

Svojstva poliolefina i biomaterijala za pakiranje hrane

Jadrejčić, Erik

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:693492>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-06**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020.

Erik Jadrečić
1294/USH

**SVOJSTVA POLIOLEFINA I
BIOMATERIJALA ZA
PAKIRANJE HRANE**

Rad je izrađen u Laboratoriju za pakiranje hrane na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc.dr.sc. Mije Kurek s Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

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

SVOJSTVA POLIOLEFINA I BIOMATERIJALA ZA PAKIRANJE HRANE

Erik Jadrejčić, 1294/USH

Sažetak: Cilj ovog rada bio je odrediti propusnost na vodenu paru i plinove (O_2 i CO_2), te vrijednost globalne migracije različitih materijala za pakiranje hrane. Mjerenja su provedena na poliolefinima, tradicionalno korištenim materijalima za pakiranje hrane - polietilen niske gustoće (PE-LD) i linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD), papiru te biorazgradivom materijalu – poli(mliječna kiselina) (PLA). Prema dobivenim rezultatima biomaterijali su očekivano pokazali znatno slabija barijerna svojstva od plastičnih materijala. Papir je najpropusniji materijal na vodenu paru i plinove (O_2 i CO_2), a slijede ga PLA, PE-LD i PE-LLD. Među uzorcima dvije vrste polietilena nisu uočene statistički značajne razlike u propusnosti na vodenu paru niti na plinove. Vrijednosti globalne migracije u dva simulanta hrane (3 %-tna octena kiselina i 10 %-tni etanol) ukazuju na mogućnost korištenja PE-LD, PE-LLD i PLA u direktnom kontaktu sa hidrofилnom hranom, dok su kod uzoraka papira zabilježene povišene vrijednosti koje prelaze zakonska ograničenja.

Ključne riječi: pakiranje hrane, propusnost, globalna migracija, polietilen, poli(mliječna kiselina)

Rad sadrži: 54 stranice, 18 slika, 9 tablica, 93 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: doc.dr.sc. Mia Kurek

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Doc.dr.sc. Nives Marušić Radovčić
2. Doc.dr.sc. Mia Kurek
3. Prof.dr.sc. Kata Galić
4. Doc.dr.sc. Maja Repajić (zamjena)

Datum obrane: 28. rujna 2020.

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

PROPERTIES OF POLYOLEFINS AND BIOMATERIALS FOR FOOD PACKAGING

Erik Jadrežić, 1294/USH

Abstract: *The aim of this work was to determine water vapour and gas (O₂ and CO₂) permeability, and the value of global migration for various food packaging materials. Measurements were done on polyolefins, materials traditionally used for food packaging – low density polyethylene (PE-LD) and linear low density polyethylene (PE-LLD), paper and biodegradable material – poly(lactic acid) (PLA). According to obtained results, as expected, biomaterials were shown to have significantly poorer barrier properties than plastic materials. Paper was the most permeable material to water vapour and gases (O₂ and CO₂), followed by PLA, PE-LD and PE-LLD. There were no statistically significant differences between two tested PE materials for water vapour or gas permeability. Global migration values on two tested food simulants (3 % acetic acid and 10 % ethanol) indicated the possibility of usage of PE-LD, PE-LLD and PLA in direct food contact with hydrophilic food, while paper samples demonstrated higher values that are above the overall migration limit given by legislation.*

Keywords: food packaging, permeability, global migration, polyethylene, poly(lactic acid)

Thesis contains: 54 pages, 18 figures, 9 tables, 93 references

Original in: Croatian

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

Mentor: PhD. Mia Kurek, Assistant professor

Reviewers:

1. PhD. Nives Marušić Radovčić, Assistant professor
2. PhD. Mia Kurek, Assistant professor
3. PhD. Kata Galić, Full professor
4. PhD. Maja Repajić, Assistant professor (substitute)

Thesis defended: 28 September 2020

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Važnost i uloga pakiranja hrane	2
2.2. Primjena i vrste plastičnih materijala	4
2.3. Polietilen (PE)	6
2.3.1. Polietilen niske gustoće (LDPE)	9
2.3.2. Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)	9
2.3.3. Polietilen visoke gustoće (HDPE)	10
2.3.4. Prerada polietilena	10
2.4. Biorazgradivi ambalažni materijali	11
2.4.1. Polimljična kiselina (PLA)	14
2.4.2. Papir	17
2.5. Interakcija u sustavu hrana-ambalaža-okoliš	20
2.5.1. Propusnost ambalažnih materijala	21
2.5.2. Migracije iz ambalažnih materijala u hranu	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. Materijali i reagensi	31
3.2. Mjerenje debljine ambalažnih materijala	31
3.3. Mjerenje propusnosti filmova na vodenu paru	32
3.4. Mjerenje propusnosti na plinove	34
3.5. Mjerenje globalne migracije	35
3.6. Statistička obrada podataka	36
4. REZULTATI I RASPRAVA	37
4.1. Propusnost na vodenu paru	37
4.2. Propusnost na plinove	40
4.3. Vrijednosti globalne migracije	42
5. ZAKLJUČCI	44
6. LITERATURA	45

1. UVOD

Ambalaža se definira kao zaštitni omot, paket, sanduk itd. u koji se oprema roba radi čuvanja ili prijevoza. To je točno, ali ne otkriva svu važnost koju takav svakodnevni predmet ima na živote ljudi. Bez prikladne ambalaže, hrana, ali i ostale stvari, se ne bi mogle prenositi među različitim dijelovima svijeta, što bi znatno smanjilo globalnu povezanost kakvu danas poznajemo.

Kako bi hrana očuvala maksimalnu kvalitetu, njena ambalaža mora imati svojstva koja najbolje odgovaraju tipu zapakirane namirnice. Pakiranjem se hrana štiti od kontaminacije iz okoliša pa je ono ključ za osiguranje kvalitete i sigurnosti namirnice kroz dulje razdoblje. Ambalaža je zadužena za više od samog produljenja roka upakirane namirnice - ona mora biti pogodna za uporabu, mora privući pažnju kupca, treba omogućiti prepoznavanje proizvoda, trebala bi se moći reciklirati. Zato se mora vrlo pažljivo pristupiti njenom dizajniranju kako bi se osiguralo ispunjenje svih traženih uvjeta.

Jedan od tih uvjeta je odgovarajuća propusnost ambalažnih materijala na plinove i vodenu paru. Ovaj će rad istražiti upravo u kojoj su mjeri različiti materijali za pakiranje, pogotovo polimerni, propusni na vodenu paru te na plinove: kisik i ugljikov dioksid. Važno je poznavati propusnost ambalažnih materijala na vodenu paru i na plinove kako bi se mogao utvrditi vijek trajanja upakirane namirnice pri odgovarajućim uvjetima čuvanja (skladištenja). Ako je hrana pakirana u modificiranoj ili kontroliranoj atmosferi, posebno do izražaja dolazi selektivna propusnost prema pojedinim plinovima (Galić i sur., 2000).

Još jedan uvjet koji ambalažni materijali moraju ispuniti, a koji će se istraživati u diplomskom radu, je onaj koji se odnosi na migraciju tvari iz same ambalaže u hranu. Odrediti će se kolika je ukupna koncentracija svih tvari koje prelaze iz ambalaže u hranu (globalna migracija) pri točno propisanim uvjetima. Važno je da globalna migracija iz ambalaže u upakiranu namirnicu ne prelazi zakonski dozvoljeni limit jer u protivnom se hrana ne može smatrati sigurnom za konzamaciju i zato predstavlja rizik za potrošača.

Okosnice eksperimentalnog dijela istraživanja, analiziranje propusnosti i migracija, su iznimno bitne značajke. Ako neki materijal pokazuje preveliku vrijednost za ijedan od ta dva parametra, to znači da taj materijal nije prikladan za pakiranje hrane uslijed kompromitirane sigurnosti namirnice. Sva su mjerenja provedena u skladu s propisanim standardima i normama.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. VAŽNOST I ULOGA PAKIRANJA HRANE

Drevne se Egipćane obično smatra pionirima na području pakiranja hrane. Uz mumije su zakapali predmete svakodnevne uporabe, pa tako i hranu (uz faraone su često postavljani vino u keramičkim posudama te razno mumificirano meso). U 18. stoljeću počeli su se koristiti metalni ambalažni materijali, a 1817. je u Engleskoj počela proizvodnja kartonskih kutija od valovite ljepenke. Upotreba aluminijske i plastičnih materijala se počela širiti početkom 20. stoljeća, a nakon razvijanja metode za njegovu plastifikaciju poli(vinil-klorid) (PVC) je postao najkorišteniji ambalažni materijal za pakiranje hrane (Gupta i Dudeja, 2017). Danas se tehnologija pakiranja hrane stalno razvija kako bi odgovorila na promjene u načinu života i na sve veću potražnju za visokokvalitetnom i zdravstveno ispravnom hranom (Han i sur, 2018).

Za pakiranje možemo reći da ambalaža ima 4 glavne funkcije: zadržavanje sadržaja (integritet pakovine), zaštita, pogodnost za uporabu (jednostavnost, isplativost) i komunikacija (Robertson, 2014). Sve 4 funkcije su međusobno povezane i moraju se uzeti u obzir kod osmišljavanja ambalaže:

1. Zadržavanje sadržaja - hrana mora biti zadržana unutar ambalaže kako bi se mogla premještati s jednog mjesta na drugo.
2. Zaštita - funkcija koja se često smatra najvažnijom je upravo zaštita hrane od utjecaja iz okoliša. Bez tzv. "zaštitničke uloge" ambalaže, većina namirnica ne bi mogla zadržati svoja svojstva kroz dulji period. Npr. kvaliteta dehidriranog proizvoda će značajno pasti ako ambalaža omogući ulazak vlage.
3. Pogodnost za uporabu - zahtjevi za većom pogodnosti svakodnevnih predmeta, pa tako i hrane u stalnom su rastu. Tako su npr. razvijena pakiranja koja omogućuju izravno zagrijavanje hrane u mikrovalnoj pećnici, što pogoduje potrošaču. Još jedan primjer ambalaže pogodne za uporabu je limenka sa 360° krajem. Nakon otvaranja, ambalaža bi se morala moći ponovno zatvoriti.
4. Komunikacija - zahvaljujući obliku pakovanja ili natpisu na ambalaži potrošač može odmah prepoznati proizvod. Prema zakonskim propisima (NN 114/04) na pakiranju se moraju nalaziti točno određene informacije, među kojima su nutritivna deklaracija i bar kod koji nam daju informacije o samom proizvodu i proizvođaču.

Materijali za pakiranje koji se najčešće koriste u prehrambenoj industriji su polimeri (više o njima u sljedećim poglavljima), papir, staklo i metali. Nekad se ambalaža sastoji i od kombinacije 2 ili više materijala (laminati). Efikasnost pakiranja u ispunjenju očekivane funkcije ovisiti će o kemijskom sastavu i fizičkim karakteristikama materijala od kojega je načinjen, kao i o svojstvima upakirane namirnice (Berk, 2018).

Noviji trendovi i moderne metode pakiranja hrane se sve češće primjenjuju na industrijskoj razini. Prvenstveno govorimo o aktivnom i inteligentnom pakiranju, te primjeni nanotehnologije u dizajniranju novih ambalažnih materijala. Tako se u ambalažni materijal ili prostor pakovine znaju inkorporirati tzv. aktivne supstance s dodatnom funkcijom koja povisuje efikasnost pakiranja. U takva pakiranja spadaju 'apsorberi' kisika, poput željezovog oksida, koji snižuju koncentraciju kisika i tako sprječavaju oksidacijsko kvarenje hrane; higroskopni spojevi, koji utječu na aktivitet vode; antimikrobni agensi; itd. Aktivno i inteligentno pakiranje te nanotehnologija su sve prisutniji trendovi u pakiranju hrane. Također, raste i zanimanje za jestivim premazima i filmovima, koji bi mogli imati pozitivan utjecaj na problem ambalažnog otpada (Gupta i Dudeja, 2017).

Iskorištena ambalaža za hranu čini veliki udio gradskog krutog otpada i taj udio stalno raste. Zbog povećanja osviještenosti o problemu otpada i zbog stalno rastuće cijene zbrinjavanja otpada, ova je tema sve aktualnija. Poseban problem predstavlja polimerna ambalaža. Nju čini niz široko rasprostranjenih sintetskih ambalažnih materijala različitih i promjenjivih svojstava ključnih za njihov uspjeh, koji iako su jeftini i pružaju izvrsnu zaštitu proizvodu imaju veliku manu, a to je da su teško razgradivi. Stoga su zahtjevi za biorazgradivim polimerima sve značajniji (Berk, 2018). Iako se često stavlja naglasak na ambalažni otpad, nažalost veliki problem predstavlja i odbačena pokvarena ili još zdravstveno ispravna hrana koja se svakodnevno baca. Prema procjenama svjetske zdravstvene organizacije, čak trećina proizvedene hrane na globalnoj razini se baca ili se gubi, a smatra se da bi ta količina bila dovoljna da zadovolji deficitarne svjetske potrebe. Zbog toga je Svjetska organizacija za pakiranja (WPO) izdala smjernice o ulozi pakiranja u pogledu tog problema (WPO, 2019). WPO predlaže sljedeće: korištenje ambalažnog materijala koji će najdulje vremena održati poželjna svojstva proizvoda; korištenje modernih metoda pakiranja koje dolaze u interakciju s proizvodom i kupcem; mogućnost ponovnog zatvaranja ambalaže kako bi se sačuvala svježina namirnice, dobri higijenski uvjeti pri pakiranju kako ne bi došlo do degradacije hrane; pakiranje manje količine hrane; pakiranje koje je pogodno za doziranje ili točenje proizvoda.

2.2. VRSTE I PRIMJENA PLASTIČNIH MATERIJALA

Primjena terminologije vezane za plastiku je čest izvor zabune. Stoga je ove termine bitno definirati. Plastika predstavlja niz sintetičkih ili polusintetičkih proizvoda polimerizacije. Često se poistovjećuje sa izrazom polimer, iako plastika predstavlja polimer sa aditivom potrebnim za proizvodnju materijala. Polimer se definira kao visokomolekulska organska tvar nastala procesom polimerizacije monomera do određenog stupnja. Plastična masa predstavlja neformirani polimerni materijal. Shin i Selke (2014) definiraju plastiku kao specijalnu grupu polimera koja se može formirati u različite oblike uz kontroliranu toplinu i tlak pri relativno niskim temperaturama. Plastika je sintetički materijal koji se dobiva iz neobnovljivih izvora energije, odnosno naftnih derivata (većim dijelom u EU) i prirodnog plina (uglavnom u SAD). Polimeri nastaju u reakcijama lančane ili stupnjevite polimerizacije (poliadicija i polikondenzacija) iz jednostavnih monomernih jedinica.

Gotovo 40 % sveukupne plastike se na području Europe koristi u svrhu pakiranja, a na pakiranje se i troši najviše plastike. Čak oko 50 % europske hrane je pakirano u ambalažu od plastičnog materijala (PlasticsEurope, 2019). Razlog tako učestalog korištenja plastike kao materijala za pakiranje hrane je u tome što plastika nudi brojne prednosti (Teck Kim i sur., 2014). Neke od njih su:

- vrlo mala masa, a značajna izdržljivost,
- manja cijena u odnosu na druge materijale,
- dobra kemijska otpornost,
- dobra barijera prema plinovima i vodenoj pari,
- lako kombiniranje s drugim materijalima za pakiranje,
- pogodno za korištenje u vakuumu i modificiranoj atmosferi,
- mogućnost ponovnog korištenja i recikliranja.

Plastika je polimer izgrađen od mnogo monomernih jedinica. Monomeri, kemijski spojevi male molekularne mase i jednostavne građe, ulaze u proces polimerizacije u kojem se povezuju kovalentnom vezom između zajedničkog elektronskog para i tako stvaraju polimere. Polimeri se sastoje od dugih savitljivih makromolekula koje stalno mijenjaju svoj oblik i ne sadrže točno određen broj ponavljanih strukturnih jedinica (mera) koji bi bio jednak za svaku polimernu vrstu. Makromolekule koje tvore polimere mogu biti linearnog, razgranatog ili umreženog tipa. Prostorno uređenje, odnosno konformacija, i broj atoma i molekula monomera su ključni faktori koji definiraju karakteristike plastičnih materijala (Teck Kim i sur., 2014). Dakle, svaki tip polimernih materijala ima svoja jedinstvena svojstva. Nadalje,

kako bi se poboljšala tehnička obnovljivost i smanjili neki nedostaci, odnosno poboljšala svojstva, dodaju se razni aditivi klasificirani u nekoliko skupina:

- za poboljšanje obnovljivosti (maziva, odvajala, regulatori viskoznosti, toplinski stabilizatori, punila),
- za poboljšanje mehaničkih svojstava (omekšala, punila),
- za poboljšanje optičkih svojstava (bojila i punila),
- za očuvanje osnovnih svojstava i usporeno starenje (antistatici, biocidi, UV stabilizatori, antioksidansi),
- ostali dodaci (poboljšivači mirisa).

