledat lékařskou pomoc
- S53 – Zamezit expozici, před použitím si obstarat speciální instrukce

Účinky DEHP na lidské zdraví pochází zejména z testů na myších a krysách. K poškození zdraví zkoumaných zvířat docházelo, jak při expozici vysokými dávkami DEHP, tak i při dlouhodobém působení nižších dávek. Výsledky však není možné jednoznačně přenést na člověka zejména z důvodu možné rozdílnosti v metabolismu člověka a myši. Ani samotné projevy pozorované u zvířat se u člověka nemusí projevit. Nejdůležitější je expozice orální, která při velkých množstvích může vyvolat gastrointestinální potíže. U myši dochází k poškození ledvin a jater a taktéž ke ztrátě tělesné hmotnosti, snížení plodnosti, snížení porodní hmotnosti, poškození plodu u myši a krys. Klasifikace EPA řadí DEHP mezi pravděpodobné lidské karcinogeny, vyvolávající zejména rakovinu jater. Dále je podezřelý z poško-

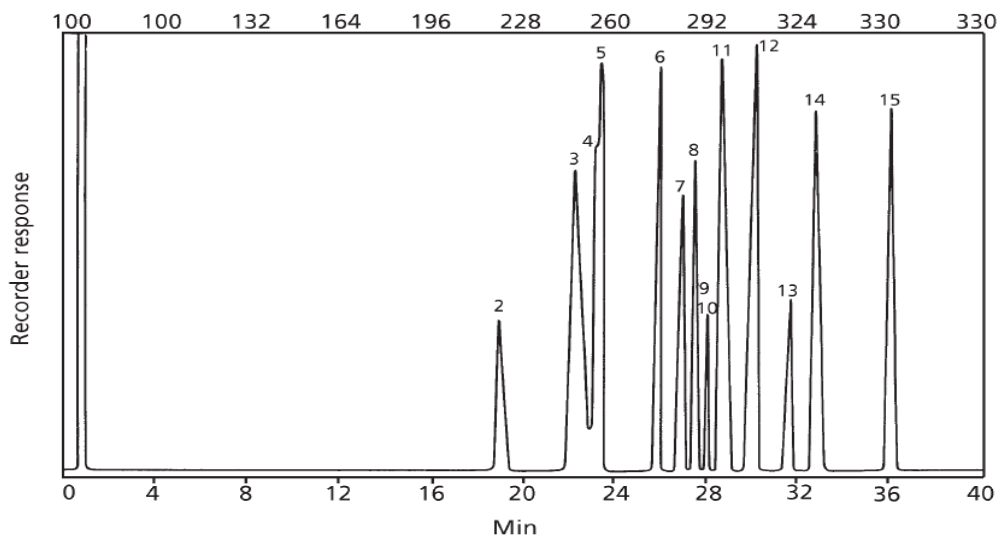
zování zdravého vývoje plodu a ovlivňování reprodukčních schopností. Jedná se o perzistentní látku, schopnou se kumulovat v organismu, zejména v tukových tkáních. [21]

### 2.2.2 Stanovení ftalátů

Ke stanovení změkčovadel se nejčastěji používá plynové chromatografie. Je využíváno izotermické plynové chromatografie, která má několik nedostatků a to nutnost pracovat se dvěma kolonami nebo se dvěma různými teplotami, aby bylo možné určit původní změkčovadlo a jeho produkty získané z hydrolýzy a esterifikace. [22]

Byla vypracována metoda překlenující tento nedostatek. Bylo použito duálního plamenově ionizačního detektoru. Byly použity dvě nerezové kolony 1,8 m x 13 mm zapojené v duálním operačním módu. Počáteční teplota v koloně byla 100 °C s nárůstem po čtyřech minutách o 8 °C.min<sup>-1</sup> až k teplotě 330 °C. Vstřikovací část a detektor byly udržovány při teplotě 270 °C. Tlak helia, vodíku a vzduchu byl 0,2 MPa. [22]

Vzorek změkčovadla v PVC byl rozpuštěn v tetrahydrofuranu, a čirý roztok byl vstříknut do plynového chromatografu. Pro tento účel je vhodný 1 % roztok polymeru, v případě že plast obsahuje 10 – 40 % stanovovaných změkčovadel. Získaný plynový chromatogram se směsicí esterových změkčovadel je uveden na Obr. 3. Většina běžně používaných změkčovadel může být identifikována na základě jejich retenčních časů. Byly identifikovány tyto změkčovadla: triethyl citrát(2), methylftalylethyl glykoát(3), ethylftalylethyl glykoát(4), dibutyl ftalát(5), dibutyl sebakát(6), acetyltributyl citrát(7), butylftalylbutyl glykoát(8), butylbenzyl ftalát(9), trioctyl fosfát(10), di(2-ethylhexyl) adipát(11), di(2-ethylhexyl) ftalát(12), di(2-ethylhexyl)(13), di(2-ethylhexyl) sebakát(14), di-n-decyl ftalát(15). [22]



Obr. 3. Chromatogram běžně používaného PVC [22]

### 2.3 Vinylchlorid

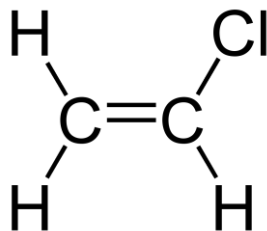
Za normálních podmínek se jedná o bezbarvý, zkapalnitelný, hořlavý plyn, těžší než vzduch. Vyznačuje se mírně nasládlým pachem. Se vzduchem může tvořit výbušné peroxidy. Vinylchlorid je ve vodě velmi málo rozpustný, rozpouští se téměř ve všech organických rozpouštědlech. Strukturální vzorec vinyl chloridu je uveden na Obr. 4., sumární vzorec je  $C_2H_3Cl$ . Teplota tání vinylchloridu je  $-154\text{ }^{\circ}C$  a bod varu je při teplotě  $-13\text{ }^{\circ}C$ . Při hoření vinylchloridu a vzduchu dochází ke vzniku oxidu uhličitého a kyseliny chlorovodíkové. [20]

