

Utjecaj ambalažnog materijala i sastava plinova u modificiranoj atmosferi na upakirani svježi list koprive

Pišonić, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:710481>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI
FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

Petra Pišonić

**UTJECAJ AMBALAŽNOG
MATERIJALA I SASTAVA
PLINOVA U MODIFICIRANOJ
ATMOSFERI NA UPAKIRANI
SVJEŽI LIST KOPRIVE**

Rad je izrađen u Laboratoriju za pakiranje hrane na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Mije Kurek, i komentorstvom izv. prof. dr. sc. Jane Šic Žlabur, Agronomski fakultet Sveučilište u Zagrebu.

Ovaj diplomski rad izrađen je u okviru projekta “Nutritivna i funkcionalna vrijednost koprive (*Urtica dioica* L.) primjenom suvremenih hidroponskih tehnika uzgoja“ (IP-2019-04), financiranog sredstvima Hrvatske zaklade za znanost.

ZAHVALA

Najprije bih se željela zahvaliti mentorici izv. prof. dr. sc. Miji Kurek na brojnim stručnim savjetima i prijedlozima tijekom rada te posebno na izdvojenom vremenu, trudu i podršci koju mi je pružila tijekom pisanja diplomskog rada.

Potom, veliko hvala mojoj obitelji, prijateljima i dečku koji su mi bili velika podrška tijekom cijelog studiranja, a posebno tijekom zadnje dvije godine.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za pakiranje hrane

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Diplomski sveučilišni studij: Upravljanje sigurnošću hrane

UTJECAJ AMBALAŽNOG MATERIJALA I SASTAVA PLINOVA U MODIFICIRANOJ ATMOSFERI NA UPAKIRANI SVJEŽI LIST KOPRIVE

Petra Pišonić, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058212701

Sažetak: Kopriva je biljka visoke stope respiracije te se od davnina koristi zbog svojih korisnih učinaka na zdravlje. U ovome radu promatran je utjecaj polimernih materijala, kao i plinskih sastava na stvaranje modificirane atmosfere i skladištenje koprive tijekom 9 dana. Korištena su četiri materijala, tri sintetska polimera: polietilen niske gustoće (PE-LD), biaksijalno orijentirani polipropilen (BOPP) i poliamid/polietilen (PA/PE) te jedan biorazgradivi polimer - polimljična kiselina (PLA). Zbog visoke propusnosti na vodenu paru ($8,59 \cdot 10^{-12}$ g m/s Pa) i plinove (P_{O_2} : 0,11 cm³/m d bar; P_{CO_2} : 0,153 cm³/m d bar), PLA se pokazao prikladan za kratkotrajno skladištenje svježih listova koprive, dok je PA/PE zbog vrlo niske propusnosti vodene pare i plinova neprikladan za pakiranje dišućih proizvoda, jer dolazi do naglog porasta CO₂ u pakovini. U uzorcima upakiranih u PE-LD i BOPP, ravnoteža plinova u pakovini postignuta je pri puno nižim udjelima kisika u usporedbi s kontrolnim uzorcima te je postignuta i bolja opća kvaliteta proizvoda.

Ključne riječi: *kopriva, pakiranje u modificiranoj atmosferi, polimerna ambalaža, propusnost na plinove, sastav plinova u pakovini*

Rad sadrži: 54 stranice, 21 slika, 7 tablica, 112 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mia Kurek

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Mario Ščetar (predsjednik)
2. izv. prof. dr. sc. Mia Kurek (mentor)
3. doc. dr. sc. Maja Repajić (član)*
4. izv. prof. dr. sc. Ivona Elez Garofulić (zamjenski član)

Datum obrane: 26. rujna 2023.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Food Packaging

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Graduate university study programme: Food Safety Management

INFLUENCE OF PACKAGING MATERIAL AND GAS COMPOSITION IN MODIFIED ATMOSPHERE ON PACKAGED FRESH NETTLE LEAF

*Petra Pišonić, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058212701*

Abstract:

Nettle is a plant with a high rate of respiration and has been used since ancient times for its beneficial effects on health. In this work, the influence of polymer materials, as well as gas compositions, on the formation of a modified atmosphere and the storage of fresh nettle leaves for 9 days was observed. Four packaging materials were used, three synthetic polymers: low-density polyethylene (PE-LD), biaxially oriented polypropylene (BOPP) and polyamide/polyethylene (PA/PE) and one biodegradable material - polylactic acid (PLA). Due to high permeability to water vapor ($8.59 \cdot 10^{-12} \text{ g m/s Pa}$) and gases (P_{O_2} : $0.11 \text{ cm}^3/\text{m d bar}$; P_{CO_2} : $0.153 \text{ cm}^3/\text{m d bar}$) PLA proved to be suitable for short-term storage of fresh nettle leaves, while PA/PE, due to its very low water vapor and gas permeability, was characterised as unsuitable for packaging breathable products, as there was a sudden increase of CO_2 in the packaging. In the samples packaged in PE-LD and BOPP, the gas balance in the package was achieved at much lower proportions of oxygen compared to the control samples, and a better general quality of the product was also achieved.

Keywords: *nettle, packaging in a modified atmosphere, polymer packaging, permeability to gases, composition of gases in the package*

Thesis contains: 54 pages, 21 figures, 7 tables, 112 references,

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) form is deposited in: The Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: Mia Kurek PhD, Associate professor

Reviewers:

1. izv. prof. dr. sc. Mario Ščetar (president)
2. izv. prof. dr. sc. Mia Kurek (mentor)
3. doc. dr. sc. Maja Repajić (member)
4. izv. prof. dr. sc. Ivona Elez Garofulić (substitute)

Thesis defended: September 26th, 2023.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. FITOKEMIJSKI SASTAV	2
2.2. RESPIRACIJA POVRĆA	3
2.3. PLASTIČNI MATERIJALI ZA PAKIRANJE VOĆA I POVRĆA	5
2.3.1. Polietilen niske gustoće (PE-LD).....	6
2.3.2. Biaksijalno orijentirani polipropilen (BOPP).....	7
2.3.3. Poliamid/polietilen (PA/PE)	8
2.4. BIORAZGRADIVI MATERIJALI	9
2.4.1. Poli(mliječna kiselina) (PLA)	10
2.5. PROPUSNOST AMBALAŽNOG MATERIJALA	11
2.6. PAKIRANJE U MODIFICIRANOJ ATMOSFERI	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. MATERIJALI	15
3.2. MJERENJE TRANSPARENTNOSTI FILMA	17
3.3. MJERENJE DEBLJINE AMBALAŽNIH MATERIJALA	18
3.4. MJERENJE PROPUSNOSTI FILMOVA NA VODENU PARU	18
3.5. MJERENJE PROPUSNOSTI PLINOVA KROZ POLIMERNI FILM	20
3.6. SASTAV PLINOVA U PAKOVINI	21
3.7. DISANJE KOPRIVE	21
3.8. BOJA LISTA	22
3.9. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	24
4.1. VIZUALAN PREGLED UZORAKA	24
4.2. TRANSPARENTNOST I DEBLJINA FILMA	26
4.3. PROPUSNOST FILMOVA NA VODENU PARU (WVP) I BRZINA PRIJENOSA VODENE PARE (WVTR) FILMOVA	28
4.4. PROPUSNOST FILMOVA NA PLINOVE	31
4.5. SASTAV PLINOVA U PAKOVINI	34
4.6. DISANJE KOPRIVE	38
4.7. BOJA LISTA KOPRIVE	40
5. ZAKLJUČCI	46
6. LITERATURA	47

1. UVOD

Pakiranje svježeg voća i povrća, zbog svojeg kratkog roka trajanja, u prehrambenoj industriji i dalje predstavlja veliki izazov. Brojni čimbenici utječu na smanjenje roka trajnosti svježeg voća i povrća, među kojima su najznačajniji: respiracija, transpiracija, prisutnost biljnog hormona etilena te mikroorganizmi. Kako bi se starenje, odnosno propadanje sirovine smanjilo na najmanju moguću mjeru potrebno je paziti na svaki korak, počevši od berbe koja mora biti provedena tijekom optimalne zrelosti sirovine uz što manje oštećenja, odnosno sa što manje mehaničkih ozljeda. Tijekom prerade, transporta i skladištenja osim higijenskih uvjeta od velike važnosti su i: temperatura, relativna vlažnost zraka, sastav plinova u atmosferi proizvoda te ambalaža (ako je sirovina zapakirana).

Pakiranje u modificiranoj atmosferi (MAP) svježeg voća i povrća temelji se na modificiranju razina O₂ i CO₂ unutar zatvorene pakovine (Mattos i sur., 2012). Modificirana atmosfera najčešće se sastoji od smanjenog udjela kisika te povećanog udjela ugljikovog dioksida kako bi se disanje sirovine, odnosno respiracijski kvocijent smanjio te na taj način produljio rok trajnosti. Polimerna ambalaža koja se najčešće koristi za pakiranje svježeg voća i povrća izrađena je od polipropilenskih (PP) ili polietilenskih (PE) folija. Međutim, zbog sve većeg trenda smanjenja korištenja plastične ambalaže i prehrambena industrija nastoji pronaći dovoljno adekvatnu alternativu, primjenom različitih biorazgradivih materijala.

Kopriva (*Urtica dioica* L.) je biljka čiji potencijal nije u potpunosti iskorišten kada je riječ o ljudskoj prehrani. Hipokrat ju je u 4. stoljeću prije nove ere preporučivao kao ljekovitu hranu, a Plinije Stariji je zapisao da je zdrava hrana koja cijelu godinu štiti od raznih bolesti (Glavaš, 2019). Ova biljka pruža bezbroj opcija prerade i primjene poput špinata ili blitve, međutim u prehrambenoj industriji većinom se koristi za pripremu čajeva te se na tržištu ne mogu pronaći svježi listovi koprive pakirani poput špinata ili blitve. Zbog navedenog, cilj ovoga istraživanja je procijeniti utjecaj različitih polimernih ambalažnih materijala te različitih plinskih sastava modificirane atmosfere na zapakiran svježi list koprive.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. FITOKEMIJSKI SASTAV

Kopriva (*Urtica dioica* L.) (slika 1) je višegodišnja samonikla biljka roda *Urtica* (obitelji *Urticaceae*) koja obuhvaća 50 vrsta i podvrsta (Hulina, 2011), a moguće ju je, zbog svoje prilagodljivosti, pronaći na gotovo svim kontinentima. Ljekovita svojstva koprive poznata su još iz doba antičkih Rimljana i Grka koji su je, osim za liječenje raznih bolesti, koristili i u svakodnevnoj prehrani. Ljekovitost koprive povezuje se s bioaktivnim spojevima koji preventivno djeluju pri nastajanju raznih oboljenja, izvor je biljnih pigmentata poput klorofila i karotenoida te se zbog toga primjenjuje u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji (Hulina, 2011).



Slika 1. Kopriva (vlastita fotografija)

Nadzemni dijelovi biljke sadrže oko 90 % vlage i 10 % suhe tvari koju najvećim dijelom čine ugljikohidrati (7,1 %), zatim slijede dijetalna vlakna (6,4 %) i proteini (3,7 %) dok je udio pepela najmanji i iznosi 2,1 % (Kregiel i sur., 2018). Kao i za većinu biljaka, kemijski sastav koprive ovisi o vrsti, tlu, klimi, vremenu berbe, obradi i brojnim drugim čimbenicima.

Kopriva je zbog svog bogatog kemijskog sastava predmet brojnih istraživanja te su provedene razne kemijske analize korijena, stabljike, lista pa čak i dlaka žarnica zbog kojih je kopriva i prepoznatljiva. Glavaš (2019) za list koprive navodi kako sadrži mnogo klorofila *a* i *b*, mnogo vitamina K, C, B grupe, niacina (B3) i vitamina E, karotenoide, mineralne tvari (željezo, mangan, bakar), flavonoide, terpene, sterole, eterično ulje, neke alkaloidne, acetilkolin i histamin. Nadalje, u korijenu su prisutni steroli, steril glikozidi, fenilpropani i lignini, steroidi, kumarin (skopoletin), brojne aminokiseline, polisaharidi i lektin, dok je sjeme bogato nezasićenim masnim kiselinama (oko 30 %), sadrži proteine, karotenoide, vitamin E i druge korisne tvari.

Rezultati fitokemijskog sastava koprive obrađeni su u brojnim radovima koji govore o povoljnom utjecaju koprive na zdravlje. Kopriva u svim svojim dijelovima djeluje antioksidativno, antibakterijski te pospješuje zdravlje (Bhusal i sur., 2022). Toldy i sur. (2009) ukazuju na to kako konzumacija koprive regulira upalne faktore te kako ima pozitivan utjecaj na stanice moždanog tkiva. Važan je lijek za liječenje bolesti mokraćnih organa, ima posebno značenje u obnovi crvenih krvnih zrnaca, a korisna je i kod niza drugih poteškoća (Glavaš, 2019).

2.2. RESPIRACIJA POVRĆA

Disanje je metabolički proces koji osigurava energiju za biokemijske procese biljaka (Fonseca i sur., 2002). Drugim riječima, to je oksidativna razgradnja organskih spojeva na jednostavnije molekule do ugljikovog dioksida i vode uz oslobađanje energije i potrošnju kisika. Organski supstrati koji se razgrađuju u ovom procesu mogu uključivati ugljikohidrate, lipide i organske kiseline (Kandasamy, 2022).

Voće i povrće, nakon branja, nastavlja s procesom disanja koje je neophodno za održavanje vitalnosti biljnog tkiva. Međutim, nastavlja se i niz metaboličkih procesa koji uzrokuju ubrzano dozrijevanje i starenje sirovine. Ubrzavaju se reakcije razgradnje organskih spojeva što narušava prehrambenu vrijednost sirovine. Brzina disanja je indeks metaboličkog prometa u proizvodu i vjeruje se da je proporcionalna brzini propadanja (Kandasamy, 2022).

Kako bi se prilagodili uvjeti pakiranja, skladištenja i transporta potrebno je znati koliki je respiracijski koeficijent, odnosno koncentracija proizvedenog ugljikovog dioksida i koncentracija utrošenog kisika. Ovisno o brzini respiracije, sirovine se svrstavaju u različite kategorije prikazane u tablici 1.

Tablica 1. Svrstavanje sirovina u pojedine kategorije prema brzini respiracije (prema Ščetar, 2023)

Kategorija respiracije	Brzina respiracije (10 °C) mg CO ₂ /kg h	Povrće
Vrlo niska	< 10	Češnjak
Niska	10 - 20	Kupus, krastavac, rajčica, dinja
Umjerena	20 - 40	Mrkva, celer, paprika, rabarbara
Visoka	40 - 70	Šparoga (blanširana), patlidžan, salata, radič
Vrlo visoka	70 - 100	Grah, šampinjoni, špinat, prokulica
Ekstremno visoka	> 100	Brokula, grašak, slatki kukuruz

Kada je riječ o koprivi, teško je pronaći istraživanja koja su pratila i mjerila brzinu nastajanja ugljikovog dioksida i potrošnju kisika, međutim pretpostavlja se kako kopriva pripada kategoriji visoke ili vrlo visoke respiracije poput salate ili špinata.

Osim unutarnjih faktora (vrste i zrelosti voća i povrća te oštećenja stanica) koji utječu na brzinu respiracije, značajni su i vanjski faktori poput:

- temperature,
- relativne vlažnosti,
- sastava plinova u atmosferi.

Proizvodu se može produžiti rok trajnosti, odnosno održati kvaliteta, mijenjajući temperaturu, relativnu vlažnost i sastav plinova u pakovini (Kandasamy, 2022). Temperatura je najvažniji vanjski faktor, jer se povećanjem temperature za 10 °C brzina metaboličkih reakcija ubrza i do dva puta. Relativna vlažnost zraka igra vitalnu ulogu u kvaliteti proizvoda utječući na gubitak vlage (Kandasamy, 2022) što uvelike mijenja teksturu proizvoda. Kisik je važan faktor prilikom odvijanja brojnih metaboličkih reakcija pa tako i tijekom procesa respiracije sirovine, stoga se promjenom sastava i koncentracije plinova u atmosferi mijenja i brzina respiracije.

Kako je već rečeno, disanje svježeg voća ili povrća može se izraziti kao stopa potrošnje kisika i kao stopa proizvodnje ugljikovog dioksida te se može izraziti matematičkim modelima ili eksperimentalnim metodama. Uobičajene praktične metode za mjerenje brzine disanja su (i) zatvoreni ili statični sustav, (ii) protočni sustav ili sustav ispiranja i (iii) propusni sustav (Kandasamy, 2022).

2.3. PLASTIČNI MATERIJALI ZA PAKIRANJE VOĆA I POVRĆA

Riječi “plastika” i “polimeri” često se koriste, pogotovo u sektoru pakiranja, kao sinonimi iako nemaju isto značenje (Piergiovanni i sur., 2016). Polimeri se najčešće definiraju kao visokomolekulske organske tvari koje su dobivene polimerizacijom jednostavnih monomernih jedinica, dok se plastična ambalaža sastoji pretežno od polimera (70 - 90 %) u kombinaciji s različitim udjelima aditiva, kao što su: plastifikatori, antioksidansi, pigmenti, antistatici, punila i mnogih drugih spojeva (Piergiovanni i sur., 2016).

