

Karolina Gottfried
Katarzyna Sztuka
Hanna Statroszczyk
Ilona Kołodziejka

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny
Katedra Chemii, Technologii i Biotechnologii Żywności

Biodegradowalne i jadalne opakowania do żywności z polimerów naturalnych

Karolina Gottfried, Katarzyna Sztuka, Hanna Statroszczyk, Ilona Kołodziejka: Biodegradowalne i jadalne opakowania do żywności z polimerów naturalnych.

Artykuł jest przeglądem literatury, dotyczącym wykorzystania polimerów naturalnych do wytwarzania jadalnych powłok powierzchniowych lub opakowań do żywności. Omówione zostały właściwości folii z różnych białek i polisacharydów oraz sposoby poprawy ich właściwości użytkowych poprzez modyfikacje fizyczne, chemiczne i enzymatyczne. Przedstawiono również możliwości włączania w matrycę polimerową nanonapełniaczy i scharakteryzowano właściwości otrzymanych nanokompozytów polimerowych. Ponadto wskazano możliwości poszerzenia właściwości użytkowych folii z naturalnych polimerów poprzez wprowadzenie dodatkowych substancji, przede wszystkim o aktywności przeciwdrobnoustrojowej.

Wprowadzenie

Opakowania są nieodłącznym elementem wielu produktów i w znacznym stopniu decydują o ich handlowej atrakcyjności. Według Raportu WorldPackaging, wartość całego światowego rynku opakowaniowego wynosi 424 mld dolarów i stale się zwiększa. Prognozy przewidują, iż w roku 2014 może on osiągnąć poziom niemal 600 mld dolarów. Ponad połowa opakowań produkowanych na świecie wykorzystywana jest w branżach związanych z przemysłem spożywczym [1].

Wymagania konsumentów w stosunku do poszczególnych produktów żywnościowych wciąż rosną. Coraz częściej zwracają oni uwagę na jakość oferowanego produktu, co stawia nowe wyzwania dla producentów opakowań na świecie. Obecnie opakowanie nie powinno spełniać jedynie funkcji ochronnej, informacyjnej czy marketingowej, lecz także wykazywać dodatkowe właściwości użytkowe. W wyniku tego powstają nowe generacje opakowań, które pozwalają utrzymać, a nawet poprawiać jakość pakowanego produktu, co jest bardzo pożądaną cechą, szczególnie, jeśli chodzi o pakowanie żywności. Doskonałym przykładem są opakowania aktywne i inteligentne.

Materiałami opakowaniowymi najczęściej są: papier i tektura, tworzywa sztuczne, metal, drewno i szkło. Tworzywa sztuczne, zaraz po opakowaniach papierowych, są drugim co do częstości stosowania materiałem opakowaniowym na świecie. Tak dużą popularność zyskały ze względu na łatwość formowania, trwałość, korzystne właściwości użytkowe oraz niski koszt produkcji. Niebiodegradowalnymi polimerami do formowania takich

Karolina Gottfried, Katarzyna Sztuka, Hanna Statroszczyk, Ilona Kołodziejka: Biodegradable and edible food packaging from natural polymers.

A review of literature concerning the use of natural polymers for the production of surface edible coatings or food packaging is presented. The properties of films made from various proteins and polysaccharides and ways to enhance their useful properties through physical, chemical and enzymatic modifications are discussed. The possibilities to include nano fillers into the polymer matrix are also presented and properties of obtained nano composites are characterised. Moreover, the possibilities of the enlargement of the natural film useful properties through the introduction of additional substances first of all with antimicrobial activity are indicated.

opakowań są najczęściej polietylen, polichlorek winylu, polipropylen i polistyren. Niestety, po okresie eksploatacji nie ulegają one łatwo rozkładowi, tzn. fotodegradacji, degradacji chemicznej lub mikrobiologicznej, przyczyniając się do zalegania dużej ilości odpadów na wysypiskach śmieci. Aby temu zapobiec Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej ustanowiły w grudniu 1994 r. Dyrektywę 94/62/EC regulującą gospodarkę odpadami w krajach Unii Europejskiej. Wymieniona regulacja prawna opiera się na koncepcji dyrektyw „nowego podejścia”, których zadaniem jest dbanie o to, aby w obrocie znajdowały się produkty bezpieczne dla zdrowia, życia i środowiska. Wprowadziła ona dla wszystkich rodzajów opakowań wymagania związane z produkcją i składem surowcowym, przydatnością do ich wielokrotnego użytkowania oraz recyklingu.

Recykling opakowań z tworzyw sztucznych wiąże się z problemami technicznymi i ekonomicznymi, a ich spalanie bez odzysku energii przyczynia się do zanieczyszczenia środowiska. Konieczne jest więc prowadzenie badań nad wykorzystaniem biodegradowalnych polimerów do wytwarzania opakowań o dobrych właściwościach użytkowych i przyjaznych dla środowiska.

Biodegradowalne materiały opakowaniowe

Averous i Boqullon sklasyfikowali biodegradowalne polimery w następujących grupach [2]:

- polimery izolowane z biomasy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, do których należą polisacharydy, lipidy oraz białka,

- polimery syntetyzowane przez mikroorganizmy lub genetycznie modyfikowane rośliny, polihydroksyalikany (PHA),
- polimery syntetyzowane chemicznie z monomerów otrzymanych w procesie fermentacji biomasy, np. polilaktyd (PLA),
- polimery otrzymywane z surowców petrochemicznych: polikaprolaktony (PCL), poliestroamidy (PEA), alifatyczne kopoliestry (PBSA) oraz aromatyczne kopolimery (PBSA).