V 70. letech 20. století bylo dokázáno, že monomer vinylchloridu, který byl jako reziduum zjištěn v PVC, je karcinogenní, což vyvolalo obavy u lidí přicházejících do styku s PVC, jak lidí ve výrobě tohoto plastu, tak i koncových uživatelů. Na vině byla použitá technologie. Tento problém byl vyřešen pokrokem ve zpracovatelské a kontrolní technologii. Až 95 % světově produkovaného vinylchloridu slouží k výrobě PVC, v roce 1998 byla celosvětová produkce vinylchloridu 27 000 tun. [8]

Bezpečnostní věty R/S: [20]

- R12 – Extrémně hořlavý
- R45 – Může vyvolat rakovinu

- S45 – V případě nehody okamžitě vyhledat pomoc
- S53 – Zamezit expozici, před použitím si obstarat speciální instrukce



Obr. 4. Strukturní vzorec vinylchloridu

Vzhledem k možnosti kontaminace potravin byly učiněny rozbory, které ukázaly, že voda balená v lahvích, vyrobených z PVC obsahuje průměrně  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  vinylchloridu. Dále pak bylo sledováno, zda balení potravin, kosmetiky a farmaceutických výrobků pomocí polyvinylových folií a obalů má vliv na kontaminaci těchto komodit vinylchloridem. Bylo zjištěno, že potraviny a kosmetické přípravky balené v PVC obalech byly kontaminovány až do  $20 \text{ mg.kg}^{-1}$ , stolní oleje do  $18 \text{ mg.kg}^{-1}$  a ocet do  $9,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Díky legislativnímu zásahu v 70. letech minulého století, došlo v mnoha zemích ke značnému snížení obsahu vinylchloridu v takto balených komoditách. V 80. letech byl stanoven průměrný denní příjem vinylchloridu pro obyvatele USA a Velké Británie na  $0,0004 \mu\text{g.kg}^{-1}$  na kilogram tělesné hmotnosti a den. Pozdější studie prokázaly přítomnost vinylchloridu v cigaretovém kouři a to v množství nanogramů na jednu cigaretu. [23]

### 2.3.1 Zdravotní hodnocení vinylchloridu

Nejdůležitější cesta expozice i vzhledem k těkavosti vinyl chloridu je inhalací. Méně významnou cestou je prostup kůží. Při akutní inhalační expozici dochází k závratím, únavě, zvracení a bolesti hlavy. Vysoké dávky vinyl chloridu mohou způsobit inhibici srážení krve, ztrátu vědomí až smrt. U některých lidí se při vysokých dávkách vinyl chloridu projevuje tzv. „vinyl chloride disease“, která se projevuje změnami na kostech v konečcích prstů, bolestmi kloubů i svalů a dochází ke zblednutí a snížení citlivosti konečků prstů. Podle klasifikace EPA, je vinyl chlorid považován za karcinogen a mutagen, způsobující rakovinu jater, plic, mozku a lymfatického a cévního systému. Limit koncentrace vinylchloridu v ovzduší je v České republice stanoven na  $7,5 \text{ mg.m}^{-3}$ . [23]

## 2.4 Kontaminanty ze skleněných obalů

Typické složení sodno-vápenato-křemičitého skla je zachyceno v Tab. 4. Pokud je sklo v kontaktu s vodou, většinou za zvýšené teploty a tlaku, pořadí, ve kterém složky skla přechází do potraviny, se řídí standardním vzorcem. Alkalické kovy sodík, draslík a lithium jsou prvními složkami, které přestupují do potraviny. Důvodem je nízká vázanost těchto složek ve struktuře skla. Následují prvky kovů alkalických zemin a to zejména vápník, hořčík, barium a stroncium. K nejnižší migraci dochází u prvků vícevazných a to železa, hliníku, arsenu, chromu, manganu atd. S výjimkou hliníku jsou tyto prvky zastoupeny v hmotě skla ve velmi malých koncentracích. [11, 24]

Tab. 4 Typické složení sodno-vápenato-křemičitého skla [24]

složka	% hm.	složka	% hm.
SiO <sub>2</sub>	73,0	CaO	10,0
Na <sub>2</sub> O	15,0	+	
+		MgO	
K <sub>2</sub> O		SO <sub>3</sub>	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05

Na základě studie migrace složek z nejpoužívanějšího skleněných obalu ve Velké Británii, byla zjištěna celková migrace a migrace jednotlivých prvků ze skleněných obalů. Pro stanovení celkové migrace byla vzata skleněná nádoba naplněná vodou podle normy ISO 3696, teploty 121 °C po dobu 60 minut, což přibližně odpovídá několikaměsíčnímu skladování při pokojové teplotě a taktéž simuluje prodlouženou komerční sterilizaci. Největší celková migrace byla zjištěna u zeleného skla a to v hodnotě 2,5-4,4 mg.dm<sup>-2</sup>, nižší hodnota celkové migrace byla zjištěna u bílého skla, a nejnižší (0,5 mg.dm<sup>-2</sup>) byla zjištěna u skla hnědého. Podle zjištění se na celkové migraci nejvíce podílel oxid křemičitý u všech typů sledovaných skel. Migrace prvků, obsažených v menším množství, zejména v případě barevných skel dosáhla v případě antimonu, baria, molybdenu, selenu, cínu, titanu a vanadu hodnoty menší než 1 ppm. Pro další skupinu prvků byla zjištěná migrace ještě nižší, a to