S obzirom na ponašanje na povišenoj temperaturi, polimeri se dijele na plastomere (termoplasti), duromere i elastomere. *Termoplasti* su najzastupljenija grupa polimera čija je osnovna karakteristika da mekšaju sa povišenjem temperature. Njihovim zagrijavanjem sekundarne veze kojima su povezane makromolekule popuštaju, makromolekule se počinju slobodno gibati, a materijal s vremenom prelazi u taljevinu. Kao takav lako se oblikuje prskanjem u kalupe, ekstrudiranjem i zavarivanjem te hlađenjem prelazi u kruti oblik. *Duromeri* se pri zagrijavanju vrlo malo omekšaju ili uopće ne omekšaju, nego se umrežavaju. Ne mogu se plastično oblikovati i ponovno preoblikovati jer zagrijavanjem dolazi do pucanja kovalentnih veza među makromolekulama. Netopljivi su i netaljivi. *Elastomeri* su materijali koji pri sobnoj temperaturi mogu biti višestruko produljeni od svoje početne duljine, a prestankom naprezanja se odmah vraćaju na svoju početnu duljinu. Mogu se oblikovati prije dovršetka umrežavanja, u omekšanom stanju. Netopljivi su, netaljivi i mogu bubriti (Kladarić, 2012).

Zaštitni učinak i interakcija s hranom su različiti za pojedine materijale. Zato nije svejedno u koji će se materijal hrana zapakirati, već se određena hrana pakira u određene polimerne materijale (Shin i Selke, 2014). Najbitnija svojstva polimera za pakiranje hrane su njegova priroda, odnosno kemijska svojstva koja će odrediti stabilnost prema temperaturi, svjetlu, vodi i otapalima, pa tako i sveukupnu mjeru zaštite hrane kada se koristi kao materijal za pakiranje (Robertson, 2014).

Određeno je na stotine vrsta polimera, ali samo se mali broj njih koristi za pakiranje hrane. Robertson (2014) je plastične materijale za pakiranje hrane podijelio u 6 glavnih skupina:

- poliolefini,
- supstituirani olefini,
- kopolimeri etilena,
- poliesteri,

- poliamidi,
- biopolimeri.

Vrste polimera iz tih pojedinih skupina koje se koriste za pakiranje hrane su: u poliolefine spadaju polietilen (PE) i polipropilen (PP); najznačajniji predstavnici supstituiranih olefina su poli(vinil-klorid) (PVC), poli(viniliden-klorid) (PVDC) i polistiren (PS); kopolimere etilena predstavljaju etilen-vinil acetat (EVAC) i etilen-vinil alkohol (EVOH); poliester koji se koristi u pakiranju hrane je poli(etilen-tetraftalat) (PET); najzastupljeniji poliamid (PA) je poliamid 6 (PA6). Također je puno materijala od biopolimera u uporabi, a neki od njih su škrob, kitozan i poli(mliječna kiselina) (PLA). Neizbježan materijal u pakiranju hrane je i papir koji se kao materijal koristi još od davnih dana. Budući da se u ovom radu koriste PE, PLA i papir, oni će biti detaljno opisani u slijedećim poglavljima.

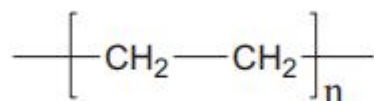
Naravno, svaka vrsta materijala ima svoja specifična obilježja pa se koristi za različite namjene. Tako se PE koristi u proizvodnji vrećica, boca i čaša, PP je pogodan za ambalažu za mikrovalne pećnice, PS je materijal od kojeg su načinjene čašice za sladoled i jogurt, a PLA se koristi za izradu posuđa za jednokratnu uporabu.

Grublja podjela plastičnih materijala za pakiranje hrane je ona na krutu i fleksibilnu plastiku (Dunn, 2015). Primjer ambalaže od krute plastike su razne boce, platenke i podlošci sastavljeni od različitih polimera. Ambalažu od fleksibilne plastike čine filmovi, koji mogu biti jednoslojni, a mogu imati i do desetak slojeva. Kombinacijom različitih polimera će se dobiti filmovi (laminati) željenih svojstava za očuvanje proizvoda. Film treba dizajnirati tako da se osigura prijanjanje između različitih polimera unutar filma. Zato se u film dodaju vezivni (adhezijski) slojevi. Također, često se dodaje i aluminijska folija kako bi se poboljšala barijerna svojstva filma.

2.3. POLIETILEN

Polietilen (PE) je polimerni materijal, vrlo jednostavne ravne strukture (Slika 1) uz određenu količinu bočnih lanaca. Jedan je od najpoznatijih polimera sa širokim spektrom primjene u pakiranju hrane. Struktura nastalog PE materijala uvjetovana je procesima proizvodnje. Proizvodi se adicijskom polimerizacijom plina etilena pri visokom tlaku i temperaturi. Smatra se dobrom barijerom prema vlazi i vodenoj pari, a slabom barijerom

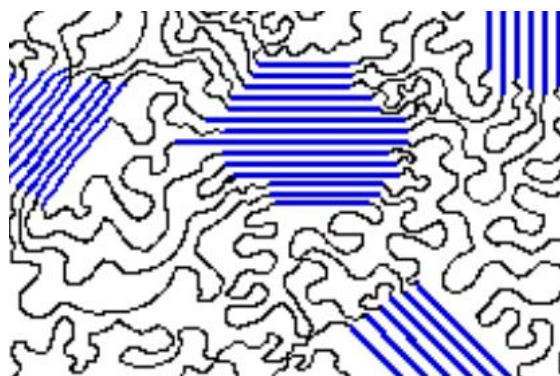
prema plinovima, iako ta svojstva rastu porastom gustoće (Kirwan i sur., 2011). Spada u skupinu termoplasta, voskastog je izgleda te nepotpune prozirnosti.



Slika 1. Kemijska struktura polietilena (Ahmed i Alam, 2012)

U zadnjih 80-ak godina proizvodnja PE-a se pretvorila u veliki biznis koji je stvorio brojna radna mjesta. Svjetska je potražnja za PE-om tako 2010. godine premašila nevjerojatnih 68 milijuna tona. Iz ovakve je brojke logično da PE ima jako puno različitih namjena, a jedna od onih najvažnijih je upravo pakiranje hrane (Nowlin, 2014).

Osnovna svojstva PE materijala ovise o stupnju kristalne, odnosno amorfne faze prisutne u ovom materijalu (Slika 2). Amorfna faza predstavlja neravnomjerno raspoređene molekule, dok kristalna područja kao uređeni sustav karakterizira pravilni trodimenzionalni molekulski raspored koji se ponavlja. Podjela PE-a se vrši s obzirom na njegovu gustoću. Robertson (2013) navodi da se PE najčešće dijeli u 5 kategorija (Tablica 1). Izmjena amorfne i kristalne faze u komercijalnom PE-u dovodi do stvaranja različitih morfoloških tvorevina, što rezultira promjenom gustoće od 880 do 975 kg m⁻³ (Tablica 1) sa stupnjem kristalnosti između 40 i 90 %. Stupanj kristalnosti definira se kao maseni ili volumni udio kristalne faze u uzorku polimera, a izravno je proporcionalan njegovoj gustoći (Šmit, 2013). Linearno nizane PE makromolekule imaju određen broj bočnih skupina (butilnih, metilnih, etilnih i vinilnih skupina) koje mogu biti kratkolančane i dugolančane. Iako su kod dugolančanih prisutne samo dvije skupine po makromolekuli temeljnog lanca, ona ipak ima značajnog utjecaja. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata i potpunu kristalizaciju, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti. S porastom gustoće smanjuje se propusnost na plinove i vodenu paru, a poboljšavaju se mehanička svojstva. S povećanjem molekulske mase odnosno gustoće sposobnost prerade PE-a se smanjuje.



Slika 2. Kristalna (plavo) i amorfna (crno) područja u materijalu (Lovrinov, 2017)

Tablica 1. Podjela PE-a po gustoći (Robertson, 2013)

NAZIV	KRATICA	GUSTOĆA (kg m^{-3})	STRUKTURA	PRIMJENA
Polietilen visoke gustoće	PE-HD	940-975		Boce, folije, vrećice, kante, sanduci, bačve
Polietilen srednje gustoće	PE-MD	926-940		Vreće, kesice, fleksibilni ambalažni materijali (FAM)
Polietilen niske gustoće	PE-LD	915-940		FAM, tube, boce
Linearni polietilen niske gustoće	PE-LLD	915-925		FAM, posude, poklopci
Polietilen vrlo niske gustoće	PE-VLD	880-915		FAM, vrećice za zamrznutu hranu

Najjednostavniju moguću strukturu PE-a čine nerazgranate $-\text{CH}_2-$ jedinice, ali se tijekom polimerizacije uvijek formiraju bočni ogranci (Tablica 1). Ako tih grana ima relativno malo i kratke su duljine, onda se čitava struktura može preklapati i zgusnuti pa se dobije PE visoke gustoće (PE-HD). S druge strane, ako postoji veći broj dugačkih grana, doći će do formiranja PE-a niske gustoće (PE-LD) (Shin i Selke, 2014).

Iskorištena industrijska ambalaža od PE-a, koja je obično dovoljno čista, je lako dostupna i zato je važan izvor za izradu recikliranih materijala. PE ambalaža koju je iskoristio potrošač je često kontaminirana ostacima pakirane tvari, pa se rjeđe koristi za proizvodnju reciklirane ambalaže za hranu (Ignatyev i sur., 2014). Film, poglavito od PE-HD-a i PE-LD-a, je oblik polimerne ambalaže koji se najviše koristi i identificiran je kao važan izvor sirovine za

reciklažu u budućnosti (Balakrishnan i Sreekala, 2016). Iako je drugi najprocesiraniji polimerni materijal u EU, stupanj reciklaže PE-LD-a iznosi tek oko 20 % (PRE, 2019).

Za pakiranje hrane najčešće se koriste PE-LD, PE-LLD i PE-HD.

2.3.1. Polietilen niske gustoće

Polietilen niske gustoće (PE-LD, eng. *low density polyethylene*) se najčešće dobiva slobodnom radikalskom polimerizacijom vinila. To je termoplastični polimer (zagrijavanjem omekšava), mekši i fleksibilniji je od PE-HD-a. Pokazuje veliku otpornost prema mehaničkom oštećenju (trganje, kidanje), služi kao dobra barijera prema vlazi, ali je slaba barijera za O₂ i CO₂ (Shin i Selke, 2014). Relativno je proziran. Izuzetno je otporan na hladnoću pa se koristi u pakiranju zamrznute hrane (Ahmed i Alam, 2012). Kristalnost PE-LD-a iznosi između 55-70 %. Izvrsna mu je otpornost prema kiselinama i blagim antioksidansima. Prilikom sagorijevanja daje plavi plamen, ima blagi miris parafina i topi se u obliku kapljice (Robertson, 2013).

PE-LD je polimer koji se u najvećoj količini koristi za pakiranje hrane, i to u obliku krute (npr. razne boce) i fleksibilne (najčešće) ambalaže (Robertson, 2013). Služi za proizvodnju raznih tipova filmova i vrećica. Često se koristi kao adhezijski sloj u višeslojnim materijalima i kao premaz na papiru (npr. višeslojna ambalaža za pakiranje mlijeka) radi zaštite od vlage (Shin i Selke, 2014).

2.3.2. Linearni polietilen niske gustoće

Linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD, eng. *linear low density polyethylene*) je kopolimer etilena i alfa-olefina, ima linearne makromolekule s mnogo bočnih skupina i nisku gustoću, u istom rasponu kao PE-LD, ali ima kraće grane ujednačene duljine u svojoj strukturi. Pokazuje se superiornijim u odnosu na PE-LD u mnogim karakteristikama, poput vlačne čvrstoće ili izdržljivosti na puknuće (Ahmed i Alam, 2012). Zbog svoje linearne strukture, PE-LLD je više kristaliničan, a time i krući, nego PE-LD (Robertson, 2013). PE-LLD je skuplji nego PE-LD, ali njegova svojstva mu omogućuju bolju izvedbu. Ipak, PE-LLD ima višu temperaturu topljenja i toplinski se ne zavaruje jednako dobro kao PE-LD, pa se zato ta dva materijala često koriste u kombinaciji (Shin i Selke, 2014).

2.3.3. Polietilen visoke gustoće

Polietilen visoke gustoće (PE-HD, eng. *high density polyethylene*) je građen od linearnih makromolekula vrlo male razgranatosti (bočne grane vrlo kratke), zbog čega ima veći udio kristalne faze (do 90 %), a time i veću gustoću u odnosu na PE-LD (Ahmed i Alam, 2012). Čvrst je i otporan na kemijske agense (Robertson, 2013). Ono što mu daje najveću prednost pred PE-LD-om su bolja barijerna svojstva prema plinovima i vodenoj pari. Razlog tih boljih svojstava leži u strukturi PE-HD-a - ima veću kristaliničnost no PE-LD, time i zbijeniju strukturu, pa je zato plinovima i pari teže proći. Zbog čvrstoće, PE-HD je pogodan za izradu krutih ambalažnih materijala, poput boca (Shin i Selke, 2014). Zanimljiv je podatak da su upravo boce od PE-HD-a tip ambalažnog materijala koje se najčešće reciklira (Ahmed i Alam, 2012). Boce se često rade i od PET-a, koji pokazuje bolja barijerna svojstva od PE-HD-a. Zbog svoje bijele boje, film od PE-HD-a se zna 'natjecati' s papirom (Robertson, 2013).

2.3.4. Prerada polietilena

PE materijali za pakiranje se mogu proizvesti na više različitih načina. Metode za preradu plastomera dijele se na ekstruzijske metode i metode kalupljenja ('molding') (Nowlin, 2014).

U ekstruzijske metode spadaju ekstruzija s puhanjem ('blown film') i ekstruzija s lijevanjem ('cast film'). Ekstruzijske se metode koriste kako bi se dobili PE filmovi, žice, premazi te PE cijevi. U 'molding' metode Nowlin (2014) je uvrstio injekcijsko prešanje, rotacijsko kalupljenje, oblikovanje puhanjem ('blow molding') i termoformiranje. Ovim se metodama dobije kruti PE materijal. Temperatura prerade PE-a obično je u rasponu od 180 do 280 °C.

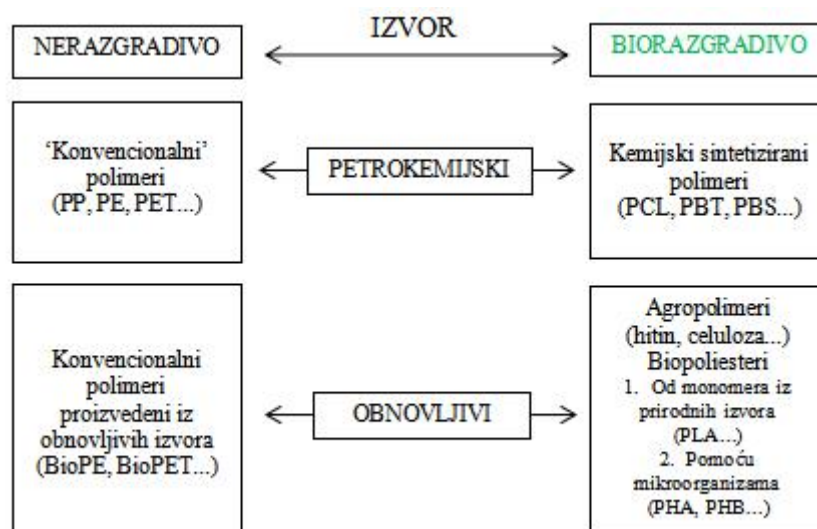
Prilikom odabira metode treba voditi računa o strukturi PE materijala koji će se obraditi, o kapacitetu proizvodnje i cijeni stroja, brzini proizvodnje te osobitostima koje bi trebao imati konačni proizvod. Metoda koja u najvećoj mjeri zadovoljava navedene kriterije bi trebala biti odabrana (Anonymous 1, 2020).

2.4. BIORAZGRADIVI AMBALAŽNI MATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE

Korištenje plastičnih materijala za pakiranje se pokazuje sve većim ekološkim problemom, poglavito zbog nerazgradivosti plastike. Kad se diskutira o materijalima, najveći problem ne predstavljaju svojstva ili toksičnost materijala, već njegov način zbrinjavanja i životni ciklus (LCA, eng. *life cycle assesment*). U tom kontekstu, ambalaži se često dodaju negativni pridjevi zbog problema ambalažnog otpada. Uvidjevši težinu i ozbiljnost ovog pitanja, postoje smjernice u raznim svjetskim zemljama vezane za navedeno. Kako je Republika Hrvatska punopravna članica Europske unije, tada se slijede smjernice dane od EU regulatornih tijela. Smjernice određuju stupnjevito odlučivanje o ambalažnom otpadu u nekoliko koraka: prevencija i redukcija ambalažnog otpada (EN13428:2004), ponovna uporaba (EN13429:2004), recikliranje (EN13430:2004), kompostiranje (EN13432:2000), te pokapanje u zemlju i dobivanje energije (EN13431:2004).