Kada je riječ o ambalaži koja se koristi za pakiranje voća i povrća, osim zaštite proizvoda, kako navode Ščetar i sur. (2010), ona mora zadovoljavati još nekoliko sljedećih uvjeta:

- mora biti jednostavna za transport, ne zauzimati puno prostora,
- mora se lako sastaviti, napuniti i zatvoriti bilo ručno ili korištenjem jednostavnog stroja,
- kapacitet mora biti prilagođen zahtjevima tržišta,
- dimenzije i dizajn moraju biti prilagođeni raspoloživom transportu kako bi se utovarilo uredno i čvrsto,
- mora biti isplativo u odnosu na tržišnu vrijednost robe za koju se koristi,
- mora biti lako dostupna, po mogućnosti od više dobavljača.

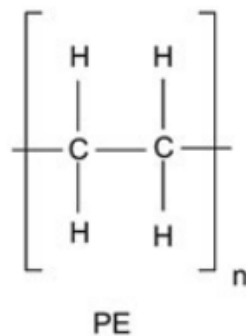
Voće i povrće podložno je brzom kvarenju zbog utjecaja brojnih čimbenika poput: djelovanja mikroorganizama, procesa respiracije ili biljnog hormona etilena te se zbog toga većina sirovina još uvijek na tržište stavlja nezapakirano ili u perforiranim polietilenskim vrećicama ili mrežama (Ščetar i sur., 2010).

Kada se sirovini želi produljiti rok trajanja, pogotovo kada je riječ o minimalno procesiranom voću i povrću, najčešće se koriste perforirane polietilenske (PE) i polipropilenske (PP) folije. Polimerne folije koriste se za pakiranje svježih proizvoda više od 35 godina, s nizom prednosti, uključujući kontrolu gubitka vode, zaštitu od abrazije kože i smanjenu kontaminaciju proizvoda tijekom rukovanja (Ščetar i sur., 2010).

2.3.1. Polietilen niske gustoće (PE-LD)

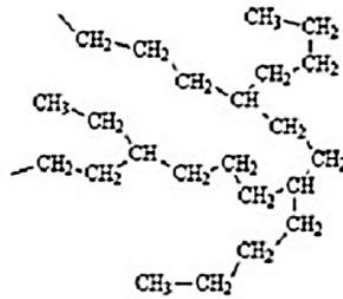
Najjednostavniju kemijsku strukturu ima molekula polietilena koju čine nerazgranate $-CH_2-$ jedinice (slika 2), međutim tijekom polimerizacije dolazi do formiranja i bočnih ogranaka lanca. Ovisno o broju lanca i gustoći, polietilen se tada dijeli na:

- polietilen visoke gustoće (PE-HD),
- polietilen srednje gustoće (PE-MD),
- polietilen niske gustoće (PE-LD),
- linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD),
- polietilen vrlo niske gustoće (PE-VLD).



Slika 2. Kemijska struktura polietilena (prema Piergiovanni i sur., 2016)

Maraschin (2006) u svome radu ističe kako je PE-LD jedinstven po svom procesu polimerizacije, jer je polimerizacija pokrenuta slobodnim radikalima za razliku od PE-HD i PE-LLD gdje se polimerizacija pokreće katalizatorom. Zahvaljujući slobodnim radikalima nastaje jedinstvena molekulska struktura prikazana na slici 3.

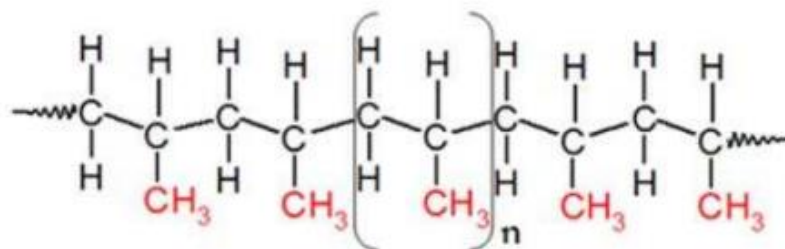


Slika 3. Polietilen niske gustoće (prema Sen i sur., 2015)

Dugolančano grananje molekule zaslužno je za mekoću i fleksibilnost materijala. Međutim, PE-LD materijal je i otporan na mehaničko oštećenje te pruža dobru barijeru za vlagu. Zbog svoje fleksibilnosti i inertnosti u kontaktu s hranom često se koristi za pakiranje hrane, u obliku filmova ili vrećica. PE-LD film je gotovo uvijek unutarnji sloj višeslojnih struktura s još jednom ulogom: zbog povoljnih termičkih svojstava koristi se kao povezujući sloj kod proizvodnje prevlaka ekstruzijom i kao unutarnji sloj koji osigurava adekvatnu čvrstoću vara (Piergiovanni i sur., 2016).

2.3.2. Biaksijalno orijentirani polipropilen (BOPP)

Polipropilen je vinil polimer u kojem je na svaki atom ugljika vezana jedna metilna grupa (slika 4). Maddah (2016) navodi kako je glavna prednost polipropilena otpornost na visoke temperature te kako je pogodan za ambalažu koju je potrebno sterilizirati. Ističe i kako sva ostala svojstva polipropilena variraju ovisno o uvjetima procesa izrade, komponentama kopolimera te ovisno o molekularnoj težini i distribuciji molekularne težine.



Slika 4. Struktura polipropilena (prema Maddah, 2016)

Polipropilenske folije dostupne su i u orijentiranim, jednoosnim ili dvoosnim, i u neorijentiranim oblicima. Orijetirani polipropilenski (OPP) filmovi imaju značajno poboljšanu čvrstoću, krutost i plinsku barijeru, ali ti se materijali ne mogu toplinski zavariti (Piergiovanni i sur., 2016).

Biaksijalno orijentirani polipropilen (BOPP) proizvodi se ekstrudiranjem plastike kroz kružnu matricu. Ovi filmovi posjeduju izvrsna vlačna svojstva, fleksibilnost, žilavost, sposobnost skupljanja, barijeru, optička svojstva, itd. (Aiyengar i sur., 2012). Zbog svojih svojstava, posebno kada je riječ o barijeri na vlagu, BOPP filmovi koriste se za pakiranje proizvoda poput čipsa i keksa, odnosno za pakiranje proizvoda kojima je izrazito važno zadržavanje svojstva hrskavosti.

2.3.3. Poliamid/polietilen (PA/PE)

PA/PE materijal najčešće se koristi za vakuumiranje mliječnih proizvoda te mesa i mesnih proizvoda. Svaki sloj PA/PE ambalaže ima svoju funkciju: poliamidni sloj odgovoran je za mehaničku čvrstoću dok je polietilenski sloj ključan za hermetičko zavarivanje. Nadalje, poliamidni sloj ima barijernu ulogu, održava aromu sirovine i sprječava prodor kisika, dok polietilenski sloj predstavlja barijeru za vlagu te tako štiti sirovinu od isušivanja, ali i od upijanja vlage. Zahvaljujući visokim svojstvima barijere, Fu i sur. (2018) u radu ističu kako PA/PE vrećice mogu spriječiti oksidativnu promjenu boje zapakirane sirovine.

Korištenjem visokobarijernih folija za pakiranje, kisik će biti potpuno iscrpljen, proizvod će se prebaciti na anaerobno disanje i kvaliteta će biti izgubljena (Gorris i sur., 1992). Zbog toga se za pakiranje proizvoda poput voća i povrća, za koje je karakteristično da i nakon branja nastavlja s procesom disanja, primjenjuju polupropusni i niskobarijerni filmovi.

2.4. BIORAZGRADIVI MATERIJALI

Veliki ugljikovodični lanci te razni aditivi koji su sastavni dio plastičnih folija, jedan su od osnovnih razloga nerazgradivosti sintetskih polimernih materijala, odnosno navedeno onemogućuje razgradnju mikroorganizmima. Zbog toga su znanstvenici nastojali pronaći alternativne materijale, koji su ekološki prihvatljiviji, a ujedno zadovoljavaju sve uvjete koje ambalaža za pakiranje hrane mora ispunjavati. Tokić i sur. (2011) tvrde kako se biopolimeri mogu proizvoditi iz obnovljivih izvora, kao što su škrob iz žitarica i krumpira ili celuloza iz slame i drveta te kako se ovi materijali pomoću fizikalnih, kemijskih i biokemijskih procesa pretvaraju u polimere, za čiju su proizvodnju do sada bila potrebna fosilna goriva. Veliki nedostatak biopolimera dobivenih iz prirodnih izvora je taj što bi njihova proizvodnja ostavila veliki utjecaj na proizvodnju ključnih prehrambenih sirovina. Za 1 kg bioplastike treba 1 do 2 kg kukuruza ili 5 do 10 kg krumpira, što bi značilo da 500 000 t bioplastike na godinu zahtjeva 50 000 do 100 000 ha tla (Goodship i Ogar, 2004).

Međutim, biomaterijali ne moraju nužno biti dobiveni isključivo iz prirodnih izvora. Piergiovanni i sur. (2016) bioplastiku svrstavaju u tri glavne skupine ovisno o podrijetlu sirovine i njezinoj biorazgradivosti:

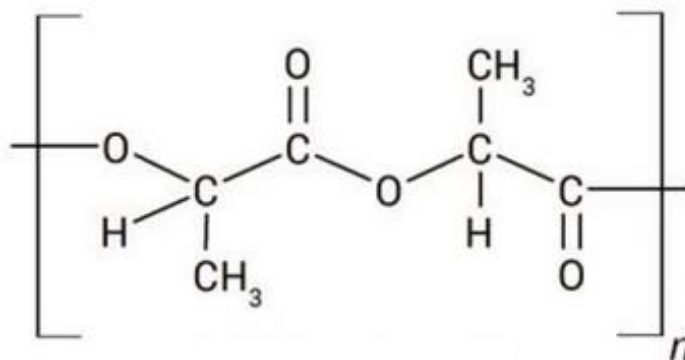
1. *Biopolimeri dobiveni klasičnom sintezom monomera, podrijetlom iz biomaterijala i koji nisu biorazgradivi* - materijali kao što su polietilen (bio-PE), polipropilen (bio-PP), poli(vinil-klorid) (bio-PVC) ili poli(etilen-tereftalat) (bio-PET). Karakteristično za ovu skupinu materijala je to što se polazi od sirovina na biološkoj osnovi, ali se procesiraju na način identičan polimerima koji su dobiveni iz fosilnih izvora. Vrlo je važno napomenuti da ovi materijali nisu biorazgradivi.
2. *Biopolimeri koji su dobiveni iz prirodnih izvora i koji su biorazgradivi* - materijali kao što su poli(mliječna kiselina) (PLA) i poli(hidroksi-alkanoati) (PHA).
3. *Biopolimeri dobiveni iz fosilnih goriva* - materijali kao što su poli(butilen adipat-co-tereftalat) (PBAT), poli(butilen-sukcinat) (PBS), polikaprolakton (PCL). Bez obzira na to što su proizvedeni iz fosilnih goriva, kemijska struktura navedenih materijala omogućuje njihovu razgradnju.

Biorazgradnja ovisi ne samo o kemijskom sastavu materijala već i o vrsti i broju prisutnih mikroorganizama, kao i o vanjskim parametrima poput temperature i relativne vlažnosti zraka. Sam proces za posljedicu ima mineralizaciju do ugljikovog dioksida i vode u aerobnim uvjetima, pri čemu nastaju stabilizirani organski ostaci, dok u anaerobnim uvjetima (biometanizacija) nastaje ugljikov dioksid i metan (Bhatt i sur., 2008). Što se tiče mjerenja biorazgradivosti, standardi variraju ovisno o državi u kojoj se biorazgradnja provodi. Zahtjevi variraju od 90 do 60 % razgradnje supstance u vremenskom razdoblju od 60 do 180 dana od stavljanja tvari u sredinu pogodnu za kompostiranje (Tokić i sur., 2011).

Pojavom i razvojem novih materijala za pakiranje hrane pojavila se potreba za razvojem posebnih normi. Kvaliteta biopolimernog proizvoda osigurava se ne samo kontrolom biorazgradivih parametara, već i procjenom stvarne funkcionalnosti proizvoda (Tokić i sur., 2011). Osim zadovoljavajućih fizikalnih karakteristika koji će štititi sirovinu od vanjskih utjecaja te na taj način očuvati proizvod i produljiti mu trajnost, ambalaža izrađena od biopolimera mora biti inertna u kontaktu s hranom. Proizvod mora biti izrađen prema ISO 14001 i ISO 9001 smjernicama i certifikatima, a također mora zadovoljavati međunarodne ASTM D 6400-99, DIN V 54900 i CERTCO norme (Tokić i sur., 2011).

2.4.1. Poli(mliječna kiselina) (PLA)

Poli(mliječna kiselina) (PLA) je linearni alifatski poliester sintetiziran iz monomera laktata (slika 5). Najčešće se proizvodi fermentacijom ugljikohidrata (škrob) iz kultura poput: kukuruza, šećerne trske, manioke, tapioke i riže uz pomoć mikroorganizama, kao što su bakterije iz roda *Lactobacillus*.



Slika 5. Struktura poli(mliječne kiseline) (PLA) (Anonymous 1, 2021)

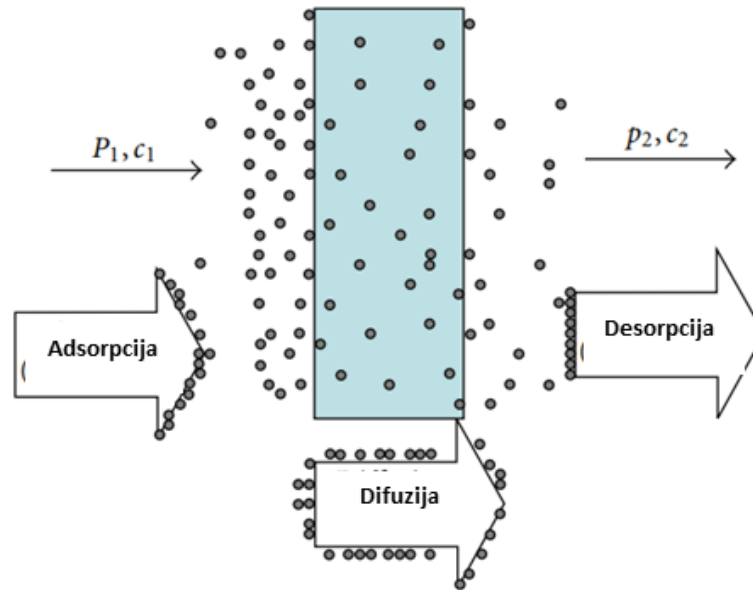
Razgradnja materijala od poli(mliječne kiseline) može se odvijati na tri načina. Prvi način predstavlja prethodno spomenutu biodegradaciju, odnosno razgradnju pomoću mikroorganizama. Zbog osjetljivosti materijala moguća je i razgradnja pod utjecajem svjetla (fotooksidacija) te razgradnja temperaturom (termalna degradacija). Proces razgradnje filma od poli(mliječne kiseline) odvija se do mliječne kiseline iz koje se ponovno može proizvesti PLA film.

PLA materijali, teorijski gledano, predstavljaju zanimljiv i pogodan oblik materijala za pakiranje hrane, međutim pojedina fizikalna svojstva nisu u potpunosti prikladna za dugotrajno pakiranje i skladištenje hrane. Najveći nedostatak PLA filma je osjetljivost na temperaturu i upijanje vlage iz zraka. Zajednički problem svih PLA polimera je njihova tendencija razgradnje zbog fenomena hidrolize međulanaca transesterifikacije sa stvaranjem laktida i oksidativnim lomljenjem; sve te reakcije pospješuju i ubrzavaju: temperatura, kisele pH vrijednosti i mali kontaminanti (Piergiovanni i sur., 2016). Kombinacija PLA i drugih polimernih materijala može doprinijeti poboljšanju svojstava te čini novi široki spektar materijala s različitim svojstvima za različite primjene (Jamshidian i sur., 2010).

Interes za PLA materijalima sve je veći, jer osim što je biorazgradiv, iz PLA filma može se izraditi i kruta i fleksibilna ambalaža. Od PLA filma se rade razne boce, posude te posude za jednokratnu uporabu (Obuchi i sur., 2010), međutim trenutno se najviše primjenjuje za pakiranje voća i povrća.

2.5. PROPUSNOST AMBALAŽNOG MATERIJALA

Permeacija odnosno propusnost ambalažnog materijala je prijelaz plinova i tekućina (permeata) u sustavu. Mehanizam prolaska plina ili pare kroz plastični film odvija se u tri stupnja (slika 6). Proces transporta plinova ili hlapljivih para kroz neporozan polimerni matriks, može se opisati kao slijed tri uzastopna procesa: sorpcija permeata na jednoj strani, aktivirana difuzija kroz polimer i desorpcija permeata na polimeru (Galić i sur., 2018). Drugim riječima, molekule najprije dolaze do površine materijala gdje se kondenziraju u polimeru, slijedi proces difuzije te na kraju proces desorpcije, odnosno otpuštanje molekula s površine materijala.



Slika 6. Opći mehanizam prolaska plina ili pare kroz plastični film (prema Siracusa, 2012)

Koeficijent propusnosti (P) definira se kao umnožak koeficijenta difuzije (D) i koeficijenta topljivosti (S). Na difuziju permeata kroz film utječe: struktura filma, propusnost filma na specifične plinove ili pare, debljina, površina, temperatura, razlika u tlaku ili gradijent koncentracije kroz film (Siracusa, 2012). Sorpcijski kapacitet polimera, odnosno koeficijent topljivosti (S) je mjera količine propusne tvari koju polimer apsorbira iz faze u kontaktu (Galić i sur., 2018).