Produkcja opakowań z syntetycznych biodegradowalnych polimerów jest jednakże kosztowna, dlatego w celu zredukowania kosztów ich wytwarzania, a także zwiększenia hydrofilności i przyspieszenia rozkładu, łączy się je z takimi polimerami naturalnymi, jak skrobia, chitozan czy kazeina [3,4,5].

Prowadzone w ostatnich latach badania idą w kierunku otrzymywania w pełni biodegradowalnych materiałów, wytwarzanych wyłącznie z surowców naturalnych, białek i polisacharydów. Nie tylko ulegają one biodegradacji, ale mogą być spożywane razem z zapakowanym produktem. Do ich wytworzenia mogą być stosowane polisacharydy otrzymywane z surowców odnawialnych, takie jak skrobia kukurydziana i ziemniaczana. Ponadto ważnym aspektem ekologicznym jest fakt, iż do pozyskiwania niektórych naturalnych polimerów, np. kolagenu czy żelatyny można wykorzystać uciążliwe dla środowiska odpady lub produkty uboczne przemysłu spożywczego, m.in. skóry ryb. Takie podejście stwarza dwukierunkową możliwość minimalizacji odpadów poprzez ich przetworzenie do wartościowych produktów oraz wykorzystanie tych produktów do otrzymywania między innymi biodegradowalnych materiałów opakowaniowych, a przez to stworzenie możliwości zmniejszenia ilości zużytych opakowań z tworzyw sztucznych.

Białka i polisacharydy są więc z jednej strony obiecującymi surowcami do wytwarzania opakowań alternatywnych dla niebiodegradowalnych i biodegradowalnych syntetycznych materiałów, z drugiej jednakże wytworzone materiały wykazują niekorzystne niektóre właściwości użytkowe. Z tego względu prowadzone są liczne badania nad ich polepszeniem.

Jadalne folie opakowaniowe – surowce i właściwości

Jadalne folie białkowe otrzymywane są między innymi z kolagenu, żelatyny, kazeiny, białek soi i orzechów ziemnych, natomiast polisacharydowe ze skrobi, pektyn oraz chitozanu.

Kolagen – główny składnik tkanki łącznej kręgowców i bezkręgowców to jadalne białko występujące w skórze, ścięgnach, chrząstkach, kościach, błonach łącznotkankowych i naczyniach krwionośnych. Jego właściwości fizyczne i chemiczne różnią się w zależności od źródła pochodzenia, gatunku i temperatury życia zwierzęcia. Wyróżniają one z istnienia wielu typów genetycznych kolagenu różniących się masą i długością cząsteczek, składem i sekwencją aminokwasową oraz strukturą przestrzenną [6].

Nierozpuszczalne osłonki otrzymywane z wyizolowanego kolagenu umieszcza się na wędzonych produktach mięsnych, np. na szynce, w celu ochrony podczas gotowania przed wniknięciem elastycznej siatki w głąb wyrobu. Po zakończeniu obróbki termicznej siatkę usuwa się, natomiast osłonka kolagenowa może być spożyta wraz z produktem. Materiały kolagenowe używane są rów-

nież do pokrywania plastrów mięsa, które są następnie umieszczane na tackach polistyrenowych przykrywanych folią z polichlorku winylu. Obecność pokryć kolagenowych zapobiega „poceniu się” tak opakowanego mięsa, sprzyja zachowaniu barwy i zapobiega utlenianiu lipidów. Folie z udziałem kolagenu ograniczają, podobnie jak materiały z tworzyw sztucznych, niekorzystne zmiany jakościowe na powierzchni przechowywanej zamrażalniczo wołowiny, a ponadto rozpuszczają się podczas obróbki termicznej mięsa, jeżeli były wytworzone z niemodyfikowanego białka [7].

Na drodze chemiczno-termicznej obróbki kolagenu otrzymywana jest żelatyna mająca dobre właściwości foliotwórcze. Białko to znalazło zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, głównie spożywczego, fotograficznego i farmaceutycznego. Z żelatyny m. in. wytwarzane są jadalne kapsułki służące jako osłonki leków i innych substancji czynnych, zabezpieczając je jednocześnie przed działaniem światła i tlenu z powietrza. Ich produkcję rozpoczęto już w roku 1834 [8].

Głównym źródłem żelatyny otrzymywanej na skalę przemysłową są surowce łącznotkankowe zwierząt stałocieplnych. Jednakże obecnie konsumenci coraz bardziej sceptycznie podchodzą do spożywania produktów zawierających żelatynę z tego źródła. Główną przyczyną są przekonania religijne oraz możliwość zachorowania na choroby wywołane przez priony. Z tego względu zainteresowanie wzbudza żelatyna pozyskiwana z produktów ubocznych przemysłu rybnego [9,10,11]. Jej właściwości fizykochemiczne różnią się w zależności od gatunku i środowiska życia ryb. Żelatyna z ryb butujących w ciepłych wodach, takich jak sola, tilapia czy karp charakteryzuje się lepszą termostabilnością i właściwościami reologicznymi w porównaniu z tą pozyskiwaną z ryb pochodzących z wód zimnych, takich jak dorsz, łosoś czy mintaj. Właściwości te mają bezpośredni związek ze składem aminokwasowym tego białka. Fizyczne właściwości żelatyny zależą nie tylko od jej pochodzenia, składu aminokwasowego, ale również od metody otrzymywania [9,12]. W ostatnim czasie prowadzone są badania nad wykorzystaniem jej do produkcji jadalnych folii opakowaniowych [10,13,14,15,16].