Potpuna zamjena plastike biorazgradivim materijalima je nemoguća, ali očekuje se sve veća upotreba biopolimera u budućnosti (Siracusa i sur., 2008). Industrija koja ima najveću potražnju za biorazgradivim materijalima za pakiranje je upravo prehrambena industrija (Ivanković i sur., 2017).

Plastika nije biorazgradiv materijal zato što je građena od velikih, dugačkih međusobno povezanih i razgranatih lanaca. Ima prezamršenu strukturu da ju razdvoje i razgrade mikroorganizmi. Za razliku od plastike, biopolimeri su građeni od prirodnih molekula i u određenim uvjetima su pogodni za mikrobiološku razgradnju (Tokić i sur., 2011). Danas popularni izraz biomaterijal, može značiti da je materijal biorazgradiv, da nije biorazgradiv i da je pogodan za kompostiranje. Iz navedenog slijedi da kod definiranja pojmova i biorazgradivosti treba obratiti pozornost na podrijetlo (izvor) polimera. Biomaterijali nisu uvijek biorazgradivi, niti su svi biorazgradivi materijali nužno dobiveni iz prirodnih izvora. Materijali kao što su poli(mliječna kiselina) (PLA) ili poli(hidroksi-alkanoati) (PHA) dobivaju se direktno iz prirode i biorazgradivi su. Suprotno tome, bio(polietilen) (BioPE) se sintetizira iz prirodnih molekula, no nije biorazgradiv. Detaljna klasifikacija dana je na Slici 3.



Slika 3. Klasifikacija izvora i biorazgradivosti materijala (European Bioplastics, 2019)

PCL - polikaprolakton; PBT - poli(butilen-tereftalat); PBS - poli(butilen-sucinat); PHB - poli(hidroksi-butirat)

Prema izvoru i načinu proizvodnje, biomaterijali se dijele u 3 osnovne skupine (Robertson, 2013):

1. Biopolimeri izravno ekstrahirani iz biomase.
2. Biopolimeri dobiveni klasičnom sintezom monomera koji su podrijetlom iz biomaterijala.
3. Biopolimeri izravno proizvedeni iz prirodnih ili genetski modificiranih organizama.

Biopolimeri prve skupine su najčešće ekstrahirani iz morskih ili poljoprivrednih proizvoda. Tu spadaju različiti polisaharidi i proteini, poput škroba, celuloze, kazeina ili proteina soje. Glavni predstavnici druge skupine su PLA, kojoj je posvećeno podpoglavlje 2.4.1. ovog diplomskog rada, BioPET, te biopoliolefini. Trećoj skupini pripadaju PHA te bakterijska celuloza. Robertson (2013) navodi da biorazgradivost ne ovisi o podrijetlu materijala, već o kemijskoj strukturi polimera, pa tako i neki polimeri proizvedeni iz fosilnih goriva (PCL, poli(butilen adipat-co-tereftalat) (PBAT), i dr.) imaju svojstvo biorazgradnje. Mogućnost kompostiranja je vrlo bitna značajka biopolimera.

Brzina biorazgradnje ovisi o vanjskim parametrima: temperaturi, vlažnosti te o vrsti i broju mikroorganizama. Jedino ako su sva 3 elementa prisutna u optimalnim uvjetima razgradnja će biti moguća (Siracusa i sur., 2008). Razgradnjom se polimeri pretvaraju u vodu, CO₂ i razne anorganske sastojke (Ahmed i Alam, 2012). Budući da je najčešće riječ o biorazgradnji u industrijskim i strogo kontroliranim uvjetima (reaktori), o stvarnoj biorazgradivosti materijala se često polemizira. Kako bi proizvođači ambalažnih materijala, ali i korisnici (prehrambena industrija), bili sigurni u svojstva materijala, postoje razni

standardi prema kojima se certificiraju materijali i određuje im se mogućnost i stupanj biorazgradnje. Standardi za mjerenje biorazgradivosti materijala su različiti u različitim zemljama. Općenito se zahtjevi kreću između 60-90 % razgradnje u vremenu od 60-180 dana od početka kompostiranja (Šumić, 2008). Biorazgradnja se može odvijati u aerobnim (HRN EN 14046:2004) ili anaerobnim uvjetima (EN 13432:2000), a s obzirom na “mjesto odvijanja” moguća je razgradnja u moru, vodi ili zemlji.

Kako bi se upotrijebili kao ambalaža za hranu, biopolimeri moraju imati zadovoljavajuća svojstva zahvaljujući kojima će hrana ostati sigurna na dulje vrijeme. Barijerna svojstva značajno variraju ovisno o tipu biopolimera, ali su se općenito pokazali kao lošija barijera za kisik u odnosu na plastičnu ambalažu (Siracusa i sur., 2008). U suhom okruženju, biopolimeri imaju dobra barijerna svojstva prema vodenoj pari, no zbog svoje hidrofilnosti ona se često gube pri višim vlažnostima (Tokić i sur., 2011). Mehanička svojstva biopolimera su usporediva s mehaničkim svojstvima sintetskih plastičnih materijala (Robertson, 2008). Jedan od glavnih izazova za korištenje biorazgradive ambalaže je osiguranje dugotrajnosti ambalaže kako bi ona zadržala barijerna i mehanička svojstva za cijelo vrijeme roka valjanosti hrane (Shin i Selke, 2014).

I biopolimeri se, kao i petrokemijski polimeri, mogu prerađivati na uobičajene načine, poput ekstruzije ili injekcijskog prešanja. No, zbog specifičnosti i kompleksnosti ovih makromolekula, često je prijelaz sa laboratorijske na industrijsku razinu vrlo zahtjevan, te se mali broj materijala zaista prerađuje u ambalažne materijale primjenjive na industrijskoj skali. Biorazgradivi ambalažni oblici koji se koriste u prehrambenoj industriji su folije, gelovi, vrećice, kutije s poklopcem i podlošci (Tokić i sur., 2011). Najvažniji akteri su termoplastični škrob (TPS), PLA, hibridi (mješavine) PLA, PHB i PHA.

Biopolimerna ambalaža ima 2 glavna obilježja kojima se ističe od materijala na bazi petrokemijskih izvora i koja joj pružaju svjetlu budućnost - proizvodnja iz održivih izvora i mogućnost biorazgradnje (Tokić i sur., 2011). Proizvodnja iz održivih izvora omogućuje manju potrošnju energije pri proizvodnji te odlaganje otpada uz minimalni utjecaj na okoliš (Šumić, 2008). Sve više raste zabrinutost oko problema odlaganja plastičnog otpada i oko sveukupnog utjecaja plastike na okoliš. Uz to, cijene nafte imaju tendenciju rasta, pa to dovodi do opadanja potražnje za plastičnim materijalima. Samim time, raste interes za biorazgradivom ambalažom (Shin i Selke, 2014).

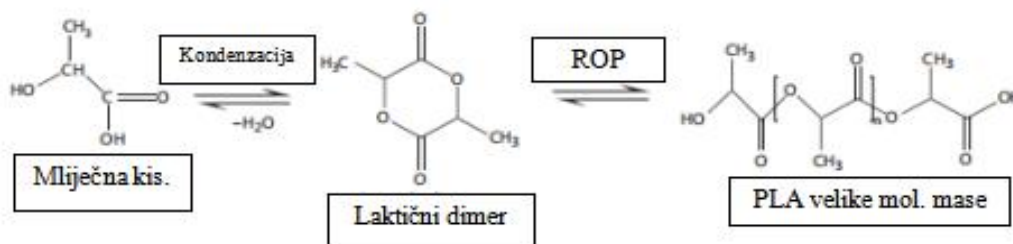
Biorazgradivu ambalažu čeka lijepa budućnost u prehrambenoj industriji, a dio razloga leži i u stalnom poboljšanju osobina biorazgradive ambalaže te u njenoj sve nižoj cijeni (Ivanković i sur., 2017). U narednim godinama se očekuje kombiniranje polimera s

bionanokompozitima kako bi se postigla optimalna barijerna i mehanička svojstva (Robertson, 2013).

2.4.1. Poli(mliječna kiselina)

Poli(mliječna kiselina) (PLA) spada u skupinu biopolimera koji su proizvedeni sintezom monomera podrijetlom iz biomaterijala. PLA je polimer dobiven iz obnovljivih izvora (kukuruz, šećerna trska, manioka, tapioka, riža) i s industrijskog aspekta se smatra najprofitabilnijim biorazgradivim ambalažnim materijalom. PLA je prvi put sintetizirana prije više od 150 godina, no zbog gospodarskih i tehnoloških razloga njena proizvodnja nije zaživjela. Današnja tehnologija je omogućila ubrzan razvoj i proizvodnju ovog materijala te se u tehničke svrhe počeo primjenjivati u 90-im godinama prošlog stoljeća. Prema nekim istraživanjima tržišta, ukupna svjetska proizvodnja PLA u 2018. godini je iznosila 673,88 milijuna dolara sa glavnim proizvođačima: NatureWorks, Corbion, Pyramid i Hitachi (Inkwood Research, 2019).

Po svojoj kemijskoj strukturi, PLA je linearni alifatski poliestar sintetiziran iz monomera laktata. Mliječna kiselina se proizvodi fermentacijom iz ugljikohidratnih izvora (škroba) pomoću mikroorganizama. Vrste roda *Lactobacillus* su poznate industrijske bakterije za ovu fermentaciju. Tijekom fermentacije, jedna molekula glukoze se konvertira u 2 molekule laktata pod ograničenim dotokom kisika i uz pomoć enzima laktata dehidrogenaze. Mliječna kiselina prirodno postoji u 2 enantiomera: L i D oblik. L – mliječna kiselina se češće proizvodi od D oblika, a svojstva PLA materijala ovise o omjeru L i D izomera tijekom polimerizacije. Postoje 3 glavna načina kojima se proizvodi PLA (Södergård i Stolt, 2010). To su: polikondenzacija (direktna, u krutom stanju ili azeotropska dehidracija), produljenje lanca (uz diizocijanate, uz bis-2-oksazolin ili proces dvostrukog povezivanja) te polimerizacija otvaranja prstena (eng. *ring-opening polymerization*, ROP, Slika 4). Najviše se koristi ROP metoda jer se pomoću nje može dobiti PLA veće molekulske mase (Robertson, 2013).



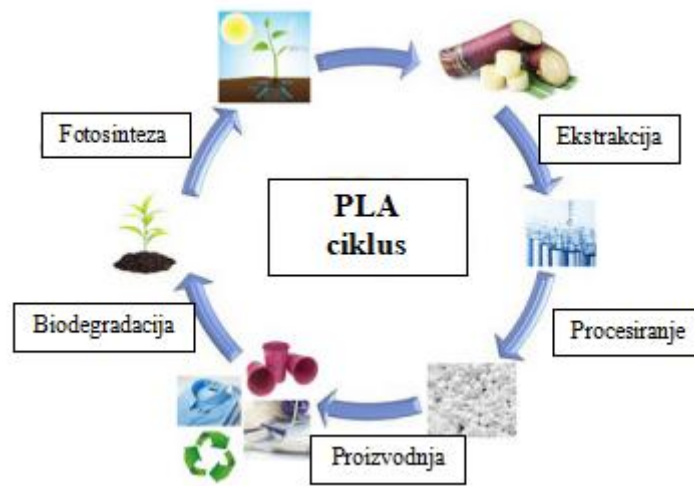
Slika 4. Shema proizvodnje PLA metodom otvaranja prstena (ROP) (Robertson, 2013)

Na svojstva PLA utječu struktura biopolimera, njegova molekulska masa te stupanj kristalnosti (Robertson, 2013). Stupanj kristalnosti, pa tako i sveukupna svojstva PLA, ovisi o stereokemiji molekule, odnosno o udjelu različitih optičkih izomera (Farah i sur., 2016). PLA sadrži 3 različita optička izomera, a to su PLLA (poli(L-laktidna kiselina)) i PDLA (poli(D-laktidna kiselina)), koji su optički aktivni i mogu kristalizirati, te PDLLA (poli(DL-laktidna kiselina)), koji je optički neaktivan i ne može se kristalizirati (Tsuji, 2013). PLA je termoplastičan polimer s relativno visokim modulom elastičnosti (višim od PE-a), vlačnom čvrstoćom (60-70 MPa) i malom vrijednosti elongacije pri lomu. Glavni nedostatak su lomljivost i slaba udarna čvrstoća. Barijerna svojstva prema vodenoj pari su lošija od PE-LD-a te se pogoršavaju starenjem materijala. Izgled joj ovisi o stupnju kristalnosti - amorfna i PLA niskog stupnja kristalnosti su prozirni materijali visokog sjaja, a visoko kristalizirana PLA je bijele boje i neprozirna (Robertson, 2013). 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). Također se često dodaju plastifikatori i agensi za nukleaciju. Plastifikatori snižavaju temperaturu staklastog prijelaza (T_g) što rezultira smanjenjem stresa i povećanom rastezljivošću pri sobnoj temperaturi, odnosno povećanom elastičnosti filmova i vrećica.

PLA se može procesirati na gotovo sve načine kao i standardni plastični materijali (Södergård i Stolt, 2010). Tako se i PLA može ekstrudirati, injekcijski prešati, termoformirati, oblikovati puhanjem, a modificiranjem strukture može se dodatno proširiti mogućnost korištenja PLA u raznim procesnim operacijama (Jamshidian i sur., 2010).

Tri su različita puta degradacije PLA. Osim razgradnje mikroorganizmima (biodegradacija), moguća je i razgradnja pod utjecajem svjetla (fotodegradacija) i temperature (termalna degradacija) (Tsuji, 2013). Glavni mehanizam razgradnje PLA je neenzimatska hidroliza esterskih veza, od polilaktida do oligomera i mliječne kiseline koja se događa po čitavoj dužini lanca, a koriste ju mikroorganizmi za svoj metabolizam (Robertson, 2013). Tim

procesom ponovno nastaje mliječna kiselina od koje se ponovno mogu proizvesti proizvodi od PLA (Slika 5).



Slika 5. 'Životni ciklus' PLA (Anonymous 2, 2020)

PLA se sve češće upotrebljava i u području medicine. Tako se, primjerice, koristi u tkivnom inženjeringu ili u proizvodnji ortopedskih pomagala, za čiju se izradu koristi tehnologija 3D ispisa (Farah i sur., 2016). Pakiranje, zasada, ipak ostaje sektor gdje je upotreba PLA najraširenija. Upotrebljava se kao fleksibilna ili kao kruta ambalaža za prehrambene proizvode. Povrće i voće su skupina namirnica koja se najčešće pakira u PLA ambalažu. Od PLA se rade razne boce, posude te posuđe za jednokratnu uporabu (Obuchi i Ogawa, 2010). Koristi se kao ambalažni materijal za aktivno pakiranje i sve se više kombinira s nanočesticama (Jamshidian i sur., 2010).

Interes prehrambene industrije za PLA je u stalnom porastu. PLA, i uz nju ostali biopolimeri, će plastici otimati sve veći dio kolača na polju pakiranja hrane. Car i suradnici (2018) su dobro opisali razlog: "U današnjem svijetu u kojem je sve razvijenija ekološka svijest, posebice potreba za recikliranjem, održivim upravljanjem resursima i minimalizacijom onečišćujućih emisija u okoliš, PLA se može uzeti kao primjer polimernog materijala kakvom treba težiti."

2.4.2. Papir

Papir je porozni materijal izrađen od celuloznih vlaknaca i njihovih fragmenata koji se međusobno isprepleću tako da tvore mrežastu strukturu. Jedan je od najranije korištenih ambalažnih materijala za pakiranje hrane. Kinez Tsai Lun je još 105. godine koristio koru bambusa i duda u prvom poznatom procesu proizvodnje papira. Skoro dva tisućljeća u budućnosti, papir (pod kojim su pojmom u širem smislu obuhvaćeni i karton i ljepenka) je još uvijek jedan od najkorištenijih ambalažnih materijala (Deshwal i sur., 2019).

Pulpa, vlaknasti sirovi materijal koji se dobiva iz biljnih vlakana, je izvorišni materijal od kojega se proizvodi papir. Ona se mehaničkim ili kemijskim putem izdvaja iz drveta, i potom se pročišćava kako bi se izdvojila vlakna (Slika 6). Oko 97 % papira u svijetu se proizvodi iz pulpe drveća, i to najviše od smreke, jele i bora, četinjača koje dominiraju u šumama područja sjeverne umjerene klime. Ostali izvori uključuju vlakna iz lana, bambusa, pamuka i drugih biljaka. Duljina vlakana i njihova debljina stijenki će najviše utjecati na konačna svojstva papira, a ne kemijski sastav pulpe. Tri glavne komponente drvnih vlakana su celuloza, hemiceluloza i lignin (Robertson, 2013).