Kako bi se odabrala adekvatna ambalaža potrebno je sagledati sve aspekte počevši od kemijskog sastava sirovine koja se pakira pa sve do transporta i skladištenja. Za razliku od metalne i staklene, polimerna ambalaža propusna je prema malim molekulama različitih spojeva, poglavito plinova i vodene pare (Siracusa, 2012). Dakle, potrebno je uzeti u obzir kontakt zapakirane sirovine i plinova, odnosno vodene pare koji mogu uzrokovati degradibilne procese koji će, kada je riječ o voću i povrću, uzrokovati ubrzano starenje te naposljetku i kvarenje sirovine. Međutim, kod odabira polimera za ambalažni materijal ne gleda se samo njegova barijerna sposobnost, nego i ostala fizička, mehanička i optička svojstva (Kurek i sur., 2011).

Propusnost plina kroz polimerne materijale može se mjeriti na dva načina - manometrijskom metodom i volumetrijskom metodom. Manometrijska metoda mjeri razliku u tlaku s obje strane filma te se zbog veće osjetljivosti, puno više primjenjuje za razliku od volumetrijske metode koja mjeri promjenu u volumenu (pri konstantnom tlaku) do koje dolazi zbog permeacije plina kroz film.

Propusnost polimernih filmova na vodenu paru najčešće se mjeri gravimetrijskom metodom. Ovom metodom, prati se promjena u masi mjerne čašice, do koje dolazi zbog permeacije vodene pare kroz polimerni film.

2.6. PAKIRANJE U MODIFICIRANOJ ATMOSFERI

Tehnika pakiranja u modificiranoj atmosferi (MAP) sastoji se od zatvaranja dišućih proizvoda u polimerne filmove u kojima se plinoviti okoliš aktivno ili pasivno mijenja kako bi se usporilo disanje, smanjio gubitak vlage i raspadanje i/ili produžio rok trajanja proizvoda (Ščetar i sur., 2010). Sastav, odnosno koncentracije plinova u modificiranoj atmosferi određuju se uzimajući u obzir parametre sirovine (masa, vrsta, respiracija, stupanj obrade) te karakteristike materijala za pakiranje (propusnost na plinove i vodenu paru, površinu, svojstva materijala). Kada je riječ o plinovima, obično se radi o niskim koncentracijama kisika i visokim koncentracijama ugljikovog dioksida koje mogu smanjiti negativan učinak hormona etilena i zaustaviti mikrobiološki rast, međutim koncentracije kisika i ugljikovog dioksida koje su iznad razine tolerancije mogu dovesti do nastajanja negativnih posljedica poput posmeđivanja i ubrzanog kvarenja sirovine.

Ščetar i sur. (2010) u svome radu navode kako se modificirana atmosfera unutar pakovine može kreirati na dva načina:

1. *Aktivna modifikacija* - uključuje stvaranje laganog vakuuma unutar pakiranja i zatim zamjenu atmosfere željenom plinskom smjesom. Mogu se koristiti i apsorberi ugljikovog dioksida, kisika ili etilena za kontrolu koncentracije plinova;
2. *Pasivna modifikacija* - atmosfera se postiže disanjem robe unutar materijala te ovisi o karakteristikama robe i ambalaže u koju je pakirana.

Ambalaža koja se najčešće koristi za stvaranje modificirane atmosfere, kako je već ranije i navedeno, obično je izrađena od polimernih materijala. Poželjne karakteristike plastičnih folija za pakiranje u modificiranoj atmosferi su prema autorima Kader i sur. (1989):

- poželjne propusnosti na različite plinove,
- dobra prozirnost i sjaj,

- mala masa,
- visoka otpornost na trganje i istezanje,
- mogućnost toplinskog zavarivanja na niskim temperaturama,
- netoksičnost,
- inertnost u kontaktu s hranom,
- komercijalna prikladnost,
- lakoća rukovanja,
- jednostavnost ispisa u svrhu označavanja.

Za pakiranje u modificiranoj atmosferi, najčešće se koristi polietilen zbog osiguravanja hermetičkog brtvljenja i također kao medij za kontrolu karakteristika poput: sposobnosti protiv magljenja, sposobnosti ljuštenja i sposobnosti brtvljenja kroz određeni stupanj kontaminacije (Ščetar i sur., 2010). Osim polietilenskih folija primjenjuju se i ostale jednoslojne plastične folije poput polipropilena ili polietilena niske gustoće i to najčešće u obliku vrećica.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Kopriva korištena u ovome radu uzgojena je u plutajućem hidroponskom sustavu plime i oseke na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (slika 7), u sklopu istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost “Nutritivna i funkcionalna vrijednost koprive (*Urtica dioica* L.) primjenom suvremenih hidroponskih tehnika uzgoja“ (IP-2019-04). Svježi listovi koprive iz osmog roka košnje provedene u ožujku 2023. godine, dopremljeni su netom nakon ranojutarnje berbe u Laboratorij za pakiranje hrane, Zavoda za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 7. Kopriva uzgojena u plutajućem hidroponskom sustavu plime i oseke
(vlastita fotografija)

Zdravi i neoštećeni listovi koprive odvojeni su od stabljike i pakirani (slika 8) u vrećice od:

- polietilena niske gustoće (PE-LD),
- biaksijalno orijentiranog polipropilena (BOPP),
- poliamid/polietilena (PA/PE),
- poli(mliječne kiseline) (PLA).



Slika 8. Polietilen niske gustoće (gore lijevo), biaksijalno orijentirani polipropilen (gore desno), poliamid/polietilen (dolje lijevo), poli(mliječna kiselina) (dolje desno)
(vlastita fotografija)

Uzorci koprive, u navedenim materijalima, pakirani su pomoću uređaja za pakiranje u modificiranoj atmosferi (MAP, KM 20-3, DORADO, JUNIOR DIGIT, WITT-Gasetechnik Njemačka). Za potrebe istraživanja korištene su dvije smjese plinova: plin (A) - 5 % kisik i 10 % ugljikov dioksid, (ostatak dušik); plin (B) - 5 % kisik i 5 % ugljikov dioksid, (ostatak dušik). Vrećice su zatvarane ručnom varilicom (AUDION, Viro, Hrvatska).

Uzorci koprive koji su pakirani u BOPP i PE-LD vrećice punjeni su s obje plinske smjese, dok su uzorci koprive pakirani u PA/PE i PLA vrećice punjeni samo sa smjesom plinova B. Kontrolni uzorak za svaki tip materijala predstavlja vrećica napunjena zrakom, odnosno kopriva zatvorena u uvjetima normalne atmosfere. Za svaku skupinu uzoraka i svaki termin uzorkovanja (dan), pripremljena su po tri uzorka (ponavljanja). Uzorci su kodirani na način prikazan u tablici 2:

Tablica 2. Kodirani uzorci koprive

Uzorak	Materijal / smjesa plinova
M1P1	BOPP / smjesa plinova A
M1P2	BOPP / smjesa plinova B
KM1	BOPP punjen u uvjetima normalne atmosfere
M2P1	PE-LD / smjesa plinova A
M2P2	PE-LD / smjesa plinova B
KM2	PE-LD punjen u uvjetima normalne atmosfere
M3P2	PLA / smjesa plinova B
KM3	PLA punjen u uvjetima normalne atmosfere
M4P2	PA/PE / smjesa plinova B
KM4	PA/PE punjen u uvjetima normalne atmosfere

* uvjeti normalne atmosfere podrazumijevaju okolni zrak, odnosno približno 21 % O₂ i 0,04 % CO₂

Zapakirani svježi listovi koprive skladišteni su u razdoblju od devet dana pri 4 ± 2 °C, a analize listova koprive provedene su: nulti dan - odmah nakon košnje (t_0) te treći (t_3) i deveti (t_9) dan skladištenja. Ambalažni materijali su karakterizirani svaki zasebno, no budući da je vrećica od PA/PE materijala načinjena od dva dijela različite teksture (rebrasti i glatki dio), oba dijela su analizirana.

3.2. MJERENJE TRANSPARENTNOSTI FILMA

Transparentnost filmova mjeri se pomoću UV-VIS spektrofotometra (Lambda 25, PerkinElmer, Waltham, SAD), na način da se prvo podese uvjeti mjerenja, odnosno početna i konačna valna duljina (200 - 800 nm). Zatim se uzorak ambalažnog materijala stavi u prostor predviđen za kivetu te se zatvori mjerni prostor i pokrene mjerenje. Nakon provedenog mjerenja bilježi se apsorbancija u cijelom spektru, a vrijednost pri 600 nm, koristi se za računanje transparentnosti materijala (T_{600}) prema sljedećem izrazu:

$$T_{600} = \frac{A_{600}}{x} \quad [1]$$

gdje je:

A_{600} - apsorbancija mjerena pri 600 nm,

x - debljina materijala (mm).

3.3. MJERENJE DEBLJINE AMBALAŽNIH MATERIJALA

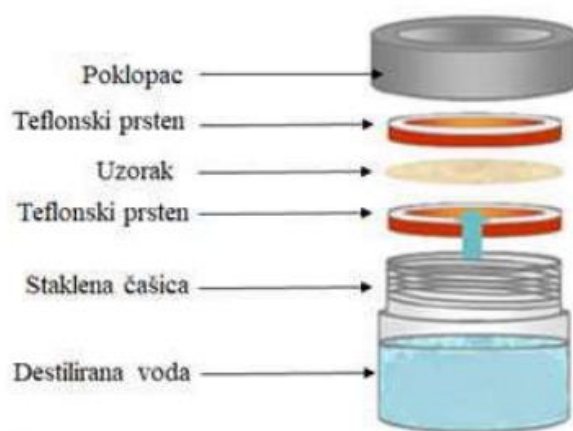
Debljina materijala mjeri se digitalnim mikrometrom (preciznost 0,001 mm) (Digmet, HP, Helios Preisser, Njemačka). Mjerenje se provodi na 10 različitih mjesta svakog uzorka.

Tijekom daljnjeg istraživanja, za potrebe računa, uzima se u obzir srednja vrijednost \pm STDEV provedenih mjerenja.

3.4. MJERENJE PROPUSNOSTI FILMOVA NA VODENU PARU

Propusnost polimernih materijala na vodenu paru provodi se gravimetrijskom metodom prema ASTM E96-80 standardu (ASTM, 1980).

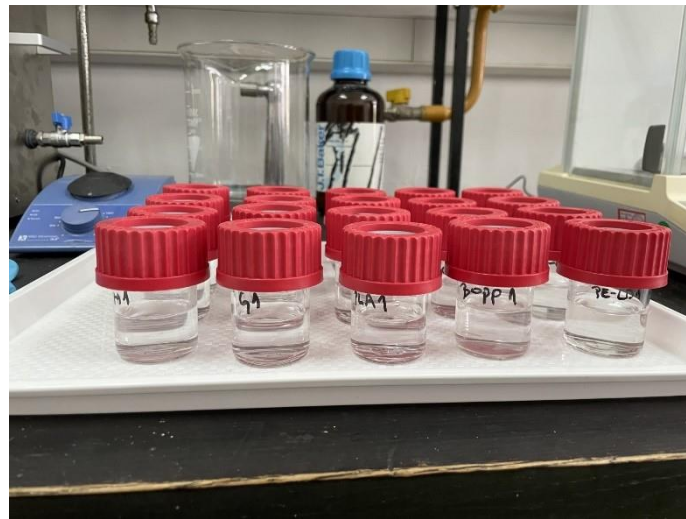
Uzorci polimernih materijala izrežu se u obliku kruga (promjera 41 mm) te se mjerna čašica napuni s 20 mL destilirane vode. Na otvor čašice nanese se vakuumska mast na koju se postavi teflonski prsten te potom uzorak koji se zatim učvrsti drugim teflonskim prstenom i poklopcem (slika 9).



Slika 9. Čašica i sastavni elementi zatvarača za mjerenje propusnosti vodene pare (prema Galić i sur., 2022)

Uzorci (slika 10) se pohranjuju u klima komori (Memmert HPP110, Memmert, Njemačka) pri 23 °C i relativnoj vlažnosti od 30 %. Tijekom rukovanja uzorcima potrebno je koristiti zaštitne rukavice.

Uzorci se važu na analitičkoj vagi (KERN ABS320-4N, KERN&SOHN GmbH, Balingen, Njemačka) do ustaljenja promjene u gubitku mase, odnosno tijekom osam dana analize.



Slika 10. Pripremljeni uzorci za mjerenje propusnosti materijala na vodenu paru
(vlastita fotografija)

Propusnost na vodenu paru (WVP, g / m s Pa) računa se prema izrazu:

$$WVP = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta p} \cdot l \quad [2]$$

gdje je:

$\Delta m / \Delta t$ - gubitak vodene pare po jedinici vremena (g/s),

A - površina filma izložena prijenosu vlage ($9,08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$),

l - debljina filma (m),

Δp - razlika tlaka vodene pare između dvije strane filma (Pa).

Brzina prijenosa vodene pare kroz uzorak (WVTR, g /m²s) računa se prema izrazu:

$$WVTR = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A} \quad [3]$$

Za potrebe ovoga istraživanja mjerenje je provedeno u 4 paralele te su rezultati izraženi kao srednja vrijednost \pm STDEV.

3.5. MJERENJE PROPUSNOSTI PLINOVA KROZ POLIMERNI FILM

Mjerenje propusnosti filmova na kisik i ugljikov dioksid provodi se manometarskom metodom, na uređaju za mjerenje propusnosti na plinove (Brugger, GDP-C, Brugger Feinmechanik GmbH, Munich, Njemačka).

Prvotno se uzorak postavi između gornjeg i donjeg dijela permeacijske ćelije, nakon toga slijedi evakuacija zraka iz permeacijskih ćelija te se kroz jednu stranu uzorka (gornja ćelija) propušta mjerni plin pod tlakom od 5 bar i protokom od 80 mL/min. Zbog nastale razlike u tlaku dolazi do difuzije plina kroz ispitivani materijal što uzrokuje postupan porast tlaka u donjem dijelu ćelije. Uređaj automatski očitava porast tlaka te ga registrira i bilježi na računalu pomoću računalnog programa.

Dobiveni rezultati permeance (q , cm³/m² d bar) koriste se za izračun koeficijenta propusnosti kisika (PO_2) i koeficijenta propusnosti ugljikovog dioksida (PCO_2) prema izrazima [4] i [5]:

$$PO_2 = q \cdot d \quad [4]$$

$$PCO_2 = q \cdot d \quad [5]$$

gdje je:

q - permeanca (cm³/m² d bar),

d - debljina filma (μ m).

Primjenom odgovarajuće metode, računalo povezano s GDP-C uređajem preko serijskog sučelja koristeći GDP-C program, omogućava određivanje podataka ovisno o debljini materijala i to: koeficijent permeacije (P , cm³/m d bar), koeficijent difuzije (D , cm²/s), koeficijentu topljivosti (S , cm³/cm²bar) plina u ambalažnom materijalu te vrijeme potrebno da plin započne difuziju kroz ambalažni materijal (time-lag (t_L , s)).

Sva su mjerenja provedena u tri paralele te su rezultati izraženi kao srednja vrijednost \pm STDEV. Podaci o koeficijentima difuzije, topljivosti i time lag vrijednosti nisu dobivene za PA/PE materijal, budući da primijenjena metodologija to ne dopušta, već je ove vrijednosti moguće estimirati samo za jednoslojne materijale.

3.6. SASTAV PLINOVA U PAKOVINI

Tijekom skladištenja koprive, koja je prethodno zapakirana u polimernu ambalažu u uvjetima modificirane atmosfere, prati se i sastav plinova u pakovini. Udio kisika i ugljikovog dioksida mjeri se i bilježi na dane uzorkovanja pomoću analizatora sastava plina OXYBABY® (WITT-GASETECHNIK GmbH & Co KG, Witten, Njemačka). Mjerenje se provodi u tri paralele, izravnim probijanjem igle unutar polimerne ambalaže kroz silikonski septum.

3.7. DISANJE KOPRIVE

Mjerenje brzine disanja koprive provodi se na način da se poznata masa koprive (15 g) stavlja i hermetički zatvara u staklenke poznatog volumena (500 mL). Nakon zatvaranja posude, uzorci se čuvaju pri 4 ± 2 °C i 23 ± 2 °C. Udjeli kisika i ugljikovog dioksida u zatvorenoj posudi mjere se nakon svakih 30 min izravnim probijanjem igle kroz silikonski septum na poklopcu, unutar zatvorene staklenke pomoću analizatora plina OXYBABY® (WITT-GASETECHNIK GmbH & Co KG, Witten, Njemačka). Mjerenje je provedeno u tri paralele.

Brzina disanja, u smislu potrošnje kisika RO_2 i oslobađanja ugljikovog dioksida RCO_2 računa se prema izrazima (Singh i sur., 2013):

$$R_{O_2} = \frac{p_{O_2}^{in} - p_{O_2}^f \cdot V_V}{100 \cdot W \cdot \Delta t} \quad [6]$$

$$R_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}^f - p_{CO_2}^{in} \cdot V_V}{100 \cdot W \cdot \Delta t} \quad [7]$$

gdje je:

p_{O_2} i p_{CO_2} - parcijalni tlakovi kisika i ugljikovog dioksida, početnog (in) i završnog (f) (%),

V_V - volumen praznog prostora (ml),

W - masa uzorka (kg),

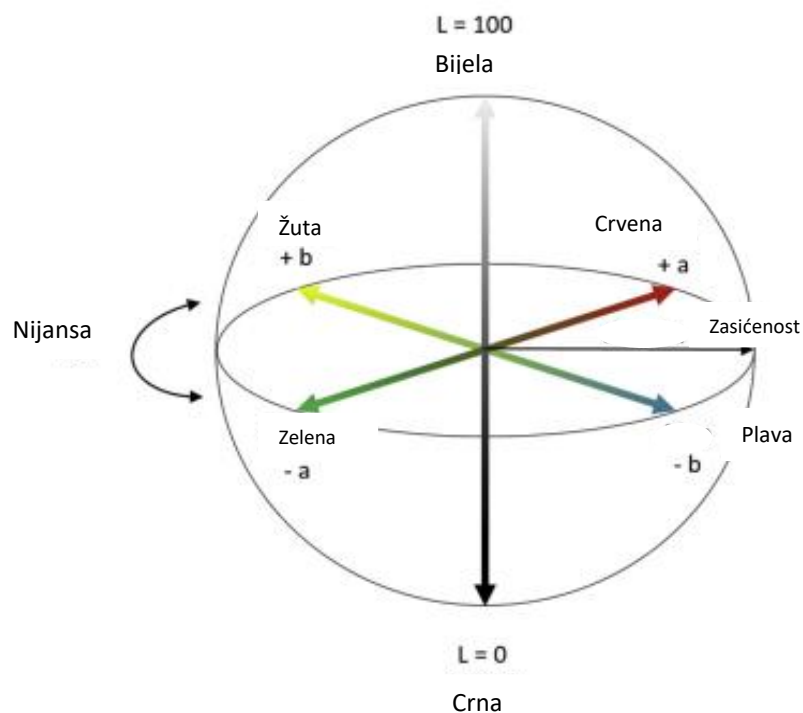
Δt - vrijeme (h).

