

Primjena biorazgradivog pakiranja hrane i utjecaj na rok trajnosti s obzirom na njihovu razgradivost

Boras, Lucija

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:292615>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-04**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO - BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020.

Lucija Boras

1222/PI

**PRIMJENA BIORAZGRADIVOG
PAKIRANJA HRANE I UTJECAJ
NA ROK TRAJNOSTI S OBZIROM
NA NJIHOVU RAZGRADIVOST**

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. Marija Ščetara, Prehrambeno - biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvala

Prvenstveno hvala mom mentoru, doc.dr.sc. Mariju Ščetaru, koji je od samih početaka studiranja i prvih koraka u prehrambenom inženjerstvu bio neupitna potporna i prvi prijatelj u struci. Hvala za znanje, stručnost, podršku i strpljenje.

Hvala studentskoj udruzi BEST (i svim njenim članovima), koja mi je omogućila najbolje studentske dane, projekte po cijeloj Europi, prva radna iskustva i prijatelje za cijeli život. Smatram da su moji studentski dani bili natprosječno ispunjeni i uspješni upravo zbog ovog iskustva.

Hvala mojim roditeljima koji su vjerovali u mene kada nije išlo i divili se kada je išlo, onako kako samo roditelji znaju. Hvala mami koja mi nije dala da odustanem i tati koji me već odavno zove svojim inženjerom. Hvala mom braci na tehničkoj podršci i baki za njezinu slijepu vjeru da sam puno pametnija no što jesam.

I na kraju hvala mojim najboljim prijateljicama, Nives i Jeleni, s kojima sam proživjela studentske dane i sve što su nam donijeli. One su svakako zaslužne za moj vedar duh, jasnu viziju cilja i ovaj završni uspjeh.

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

PRIMJENA BIORAZGRADIVOG PAKIRANJA HRANE I UTJECAJ NA ROK TRAJNOSTI S OBZIROM NA NJIHOVU RAZGRADIVOST

Lucija Boras, 1222/PI

Sažetak: Zbog sve većeg utjecaja na okoliš, prehrambena industrija traži nove održive načine pakiranja hrane koji bi zamijenili plastiku. U ovome radu obrađene su četiri skupine polimera koji se najčešće koriste u pakiranju hrane: polimeri iz polisaharida (škrob, celuloza), polimeri sintetizirani iz monomera biološkog podrijetla (poli(mliječna kiselina) (PLA), bio – polietilen i bio – polietilen tereftalat), polimeri proizvedeni uz pomoć mikroorganizama (polihidroksialkanoati (PHA)), te biorazgradivi polimeri petrokemijskog podrijetla (polibutilen adipat tereftalat (PBAT), polikaprolakton(PCL)). Tehnologije produljenja trajnosti hrane poput modificirane atmosfere, aktivnog pakiranja i jestive ambalaže zahtijevaju materijale posebnih barijernih i mehaničkih svojstava, stoga se industrija usmjerila na stvaranje biorazgradivih kompozita od više materijala. Najčešće se kombiniraju materijali različitih afiniteta prema vodi: hidrofilni škrob i celuloza s hidrofobnim polimerima poput PLA, PCL, PBAT i PHA. U takve je kompozite moguće ugraditi antioksidanse prirodnog podrijetla i ekstrakte biljaka kako bi se osigurao antimikrobni i antioksidativni efekt.

Ključne riječi: pakiranje hrane, biorazgradivost, bioplastika, rok trajnosti, polimeri

Rad sadrži: 70 stranica, 19 slika, 8 tablica, 112 literaturnih navoda, 1 prilog

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: doc. dr. sc. Mario Ščetar

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. doc. dr. sc. Mía Kurek
2. doc. dr. sc. Mario Ščetar
3. doc. dr. sc. Tomislava Vukušić Pavičić
4. doc. dr. sc. Irena Barukčić (zamjena)

Datum obrane: 23. 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

USAGE OF BIODEGRADABLE FOOD PACKAGING AND FOOD SHELF-LIFE IMPACT REGARDING PACKAGING BIODEGRADABILITY

Lucija Boras, 1222/PI

Abstract: Due to the growing negative impact on the environment, the food industry is looking for new and sustainable ways of food packaging that would replace plastic. This paper deals with four groups of polymers most commonly used in food packaging: polymers from polysaccharides (starch, cellulose), polymers synthesized from monomers of biological origin (polylactic acid (PLA), bio - polyethylene and bio – polyethylene terephthalate), polymers prepared with microorganisms (polyhydroxyalkanoates (PHA)) and biodegradable polymers of petrochemical origin (polybutylene adipate terephthalate (PBAT), polycaprolactone (PCL)). Food shelf life extension technologies such as modified atmosphere, active packaging and edible packaging require materials with special barrier and mechanical properties, so the industry has focused on creating biodegradable composites from more materials. Materials of different affinities to water are most often combined: hydrophilic starch and cellulose with hydrophobic polymers such as PLA, PCL, PBAT and PHA. In such composites, it is possible to incorporate antioxidants of natural origin and plant extracts to ensure antimicrobial and antioxidant effect.

Keywords: food packaging, biodegradability, bioplastics, shelf life, polymers

Thesis contains: 70 pages, 19 figures, 8 tables, 112 references, 1 appendice

Original in: Croatian

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

Mentor: Ph.D. Mario Ščetar, Assist. prof., Faculty of Food Technology and Biotechnology

Reviewers:

1. PhD, Mia Kurek, Assistant professor
2. PhD, Mario Ščetar, Assistant professor
3. PhD, Tomislava Vukušić Pavičić, Assistant professor
4. PhD, Irena Barukčić, Assistant professor (substitute)

Thesis defended: 23rd September 2020

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. BIORAZGRADIVI MATERIJALI I NJIHOVA KLASIFIKACIJA	3
2.1. KLASIFIKACIJA BIORAZGRADIVIH PAKIRANJA ZA HRANU	5
3. ZAKONI I STANDARDI O BIORAZGRADIVIM AMBALAŽNIM MATERIJALIMA	6
4. OKSI-BIORAZGRADIVI POLIMERI (OBD)	8
5. POLIMERI IZOLIRANI IZ PRIRODNIH IZVORA	10
5.1. ŠKROB	11
5.2. CELULOZA	13
5.2.1. Regenerirani celulozni film (RCF)	14
5.2.2. Celulozni acetat (CA)	15
5.2.3. Mikrofibrilna celuloza (MFC)	16
6. POLIMERI SINTETIZIRANI IZ MONOMERA BIOLOŠKOG PODRIJETLA	19
6.1. POLI(MLIJEČNA KISELINA) (PLA)	19
6.2. BIO-NERAZGRADIVI MATERIJALI BIOLOŠKOG PODRIJETLA - BIO-POLIETILEN (bio-PE) i BIO-POLIETILEN TEREFTALAT (bio-PET)	24
7. POLIHIDROKSIALKANOATI (PHA)	27
8. BIORAZGRADIVI POLIMERI PETROKEMIJSKOG PODRIJETLA	31
8.1. POLIKAPROLAKTON (PCL)	31
8.2. POLIGLIKOLNA KISELINA (PGA)	32
8.3. POLIBUTILEN ADIPAT-KO-TEREFTALAT (PBAT)	33
8.4. POLIBUTILEN SUKcinat i Kopolimeri (PBS)	33
9. UTJECAJ BIORAZGRADIVIH KOMPOZITA NA ROK TRAJNOSTI	36
9.1. MEHANIČKA I BARIJERNA SVOJSTVA BIORAZGRADIVIH MATERIJALA	36
9.2. AKTIVNA PAKIRANJA S ANTIOKSIDATIVNIM DJELOVANJEM	43
9.2. AKTIVNA PAKIRANJA S ANTIMIKROBNIM DJELOVANJEM	50
10. ZAKLJUČCI	56
11. LITERATURA	57
12. DODACI	69

1. UVOD

Svakodnevnim razvojem društvo postaje sve svjesnije problema zagađenja plastikom. Mnoga su istraživanja napravljena na temu utjecaja plastike na tlo i oceane. Praćenjem proizvodnje i primjene plastičnih materijala, određene statističke projekcije predviđaju kako bi neke mediteranske zemlje, poput Egipta i Alžira, mogle imati 2 milijuna tona nezbrinute plastike s visokom mogućnošću utjecaja na ekosistem oceana (Jambeck i sur. 2015.). Također, predviđa se proizvodnja plastičnih materijala u zemljama jugoistočne Azije (Indija, Indonezija, Kina) s 17,8 milijuna tona nezbrinute plastike u 2025. godini, što ne ide u prilog ekološkom aspektu utjecaja ambalažnih materijala za pakiranje hrane na okoliš (Jambeck i sur., 2015). Prema Chielliniju i Cortiju (2015), od 300 milijuna tona plastike manje od 2 milijuna tona je plastika iz obnovljivih izvora, a 40 % proizvedenih polimernih materijala je za jednokratnu upotrebu.

Prehrambena industrija je veliki zagađivač okoliša zbog široke potrošnje jednokratne plastike. Gotovo sva proizvedena hrana se nalazi u nekoj vrsti pakiranja. Pakiranje ima više različitih funkcija - štiti hranu od kontaminacije i kvarenja, omogućuje skladištenje i transport, osigurava jednolične i standardizirane proizvode. Iako plastika predstavlja odličan materijal jer je jeftina, ima dobra mehanička svojstva i dobra je barijera za kisik, ugljikov dioksid i spojeve arome, materijali petrokemijskog podrijetla ostavljaju velik trag u okolišu (Siracusa i sur., 2008). Sve veći fokus se stavlja na proizvodnju biopolimera i biorazgradivih materijala koji bi osigurali istu kvalitetu i sigurnost prehrambenih proizvoda, s malim ili nikakvim utjecajem na okoliš. Iako postoje mnoga znanstvena istraživanja vezana za ovu problematiku, prijelaz sa laboratorijske ili poluindustrijske razine na industrijsku proizvodnju nije lako realizirati. Održivost industrije ovisi o biorazgradivim materijalima, ali i njihovoj ponovnoj upotrebi (Robertson, 2013).

Neki od alternativnih materijala koji su već u širokoj upotrebi su napravljeni od biopolimera poput polisaharida, guma, lipida, proteina. Također, popularna je poli(mliječna kiselina) (PLA) te poliesteri sintetizirani u mikroorganizmima poput polihidroksialkanoata. Prirodno podrijetlo ovih spojeva osigurava lakši raspad, međutim takvi materijali također zahtijevaju dodatak aditiva. Aditivi poboljšavaju svojstva biorazgradivih materijala, a dijele se na plastifikatore, emulzifikatore, antimikrobne aditive i antioksidanse (Robertson, 2013).

Biorazgradivi materijali u pakiranju hrane zahtijevaju dodatna ispitivanja utjecaja na trajnost i kvalitetu proizvoda. Biorazgradivi materijal opisuje materijal koji se raspada na manje čestice pod utjecajem svjetlosti, vlage, UV zračenja ili mikroorganizama, stoga je jasno da će utjecaj tih faktora osim na prehrambeni proizvod, biti vidljiv i na samom pakiranju (Castro – Aguirre i sur., 2016). Velik broj autora (Cacciotti i sur., 2018; Castro-Aguirre i sur., 2016; Song i sur., 2009; Mehta i sur., 2005) smatra da su biorazgradiva pakiranja najbolja opcija za pakiranja koja se koriste jednom i zatim odbacuju, upravo zbog mogućnosti kompostiranja nakon korištenja.