menší než 0,1 ppm. Jednalo se o kadmium, chrom, kobalt, železo, olovo, hořčík, nikl a zinek. Specifikem hnědého skla je vysoký obsah fluoridů a to až do 5 % hm. Proto byla zkoumána migrace tohoto elementu u bílého, zeleného a hnědého skla. Bylo zjištěno, že migrace fluoridových iontů je nejnižší u bílého a zeleného skla a to v hodnotách do 13 ppb. Situace u hnědého skla byla značně odlišná, migrace fluoridů dosáhla hodnot 300 ppb. Vzhledem k jiným typům skel je tato hodnota několikanásobně vyšší. Ze zdravotního hlediska hodnota 300 ppb nepředstavuje závažné riziko, vzhledem k faktu, že v pitné vodě z vodovodního řádu bývá obsah fluoridů v rozmezí 10-1300 ppb. Závěrem studie bylo zjištěno, že migrace všech složek ze skleněných obalů nepředstavuje riziko, protože v mnohých případech byla migrace nižší nebo srovnatelná s obsahem těchto prvků v pitné vodě z vodovodního řádu. [24]

## 2.5 Kontaminanty z papírových obalů

Papír jako takový velmi špatně odolává vlhkosti a proto nemůže být použit pro balení potravin s vyšší aktivitou vody. Při balení suchých potravin je migrace látek z papíru do potravin velmi ztížena, avšak čistý papír se jako balící prostředek nepoužívá, pro tyto účely se papír impregnuje nebo povlakuje rozličnými látkami. Z tohoto hlediska pochází drtivá většina kontaminantů z těchto přídatných látek. Výjimkou mohou být chlorované fenoly, které vznikají při bělení papíroviny a dále pak sirouhlík, který vzniká při sulfátové metodě odbourávání ligninu. Recyklované papíry se pro potravinářské účely téměř nevyužívají, pokud jde o primární obaly, které jsou v přímém kontaktu s potravinou. Důvodem je výskyt rozličných zdraví škodlivých látek pocházejících zejména z barevných potisků (inkoustů) použitého papíru. Avšak pokud je recyklovaný papír využit pouze jako mezivrstva a není v přímém kontaktu s potravinou, může být použit. Příkladem takového použití může být tzv. tetrapak, což je obal vytvořený kombinací papíru, hliníkové folie a polyethylenu. [1, 24]

### 2.5.1 Kontaminanty v recyklovaném papíru

Pro výrobu a samotné použití recyklovaného papíru je nutné odstranit z použitého papíru širokou škálu kontaminantů, které ovlivňují technologické zpracování papíru i jeho jakost a následné použití. Jedná se o směsi různého původu, které se do papíru dostaly v průběhu používání konečnými spotřebiteli nebo při samotné výrobě. Nehledě na to, co bude

z recyklovaného papíru vyráběno, je důležité vylepšit vzhled papíru, jeho mechanické vlastnosti a celkovou kvalitu, což se děje odstraňováním kontaminantů z odpadního papíru určeného k recyklaci, tento úkon je základní kámen při recyklaci. V závislosti na obsahu kontaminantů se určuje použití konečného produktu a taktéž se identifikují nejzávažnější kontaminanty. Pro příklad může být uvedena výroba kapesníků z recyklovaného papíru, kde jsou požadavky na čistotu papíru a velmi dobré savosti. V tomto případě jsou za nejzávažnější kontaminanty považovány foliové povlaky z polymerů, plniva a barviva. Samotné kontaminanty obsažené v papíře můžeme rozdělit na několik skupin a to na aditiva přidávané do papíru při výrobě, aditiva při zpracování papíru a zbytky zůstávající na papíru u koncového spotřebitele. [25]

Mezi aditiva přidávané do papíroviny při samotné výrobě mohou být zařazeny jíly, křídly a barviva a mnohé další látky usnadňující technologii výroby. Do aditiv, která jsou přidávány v průběhu zpracování, mohou být zařazeny tiskařské inkousty, folie, polyethylen, adheziva, škroby, sponky a případně jiné chemické aditiva. Mezi kontaminanty pocházející od uživatelů papíru mohou být zařazena zbytky potravin, nečistoty anorganického i organického původu v důsledku používání papíru. Mezi nejobtížněji odstranitelné kontaminanty při recyklaci papíru patří skupina látek přidávaných při zpracování papíru, zejména tiskařské inkousty a adheziva, způsobující vážné problémy při technologii recyklace a následném použití recyklovaného papíru. [25]

Recyklovaný papír používaný v obalových materiálech pro potraviny je zdrojem minerálních olejů, které přestupují do potravin v neakceptovatelném množství. Jedná se o látky, které obsahují 15-25 % aromatických sloučenin, převážně s jedním až třemi aromatickými kruhy. Pokud je potravina balena v recyklovaném papíru, většina uhlovodíků může přestoupit do potravin během několika týdnů. Děje se tak u uhlovodíků s obsahem do 20 uhlíků ve své struktuře. Nepotištěný recyklovaný papír obsahuje 300 – 1000 mg.kg<sup>-1</sup> minerálních olejů. Hlavním zdrojem je inkoust použitý pro tisk novin, který obsahuje až 3000 mg.kg<sup>-1</sup> olejů. Stanovený denní přípustný příjem těchto olejů je 0,01 mg.kg<sup>-1</sup> tělesné hmotnosti. Z této hodnoty byl stanoven maximální obsah minerálních olejů v potravinách na 0,6 mg.kg<sup>-1</sup>. [26]