Respiracijski kvocijent (RQ) računa se prema izrazu:

$$RQ = \frac{R_{CO_2}}{R_{O_2}} \quad [8]$$

3.8. BOJA LISTA

Pomoću kolorimetra (ColorTec PCM+, Kina) mjeri se boja listova koprive, svaka tri dana tijekom skladištenja. Primjenjuje se CIE $L^*a^*b^*$ metoda, odnosno prostorni model (slika 11).



Slika 11. CIELAB dijagram (prema Ly i sur., 2020)

CIE $L^*a^*b^*$ predstavlja trodimenzionalni prostor boja temeljen na objektivnom vrednovanju boja te prikazivanju rezultata u brojčanim vrijednostima: L^* , a^* i b^* .

Vrijednost L^* predstavlja intenzitet svjetla ili tame te može biti u rasponu od 0, što predstavlja tamu, odnosno apsolutno crnu, do broja 100 koji predstavlja bijelu boju, odnosno svjetlo. Vrijednost a^* predstavlja raspon od crvene do zelene boje te negativne vrijednosti

označavaju prisutnost zelene boje, dok pozitivne vrijednosti parametra a^* ukazuju na prisutnost crvene boje. Raspon boje od žute do plave označava vrijednost b^* te ukoliko su pozitivne vrijednosti izražena je žuta boja, a ukoliko je b^* vrijednost negativna izražena je plava boja uzorka.

Na kromatskom dijagramu se može očitati h^* vrijednost (vizualni doživljaj, ton boje) i C^* vrijednost (zasićenost boje) preko očitanih vrijednosti a^* i b^* na Hunterovom kolorimetru.

Pomoću ΔE vrijednosti moguće je procijeniti odnos između vizualne i numeričke analize boje. Razlika u boji (ΔE^*) računa se prema izrazu:

$$\Delta E^* = [(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2]^{1/2} \quad [9]$$

gdje L_0^* , a_0^* , b_0^* predstavljaju početnu vrijednost (Manolopoulou i Varzakas, 2016). Referentni uzorak, u ovome istraživanju, bio je svježi list koprive, neposredno nakon berbe.

Mjerenje se provodi na način da se iz svake pakovine slučajnim odabirom izuzmu tri lista koprive koja se postave na bijelu podlogu te pomoću kolorimetra provede mjerenje (uzimaju se nasumično po tri lista te se na svakome provede jedno mjerenje). Rezultati se prikazuju kao srednja vrijednost s pripadajućom standardnom devijacijom.

3.9. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

Statistička obrada podataka provodi se pomoću XLSTAT nadopune za program Microsoft Excel. Statističke razlike su ocijenjene u redovima s jednosmjernom analizom varijance (ANOVA) i Tukey-evim višestrukim usporednim testovima. Ako je $p < 0,05$, razlika između rezultata se smatra statistički značajnom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. VIZUALAN PREGLED UZORAKA

U ovome istraživanju korištena je kopriva iz osmog roka košnje čija je berba provedena u ožujku 2023. Prije pakiranja (slika 12a), listovi su odvojeni od stabljike te su korišteni samo neoštećeni i zdravi listovi koprive.



a)



b)



Slika 12. a) Kopriva neposredno prije odvajanja listova i pakiranja
 b) Uzorci koprive s lijeva na desno: M1P1, M1P2, M2P1, M2P2, KM1 i KM2
 c) Uzorci koprive odozgo prema dolje: M3P2 i KM3 (lijevo) KM4 i M4P2 (desno)
 (vlastite fotografije)

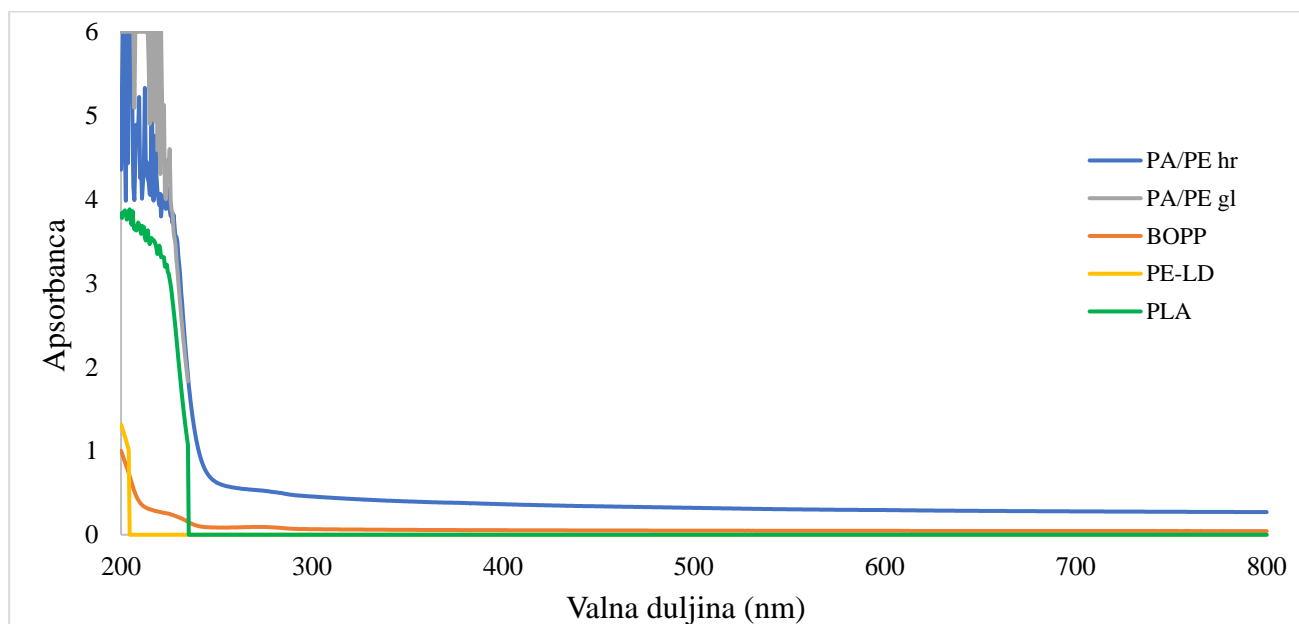
M1 – BOPP, M2 – PE-LD, M3 – PLA, M4- PA/PE, K – kontrola, podrazumijeva pakiranje pojedinog materijala (M1, M2, M3, M4) u uvjetima normalne atmosfere (O_2/CO_2 21/0,04), P1 – smjesa O_2/CO_2 5/10, P2 – smjesa O_2/CO_2 5/5

Uzorci analizirani deveti, odnosno zadnji dan skladištenja prikazani su na slikama 12b i 12c. Vizualno, kopriva pakirana u vrećice od BOPP folije (M1) i PE-LD folije (M2) pokazala je bolju kvalitetu (manje uvenulih listova) u slučaju kada je punjena smjesom plinova B (P2).

Slika 12c prikazuje listove koprive pakirane u PLA vrećice, koje imaju svojstvo biorazgradnje te u PA/PE vrećice koje predstavljaju netipičan polimerni materijal za pakiranje povrća. Nakon 9 dana skladištenja, oba su uzorka bila ili vizualno ili olfaktivno neprihvatljiva. Naime, listovi koprive pakirani u vrećice od PLA folije i punjeni smjesom plinova B vizualno su bili najneprihvatljiviji, uspoređujući sa svim ostalim uzorcima iz ovoga istraživanja. Nadalje, nakon otvaranja PA/PE vrećica u kojima su 9 dana skladišteni listovi koprive, počeo se širiti neugodan miris.

4.2. TRANSPARENTNOST I DEBLJINA FILMA

Transparentnost je vjerojatno najvrjednija značajka za potrošače, jer omogućuje procjenu svježine i izgleda hrane vizualnim pregledom prije kupnje (Eldesouky i sur., 2015). Osim što je transparentnost za potrošače važna, jer im omogućuje vizualan pregled sadržaja, vrijednost transparentnosti utječe na odvijanje reakcija fotooksidacije. Kako bi se spriječile neželjene reakcije fotooksidacije, ambalažni materijal mora imati niske vrijednosti transparentnosti, odnosno nisku propusnost filma na svjetlost (T). Za prozirne materijale, glavna interakcija sa svjetlosnom tvari uključuje prijenos dijela upadnog zračenja, registriranog kao prijenos, dok se drugi dijelovi mogu ili apsorbirati (apsorbancija) ili reflektirati, uglavnom zrcalno (refleksija) (Guzman-Puyol i sur., 2022). Niske vrijednosti transparentnosti materijala označavaju veće odbijanje svjetlosti, odnosno refleksiju. Vrijedno je napomenuti da je većina prozirnih materijala za pakiranje hrane na bazi nafte te kako imaju vrijednosti propusnosti u rasponu od 85 - 90 % (Guzman-Puyol i sur., 2022).



Slika 13. Apsorbanca različitih filmova pri valnim duljinama od 200 do 800 nm

PA/PE hr - hrapava strana PA/PE filma, PA/PE gl - glatka strana PA/PE filma

Apsorbancija u rasponu od 200 do 800 nm, analiziranih filmova za pakiranje svježih listova koprive prikazana je na slici 13. Sva mjerenja transparentnosti jako ovise o debljini materijala te usporedba uzoraka različite debljine nije odgovarajuća (Guzman-Puyol i sur.,

2022). Iz dobivenih rezultata vidi se korelacija između debljine materijala i apsorbancije, odnosno najveću apsorbanciju u cijelom rasponu valnih duljina (200 - 800 nm) pokazala je hrapava strana PA/PE filma koja ima i najveću debljinu, u usporedbi s ostalim uzorcima (tablica 3). Ovaj film se, kako je već navedeno, zbog velikih barijernih svojstava upotrebljava za vakuumsko pakiranje te su stoga ovi rezultati i opravdani. Iz grafičkog prikaza također je vidljivo kako BOPP i PE-LD film prati sličan trend vrijednosti apsorbancije u ovisnosti o valnoj duljini.

Tablica 3. Debljina filmova i njihova transparentnost (T_{600}) mjerena pri 600 nm

Materijal	Debljina (μm)	Apsorbanca (pri 600 nm)	T_{600}
PA/PE (hr)	$168,2 \pm 5,69^a$	0,295	1,75
PA/PE (gl)	$84,5 \pm 3,24^b$	0,088	1,04
BOPP	$21,6 \pm 1,17^d$	0,047	2,15
PE-LD	$34,0 \pm 6,45^c$	0,074	2,18
PLA	$29,3 \pm 1,06^c$	0,042	1,45

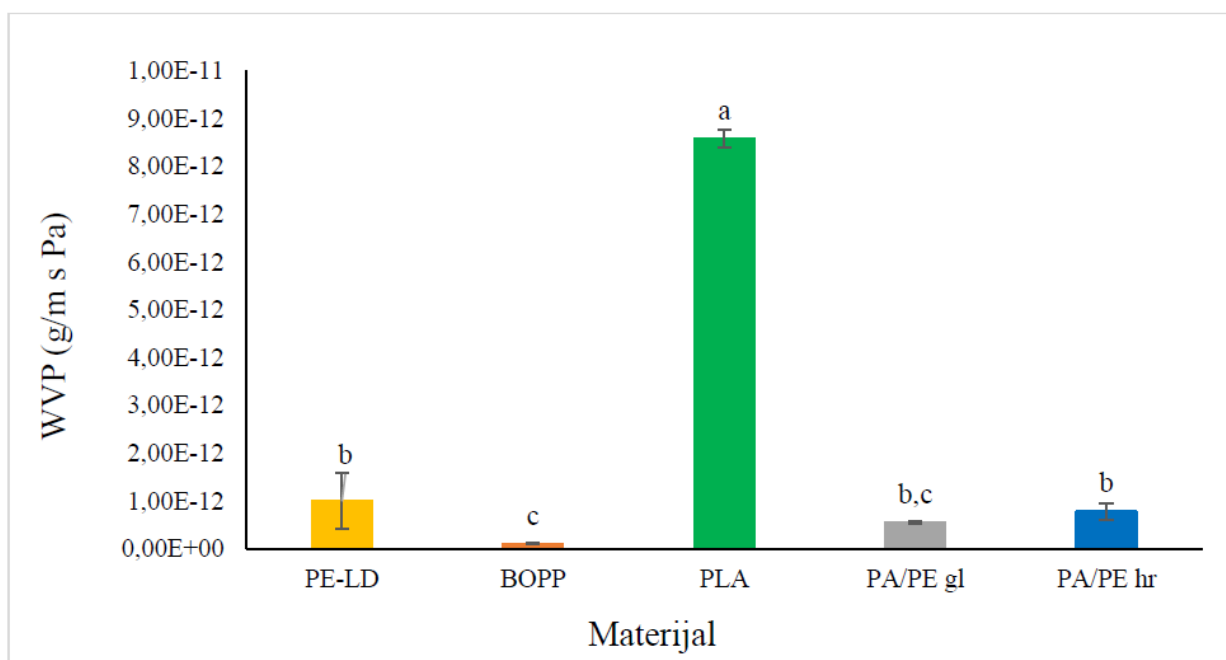
Oznake u eksponentu (^{a-c}) označavaju da se uzorci međusobno statistički razlikuju, $p \leq 0,05$

PA/PE hr - hrapava strana PA/PE filma, PA/PE gl - glatka strana PA/PE filma

Vrijednost T_{600} se u pojedinim literaturama naziva još i neprozirnost te je drugi najčešće korišteni parametar za određivanje transparentnosti filma. Neprozirnost se definira kao omjer između apsorbancije na 600 nm i debljine uzorka u mm (Guzman-Puyol i sur., 2022). Podaci mjerenja T_{600} vrijednosti dane su u tablici 3. Visoka vrijednost neprozirnosti ukazuje na to da uzorak ima nisku transparentnost (Hermawan i sur, 2019). Uspoređujući s rezultatima iz istraživanja Shiku i sur. (2003) transparentnost (T_{600}) se ne razlikuje značajno od rezultata dobivenih u ovome istraživanju. Vrijednost transparentnosti u istraživanju Shiku i sur. (2003) za PE-LD film iznosi 3,05 dok za orijentirani polipropilen i PE film ona iznosi 1,67 odnosno 1,51.

4.3. PROPUSNOST FILMOVA NA VODENU PARU (WVP) I BRZINA PRIJENOSA VODENE PARE (WVTR) FILMOVA

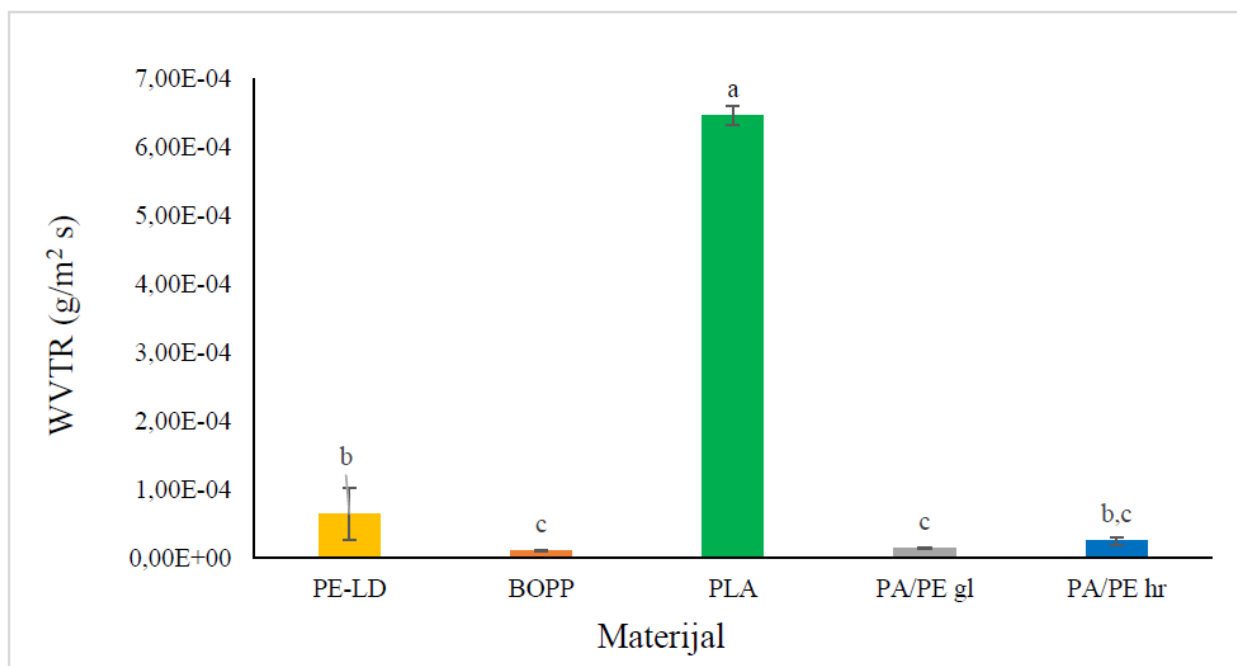
Propusnost filmova na vodenu paru važan je parametar ambalaže za pakiranje hrane koji uključuje sorpciju, difuziju i adsorpciju molekula vode kroz ambalažni materijal. Interakcije između polimera i molekula vode temeljne su za procjenu propusnosti vode kroz film, koja se obično odvija kroz hidrofilni dio filma (Sangaj i Malshe, 2004). Barijerna svojstva filmova na vodenu paru ovise o različitim čimbenicima uključujući i: kontakt filma s proizvodom, sastav filma, debljinu, površinu, uniformnost, gradijent koncentracije, ali i vanjske čimbenike kao što su temperatura i relativna vlažnost zraka (Abdul Khalil i sur., 2019). Rezultati mjerenja propusnosti filmova na vodenu paru (WVP) i rezultati mjerenja brzine prijenosa vodene pare (WVTR) kroz filmove koji su korišteni za pakiranje svježih listova koprive, prikazani su na slikama 14 i 15.