Białka roślinne, których źródłem jest soja od wieków były cennym składnikiem diety krajów Dalekiego Wschodu. Już od dawna wykorzystywana jest ona tam również do produkcji mleczka sojowego, które po ogrzaniu do temp. ok. 90°C ulega polimeryzacji, tworząc nierozpuszczalną powłokę. Wykorzystanie mleczka sojowego do produkcji folii jadalnych na szeroką skalę jest jednak nieopłacalne i nieprzydatne w przypadku wysokowydajnych linii technologicznych. W celu przeskalowania produkcji do warunków przemysłowych w latach siedemdziesiątych została opracowana i jest obecnie doskonała technologia otrzymywania powłok jadalnych z izolatów białek soi [17,18,19,20,21]. Właściwości folii z białek soi, w tym ich wygląd, zależą od pH roztworu, z którego są wytwarzane. Folie uzyskane z roztworów o pH 6 są z reguły nieprzezroczyste, podczas gdy formowane z roztworów o pH w zakresie 8÷12 są przejrzyste i gładkie [21]. *Gannadios* i in. wykazali, że możliwe jest uzyskanie homogenicznych folii z izolatów białek soi również w pH 1÷3 [18]. Natomiast nie udało się ich uformować z roztworów o pH zbliżonym do punktu izoelektrycznego (pH 4,5), z powodu koagulacji białka [18,19]. pH roztworów foliotwórczych wpływa również na intensywność barwy folii wytwarzanych z białek soi. Folie uzyskane z roztworu o pH 10 mają jasnożółty

odcień, natomiast zwiększenie pH do 12 powoduje, że wytworzone folie przybierają intensywny czerwony odcień. Zmiany zabarwienia folii mogą być wynikiem pozostałości barwników w izolatach białek [22].

Szeroko rozpowszechnionym polisacharydem w przyrodzie jest chityna, występująca w ścianach komórkowych większości grzybów oraz w strukturach szkieletu zewnętrznego licznych bezkręgowców, w tym skorupiaków i owadów. Handlowym źródłem pozyskiwania chityny są pancerze takich skorupiaków, jak: krewetki, ostrygi, kraby, homary czy kryle antarktyczne. Podczas alkalicznej deacetylacji chityny otrzymuje się chitozan. Należy on do nietoksycznych polikationowych polimerów zbudowanych z reszt D-glukozaminy połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Folie chitozanowe są przezroczyste, bezbarwne lub lekko żółtawe w zależności od źródła pochodzenia chitozanu i grubości materiału [23,24,25]. W środowisku wodnym o odczynie kwaśnym pęcznieją, a nawet rozpuszczają się, natomiast w środowisku o pH ok. 6 ich rozpuszczalność zmniejsza się i zależy od stopnia deacetylacji polimeru [26]. Na właściwości mechaniczne folii wpływa masa cząsteczkowa chitozanu [27] oraz rodzaj i stężenie kwasu użytego do jego rozpuszczenia [24].

Prowadzone są również badania nad wykorzystaniem kazeinianów jako składników folii opakowaniowych. Otrzymuje się je przez strącenie kazein z odtłuszczonego mleka w pH 4,6 w temp. 20°C. Następnie rozpuszcza się te białka przez doprowadzenie pH do 6,7 przy użyciu roztworu wodorotlenku sodu, potasu, wapnia lub magnezu uzyskując odpowiednie sole [28,29,30].

Folie kazeinowe są z reguły bez zapachu i bez smaku, przezroczyste lub półprzezroczyste, co zależy od sposobu ich formowania, czystości białka i rodzaju frakcji. Podobnie jak większość folii białkowych, folie kazeinowe są całkowicie rozpuszczalne w wodzie [28, 29, 31].

Ze względu na łatwy dostęp i niską cenę polimerem wykorzystywanym w przemyśle na bardzo szeroką skalę jest skrobia. Polisacharyd ten stosuje się między innymi do poprawy tekstury i konsystencji produktów żywnościowych, a także do produkcji materiałów opakowaniowych [32,33]. Skrobia zbudowana jest z dwóch makrocząstek: amylozy odpowiedzialnej za żelowanie i rozgałęzionej amylopektyny. Stosunek tych dwóch sacharydów różni się w zależności od źródła, z jakiego skrobia została pozyskana i wpływa na właściwości użytkowe wytworzonych folii [34].

Pomysłodawcą wykorzystania skrobi do produkcji materiałów opakowaniowych był *Griffin*, który w latach 70-tych włączył ten biodegradowalny polimer w strukturę polietylenu w stosunku 10:90 [35]. W otrzymanej folii skrobia spełniała jedynie rolę wypełniacza ułatwiającego fragmentację materiału. W latach 80-tych rozpoczęto łączenie syntetycznych polimerów z modyfikowaną skrobią w procesie ekstruzji. Wytworzone w ten sposób materiały wykazywały zbliżoną wytrzymałość mechaniczną do jednoskładnikowych folii syntetycznych, lecz mniejszą rozciągliwość. Od lat 90-tych badania skupiają się nad wytworzeniem materiałów opakowaniowych bazujących również na czystej skrobi [34,36]. Bardzo przydatny jest tu również proces ekstruzji pozwalający na otrzymanie skrobi termoplastycznej. Otrzymane z niej materiały opakowaniowe, podobnie jak te otrzymane z udziałem celulozy są biodegradowalne, lecz niejadalne.

Folie białkowe i polisacharydowe stanowią dobrą barierę przed dostępem tlenu i ditlenku węgla. Hydrofilowa natura białek i polisacharydów sprawia jednakże, iż wytworzone folie charakteryzują się nadmierną rozpuszczalnością oraz wykazują słabe właściwości barierowe wobec pary wodnej w porównaniu z polimerami syntetycznymi. Cechują się też niewielką rozciągliwością, rzędu kilka procent [37]. Właściwości te w znacznym stopniu ograniczają ich zastosowanie w przemyśle opakowaniowym. Aby folie z naturalnych polimerów znalazły praktyczne zastosowanie, konieczne jest zredukowanie niepożądanych cech użytkowych przez ich modyfikację.