V roce 1997 bylo prokázáno, že sušené dětské mléko a jiné potraviny balené v krabicích z recyklované lepenky po dobu alespoň několika týdnů bylo kontaminováno uhlovodíky v koncentracích 10-150 mg.kg<sup>-1</sup>. Taktéž bylo zjištěno, že ani polymerní vrstva na papíro-

vých obalech z recyklovaného papíru nezastaví migraci uhlovodíků do potravin. Jak bylo popsáno výše, tenké polymerové folie jsou propustné pro uhlovodíky. Z tohoto hlediska není vhodné používání recyklovaných papírů pro účely balení potravin. Tenká hliníková folie v obalech tetrapak je schopna tuto migraci zastavit. [26]

## 2.6 Kontaminanty z kovových obalů

Obojí, ocel i cín, hrály důležitou roli v potravinářském průmyslu po staletí. Nejdéle lidstvem používaným kovem je cín, který byl v posledních staletích nahrazen pocínovaným ocelovým plechem, který je pozitivně hodnocen zejména díky své pevnosti a snadné tvarovatelnosti. Pocínovaný plech je znám již od 14. století z Bavorska. Nevýhodou cínu je jeho poměrně nízká teplota tání, která způsobuje nízkou mechanickou odolnost. V dnešní době se již cín jako takového v obalové technice nevyužívá a v některých oblastech, jako je například pivovarnictví nebo mlékárenství, se již nevyužívá ani pocínovaných plechů, které byly nahrazeny nerezavějící ocelí. [9, 24]

### 2.6.1 Pocínovaný plech

Pocínovaný plech je dominantním materiálem v kovové obalové technice a nachází uplatnění v balení všech druhů výrobků. Vzhledem k faktu, že se jedná o kov, nejzávažnějším případem migrace kontaminantů do potravin, je koroze. Proto musí být vzata do úvahy povaha materiálu, jak byl obal vyroben, jak je obal používán a jaké jsou možnosti koroze a následné migrace složek kovu do potravin. [9, 27]

Pocínovaný plech se skládá z ocelového plátu se střední tvrdostí, splňující požadované normy. Tloušťka ocelového plátu závisí na použití obalu. Obvyklou tloušťkou je 0,25 mm, pro dvoudílné konzervy je obvyklá tloušťka 0,2 mm. V poslední době vzhledem k úsporám v nákladech na výrobu obalů došlo ke snížení váhy plechovek, což vedlo ke snížení tloušťky ocelového plátu v konzervách až na hodnoty menší než 0,18 mm. Cínová vrstva je mnohem tenčí. Dříve bylo používáno k pokovování namáčení plechů do roztaveného cínu, dnes je užíváno galvanické pokovování. Vzhledem k použití se volí různá tloušťka cínové vrstvy. Pro agresivní potraviny jako je sterilované ovoce a zelenina se používá silné vrstvy cínu, dosahující plošné hmotnosti až  $11,2 \text{ g.m}^{-2}$ . Pro méně agresivní potraviny se používá vrstvy cínu o plošné hustotě kolem  $2,8 \text{ g.m}^{-2}$ . K pokovování dochází zpravidla oboustranně, kde průměrná tloušťka cínové vrstvy je v rozmezí 0,4-0,5  $\mu\text{m}$ . Snahou posledních let je



ztenčení cínové vrstvy na minimum, avšak za zachování vlastností zabraňující korozi. Nej důležitější je kovová vazba podkladu k cínové vrstvě, která má významný vliv na samotnou korozi pocínovaného plechu. V neposlední řadě dochází k lakování vnitřních ploch plechovek převážně pomocí bis(2-ethylhexyl)dekanoátu nebo acetyltributylcitrátem vypalované při teplotě 200 °C po dobu 8-10 minut. [9, 24, 28]

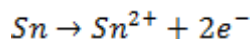
Důležitým aspektem kontaminace pocházejícím z plechovkových obalů, je způsob, jakým je obal vytvořen. Největší vliv na tento aspekt má spojový lem na plechovce. V minulosti byl využíván čistý cín nebo slitina cínu a olova. V dnešní době se těchto materiálů v obalech pro potraviny již nevyužívá a to zejména z důvodu možné kontaminace potravin olovem. V současné době se nejvíce užívá mechanického spojení lem, který bývá obohacen o polyuretan, jenž zabezpečí dokonalou těsnost obalu. V neposlední řadě mají na kontaminaci potravin vliv i sterilační procesy užívané v konzervárenství, kdy je kovový obal i potravina vystavena několikaminutovému zvýšení teploty až k hodnotám 121 °C. Tato teplota může vyvolat nebo zrychlit rozpouštění kovu v potravine a způsobit tak zvýšenou migraci složek obalu do potravin i v závislosti na pH balené potravin. Některé hodnoty pH pro základní potraviny balené v plechovkových obalech jsou uvedeny v Tab. 5. [24, 27]

*Tab. 5. Hodnoty pH některých vybraných potravin obvykle balených v kovových konzervách [24]*

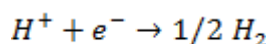
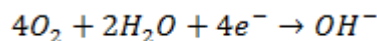
Potravina	Citronový džus	Třešně	Kyselé zelí	Hrušky	Mrkev	Sardinky	Mléko
pH	2,3	3,4	3,5	4,2	5,2	6	6,8

### **2.6.1.1 Koroze pocínovaných obalů**

Na vzduchu cín tvoří poměrně stabilní vrstvu oxidů, která brání dalším oxidačním procesům. Ve vodném prostředí o pH 3-10 a prostého komplexotvorných sloučenin, je tato vrstva oxidů stále poměrně stabilní. Ve vodném prostředí s pH mimo tento interval nebo v přítomnosti komplexotvorných činidel, dochází u cínových vrstev ke korozi a k rozpouštění kovu. Základní reakce na anodě může být popsána následovně: [27]