Slika 14. Propusnost analiziranih filmova na vodenu paru (WVP)

Oznake u eksponentu (^{a-c}) označavaju da se uzorci međusobno statistički razlikuju, $p \leq 0,05$

PA/PE hr - hrapava strana PA/PE filma, PA/PE gl - glatka strana PA/PE filma



Slika 15. Brzina prijenosa vodene pare (WVTR) kroz analizirane ambalažne materijale

Oznake u eksponentu (^{a-c}) označavaju da se uzorci međusobno statistički razlikuju, $p \leq 0,05$
 PA/PE hr - hrapava strana PA/PE filma, PA/PE gl - glatka strana PA/PE filma

Najviša vrijednost propusnosti na vodenu paru izmjerena je za PLA film, dok je najniža propusnost na vodenu paru izmjerena za BOPP i PA/PE film. Također, nema statistički značajne razlike između glatkog i hrapavog tipa PA/PE filma, što je i za očekivati budući je riječ o istom sastavu materijala. Niska propusnost ambalažnog materijala može dovesti do kondenzacije vlage na unutarnjoj površini filma, što bi potencijalno moglo pogodovati mikrobnom rastu (Khalil i sur., 2019). Vrijednosti brzine prijenosa vodene pare (WVTR) prikazane na slici 15, ukazuju na slično ponašanje materijala u usporedbi s grafičkim prikazom WVP vrijednosti (slika 14). Dobivene vrijednosti mogu se poredati od najviše do najniže na sljedeći način: PLA > PE-LD > BOPP > PA/PE (gl i hr).

Iz grafičkih prikaza propusnosti materijala na vodenu paru (WVP) i brzine prijenosa vodene pare (WVTR) može se uočiti kako postoje sličnosti, drugim riječima nema statistički značajne razlike između PA/PE hrapavog dijela filma i PE/LD filma te PA/PE glatkog dijela filma i BOPP filma. U ovome istraživanju WVP vrijednost PA/PE glatke strane filma iznosi $5,41 \pm 0,2 \cdot 10^{-13}$ g/m s Pa, dok WVP vrijednost PA/PE hrapave strane filma iznosi $7,74 \pm 1,7 \cdot 10^{-13}$ g/m s Pa. Vrijednost WVTR dobivena u ovome istraživanju za PA/PE glatku stranu filma iznosi $1,41 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$ g/m² s te za hrapavu stranu $2,44 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$ g/m² s. Iz

istraživanja Fu i sur. (2018), PA/PE materijal karakterizira WVP vrijednost od $3,9 \text{ g/m}^2 \text{ d atm}$. Niske vrijednosti WVP-a i WVTR-a su razlog zbog kojeg se PA/PE vrećice koriste za pakiranje u vakuumu, primjerice za pakiranje suhomesnatih proizvoda, odnosno zbog svojih viokobarijernih karakteristika.

Shiku i sur. (2003) u svome radu uspoređivali su filmove na bazi miofibrilarnih proteina sa sintetičkim polimernim materijalima te su za propusnost na vodenu paru PE-LD filma dobili vrijednost od $0,02 \pm 0,01 \cdot 10^{-10} \text{ g/m s Pa}$, što se podudara s rezultatima dobivenim u ovome istraživanju, koji za PE-LD iznosi $9,94 \pm 5,9 \cdot 10^{-13} \text{ g/m s Pa}$. Gaikwad i sur. (2017) su istraživali propusnost na vodenu paru i kisik te sposobnost “hvatanja” kisika PE-LD filмова premazanih pirogalolom. Rezultati su pokazali kako je PE-LD film propusniji u usporedbi s rezultatima ovoga istraživanja, odnosno WVP vrijednost čistog PE-LD filma u istraživanju Gaikwad i sur. (2017) iznosila je oko $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ g/m s Pa}$. Slika 14, odnosno grafički prikaz propusnosti na vodenu paru ukazuje na to kako je polietilen niske gustoće propusniji od BOPP filma čak 10 puta.

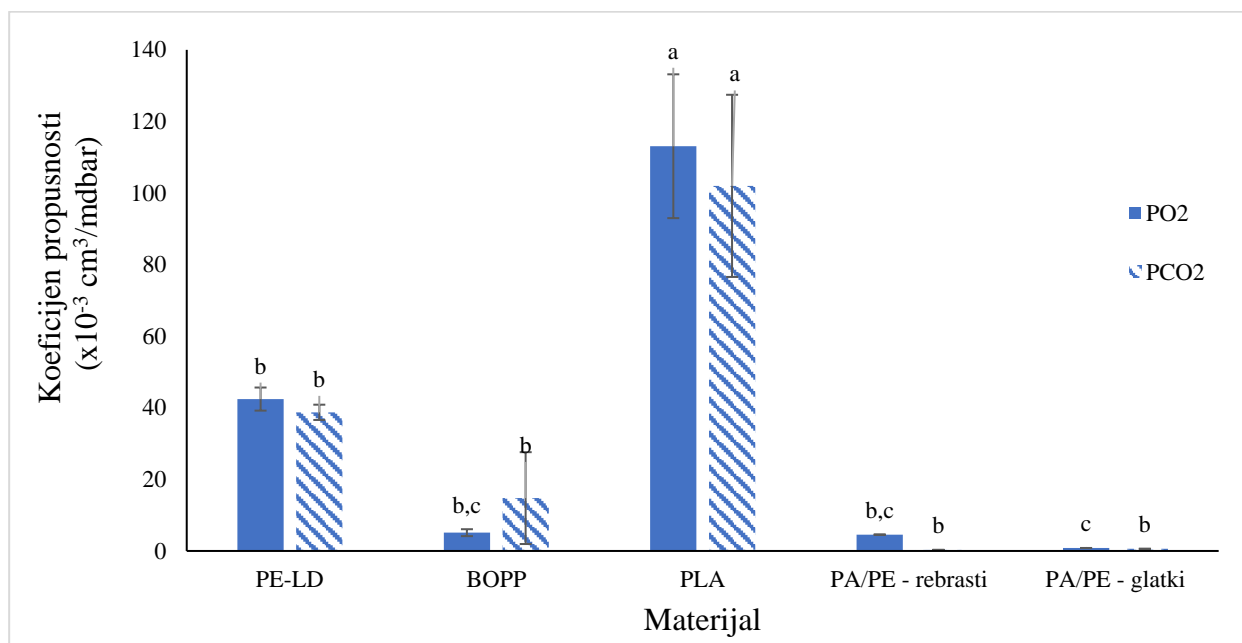
Uspoređujući rezultate iz ovoga istraživanja, za brzinu prijenosa vodene pare kroz BOPP film, s istraživanjima drugih radova može se primijetiti kako su zbog različitih vrijednosti debljine materijala dobiveni i različiti rezultati za brzinu prijenosa vodene pare. U ovome istraživanju brzina prijenosa vodene pare za BOPP materijal iznosi $1,01 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2 \text{ s}$. Verde i sur. (2022) su za potrebe pakiranja čokolade analizirali BOPP/BOPPmet film (biaksijalno orijentirani polipropilen /metalizirani biaksijalno orijentirani polipropilen i BOPP/BOPP film). Rezultati dobiveni za BOPPmet debljine $37,65 \text{ }\mu\text{m}$ slični su ($0,36 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2 \text{ s}$) onima iz ovoga diplomskog rada, dok je za BOPP/BOPP materijal debljine $45,57 \text{ }\mu\text{m}$ brzina prijenosa vodene pare viša i iznosila je $4,06 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2 \text{ s}$. Song i sur. (2016) su za BOPP materijal debljine $17,8 \text{ }\mu\text{m}$ dobili WVTR vrijednost od $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2 \text{ s}$.

Literaturni podaci o propusnost PLA materijala na vodenu paru, prema Sanchez-Garcia i Lagaron (2010) iznose $2,30 \cdot 10^{-14} \text{ kg m/m}^2 \text{ s Pa}$, dok prema Rhim i sur. (2009) WVP iznosi $1,80 \cdot 10^{-14} \text{ kg m/m}^2 \text{ s Pa}$ što je približno vrijednosti koja je dobivena u ovome istraživanju ($8,59 \pm 0,2 \cdot 10^{-12} \text{ g/m s Pa}$). Općenito, WVTR vrijednost biorazgradivih polimera viša je od WVTR-a nekih sintetskih polimera koji se smatraju materijalima dobrih barijernih svojstava, kao što je polietilen niske gustoće (Shogren, 1997). Nadalje, Shrogen (1997) je uspoređivao brzinu prijenosa vodene pare kroz amorfni i kristalinični PLA film. WVTR amorfne PLA pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosila je $1,99 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2 \text{ s}$, dok je WVTR kristalinične PLA iznosila $9,49 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2 \text{ s}$. Navedeni autor zaključio je kako je amorfni PLA film propusniji iz razloga što

kristalinična PLA ima gušću strukturu, što predstavlja određenu barijeru vodenoj pari te usporava njezin prolazak. U ovome istraživanju brzina prijenosa vodene pare kroz PLA film iznosi $6,46 \pm 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2 \text{ s}$.

4.4. PROPUSNOST FILMOVA NA PLINOVE

Kako bi se u pakiranju stvorila modificirana atmosfera te na taj način usporili brojni metabolički procesi potrebno je odabrati film za pakiranje određene propusnosti koji bi omogućio nastajanje i održavanje ravnoteže modificirane atmosfere. Propusnost materijala na plinove ovisi o nekoliko čimbenika kao što su fizikalno-kemijske karakteristike i sastav materijala, sastav plinova, temperatura i relativna vlažnost okoline (vanjska i unutarnja, odnosno u zračnom prostoru pakovine), toplinske i mehaničke obrade, itd. (Siracusa, 2012). Stoga je za potrebe istraživanja studija slučaja, na konkretnom prehrambenom proizvodu, najbolje rješenje eksperimentalno određivanje propusnosti filmova na plinove. Na slici 16 prikazani su rezultati mjerenja koeficijenta propusnosti materijala na kisik, odnosno ugljikov dioksid. U tablicama 4 i 5 prikazani su koeficijenti topljivosti, difuzije kao i time lag vrijednost, odnosno vrijeme potrebno da prve molekule plina difundiraju kroz polimer (na početku mjerenja).



Slika 16. Koeficijent propusnosti kisika i ugljikov dioksida

Oznake u eksponentu (^{a-c}) označavaju da se uzorci međusobno statistički razlikuju, $p \leq 0,05$

PA/PE hr - hrapava strana PA/PE filma, PA/PE gl - glatka strana PA/PE filma

Iz grafičkog prikaza koeficijenta propusnosti kisika i ugljikovog dioksida vidljivo je kako se za oba plina najviše ističu PLA i PA/PE materijal. Drugim riječima, najveću propusnost ima PLA film te također očekivano, najmanju propusnost i na kisik i na ugljikov dioksid ima PA/PE materijal.

Ščetar i sur. (2010) u svome radu prikazali su literaturni pregled propusnosti različitih polimernih materijala na plinove. Permeanca ili propusnost (q) izražava se kao volumen permeata koji prolazi kroz film, po jedinici površine i vremena, u stabilnom stanju uzorka (Siracusa, 2012). Iz podataka permeance materijala moguće je izračunati koeficijent propusnosti materijala na plinove, množenjem vrijednosti s debljinom materijala odnosno prema izrazima [4] i [5]. Prema literaturnim podacima permeance, Ščetar i sur. (2010) za PE-LD film (debljine 25 μm te mjereno pri 25 $^{\circ}\text{C}$) naveli su kako koeficijent propusnosti na kisik iznosi 0,192 $\text{cm}^3/\text{m d bar}$ te za ugljikov dioksid, pri istim uvjetima mjerenja, 1,04 $\text{cm}^3/\text{m d bar}$. U ovome istraživanju propusnost PE-LD filma na kisik iznosi $42,44 \pm 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$, dok isti za ugljikov dioksid iznosi $38,73 \pm 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$.

Koeficijent propusnosti kisika i ugljikovog dioksida za BOPP materijal u ovome istraživanju iznosi $5,11 \pm 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$, odnosno za ugljikov dioksid $14,77 \pm 12,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$. Koeficijent propusnosti na kisik za BOPP film prema Verde i sur. (2022) iznosi $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$, dok za BOPP/metBOPP iznosi $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$, što je značajno niže nego u ovom radu. Suprotno tome, u istraživanju Song i sur. (2016) koeficijent propusnosti kisika za BOPP materijal iznosio je $0,04 \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$.

Najviša propusnost na kisik i ugljikov dioksid izmjerena je za PLA film te iznosi $113,07 \pm 20,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$ za kisik, odnosno $102,00 \pm 25,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$ za ugljikov dioksid. Ovi rezultati podudaraju se s rezultatima Sanchez-Garcia i Lagaron (2010) koji su u svom istraživanju za propusnost PLA filma na kisik dobili vrijednost od $0,12 \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$.

Kao i kod propusnosti materijala na vodenu paru očekivano najniže vrijednosti propusnosti na kisik i ugljikov dioksid izmjerene su za PA/PE materijal. Propusnost hrapavog dijela PA/PE na kisik iznosi $4,55 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$, dok propusnost na ugljikov dioksid iznosi $0,30 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$. Rezultati za glatku stranu PA/PE materijala iznose $0,82 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$ za kisik i $0,60 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m d bar}$ za ugljikov dioksid. Fu i sur. (2018) iznose kako propusnost na kisik iznosi $47,6 \text{ cm}^2 / \text{m}^2 \text{ d atm}$ za PA/PE materijal debljine 90 μm .

Tablica 4. Koeficijent topljivosti (S), koeficijent difuzije (D) i time lag (tL) vrijednosti kisika izmjerena za različite materijale

Uzorak	S (cm ³ /cm ³ bar) x10 ⁻²	D (cm ² /s) x10 ⁻⁶	tL (s)
PE-LD	1,20 ± 0,18 ^a	1,25 ± 0,03 ^a	13 ± 0 ^b
BOPP	1,05 ± 0,43 ^a	0,37 ± 0,22 ^b	33 ± 5 ^a
PLA	NM	NM	NM
PA/PE	NM	NM	NM

NM - nije izmjereno

Oznake u eksponentu (^{a-c}) označavaju da se uzorci međusobno statistički razlikuju, $p \leq 0,05$

Tablica 5. Koeficijent topljivosti (S), koeficijent difuzije (D) i time lag (tL) ugljikovog dioksida

Uzorak	S (cm ³ /cm ³ bar) x10 ⁻²	D (cm ² /s) x10 ⁻⁶	tL (s)
PE-LD	2,91 ± 0,60 ^a	0,25 ± 0,01 ^a	14 ± 6 ^a
BOPP	1,08 ± 0,27 ^a	1,61 ± 0,76 ^a	5 ± 3 ^a
PLA	NM	NM	NM
PA/PE	NM	NM	NM