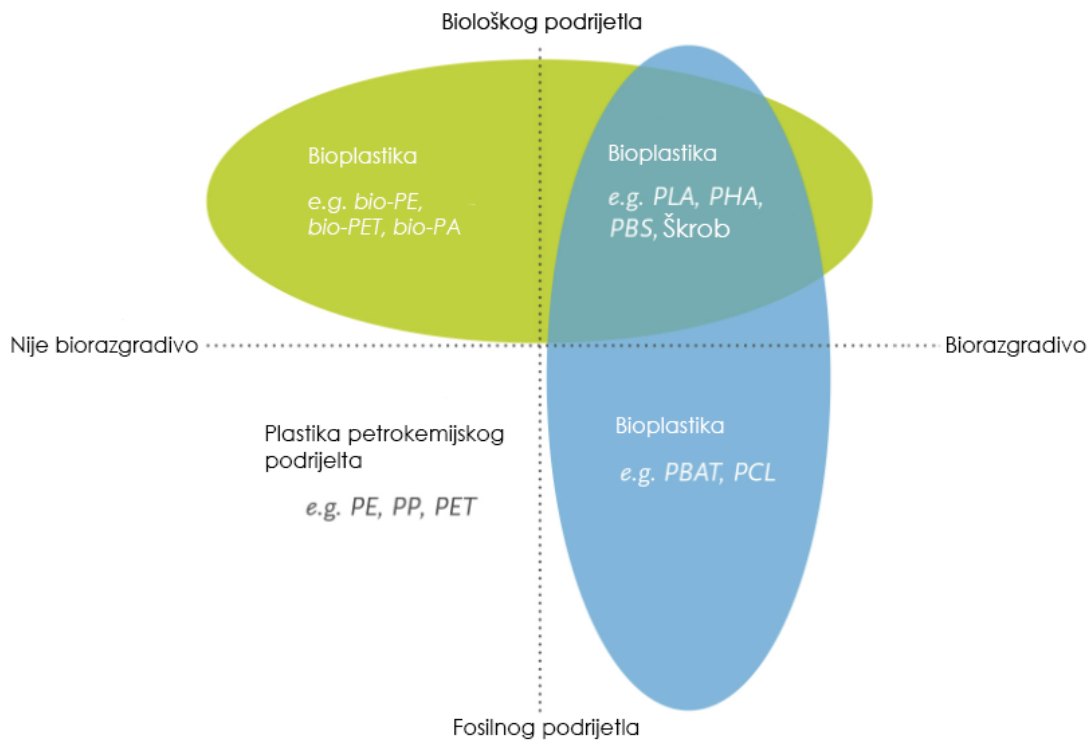
Cilj ovog rada je uvidom u znanstvenu literaturu prikazati primjenu biorazgradivih pakiranja na proizvode prehrambene industrije i usporediti razgradivost materijala s rokom trajnosti proizvoda pakiranog u biorazgradivi materijal.

2. BIORAZGRADIVI MATERIJALI I NJIHOVA KLASIFIKACIJA

Razgradnja je proces koji se događa u svim materijalima, a njegovo trajanje ovisi o okolišnim uvjetima. Definirana je kao značajna promjena u kemijskoj strukturi materijala koja rezultira gubitkom strukture i drugih svojstava. Za razliku od mehaničke razgradnje, biorazgradnja je opisana kao proces raspadanja pod utjecajem biološke aktivnosti, posebno enzimskih reakcija koje dovode do promjene kemijske strukture materijala (ISO 472:2013). U razgradnji sudjeluju mikroorganizmi poput bakterija, gljiva i algi, a ona je brža što su povoljniji okolišni uvjeti: vlaga, temperatura i dostupnost kisika (Robertson, 2013). Prema direktivi EU biorazgradivi ambalažni otpad mora podnijeti fizičko, kemijsko, termalno ili biološko razlaganje tako da se najveći dio ostatka na kraju razloži na ugljikov dioksid, vodu i biomasu. Nedvojbeno je da će biorazgradivi materijali doprinijeti održivosti i smanjenju utjecaja na okoliš koji je povezan s odlaganjem neobnovljivih materijala (Song i sur., 2009).

Prema službenoj stranici europskog društva za bioplastiku *European Bioplastics* (Anonymous 1, 2020), bioplastika je velika skupina materijala koja je bazirana na prirodnim materijalima ili je biorazgradiva. Plastika bazirana na obnovljivim, prirodnim izvorima nije nužno i biorazgradiva (primjerice bio-PE) jer razgradivost materijala ovisi o kemijskim vezama između monomera. Također sva biorazgradiva plastika nije nužno podrijetlom iz obnovljivih izvora (npr. polikaprolakton). Procesima poput polimerizacije, moguće je iz prirodnih monomera dobiti polimerne materijale koji nisu biorazgradivi. Primjerice poliamid tj. nylon 9 (PA-9) je materijal koji se ne može razgraditi biološkim procesima iako je njegova osnovna gradivna jedinica oleinska kiselina prirodnog podrijetla (Siracusa i sur., 2008.)

Na slici 1 prikazani su primjeri najčešće korištenih materijala za pakiranje, u odnosu na njihovo podrijetlo i biorazgradivost.



Slika 1. Najčešći materijali za pakiranje u odnosu na njihovo podrijetlo i biorazgradivost (Anonymous 1, 2020)

Kao što je vidljivo na slici 1 neki materijali mogu biti sintetizirani iz molekula biološkog i fosilnog podrijetla a imaju identičnu molekularnu strukturu. Jedan takav primjer je poli(etilen-tereftalat) (PET) koji se često koristi u pakiranju hrane. PET može biti podrijetlom iz neobnovljivih, ali i iz obnovljivih izvora. Iako oba tipa nisu biorazgradiva, korištenjem osnovne sirovine iz obnovljivih izvora smanjuje se ovisnost o konvencionalnim petrokemijskim izvorima sirovine i energije. Budući su ovi polimeri iste strukture, mogu se reciklirati na istoj liniji za recikliranje.

Američko društvo za testiranje i materijale (eng. American Standards for Testing and Materials, ASTM) biorazgradive polimere (eng. biodegradable polymers, BDPs) opisuje kao polimerne materijale koji imaju sposobnost raspada u ugljikov dioksid, metan, vodu, anorganske tvari ili biomasu. U raspadu prevladava mehanizam enzimske aktivnosti mikroorganizama, koji može biti izmjeren standardiziranim testovima u određenom vremenskom periodu odražavajući dostupno stanje otpada (ASTM standard D996). Dio biorazgradivih materijala je također kompostabilan, što znači da će se njihova biološka razgradnja do jednostavnijih spojeva dogoditi u kompostnim sistemima. Međutim, u slučaju kompostabilnih materijala potrebno je dokazati da se ne raspadaju samo vizualno nego da se razlažu do ugljikovog dioksida, vode, anorganskih komponenata i

biomase u mjerilima u kojima je to određeno za kompostabilne materijale (primjerice u usporedbi s celulozom) (ASTM standard D996 i D6400). Bitno je naglasiti da materijal u potpunosti treba biti razgrađen metabolizmom mikroorganizama, inače može imati negativan utjecaj na okoliš (Narayan, 2006).

2.1. KLASIFIKACIJA BIORAZGRADIVIH PAKIRANJA ZA HRANU

Polimeri iz obnovljivih izvora se mogu podijeliti u tri velike skupine, ovisno o sirovini i metodi kojom su proizvedeni. U tom slučaju, prvu skupinu čine agropolimeri iz polisaharida poput škroba, hemiceluloze, alginata, karagenana, pektina, kitozana i hitina. Tu spadaju i proteini životinjskog (kazein, proteini sirutke i kolagen) ili biljnog podrijetla (zein, sojini proteini i gluten). Ovi se spojevi mogu koristiti za izradu jestivih prevlaka koje se direktno nanose na namirnicu ili za proizvodnju folija (filmova) za izradu vrećica i pokrovnih folija za pakiranje hrane (Siracusa i Rosa, 2018).

Drugu skupinu čine polimeri pripremljeni iz monomernih jedinica iz obnovljivih izvora, kao što je poli(mliječna kiselina).

Treća skupina su polimeri dobiveni direktno iz mikroorganizama. Tu spada obitelj polihidroksialkanoata poput polihidroksibutirata, polihidroksibutirat-ko-valerata i slično (Siracusa i Rosa, 2018).

U ovu klasifikaciju se može dodati i četvrta skupina - biorazgradivi materijali petrokemijskog podrijetla. Tu spadaju alifatski poliesteri, primjerice poliglikolna kiselina (PGA), polibutilen sukcinat (PBS) i polikaprolakton (PCL), te aromatski kopoliesteri (polibutilen sukcinat tereftalat) i polivinil alkohol). Ti materijali su sintetizirani iz monomera nastalih rafiniranjem nafte. Valja naglasiti da mnogi biorazgradivi proizvodi u komercijalnoj upotrebi sadrže materije i iz obnovljivih i iz neobnovljivih izvora zbog manjih troškova proizvodnje i bolje kvalitete završnog proizvoda (Song i sur., 2009).

3. ZAKONI I STANDARDI O BIORAZGRADIVIM AMBALAŽNIM MATERIJALIMA

Europski parlament i vijeće su 1994. godine donijeli Direktivu 94/62/EZ kojom se države članice upućuju na usklađivanje zakona u vidu zaštite okoliša, uporabe i recikliranja ambalažnog otpada. Cilj ove Direktive je uskladiti nacionalne propise za gospodarenje ambalažnim otpadom kako bi se spriječio štetan utjecaj na okoliš EU i trećih zemalja, omogućio nesmetani rad unutarnjeg tržišta i izbjegli problemi u trgovini.

Europski odbor za standardizaciju je donio standard ISO 13432:2002, kojim se opisuju karakteristike koje materijal mora imati kako bi se mogao klasificirati kao biorazgradiv ili kompostabilan. Ta odluka je uputa svim proizvođačima, vlastima i korisnicima kako bi se izjednačila proizvodnja i manipulacija ovim materijalima. Ovaj standard vrijedi i za prehrambenu industriju, iako biološka razgradnja materijala koji su bili u doticaju s hranom nailazi na posebne izazove zbog kontaminacije ostacima hrane. Prema ovom standardu, pakiranje se može nazvati kompostabilnim ako je biorazgradivo, ima sposobnost raspadanja, nema negativnog utjecaja na proces kompostiranja te sadrži nisu razinu teških metala. Također, zahtijeva se da nema promjene u fizikalno - kemijskim svojstvima (pH, sadržaj soli, topljive čestice, koncentracija dušika, fosfora, magnezija i kalija) nakon razgradnje.