Modyfikacje jadalnych folii opakowaniowych

Folie opakowaniowe wykonane z biopolimerów można modyfikować czynnikami fizycznymi (promienie γ , UV, temperatura), chemicznymi (kwas cytrynowy, aldehydy, karboimidy) oraz enzymami (transglutaminaza, laktaza, tyrozynaza).

Poprawa właściwości użytkowych folii białkowych przy użyciu promieniowania wiąże się ze zmianą konformacji użytych polimerów, utlenianiem niektórych reszt aminokwasów, powstawaniem wolnych rodników oraz reakcjami rekombinacji i polimeryzacji [38]. Efekt naświetlania promieniami γ zależy od kilku czynników, takich jak stężenie białka i jego struktura, obecność tlenu oraz dawka promieniowania. Promieniowanie zwykle polepsza barierowość wobec pary wodnej i wytrzymałość mechaniczną oraz ogranicza rozpuszczalność folii. Niestety, reakcje sieciowania zachodzące podczas tych procesów nie są do końca poznane i uniemożliwiają precyzyjną kontrolę zmian w strukturze wytworzonych folii [38÷42]. Na przykład poddanie polimerów zbyt dużym dawkom promieniowania prowadzi do degradacji polimerów i pogorszenia właściwości użytkowych materiałów opakowaniowych

Jako chemiczne czynniki sieciujące łańcuchy polimerowe najczęściej stosowane są aldehydy (mrówkowy, glutarowy). Związki te podczas reakcji wchodzi w skład wiązania sieciującego poprzez wytworzenie mostków między wolnymi grupami ϵ -aminowymi reszt lizyny i hydroksylizyny lub wolnymi grupami karboksylowymi reszt kwasu glutaminowego i asparaginowego cząsteczek białka. Bezpieczniejsze są jednakże modyfikacje polimerów przy użyciu karbodiimidów, których działanie polega na tworzeniu wiązań sieciujących bez włączania się do układu. Najczęściej stosowanym w tej grupie związkiem jest 1-etylo-3(3-dimetyloaminopropyl) karbodiimid [43,44].

Modyfikacje chemiczne ograniczają głównie rozpuszczalność wytworzonych folii. Użycie aldehydów dodatkowo poprawia ich wytrzymałość mechaniczną, barierowość wobec pary wodnej oraz termostabilność. Niestety związki te wykazują działanie toksyczne, co ogranicza ich zastosowanie w przemyśle spożywczym. Rozwiązaniem jest zastąpienie aldehydów nietoksycznymi związkami, takimi jak: kwas cytrynowy, chlorek wapnia czy cukry redukujące [29,45÷48]. Stopień usieciowania tymi związkami jest jednak zdecydowanie mniejszy.

Alternatywą dla modyfikacji chemicznych są modyfikacje enzymatyczne. Reakcje przeprowadzane z użyciem enzymów charakteryzuje wysoka specyficzność, brak produktów ubocznych oraz niskie zapotrzebowanie energetyczne. Wadą jest niekiedy zbyt wysoka cena enzymów. Do enzymatycznego sieciowania jadalnych folii można wykorzystać transglutaminazę (TG). Niedrogi, handlowy



preparat tego enzymu dostępny jest również na krajowym rynku. Enzymatyczne sieciowanie białek przy użyciu TG ogranicza rozpuszczalność wytworzonych folii [16,48]. Wpływa również na właściwości mechaniczne [49,50] i przepuszczalność pary wodnej [47,51÷54], przy czym kierunek zmian wykazany przez różnych autorów jest różnorodny. Wynika to ze stosowania odmiennych warunków przy wytwarzaniu folii obejmujących: rodzaj białka, skład mieszaniny filmotwórczej, warunki reakcji sieciowania i metody formowania folii.

Nanonapełniacze

W ostatnich latach bardzo duże zainteresowanie wzbudzą nanomateriały. Na świecie bardzo wiele zespołów badawczych prowadzi badania z zakresu chemii, biochemii, medycyny, inżynierii materiałowej czy fizyki wykorzystując właściwości nanocząsteczek [55]. Nanonapełniacze znalazły również zastosowanie w przemyśle opakowaniowym. Duże znaczenie mają nanokompozyty wytworzone z polimerów syntetycznych. W dobie opakowań biodegradowalnych coraz więcej uwagi poświęca się także nanokompozytom z udziałem polimerów naturalnych, takich jak skrobia, żelatyna czy chitozan.

W strukturę polimerowych materiałów opakowaniowych wprowadzane są nanonapełniacze zawierające w swojej budowie krzem, takie jak montmorylonit, saponit czy hektoryt. Nanonapełniacze te należą do rodziny 2:1 trójwarstwowych filokrzemianów. Ich zewnętrzne warstwy stanowią tetraedry krzemianowo-tlenowe, natomiast wewnętrzną warstwę tworzą oktaedry glinowo-tlenowo-wodorotlenowe. W zależności od rodzaju nanonapełniacza kation glinu może być zastępowany przez kationy żelaza lub magnezu. Grubość warstwy montmorylonitu uzależniona jest od jego składu i wynosi od 1 do 2,1 nm, natomiast długość od 100 do 150 nm. Między płytkami obserwuje się zjawisko tzw. adsorpcji międzypakietowej, w której biorą udział kationy wapnia, sodu lub potasu. Oddziaływanie płytek z tymi kationami oraz cząsteczkami wody odbywa się poprzez słabe siły van der Waalsa [56].