NM - nije izmjereno

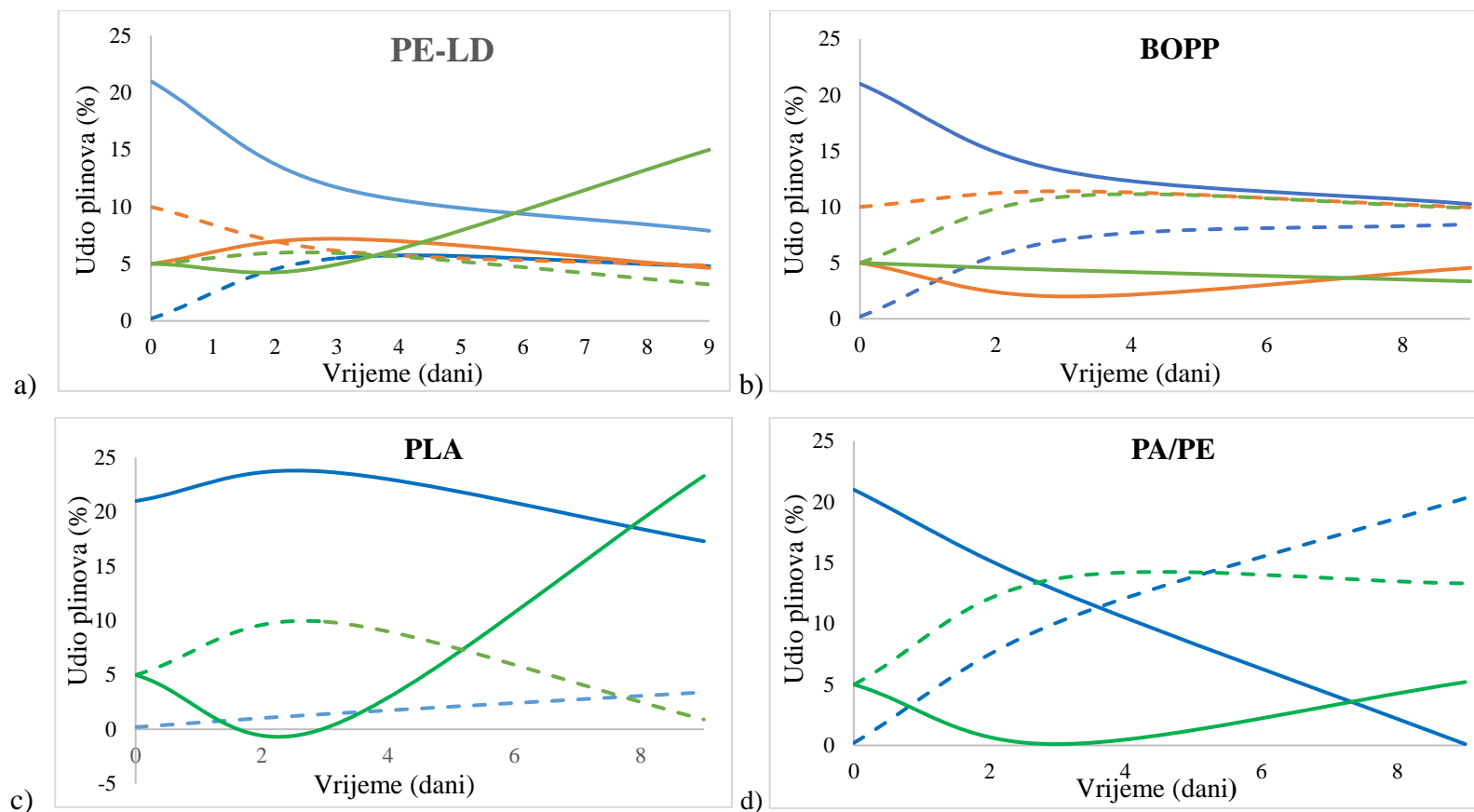
Oznake u eksponentu (^{a-c}) označavaju da se uzorci međusobno statistički razlikuju, $p \leq 0,05$

U tablicama 4 i 5 prikazani su rezultati koeficijenta topljivosti (S), koeficijenta difuzije (D) i time lag vrijednosti (tL) za PE-LD i BOPP film, dok za PLA te PA/PE film nije bilo moguće odabranom metodom izračunati navedene parametre. Iz tablica 4 i 5 vidljivo je kako se rezultati koeficijenta difuzije kod oba materijala (PE-LD i BOPP) statistički ne razlikuju i kada je riječ o propusnosti na kisik i kada je riječ o propusnosti na ugljikov dioksid. Flaconnèche i sur. (2001) u svom istraživanju kao rezultat difuzijskog koeficijenta ugljikovog dioksida za PE-LD film dobili su vrijednost od $6,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Međutim, postoje dvije značajne razlike između ovoga istraživanja i istraživanja kojeg su proveli Flaconnèche i sur. (2001). Prva razlika je u temperaturi pri kojoj su se analize provele, analiza Flaconnèche i sur. (2001) provedena je pri $40 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je ovo mjerenje u ovom istraživanju provedeno pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Druga, također značajna razlika je u debljini PE-LD filma, naime Flaconnèche i sur. (2001) koristili su PE-LD film debljine $1,83 \text{ mm}$, dok je PE-LD film korišten u ovom istraživanju debljine $0,034 \text{ mm}$. Koeficijent topljivosti ugljikovog dioksida za PE-LD film u istraživanju Flaconnèche i sur. (2001) iznosi $0,33 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{ bar}$ te je bitno napomenuti kako su na ovaj rezultat također utjecali prethodno navedeni parametri. Lin i sur. (2008) u svome istraživanju dobili su vrijednost koeficijenta difuzije kisika za BOPP materijal od $1,17 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ dok je koeficijent topljivosti kisika iznosio $7,23 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{ bar}$.

Generalno gledano na sve parametre propusnosti BOPP i PE-LD filma, za oba plina, može se uočiti kako, osim vremena potrebnog da plin difundira kroz polimer na početku mjerenja, odnosno time lag vrijednosti, nema statistički značajne razlike između ova dva filma.

4.5. SASTAV PLINOVA U PAKOVINI

Pakiranje povrća u polimerne folije stvara MAP uvjete oko proizvoda, unutar pakiranja koji omogućuju niže stupnjeve izmjene plinova i mogu aktivno utjecati na fiziološke procese svježih sirovina, što rezultira smanjenom stopom disanja, transpiracije i drugih metaboličkih procesa (Chitravathi i sur. 2015; Soltani i sur. 2016). Sirovina, nakon punjenja pakovine određenim plinskim sastavom, jedno vrijeme troši ubrizgani kisik i proizvodi nisku koncentraciju ugljikovog dioksida, nakon čega se uspostavlja stabilno stanje. Tijekom skladištenja koprive pakirane u različite polimerne filmove i napunjene različitim plinskim sastavima praćen je i sastav plinova u pakovini (nulti, treći i deveti dan skladištenja) te su rezultati grafički prikazani na slici 17.



Slika 17. Promjena sastava plinova u pakovini tijekom devet dana skladištenja lista koprive upakirane u a) PE-LD, b) BOPP, c) PLA i d) PA/PE vrećice

Plavom bojom označeni su kontrolni uzorci pakirani u uvjetima atmosfere; narančastom bojom označene su pakovine punjene smjesom plinova

A; zelenom bojom označene su pakovine punjene smjesom plinova B.

Pune linije označavaju kisik, dok isprekidane linije označavaju ugljikov dioksid.

Brzina disanja i izmjena plinova kroz materijal su procesi uključeni u stvaranje modificirane atmosfere (MA) unutar pakovine, koja će produljiti rok trajanja svježeg voća i povrća (Fonseca i sur., 2002). Općenito, disanje proizvoda u pakovni odvija se na način da sirovina konzumira dostupan kisik te proizvodi otprilike jednaku količinu ugljikovog dioksida. Vrlo brzo dolazi do nastajanja gradijenta u koncentraciji, što uzrokuje ulazak kisika i izlazak ugljikovog dioksida. Na kraju se stvara ravnotežna koncentracija plinova i to u trenutku kada se brzina potrošnje i nastajanja kisika, odnosno ugljikovog dioksida izjednače s brzinama difuzije ova dva plina. Unutar definirane konfiguracije pakiranja, sastav plina iznad prostora pokazatelj je brzine disanja proizvoda, s nižim razinama kisika i višim razinama ugljikovog dioksida ukazuje se na povećanu brzinu disanja (Kou i sur., 2014).

Grafički prikaz promjene sastava plinova uzoraka koprive koji su pakirani u PE-LD film te punjeni različitom plinskom smjesom, pokazuje različito ponašanje (slika 17a). Uzorci punjeni smjesom plinova A (5 % O₂, 10 % CO₂) pokazuju ustaljenje promjene sastava plinova u MA do 5 % O₂ i 5 % CO₂. Suprotno tome, kod uzoraka punjenih smjesom plinova B (5 % O₂ i 5 % CO₂) nije uočena stabilizacija sastava plinova iz razloga što nakon drugog dana skladištenja dolazi do naglog porasta udjela O₂ te do opadanja udjela CO₂ u pakovini. U PE-LD vrećici koja je punjena smjesom plinova A postignuto je održavanje nižeg udjela kisika u usporedbi s kontrolnim uzorkom, koji je punjen pri atmosferskim uvjetima gdje se stabilizacija postiže kod 10 % O₂ i 5 % CO₂ (slika 17a). Piagentini i Guemes (2002) u svome radu uspoređivali su trajnost svježeg špinata pakiranog u vrećice PE-LD i OPP materijala. Zaključili su kako je vrsta materijala za pakiranje utjecala samo na razvoj neugodnog mirisa te kako nije imala utjecaj na vizualne senzorske attribute ili broj mikroorganizama. Za svježije rezani špinat skladišten pri 4 °C i 90 % relativne vlažnosti, razina kvalitete između izvrsnog i dobrog biljnog materijala može se održavati osam dana korištenjem PE-LD vrećica ili šest dana korištenjem OPP vrećica (Piagentini i Guemes, 2002).

Kod uzoraka upakiranih u BOPP vrećice, za obje plinske smjese, A i B, stabilizacija kisika u pakovini postignuta je na znatno nižoj vrijednosti, nego kada je riječ o kontrolnom uzorku koji je punjen zrakom (slika 17b). Nadalje, udio CO₂ se stabilizirao na 10 % i u slučaju kada je uzorak punjen smjesom plinova A i u slučaju kada je punjen smjesom plinova B.

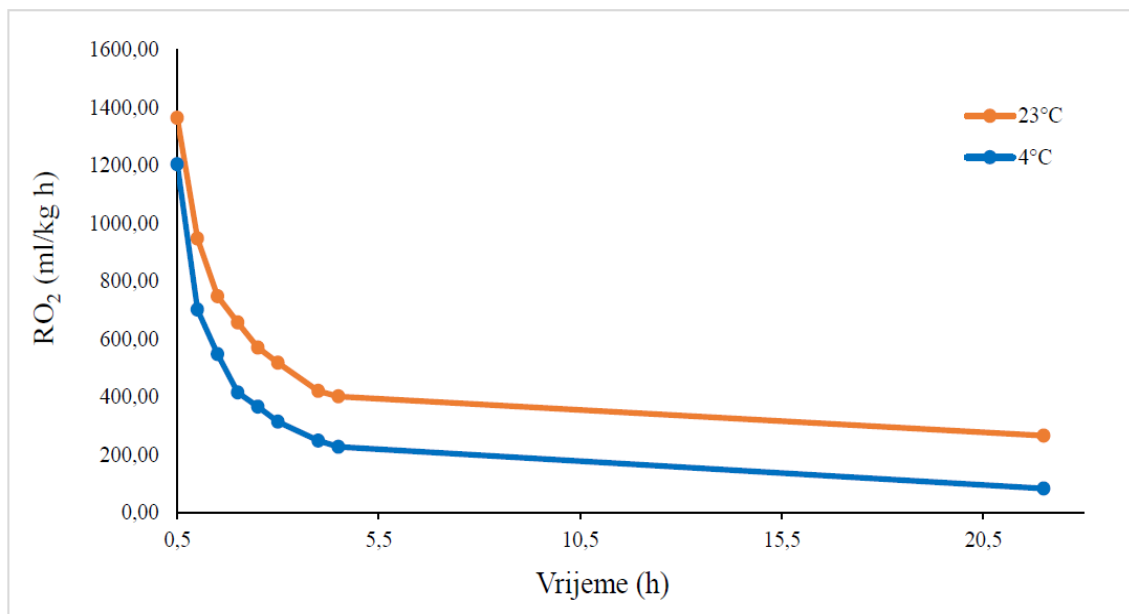
Biorazgradivi PLA materijal korišten za pakiranje svježih listova koprive punjen je samo smjesom plinova B (5 % O₂ i 5 % CO₂) (slika 17c). Nakon početnog opadanja udjela O₂ i porasta CO₂, točnije nakon trećeg dana skladištenja, dolazi do naglog porasta koncentracije O₂ te naglog opadanja koncentracije CO₂ u pakovini. Razlog tomu je visoka propusnost PLA

na plinove te se sastav atmosfere unutar pakiranja kontinuirano mijenja ovisno o respiraciji proizvoda i propusnosti materijala (slika 16). Drugim riječima, unutar pakovine sirovina troši O₂ i stvara CO₂, no istovremeno O₂ iz okolne atmosfere gdje je njegova koncentracija viša nego u pakovini ulazi u pakovinu, dok CO₂ izlazi iz pakovine zbog istog principa gradijenta koncentracije i ovisno o propusnosti ambalažnog materijala. U znanstvenoj literaturi navedeno je kako, iako PLA materijal karakteriziraju obećavajuća svojstva, posebice glede ekološkog aspekta, ovaj tip materijala često predstavlja dobar izbor, ali za kratkoročno skladištenje (Gonzalez-Buesa, 2014). Gonzalez-Buesa (2014) za pakiranje celera u PLA ambalaži i u uvjetima MA predlažu skladištenje do tjedan dana, jer nakon toga dolazi do pojave nedostataka u teksturi i izgledu proizvoda (poput nakupljanja vode) zajedno s visokim razinama etanola.

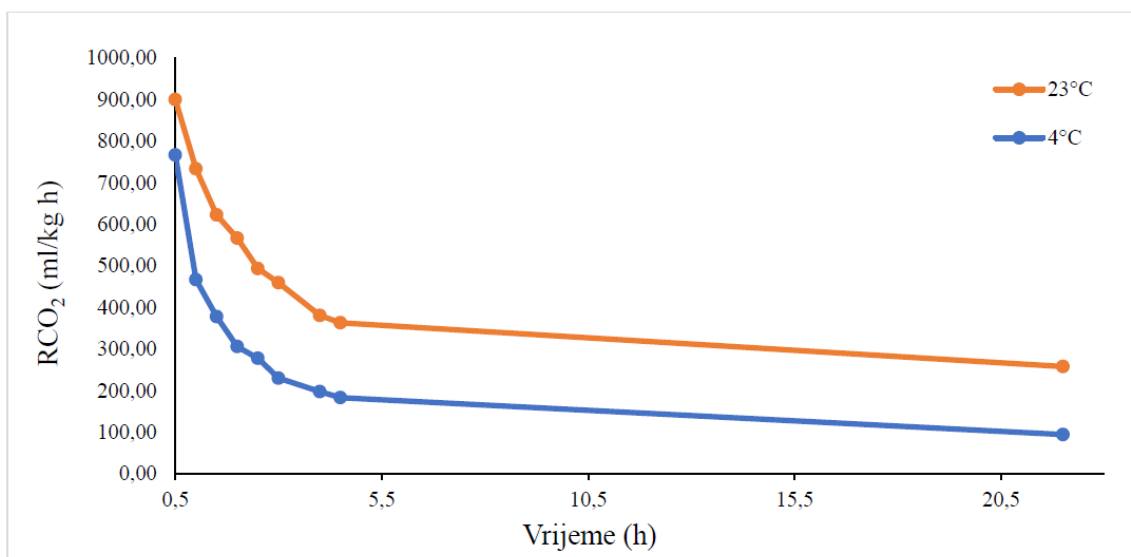
Iz slike 17d, PA/PE vrećice s uzorcima koprive koje su punjene samo smjesom plinova B, vidljivo je kako nakon početnog opadanja udjela O₂ i rasta udjela CO₂ u pakovini, nakon trećeg dana dolazi do porasta u udjelu O₂ i blagog opadanja udjela CO₂ te su konačne vrijednosti zadnjeg dana skladištenja oko 5 % O₂ i 13 % CO₂. Važno je istaknuti kako su udjeli ugljikovog dioksida znatno viši od udjela kisika u svim uzorcima, što je najbolje vidljivo u grafičkom prikazu kontrolnog uzorka gdje udio O₂ gotovo linearno opada s vremenom skladištenja dok se CO₂ konstantno povećava. Razlog tome je disanje koprive. Kako je već spomenuto, nakon otvaranja uzoraka, tijekom analiza 9. dana skladištenja primijećena je pojava neugodnog mirisa što je u brojnim radovima poput Tudela i sur. (2013) i Diaz-Mula i sur. (2017), koji su istraživali promjene na listu špinata tijekom skladištenja, objašnjeno upravo visokim koncentracijama ugljikovog dioksida. Atmosfere s 15 % CO₂ povezane su s visokim rezultatima neugodnih mirisa i povećanjem etanola i amonijaka (Cantwell i sur., 2010), što se podudara s rezultatima ovog istraživanja. Glavni izvor amonijaka dolazi iz biljnog tkiva gdje se odvija degradacija proteina, koja osim što uzrokuje oslobađanje amonijaka i stvaranje neugodnog mirisa, dovodi i do narušavanja nutritivnog sastava biljke.

4.6. DISANJE KOPRIVE

Brzina disanja i izmjena plinova kroz ambalažni materijal utječu na promjenu sastava MA unutar pakiranja koja će produžiti rok trajanja svježeg voća i povrća (Fonseca i sur., 2002). Kako bi se odabrao optimalan ambalažni materijal i produžio rok trajnosti upakiranog proizvoda, potrebno je istražiti brzinu respiracije. Brzina respiracije razlikuje se ovisno o zrelosti sirovine te o vrsti biljnog organa. Naime, moguća je i situacija gdje se u istoj sirovini razlikuje brzina disanja lista i primjerice korijena zbog odvijanja različitih metaboličkih procesa. Rezultati brzine disanja koprive, izraženi kao potrošnja kisika i proizvodnja ugljikovog dioksida, grafički su prikazani na slikama 18 i 19 dok je grafički prikaz respiracijskog kvocijenta prikazan na slici 20.