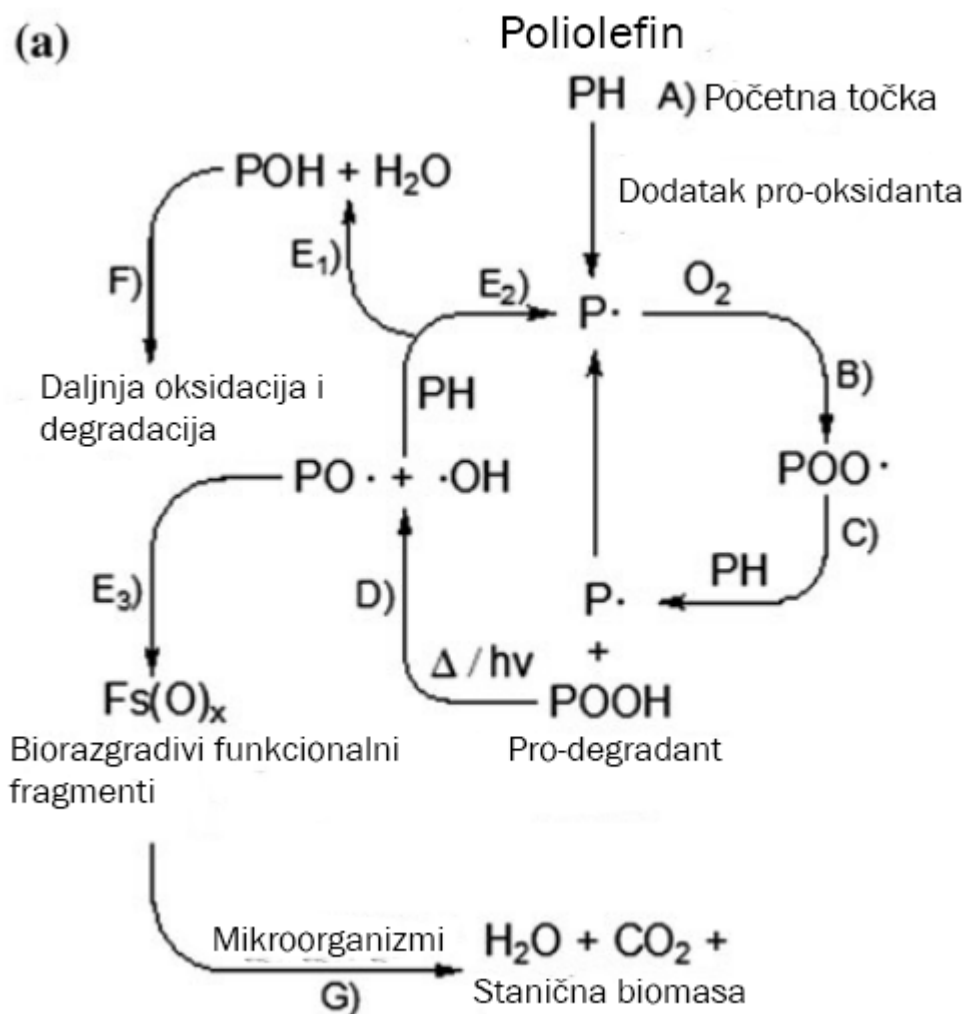
Uredba Komisije (EU) br. 10/2011 postavlja sigurnosne zahtjeve za materijale i predmete koji dolaze u kontakt s hranom. Uredba postavlja zahtjeve za prirodne i sintetske polimerne materijale, uz nabrojanje svih tvari dopuštenih za proizvodnju konvencionalne i biorazgradive plastike (u Prilogu I). U Prilogu V ove Uredbe se opisuju ispitivanja ukupnih i specifičnih migracija iz materijala u hranu.

Potpuna biorazgradivost materijala se ispituje standardnim metodama ISO 14852 i ISO 14855. U ovim metodama se materijal razgrađuje u kontroliranim uvjetima, a rezultati se izražavaju kao postotak biorazgradivosti u aerobnim uvjetima u odnosu na celulozu (pri tome se ne računa količina ugljika ugrađenog u staničnu biomasu). Međutim, da bi se materijal proglasio kompostabilnim, potrebno je također provesti druge testove poput testa raspadanja, ispitivanja količine teških metala nakon raspadanja te testa ekotoksičnosti. Testovi su opisani u standardu ISO 13432.

Identifikacija i kvantifikacija sadržaja na biološkoj bazi se ispituje mjerenjem ugljikovog izotopa ^{14}C . Ispitna metoda ASTM D6866 omogućuje radiokarbonsku analizu kojom se utvrđuje u kojem je postotku neki materijal biološkog podrijetla (Robertson, 2013).

4. OKSI-BIORAZGRADIVI POLIMERI (OBD)

OBD polimeri su poliolefinski materijali koji su osmišljeni s idejom rješavanja problema „konvencionalne“ plastike koja desetljećima ostaje nepromijenjena u okolišu. Polimerni lanci imaju vrlo malu brzinu oksidacije ugljikove okosnice, stoga raspad takvog materijala nije moguć u razumnom vremenskom roku. Nove znanstvene metode su se usmjerile na pronalazak materijala koji će omogućiti pucanje dugolančanog ugljikovog lanca u manje fragmente koji će tako postati dostupni metabolizmu mikroorganizma. Jedan od načina ubrzavanja procesa razgradnje polimernih lanaca je dodatak prooksidansa ili prodegradanata, odnosno spojeva koji kataliziraju reakciju polimera i atmosferskog kisika (slika 2). Prodegradanti su soli metala (željezo, kobalt ili mangan) ili soli masnih kiselina (Chiellini i Corti, 2015). Primarni produkti razgradnje OBD polimera su hidroperoksidi. Nakon što nastanu pod utjecajem svjetla ili topline, hidroperoksidi aktiviraju prodegradant koji potiče lančano cijepanje do niskomolekularnih spojeva poput karboksilnih kiselina, alkohola, ketona i voskova. Kako se termoliza i fotoliza ne bi događale nekontrolirano u industrijskim uvjetima, u OBD materijale se dodaju i stabilizatori. Stabilizatori se troše i tako odgađaju početak oksidacije. Dokazano je da je proces oksidacije poliolefina isti sa i bez prodegradanta, odnosno da ta vrsta aditiva služi samo za ubrzavanje oksidacije (Jakubowicz i Enebro, 2012).



Slika 2. Shematski prikaz mehanizma oksidativne degradacije ugljične okosnice polimernog materijala (Chiellini i Corti, 2015)

Korištenje OBD materijala je pogodno za agronomiju i prehrambenu industriju. Pri tome je potrebno odrediti laboratorijske metode kojima bi se pratio raspad polimera, s posebnim fokusom na mikrofragmente koji zaostaju kako ne bi kontaminirali hranu. Pogodne metode su spektroskopija površinski pojačanog Ramanovog raspršenja (SERS) (Wrona i sur., 2017) te infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) (Mecozzi i Nisini, 2019). Roy i suradnici (2011) smatraju tri faktora bitnima za praćenje raspada: vrijeme (potpune) degradacije, sudbina polimernih rezidua u okolišu i moguća akumulacija toksina. Zanimljivo je da su 2009. godine napravljene PET boce s aditivom komercijalnog naziva Reverte™, koje su trebale razgraditi PET u vremenskom razdoblju 10-20 godina (Robertson, 2013). Prema pregledanim radovima, do danas nisu objavljene publikacije s rezultatima raspada tog materijala.

5. POLIMERI IZOLIRANI IZ PRIRODNIH IZVORA

U ovu skupinu materijala spadaju polisaharidi poput škroba, celuloze, hemiceluloze, pektina i alginata, te proteini poput kazeina, glutena i želatine. To su materijali koji su ekstrahirani iz morskih ili poljoprivrednih izvora poput algi, jednogodišnjih i višegodišnjih biljaka te mikroorganizama ili životinjskih izvora. Ponekad se ova skupina materijala može proizvesti obnavljanjem već iskorištenih materijala, ali uvjeti su da budu jeftini, razgradivi i u dovoljnim količinama. Prilikom pripreme polisaharidne folije, sirovina se mora otopiti u otapalu poput vode, razrijeđene kiseline, alkohola, ili mješavine otapala. Kako bi se poboljšala mehanička svojstva i funkcionalna svojstva, često se ovim formulacijama dodaju plastifikatori, antimikrobni agensi, boje i arome. Ovisno o vrsti polimera ponekad je potrebna i prilagodba pH (kako bi se pH otopine izjednačio sa izoelektričnom točkom te omogućilo efikasnije otapanje polimera) i/ili zagrijavanje (kako bi se postigao proces termogeliranja, npr. karageenan neće gelirati odnosno stvoriti veze među polimernim lancima ako nije pri točno određenoj temperaturi). Primjenom i mijenjanjem navedenih procesnih uvjeta dolazi se do željenih svojstava filmogene otopine koja se u zadnjem koraku suši. Ukoliko je konačna primjena u formi jestivog filma, tada se materijal direktno nanosi metodama uranjanja, raspršivanja ili četkanja na namirnicu i suši u kontroliranim uvjetima temperature i relativne vlažnosti. Ukoliko se proizvode samostojeće folije tada se filmogene otopine izlijevaju u odgovarajuće kalupe ili na ravne površine, opet zavisno o primjenjenom polimeru i njegovim fizikalno-kemijskim svojstvima (Cazon i sur., 2017). Gore navedeni koraci za proizvodnju biopolimera iz hidrokoloida često predstavljaju značajan problem za proizvodnju materijala na industrijskoj razini, te se vrlo rijetko njihova proizvodnja može izrealizirati na već postojećim proizvodnim linijama za polimerne materijale.

U prehrambenoj industriji, polisaharidne membrane su ponajviše naišle na široku upotrebu u obliku jestivih filmova. Generalno, ovi materijali su dobra barijera za kisik i ugljikov dioksid pri niskim razinama vlage. Međutim glavni nedostatak im je visoka hidrofilitnost koja rezultira niskom barijerom na vodenu paru (Ferreira i sur., 2016).

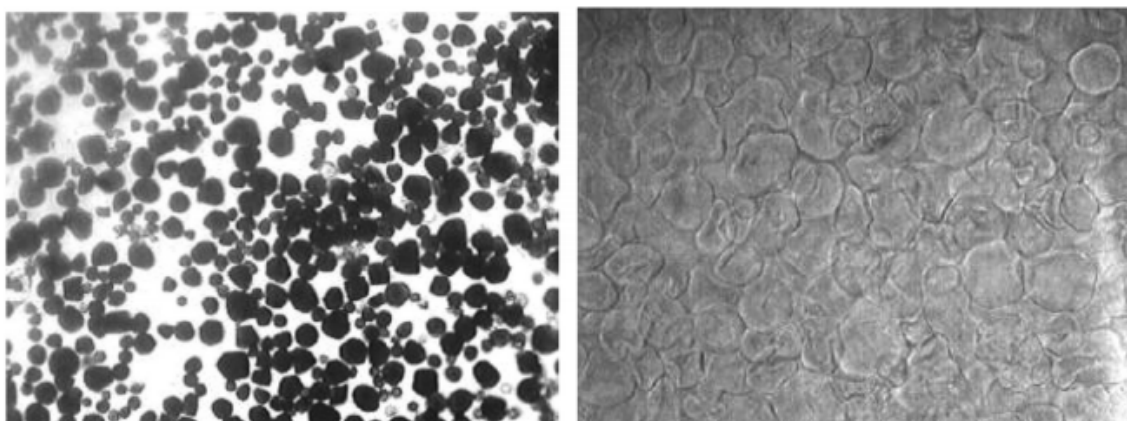
Polisaharidi prirodnog podrijetla se mogu koristiti samostalno, no zbog slabih mehaničkih svojstava i barijere na vodenu paru, češće se koriste u mješavinama sa sintetskim polimerima (poput PCL-a) ili drugim polimerima prirodnog podrijetla (PLA). Prirodni ili sintetski polisaharidi se dodaju u službi aditiva koji olakšavaju proces termoplastifikacije. To je proces koji uključuje

zagrijavanje, mehaničko miješanje i dodatak plastifikatora (voda, glikol ili mliječna kiselina) kako bi se postiglo odgovarajuće smicanje materijala prije njegove degradacije, nužno za oblikovanje materijala (Robertson, 2013).