Slika 6. Od drveta do vlakna (Anonymous 3, 2018)

Ambalažni se materijali mogu proizvesti iz mehaničke ili kemijske pulpe. Mehanička pulpa (drvenjača) se dobiva mehaničkim raščlanjivanjem drveta brušenjem, uz moguću

kemijsku i termičku predobradu. Tim se postupkom ne uklanja lignin. Njegova će prisutnost uzrokovati kratki period svjetlostalnosti papira, a oksidacijom lignina papir prima žuto-smeđi ton te vlakna postaju krta. Zato se vlakna drvenjače najviše koriste za proizvodnju kartona i ljepenke. S druge strane, kemijska pulpa (tehnička celuloza) se dobiva kiselim ili lužnatim postupkom kuhanja pri kojem dolazi do otapanja lignina. Tehnička celuloza je glavna sirovina za proizvodnju kvalitetnih tiskovnih papira. Mehanička i pogotovo kemijska pulpa se mogu podvrgnuti bijeljenju, kako bi se dobila poželjna boja konačnog proizvoda. Tekstilna vlakna (polutvorine) se koriste za izradu vrlo otpornih i čvrstih papira (papiri za novčanice, pomorske karte i sl.) (Jamnicki i Jakovljević, 2012).

Pulpa se, nakon povećanja površine vlakana i dodataka aditiva, uvodi u papirni stroj i tu se ona prevodi u konačni proizvod. Papirni stroj se sastoji od tri glavne sekcije: sekcija za stvaranje papirne trake, sekcija za prešanje te sekcija za sušenje papirne trake (Slika 7). Na kraju slijedi finalna obrada papira, koja uključuje procese poput satiniranja ili impregniranja (Robertson, 2013).



Slika 7. Sekcija za sušenje papirnog stroja (Anonymous 4, 2020)

Aditivi se mogu dodati u pulpu tijekom proizvodnje, ili se mogu nanijeti na površinu samog papira. Dijelev se u dvije skupine: funkcionalni aditivi i pomoćna sredstva pri procesiranju. Funkcionalni aditivi služe za modifikaciju svojstva papira i obično ostaju prisutni u konačnom proizvodu. U ovu se skupinu ubrajaju ljepila (veziva), omekšivači, boje, pigmenti, itd. Pomoćna sredstva pri procesiranju se koriste za poboljšanje procesa proizvodnje papira. Nisu prisutni u završnom proizvodu, ili su zaostali u tragovima. Neki od aditiva koji spadaju u ovu skupinu su sredstva protiv pjenjenja te biocidi (Geueke, 2016).

Svojstva papira primarno ovise o orijentaciji. Dvije su glavne vrste orijentacije prisutne u papiru - strojna (SO) i križna (KO) orijentacija. SO predstavlja orijentaciju vlakana u smjeru kretanja na papirnom stroju, dok je KO orijentacija papira pod pravim kutem u odnosu na SO. SO : KO omjer će utjecati na čvrstoću papira i njegova ostala fizikalna svojstva (Robertson, 2013).

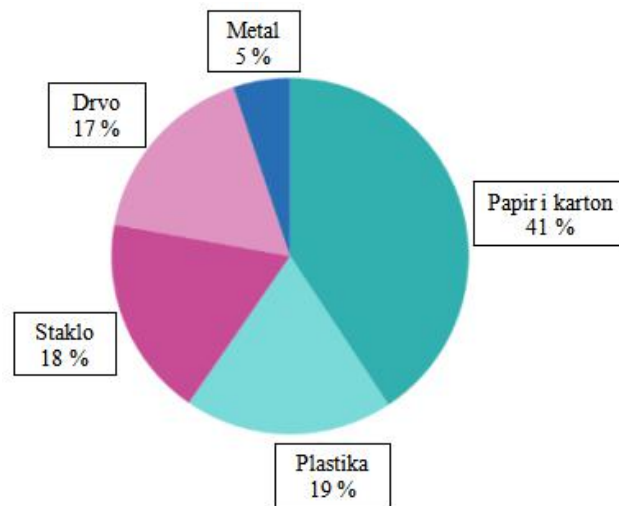
Papir se može dijeliti u različite kategorije. Tako je poznata podjela papira po rabljenim sirovinama (celulozni, iz slame, iz umjetnih materijala, itd.), po načinu dorade (premazani ili nepremazani), te po namjeni (ukrasni, tiskovni, specijalni papir, itd.). Prema površinskoj masi (gramaturi) materijali koji se rade od papira se dijele na:

- papir ($6 - 150 \text{ g m}^{-2}$),
- karton ($150 - 600 \text{ g m}^{-2}$),
- ljepenku ($> 600 \text{ g m}^{-2}$) (Jamnicki i Jakovljević, 2012).

Papir se često dijeli i na fini i grubi papir. Fini papir je obično proizveden od bijeljene pulpe i koristi se kao pisaći papir, dok se grubi papir obično proizvodi iz nebijeljene pulpe i koristi se kao materijal za pakiranje (Robertson, 2013).

Papir kao ambalažni materijal ima brojne prednosti: raznovrstan je, lako se grafički obrađuje, može se kombinirati s drugim ambalažnim materijalima (višeslojna ambalaža), male je mase, praktičan je, proizvodi se iz obnovljivih izvora i može se reciklirati. Zbog toga se ambalažni materijali na bazi papira vrlo često koriste za pakiranje hrane, pa ne čudi podatak da je papir drugi najčešće korišteni materijal za pakiranje hrane, odmah poslije plastike (Muncke, 2012). U ambalažne oblike na bazi papira se ubrajaju omoti, vreće i vrećice, kutije te čaše. Papir kao ambalažni materijal ima i svoje nedostatke, a glavni nedostatak je taj što je on vrlo propustan materijal. Ta se manjkavost može popraviti laminacijom papira s drugim materijalom. Dobar primjer toga je Tetra-Pak® pakovanje za tekuće proizvode. Njega čini karton prevučen polimerom (PE), a s unutarnje se strane nalaze slojevi aluminijske i plastične folije (od PE) koji čine pakovinu nepropusnom i sprječavaju prodor svjetlosti i mirisa.

Materijali za pakiranje na bazi papira su generirali više ambalažnog otpada u odnosu na bilo koji drugi materijal za pakiranje u Europskoj uniji u 2017. godini (Eurostat, 2020) (Slika 8). Uz to, papirna industrija je treći najveći svjetski potrošač vode te peti najveći svjetski potrošač energije, koje troši u svom proizvodnom procesu. Također, tijekom proizvodnje papira nastaju različiti tipovi otpada (ostaci drveta, vlakna, ljepila, itd.) (Deshwal i sur., 2019).



Slika 8. Ambalažni otpad u EU za 2017. god. podijeljen po vrsti materijala (Eurostat, 2020)

Papir je materijal koji se može reciklirati, ali je broj recikliranja ograničen. Jedan se papirni materijal može reciklirati 6-7 puta zbog toga što se prilikom svakog recikliranja skraćuje duljina vlakana koji čine materijal. Reciklirani papir nije kvalitetan kao 'izvorni' papir. Glavne alternative recikliranju papira su spaljivanje te pokapanje u zemlju, koje može biti problematično zbog moguće migracije toksičnih komponenti u tlo i podzemnu vodu. Recikliranje se dosad pokazalo kao najbolja opcija, a glavni je razlog to što generira najmanje otpada. Jedna od najzanimljivijih primjena otpadnog papira, koja bi mogla imati sve značajniju ulogu, je njegovo korištenje u proizvodnji bioetanola (Deshwal i sur., 2019).

2.5. INTERAKCIJA U SUSTAVU HRANA-AMBALAŽA-OKOLIŠ

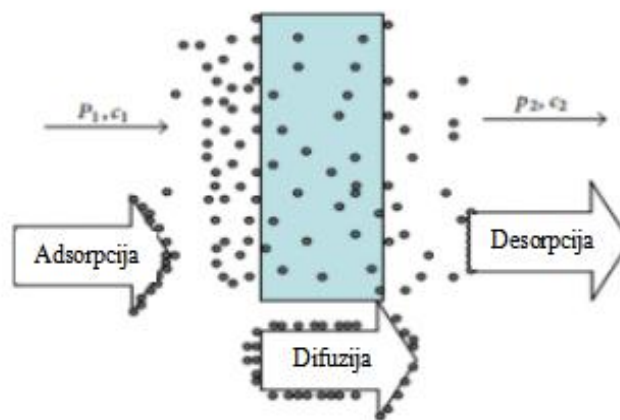
Ambalažni sustav se sastoji od okruženja, materijala za pakiranje, te hrane. Stoga ambalažni materijal predstavlja granicu, odnosno barijeru, između hrane i okruženja, a ovisno o uvjetima u kojima se nalaze može doći do određenih fenomena prijenosa mase u tom sustavu. Kada spominjemo prijenos tvari, u kontekstu ambalažnog materijala za pakiranje hrane prvenstveno govorimo o tri pojma: permeacija, migracija i sorpcija. Permeacija je prijenos tvari (permeata) kroz jediničnu površinu materijala, jedinične debljine, uvjetovano jediničnom razlikom tlaka između dviju površina unutar definiranih uvjeta temperature i relativne vlage s obje strane površine (Vujković i sur., 2007). Može se odvijati u oba smjera,

ovisno o razlici u koncentraciji. Barijerna svojstva ambalaže označuju mjeru sposobnosti ambalaže da propušta različite permeate, poput plinova ili vodene pare, kroz svoju strukturu (Galić i sur., 2018).

2.5.1. Propusnost ambalažnih materijala

Postoje dva načina kojima plinovi i para mogu permeirati kroz polimernu ambalažu: prolaz kroz pore u materijalu ili procesom aktivirane difuzije, koja se često opisuje kao ‘prava permeacija’ (Robertson, 2013). Taj se oblik permeacije odvija u 3 koraka (Kirwan i sur., 2011) (Slika 9):

1. Adsorpcija permeata na površinu polimernog materijala.
2. Difuzija permeata kroz polimer zahvaljujući koncentracijskom gradijentu (prijelaz iz područja više u područje niže koncentracije).
3. Desorpcija permeata na suprotnoj površini polimera.



Slika 9. Shema permeacije kroz neporozni materijal (Siracusa, 2012)

Transport permeata je, dakle, karakteriziran difuzijom i sorpcijom. Difuzija podrazumijeva pokretljivost permeata kroz polimerni materijal, ovisna je o temperaturi i specifična za tvar koja difundira te za određeni ambalažni materijal. Sorpcija predstavlja vezanje permeata za površinu polimera. Definirana je koeficijentom topljivosti (S) koji predstavlja količinu permeata apsorbiranu od strane polimera iz kontaktne faze (Galić i sur., 2018). Koeficijent propusnosti (P) je jednak umnošku koeficijenta difuzije (mjera mobilnosti

permeata u polimeru) (D) i koeficijenta topljivosti (mjera sorpcijske sposobnosti polimera) (S) prema izrazu:

$$P = D \cdot S \quad (\text{cm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}) \quad [1]$$

Uz koeficijent propusnosti materijala često spominjemo i pojam propusnosti. Glavna razlika je što propusnost (q) ne uzima u obzir debljinu ambalažnog materijala, već se računa prema slijedećem izrazu:

$$q = 9,89 \cdot 10^8 \cdot \frac{V}{T(29N - t_L)} \quad (\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}) \quad [2]$$

gdje je V mjerni volumen u gornjem dijelu ćelije (m^3), T je temperatura (K), N je nagib pravca, a t_L predstavlja time-lag vrijednost (s).

Poznavanje barijernih svojstava materijala za pakiranje hrane od iznimne je važnosti za održavanje originalnih svojstava hrane te očuvanje trajnosti namirnice. Za razliku od metalne i staklene, polimerna je ambalaža propusna prema malim molekulama različitih spojeva, poglavito plinova i vodene pare (Siracusa, 2012). Problem je što te molekule mogu imati negativan utjecaj na sam proizvod - prevelika propusnost znači da ambalaža ima loša barijerna svojstva, a to može bitno skratiti rok valjanosti upakiranog proizvoda (Galić i sur., 2018). Dakle, plastična ambalaža koja ima dobra barijerna svojstva ima nisku propusnost.

Pri odabiru materijala odgovarajućih barijernih svojstava bitno je sagledati sve procese pri proizvodnji hrane, od proizvodne linije, pakiranja i čuvanja proizvoda, svojstva hrane, uvjete skladištenja i transporta. Plinovi, poput kisika, dušika ili CO_2 , i vodena para mogu, u slučaju prolaza kroz ambalažu, uzrokovati razne degradabilne procese (užeglost, zrenje, hidratacija, itd.) koji će hranu učiniti neprihvatljivom za konzumaciju. Zbog toga se propusnost kisika i vodene pare obično koriste kako bi se kvantificirala učinkovitost ambalažnog materijala (Han i Scanlon, 2014). Različite vrste polimera pokazuju različita barijerna svojstva (Tablica 2). Ipak, 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).

Na permeabilnost materijala za pakiranje hrane utječe dosta parametara. Tako će vrijednosti tlaka, temperature i relativne vlažnosti imati važan utjecaj na propusnost ambalaže prema plinovima i pari (Galić i sur., 2018). Proizvodnja, prerada i rukovanje ambalažnim materijalom ima utjecaja na konačna svojstva te ambalaže, pa tako i na barijerna

svojstva (Siracusa i sur., 2012). Veliki utjecaj na propusnost materijala za pakiranje hrane ima i debljina ambalaže, pa tako je npr. propusnost kroz pore praktički nepostojeća uslijed velike debljine filma (Galić i sur., 2018). Ambalaža od polarnih polimernih materijala će biti propusnija za vodenu paru nego nepolarna ambalaža. Orijentirani filmovi imaju nižu propusnost prema kisiku i pari u odnosu na neorijentirane filmove (McKeen, 2012).

Tablica 2. Propusnost na kisik (PO_2) i vodenu paru (WVP) za različite polimerne filmove (Bastarrachea i sur., 2011)

POLIMER	$PO_2 \times 10^7$ ($cm^3 m^{-1} d^{-1} Pa^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)	RH (%)	WVP $\times 10^{14}$ ($g m^{-1} s^{-1} Pa^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)	RH (%)
PE-LD	44,756	25	np	6,673 - 8,704	38	100
PE-HD	7,127	25	np	1,741 - 3,482	38	90
PP	4,936 - 9,869	23	50	2,321 - 4,642	23	85
PET	0,098 - 0,494	23	50	5,803 - 22,921	23	85
PS	9,869 - 14,805	23	50	11,315 - 45,552	23	85
EVAC	21,220	23	np	6,673 - 17,118	np	np
PVC	0,198 - 0,790	23	50	18,279	38	90
PVDC	0,001 - 0,030	23	50	1,161	23	65
PA	0,001 - 0,098	30	60	5,803 - 114,314	23	65

np - nema podataka u literaturnom navodu

Robertson (2013) navodi slijedeće točke kao odliku polimera dobrih barijernih karakteristika:

1. Određeni stupanj polarnosti,
2. Velika krutost, ukočenost lanaca,
3. Inertnost prema permeatu,
4. Blisko pakiranje lanaca,
5. Neki tip veze ili privlačenja među lancima,
6. Visoka T_g vrijednost.

Propusnost na vodenu paru je od velike važnosti za održanje zapakirane namirnice sigurnom za konzumaciju. Za svježiu je hranu ključno izbjeći dehidraciju, dok je primjerice za pekarske proizvode bitno izbjeći permeaciju vode u proizvod. Udio vlage ima važan utjecaj

na degradaciju fizičkih i kemijskih svojstava upakirane hrane te na sam polimerni ambalažni materijal (Siracusa, 2012). Mnogi polimeri, a posebno oni koji sadrže polarne grupe, mogu apsorbirati vlagu iz atmosfere ili iz tekućina u kontaktu s polimerom i to će utjecati na njihova svojstva. Etilen vinil alkohol (EVOH) se koristi u pakiranju hrane kao barijera za kisik. Međutim, EVOH je hidrofilan i pri većoj vlažnosti postaje propusnijim za kisik zato što voda oslabljuje intermolekulske vodikove veze (Galić i sur., 2018). Puno se materijala suši samo kako bi se optimizirao izgled njihove površine. Ipak, neki će hidrofilni polimeri doživjeti bitne promjene ako se prerađuju u prisustvu prevelike količine vlage. Doći će do reakcije hidrolize, koja će uzrokovati pucanje kovalentnih veza duž lanca i tako znatno narušiti mehanička svojstva tog materijala (Sepe, 2014).

Barijerna svojstva su osobita važna kod ambalaže za pakiranje u vakuumu i modificiranoj atmosferi. Dodatak nanokompozita može poboljšati barijerna svojstva ambalaže. Miješanje plastičnih materijala je još jedna opcija za popraviti permeabilnost materijala za pakiranje (Yun i Dong, 2017). Ako se žele povećati barijerna svojstva monofilma, ekonomičnija je opcija inkorporacija novog sloja (filma) od barijernog materijala, nego povećanje debljine monofilma (Robertson, 2013).