Aby proběhla anodová reakce popsaná výše, musí proběhnout současná katodová redukční reakce, která pojme uvolněné elektrony. Mohou nastat takovéto případy: [27]



Vzhledem k postavení cínu a vodíku v elektrochemické řadě prvků, probíhá redukce vodíku jen velmi nesnadno. Pokud je atmosféra v obalu prostá kyslíku, je koroze velmi pomalá. Cín je také schopen tvořit komplexy, které značně urychlují korozi. Tvoří je zejména s halogeny a s organickými sloučeninami a to kyselinami. Nejdůležitější organické kyseliny tvořící komplexy s cínem v potravinách jsou kyselina jablečná, citronová, šřavelová, vinná. Koroze ochranné cínové vrstvy způsobí následnou korozi základního ocelového plátu, což může způsobit nejen kontaminaci potravin kovem, ale i k vytvoření trhlin a děr v obalu, kterými dojde k mikrobiální kontaminaci sterilního obsahu. [24, 27]

Byl zaznamenán případ otravy z tuňákové konzervy, která byla postihnuta korozí. V důsledku nekompaktnosti obalu došlo ke kontaminaci bakterií *Clostridium botulinum* produkující bakteriální toxin botulin. Ve Velké Británii takto došlo k otravě dvou starších lidí. [24, 27]

Mezi hlavní kontaminanty z kovových plechovek patří cín, železo a hliník, jako minoritní kontaminanty mohou být uvedeny měď, chrom, sulfidy a kontaminanty z vnitřních laků plechovek. [27, 28]

### 2.6.1.2 Měď

Zpravidla se nachází jako minoritní složka ocele použité pro výrobu kovového plátu, která se při korozi plechovky uvolňuje současně s ionty železa. Může se také nacházet ve svárech plechovek, které mohou být v extrémních případech v kontaktu s potravinou. Jelikož se jedná v porovnání s ostatními přítomnými kovy o kov ušlechtilý, je jeho koroze silně potlačena vlivem méně ušlechtilých kovů. Z tohoto důvodu se nejedná o závažný kontaminant v kovových obalech, avšak svým působením může podpořit rozpouštění jiných méně ušlechtilých kovů. [24, 27]

### 2.6.1.3 Sulfidy

Některé potraviny, zejména maso, obsahují sirné bílkoviny, které se při zpracování mohou rozkládat a tvořit se složkami obalu, v tomto případě s cínem nebo železem sulfidy. Z hlediska toxicity se nejedná o závažný problém, protože jde o málo rozpustné sloučeniny, avšak vyznačují se silným černým zbarvením, které ovlivňuje organoleptické vlastnosti výrobku a může ve spotřebiteli vyvolat negativní pocity. [27, 28]

### 2.6.1.4 Vnitřní laky kovových obalů

Laky, používané zejména ve vnitřních stranách kovových konzerv, mají několik důležitých funkcí: [28]

- zabraňují organoleptickým změnám potravin zejména v důsledku koroze a následného rozpouštění kovu v potravine
- zabraňují zbarvování vnitřní strany plechovky, zejména v důsledku vzniku sulfidů kovů v interakci s potravinami bohatých na síru (maso, ryby a některé druhy zeleniny)
- zabraňují zbarvování potraviny sulfidy v důsledku interakce kovů z obalu a potraviny.

Funkčním principem je zmenšování plochy, na které probíhají anodové reakce (rozpuštění kovu) a taktéž zmenšování plochy, na které probíhají katodové reakce (redukce potravinových barviv, vedoucí ke změně barvy). V potravinářství se používá celá řada laků, například olejopryskyřičné, fenolické, akrylové, epoxidové, epoxido-fenolické a vinylové. [28]

### 2.6.2 Nerezavějící ocel

Počátky nerezavějící ocele sahají až do roku 1819, kdy Michael Faraday pozoroval odolnost vůči oxidaci atmosférických vlivů a různých činidel u železo-chromové slitiny. Nerezavějící ocel, jak ji známe dnes, má původ v Angli kolem roku 1912, kde byla vytvořena nerezavějící ocel chromového a nikl-chromového typu. V pravé nerezavějící oceli by neměl být obsah chromu nižší než 10-12 % hm. Pokud se jedná o nikl-chromovou ocel, neměl by být podíl chromu nižší než 8 % hm. Vzhledem k vysoké ceně nerezavějící ocele nebyla nikdy používána v jednorázových obalech, avšak je používána v mnoha oblastech potravinářského průmyslu a některých vratných nebo transportních obalech. Zde mohou být uvedeny různé pomůcky při výrobě potravin, strojové zařízení potravinářských výroben,

transportní tanky pro kapalné potraviny (mléko, oleje) vratné obaly (pivní sudy) a v neposlední řadě potrubí a ventily pro transport tekutých složek potravin při výrobě. Ve všech případech je nerezavějící ocel v kontaktu s potravinami nebo jejich vstupními složkami a to mnohdy po velmi dlouhé období, proto je důležité sledovat možnost migrace kontaminantů z tohoto typu materiálu. [24, 29]

### **2.6.2.1 Koroze nerezavějící ocele**

Existuje obecný předpoklad, že je nerezavějící ocel zcela imunní vůči korozi, což zcela neplatí. I nerezavějící ocel koroduje, avšak projevy koroze jsou zcela odlišné, než které pozorujeme u jiných kovových materiálů. Koroze, které nerezavějící ocel podléhá a která se jeví jako problém v potravinářském zpracování, je zejména lokalizovaná koroze. Do které může být zařazena koroze šěrbinová, mezikrystalická, koroze namáhaných míst nebo koroze na hranicích zrn. [29]