Większość nanonapełniaczy, w tym montmorylonit, mają naturę hydrofilową, co sprawia, iż są one niekompatybilne z polimerami syntetycznymi. W związku z tym w celu zwiększenia powinowactwa do syntetycznej matrycy polimerowej przeprowadza się modyfikacje montmorylonitu różnymi związkami organicznymi. Najczęściej stosowanymi czynnikami modyfikującymi są czwartorzędowe sole alkioloamoniumowe zawierające objętościowe grupy organiczne o ładunku dodatnim, z długimi łańcuchami alkilowymi ($C_3 - C_{18}$). Takie modyfikacje zwiększają hydrofobowość powierzchni nanonapełniacza, przez co ułatwiają wnikięcie cząsteczek polimeru między jego warstwy [55]. Natomiast hydrofilowe nanokompozyty wykazują wyższe powinowactwo do naturalnych polimerów.

Ze względu na sposób wnikięcia matrycy polimerowej między poszczególne warstwy nanonapełniacza, Ray i Okamoto wyróżnili trzy różne typy nanokompozytów [56]:

1. Nanokompozyty interkalowane – polimer wnika między warstwy nanonapełniacza, właściwości takich nanokompozytów przypominają materiały ceramiczne; łańcuchy polimerowe są rozmieszczone w warstwowej strukturze krzemianu w sposób regularny i zgodny z jego formą krystalograficzną,

2. Nanokompozyty flokulowane – wnikięcie polimeru w strukturę nanonapełniacza jest podobne do nanokompozytów interkalowanych; różnica polega na tym, iż w nanokompozytach flokulowanych obserwuje się dodatkowe oddziaływania grup hydroksylowych krawędź-krawędź,

3. Nanokompozyty eksfoliowane – polimer wnika w strukturę nanonapełniacza między jego poszczególne warstwy. Nanokompozyty eksfoliowane charakteryzują się największym stopniem dyspersji nanonapełniacza w matrycy polimerowej.

Wg Marucci i in., nanokompozyty z udziałem polimerów naturalnych osiągają strukturę eksfoliacyjną oraz eksfoliacyjno-interkalacyjną już w obecności 1-10% (w/w) nanonapełniacza. Natomiast zwiększenie zawartości krzemianu powoduje aglomerację cząstek montmorylonitu i otrzymanie mikrokompozytu [56].

Wprowadzenie nanonapełniaczy do matrycy polimerowej z udziałem białek, jak i polisacharydów powoduje zwiększenie barierowości wobec pary wodnej i wytrzymałości mechanicznej nanokompozytów [58÷61].

Opakowania aktywne

Głównym zadaniem opakowań aktywnych jest ochrona oraz informacja konsumenta o jakości zapakowanego produktu. Sposoby, za pomocą których opakowanie może interweniować są różnorodne i obejmują szerokie spektrum aktywności [62,63]. Kontrolują one temperaturę podczas przetwarzania i przechowywania żywności lub stan jakościowy i ilościowy atmosfery wewnątrz opakowania i za pomocą specjalnych składników są zdolne do usunięcia niepotrzebnych gazów, np. tlenu. Interakcja produkt – opakowanie jest bardzo istotna i stanowi szansę na przedłużenie czasu utrzymywania wysokiej jakości produktu, między innymi, również poprzez włączanie do struktury opakowań substancji zapobiegających utlenianiu wrażliwych składników żywności oraz związków inaktywujących lub hamujących rozwój mikroorganizmów.

Dotychczas opakowania aktywne bazowały głównie na polimerach syntetycznych. Ostatnio duże zainteresowanie wzbudzają opakowania aktywne wytwarzane z naturalnych polimerów, przede wszystkim o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Otrzymuje się je wprowadzając poprzez adsorpcję lub immobilizację za pomocą wiązań kowalencyjnych i jonowych w matrycę polimerową substancji eliminujących rozwój mikroorganizmów. Ważne jest, aby wprowadzane czynniki miały status GRAS (ang. Generally Recognised As Safe).

Wśród najczęściej stosowanych czynników znajdują się kwasy organiczne, enzymy i bakteriocyny oraz ostatnio srebro. Cennym składnikiem opakowań jest chitozan, który wykazuje bardzo dobre właściwości filmotwórcze i jednocześnie przeciwdrobnoustrojowe [64].

Aktywność przeciwdrobnoustrojowa kwasów organicznych polega na ich zdolności do penetracji błony cytoplazmatycznej w stanie niezdysoncjonowanym i następnie dysocjacji wewnątrz komórki, co prowadzi do obniżenia pH i zakłócenia metabolizmu komórkowego [65]. Na efektywność działania kwasów wpływa pH, aktywność wody oraz temperatura.

Przeciwdrobnoustrojowe właściwości chitozanu zależą od jego masy cząsteczkowej, stopnia deacetylacji, stężenia, pH i składu środowiska, w którym się on znajduje [66].

Istnieje kilka hipotez dotyczących mechanizmu przeciwbakteryjnego działania tego polimeru.

Lizozym działa na komórki według dwóch mechanizmów. W stanie natywnym przejawia aktywność enzymatyczną polegającą na oddziaływaniu z peptydoglikanem ściany komórkowej bakterii. Z kolei inaktywacja bakterii przez lizozym w formie zdenaturowanej przebiega według nieenzymatycznego mechanizmu prowadzącego do uszkodzenia błon komórkowych [67]. Z kolei inaktywacja przeciwdrobnoustrojowego działania laktoperoksydazy polega na utlenieniu grup tiolowych białek wchodzących między innymi w skład błony komórkowej mikroorganizmów [68].