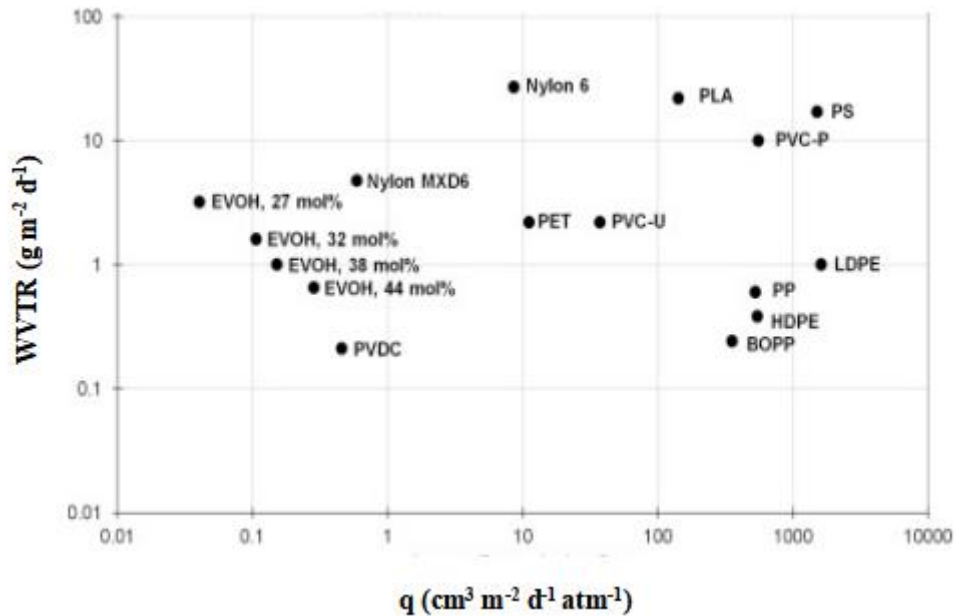
Biorazgradiva ambalaža je lošija barijera za plinove nego što je to plastična ambalaža. Zbog toga je unaprjeđenje barijernih svojstava ključno ako se biopolimeri žele koristiti kao visokobarijerni materijali za pakiranje (Yun i Dong, 2017).

Propusnost plastične ambalaže na vodenu paru i plinove, najčešće O₂ i CO₂, se mjeri pomoću standardiziranih metoda. Koriste se i modificirane metode za pojedine materijale, a sve se provode na sličan način (McKeen, 2012).

Postoje dvije glavne metode kojima se mjeri prolaz plina kroz polimerne materijale - manometrijska i volumetrijska metoda. Manometrijska metoda mjeri razliku u tlaku s obje strane filma. Film je stiješnjen u mjernoj ćeliji, s jedne se strane uvodi plin određenog tlaka te se mjeri tlak s druge strane filma. Volumetrijska metoda mjeri promjenu u volumenu (pri konstantnom tlaku) do koje dolazi zbog permeacije plina kroz film. Volumetrijska je metoda jednostavnija za provesti, ali je manje osjetljiva i rjeđe se primjenjuje u odnosu na manometrijsku metodu (Galić i sur., 2018).

Propusnost polimernih materijala na vodenu paru se uglavnom mjeri gravimetrijskom metodom. Ona mjeri promjenu u masi analiziranog materijala do koje dolazi zbog permeacije vodene pare kroz film. Hidrofobnost, odnosno hidrofilnost polimera imaju ključan utjecaj na propusnost na vodenu paru. Tako će hidrofilni filmovi dopustiti veću permeaciju vodene pare kroz svoju strukturu u odnosu na hidrofobne filmove (Galić i sur., 2018).

Koontz (2016) je u jednom grafičkom prikazu (Slika 10) lijepo komparirao barijerna svojstva različitih polimera, tako što okomita os označava brzinu prijenosa vodene pare kroz uzorak (WVTR), a vodoravna os označava propusnost materijala na kisik.



Slika 10. WVTR i propusnost na O₂ (q) različitih materijala za pakiranje (Koontz, 2016)

Nylon MXD6 - poliamid m-ksilendiamin 6; PVC-U - neomekšani poli(vinil-klorid); PVC-P - omekšani poli(vinil-klorid); BOPP - biaksijalno orijentirani polipropilen

2.5.2. Migracije iz ambalažnih materijala u hranu

Migracija je definirana kao prijenos tvari male molekulske mase (migranata) iz ambalažnog materijala u hranu. Kontaminacija hrane migracijom je tema koja se sve više proučava zbog mogućeg lošeg utjecaja na zdravlje potrošača (Guerreiro i sur., 2018). Robertson (2013) navodi i da, osim direktne migracije iz ambalaže, ambalaža može apsorbirati tvari iz okoline koje dalje migriraju u hranu.

Migracija se dijeli na globalnu i specifičnu. **Globalna migracija** predstavlja ukupnu migraciju svih tvari male molekulske mase iz ambalažnog materijala u hranu pri točno određenim uvjetima mjerenja. **Specifična migracija** podrazumijeva migraciju točno određene komponente iz ambalaže u hranu (Robertson, 2013). Prilikom testiranja oba tipa migracija, ambalažni materijal se izlaže simulantu hrane (modelna otopina), a potom slijedi

kvantifikacija i/ili kvalitativno određivanje migranata prenesenih u simulant, u smislu globalne ili specifične migracije (Bhunia i sur., 2013). Modelne otopine koje se koriste u određivanju migracije određene su Uredbom komisije (EU) br. 10/2011 (Tablica 3). Odabir odgovarajuće otopine određuje se prema svojstvima namirnice koja će se pakirati u odabrani ambalažni materijal. Primjerice, za hranu s visokim udjelom vode (izražena hidrofilna svojstva) koriste se modelne otopine A, B i C jer one mogu ekstrahirati hidrofilne tvari. Za kisele namirnice koristi se modelna otopina B, dok je za alkoholnu hranu potrebno odabrati modelnu otopinu C. Modelne otopine D1 i D2 određene su za hranu koja ima lipofilna svojstva. Modelna otopina D1 koristi se za alkoholnu hranu sa sadržajem alkohola iznad 20 % i za emulzije ulja u vodi, dok se D2 koristi za hranu koja na površini sadrži slobodne masti. Budući da je većina upakirane hrane složeni sustav raznolikih svojstava, tada se za istu namirnicu i odabrani materijal često određuju migracije u više modelnih otopina. Također je potrebno poznavati predviđeno vrijeme skladištenja (kontakta) upakirane hrane sa materijalom jer se upravo prema tim podacima određuje vrijeme trajanja i temperatura pri kojoj se mjerenje odvija. Mjerenje se može odvijati pri različitim kombinacijama vremena i temperature (npr. 10 dana kod 40 °C; 2 h kod 70 °C; 1 h kod 100 °C; itd.) ovisno o predviđenim uvjetima dodira testnog ambalažnog materijala s hranom. Navedeni parametri su također određeni Uredbom komisije (EU) br. 10/2011.

Tablica 3. Popis modelnih otopina za određivanje migracija iz plastičnih materijala u kontaktu sa hranom (EU 10/2011)

MODELNA OTOPINA	KRATICA						
Etanol 10 % (v/v)	A						
Octena kiselina 3 % (m/v)	B						
Etanol 20 % (v/v)	C						
Etanol 50 % (v/v)	D1						
Biljno ulje *	D2						
Poli(2,6-difenil-p-fenilen oksid), veličina čestica 60-80 mesh, veličina pore 200 nm	E						
* To može biti bilo koje biljno ulje s određenim raspodjelom masnih kiselina							
Broj atoma ugljika u lancu masne kiseline: broj nezasićenosti	6-12	14	16	18	18:1	18:2	18:3
Područje sastava masne kiseline izraženo u % (m/m) metilnih estera određeno tehnikom plinske kromatografije	<1	<1	1,5-20	<7	15-85	5-70	<1,5

Primjeri određenih kategorija hrane za čije se pakiranje analiziraju ambalažni materijali pomoću modelnih otopina A i B, a koje su bile ciljem ovog istraživanja, dani su u Tablici 4.

Tablica 4. Razvrstavanje modelnih otopina po kategorijama hrane (EU 10/2011)

MODELNA OTOPINA	KATEGORIJA HRANE
3 % (m/v) octena kiselina	<ul style="list-style-type: none"> - povrće u obliku pirea, ukuhano u konzervama, kašasto ili u vlastitom soku (uključujući ukiseljeno i u slanoj vodi) - prerađeni sirevi (meki sir, bijeli svježi sir i slično) - pripravci za juhe, variva, umake, homogenizirane smjese pripravaka hrane (u bilo kojem obliku osim u prahu ili sušeni) - umaci vodenog i masnog karaktera
10 % (v/v) etanol	<ul style="list-style-type: none"> - svježe povrće, oguljeno ili rezano - svježa, ohlađena, prerađena, usoljena ili dimljena riba - rakovi i mekušci bez ljuske, prerađeni, konzervirani ili kuhani s ljuskom u uljnom mediju - meso svih životinjskih vrsta (svježe, ohlađeno, usoljeno, dimljeno, marinirano u uljnom mediju, prerađeno, paštete) - umaci masnog karaktera (npr. majoneza)

Bilo kakva migracija iz ambalažnog materijala u hranu predstavlja potencijalni rizik za potrošača budući da može narušiti sigurnost i kvalitetu upakiranog proizvoda. Tvari koje migriraju mogu hrani dati nepoželjnu boju i miris i tako odgovoriti potrošača od kupnje (Castle, 2007). Kako bi se spriječile neželjene posljedice, određene su granice globalne migracije (OML, eng. *overall migration limit*) u vrijednosti od 10 mg dm^{-2} . To znači da, uz pretpostavku da je 1 kg hrane upakiran u ambalažu površine 6 dm^2 , OML iznosi 60 mg ukupnih sastojaka otpuštenih po kg modelne otopine. Određene su i granice specifične migracije (SML, eng. *specific migration limit*), koje se razlikuju za pojedine tvari. Neki od primjera navedeni su u Tablici 5.

Tablica 5. Granice specifične migracije (SML) nekih aditiva koji se koriste u proizvodnji polimera za pakiranje hrane (EU 10/2011)

ADITIV	SML (mg kg^{-1})
Polietilenglikol diricinoleat	42
Heksadeciltrimetilamonijev bromid	6
Klorodifluorometan	6
2-aminoetanol	0,05

Benzofenon	0,6
Difenil sulfon	3
Natrijev nitrit	0,6
Antimon trioksid	0,04
Tert-butil-4-hidroksianisol	30
Perklorna kiselina, soli	0,05

Migracija iz materijala za pakiranje u hranu je proces na kojeg utječe puno parametara. Stoga svojstva migracije ovise o: prirodi upakiranog proizvoda, o vremenu kontakta, o temperaturi, o svojstvima ambalažnog materijala i o svojstvima molekula migranata (Bhunia i sur., 2013). Utvrđeno je da količina migracije raste s duljim vremenom kontakta, s povećanjem temperature, s većom kontaktnom površinom te s većom količinom migranata u ambalaži. S druge strane, migracija će biti manje izražena ako su migranti velike molekulske mase, ako je difuzija kroz ambalažni materijal otežana te ako ambalaža sadrži barijerni sloj (Castle, 2007). Migracija će biti olakšana kod polimernih materijala s puno slobodnog prostora u svojoj strukturi. Gibljivost polimernih lanaca pri višim temperaturama također ide u prilog povišenim vrijednostima migracije. Sami migranti su slobodne molekule manje molekulske mase u odnosu na okruženje i kemijski su različiti od okruženja, što potiče njihovu migraciju.

Iz ambalaže u hranu migriraju razne vrste spojeva. Molekule koje migriraju iz ambalaže u hranu se obično dijele na namjerno dodane tvari (IAS, eng. *intentionally added substances*) i nenamjerno prisutne tvari (NIAS, eng. *non intended added substances*). U IAS spadaju razni monomeri, katalizatori, aditivi (antioksidansi, plastifikatori, stabilizatori, itd.), boje za tisak, itd. Do sada je sveukupno detektirano oko 10000 različitih IAS spojeva u proizvodnji materijala koji dolaze u dodir s hranom. NIAS spojevi se dijele u 4 skupine:

- poznate i odobrene tvari,
- poznate, ali neodobrene tvari,
- primijećene, ali neidentificirane tvari,
- neprimijećene tvari.

Nepoznati NIAS mogu uzrokovati neprihvatljive organoleptičke promjene ili toksičnost. To će negativno utjecati na kvalitetu upakiranog proizvoda i samu sigurnost potrošača. Jedan od primjera je migrant pod nazivom bisfenol A (BPA), koji migrira iz plastične ambalaže

(polikarbonati). Ova molekula je detektirana kao endokrini disruptor, a zabranjena joj je primjena u proizvodnji bočica za hranjenje dojenčadi (Seltenrich, 2015). Bisfenol A je izazvao brojne reakcije javnosti i znanstvene zajednice zadnjih par godina, te se stoga danas na brojnim proizvodima za višekratnu uporabu u domaćinstvu može primijetiti oznaku „bez BPA“ (često i engleski naziv „*BPA free*“). Molekule slične bisfenolu A, koje imaju izrazito nepovoljni utjecaj na ljudsko zdravlje, ne smiju se uopće detektirati u hrani ili modelnoj otopini kod mjerenja priznatom analitičkom metodom.

Polimerni materijali za pakiranje hrane nude brojne prednosti, ali nisu u potpunosti inertni prema upakiranom sadržaju ili okolini. Znanstvena istraživanja su često usmjerena na pronalaženje novih tehnologija i formulacija kako bi se potencijalna migracija smanjila na minimum. Jedna od takvih, zanimljivijih modernih metoda je nanotehnologija. Nanočestice koje se koriste za modifikaciju materijala mogu znatno poboljšati funkcionalnu barijeru, kao i mehanička svojstva materijala. Zabihzadeh Khajavi i sur. (2019) su istraživali utjecaj dvije vrste nanočestica i njihove kombinacije na migraciju cinkovog stearata iz PE-LD-a u simulante hrane (3 %-tna (m/v) octena kiselina i 95 %-tni (v/v) etanol). Zaključili su da se dodatkom nanočestica stvara čvršća struktura s manje amorfno područja. Zato, bez obzira u kojem su omjeru dodane, količina migracije se uvijek pokazala manjom od količine migracije u čistom PE-LD-u. Također, migracija Zn-stearata u 3 %-tnu octenu kiselinu je bila znatno veća nego njegova migracija u 95 %-tni etanol. To ukazuje na važnost utjecaja tipa hrane na proces migracije.

Unatoč velikom plusu s ekološke strane, upotreba biomaterijala kao zamjene za konvencionalne polimere je ograničena zbog nekih njihovih manjkavosti. Posebno se to odnosi na slabija barijerna svojstva prema malim molekulama, što pogoduje migraciji iz ambalaže u hranu. Zbog niže stabilnosti i lošijih barijernih svojstava, biopolimerima se obično dodaje veća količina aditiva kod proizvodnje ambalaže za pakiranje hrane. To može uzrokovati veću stopu neželjenih migracija. Najistraživaniji biopolimer je PLA. U migrante iz PLA se ubrajaju mliječna kiselina, linearni i ciklički dimer mliječne kiseline, te razni PLA oligomeri. Prema literaturnim navodima, migracija iz čistog PLA je mala, a povećava se pri uvjetima veće kiselosti i više temperature. Dodatak mikro i nano punila, te plastifikatora, se pokazuje učinkovitim načinom za smanjenje migracije u biopolimerima (Scarfato i sur., 2015).

Ambalažni materijali na bazi papira posjeduju slaba barijerna svojstva. Pokazuju veliku propusnost prema plinovima i vodenoj pari. Neki od poznatih migranata iz papirnate ambalaže u hranu su mineralna ulja, ftalati i polifluorirani spojevi (Geueke, 2016). Kako bi se

barijerna svojstva poboljšala, moguće je premazivanje papirnate ambalaže s kontinuiranim filmom od prikladnog materijala, čime se smanjuje količina migracije. Ti filmovi mogu biti načinjeni od različitih materijala, poput PE-LD-a, PET-a, ili PP-a. Moderne metode za smanjenje migracije iz ambalaže na bazi papira uključuju inkorporaciju nanočestica u premaz te upotrebu mikrofibrilne celuloze, koja kao premaz značajno povećava snagu papira i znatno smanjuje njegovu propusnost (Robertson, 2013). Reciklirani papir ima dobar utjecaj na ekološku održivost, ali se smatra najodgovornijim za migraciju mineralnih ulja u hranu. Glavni izvori tih mineralnih ulja su tinte (Deshwal i sur., 2019).

Proces migracije je od velike važnosti, ponajviše zbog toga što potrošači zahtijevaju sigurniju hranu. Broj potencijalnih migranata je vrlo visok pa bi se zato stalno trebale razvijati što učinkovitije metode testiranja, a trebalo bi razviti i odgovarajuće procedure upravljanja rizikom (npr. poboljšana identifikacija potencijalnih potrošača) (Arvanitoyannis i Kotsanopoulos, 2013). Budući da migracija određenog spoja iz ambalaže u hranu može predstavljati zdravstveni rizik za potrošača, mora se osigurati da prednosti koje određena ambalaža nudi budu u ravnoteži s rizikom koji proizlazi iz konzumacije tog spoja (Robertson, 2013).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI I REAGENSI

Ambalažni materijali koji su korišteni u istraživanju su: polietilen niske gustoće, linearni polietilen niske gustoće, poli(mliječna kiselina) te papir. Pregled analiziranih materijala je dan u Tablici 6.