5.1. ŠKROB

Škrob je sirovina koja je najviše rasprostranjena u biorazgradivim materijalima upravo zbog dobrih svojstava. Škrob se može procesuirati u standardnoj opremi za proizvodnju polimernih materijala (ekstruzija), ima dobra funkcionalna svojstva i sirovine su dovoljno jeftine da bi bile ekonomski isplative. Sirovine koje su najčešće upotrebljavaju za izolaciju škroba su krumpir, pšenica, tapioka i manioka. Podrijetlo škroba će imati utjecaja na veličinu i oblik granule. Polisaharidni lanac se sastoji od dvije glavne gradivne jedinice: amiloze (linearni polimer) i amilopektina (razgranati polimer) o čijem će omjeru ovisiti i svojstva proizvedenog materijala (Scarfato i sur., 2015).

Razgradnja lanaca škroba u prisustvu vode onemogućava širu upotrebu škroba kao ambalažnog materijala. Kako bi se riješio taj problem, proizvodi se termoplastični škrob (TPS). Termoplastičnost se proizvodi procesom želatinizacije uz dodatak plastifikatora male molekulske mase (glicerol, glikol, sorbitol, ksilitol i sl.) i podizanje temperature na 90 - 180 °C kao što je prikazano na slici 3 (Khan i sur., 2016; Adihari i sur., 2010).



Neželatizirani škrob

Želatizirani škrob

Slika 3. Razlika između škroba prije i poslije procesa želatinizacije s glicerolom (glicerol : škrob = 15:85) (Adhikari i sur., 2010)

Osim želatizacije, provode se i drugi načini obrade škroba kako bi se dobili materijali boljih svojstava. Miješanje škroba s alifatskim poliesterima poboljšava kvalitetu procesiranja materijala i krajnju biorazgradivost. Pogodan polimer za ovu upotrebu je polikaprolakton (PCL). Osjetljivost škroba se može postići kemijskom modifikacijom lanaca u škrobu, tako da se hidroksilne skupine zamijene drugim, manje hidrofилnim skupinama, primjerice acetatnim grupama (Robertson, 2013). Cijeli proces kemijske modifikacije škroba manioke opisan je u radu Kiatkamjorwong i sur. (2001). Škrob je kemijski modificiran s akrilnom kiselinom, a nastala poliakrilna kiselina je dalje modificirana esterifikacijom i eterifikacijom s polietilen glikolom. Dobiveni materijal je nuklearnom magnetska rezonancijom (NMR) i mjerenjem kuta kontakta (goniometrija, mogućnost određivanja interakcije između tekućina i krutih tvari) uspoređen s polietilenom niske gustoće (PE-LD) i EBS voskom (etilen bistearamid koji se koristi kao sredstvo za podmazivanje) i dokazana su slična mehanička svojstva: vlačna čvrstoća i tvrdoća. PE-LD modificiran sa škrobom je pokazao bolja svojstva razgradnje u tlu, što je i bio cilj kod stvaranja biorazgradivih materijala. Svojstva škroba se mogu mijenjati ako se provodi dvostruka modifikacija. Dvostrukom kemijskom modifikacijom postiže se veća krutost materijala, veća otpornost na vlak i slabije izduljenje, međutim povećava se propusnost filmova na vodenu paru što je nepoželjno u pakiranju hrane (Biduski i sur., 2017).

U proizvodnji biorazgradivih materijala iz škrobnih izvora, obično se koristi veći broj aditiva kako bi se postigla stabilnost i bolja barijera. Bitno je ispitati migracije aditiva tijekom korištenja proizvoda od tih materijala kako bi se isključio negativan utjecaj na hranu. Na migracije plastifikatora u matriksu materijala utječu struktura matriksa, građa molekule plastifikatora, svojstva hrane i vrijeme koje su materijal i hrana u kontaktu (Selke i Culter, 2016). U škrobnim materijalima na migracije će utjecati omjer amiloze i amilopektina u škrobu. Veći udio amiloze omogućiti će bolje kretanje plastifikatora prilikom mikrovalne obrada materijala u kontaktu s hranom (Zhong i sur., 2017). Dokazano je da dolazi do migracije plastifikatora iz ambalaže prilikom zagrijavanja mlijeka u mikrovalnoj pećnici. Do iste migracije ne dolazi kada se mlijeko u ambalaži zagrijava bez mikrovalova. Mikrovalovi mijenjaju amorfnu strukturu škrobne matrice i na taj način olakšavaju kretanje plastifikatora (Huang i sur., 2014).

U istraživanju Adihari i sur. (2010) je dokazano da dodatak plastifikatora do 15 % mase poboljšava svojstva materijala od škroba. Materijali koji su u sebi sadržavali glikol i ksilitol bili su slabije propusni na vlagu od škrobnog materijala bez plastifikatora. Dodatak ksilitola je pokazao bolja

svojstva od dodatka glicerola. Utvrđeno je da dodatkom više od 15 % plastifikatora opada kvaliteta materijala, i to u smislu jače migracije vlage kroz materijal.

Komercijalno dostupni materijali na bazi škroba su najčešće mješavine polimera petrokemijskog podrijetla i škroba. Pri tome je udio termoplastičnog škroba najčešće 60 - 85 %, a ostatak čine hidrofilni i hidrofobni polimeri iz petrokemijskih izvora, obvezno biorazgradivi. Ovakvi kombinirani materijali imaju prihvatljiva mehanička i barijerna svojstva te zadržavaju svojstvo biorazgradivosti (Robertson, 2013). Proizvodnja je proširena po cijelom svijetu, a proizvođači iz Italije, Tajlanda i Australije proizvode posude, zdjele i pladnjeve od škroba tapioke i kukuruza, te višeslojne folije za pakiranje hrane od kukuruznog škroba i polietilena i polipropilena (zbog udjela PE i PP, ovaj materijal nije biorazgradiv) (Ferreira i sur., 2016).

5.2. CELULOZA

Celuloza je najviše zastupljen polimer u prirodi. Osim višegodišnjih biljki, izvoz celuloze mogu biti i jednogodišnje biljke, pamuk, konoplja i mikroorganizmi. Od svih izvora, najčišću celulozu sintetiziraju mikroorganizmi, budući da sve ostali izvor imaju nečistoće poput hemiceluloze i lignina (Cazon i sur., 2017).

Celuloza je jeftina, obnovljiva, netoksična, biorazgradiva i kemijski stabilna, što ju čini idealnom za inkorporaciju u materijale u dodiru s hranom. Njena netopljivost u vodi još nije u potpunosti objašnjena, jer neki znanstvenici tvrde da je za netopljivost zaslužna duljina polimernog lanca (Wang i sur., 2016), dok drugi tvrde da je netopljiva zbog svoje kristalne strukture (Lindman i sur., 2010).

Upravo će kristalna struktura celuloznih materijala biti zaslužna za barijerna svojstva istog materijala - visok udio kristalne strukture će onemogućiti interakcije hidroksilnih skupina s vodom, i tako osigurati bolju barijeru za vodenu paru. Amorfne strukture u filmu će imati dostupnije hidroksilne skupine, reagirati će s vodenom parom i na taj način omogućiti prolaz vodene pare iz okoline u pakiranje (Hill i sur., 2009). Kvaliteta materijala od celuloze ovisi o postotku kristalne frakcije (stupanj kristalnosti) koje se može mjeriti rendgenskom difrakcijom (XRD), NMR-om i FTIR-om (Bedane i sur., 2015).

U ovoj skupini materijala, glavno ograničenje su osjetljivost na vlagu i slaba barijerna svojstva. Budući da je barijera prema vlazi jedan od zadataka pakiranja hrane, brzina prijenosa vodene pare i plina bit će presudan faktor za postizanje potrebne kvalitete pakirane hrane. Iz toga se može zaključiti da se pred celulozne materijale postavljaju sljedeći zahtjevi: visoka fleksibilnost, optička transparentnost, toplinska stabilnost, mehanička čvrstoća, biorazgradivost i barijera prema plinovima (Bedane i sur., 2015).

5.2.1. Regenerirani celulozni film (RCF)

Regenerirani celulozni film (*Regenerated Cellulose Film*) je materijal napravljen još početkom 20. stoljeća, a nastao je kao posljedica prskanja viskozne celulozne otopine po stolnjaku. Tada mu je dodijeljeno ime celofan. Danas je njegov glavni proizvođač kompanija Innovia Films Ltd. (Robertson, 2013).

Kao osnovna sirovina za proizvodnju celofana koristi se izbijeljena sulfitna pulpa drveta, kora (npr. duranija) ili cvijet (npr. pamuk). Sirovina se natapa u natrijevoj lužini te nastaje soda celuloza. Nakon toga slijedi usitnjavanje. Tako alkalna celuloza miruje određeno vrijeme, za to vrijeme se događa molekularna depolimerizacija sve do dobivanja ksantat natrijeve celuloze. Miješanjem ksantata i natrijevog hidroksida dobiva se viskoza. Daljnjim starenjem i sazrijevanjem viskoze, te njegovim istiskanjem kroz utore dobiva se RCF. Završni koraci su tretiranje folije, ispiranje zaostataka, te uklanjanje kontaminanata kako bi folija bila sigurna u doticaju s hranom. Slijedi sušenje i namotavanje na kolutove (Robertson, 2013). Način pripreme celuloznog filma sličan je neovisno o sirovini. Detaljno opisan postupak pripreme RCF-a iz raznih sirovina može se naći u literaturi (Zhao i sur., 2019, Kale i sur., 2018).

RC filmovi predstavljaju dobru barijeru za plinove i arome pri niskoj vlažnosti zraka. Zbog svoje hidrofilne prirode, rastom relativne vlažnosti zraka, slabiti će barijerna svojstva ovog materijala. Ovi filmovi su otporni na prodiranje ulja i masti, stoga se mogu koristiti u kontaktu s masnom hranom (Ariosti, 2015).

RCF su korišteni od izuma početkom 20. stoljeća, sve do 1960-ih kada je započela masovna proizvodnja termoplastičnih filmova poput biorjentiranog polipropilena (BOPP), PP-a i PET-a. Ti materijali imaju bolja svojstva i niži je trošak proizvodnje istih. RC je također zamijenjena fibrozom, kolagenom i plastikom u slučaju obloga u proizvodnji kobasičarskih proizvoda. Od 1986. do danas se RCF se koristila u pakiranju masne hrane, suhog voća, orašastih plodova, pralina, marcipana, čokolade, sira, tjestenine, začina, mljevenog mesa, mesnih pita, prerađenih i suhomesnatih proizvoda, sendviča i kvasaca (Ariosti, 2015).

Danas se aktivno proučava upotreba RCF-a s raznim aditivima i premazima koji bi omogućili veću kvalitetu i trajnost hrane. Primjerice u istraživanju Lopez de Dicastillo i sur. (2016), dodatkom antioksidansa iz čileanske guave (*Ugni molinae* Turez) u biokompozitne filmove na bazi celuloze dokazano je da takvo pakiranje ima antimikrobna i antioksidativna svojstva. U istraživanju Yu i sur. (2015) dokazano je da dodatkom katehina iz čaja u celulozne folije moguće usporiti oksidaciju uzrokovanu slobodnim radikalima, mikrobna kvarenja te inhibirati degradaciju karotena.

Korištenje celuloznih filmova svakako će zahtijevati od proizvođača upotrebu više vrsta premaza na folije, budući da sam film nije dobra barijera za vlagu, ne može se variti i koristiti u mikrovalnim pećnicama. Neki od premaza koji se navode u literaturi su nitroceluloza, poli(viniliden-klorid) (PVdC) i PE-LD (Robertson, 2013).