Slika 18. Brzina disanja koprive (potrošnja kisika) u ovisnosti o vremenu

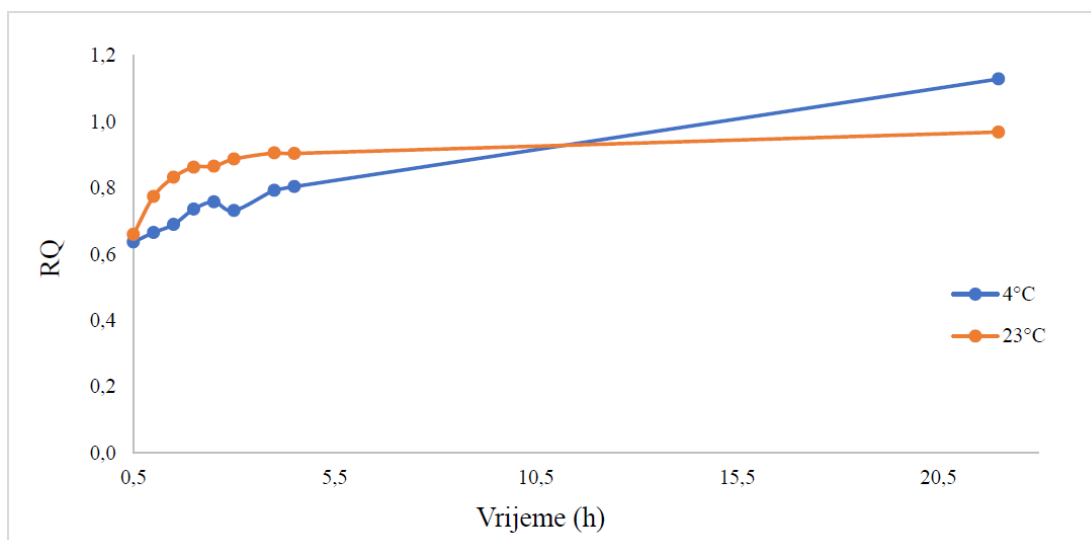


Slika 19. Brzina disanja koprive (proizvodnja ugljikovog dioksida)

Iz slika 18 i 19 vidljivo je kako pri 4 °C brzina disanja, odnosno potrošnja kisika opada od početne vrijednosti 1203,33 mL/kg h na 83,18 mL/kg h gdje se stabilizira. Brzina nastajanja ugljikovog dioksida pri 4 °C također opada s početnih 766,67 mL/kg h do vrijednosti 93,94 mL/kg h te se također stabilizira.

Brzina disanja koprive pri 23 °C, izražena kao potrošnja kisika, iznosi 1363,33 mL/kg h te s vremenom opada do vrijednosti 265,81 mL/kg h. Brzina nastajanja ugljikovog dioksida pri 23 °C na početku mjerenja iznosi 900,00 mL/kg h te također s vremenom opada do 257,58 mL/kg h.

Općenito gledano, brzina disanja postupno je opadala na svim temperaturama tijekom mjerenja. Ovaj pad se može pripisati učinku zakona masovnog djelovanja ili općem učinku starenja sirovine. Rezultati pokazuju kako je brzina disanja koprive značajno sporija pri 4 °C nego pri 23 °C, što je u skladu s istraživanjem Singh i sur. (2013) koji su proveli mjerenje za disanje rajčice pri različitim temperaturama. Rezultati istraživanja pokazuju da povećanjem temperature, disanje se odvija brže. Ovakvo ponašanje uzoraka može biti posljedica činjenice da se pri nižoj temperaturi smanjuje metabolička aktivnost, što posljedično rezultira smanjenjem brzine disanja (Singh i sur., 2013). Pri većim temperaturama, kako navode spomenuti autori, povećava se brzina disanja i supstrat (O₂) se otapa većom brzinom što rezultira proizvodnjom veće koncentracije ugljikovog dioksida te njegovog nakupljanja u sustavu, a to uzrokuje povećanje respiracijskog kvocijenta, čak i u ranijim razdobljima uzorkovanja.



Slika 20. Respiracijski kvocijent koprive

Respiracijski kvocijent (RQ) prikazuje omjer volumena oslobođenog ugljikovog dioksida i volumena kisika koji potroši tjelesno tkivo voća u određenom razdoblju (Deepak i Shashi, 2007). Singh i sur. (2013) u svome radu ističu kako će omjer proizvodnje ugljikovog dioksida i potrošnje kisika biti blizu vrijednosti jedan, kada su ugljikohidrati supstrat koji se koristi u metaboličkom procesu i kada je dostupna dovoljna količina kisika, što opravdava i rezultate dobivene u ovome istraživanju. Naime, kopriva je biljka bogata ugljikohidratima te je iz grafičkog prikaza RQ , prikazanog na slici 20, vidljivo kako je nakon 22 h RQ pri 4 °C 1,13 dok pri 23 °C iznosi 0,97. Generalno gledano, rezultati RQ u početku provođenja eksperimenta pokazuju manje fluktuacije te se s vremenom stabiliziraju kako je eksperiment postigao stanje stabilne ravnoteže.

4.7. BOJA LISTA KOPRIVE

Prema Rizzu i Muratoreu (2009), boja je i dalje ključni parametar kojeg kupci primjenjuju kada procjenjuju kvalitetu povrća. Također, promjena boje može biti jedna od prvih naznaka kvarenja proizvoda. U ovome istraživanju, boja je eksperimentalno određena na svježem uzorku koprive te na uzorcima koji su skladišteni i to 3. i 9. dan. Rezultati parametara boje su prikazani u tablicama 6 i 7.

Tablica 6. Parametri boje lista koprive 0. (svježa kopriva) i 3. dan skladištenja

Dani skladištenja	Uzorak	a^*	b^*	L^*	C^*	h^*
	Svježa kopriva	$-13,99 \pm 0,53^a$	$22,36 \pm 1,66^{a,b,c}$	$42,98 \pm 1,25^{a,b}$	$26,38 \pm 1,66^{a,b}$	$122,07 \pm 1,15^{a,b}$
3. dan	M1P1	$-15,46 \pm 0,26^a$	$23,58 \pm 0,60^{a,b,c}$	$39,07 \pm 0,02^b$	$28,19 \pm 0,65^{a,b}$	$123,25 \pm 0,23^{a,b}$
	M1P2	$-14,30 \pm 0,75^a$	$21,14 \pm 0,47^{a,b,c}$	$41,12 \pm 1,49^{a,b}$	$25,52 \pm 0,81^{a,b}$	$124,06 \pm 0,80^a$
	M2P1	$-15,00 \pm 0,66^a$	$24,62 \pm 0,32^{a,b,c}$	$43,48 \pm 0,17^{a,b}$	$28,84 \pm 0,41^{a,b}$	$121,34 \pm 1,21^{a,b,c}$
	M2P2	$-14,41 \pm 0,23^a$	$22,56 \pm 0,30^{a,b,c}$	$42,44 \pm 1,31^{a,b}$	$26,77 \pm 0,38^{a,b}$	$122,56 \pm 0,08^{a,b}$
	KM1	$-15,08 \pm 1,04^a$	$24,85 \pm 3,45^{a,b,c}$	$42,67 \pm 3,67^{a,b}$	$29,08 \pm 3,48^{a,b}$	$121,40 \pm 1,90^{a,b,c}$
	KM2	$-13,68 \pm 2,65^a$	$27,30 \pm 2,99^{a,b}$	$47,69 \pm 2,33^{a,b}$	$30,57 \pm 3,63^a$	$116,52 \pm 3,04^{b,c}$
	M3P2	$-13,74 \pm 1,78^a$	$21,22 \pm 3,27^{a,b,c}$	$40,75 \pm 2,27^b$	$25,29 \pm 3,66^{a,b}$	$122,99 \pm 1,49^{a,b}$
	KM3	$-13,71 \pm 0,35^a$	$23,68 \pm 0,91^{a,b,c}$	$43,21 \pm 0,55^{a,b}$	$27,36 \pm 0,75^{a,b}$	$120,08 \pm 1,27^{a,b,c}$
	M4P2	$-11,10 \pm 1,37^a$	$15,99 \pm 1,35^c$	$38,79 \pm 1,15^b$	$19,46 \pm 1,89^{a,b}$	$124,71 \pm 1,03^a$
	KM4	$-13,52 \pm 0,92^a$	$22,55 \pm 1,37^{a,b,c}$	$42,51 \pm 0,12^{a,b}$	$26,29 \pm 1,64^{a,b}$	$120,94 \pm 0,46^{a,b,c}$

Oznake u eksponentu (^{a-c}) označavaju da se uzorci međusobno statistički razlikuju, $p \leq 0,05$

M1P1 - BOPP / smjesa plinova A, M1P2 - BOPP / smjesa plinova B, M2P1 - PE-LD / smjesa plinova A, M2P2 - PE-LD / smjesa plinova B, KM1 - BOPP punjen u uvjetima normalne atmosfere, KM2 - PE-LD punjen u uvjetima normalne atmosfere, M3P2 - PLA / smjesa plinova B, KM3 - PLA punjen u uvjetima normalne atmosfere, M4P2 - PA/PE / smjesa plinova B, KM4 - PA/PE punjen u uvjetima normalne atmosfere

Tablica 7. Parametri boje lista koprive 9. dan skladištenja

Dani skladištenja	Uzorak	a^*	b^*	L^*	C^*	h^*
9. dan	M1P1	$-12,79 \pm 3,19^a$	$21,69 \pm 5,45^{a,b,c}$	$41,34 \pm 3,56^{a,b}$	$25,19 \pm 6,24^{a,b}$	$120,61 \pm 2,07^{a,b,c}$
	M1P2	$-14,67 \pm 2,18^a$	$25,92 \pm 4,22^{a,b}$	$45,51 \pm 1,75^{a,b}$	$29,80 \pm 4,53^{a,b}$	$119,60 \pm 2,88^{a,b,c}$
	M2P1	$-13,83 \pm 0,70^a$	$21,43 \pm 0,19^{a,b,c}$	$41,99 \pm 1,18^{a,b}$	$25,51 \pm 0,32^{a,b}$	$122,82 \pm 1,46^{a,b}$
	M2P2	$-14,65 \pm 1,49^a$	$22,29 \pm 3,85^{a,b,c}$	$41,55 \pm 3,29^{a,b}$	$26,68 \pm 4,03^{a,b}$	$123,49 \pm 1,88^{a,b}$
	KM1	$-13,55 \pm 1,18^a$	$29,23 \pm 1,52^a$	$50,16 \pm 2,05^a$	$32,24 \pm 1,25^a$	$114,90 \pm 2,61^c$
	KM2	$-13,57 \pm 1,09^a$	$20,81 \pm 2,74^{a,b,c}$	$41,33 \pm 2,19^{a,b}$	$24,85 \pm 2,89^{a,b}$	$123,22 \pm 1,34^{a,b}$
	M3P2	$-11,91 \pm 1,97^a$	$20,01 \pm 6,73^{a,b,c}$	$41,63 \pm 4,91^{a,b}$	$23,32 \pm 6,80^{a,b}$	$121,54 \pm 4,13^{a,b,c}$
	KM3	$-14,29 \pm 0,62^a$	$23,59 \pm 0,72^{a,b,c}$	$43,10 \pm 0,59^{a,b}$	$27,58 \pm 0,93^{a,b}$	$121,19 \pm 0,39^{a,b,c}$
	M4P2	$-14,04 \pm 0,93^a$	$21,31 \pm 2,64^{a,b,c}$	$40,41 \pm 2,71^b$	$25,53 \pm 2,65^b$	$123,50 \pm 2,08^{a,b}$
	KM4	$-12,24 \pm 2,36^a$	$19,29 \pm 4,06^{a,b,c}$	$38,99 \pm 5,48^b$	$22,86 \pm 4,60^{a,b}$	$122,47 \pm 2,33^{a,b}$

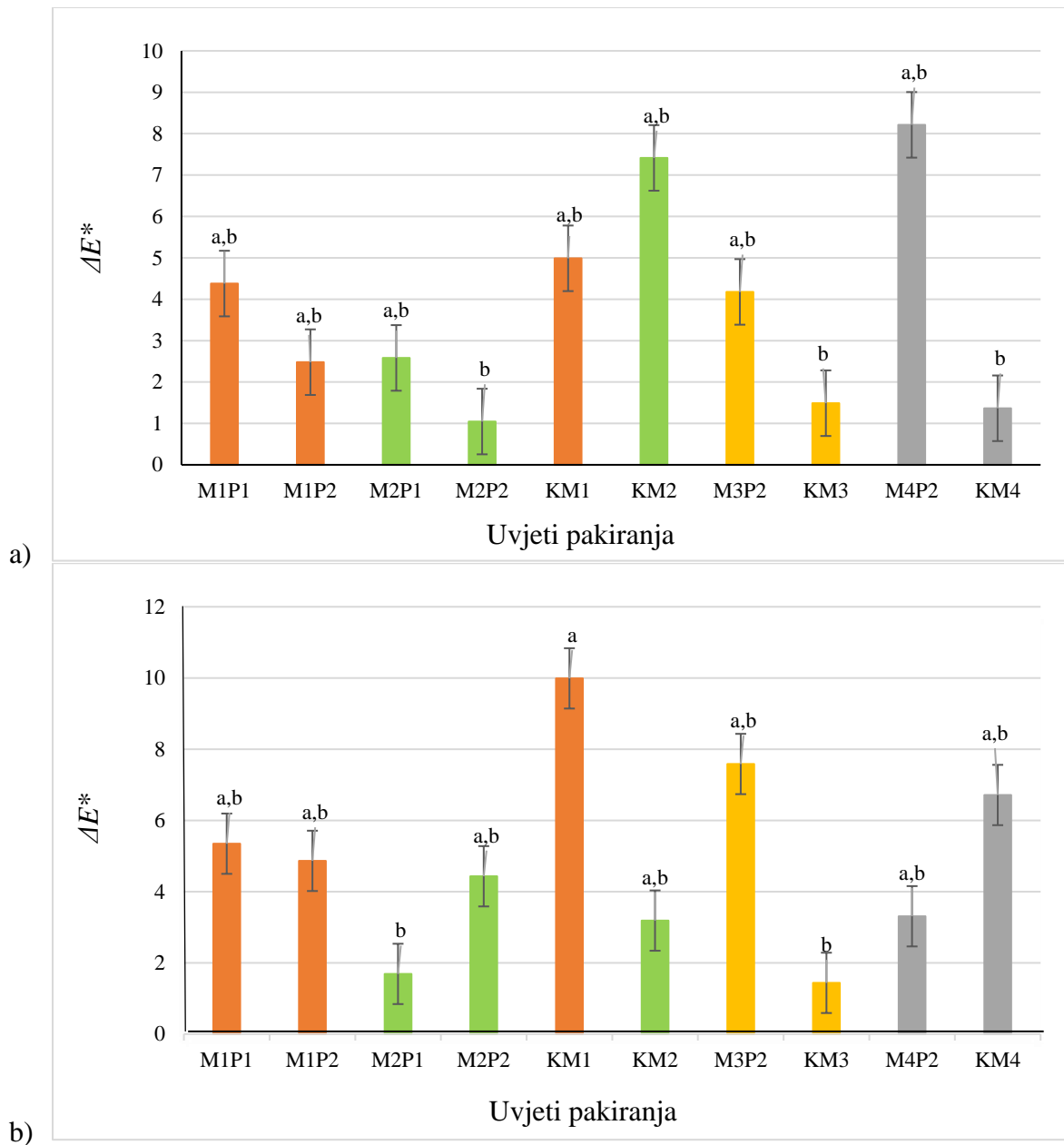
Oznake u eksponentu (^{a-c}) označavaju da se uzorci međusobno statistički razlikuju, $p \leq 0,05$

M1P1 - BOPP / smjesa plinova A, M1P2 - BOPP / smjesa plinova B, M2P1 - PE-LD / smjesa plinova A, M2P2 - PE-LD / smjesa plinova B, KM1 - BOPP punjen u uvjetima normalne atmosfere, KM2 - PE-LD punjen u uvjetima normalne atmosfere, M3P2 - PLA / smjesa plinova B, KM3 - PLA punjen u uvjetima normalne atmosfere, M4P2 - PA/PE / smjesa plinova B, KM3 - PA/PE punjen u uvjetima normalne atmosfere

Općenito, povećanje vrijednosti L^* označava svjetliju boju, dok smanjenje te vrijednosti označava tamnjenje boje. Upton (2013) u svome radu daje uputu o branju koprive te naglašava kako se lišće može skinuti sa stabljike, pazeći da se izbjegne pretjerano gnječenje koje oštećuje stanice lista i može rezultirati oksidacijom i promjenom boje biljnog materijala u tamniju. Rezultati mjerenja zadnjeg, devetog dana, pokazali su generalno niže vrijednosti u usporedbi sa svježim listovima koprive uz nekoliko iznimaka. Više L^* vrijednosti uočene su u uzorku gdje su listovi koprive pakirani u vrećice od BOPP filma i punjeni smjesom plinova B te u kontrolnim uzorcima 1 (listovi koprive u BOPP vrećicama punjeni atmosferskim zrakom) i 3 (listovi koprive u PLA vrećicama punjeni atmosferskim zrakom). U atmosferama s visokim udjelom CO_2 porast amonijaka povezan je s tamnjenjem lisnatog tkiva (Cantwell i sur., 2010).

Što se tiče vrijednosti a^* , iz tablice 6 je vidljivo kako između rezultata nema statistički značajne razlike tijekom cijelog razdoblja skladištenja. Također, sve vrijednosti su negativne što karakterizira naglašenu zelenu boju. Jedan od simptoma starenja u ubranom lisnatom povrću je gubitak zelenila s razgradnjom klorofila (Tudela i sur., 2013). Vrijednost parametra b^* se u nekoliko uzoraka značajno razlikuje. Najniže vrijednosti izmjerene su u uzorku M4P2 tijekom 3. dana skladištenja, točnije u uzorku gdje su listovi koprive pakirani u PA/PE vrećice te su punjeni smjesom plinova B. Najviša vrijednost ovoga parametra izmjerena je u uzorku KM1 tijekom 9. dana skladištenja.