Tablica 6. Istraživani ambalažni materijali

Ambalažni materijal	Proizvođač	Kratica	Debljina (prema deklaraciji) (μm)
Polietilen niske gustoće	Bifix (Hrvatska)	PE-LD	15
Linearni polietilen niske gustoće	Bifix (Hrvatska)	PE-LLD	15
Poli(mliječna kiselina)	NATIVIA®NTSS40. Taghleef Industries (Mađarska)	PLA	40
Komercijalni papir	Grafički fakultet, Zagreb	papir	60

Octena kiselina (ledena, 100%, Merck, Darmstadt, Njemačka), etanol (apsolutni, Gram mol d.o.o., Hrvatska) i destilirana voda korišteni su za pripremu modelnih otopina za mjerenje migracija.

3.2. MJERENJE DEBLJINE AMBALAŽNIH MATERIJALA

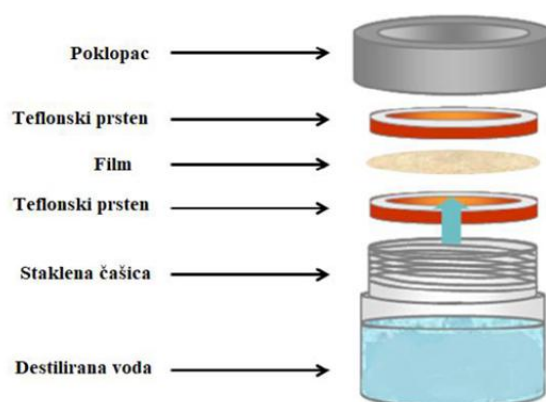
Debljina materijala mjerena je digitalnim mikrometrom (preciznost 0,001 mm) (Digimet, HP, Helios Preisser, Njemačka) (Slika 11). Debljina materijala je izmjerena na 10 različitih mjesta svakog uzorka, te je korištena srednja vrijednost za daljnja mjerenja.



Slika 11. Digitalni mikrometar za mjerenje debljine filma

3.3. MJERENJE PROPUSNOSTI FILMOVA NA VODENU PARU

Mjerenje propusnosti polimernih materijala na vodenu paru je provedeno gravimetrijskom metodom prema ASTM E96-80 standardu (ASTM, 1980). Primjer čašice za mjerenje dan je na Slici 12.



Slika 12. Čašica sa sastavnim dijelovima za mjerenje propusnosti materijala na vodenu paru (Kurek, 2012)

Staklena je čašica napunjena s 20 mL destilirane vode. Zatim je pomoću vakuumske kreme i teflonskih prstena na vrh čašice pričvršćen uzorak ambalažnog materijala točno određenih dimenzija (promjera 41 mm). Čašica se potom zatvara zatvaračem (na slici označen kao poklopac). Uzorci se pohranjuju u klima komoru (Mettler HPP110, Mettler, Njemačka) pri temperaturi od 25 °C i relativnoj vlažnosti od 30 % (Slika 13). Uzorci se važu

svaka 24 sata, na analitičkoj vagi (KERN ABS320-4N, KERN&SOHN GmbH, Balingen, Njemačka) (preciznost 0,1 mg), do ustaljenja vrijednosti razlike u masi.

Propusnost na vodenu paru (WVP) se računa prema izrazu:

$$WVP = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta p} \cdot l \quad (\text{g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}) \quad [3]$$

gdje $\Delta m/\Delta t$ predstavlja gubitak vodene pare po jedinici vremena (g s^{-1}), A je površina materijala kroz kojeg prolazi para (m^2) (iznosi $9,08 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ radi korekcije zbog debljine zatvarača), Δp je razlika tlaka vodene pare između unutarnje i vanjske strane materijala (Pa), a l označava debljinu materijala (m).

Određena je i brzina prijenosa vodene pare kroz uzorak (WVTR) koji je izračunat prema sljedećem izrazu:

$$WVTR = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \quad (\text{g m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad [4]$$

Svaki uzorak izmjeren je u pet paralelnih mjerenja.



Slika 13. Uzorci polimernog materijala tijekom mjerenja propusnosti na vodenu paru u klima komori

3.4. MJERENJE PROPUSNOSTI NA PLINOVE

Propusnost ambalažnih materijala na plinove, O_2 i CO_2 , mjerena je manometrijskom metodom. Instrument pomoću kojeg je propusnost izmjerena je GDP-C Brugger (München, Njemačka) (Slika 14). Korištena je A metoda jer se ona predlaže za određivanje propusnosti jednostavnih ambalažnih materijala (monofilmova) (Gas Permeability Testing Manual, 2003), a u određenim slučajevima omogućuje i određivanje dodatnih parametara: time-lag vrijednosti (vrijeme potrebno da plin difundira kroz polimerni materijal), koeficijenta topljivosti i difuzije plina kroz polimerni materijal. Mjerenje se provelo pri $23\text{ }^\circ\text{C}$, tlaku plina od oko 2,5 bara, te protoku plina od oko $80\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Za svako mjerenje se uzima novi uzorak.

Izrezani uzorci u obliku diska, promjera 110 mm, postavljeni su u mjerni okvir (ćelija za mjerenje) na način da uzorak dijeli mjernu ćeliju na dva dijela. Ćelija za mjerenje se čvrsto zatvara kako bi se spriječila kontaminacija okolnim zrakom. Prije početka svakog mjerenja se provodi vakuumiranje (evakuacija) mjernog volumena pomoću vakuum pumpe. Potom se kroz gornju stranu mjerne ćelije propušta analizirani plin. Plin difundira kroz uzorak, a to uzrokuje porast tlaka koji se registrira na računalu koje je povezano s mjernim uređajem (GDP-C). Nakon završetka mjerenja na računalu se prikazuje vrijednost propusnosti plina q ($\text{cm}^3\text{ m}^{-2}\text{ d}^{-1}\text{ bar}^{-1}$). Upisivanjem vrijednosti debljine analiziranog ambalažnog materijala (μm) dobiju se i podaci o: koeficijentu permeacije (P ; $\text{cm}^3\text{ m}^{-1}\text{ d}^{-1}\text{ bar}^{-1}$), koeficijentu difuzije (D ; $\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$), koeficijentu topljivosti (S ; $\text{cm}^3\text{ cm}^{-2}\text{ bar}^{-1}$) i time lag vrijednosti (t_L ; s).

Za svaki uzorak provedena su po tri paralelna mjerenja.



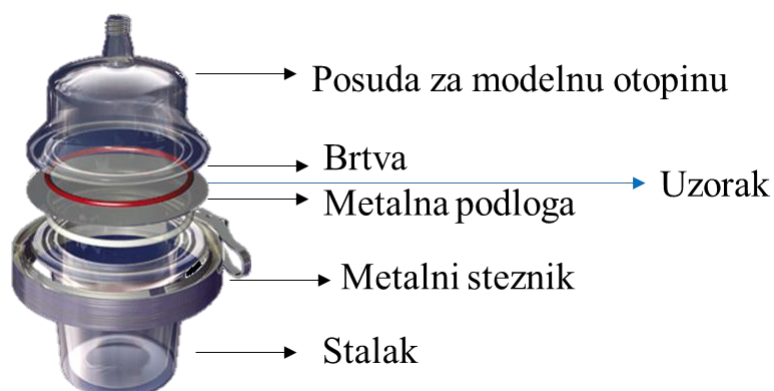
Slika 14. Uređaj za mjerenje propusnosti na plinove (GDP-C Brugger, Njemačka)

3.5. MJERENJE GLOBALNE MIGRACIJE

U ovom istraživanju određena je globalna migracija prema EU 10/2011 i NN 62/2013. Mjerenje se provodi tako da se analizirani uzorak filma izlaže djelovanju modelne otopine (prema primjeru ćelije na Slici 15). Uzorak ambalažnog materijala, točno određenih dimenzija (promjera 81 mm), stavlja se na metalnu podlogu, koja je postavljena na donji dio ćelije, te se brtvom osigurava dobro prijanjanje gornje ćelije koja sadrži modelnu otopinu. Potom se obje strane ćelije pričvršćuju metalnom stezaljkom (opružnom stezaljkom). U gornju ćeliju se prenese 120 mL modelne otopine, te se kompletna ćelija stavlja u termostat. Test se provodi pri točno definiranim temperaturnim uvjetima (40 °C) i vremenu trajanja (10 dana). Nakon 10 dana, modelna otopina se isparava pri visokoj temperaturi (>300 °C) u prethodno osušenoj i odvađenoj staklenoj čaši (m_1). Nakon što otopina u potpunosti ispari, uzorak se dosušuje u termostatu pri 105°C do konstante mase (m_2). Iz razlike u masi prije i nakon isparavanja i sušenja, izračuna se masa uzorka. Vrijednost globalne migracije (GM) računa se prema slijedećem izrazu:

$$GM = \frac{m_2 - m_1}{A} = \frac{\Delta m}{A} \quad (g \, dm^{-2}) \quad [5]$$

gdje je Δm masa migranata (g), dok je A površina analiziranog uzorka (dm^2).



Slika 15. Ćelija (Migracell ®) za mjerenje globalne migracije

U ovom istraživanju korištene su dvije modelne otopine: 3 %-tna (m/v) otopina octene kiseline (HAc) i 10 %-tna (v/v) otopina etanola (EtOH) (Tablica 7) . Obje se modelne otopine

koriste za simulaciju hrane s hidrofiličnim svojstvima i koje mogu ekstrahirati hidrofilične tvari. Pritom se 3 %-tna (m/v) HAc otopina koristi za onu hranu koja ima pH niži od 4,5, a 10 %-tna (v/v) EtOH otopina za hranu s udjelom alkohola do 10 %.

Tablica 7. Modelne otopine korištene u istraživanju

Modelna otopina	Formula	M (g mol ⁻¹)	Kratica
Octena kiselina 3 % (m/v)	CH ₃ COOH	60,05	HAc
Etanol 10 % (v/v)	C ₂ H ₆ O	46,07	EtOH

Određivanje globalne migracije provedeno je tijekom 10 dana pri temperaturi od 40 °C, budući da se navedeni uvjeti koriste za slijedeće predviđene uvjete dodira testiranih materijala s hranom:

- bilo kakav dodir s hranom u uvjetima smrzavanja i hlađenja,
- bilo kakvo dugoročno skladištenje kod sobne ili niže temperature, uključujući zagrijavanje pri 70 °C do 2 sata ili zagrijavanje pri 100 °C do 15 minuta,
- bilo kakvi uvjeti skladištenja koji obuhvaćaju zagrijavanje pri 70 °C do 2 sata ili pri 100 °C do 15 minuta, a koje ne slijedi dugotrajno skladištenje kod sobne temperature ili skladištenje u hladnjaku.

Za svaki su uzorak provedena po dva paralelna mjerenja.

3.6. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

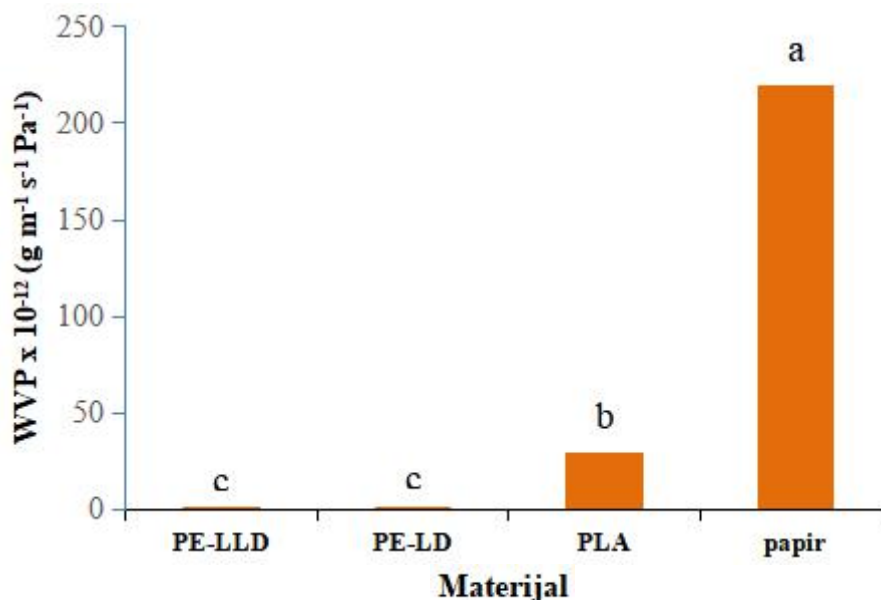
Svi su se podaci statistički analizirali koristeći Xlstat nadopunu za program Microsoft Excel. Dizajn istraživanja bio je eksperimentalni randomizirani, a osnovna analiza podataka odrađena je pomoću deskriptivne statistike. Sve kontinuirane varijable su se analizirale analizom varijance (ANOVA), te Tukeyovim višestrukim usporednim testovima. U svim se slučajevima vrijednost $p \leq 0,05$ smatrala statistički značajnom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Ovaj diplomski rad proučava propusnost 4 različita materijala za pakiranje hrane (PE-LD, PE-LLD, PLA i papir) na vodenu paru i plinove (O_2 i CO_2), te globalnu migraciju tvari iz tih materijala u odabrane simulante hrane. Svi ti određivani parametri imaju veliki utjecaj na svojstva ambalažnih materijala, a samim time i na zdravstvenu ispravnost upakirane namirnice.

4.1. PROPUSNOST NA VODENU PARU

Rezultati mjerenja propusnosti materijala na vodenu paru (WVP) i brzinu prijenosa vodene pare kroz materijal (WVTR) dani su na Slikama 16 i 17.



Slika 16. Propusnost na vodenu paru (WVP) analiziranih ambalažnih materijala

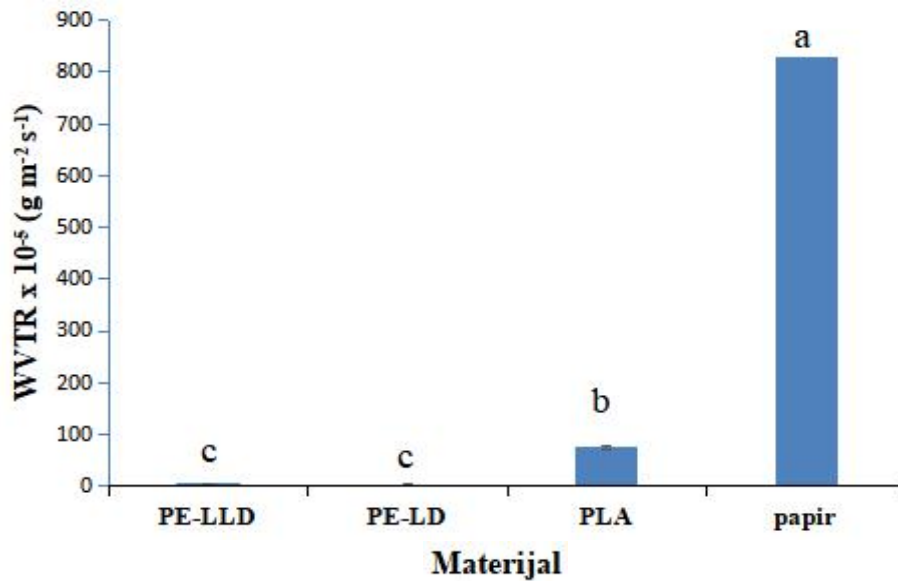
^{a-c} uzorci se međusobno statistički razlikuju na $p \leq 0,05$

Od svih uzoraka, kao što je i očekivano, papir pokazuje najvišu propusnost i najvišu brzinu prijenosa vodene pare kroz materijal u odnosu na druge analizirane materijale. Slijedi PLA koja je prema dobivenim rezultatima 10 puta manje propusna u odnosu na papir, ali 20 puta propusnija u odnosu na PE-LD i PE-LLD (Slika 16). Što su barijerna svojstva manje izražena, to će propusnost na vodenu paru biti veća. Naime, u znanstvenoj literaturi je poznato da biopolimeri predstavljaju slabiju barijeru na vodenu paru u odnosu na plastične polimerne materijale. Među uzorcima PE-LD i PE-LLD nema statistički značajne razlike.

Slično ovom istraživanju, Wang i sur. (2018) su uočili značajne razlike u mjerenim uzorcima u smjeru najviša propusnost kod papira, zatim PLA i najmanja kod PE. Rezultati navedenog istraživanja pokazuju nešto više vrijednosti za WVP, što se pripisuje različitosti tipa materijala. Wang i sur. (2018) su naglasili značaj utjecaja celuloznih nanomaterijala (CNM) na barijerna svojstva materijala za pakiranje, čijim se inkorporiranjem direktno u strukturu polaznog materijala može znatno smanjiti propusnost na vodenu paru ambalažnih materijala. Rhim i sur. (2009) su također istraživali kombinacije PLA s nanomaterijalima, a rezultati njihovog istraživanja slični su rezultatima ovog rada (WVP čistog PLA filma iznosila je $1,8 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). Bedane i Eić (2014) su prikazali vrijednost WVP-a za komercijalni papir koja je u skladu sa rezultatima ovog istraživanja.