Bakteriocyny, związki białkowe o masie cząsteczkowej od kilku do kilkudziesięciu kDa są wytwarzane przez wiele gatunków bakterii. Najlepiej poznaną z nich jest nizinina, działająca podobnie jak kationowe związki powierzchniowo czynne. Jej obecność zarówno w materiałach opakowaniowych z naturalnych, jak i z syntetycznych polimerów powoduje skuteczne zahamowanie wzrostu wielu gatunków bakterii [69÷71].

W ostatnich latach szczególne zainteresowanie wzbudzają polifenole pozyskiwane z ekstraktów roślinnych jako naturalne substancje ograniczające rozwój mikroorganizmów w żywności [72,73] oraz wykorzystywane do otrzymywania materiałów opakowaniowych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych [74,75]. Poza tymi właściwościami charakteryzującą się one również działaniem przeciwutleniającym [76].

Dodatek naturalnych związków polifenolowych do jadalnych materiałów opakowaniowych może nie tylko przedłużyć trwałość produktów żywnościowych, ale także poprawić właściwości fizykochemiczne, takie jak wytrzymałość na zerwanie czy przepuszczalność dla gazów [77].

Podsumowanie

Jedną z dróg ograniczenia ilości odpadów z niebiodegradowalnych materiałów opakowaniowych jest stosowanie opakowań wytworzonych z naturalnych polimerów. Takie opakowania nie tylko stanowią ochronę dla żywności, ale z powodzeniem mogą być spożyte wraz z zapakowanym produktem. Wykorzystanie naturalnych polimerów do otrzymywania biodegradowalnych materiałów opakowaniowych umożliwia zastąpienie nimi nie tylko tworzyw sztucznych, ale również zagospodarowanie uciążliwych dla środowiska produktów odpadowych przemysłu spożywczego.

Właściwości fizykochemiczne folii opakowaniowych różnią się między sobą w zależności od rodzaju i źródła polimerów naturalnych, jakie zostały wykorzystane do ich wytworzenia. Folie produkowane z naturalnych polimerów z jednej strony charakteryzują się dobrą barierowością wobec tlenu, z drugiej strony mają słabe własności mechaniczne oraz niską barierowość dla pary wodnej. Cechy te w znacznym stopniu ograniczają ich zastosowanie, dlatego ciągle poszukuje się nowych sposobów polepszenia właściwości opakowań lub modyfikuje się już stosowane, poprzez użycie metod fizycznych, chemicznych i enzymatycznych. Dąży się jednocześnie do wytworzenia opakowań, które stanowiłyby nie tylko fizyczną barierę chroniącą produkt przed negatywnymi czynnikami środowiska, ale także spełniałyby wiele dodatkowych funkcji. Folie z naturalnych polimerów mogą być aktywnym nośnikiem substancji przeciwdrobnoustrojowych, zapachowych,

barwników, witamin lub przeciwutleniaczy, polepszając w ten sposób właściwości sensoryczne, a nawet uzupełniając wartość odżywczą zapakowanego produktu.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Anonim. 2008. Trends in global packaging. www.worldpackaging.org.
- [2] Averous L., Boquillon N. 2004. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56, 111–122.
- [3] Leszczyński W. 2001. Materiały opakowaniowe z polimerów biodegradowalnych. *Przemysł Spożywczy*, 8, 81–84.
- [4] Matzinos P., Tserki V., Kontoyiannis, Panayiotou C. 2002. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. *Polymer Degradation and Stability*, 77, 17–24.
- [5] Suyatma N.E., Copinet A., Tighzart L., Coma V. 2004. Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 12, 1–6.
- [6] Sadowska M. 1992. Kolagen mięsa – budowa, oznaczenie i właściwości funkcjonalne. Rozprawa habilitacyjna. Politechnika Gdańska, Gdańsk.
- [7] Krochta J. M., De Mulder-Johnston C. 1997. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technologies*, 51, 2, 61–74.
- [8] Janicki S., Fiebig A., Szmitowska M. 2003. *Farmakologia Stosowana*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
- [9] Gómez-Guillén M.C., Turnay J., Fernández-Díaz M.D., Ulmo N., Lizarbe M.A., Montero P. 2002. Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: A comparative study. *Food Hydrocolloids*, 16, 25–34.
- [10] Jongjareonrak A., Benjakul S., Visessanguan W., Podpran T., Tanaka M. 2006a. Characterization of edible films from skin gelatin of brownstripe red snapper and bigeye snapper. *Food Hydrocolloids*, 20, 492–501.
- [11] Kołodziejska I., Skierka E., Sadowska M., Kołodziejski W., Niciukowska C. 2008. Effect of extracting time and temperature on yield of gelatin from different fish offal. *Food Chemistry*, 107, 700–706.
- [12] Haug I.J., Draget K.I., Smidsrød O. 2004. Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatin. *Food Hydrocolloids*, 18, 203–213.
- [13] Muyonga J.H., Cole C.G.B., Duodu K.G. 2004. Extraction and physico-chemical characterization of Nile perch (*Lates niloticus*) skin and bone gelatin. *Food Hydrocolloids*, 18, 581–592.
- [14] Jongjareonrak A., Benjakul S., Visessanguan W., Tanaka M. 2006b. Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. *European Food Research and Technology*, 222, 229–235.
- [15] Cao N., Fu Y., He J. 2007. Mechanical properties of gelatin films cross-linked, respectively, by ferulic acid and tannin acid. *Food Hydrocolloids*, 21, 575–584.
- [16] Piotrowska B., Sztuka K., Kołodziejska I., Dobrosielska E. 2008. Influence of transglutaminase or 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) on the properties of fish-skin gelatine films. *Food Hydrocolloids*, 22, 1362–1371.
- [17] Brandenburg A.H., Weller C.L., Testin R.F. 1993. Edible films and coatings from soy protein. *Journal of Food Science*, 58, 1086–1089.
- [18] Gennadios A., Weller C.L., Testin R.F. 1993. Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. *Journal of Food Science*, 58, 212–214.
- [19] Tendaj M., Tendaj B. 2001. Białka sojowe jako składniki powłok jadalnych. *Przemysł Spożywczy*, 55(7), 20–21,31.
- [20] Kim K.M., Weller C.L., Hanna M.A., Gennadios A. 2002. Heat curing of soy protein films at atmospheric and sub-atmospheric conditions. *Journal of Food Science*, 67, 708–713.
- [21] Cho S. Y., Park J-W., Batt H.P., Thomas R.L. 2007. Edible films made from membrane processed soy protein concentrates. *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie*, 40, 418–423.
- [22] Cao Y.M., Chang K.C. 2001. Edible films prepared from water extract of soybeans. *Journal of Food Science*, 67, 1449–1454.
- [23] Shepherd R., Reader S., Falshaw A. 1997. Chitosan functional properties. *Glycoconjugate Journal*, 14, 535–542.
- [24] Begin A., Van Calsretren M.R. 1999. Antimicrobial films produced from chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 26, 63–67.
- [25] Srinivasa P.C., Ramesh M.N., Tharanathan R.N. 2007. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 21, 1113–1122.
- [26] Piotrowska B., Kołodziejska I., Januszewska-Józwiak, K., Wojtasz-Pająk, A. 2005. Effect of transglutaminase on the solubility