Zasićenost boje ili C^* vrijednost, nije uvjetovana materijalom M1 ili M2 kao ni smjesom plinova A ili B, zato što u svim kombinacijama tijekom cijelog vremena skladištenja nema statistički značajne razlike. Najviše vrijednosti izmjerene su u kontrolnim uzorcima (KM2 i KM1, 9. dan skladištenja), dok je najniža vrijednost izmjerena u uzorku M4P2 (9. dan skladištenja). Vizualni doživljaj boje označava vrijednost h^* te su statistički značajne najviše vrijednosti izmjerene u uzorcima M1P2 (BOPP materijal i smjesa plinova B) i M4P2 (PA/PE materijal i smjesa plinova B) tijekom 3. dana skladištenja, dok je statistički značajno niža vrijednost također dobivena u uzorku KM1.



Slika 21. Ukupna razlika u boji listova koprive (ΔE^*) u odnosu na svježi list koprive, a) 3. dan skladištenja, i b) 9. dan skladištenja

Oznake u eksponentu (^{a-c}) označavaju da se uzorci međusobno statistički razlikuju, $p \leq 0,05$
M1P1 - BOPP / smjesa plinova A, M1P2 - BOPP / smjesa plinova B, M2P1 - PE-LD / smjesa plinova A, M2P2 - PE-LD / smjesa plinova B, KM1 - BOPP punjen u uvjetima normalne atmosfere, KM2 - PE-LD punjen u uvjetima normalne atmosfere, M3P2 - PLA / smjesa plinova B, KM3 - PLA punjen u uvjetima normalne atmosfere, M4P2 - PA/PE / smjesa plinova B, KM4 - PA/PE punjen u uvjetima normalne atmosfere

Na slici 21 grafički je prikazana ukupna promjena u boji lista koprive (ΔE^*) u odnosu na svježi list koprive i to tijekom 3. i 9. dana skladištenja. Zanimljivo je to što rezultati 3. dana skladištenja pokazuju kako se najveća razlika u boji dogodila u uzorku M4P2 (PA/PE materijal i mješavina plinova B), dok je tijekom analiza 9. dana skladištenja najveću razliku u boji pokazao uzorak KM1. Velike razlike u boji između 3. i 9. dana skladištenja uočene su još u uzorku M2P1 gdje je zabilježeno smanjenje u razlici boje između 3. i 9. dana skladištenja. U uzorku M2P2 i KM4 došlo je do porasta vrijednosti ΔE^*

Generalno gledano, na kraju skladištenja najmanju promjenu u boji, uspoređujući s rezultatima svježe koprive, pokazali su uzorci M2P1 (PE-LD i smjesa plinova A) te KM3 (kontrolni uzorak PLA materijala).

Mudau i sur. (2018) u svome radu promatrali su utjecaj MA na zapakirani list špinata. Jedan od promatranih parametara bio je i utjecaj temperature na boju lista, gdje su uočili kako su najveće promjene u svim uzorcima (uključujući i kontrolne uzorke pakirane zrakom) nastale pri 20 °C, dok kod uzorka koji su skladišteni pri 4 i 10 °C nema većih promjena u boji.

5. ZAKLJUČCI

1. Budući da su svi uzorci materijala prozirni, transparentnost filmova ovisi o debljini filmova te film najveće debljine (PA/PE) ima i najvišu vrijednost transparentnosti.
2. Najveću propusnost na vodenu paru te najveću brzinu prijenosa vodene pare kroz film ima PLA materijal, dok najmanju propusnost na vodenu paru i brzinu prijenosa vodene pare kroz film ima BOPP materijal, iako nema statistički značajne razlike između BOPP filma i PA/PE materijala.
3. Najveću propusnost na kisik i ugljikov dioksid ima PLA materijal, dok najmanju propusnost na plinove ima PA/PE materijal. PE-LD i BOPP filmovi imaju statistički slične vrijednosti koeficijenta topljivosti i difuzije kojima se opisuje propusnost materijala na plinove.
4. U PE-LD vrećicama koje su punjene smjesom plinova A (O_2/CO_2 5/10) te u BOPP vrećicama koje su punjene smjesom plinova A i smjesom plinova B (O_2/CO_2 5/5) ravnoteža je postignuta pri puno nižim udjelima kisika u usporedbi s kontrolnim uzorcima.
5. U PA/PE vrećicama dolazi do naglog porasta u udjelu ugljikovog dioksida (iznad 15 %), što se povezuje s nastajanjem neugodnih mirisa.
6. Tijekom analiza boje lista 9. dana skladištenja, najmanju razliku u boji (ΔE^*) pokazao je list koprive pakiran u PE-LD vrećice te punjen smjesom plinova A i kontrolni uzorak pakiran u PLA film.

6. LITERATURA

Abdul Khalil HPS, Saurabh CK, Syakir MI, Fazita MRN, Bhat A, Banerjee A, Fizree HM, Rizal S, Tahir PM (2019) Barrier properties of biocomposites/hybrid films. Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Woodhead Publishing, Ujedinjeno Kraljevstvo, str. 241-258.

Aiyengar R, Divecha J (2012) Experimental and statistical analysis of the effects of the processing parameters on the seal strength of heat sealed, biaxially oriented polypropylene film for flexible food packaging applications. *J Plast Film Sheeting* **28**(3), 244-256

<http://dx.doi.org/10.1177/8756087912440000>

ASTM E96-80 (1980) ASTM Standard Test Method E96 – 80, Water vapor Transmission of Materials.

Anonymous 1 (2021) <https://www.chemengonline.com/technology-profile-producing-poly-lactic-acid-from-corn/> Pristupljeno 3. lipnja 2023.

Arvanitoyannis IS, Nakayama A, Aiba S (1998) Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carb Polym* **37** (4), 371-382.

[https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00083-6)

Bhatt R, Shah D, Patel KC, Trivedi V (2008) PHA - rubber blends: Synthesis, characterization and biodegradation. *Bioresource Technol* **99** (11), 4615- 4620

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.054>

Bhusal KK, Magar SK, Thapa R, Lamsal A, Bhandari S, Maharjan R, Shrestha S, Shrestha J (2022) Nutritional and pharmacological importance of stinging nettle (*Urtica dioica* L.): A review. *Heliyon* **8**

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09717>

Cantwell M, Hong G, Nie X (2010) Using tissue ammonia and fermentative volatile concentrations as indicators of beneficial and stressful modified atmospheres for leafy and floral vegetables. *Acta Horticulturae* **876**, 165-172.

<https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2010.876.20>

Chitravathi K, Chauhan OP, Raju PS (2015) Influence of modified atmospheric packaging on shelf life of green chillies. *Food Packag. Shelf Life* **4**, 1-9

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.02.001>

Deepak RR, Shashi P (2007) Transient state in-pack respiration rates of mushroom under modified atmosphere packaging based on enzyme kinetics. *Postharvest technol.* **98** (12), 319-326.

Diaz-Mula HM, Marin A, Jordan MJ, Gil MI (2017) Off-odor compounds responsible for quality loss of minimally processed baby spinach stored under MA of low O₂ and high CO₂ using GC–MS and olfactometry techniques. *Postharvest Biol. Technol.* **129**: 129-135

<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2017.03.018>

Eldesouky A, Pulido AF, Mesias FJ (2015) The role of packaging and presentation format in consumers' preferences for food: An application of projective techniques. *J. Sens. Stud.*, **30**(5), 360-369

<http://dx.doi.org/10.1111/joss.12162>

Flaconneche B, Martin J, Klopffer MH (2001) Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly(vinylidene fluoride). *Oil Gas Sci. Technol.* **56**(3), 261-278

<https://doi.org/10.2516/ogst:2001023>

Fonseca SC, Oliveira FAR, Brecht JK (2002) Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review. *J Food Eng* **52**, 99-119

[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00106-6](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00106-6)

Fu X, Xing S, Xiong H, Min H, Zhu X, He J, Feng J, Mu H (2018) Effects of packaging materials on storage quality of peanut kernels. *PLOS ONE* **13**(3): 1-10

<https://doi.org/10.1371/journal>

Gaikwad KK, Singh S, Lee YS (2017) A pyrogallol-coated modified LDPE film as an oxygen scavenging film for active packaging materials. *Prog. Org. Coat.* **111**: 186-19

Galić K, Kurek M, Ščetar M, Gabrić D (2022) Analiza ambalaže i materijala za pakiranje hrane. [Internet]. Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet

<https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:628227> Pristupljeno 12. lipnja 2023.

Galić K, Kurek M, Ščetar M (2018) Barrier properties of plastic polymers. U: Smithers G (ured.) Reference Module in Food Science. (online), Elsevier, str. 1-21

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22369-X>

Glavaš M (2019) Enciklopedija domaćeg ljekovitog bilja, 1. izd., Naklada Ceres, Zagreb, str. 1084-1087

Gonzalez-Buesa J, Page N, Kaminski C, Ryser ET, Beaudry R, Almenar E (2014) Effect of non-conventional atmospheres and bio-based packaging on the quality and safety of *Listeria monocytogenes*-inoculated fresh-cut celery (*Apium graveolens* L.) during storage. *Postharvest Biol. Technol.* **93**, 29-37

<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.02.005>

Goodship V, Ogar EO (2004) Polymer Processing with Supercritical Fluids. *Rapra. Rev. Rep.* **15**(8)

Gorris LGM i Peppelenbos HW (1992) Modified atmosphere and vacuum packaging to extend the shelf life of respiring food products. *HortTechnology* **2**(3), 303-309

<http://dx.doi.org/10.21273/HORTTECH.2.3.303>

Guzman-Puyol S, Benitez JJ, Heredia-Guerrero (2022) Transparency of polymeric food packaging materials. *Food Res. Int.* **161**, 111792

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111792>

Hermawan D, Kiat Lai T, Jafarzadeh S, Gopakumar DA, Hasan M, Owolabi FAT, Sri Aprilia NA, Rizal S, Abdul Khalil HPS (2019) Development of seaweed-based bamboo microcrystalline cellulose films intended for sustainable food packaging applications. *BioResources* **14**(2), 3389-3410.

<http://dx.doi.org/10.15376/biores.14.2.3389-3410>

Hulina N (2011) Više biljke stablašice. Sistematika i gospodarsko značenje, 1. izd., Golden marketing - Tehnička knjiga, Zagreb

Jamshidian M, Tehrany EA, Imran M, Jacquot M, Desobry S (2010) Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **9**, 552-571.

<https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>

Kader AA, Zagory D, Kerbel EL, Wang CY (1989) Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Crit Rev Food Sci Nutr* **28**(1), 1-30

<https://doi.org/10.1080/10408398909527490>

Kandasamy P (2022) Respiration rate of fruits and vegetables for modified atmosphere packaging: a mathematical approach. *J Postharvest Technol* **10**(1), 88-102

Kou L, Luo Y, Park E, Turner ER, Barczak A, Jurick WM (2014) Temperature abuse timing affects the rate of quality deterioration of commercially packaged ready-to-eat baby spinach. Part I: Sensory analysis and selected quality attributes. *Postharvest Biol. Technol.* **91**, 96-103.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2013.12.025>

Kregiel D, Pawlikowska E, Antolak H (2018) *Urtica* spp.: Ordinary plants with extraordinary properties. *Molecules* **23**(7), 1664

<https://doi.org/10.3390/molecules23071664>

Kurek M, Klepac D, Ščetar M, Galić K, Valić S, Liu Y, Yang W (2011) Gas barrier and morphology characteristics of linear low-density polyethylene and two different polypropylene films. *Polym. Bull.* **67**, 1293-130

<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-011-0494-z>

Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) Food Packaging Science and Technology, 1. izd., CRC Press, Boca Raton, Florida

<https://doi.org/10.1201/9781439894071>

Lin YJ, Dias P, Chen HY, Chum S, Hiltner A, Baer E (2008) Oxygen permeability of biaxially oriented polypropylene films. *Polym. Eng. Sci.* **48**, 642-648.

<http://dx.doi.org/10.1002/pen.20988>

Ly BCK, Dyer EB, Feig JL, Chien AL, Del Bino S (2020) Research techniques made simple: cutaneous colorimetry: A reliable technique for objective skin color measurement. *J Invest Dermatol* **140**(1), 3-12.

<https://doi.org/10.1016/j.jid.2019.11.003>

Maddah HA (2016) Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *Am. J. polym. Sci.* **6**(1), 1-11

<http://dx.doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>

Manolopoulos E, Varkas T (2016) Effect of temperature in color changes of green vegetables. *Curr Res Nutri Food Sci* **4**(2), 10-17

<http://dx.doi.org/10.12944/CRNFSJ.4.Special-Issue-October.02>

Maraschin N (2006) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5. izd., Wiley, New York, str 211-239

Mattos LM, Moretti CL, Ferreira MD (2012) modified atmosphere packaging for perishable plant products. In Tech, Rijeka, str 96-110

<https://doi.org/10.5772/35835>

Mudau AR, Soundy P, Araya HT, Mudau FN (2018) Influence of modified atmosphere packaging on postharvest quality of baby spinach (*Spinacia oleracea* L.) leaves. *HortScience* **53**(2): 224-230

<https://doi.org/10.21273/HORTSCI12589-17>

Obuchi S, Ogawa S (2010) Poly(Lactic Acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications, Wiley, Hoboken, str. 457-467

Piagentini AM, Guemes DR (2002) Shelf life of fresh-cut spinach as affected by chemical treatment and type of packaging film. *Brazilian J. Chem. Eng.* **19**(04), 383-389

<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322002000400005>

Piergiorganni L, Limbo S (2016) Food Packaging Materials, 1. izd., Springer Cham, New York.

Platenius H (1942) Effect of temperature on the respiration rate and the respiratory quotient of some vegetables. *Plant Physiol.* **17**(2),179-97

<https://doi.org/10.1104%2Fpp.17.2.179>

Rhim JW, Hong SI, Ha CS (2009) Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *Food Sci Technol* **42**., 612-617

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.02.015>

Rizzo V i Muratore G (2009) Effects of packaging on shelf life of fresh celery. *J. Food Eng.* **90**, 124-128.

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.06.011>

Sanchez-Garcia MD, Lagaron JM (2010) On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. *Cellulose* **17**, 987-1004

<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-010-9430-x>

Sangaj NS, Malshe VC, (2004) Permeability of polymers in protective organic coatings. *Progress in Organic Coatings* **50** (1), 28-39.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.09.015>

Sen SK, Raut S (2015) Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review *J Environ Chem* **539**, 1-13

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.01.003>

Shiku Y, Hamaguchi PY, Tanaka M (2003) Effect of pH on the preparation of edible films based on fish myofibrillar proteins. *Fisheries science* **69**, 1026-1032

<http://dx.doi.org/10.1046/j.1444-2906.2003.00722.x>

Shogren R (1997) Water vapor permeability of biodegradable polymers. *J. Environ. Polym. Degrad.* **5**(2), 91-95

<https://doi.org/10.1007/BF02763592>

Singh R, Giri SK, Kulkarni SD (2013) Respiratory behavior of turning stage mature tomato (*Solanum lycopersicum* L.) under closed system at different temperature. *Croat. J. Food Sci. Technol.* **5** (2), 78-84

Siracusa V (2012) Food packaging permeability behaviour: a report. *Int. J. Polym. Sci.*, 1-11.

<http://dx.doi.org/10.1155/2012/302029>

Soltani M, Alimardani R, Mobli H, Mohtasebi SS (2016) Modified atmospheric packaging: a progressive technology for shelf life extension of fruits and vegetables. *J Appl Packag Res* **8**, 33-59

<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.2822.0887>

Song Y, Tzeng P, Grunlan JC (2016) Super oxygen and improved water vapor barrier of polypropylene film with polyelectrolyte multilayer nanocoatings. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 963-968

<http://dx.doi.org/10.1002/marc.201600140>

Ščetar M, Kurek M, Galić K (2010) Trends in fruit and vegetable packaging - a Review. *Croat. J. Food Sci. Technol.* **5**, 69-86

Ščetar M (2023) Metode pakiranja hrane i trajnost upakiranih proizvoda. Materijali kolegija Trajnost upakiranog proizvoda, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagreb

Tokić I, Fruk G, Jemrić T (2011) Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda: materijali, svojstva i učinak na kakvoću. *J. Cent. Eur. Agric* **12**(1), 226-238

<http://dx.doi.org/10.5513/JCEA01/12.1.903>

Toldy A, Atalay M, Stadler K, Sasvári M, Jakus J, Jung KJ, Chung HY, Nyakas C, Radák Z (2009) The beneficial effects of nettle supplementation and exercise on brain lesion and memory in rat. *J Nutr Biochem.* **12**, 974-981

<https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2008.09.001>

Tudela JA, Marin A, Garrido Y, Cantwell M, Medina-Martinez MS, Gil MI (2013) Off-odour development in modified atmosphere packaged baby spinach is an unresolved problem. *Postharvest Biol. Technol.* **75**, 75-85

<http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2012.08.006>

Upton R (2013) Stinging nettles leaf (*Urtica dioica* L.): Extraordinary vegetable medicine. *J. Herb. Med.* **3**(1), 9-38.

<https://doi.org/10.1016/j.hermed.2012.11.001>

Verde AB, Alvim ID, Luccas V, Marangoni Junior L, Alves RMV (2022) The influence of formulation and packaging material on the rheological properties of milk chocolate. *Applied Food Research* **2**(2) 100199

<http://dx.doi.org/10.1016/j.afres.2022.100199>

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja PETRA PIŠONIĆ izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Vlastoručni potpis