Gaikwad i suradnici (2017) su istraživali propusnost na vodenu paru i kisik, te sposobnost 'hvatanja' kisika PE-LD filmova premazanih pirogalolom. WVP vrijednost čistog PE-LD filma iznosila je oko $1,5 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, što znači da se pokazao propusnijim nego PE-LD iz ovog rada. Zaključeno je da propusnost PE-LD-a na vodenu paru raste dodatkom većeg udjela pirogalola, što se može pripisati pirogalolovoj hidrofilnosti koja pogoduje povećanoj adsorpciji molekula vode.

Propusnost na vodenu paru, uz brojne druge mehaničke i kemijske parametre, je određena od strane Panronga i suradnika (2019). Navedeni autori su istraživali mogućnost miješanja PE-LLD-a s termoplastičnim škrobom i ekstraktom zelenog čaja u svrhu aktivnog pakiranja mesa i proizvoda na bazi ulja. Propusnost na vodenu paru čistog PE-LLD filma iznosila je između $4,63 \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ i $5,53 \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, što je rezultat za jedan red veličine manji od rezultata u ovom istraživanju. Dodatak škroba i zelenog čaja je imao negativno djelovanje na barijerna svojstva PE-LLD-a zbog povećanja hidrofilnosti miješanog materijala. U istraživanju Parka i suradnika (2012), propusnost PE-LLD filma na vodenu paru je iznosila oko $2 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, što znači da je taj film propusniji u odnosu na PE-LLD korišten u ovom radu, dok su Tazeen i sur. (2019) dali rezultate slične ovom istraživanju.



Slika 17. Brzina prijenosa vodene pare (WVTR) kroz analizirane ambalažne materijale

^{a-c} uzorci se međusobno statistički razlikuju na $p \leq 0,05$

Dobivene WVTR vrijednosti dane su na Slici 17. Rezultati ukazuju da uzorci slijede isti trend kao i za WVP. Debeaufort i Voilley (1994) su u svojoj studiji uspoređivali propusnost na vodenu paru različitih jestivih filmova te polimernih ambalažnih materijala. Brzina prijenosa vodene pare kroz PE-LD je iznosila manje od $3 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, što je u skladu s WVTR vrijednostima PE-LD-a iz ovog istraživanja. PE-LD je, očekivano, imao nižu WVTR vrijednost u odnosu na gluten, metilcelulozu i celofan.

U znanstvenoj literaturi zabilježene su slične vrijednosti WVTR-a za PLA filmove pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1-3 \times 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) (Basha i sur., 2011). Nadalje, prema istim autorima WVTR kod PLA raste s porastom temperature. Shogren i sur. (1997) su odredili brzinu prijenosa vodene pare kroz različite PLA, u amorfnom i kristalnom obliku. WVTR amorfne PLA, pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, je iznosio $1,99 \times 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, dok je WVTR kristalne PLA iznosio $9,49 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, što su vrijednosti usporedive s WVTR vrijednosti iz ovog rada. Amorfna PLA se pokazala propusnijom od kristalne zato što kristalna PLA ima puno gušću strukturu, što vodenoj pari otežava i usporava prolazak kroz materijal.

Rezultati dobiveni za papir u skladu su sa znanstvenom literaturom (Bedane i Eić, 2014). Pri relativnoj vlažnosti od 33 % te temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$, WVTR analiziranog papira iznosio je $2,2 \times 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, slično vrijednosti u ovom istraživanju. Porastom relativne vlažnosti dolazi i do porasta WVTR vrijednosti, budući da zbog hidrofilne prirode celuloznih vlakana od kojih je rađen papir dolazi do razdvajanja polimernih lanaca te se molekule vodene pare slobodnije i brže kreću kroz testirani materijal.

4.2. PROPUSNOST NA PLINOVE

U Tablicama 8 i 9 prikazane su izmjerene vrijednosti za propusnost materijala na O₂ i CO₂, s odgovarajućim koeficijentima i vrijednosti time lag. Koeficijent propusnosti, koeficijent difuzije, koeficijent topljivosti te time lag vrijednost nisu dane za PLA i papir, budući da zbog prirode materijala odabranom metodom nije bilo moguće izračunati navedene parametre.

Tablica 8. Debljina i parametri propusnosti (propusnost (q), koeficijent propusnosti (P), koeficijent topljivosti (S), koeficijent difuzije (D) i time lag (t_L)) na O₂ za PE-LD, PE-LLD, PLA i papir

Uzorak	d (μm)	q ($\text{cm}^3 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	P ($\text{cm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	S ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) $\times 10^{-2}$	D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) $\times 10^{-6}$	t_L (s)
PE-LD	12,9 \pm 1,6 ^c	2287,5 \pm 232 ^b	2923,3 \pm 153,1 ^b	2,72 \pm 3,3 ^a	1,31 \pm 1,9 ^a	7,7 \pm 0,6 ^a
PE-LLD	17,9 \pm 3,3 ^c	2293,3 \pm 195,5 ^b	3206,6 \pm 106,9 ^a	4,57 \pm 2,3 ^a	0,19 \pm 0,01 ^a	7,7 \pm 0,6 ^a
PLA	36,6 \pm 2,3 ^b	447,3 \pm 120,9 ^c	NM	NM	NM	NM
papir	58,5 \pm 0 ^a	48400 \pm 2700 ^a	NM	NM	NM	NM

NM – nije izmjereno

^{a-c} uzorci se međusobno statistički razlikuju na $p \leq 0,05$

Tablica 9. Parametri propusnosti (propusnost (q), koeficijent propusnosti (P), koeficijent topljivosti (S), koeficijent difuzije (D) i time lag (t_L)) na CO₂ za PE-LD, PE-LLD, PLA i papir

Uzorak	q ($\text{cm}^3 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	P ($\text{cm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	S ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) $\times 10^{-2}$	D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) $\times 10^{-6}$	t_L (s)
PE-LD	2273,3 \pm 384,4 ^{b,c}	2866,7 \pm 208,2 ^b	4,72 \pm 4,1 ^a	0,82 \pm 1,2 ^a	5,67 \pm 3,2 ^a
PE-LLD	2620 \pm 451,7 ^b	3590 \pm 190,5 ^a	1,88 \pm 0,1 ^a	2,22 \pm 0,3 ^a	6,67 \pm 1,1 ^a
PLA	1806,7 \pm 50 ^c	NM	NM	NM	NM
papir	28850 \pm 70 ^a	NM	NM	NM	NM

NM – nije izmjereno

^{a-c} uzorci se međusobno statistički razlikuju na $p \leq 0,05$

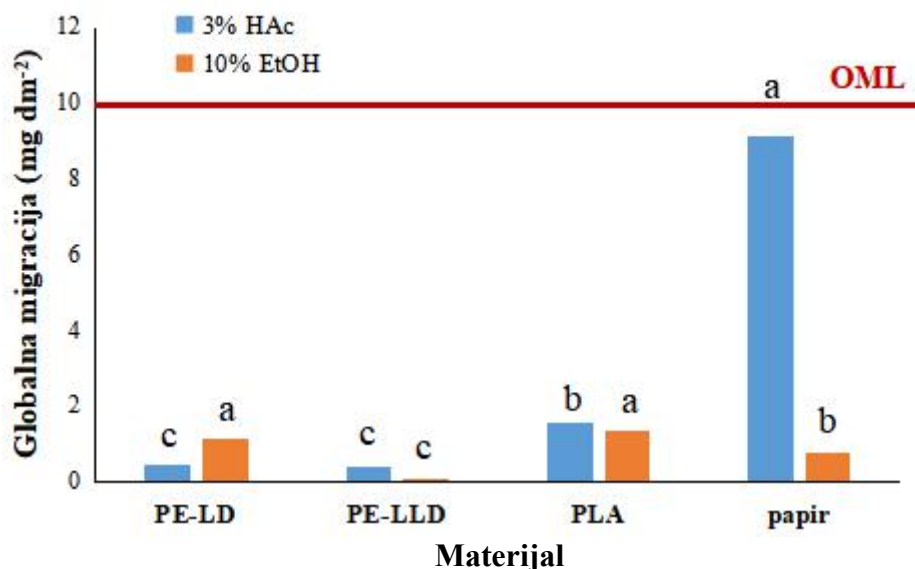
Iz Tablica 8 i 9 može se zaključiti da je papir najpropusniji materijal, što je očekivani rezultat s obzirom na njegova loša barijerna svojstva. Papir je pokazao uvjerljivo najveću vrijednost propusnosti i prema O₂ i prema CO₂, s time da je dosta propusniji prema O₂. Oba uzorka poliolefina (PE-LD i PE-LLD) su pokazala gotovo jednaku propusnost prema O₂, bez statistički značajne razlike među uzorcima (Tablica 8). Za razliku od vrijednosti dobivenih za O₂, PE-LLD se pokazao propusnijim prema CO₂ nego što je to PE-LD (Tablica 9). PLA je materijal koji je najmanje propustan prema O₂ i prema CO₂. Za PE-LD i PE-LLD su navedene i *P*, *D* i *S* vrijednosti, odnosno izračunati su koeficijenti propusnosti, difuzije i topljivosti. Uzimajući u obzir debljinu materijala, prikazani rezultati koeficijenta propusnosti *P* ukazuju da PE-LD ima bolja barijerna svojstva u odnosu na PE-LLD za oba mjerena plina. Za sve ostale izračunate parametre (*D*, *S* i *t_L*) nema statistički značajne razlike među uzorcima.

Rezultati iz znanstvene literature su raznoliki. Primjerice, vrijednosti propusnosti dobivene u ovom istraživanju slične su vrijednostima za PE-LD i PE-LLD danima u radu Siracusa (2012) i Kjellgren (2005), dok su značajno niže (3 do 4 puta) od onih zabilježenih u radu Raj (2016). Wang i suradnici (2018) opisuju PLA kao bolju barijeru na kisik od PE-LD i PE-LLD, slijedeći isti trend kao i u ovom radu, gdje su polietileni pokazali otprilike 5 puta veću propusnost prema O₂ naspram PLA. I kod Koontza (2016) je PLA pokazala znatno manju propusnost nego PE-LD. Literaturne razlike pripisuju se debljini filma, procesu proizvodnje, te strukturi testiranih materijala.

Kombiniranjem PE-a s ostalim materijalima, propusnost na O₂ i na CO₂ se može značajno smanjiti, a primjerice PET/Alu/PE laminati su, poglavito zahvaljujući izvrsnoj barijeri Alu sloja, praktički nepropusni (Gvozdenović i sur., 2011). Ebadi-Dehaghani i suradnici (2015) su mjerili propusnost na O₂ za PLA, PP, njihovu kombinaciju te kombinaciju PP/PLA/nanomaterijali u različitim omjerima. Propusnost na O₂ od strane čiste PLA je iznosila 24 cm³ m⁻² d⁻¹ bar⁻¹, što je puno manje nego u ovom istraživanju, u kojem je PLA manje propusna na O₂ od svih ostalih analiziranih uzoraka. PP se pokazao višestruko propusnijim od PLA, a inkorporiranjem nanomaterijala moguće je smanjiti propusnost PP/PLA na O₂ do svega 2,5 cm³ m⁻² d⁻¹ bar⁻¹. Ghassemi i suradnici (2017) su dokazali da se povećanjem udjela talka u PLA/talk filmu znatno smanjuje propusnost na O₂, koja je puno niža nego za čistu PLA, a razlog tomu je što veći udio talka povećava i udio kristalne faze u PLA.

4.3. VRIJEDNOSTI GLOBALNE MIGRACIJE

Izmjerene vrijednosti globalne migracije u dva simulanta hrane, 3 %-tni HAc i 10 %-tni EtOH, dane su na Slici 18.



Slika 18. Vrijednosti globalne migracije u testiranim uzorcima PE-LD, PE-LLD, PLA i papira mjerene za dvije modelne otopine

^{a-c} uzorci se međusobno statistički razlikuju na $p \leq 0,05$. Statistička obrada je rađena prema tipu modelne otopine.

Crvena linija označava vrijednost OML prema EU 10/2011.

Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da su vrijednosti globalne migracije iz svih testiranih materijala više u 3 %-tni HAc nego u 10 %-tni EtOH. Papir se pokazao kao najosjetljiviji materijal iz kojeg potencijalno može u hranu migrirati najviše supstanci, a slijede ga PLA i polietileni. Prema EU 10/2011 vrijednosti ukupne migracije (eng. *overall migration*) za materijale koji dolaze u neposredan kontakt sa hranom ne smiju prelaziti određenu vrijednost, poznatu pod nazivom OML (eng. *overall migration limit*) a ona iznosi 10 mg dm⁻² (crvena linija na grafu). Prema rezultatima, samo papir graniči sa mogućnošću primjene u direktnom kontaktu sa hranom, dok su vrijednosti kod ostalih analiziranih materijala ispod graničnih vrijednosti. Ipak, uvjeti mjerenja primijenjeni u ovom radu su uvjeti na koje u praksi u principu ne nailazimo. Naime, papirna ambalaža uglavnom se koristi za pakiranje suhe i sipke hrane (kao npr. brašno, šećer), te ne podliježe ovako rigoroznom kontaktu koji je primijenjen u ovom radu.

U znanstvenoj se literaturi mogu pročitati različite vrijednosti globalne migracije pojedinih materijala. Što se tiče migracije iz ambalaže u 3 %-tni HAc, Czerniawski i Pogorzelska (1997) su odredili vrijednost globalne migracije PE-LLD-a. Ona je iznosila 1 mg dm^{-2} , slično vrijednosti iz ovog rada. Dokazali su da se laminacijom, uz Alu, PET, PA i dr., može znatno smanjiti ukupna migracija u PE materijalima. He i sur. (2019) su kod analiziranja PLA dobili vrijednost ukupne migracije nižu od granične vrijednosti od 10 mg dm^{-2} , što je slučaj i u ovom istraživanju. Raj i suradnici (2004) su određivali vrijednost globalne migracije PE-LD/škrob materijala. Najniža vrijednost migracije je zabilježena kod čistog PE-LD filma, a dodatkom škroba ona je rasla. Kod dodatka škroba u udjelu većem od 40 %, globalna je migracija prešla dozvoljenih 10 mg dm^{-2} , a to se pripisuje topljivosti samog škroba u 3 %-tnoj HAc.

Za globalnu migraciju iz ambalaže u 10 %-tni EtOH su također prisutni raznoliki rezultati, ali ukupna vrijednost migracije uglavnom ne prelazi gornju granicu od 10 mg dm^{-2} . Armentano i sur. (2015) su odredili vrijednost globalne migracije PLA u iznosu od oko $3,2 \text{ mg dm}^{-2}$, duplo više nego vrijednost dobivena u ovom radu ($1,55 \text{ mg dm}^{-2}$), dok Yang i sur. (2016) navode vrijednost globalne migracije PLA od $5,83 \text{ mg dm}^{-2}$, što je značajno više nego rezultat dobiven za PLA korišten u ovom istraživanju. Globalna migracija različitih polimernih ambalažnih materijala, kod različitog vremena trajanja i temperature, je određena u radu Satisha i suradnika (2013). Vrijednost globalne migracije PE-LD-a je iznosila oko $0,41 \text{ mg dm}^{-2}$ pri $40 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 10 dana, što je gotovo trostruko manja vrijednost od one iz ovog istraživanja. PE-HD je pokazao vrlo sličnu vrijednost.

Počas i sur. (2011) su se bavili migracijom tvari iz ambalaže na bazi papira u simulant hrane. Došli su do zaključka da je migracija iz takve ambalaže puno brži proces nego migracija tvari iz polimernih ambalažnih materijala u simulant. Iz rezultata dobivenih za analizirane materijale u ovom istraživanju, može se potvrditi gore navedena hipoteza.

5. ZAKLJUČCI

1. Od istraživanih materijala, papir je pokazao najveću propusnost prema vodenoj pari ($2,2 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). Slijedi PLA, te PE-LLD i PE-LD kao najmanje propusni analizirani ambalažni materijali.
2. WVTR vrijednosti slijede isti trend kao i WVP, odnosno papir>PLA>PE-LLD i PE-LD.
3. Papir je najpropusniji analizirani materijal na O_2 ($48400 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$). Slijede PE-LLD i PE-LD. Među analiziranim materijalima PLA je najmanje propusna prema O_2 .
4. Papir je najpropusniji analizirani materijal na CO_2 ($28850 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$). Slijede PE-LLD, PE-LD i PLA.
5. Papir je analizirani materijal iz kojeg u hranu može migrirati najviše supstanci. Slijede PLA, PE-LD i PE-LLD.
6. Globalna migracija iz papira u 3 %-tni HAc (m/v) prelazi zakonski dozvoljene limite globalne migracije od 10 mg dm^{-2} . S druge strane, PLA, PE-LD i PE-LLD se mogu koristiti u direktnom kontaktu s hidrofилnom hranom.
7. Vrijednosti globalne migracije u 10 %-tni etanol (v/v) za sve analizirane ambalažne materijale niže su od limita globalne migracije.