of chitosan-gelatin films. In: *Advances in Chitin Science*, vol. VIII, Struszczyk H., Domard A., Peter M.G., Pospieszny H. (Eds.), Institute of Plant Protection, Poznań, 71-78.

- [27] Chen R.H., Hwa H.D., 1996. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical and permeability properties of the prepared membrane. *Carbohydrate Polymers*, 29, 353-358.
- [28] Chen H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of Dairy Science*, 78, 2563-2568.
- [29] Audic J.L., Chaufer B. 2005. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. *European Polymer Journal*, 41, 1934-1942.
- [30] Pereda M., Aranguren M.I., Marcovich N.E. 2008. Characterization of chitosan/caseinate films. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1080-1090.
- [31] Schou M., Longares A., Montesinos-Herrero C., Monahan F.J., O'Riordan D., O'Sullivan M. 2005. Properties of edible sodium caseinate films and their application as food wrapping. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 38, 605-610.
- [32] Romero-Bastida C.A., Bello-Perez L., Garcia M.A., Martno M.N., Solorza-Feria J., Noemi E. Zaritzky. 2005. *Carbohydrate Polymers*, 60, 235-244.
- [33] Rejak A. 2007. Badanie właściwości fizycznych skrobiowych folii biodegradowalnych. *Acta Agrophysica*, 9(3), 747-754.
- [34] Lourdin D., Della Valle G., Colonna P. 1995. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, 27, 261-270.
- [35] Griffin G.L.G. 1977. Synthetic resin sweet material. US Patent 4021388.
- [36] Mościcki L., Janssen L.P.B.M., Mitrus M. 2006. Przetwórstwo skrobi termoplastycznej na cele opakowaniowe. *Inżynieria Rolnicza* 6(81), 65-72.
- [37] Sztuka K., Kołodziejska I. 2008. Jadalne folie oraz powłoki powierzchniowe z polimerów naturalnych stosowane do opakowań do żywności. *Cz.I. Właściwości. Polimery*, 53, 627-630.
- [38] Quattara B., Canh L.T., Vachon C., Mateescu M.A., Lacroix M. 2002. Use of γ -irradiation cross-linking to improve the water vapour permeability and the chemical stability of milk protein films. *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 821-825.
- [39] Sabato S., Nakamurakara N., Sobral P. 2007. Mechanical and thermal properties of irradiated films based on *Tilapia (Oreochromis niloticus)* proteins. *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1862-1865.
- [40] Braczko M., Tederko A., Grzybowski J. 1994. Określenie stopnia usieciowania błon kolagenowych przeznaczonych do celów medycznych metodą badania ich wodochłonności. *Polimery w Medycynie*, 24(3-4), 41-52.
- [41] Rhim J.W., Gennadios A., Fu D., Weller C.L., Hanna M.A. 1999. Properties of ultraviolet irradiated protein films. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 32, 129-133.
- [42] Kim J.K., Jo C., Park H.J., Byun M.W. 2008. Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of a starch-based film. *Food Hydrocolloids*, 22, 248-254.
- [43] Yunoki, S.; Nagai, N.; Suzuki, T.; Munekata, M. 2004. Novel biomaterial from reinforced salmon collagen gel prepared by fibril formation and cross-linking. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 98, 40-47.
- [44] Kołodziejska I., Piotrowska B., Bulge M., Tylingo R. 2006. Effect of transglutaminase and 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide on the solubility of fish gelatin-chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, 65, 404-409.
- [45] Ghorpade V.M., Gennadios M.A., Hanna M.A., Weller C.L. 1995. Soy protein isolate/poly(ethylene oxide) films. *Cereal Chemistry*, 72, 559-563.
- [46] Sheu M.T., Huang J.C., Yeh G.C., Ho H.O. 2001. Characterization of collagen gel solutions and collagen matrices for cell culture. *Biomaterials*, 22, 1713-1719.
- [47] Carvalho R.A., Grosso C.R.F. 2004. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. *Food Hydrocolloids*, 18, 717-726.
- [48] Ustunol Z. i Mert B. 2004. Water solubility, mechanical, barrier and thermal properties of cross-linked whey protein isolate-based films. *Journal of Food Science*, 69, 129-133.
- [49] Lim L., Mine Y., Tung M.A. 1998. Transglutaminase cross-linked egg white protein films: tensile properties and oxygen permeability. 1998. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4022-4029.
- [50] Yildirim M. i Hettiarachchy N.S. 1998. Properties of films produced by cross-linking whey proteins and 11S globulin using transglutaminase. *Journal of Food Science*, 63, 248-252.
- [51] Tang C., Jiang Y., Wen Q., Yang X. 2005. Effect of transglutaminase treatment of the properties of cast films of soy protein isolates. *Journal of Biotechnology*, 120, 296-307.