Vliv na korozi nerezavějící ocele má zejména vysoká teplota, nízké pH a zvýšená koncentrace chloridových aniontů. Byla provedena studie, která zjišťovala migraci chromu z nerezavějící ocele u kyselých džusů při výrobě. Bylo zjištěno, že lisované džusy o pH 2,5-3 obsahovaly oproti čerstvému ovoci zvýšené množství chromu a to v množství 10-20 ppb, toto množství pocházelo zejména z kontaktu ovoce s nerezavějící ocelí při sklizni a v průběhu zpracování. [24]

### **2.6.3 Hliníkové obaly**

Hliník tvoří přibližně 8 % hm. zemské kůry. Volně se vyskytuje především ve sloučeninách. Hliník je rezistentní korozi v oblasti pH 6,0 – 8,0, kde v kontaktu se vzduchem tvoří souvislou vrstvu oxidů, bránící další korozi. Tento jev se nazývá pasivací. V oblasti pH vyšší jak 8,0 nebo při pH nižším jak 6,0 anebo v přítomnosti komplexotvorných ligandů je koroze hliníku akcelerována. Hliník se v obalovém průmyslu používá zejména při výrobě plechovek pro nealkoholické nápoje a hliníkových folií. Používá se zejména díky své dokonalé nepropustnosti pro kyslík, vlhkost a jiné látky. [9]

Vzhledem k nízkému pH (2,5-3,0) sycených nealkoholických nápojů (Coca-cola, Sprite) musí být vnitřní strana plechovky lakována, aby nedocházelo k přímému kontaktu potravin s hliníkem. Byl zkoumán obsah hliníku v Coca-cole balené v hliníkové plechovce, PET lahvi a skleněné lahvi po dobu 120 dní a po dobu větší než 400 dní. Po 120 dnech sklado-

vání Coca-coly v lakované hliníkové plechovce byl zjištěn obsah hliníku v rozmezí 15-250  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Po 400 denním skladování se obsah hliníku v nápoji zvýšil na hodnoty 400-800  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . V PET a skleněných obalech se zjištěné množství hliníku pohybovalo v rozmezí 15-20  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , tedy několikanásobně méně. [30]

### 3 LEGISLATIVNÍ ÚPRAVA KONTAMINANTŮ V POTRAVINÁCH

Legislativní úprava týkající se kontaminantů v potravinách, platící pro členské země EU je obsažena v nařízení Rady (EHS) č. 315/93 ze dne 8. 2. 1993. Toto nařízení obsahuje postupy pro kontrolu látek kontaminující potraviny. Především stanovuje, že potravina obsahující neakceptovatelné množství kontaminantů nesmí být uvedena na trh. Dále pak stanovuje, že množství kontaminantu v potravine musí být na co nejnižší úrovni dosažitelné vhodným technologickým zpracováním a dodržováním výrobních postupů. V neposlední řadě definuje maximální přípustné koncentrace pro různé druhy kontaminantů. [31]

Dne 1. 3. 2007 vstoupilo v platnost nařízení Komise (ES) č. 337/2006, definující maximální koncentrace některých kontaminantů. Stanovuje maximální týdenní příjem olova na  $25 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  tělesné hmotnosti, maximální týdenní příjem kadmia na  $7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  tělesné hmotnosti, maximální týdenní příjem rtuti na  $1,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  tělesné hmotnosti a stanovuje množství anorganického cínu, které dráždí trávicí trakt na  $150 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  tělesné hmotnosti, maximální týdenní příjem PCB a dioxinů na  $14 \text{pg}\cdot\text{kg}^{-1}$  toxického ekvivalentu Světové zdravotnické organizace. [31]

Vyhláška 38/2001 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami udává: [31]

- plasty a výrobky z plastů nesmějí uvolňovat do potravin své složky v množstvích přesahujících  $60 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  potraviny
- obsah monomerního vinylchloridu ve výrobcích z polyvinylchloridu a jeho kopolymerů nesmí být vyšší než  $1 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  konečného výrobku
- opakované použití papírových obalů pro přímé balení potravin se nepřipouští
- papírové obalové materiály mohou dosahovat nejvyšší vlhkost 8 %
- lakovaná plocha o obsahu  $1 \text{dm}^2$  smí obsahovat nejvýše 25 mg změkčovadel
- povrchová úprava (zejména lakováním, pocínováním, povlakem z plastů, glazováním, smaltováním) musí být souvislá, stejnoměrně nanesená, s minimálním množstvím mikroskopických pórů, dobře lpící na výrobku. Po dobu používání výrobku určeného pro styk s potravinami se při předepsaných podmínkách používání povrchová úprava nesmí odlupovat

vat, mít zjevné rýhy, trhliny, puchýřky nebo jiná porušení. Pokud se povrch výrobků moří, nesmějí se vyskytovat nemořená místa

- na výrobu kovových výrobků určených pro styk s potravinami je přípustné oboustranné olejování plechů dioktylsebakátem, butylstearátem, vazelinovým olejem, methylestery mastných kyselin C12-C18 z přírodních olejů a tuků a polypropylénovým olejem

- množství maziva na jedné straně smí být nejvýše  $0,25 \text{ g.dm}^{-1}$

- na výrobu kovových výrobků určených pro styk s potravinami je přípustná pasivace pocínovaných plechů v lázni s obsahem chromanu nebo dvojchromanu. Zbytky pasivační lázně musí být z plechu odstraněny řádným vymytím