6. LITERATURA

Ahmed, J., Alam, T. (2012) An overview of food packaging: material selection and the future of packaging. U: Handbook of Food Process Design (Ahmed, J., Shafiur Rahman, M., ured.), Wiley Blackwell, Hoboken, str. 1237-1283.

Anonymous 1 (2020) Guide to manufacturing processes for plastics, <<https://formlabs.com/blog/guide-to-manufacturing-processes-for-plastics/#How%20to%20Choose%20the%20Right%20Plastic%20Manufacturing%20Process>>. Pristupljeno 8. travnja 2020.

Anonymous 2 (2020) Polylactide (PLA): complete guide to accelerate your 'green' approach, <<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polylactide-pla-bioplastic>>. Pristupljeno 11. travnja 2020.

Anonymous 4 (2020) Semi-automatic paper machine dryer section, <<https://www.indiamart.com/proddetail/paper-machine-dryer-section-16535147773.html>>. Pristupljeno 12. lipnja 2020.

Armentano, I., Fortunati, E., Burgos, N., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Jimenez, A., Yoon, K., Ahn, J., Kang, S., Kenny, J.M. (2015) Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *Expres Polym. Lett.* **9**, 583-596.

Arvanitoyannis, I.S., Kotsanopoulos, K.V. (2013) Migration phenomenon in food packaging. Food-package interactions, mechanisms, types of migrants, testing and relative legislation - a review. *Food Bioprocess Tech.* **7**, 21-36.

ASTM 1980, ASTM E96-80:1980, Standard test method for water vapor transmission of materials.

Balakrishnan, P., Sreekala, M.S. (2016) Recycling of plastics. U: Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications (Francis, R., ured.), Wiley-VCH, Weinheim, str. 115-139.

Basha, R.K., Konno, K., Kani, H., Kimura, T. (2011) Water vapor transmission rate of biomass based film materials. *Eng. in Agric. Environ. Food*, **4**, 37-42.

Bastarrachea, L., Dhawan, S., Sablani, S.S. (2011) Engineering properties of polymeric-based antimicrobial films for food packaging. *Food Eng. Rev.* **3**, 79-93.

Bedane, A.H., Eić, M. (2014) Water vapor adsorption equilibria and mass transport in unmodified and modified cellulose fiber-based materials. *Adsorption* **20**, 863-874.

Berk, Z. (2018) Food process engineering and technology, 3. izd., Academic Press, Cambridge.

Bhunia, K., Sablani, S.S., Tang, J., Rasco, B. (2013) Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage. *Compr. Rev. Food Sci.* **12**, 523-545.

Car, F., Čevič, I., El-Sayed, I., Hajdari Grečić, Z., Vrsaljko, D. (2018) Priprema i ispitivanje svojstava polimernih mješavina na osnovi PLA. *Kem. Ind.* **67**, 49-56.

Castle, L. (2007) Chemical migration into food: an overview. U: Chemical Migration and Food Contact Materials (Barnes, K.A., Sinclair, R., Watson, D.H., ured.), Woodhead Publishing, Sawston, str. 1-13.

Czerniawski, B., Pogorzelska, Z. (1997) Investigations on overall migration of various plastic materials and articles used in contact with foodstuffs. *Packag. Technol. Sci.* **10**, 261-270.

Debeaufort, F., Voilley, A. (1994) Aroma compound and water vapor permeability of edible films and polymeric packagings. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 2871-2875.

Deshwal, G.K., Panjagari, N.R., Alam, T. (2019) An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns. *J. Food Sci. Technol.* **56**, 4391-4403.

Dunn, T.J. (2015) Food packaging. U: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, Hoboken, str. 1-24.

Ebadi-Dehaghani, H., Barikani, M., Khonakdar, H.A., Jafari, S.H., Wagenknecht, U., Heinrich, G. (2015) On O₂ gas permeability of PP/PLA/clay nanocomposites: a molecular dynamic simulation approach. *Polym. Test.* **45**, 139-151.

EN 13428:2004 (2004) European Standard. Packaging - Requirements specific to manufacturing and composition - Prevention by source reduction. European Committee for Standardisation (CEN), Brussels, Belgium.

EN 13429:2004 (2004) European Standard. Packaging - Reuse. European Committee for Standardisation (CEN), Brussels, Belgium.

EN 13430:2004 (2004) European Standard. Packaging - Requirements for packaging recoverable by material recycling. European Committee for Standardisation (CEN), Brussels, Belgium.

EN 13431:2004 (2004) European Standard. Packaging - Requirements for packaging recoverable in the form of energy recovery, including specification of minimum inferior calorific value. European Committee for Standardisation (CEN), Brussels, Belgium.

EN 13432:2000 (2000) European Standard. Packaging - Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging. European Committee for Standardisation (CEN), Brussels, Belgium.

European Bioplastics (2019) Bioplastic materials. <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/>>. Pristupljeno 3. svibnja 2020.

Eurostat (2020) Packaging waste statistics. <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Packaging_waste_statistics#Waste_generation_by_packaging_material>. Pristupljeno 13. lipnja 2020.

Farah, S., Anderson, D.G., Langer, R. (2016) Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - a comprehensive review. *Adv. Drug Deliver Rev.* **107**, 367-392.

Gaikwad, K.K., Singh, S., Lee, Y.S. (2017) A pyrogallol-coated modified LDPE film as an oxygen scavenging film for active packaging materials. *Prog. Org. Coat.* **111**, 186-195.

Galić, K., Ciković, N., Berković, K. (2000) Analiza ambalažnog materijala, HINUS, Zagreb.

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

Gas Permeability Testing Manual (2003) Brugger Feinmechaik GmbH.

Geueke, B. (2016) Paper and board. <<https://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/food-packaging-materials/paper-and-board>>. Pristupljeno 12. lipnja 2020.

Ghassemi, A., Moghaddamzadeh, S., Duchesne, C., Rodrigue, D. (2017) Effect of annealing on gas permeability and mechanical properties of polylactic acid/talc composite films. *J. Plast. Film Sheet.* **33**, 1-23.

Guerreiro, T.M., de Oliveira, D.N., Melo, C.F.O.R., de Oliveira Lima, E., Catharino, R.R. (2018) Migration from plastic packaging into meat. *Food Res. Int.* **109**, 320-324.

Gupta, R.K., Dudeja, P. (2017) Food packaging. U: Food Safety in the 21st Century (Gupta, R.K., Dudeja, P., Singh Minhas, A., ured.), Academic Press, Cambridge, str. 547-553.

Gvozdenović, J., Lazić, V., Budinski-Simendić, J., Popović, S. (2011) The changes of etheric oil content in powdered garlic during storage in different packaging materials. *Acta Aliment.* **40**, 407-414.

Han, J.-W., Ruiz-Garcia, L., Qian, J.-P., Yang, X.-T. (2018) Food packaging: a comprehensive review and future trends. *Compr. Rev. Food Sci. F.* **17**, 860-877.

Han, J.H., Scanlon, M.G. (2014) Mass transfer of gas and solute through packaging materials. U: Innovations in Food Packaging, 2. izd. (Han, J.H., ured.), Academic Press, Cambridge, str. 37-49.

He, J.-F., Lv, X.-G., Lin, Q.-B., Li, Z., Liao, J., Xu, C.-Y., Zhong, W.-J. (2019) Migration of metal elements from polylactic acid dinner plate into acidic food simulant and its safety evaluation. *Food Packag. Shelf Life* **22**, 100381.

HRN EN 14046:2004 (2004) Hrvatska norma. Ambalaža -- Vrednovanje konačne aerobne biorazgradljivosti i raspadanja ambalažnih materijala pri kontroliranim uvjetima kompostiranja -- Metoda analizom oslobođenoga ugljičnog dioksida (EN 14046:2003).

Ignatyev, I.A., Thielemans, W., Vander Beke, B. (2014) Recycling of polymers: a review. *Chem. Sus. Chem.* **7**, 1579-1593.

Inkwood Research (2019) Global polylactic acid market forecast 2019-2027. <<https://www.inkwoodresearch.com/reports/polylactic-acid-market/>>. Pristupljeno 28. travnja 2020.

Ivanković, A., Zeljko, K., Talić, S. (2017) Biodegradable packaging in the food industry. *Arch. Lebensmittelhyg.* **68**, 23-52.

Jamnicky, S., Jakovljević, M. (2012) Vježbe iz kolegija papir. <http://materijali.grf.unizg.hr/media/PAPIR%20vjezba%201_new.pdf>. Pristupljeno 12. lipnja 2020.

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

Kirwan M.J., Plant, S., Strawbridge J.W. (2011) Plastics in food packaging. U: Food and Beverage Packaging Technology, 2. izd. (Coles, R., Kirwan, M.J., ured.), Wiley Blackwell, Hoboken, str. 157-212.

Kjellgren, H. (2005) Barrier properties of greaseproof paper. <<http://www.diva-portal.se/smash/get/diva2:5289/FULLTEXT01.pdf>>. Pristupljeno 7. srpnja 2020.

Kladarić, I. (2012) Materijali I - polimeri. <<http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf>>. Pristupljeno 27. travnja 2020.

Koontz, J.L. (2016) Packaging technologies to control lipid oxidation. U: Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats (Hu, M., Jacobsen, C., ured.), AOCS Press, Urbana, str. 479-517.

Kurek, M. (2012) Comprehensive study of the effects of formulation and processing parameters on structural and functional properties of active bio-based packaging films. Doktorska disertacija.

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**, 1293-1309.

Lovrinov, T. (2017) Optimiranje svojstava polimernih materijala za izradu mikroreaktora. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

McKeen, L.W. (2012) Permeability properties of plastics and elastomers, 3. izd., William Andrew, Norwich.

Muncke, J. (2012) Food packaging materials. <<https://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/food-packaging-materials>>. Pristupljeno 11. lipnja 2020.

Nowlin, T.E. (2014) Business and technology of the global polyethylene industry, Scrivener Publishing, Austin.

Obuchi, S., Ogawa, S. (2010) Packaging and other commercial applications. U: Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications (Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S.E.M., Tsuji, H., ured.), Wiley, Hoboken, str. 457-467.

Panrong, T., Karbowiak, T., Harnkarnsujarit, N. (2019) Thermoplastic starch and green tea blends with LLDPE films for active packaging of meat and oil-based products. *Food Pack. Shelf Life* **21**, 100331.

Park, H.-J., Kim, S.-J., Kim, K.M., You, Y.-S., Kim, S.Y., Han, J. (2012) Development of antioxidant packaging material by applying corn-zein to LLDPE film in combination with phenolic compounds. *J. Food Sci.* **77**, 273-279.

PlasticsEurope (2019) Plastics - the facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste data. <https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf>. Pristupljeno 27. travnja 2020.

Poças, M. de F., Oliveira, J.C., Pereira, J.R., Brandsch, R., Hogg, T. (2011) Modelling migration from paper into a food simulant. *Food Control* **22**, 303-312.

Pravilnik o općem deklariranju ili označavanju hrane (2004) *Narodne novine* **114**, Zagreb.

Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta izrađenih od regenerirane celuloze koji dolaze u neposredan dodir s hranom (2013) *Narodne novine* **62**, Zagreb.

PRE (2019) Flexible polyethylene recycling in Europe: accelerating the transition towards circular economy. PRE - Plastics Recyclers Europe, <<https://www.plasticsrecyclers.eu/post/copy-of-flexible-polyethylene-recycling-in-europe-accelerating-the-transition-towards-circular-econ>>. Pristupljeno 30. travnja 2020.

Raj, B. (2016) Plastics and their role in food packaging. <<http://icpe.in/Plastics%20in%20Food%20Packaging/pdf/2-Final.pmd.pdf>>. Pristupljeno 7. srpnja 2020.

Raj, B., Kadimi, U. S., Siddaramaiah (2004) Low density polyethylene/starch blend films for food packaging applications. *Adv. Polym. Tech.* **23**, 32-45.

Rhim, J.-W., Hong S.-I., Ha, C.-S. (2009) Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Sci. Technol.* **42**, 612-617.

Robertson, G.L. (2013) Food packaging: principles and practice, 3. izd., CRC Press, Boca Raton.

Robertson, G.L. (2014) Food Packaging. U: Encyclopedia of Agriculture and Food Systems (Van Alfen, N.K., ured.), Academic Press, Cambridge, str. 232-249.

Robertson, G.L. (2008) State-of-the-art biobased food packaging materials. U: Environmentally Compatible Food Packaging (Chiellini, E., ured.), Woodhead Publishing, Sawston, str. 3-28.

Satish., A., Lasya, M., Harini, S.T., Padmavathi, S., Raj, B. (2013) Migration aspects for food contact materials with aqueous food simulating solvents as per different international standards. *J. Agroaliment. Proc. Technol.* **19**, 399-404.

Scarfato, P., Di Maio, L., Incarnato, L. (2015) Recent advances and migration issues in biodegradable polymers from renewable sources for food packaging. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**.

Seltenrich, N. (2015) A hard nut to crack: reducing chemical migration in food-contact materials. *Environ. Health Persp.* **123**, 175-179.

Sepe, M. (2014) Why (and what) you need to dry. <<https://www.ptonline.com/articles/why-and-what-you-need-to-dry>>. Pristupljeno 5. svibnja 2020.

Shin, J., Selke, S.E.M. (2014) Food packaging. U: Food Processing: Principles and Applications, 2. izd. (Clark, S., Jung, S., Lamsal, B., ured.), Wiley-Blackwell, Hoboken, str. 249-273.

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

Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Rosa, M.D. (2008) Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends Food Sci. Tech.* **19**, 634-643.

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

Siracusa, V., Blanco, I., Romani, S., Tylewicz, U., Dalla Rosa, M. (2012) Gas permeability and thermal behaviour of polypropylene films used for packaging minimally processed fresh-cut potatoes: a case study. *J. Food Sci.* **77**, 264-272.

Södergård, A., Stolt, M. (2010) Industrial production of high molecular weight poly (lactic acid). U: Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications (Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S.E.M., Tsuji, H., ured.), Wiley, Hoboken, str. 27-41.

Šmit, I. (2013) Definicije naziva koji se odnose na kristalne polimere. *Kem. Ind.*, **62**, 417-488.

Šumić, Z. (2008) Ambalažni materijali. <<https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/ambalazni-materijali>>. Pristupljeno 10. travnja 2020.

Tazeen, H., Varadharaju, N., Kannan, M. (2019) Changes in gas transmission rate and water vapour permability in PP and LLDPE nano composite films. *Res. Jr. of Agril. Sci.* **10**, 334-337.

Teck Kim, Y., Min, B., Won Kim, K. (2014) General characteristics of packaging materials for food system. U: *Innovations in Food Packaging* (Han, J.H., ured.), Academic Press, Cambridge, str. 13-35.

Tokić, I., Fruk, G., Jemrić, T. (2011) Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda: materijali, svojstva i učinak na kakvoću. *Journal of Central European Agriculture* **12**, 226-238.

Tsuji, H. (2013) Poly (lactic acid). U: *Bio-Based Plastics: Materials and Applications* (Kabasci, S., ured.), Wiley, Hoboken, str. 171-239.

Uredba Komisije (EU) br. 10/2011 od 14. siječnja 2011. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom (2011) Službeni list Europske unije, **45**.

Vujković, I., Galić, K., Vereš, M. (2007) Ambalaža za pakiranje namirnica, Tectus, Zagreb.

Wang, J., Gardner, D.J., Stark N.M., Bousfield, D.W., Tajvidi, M., Cai, Z. (2018) Moisture and oxygen barrier properties of cellulose nanomaterial-based films. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 49-70.

WPO (2019) World Packaging Organisation, <<https://www.worldpackaging.org/Uploads/2019-07/ResourcePDF31.pdf>> Pristupljeno 6. travnja 2020.

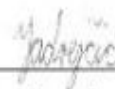
Yang, W., Fortunati, E., Dominici, F., Giovanale, G., Mazzaglia, A., Balestra, G.M., Kenny, J.M., Puglia, D. (2016) Effect of cellulose and lignin on disintegration, antimicrobial and antioxidant properties of PLA active films. *Int. J. Biol. Macromol.* **89**, 360-368.

Yun, X., Dong, T. (2017) Fabrication of high-barrier plastics and its application in food packaging. U: Food Packaging (Grumezescu, A., ured.), Academic Press, Cambridge, str. 147-184.

Zabihzadeh Khajavi, M., Mohammadi, R., Ahmadi, S., Farhoodi, M., Abedi, A.-S. (2019) Evaluating the potential of nanoparticles for controlling zinc stearate release from low-density polyethylene into food simulants. *Packag. Technol. Sci.* **32**, 175-183.

IZJAVA O IZVORNOSTI

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.



ime i prezime studenta