5.2.2. Celulozni acetat (CA)

Celulozni acetat je materijal prirodnog podrijetla koji nastaje procesom acetiliranja celuloze. Proces stvaranja ovog celuloznog estera se odvija u dva koraka. Prvi korak je aktivacija celuloze u mješavini sumporne i octene kiseline. Zatim se uklanja octena kiselina i dodaje se acetanhidrid, nakon čega započinje reakcija. Reakcije traje nekoliko sati i zaustavlja se dodatkom vode (Robertson, 2013). Duljina trajanja reakcije odredit će stupanj acetiliranja CA koji će rezultirati različitim svojstvima materijala u vidu topljivosti i biorazgradivosti. Uz to, svojstva CA materijala ovise i o dodanom plastifikatoru (Gouvea i sur., 2015).

Generalno CA je čvrst, tvrd materijal, proziran s visokim sjajem, kada je suh ima veliku vlačnu čvrstoću. To je materijal koji omekšava proporcionalno rastu temperature, međutim nema svojstvo toplinskog brtvljenja. Komercijalno se lijepi pomoću adheziva (kao što je aceton) ili toplinskim

impulsima (Robertson, 2013). CA, kao i drugi materijali od celuloze, nije otporan na promjene relativne vlažnosti te ima veliku brzinu prijenosa vodene pare i plinova, stoga se često kombinira s drugim materijalima i aktivnim komponentama (Indumathi i sur., 2019).

Upravo se karakteristika brzog prijenosa vodene pare može iskoristiti za pakiranje voća i povrća čiji jestivi dijelovi i plodovi i nakon branja provode respiraciju. Još 1998. godine, Soares i Hotchkiss su objavili istraživanje u kojem su osmislili aktivno pakiranje za sok od grejpa. Pakiranje je bilo od CA u koji su imobilizirali enzime naringinazu. Naringinaza je omogućila enzimsku hidrolizu komponenata gorčine u soku tijekom pakiranja (naringina i limonina), te je ispitna skupina ocijenila da je sok izgubio na gorčini (Soares i Hotchkiss, 1998).

Laminatni (višeslojni) filmovi koji sadrže CA ftalat, kitozan i nanokompozitni ZnO pokazali su odličan efekt na produljenje trajnosti crnog grožđa. U istraživanju Indumathi i sur. (2019) je dokazano da ovaj laminat djeluje antimikrobno na bakterije *S. aureus* and *E. coli*, te da omogućuje bolju zaštitu od konvencionalnih polietilenskih pakiranja.

Antimikrobna svojstva CA materijala moguća su i ugradnjom litičkih bakteriofaga u kristalnu strukturu CA. Dokazana je antimikrobna aktivnost za bakterijski rod *Salmonella Tryphimurium*, uz manje, beznačajne promjene u mehaničkim svojstvima materijala. Ovakav materijal se može u budućnosti komercijalizirati za pakiranje hrane (Gouvea i sur., 2015).

Gemili i sur. (2010) su u svom istraživanju uspjeli ugraditi antioksidanse L-askorbinsku kiselinu i L-tirozin u CA film. Dokazano je ispuštanje tih antioksidansa nakon pakiranja hrane, što također pridonosi kvaliteti pakiranog proizvoda.

Osim u obliku filma, od CA se mogu proizvesti polukrute posude za hranu i termoformirani omoti. Mnogi radovi govore o sintezi CA butirata i propionata, međutim prema literaturnim navodima oni imaju minimalnu upotrebu u pakiranju hrane (ovaj materijal svoju primjenu nalazi u polupropusnim membranama za obradu vode u farmaceutskoj industriji) (Edgar i sur., 2001).

5.2.3. Mikrofibrilna celuloza (MFC)

Mikrofibrilna celuloza (MCF) je materijal koji se proizvodi od drvene pulpe, iz drvnih i ne drvnih izvora (lan, konoplja), te bakterijske celuloze. Iako je drvena pulpa i dalje najraširenija sirovina za

proizvodnji MFC, drugi izvori sadrže manje neceluloznih komponenata što omogućuje različitu raspodjelu i veličinu vlakana. MFC se proizvodi centrifugiranjem u visokotlačnim homogenizatorima, što zahtjeva velik utrošak energije, a rezultira visokom cijenom završnog materijala, slabom vodljivosti i čestim poteškoćama u ekstrakciji mikrovlakana (Osong i sur., 2015). Kako bi se smanjila konzumacija energije i omogućio jeftiniji i isplativiji proces, znanstvenici utvrđuju načine predobrade celuloze, kemijskim i enzimskim predtretmanima. Važno je objasniti razliku između mikrofibrila i mikrofibrirane celuloze. Mikrofibrili su vlakna celulozne strukture, duljine između 2 nm i nekoliko desetaka mikrona, formirani tijekom fotosinteze u višim biljkama. Sinonimi za mikrofibrile su nanofibrili i nanovlakna. S druge strane, mikrofibrirana celuloza je materijal nastao agregacijom celuloznih mikrofibrila, prosječne veličine 20 - 40 nm (Siro i Plackett, 2010).

Veličina vlakana u MFC materijalima je 10 - 50 nm dijametralno, a u duljini vlakna imaju $> 1 \mu\text{m}$. Vrlo je teško odrediti pravu veličinu vlakana u MFC, budući da su ona snažno zapletena i čine neurednu mrežu. Stupanj polimerizacije, morfologija i omjeri mikrofibrila u MFC-u može varirati ovisno o sirovini, predtretmanima i načinu prerade. Vlakna su hidrofilna, stoga se lako kombiniraju s drugim hidrofilnim materijalima (Siro i Plackett, 2010).

Svojstva MFC su i dalje predmet istraživanja mnogih znanstvenika. Do sada su objavljeni radovi koji dokazuju da se uranjanjem MFC u vodu ne dolazi do značajnije promjene svojstava, zadržava se veći dio strukture. Za razliku od drugih celuloznih materijala, MFC se ne raspršuje u vodi. MFC ima dobra barijerna svojstva. Difundirajuće molekule teško prodiru u kristalnu strukturu MFC-a. Fukuzumi i sur. (2009) dokazali su da MFC u kombinaciji s PLA ima 700 puta manju propusnost za kisik nego sama PLA. MFC se također može dodavati kako bi se ojačala plastika ili na površinu baznog papira kako bi mu se povećala čvrstoća (Robertson, 2013).

Kao i s prethodnim materijalima, s MFC-om je moguće manipulirati kako bi se dizajniralo aktivno pakiranje za hranu. Lavoine i sur. (2014) su u svom istraživanju u kristalnu strukturu MFC-a ugradili karvakrol - spoj koji imaju protuupalno, antioksidativno i antimikrobno djelovanje. Karvakrol je inkorporiran u betaciklodekstrin koji omogućuje kontrolirano i usporeno otpuštanje navedene aktivne komponente ovisno o uvjetima skladištenja. Na taj način produljio se rok trajnosti i osigurala sigurnost upakiranog mesa.

MFC svakako predstavlja materijal koji bi bio pogodan za pakiranje hrane, međutim još je potrebno raditi na njegovoj isplativosti kako bi se njegova proizvodnja digla na industrijske veličine (Robertson, 2013).

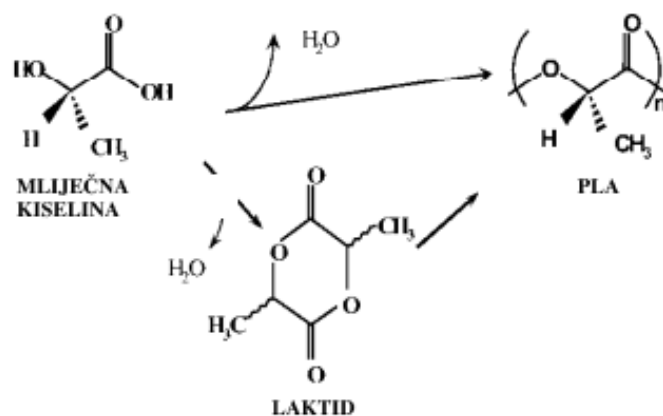
6. POLIMERI SINTETIZIRANI IZ MONOMERA BIOLOŠKOG PODRIJETLA

6.1. POLI(MLIJEČNA KISELINA) (PLA)

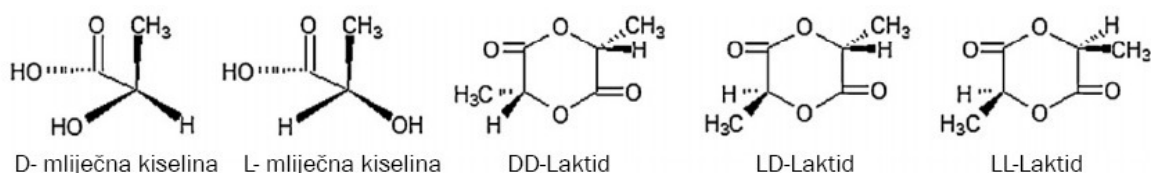
Poli(mliječna kiselina) je biorazgradivi materijal koji trenutno ima najveći komercijalni potencijal za upotrebu u prehrambenoj, ali i drugim industrijama. Svojim optičkim, mehaničkim, termičkim i barijernim svojstvima može konkurirati PP, PET i PS-u, a može se proizvesti na istim (već postojećim) proizvodnim linijama (što je bitan ekonomski faktor). Agencija za hranu i lijekove Sjedinjenih Američkih Država (FDA) je PLA dodijelila GRAS status (Generally Recognized As Safe) (Castro - Aguire i sur., 2016). Samim time postaje jasno da su znanstvenici usmjerili svoja istraživanja u karakterizaciju i unaprjeđenje ovog materijala, što je rezultiralo velikim brojem znanstvenih publikacija.

Proizvodnja PLA je relativno jeftina, budući da sirovina nastaje fermentacijom glukoze podrijetlom iz škroba, laktoze iz sirutke ili sukroze iz melase. Produkt fermentacije je mliječna kiselina (2-hidroksipolipropanska kiselina), jedna od najmanjih optički aktivnih molekula. Pojavljuje se u dva stereoizomera: L(+) i D(-) mliječna kiselina. Mliječna kiselina se može sintetizirati iz petrokemijskih izvora, i tada je omjer L i D izomera 1:1. S druge strane, kada je dobivena fermentacijom koju provode mikroorganizmi, prevladava L-izomer 99,5 %. Iako se u literaturi koristi naziv PLA, zapravo se radi o skupini materijala koji su polimerizirani laktidi, pa bi ispravan naziv bio polilaktid. (Saeidlou i sur., 2012).

Postoji više načina sinteziranja PLA, no dva se načina najviše primjenjuju: polikondenzacija mliječne kiseline ili polimerizacija otvaranjem prstena laktida (eng. Ring Opening Polymerisation, ROP) (Slika 4). U oba slučaja, reaktanti su izomeri mliječne kiseline koji se dijele na: LL- laktid, DD - laktid i LD - (mezo) laktid, a prikazani su na slici 5.



Slika 4. Priprema PLA (Mehta i sur., 2005)



Slika 5. Stereokemija mliječne kiseline i laktida (Saeidlou i sur., 2012)

Polikondenzacija mliječne kiseline zahtijeva proces pri uvjetima visoke temperature i vakuuma, u kojem se uklanja molekula vode iz dvije molekule mliječne kiseline uz dodatak sumporne ili borne kiseline (Slika 4). ROP, kao drugi način sinteze PLA, provodi se u blagim uvjetima temperature i vakuuma, koji se postepeno pojačavaju. Na taj način nastaje ciklički dimerni međuprodukt, laktid. Zatim slijedi polimerizacija otvaranjem prstena iz kojeg nastaje lančana PLA. U ovom načinu nema potrebe za otapalom te je moguće proizvesti PLA različitih molekulskih masa, budući da je kontrolirana čistoća dimer (Robertson, 2013; Mehta i sur., 2005).