- povoluje použití bis(2-ethylhexyl)-ftalátu pouze u plastů v kontaktu s beztukovými potravinami se specifickým migračním limitem do  $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  potraviny

- barviva a pigmenty smí obsahovat nejvíce těchto následujících látek v hmotnostních procentech: 0,01 % barya, 0,1 % chromu, 0,01 % kadmia, 0,01 % selenu, 0,005 % rtuti, 0,05 % antimonu, 0,01 % arzenu, 0,01 % olova

## ZÁVĚR

Obal je v přímém kontaktu s potravinou a to mnohdy po velmi dlouhou dobu, kde u konzerv může tato doba dosahovat až několika let a mnohdy i v extrémních podmínkách (sterilizační teploty, obaly pro mikrovlnný ohřev atd.). V mnoha případech je obal vystaven působení relativně agresivních složek potravin (organické kyseliny v džusech), které mohou ovlivnit použitý obal a potraviny v něm balené. Proto je nezbytné, aby obal neovlivňoval zdravotní nezávadnost balené potravin a v neposlední řadě ani jeho organoleptické vlastnosti.

Z hlediska balení potravin a možné kontaminace není možné nalézt naprosto inertní materiál, který by do potravin neuvolňoval žádné kontaminanty. V širokém spektru dnes používaných materiálů pro balení potravin mohou být nalezeny materiály uspokojivé z hlediska rizika kontaminace, avšak i materiály velmi rizikové.

Pokud je brána v úvahu toxicita a množství prostupujících kontaminantů, jeví se jako nejvhodnější materiál pro potraviny bílé sodno-vápenato-křemičité sklo, které uvolňuje ionty kovů v množství a složení, které přibližně odpovídá iontovému složení běžné pitné vody. Ovšem z hlediska výroby, transportu, mechanických vlastností a hmotnosti skla není tento materiál vhodný k balení všech typů potravin.

Dalším vhodným materiálem se jeví kovové obaly, které musí být ovšem vhodně povrchově upraveny. Jako nejlepší úprava se jeví galvanické pokovování v kombinaci s vnitřním lakováním. V případě dobře zvládnuté technologie a manipulaci (zachování integrity vnitřního laku) dochází jen k poměrně nízkým kontaminacím obsahu.

Z polymerních materiálů se jako nejvhodnější a nejbezpečnější jeví neměkčené typy plastů, zejména polyethylen, naproti tomu měkčená verze PVC patří mezi nejméně vhodné obalové prostředky pro potraviny bohaté na tuk.

Papír jako takový, pro své špatné bariérové vlastnosti, je nevhodným materiálem pro balení potravin. Určitých zlepšení lze dosáhnout kombinací s jinými materiály, zejména polymery, případně hliníkovými foliemi. Recyklovaný papír je nejméně vhodným materiálem pro balení potravin, jehož použití jako primárního obalu je i legislativně zakázáno.



Jako nejzávažnější kontaminanty z toxikologického hlediska byly stanoveny změkčovadla (ftaláty a adipáty), těžké kovy (olovo) a uhlovodíky.

Jako největší problém ftalátů lze uvést jejich karcinogenitu, vysokou perzistenci v prostředí, rozpustnost zejména v tukových fázích u potravin bohatých na tuk a jejich vysoké procentuální hmotností zastoupení v měkčených polymerech, ve kterých nejsou vázány chemicky, pouze fyzikálními silami, díky nimž dochází k vysoké migraci do potravin.

Nebezpečí těžkých kovů, a zejména olova, spočívá především v jejich vysoké toxicitě. Jednou z možností, kdy dochází k zvýšenému příjmu olova z potravy, jehož původ je z obalu, je v případě plechovkových obalů pájených slitinami s obsahem olova (z dovozu ze zemí, kde se tato technologie ještě používá).

Uhlovodíky, jako kontaminanty z obalových materiálů, lze nalézt zejména v případě recyklovaných papírů. Jedná se o uhlovodíky s počtem až 20 uhlíků ve své struktuře a s jedním až třemi aromatickými kruhy. Z tohoto důvodu je u nás použití recyklovaného papíru, bez dalších bariérových ochranných vrstev, zakázáno. Využití nachází v trojvrstevných obalech s vrstvou polymeru a hliníkové folie, jakožto dalších bariér proti možné kontaminaci.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] VELÍŠEK, J. *Chemie potravin* 3. 1. vyd. Tábor: OSSIS, 1999. 368 s. ISBN 80-902391-5-3
- [2] VICKIE, A., CHRISTIAN, E. *Essentials of food science*. 1. vyd. NY: Springer, 2008. 543 s. ISBN 978-0-387-69939-4
- [3] ŠTEPEK, J., a kol. *Polymery v obalové technice*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981. 532 s. ISBN 678-621-798-1
- [4] PAINE, F., HEATHER, Y. *A handbook of food packaging*. 2. vyd. NY: Springer, 1992. 497 s. ISBN 0216932106
- [5] AMAL, P. *Chemistry of glasses*. 2. vyd. NY: Springer, 1990. 367 s. ISBN 0412278200
- [6] GELLERSTEDT, G., EK, M. *Paper chemistry and technology*. Ilust. Vyd. Berlin: Walter de Gruyter, 2009. 400 s. ISBN 978-3-11-021343-0
- [7] EMBUSCADO, E. *Edible films and coatings for food applications*. Ilust. vyd. NY: Springer, 2009. 403 s. ISBN 978-0-387-92823-4
- [8] BESWICK, R., DUNN, J. *Plastics in packaging – Western Europe and North America*. 1. vyd. Shawbury: Rapra Publishing, 2002. 156 s. ISBN 1-85957-329-0
- [9] HANLON, F. *Handbook of package engineering*. 1. vyd. NY: McGraw-Hill, 1971. 698 s. ISBN 70-124138
- [10] Bezpečnost potravin: Informační centrum bezpečnosti potravin [online]. [cit. 2011-3-12]. Dostupný z WWW: <http://www.agronavigator.cz/az/vis.aspx?id=76821>
- [11] WOLF, M., B. *Chemie skla*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1978. 472 s. ISBN 04-810-78
- [12] MASSEY, L., K. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers - A Guide to Packaging and Barrier Materials*. 2. vyd. NY: William Andrew Publishing, 2003. 610 s. ISBN 1-884207-97-9
- [13] GLENN, D. *Encyclopedia of chemistry*. 5. vyd. NY: Wiley-interscience, 2005. 1831 s. ISBN 0471615250