- [52] Chambi H., Grosso C. 2006. Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. *Food Research International*, 39, 458-466.
- [53] Lai H.M., Chiang I.C. 2006. Properties of MTGase treated gluten film. *European Food Research and Technology*, 222, 291-297.
- [54] Kołodziejska I., Piotrowska B. 2007. The water vapour permeability, mechanical properties and solubility of fish gelatin-chitosan films modified with transglutaminase or 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) and plasticized with glycerol. *Food Chemistry*, 103, 295-300.
- [55] Malesa M. 2004. Nanonapelniacze kompozytów polimerowych. Część I. Krzemiany warstwowe. *Elastomery*, 3(8), 12-17.
- [56] Ray S.S., Okamoto M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.
- [57] Martucci J.F., Vazquez A., Ruseckaite A. 2007. Nanocomposites based on gelatin and montmorillonite. Morphological and thermal studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89, 1, 117-122.
- [58] Rao Y. 2007. Gelatin-clay nanocomposites of improved properties. *Polymer*, 48, 5369-5375.
- [59] Bae H.J., Park H.J., Hong S.I., Byun Y.J., Darby D.O., Kimmel R.M., Whiteside W.S. 2009. Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposites films. *LWT – Food Science and Technology*, 42, 1179-1186.
- [60] Dean K., Yu L. 2005. Biodegradable protein nanocomposites. In: *Biodegradable Polymers for Industrial Application*. Smith R. (Ed.), CRC Press, Boca Raton, p. 289-309.
- [61] Rhim J.W., Lee J.H., Kwak H.S., 2005. Mechanical and water barrier properties of soy protein and clay mineral composite films. *Food Science Biotechnology*, 14, 112-116.
- [62] Czaja N. 2004. Inteligentne opakowania. www.opakowania.com.pl/technologie/technologie.asp?ID=942
- [63] Czerniawski B. 2003. Postęp w zakresie giętkich folii z tworzyw. <http://www.opakowania.com.pl/technologie/technologie.asp?id=601>
- [64] Malinowska-Pańczyk E., Sztuka K., Kołodziejska I. 2009. Przeciwdrobnoustrojowe, biodegradowalne folie opakowaniowe. *Polimery*, (na etapie recenzji).
- [65] van Dam H. 2006. Organic acids and their salts. *Pig Progress*, 22(8), 26-28.
- [66] Rabea E.I., Badawy M., Stevens C.V., Smagghe G., Steurbaut W. 2003. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *Journal of the American Chemical Society*, 4, 1457-1465.
- [67] Düring K. 1999. The non-enzymatic microbicidal activity of lysozymes. *FEBS Letters*, 449, 93-100.
- [68] Appendini, P., Hotchkiss J.H., 2002, Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science and Emerging*, 3, 113-126.
- [69] Padgett T., Han I, Dawson P. 1998. Incorporation of food-grade antimicrobial compounds into biodegradable packaging films. *Journal of Food Protection* 61, 1330-1335.
- [70] Hoffman K.L., Dawson P.L., Acton J.C., Han I.Y., Ogale A.A. 1998. Film formation effects on nisin activity in corn zein and polyethylene films. *Research and Development Activities for Military Food and Packaging Systems Report*, 50, 238-244.
- [71] Franklin N.B., Cooksey D.K., Getty K.J.K. 2001. Inhibition of *Listeria monocytogenes* using nisin-containing packaging film. *IFT Annual Meeting-New Orleans, Louisiana*, 73D-6.
- [72] Roller S., Seedhar P. 2002. Carvacrol and cinnamic acid inhibit microbial growth in fresh-cut melon and kiwifruit at 4° and 8°C. *Letters in Applied Microbiology*, 35, 390-394.
- [73] Raybaudi-Massilia R.M., Mosqueda-Melgar J., Martin-Belloso O. 2006. Antimicrobial activity of essential oils on *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli* and *Listeria innocua* in fruit juices. *Journal of Food Products*, 69, 1579-1586.
- [74] Cha D.S., Chinnan M.S., Choi J.H., Park H.J. 2002. Antimicrobial films based on N-alginate and κ-carrageen, *Lebensm.-Wiss u. Technol.*, 35, 715-719.
- [75] Ku K.-J., Hong Y.-H., Song K.B., 2008. Mechanical properties of a *Gellidium corneum* edible film containing catechin and its application in sausages. *Journal of Food Science, C: Food Chemistry*, 73, 217-221.
- [76] Karou D., Dico M.H., Simpore J., Traore A.S. 2005. Antioxidant and antibacterial activities of polyphenols from ethnomedicinal plants of Burkina Faso. *African Journal of Biotechnology*, 4(8), 823-828.
- [77] Gómez-Estaca J., Giménez B., Montero P., Gómez-Guillén M.C. 2009. Incorporation of antioxidant borage extract into edible films based on sole skin gelatin or a commercial fish gelatin. *Journal of Food Engineering*, 92, 78-85.