PLA ima dobra mehanička svojstva, transparentnost i razgradivost u industrijski kontroliranim uvjetima. Međutim sva svojstva ovise o masi i građi polimernog lanca, stupnju kristalnosti (koji se određuje relativnim omjerima L i D laktida), te kristalnim sadržajem (odnos amorfne i kristalne strukture). PLA se razgrađuje hidrolizom, foto- ili termodegradacijom (Castro-Aguirre i sur., 2016) te djelovanjem mikroorganizama, primjerice roda *Actinomyces* (Panyachanakul i sur., 2019).

Drieskens i sur. (2009) su u svom radu dokazali da kristalizacija pozitivno utječe na barijerna svojstva PLA. Što je veći udio kristalne strukture u materijalu, biti će manje propusnost za kisik i manja je difuznost vodene pare.

Seidlou i sur. (2012) su u svome radu naglasili kako je bitno razumjeti kristalizaciju PLA i njeno zaustavljanje kako bi se maksimizirala biološka razgradnja i postigla maksimalna čvrstoća materijala. Kristalni lanac PLA je obično linearan, a uz korištenje inicijatora i kopolimera moguće je proizvesti i razgranate lance. Najčešći oblik je α - oblik, koji se javlja u uobičajenim uvjetima kristalizacije. Kada se kristalizacija odvija pri temperaturama < 100 °C, nastaje α' - oblik lanca. α i α' imaju slične konformacije lanca, ali α' - oblik je opušteniji, s manje reda. α' - oblik kristala će dati materijal slabijih barijernih svojstava i veće elongacije kod pucanja. β - oblik nastaje rastezanjem α oblika kombinacijom rastezanja materijala i visoke temperature. β - oblik je manje termički stabilan od α - oblika. γ - oblik kristala karakteriziraju dva lanca antiparalelne orijentacije. Moguća je homokristalizacija PLLA ili PLDA, ali moguća je i zajednička kristalizacija i stvaranje stereokompleksa. To je bitno zato što stereokompleksacija omogućuje veću temperaturnu otpornost materijala. Odgovarajuća temperatura staklastog prijelaza (T_g) i temperatura taljenja (T_m), važne su za komercijalnu primjenu PLA. Sama PLA bit će kruta zbog visoke vrijednosti T_g (između 50 i 60 °C). Dodatkom plastifikatora sniziti će se T_g i nastati će polimer s manjim naprezanjem i većem produženju pri pucanju na sobnoj temperaturi (Siracusa i Rose, 2018).

PLA je polimer koji čini osrednju barijeru za kisik i slabu barijeru za vodenu paru. U odnosu na druge materijale na tržištu, PLA je slabija barijera od PET, PEN, PVOH i EVOH, a bolja barijera od PP, PE i PS (Drieskens i sur., 2009). Zbog svoje slabe žilavosti, često se mehanička svojstva poboljšavaju kombiniranjem s drugim biorazgradivim i nerazgradivim smolama, vlaknima, mikro- i nano česticama. Glavni ciljevi prilikom kombiniranja PLA s drugim materijalima su postizanje dimenzijske stabilnosti, otpornosti na toplinu, boljih barijernih svojstava i smanjeni trošak proizvodnje. U tablici 1. su prikazani materijali s kojima se PLA može kombinirati kako bi se postigla bolja svojstva (Castro - Aguirre i sur., 2012).

Tablica 1. Određeni biorazgradivi i nerazgradivi polimeri s kojima se PLA može kombinirati (Castro - Aguirre i sur., 2016)

Kratika spoja	Puno ime - engleski jezik	Puno ime - hrvatski jezik
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene	Linearni polietilen niske gustoće
EVA	Ethylene-vinyl acetate	Etilen-vinil acetat
EVOH	Ethylene vinyl alcohol	Etilen-vinil alkohol
TPO	Thermoplastic Polyolefin	Termoplastični poliolefin
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene	Akilonitril butadien stiren
PIP	Poly(cis-1,4-isoprene)	Poli(cis-1,4-izopren)
EGMA	ethylene glycidyl methacrylate	Etilen glicid metakrilat
PPC	Polypropylene carbonate	Polipropilen karbonat
PC	Polycarbonate	Polikarbonat
PTT	Polytrimethylene terephthalate	Politrimetilen tereftalat
PEG	Polyethylene glycol	Polietilen glikol
SF	Silk fibroin	Svilin fibroin
PU	Poly(ether)urethane	Poli(eter) uretan
TKGM	Thermoplastic konjac glucomannan	Termoplastični konjak glukomanan
PVOH	Polyvinyl alcohol	Polivinil alkohol
SPC	Soy protein concentrate	Koncentrat sojinog proteina
PCL	Poly(ϵ -caprolactone)	Poli(ϵ -kaprolakton)
PHPH _{xx}	Poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyhexanoate)]	Poli[(3-hidroxi-butirat)-ko-(3-hidroksiheksanoat)]
PEO	Poly(ethylene oxide)	Poli(etilen oksid)
SPI	Soy protein isolate	Izolat sojinog proteina
PAE	Polyamide elastomer	Poliamidni elastomer
PBSA	Poly(butylene succinate-co-adipate)	Poli(butilen sukcinat-ko-adipat)
PGS	Poly(glycerol sebacate)	Poli(glikol sebakat)
PTAT	Poly(tetramethylene adipate-co-terephthalate)	Poli(tetrametilen adipat-ko-tereftalat)

Osim što se može kombinirati s raznim polimerima s ciljem poboljšanja svojstava, PLA se u novije vrijeme kombinira i sa raznim organskim tvarima i biotpadom što također daje dobre rezultate u stvaranju novih materijala za pakiranje hrane. Primjerice, ako se prilikom sinteze PLA u kristalnu strukturu ugrade zrnca taloga kave i dijatomejska zemlja postići će se poboljšana mehanička i barijerna svojstva materijala (Cacciotti i sur., 2018). Kava i dijatomejska zemlja imaju sinergističko djelovanje, budući da kava ima antioksidativne spojeve koji djeluju kao akceptori kisika, a dijatomejska zemlja je fizikalna barijera kisiku i vodenoj pari (Cacciotti i sur., 2018).

Jedno od najnovijih znanstvenih fokusa je stvaranje PLA folije koja će štititi hranu i kozmetičke proizvode od UV zračenja. Budući da UV zrake imaju veću energiju od vidljive svjetlosti, one brže kataliziraju reakcije fotokemijske oksidacije i tako utječu na kvarenje hrane. U istraživanju Narayanan i sur. (2017), proučavao se utjecaj dodatka smole u PLA foliju na kvalitetu hrane. Prisutnost smole (10 % smole ugrađeno u PLA) je smanjila propusnost kisika za 41 %, što je značajan rezultat. Osim smanjenja propusnosti, značajno je smanjen i prolaz UVB, UVA i vidljive svjetlosti u PLA foliji s 20 % smole. Autori smatraju da se ovakav proizvod treba komercijalizirati.

Osim mnogo znanstvenih ideja o unaprijeđenju svojstava i djelovanja PLA folija, PLA se široko koristi za svakodnevno pakiranje namirnica. U radu Castro - Aguirre i sur. (2016) prikazani su primjeri proizvoda koji su pakirani u ambalažu od PLA. Najzanimljiviji primjeri su izdvojeni u tablici 2.

Tablica 2. Primjeri korištenja PLA kao materijala za biorazgradivo pakiranje hrane (prema Castro – Aguirre, 2016)

Brend koji je komercijalizirao proizvod, država	Početak korištenja	Primjena
Biota®, SAD	2003.	Boce za vodu
Wal-Mart, SAD	2005.	Pakiranje jagoda i kelja pupčara
SPAR, Austrija	2005.	Organski grašak, jabuke, rajčice
Lanac supermarketa Auchan, Francuska	2005.	Svježe salate
Huhtamaki, Finska	2006.	Zdjelice za deserte
Activia®, Danone, Njemačka	2010.	Jogurt
PURALACT®, Nizozemska	2013.	Jednokratne čaše za tople napitke

Osim primjera navedenih u tablici 1, od PLA se može različitim tehnološkim postupcima mogu proizvesti razni ambalažni oblici za pakiranje hrane. Ekstruzijom, termoformiranjem i injektiranjem se dobivaju proizvodi veće tvrdoće, primjerice posude, jednokratni pribor za jelo, blister pakiranja i čaše za hladna pića. PLA je pogodna za proizvodnju laminata i filmova, ukoliko se proizvodi metodom biaksijalno orijentiranih filmova na temperaturama do 150 °C. Takve folije imaju dobru barijeru na arome i masnoću. PLA ambalaža se može proizvoditi i propuhivanjem, i u tom slučaju svoju primjenu nalazi u pakiranju ulja, svježe vode, voćnih sokova i sportskih pića (Jamshidian i sur., 2010).

6.2. BIO-NERAZGRADIVI MATERIJALI BIOLOŠKOG PODRIJETLA - BIO-POLIETILEN (bio-PE) i BIO-POLIETILEN TEREFTALAT (bio-PET)

Bio-PE i bio-PET nisu biološki razgradivi poput ostatka materijala koji se spominju u ovom radu. Ipak ih je bitno opisati jer imaju biološko podrijetlo. Proizvode se iz sirovina poput šećerne trske, repe, pšenice, prehrambenog otpada (kora naranče, zobene ljuske, ostaci krumpira) ili nejestivih

dijelova biljke poput kore bora i ljuski kukuruza. Sintetski i bio-PE i bio-PET imaju ista svojstva, pa iako nisu kompostabilni mogu se reciklirati (Robertson, 2013).

Prema predviđanjima Hanoverskog instituta za bioplastiku i biokompozite, 2023. godine se predviđa proizvodnja 2 560 000 tona materijala na biološkoj bazi koji nije biorazgradiv i 1 785 000 tona materijala koji je biorazgradiv (IfBB, 2019).

2018. godine bio-PE i bio-PET (s 30 % udjela spojeva biološkog podrijetla) su činili 51,2 % ukupne proizvodnje bio-polimera. Oba materijala su se najviše koristila za proizvodnju čvrste plastike u doticaju s hranom, primjerice plastično posuđe za hranu (IfBB, 2019).

Bio-PE nastaje kataliziranom dehidratacijom bioetanola koji se dobiva fermentacijom iz gore navedenih sirovina. Nakon što nastane bio-etilen, slijedi ista polimerizacija kao kod sintetskog PE (Robertson i Koelsch Sand, 2018). Za jednu tonu polietilena, potrebno je potrošiti dvije tone etanola iz bioloških izvora. Pri tome se gubi 50 % mase, što predstavlja vodu koja isparava na visokim temperaturama (Robertson, 2013).

Proizvodnja bio-PET-a je patentirana pod oznakom US9695276B2 (Poulat, 2011). Bio-PET se proizvodi iz dva prekursora, etilenglikola (EG) i pročišćene tereftalatne kiseline (PTA). Međutim, komercijalno je jedino EG biološkog podrijetla, PTA se i dalje proizvodi iz petrokemijskih izvora. Moguće je šumske ostatke koristiti za stvaranje izobutanola, koji se zatim provodi u paraksilen, koji je preduvjet za proizvodnju PTA za bio-PET. Prva generacija prirodnih sirovina za biogorivo (a samim time i bio-PET) se pokazala neodrživom, dok se u drugoj generaciji fokus stavio na neprehrambene usjeve, poljoprivredni otpad i šumske ostatke. Takva se proizvodnja ponovno pokazala neodrživom i teškom za komercijalizaciju, budući da su visoki troškovi enzima za obradu (Chen i sur., 2016).