- [14] PAMORNAT, K., THAVARUNGKUL, P. Trace phthalate and adipate esters contaminated in packaged food. *Journal of Environmental sciences and health*. 2007, part B, č. 42, s. 569-576. ISSN 0360-1234
- [15] YUKARI, T., SUSUMU, I. Di(2-ethylhexyl) phtalate contamination of retail packed lunches caused by PVC sloves used in the preparation of food. *Food Aditives and Contaminants*. 2001, roč. 18, č. 6, s. 569-579. ISSN 0265-203
- [16] HEUDORF, U. Phtalates: toxicology and exposure. *Internacional Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2007, roč. 210, č. 5, s. 623-634. ISSN 1438-4639
- [17] RUTHANN, A., PEROVICH, J. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric enviroment*. 2009, roč. 43, č. 1, s. 170-181. ISSN 1352-2310
- [18] BORNEHAG, C., G., SUNDELL, J. The association between asthma and allergic symptoms in children and phtahalates in house dust: a nested case-control study. *Environ Health Perspect*. 2004, roč. 112, č. 14, s. 1393-1397. ISSN 0091-6765
- [19] WASTON, D., H. *Food Chemical Safety - Contaminants*. Ilust. vyd. Cornwall: Woodhead Publishing, 2001. 322 s. ISBN 1-85573-462-1
- [20] Ministerstvo životního prostředí: Integrovaný registr znečišťování - Di-(2-ethyl hexyl) ftalát [online]. [cit. 2011-2-18]. Dostupný z WWW: <http://www.irz.cz/irz/new/node/28>
- [21] Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations: DEHP [online]. [cit. 2011-4-01]. Dostupný z WWW: <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol77/77-01.html>
- [22] CROMPTON, ROY. *Determination of Additives in Polymers and Rubbers*. 1. vyd. Shawbury: Smithers Rapra Technology, 2007. 437 s. ISBN 978-1-84735-022-0
- [23] INTERNATIONAL PROGRAME ON CHEMICAL SAFETY. *Vinyl chloride: health and safety guide*. 1. vyd. Geneva: World Health Organization, 1999. 28 s. ISBN 9241511095

- [24] KATAN, L. *Migration from food contact materials*, 1. vyd. Londýn: Blackie academic & professional, 1996. 303 s. ISBN 0-7514-0237-0
- [25] ROLAND, W., J. *Technology of paper recycling*. ilustr. vyd. NY: Springer, 1995. 401 s. ISBN 0751400173
- [26] BIEDERMAN, M. Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks. *European Food Research and Technology*. 2010, roč. 230, č. 5, s. 785-796. ISSN 14382377
- [27] FEDRIZZI, L., BONORA, P. *Organic and Inorganic Coatings for Corrosion Prevention - Research and Experiences*. 1. vyd. Londýn: Maney Publishing, 1997. 352 s. ISBN 978-1-86125-030-8
- [28] COLES, R., MCDOWELL, D. *Food Packaging Technology*. 1. vyd. Oxford: Blackwell Publishing, 2003. 346 s. ISBN 978-1-84127-221-4
- [29] NÜRNBERGER, U. *Stainless Steel in Concrete - A State of the Art Report: (EFC 18)*. 1.vyd. Londýn: Maney Publishing, 1996. 35 s. ISBN 978-1-86125-008-7
- [30] DUGGAN, J. Aluminium beverage cans as a dietary source of aluminium. *The medical journal of Australia*. 1992, roč. 156, č. 9, s. 604-605. ISSN 73046878
- [31] Portál veřejné správy: Zákony [online]. [cit. 2011-3-1]. Dostupný z WWW: <http://portal.gov.cz/>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PVC	polyvinylchlorid
PET	polyethyltereftalát
GC	plynová chromatografie
MS	hmotnostní spektrometrie
DEHP	bis(2-ethylhexyl) ftalát
EPA	agentura pro ochranu životního prostředí
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
PCB	polychlorované bifenyly

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1. Obecný vzorec esterů kyseliny ftalové.....</i>	<i>21</i>
<i>Obr. 2. DEHP .....</i>	<i>25</i>
<i>Obr. 3. Chromatogram běžně používaného PVC .....</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 4. Strukturní vzorec vinylchloridu .....</i>	<i>28</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1. Základní typy polymerních obalových materiálů .....</i>	17
<i>Tab. 2. Hodnoty celkové migrace pro nejpoužívanější folie k balení potravin.....</i>	20
<i>Tab. 3. Přípustný denní příjem diesterů kyseliny ftalové pro dospělého člověka na kilogram hmotnosti těla.....</i>	24
<i>Tab. 4. Typické složení sodno- vápenato-křemičitého skla.....</i>	29
<i>Tab. 5. Hodnoty pH některých vybraných potravin obvykle balených v kovových konzervách .....</i>	33