Proizvodnja bio-PE je za 30 % skuplja od proizvodnje sintetskog PE (Robertson i Koelsch Sand, 2018). Bio-PE je opisan u ovom radu budući da predstavlja ekološki prihvatljiviju alternativu sintetskom polietilenu (PE), koji je najčešći polimer u pakiranju hrane. Bio-PE i sintetski PE imaju ista svojstva, jeftini su, lagani, sigurni i moguće ih je sterilizirati (Siracusa i Rose, 2018).

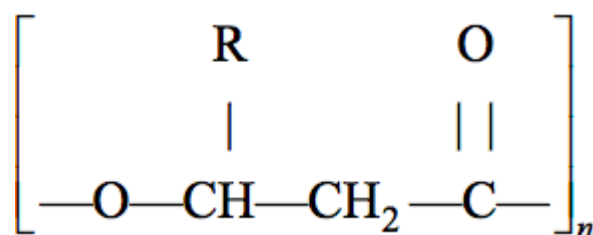
Proizvodnju bio-PET ambalaže je obilježilo stvaranje PlantBottle™ ambalaže u kompaniji Coca-Cola 2009. godine. Ova je kompanija je proizvela bocu u kojoj je 30 % materijala prirodnog podrijetla, i time smanjila emisiju CO₂ u svojoj proizvodnji. Kasnije je potpisano strategijsko

partnerstvo s proizvođačem kečapa H.J. Heinz, gdje je Heinzu dopušteno proizvoditi bio-PET ambalažu za vlastite proizvode (Anonymous 4). Odgovor na to poslala je kompanija PepsiCo 2012. godine, kada su najavili prijelaz na potpunu proizvodnju ambalaže biološkog podrijetla (Robertson, 2013). Savez prehrambenih kompanija NaturALL Bottle započeo je 2017. godine istraživanje kojemu je cilj stvoriti održivu i obnovljivu bocu za jednokratno korištenje koja je 100 % prirodnog podrijetla. U savezu sudjeluju PepsiCO, Danone, Nestle Waters i start-up Origin Materials (Anonymous 3).

7. POLIHIDROKSIALKANOATI (PHA)

Polihidroksialkanoati su velika skupina biorazgradivih polimera koji sve više pronalaze svoju primjenu u pakiranju hrane budući da su hidrofobni, netoksični, termoplastični, imaju dobra piezoelektrična svojstva te su nepropusni za vodu i plinove. To su linearni alifatski poliesteri koji se akumuliraju u prokariotskim stanicama bakterijskog roda *Bacillus sp.* i vrsta poput *Cupriavidus necator*, *Bacillus megaterium*, *Rhodospirillum rubrum*, rekombinirane *Escherichie coli* i drugih (Masood, 2017; Getachew i Woldesenbet, 2016; Khosravi - Darani i Bucci, 2015). Akumulacija PHA u bakterijskim stanicama se javlja u stresnim nutritivnim uvjetima, odnosno u uvjetima nedostatka dušika, fosfata, sumpora, sulfata, kositra, željeza, magnezija, otopljenog kisika i viška ugljikovog dioksida. Stanice u stresnim uvjetima produciraju PHA granule za skladištenje energije, koje su znanstvenici nazvali karbonosomi. Karbonosomi su amorfna PHA frakcija koju čini hidrofobna jezgra okružena proteinima poput PHA sintetaze, depolimeraze i regulatornih proteina (Obruca i sur., 2018).

Opća struktura PHA je prikazana na slici 6. Pri tome R-skupinu na beta-poziciji čini neka od alkilnih skupina. Manipulacijom hranjivim medijem može se postići dobivanje različitih kopolimera - primjerice poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) (Souza i Shivakumar, 2017).



Slika 6. Opća strukturna formula PHA (Souza i Shivakumar, 2017)

Komercijalno najrašireniji spojevi iz skupine PHA su poli(3-hidroksibutanoat), PHB i poli(3-hidroksivalerat), PHV. Upravo za ove materijale se predviđa da će zamijeniti konvencionalnu plastiku (Drosg i sur., 2015). PHB i PHV spadaju u kratkolančane PHA spojeve, odnosno *short-chain-length* PHA (scl-PHA), zato što se sastoje od 4-5 ugljikovih atoma. Kontrolom sastava hranjivog medija bakterije mogu sintetizirati kopolimer PHB i PHV, odnosno PHBV. Kako se

mijenja omjer PHB i PHV, mijenjaju se i svojstva dobivenog materijala. Nizak udio HB-a dat će materijal sličan PP, dok će porastom udjela HB-a materijal poprimati svojstva PE-LD-a (Robertson, 2013).

PHA se razgrađuju enzimom PHA - depolimeraza koja je pronađena u mnogim bakterijama i gljivama u tlu, kompostu, morskoj vodi, tekućoj vodi, aktivnom mulju, anaerobnom mulju te kontroliranim uvjetima aerobno i anaerobno. Osim toga, dokazano je da su produkti raspada u potpunosti sigurni za okoliš. Raspadom PHA nastaju voda i ugljikov dioksid, te metan u anaerobnim uvjetima. U kompostirajućim ispitivanjima, dokazano je da se 85 % uzoraka razgrađuje u roku 7 tjedana (Masood, 2017).

U 2017. godini komercijalno je proizvedeno 50 000 tona PHA, što čini samo 2,4 % ukupne proizvodnje bioplastike (Brigham i Riedel, 2019). Razlog slabije proizvodnje su visoki troškovi proizvodnje, koji ovise faktorima kao što su: vrsta supstrata, bakterijski soj, strategija uzgoja i obrada dobivenog materijala (Khosravi - Darani i Bucci, 2015). Kako bi se snizili troškovi proizvodnje, kao sirovina se sve više razmatra otpad iz kućanstava i industrije, budući da su lokalno dostupni i imaju nisku cijenu. Osnovna karakteristika sirovine je da treba biti bogata šećerom, tako da se koriste sirutka, melasa, škrob i lignocelulozna masa (Brigham i Riedel, 2019).

Osim jeftine sirovine, rješenja se pronalaze u genetskoj manipulaciji nekim bakterijskim rodovima, primjerice *E. coli* i *C. necator*. Rekombinacijom gena moguće je dobiti mikroorganizme koji daju najveće iskorištenje sirovine. *E.coli* ne zahtjeva prethodnu asistenciju prilikom hidrolize sirutke, budući da sama proizvodi ekstracelularnu beta-galaktozidazu koja laktozu prevodi u šećerne monomere (Brigham i Riedel, 2019). Također, eukariotske stanice mogu provoditi proizvodnju PHA nakon što im se transferaju prokariotski geni (Drosg i sur., 2015). Provode se istraživanja o prenošenju proizvodnje direktno na genetički modificirane biljne kulture, primjerice šećernu trsku, soju i divlje proso. Ipak, najisplativiji pristup proizvodnji bio-materijala pokazala se koprodukcija energije i PHA (Robertson, 2013).

Masood (2017) je u svom radu opisao toplinska i mehanička svojstva, kristalnost, propusnost, migracije monomera i aditiva te razgradivost najčešće korištenih PHA. Budući da je PHA skupina spojeva, u ovom radu autor se fokusirao na PHB i PHBV kao dva najraširenija materijala u komercijalnoj proizvodnji. Temperatura topljenja (T_m), temperatura termalne degradacije (T_d) i temperatura staklastog prijelaza (T_g) su kritični faktori na koje se posebno treba paziti prilikom

proizvodnje i procesiranja. Uočeno je da u kopolimeru PHBV oprada temperatura topljenja kako raste udio 3-hidroksivalerata. PHA materijali mogu varirati od krhkih do fleksibilnih, ovisno o količini i rasporedu kristala. Kada se dodaju odgovarajući agensi i plastifikatori, poveća se ujednačenost stvaranja kristala i time raste žilavost i mekoća polimera.

Propusnost PHA se može usporediti s propusnosti sintetičkih termoplastičnih materijala poput PET-a i PVC-a (Corre i sur., 2012). Također, PHB se svojim svojstvima može usporediti s PP. Souza i Shivakumar (2017) navode kako nije bilo razlike u senzorskoj analizi proizvoda čuvanim u ova dva materijala.

Budući da je PHA materijali hidrofobni, često se dodaju drugim materijalima kako bi se poboljšala njihova barijera na vodu. PHB i PHBV imaju nisku propusnost za kisik, ugljikov dioksid, metanol, izopropil eter, n-heksan i tetraklor ugljik (Masood, 2017). Fabra i sur. (2016) su proizveli višeslojni materijal od kukuruznog škroba i celuloznih vlakana kojima je dodan PHB. Time su zadržali dobra barijerna svojstva na kisik koje ima celuloza, ali i poboljšali barijerna svojstva na vlagu.

Budući da su sintetizirani u bakterijskim stanicama, PHA materijali se i razgrađuju u bakterijskom metabolizmu. Postotak razgradnje ovisi o okolišnim uvjetima (pH, temperatura, relativna vlažnost, hranjive tvari i mikrobna populacija), molekulskoj masi i stereokemiji molekule, pokretljivosti lanca, kristalnosti materijala i sastavu monomera (Masood, 2017).

PHA je vrlo dobar materijal za interakciju s hranom i lijekovima. Bucci i sur. (2007) su dokazali da su migracije monomera i aditiva u hranu ispod propisanog minimuma u raznim vrstama hrane. Osim toga, PHA se pokazala kao odlična barijera za UV svjetlost i svjetlost vidljivog spektra, stoga se preporuča njegova upotreba za hranu kojoj je potrebna zaštita od UV zračenja, poput sojinog mlijeka i ulja. PHA se može različito obrađivati kako bi se dobili različiti proizvodi: fleksibilne folije za omatanje hrane, krute posude i kutije, boce i premazi za papir (Khosravi - Darani i Bucci, 2015).

Međutim, u usporedbi s konvencionalnom plastikom, PHA je i dalje preskupa i ima limitirane mogućnosti obrade zbog krhkosti i niske toplinske stabilnosti. Zato su se znanstvenici okrenuli pronalasku biorazgradivog i održivog materijala koji bi se sastojao od nanočestica raznih materijala kako bi se postigla zadovoljavajuća mehanička i termička stabilnost, vrijeme obrade i cijena (Khosravi - Derani i Bucci, 2015). U svom istraživanju, Din i sur. (2020) su dokazali da PHA u kombinaciji sa sirutkom i želatinom te PHA u kombinaciji s nanokeratinom daju folije koje

su odlične za pakiranje brze hrane. Također, dokazali su da PHA u kombinaciji s PLA, cinkovim oksidom i PBAT-om, daje odlične rezultate kada je u pitanju produljenje trajnosti hrane.

8. BIORAZGRADIVI POLIMERI PETROKEMIJSKOG PODRIJETLA

Ova kategorija sadrži polimere koji su biorazgradivi iako su petrokemijskoj podrijetla, za razliku od svih prethodnih skupina. Svi polimeri dalje navedeni u tekstu su alifatski poliesteri ili alifatsko-aromatski poliesteri bazirani na monomerima kao što su butandiol i dikarboksilne kiseline.

8.1. POLIKAPROLAKTON (PCL)

Polikaprolakton je biorazgradivi alifatski, polikristalni hidrofobni poliester kojeg veliki broj mikroorganizama može razgraditi enzimima poput α -amilaze i lipaze (Averous i sur., 2000). Iako je PCL komercijalno dostupan, dva su glavna razloga zašto se još nije našao u široj primjeni: visoki troškovi proizvodnje i slabe performanse kada se koristi kao samostalni materijal (Robertson, 2013). Zbog dobre sposobnosti miješanja s drugim polimerima, najviše se radova okrenulo opisivanju proizvodnje i svojstava materijala u kojima se PCL kombinira s drugim, jeftinijim polimerima, poput škroba. PCL je vrlo krut materijal, što ograničava njegovu primjenu samostalno. Dodatkom škroba se postiže smanjenje troškova proizvodnje i kontrola hidrofobnosti (Khalid i sur., 2018). Pri stvaranju nanokompozita od PCL-a i škroba dolazi do ravnomjerne disperzije čestica škroba unutar PCL-a bez agregiranja. Dokazano je da se tako ubrzava hidroliza nanokompozita, odnosno biorazgradnja je ubrzana (Kong i sur., 2017).

Averous i sur. (2000) su u svom radu opisali kako PCL djeluje na materijal u kojem u je dominantni polimer škrob (< 50 %). Ispitivanje toplinskih, toplinsko - mehaničkih i mehaničkih svojstava je pokazalo odvajanje faza u smjesi, što je i prirodno budući da se škrob i PCL razlikuju u hidrofobnosti. Dodatak PCL-a je omogućio poboljšanje otpornosti materijala, veću otpornost materijala na vlagu i nisko skupljanje čak i pri niskim koncentracijama (do 10 %).

U materijalima u kojima PCL ima ulogu matrice, škrob se često dodaje kako bi se smanjili troškovi. U istraživanju Khalid i sur. (2018), u takav je nanokompozit ugrađen ekstrakt šipka. Šipak sadrži antimikrobne spojeve koji će osigurati produljenu trajnost hrane, djelujući na bakterije roda *Staphylococcus aureus*. Takvi su spojevi termolabilni, stoga se ne mogu ugrađivati u

nanokompozite koji pri svojoj proizvodnji zahtijevaju obradu na višim temperaturama. PCL ima dobra svojstva za take potrebe - nisku temperaturu tališta i nisku temperaturu staklene tranzicije. Pri korištenju ovog nanokompozita, dokazano je da škrob ugrađen u matricu stvara prolaze i tako osigurava prolaz polifenola do površine materijala i njihov kontakt s hranom.

Jedno od zanimljivijih istraživanja u proučavanju djelovanja PCL-a u pakiranju hrane je istraživanje Alix i sur. (2013). U tom istraživanju razvijeno je pakiranje za hranu čiju je osnovu činila škrobna matrica u koju je ugrađen PCL kako bi se omogućilo uklanjanje vode iz zatvorenog sustava pakiranja. Folija je proizvedena procesima ekstruzije i koekstruzije od pšeničnog škroba i pšeničnog brašna, a kao antimikrobni agens je dodan kitozan. Rezultati su pokazali da je ova folija vrlo dobra biorazgradiva alternativa postojećim materijalima za aktivno pakiranje hrane.

8.2. POLIGLIKOLNA KISELINA (PGA)

Poliglikolna kiselina (PGA) je biorazgradivi, termoplastični polimer koji ima jednostavnu, linearnu strukturu. PGA ima visoku kristalnost (45 – 55 %) i visoke temperature tališta i staklenog prijelaza. Zbog toga je PGA polimer izvrsne mehaničke čvrstoće, čini visoku barijeru na plinove i idealan je materijal za pakiranje visokih performansi (Sasanuma i sur., 2019). Osnovna gradivna jedinica PGA je glikolna kiselina koja se tradicionalno proizvodi iz petrokemijskih izvora, međutim razvoj znanosti je doveo do stvaranja glikolne kiseline prirodnim metaboličkim putem, glioksalatnim ciklusom (Vartiainen i sur., 2014).

PGA je svoju primjenu prvenstveno pronašao u medicini, kao materijal za kirurško šivanje i ortopedske implantate. Međutim rastom svijesti o štetnosti nerazgradive plastike petrokemijskog podrijetla, PGA je uvršten u biorazgradive materijale koji se mogu koristiti za prehrambenu ambalažu. Danas se više od 30 % proizvedenog PGA koristi za pakiranje hrane i neprehrambenih proizvoda (Pulidindi i Pandey, 2018). Prema Robertsonu (2013), do 20 % PET-a u prehrambenoj ambalaži se može zamijeniti s PGA da se zadrži jednaka barijera materijala na ugljikov dioksid. Boce od PET ili PLA s PGA punilom su dobra ambalaža za gazirana bezalkoholna pića i pivo. PGA ima dovoljnu toplinsku otpornost da izdrži 20 sekundi punjenje tekućine temperature 93 °C. PGA je također kompatibilan s industrijskim postupcima recikliranja PET-a, ne ometa čistoću i kvalitetu recikliranog PET-a.

Najveći industrijski proizvođač ambalaže od PGA je američka korporacija Kureha, koja svoj proizvod Kuredux proizvodi od 2011. godine. Kuredux je materijal kojega razgrađuju mikroorganizmi u kompostu tijekom mjesec dana, a razlaže se na CO₂ i vodu. Certificiran je u Japanu, Europi i Sjedinjenim Američkim Državama (Anonymous 2).

8.3. POLIBUTILEN ADIPAT-KO-TEREFTALAT (PBAT)

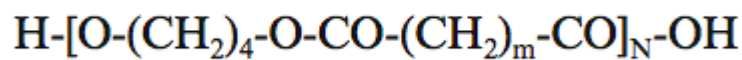
PBAT je petrokemijski alifatski-aromatski poliester, u potpunosti razgradiv prirodnim enzimima iz mikroorganizama (Jiang i sur., 2006). Kompanija BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) je razvio ovaj polimer koji se može u potpunosti kompostirati, a mehaničkim svojstvima je sličan PE. Ovaj materijal se može proizvoditi na standardnoj opremi za poliolefine, pa je tako uz dodatak aditiva i optimizaciju uvjeta proizvodnje moguće proizvesti proizvode za razne primjene (Eubeler i sur., 2010).

Komercijalno ime materijala proizvedenog od kompanije BASF je Ecoflex, a često se dodaje škrobu ili PLA kako bi se poboljšale karakteristike tih materijala. Komercijalno ime mješavine PLA i PBAT-a se naziva Ecovio. PBAT se dodaje PLA kako bi se poboljšala procesibilnost materijala, odnosno on se ponaša kao sredstvo za podmazivanje pri ekstruziji na niskim temperaturama (Jiang i sur., 2006). Ecoflex i Ecovio imaju dobra mehanička svojstva, a mogu bit zamjena za PE i PS. Oba materijala su svoju primjenu pronašli u prehrambenoj industriji u obliku stezne folije, ambalaži za prodaju nekoliko proizvoda u primarnoj ambalaži (tzv. six pack). Osim toga, proizvode se prozirni kruti spremnici za hranu, neprozirni spremnici (npr. čaše za mlijeko) i laminirani proizvodi od papira s PBAT premazom (npr. jednokratne čaše za tople napitke). Ecoflex u takvoj ambalaži služi kao zaštita od vlage, masnoće i temperature (Siegenthaler i sur., 2011).

8.4. POLIBUTILEN SUKcinat I Kopolimeri (PBS)

Polibutilen sukcinat i kopolimeri čine skupinu spojeva petrokemijskog podrijetla koji imaju odličnu biorazgradivost, toplinska svojstva i mogućnost toplinske procesabilnosti te mehanička

svojstva slična PP i PE. Monomeri iz kojih se proizvodi PBS su jantarna kiselina i 1,4-butandiol, a kopolimerizacijom s drugim spojevima moguće je stvoriti materijale različitih svojstava. PBS i kopolimeri se razgrađuju hidrolizom i enzimski u otopini lipaze, tlu, mulju i kopostu, s time da brzina razgradnje ovisi o građi lanca (Xu i Guo, 2010). Sažeta strukturna formula prikazana je na slici 7. Monomeri mogu biti petrokemijskog podrijetla, iako u novije vrijeme sve više proizvođača jantarnu kiselinu izdvaja iz metaboličkih puteva mikroorganizama, čineći tako PBS još održivijim. PBS se može proizvoditi u već postojećim uređajima za proizvodnju PE-LD, stoga za njegovu proizvodnju nema dodatnih troškova (Guidotti i sur., 2017)



Slika 7. Sažeta strukturna formula PBS-a (m=2) (Ichikawa i Mizokishi, 2011)

Sam PBS je prekrut materijal za fleksibilna pakiranja hrane. Velik broj istraživanja se usmjerilo na stvaranje materijala na bazi PBS-a, ali s manjom kristalnošću koja bi utjecala na povećanje fleksibilnosti materijala. U istraživanju Guidotti i sur. (2017) provedena je karakterizacija novih, slučajnih kopolimera PBS-a koji sadrže različite količine glikolnih podjedinica na bočnim stranama okosnice polimera. Dokazano je da nema promjene u toplinskoj stabilnosti, dok je vidljiv utjecaj na kristalnost i samim time na fleksibilnost materijala. Dobiveni materijali su pokazali jednaka svojstva propusnosti plinova kao i PE-LD, međutim moguće je i prilagoditi svojstva propusnosti ovisno o željenoj primjeni ambalaže.

Osim stvaranja kopolimera PBS-a, moguće je poboljšati svojstva ovog materijala dodatkom punila poput ZnO. Mnoga su istraživanja pokazala da anorganska punila poput ZnO mogu usporiti mikrobiološki rast i istovremeno poboljšati mehanička svojstva materijala. Tako je u istraživanju Petchwattana i sur. (2016) proučavan utjecaj aktivnog kompozitnog filma za pakiranje hrane koji se temelji na PBS-u i ZnO. ZnO se također pokazao kao dobro punilo za materijale poput PP i PHB. Testovima migracije u hranu u ovom istraživanju je dokazano da Zn^{2+} migrira u hranu tijekom 15 dana, i to najviše kada je octena kiselina korištena kao simulator hrane. To pokazuje da ovakvi kompozitni filmovi mogu naći primjenu u aktivnoj ambalaži za pakiranje hrane.

Vrlo je česta primjena škroba s PBS-om, kako bi se poboljšala svojstva obrade oba materijala. Materijal koji se sastoji od škroba i PBS-a je fleksibilan i biorazgradiv, a svoju je primjenu našao

u proizvodnji omota hrane, spremnika za hranu i plastičnih vrećica (Ayu i sur., 2018). Njegova se primjena još uvijek razvija, međutim provode se i istraživanja djelovanja modernih tehnologija na nove materijale. U radu Negrin i sur. (2018), zaključeno je da gama zračenje nije dobra metoda za sterilizaciju ambalaže od PBS-a i njegovih alifatskih kopoliestera, budući da su osjetljivi na zračenje i migracijom će imati značajan utjecaj na kvalitetu hrane. Osim toga, istraživanje je pokazalo da gama zračenje može biti upotrijebljeno kako bi se ubrzala biološka razgradnja.

Komercijalna proizvodnje PBS-a započela je 1993. godine, kada je kompanija Showa Highpolymer započela procesiranje ovog materijala pod imenom Bionolle, kao i procesiranje kompozita od PBS-a i škroba. PBS je materijal se naziva “pionirom zelene plastike” (Ichikawa i Mizokishi, 2011).

9. UTJECAJ BIORAZGRADIVIH KOMPOZITA NA ROK TRAJNOSTI

Kako bi se smanjila količina hrane koja se svakodnevno odbaci, prehrambena industrija se usredotočila na razvijanje pakiranja koja će produljiti rok trajnosti pakiranog proizvoda. Tehnologije poput modificirane atmosfere, aktivnog pakiranja i jestive ambalaže zahtijevaju materijale koji će biti nepropusni ili parcijalno propusni za vlagu i plinove, te omogućiti promjene tijekom skladištenja (primjerice migraciju antioksidansa i antimikrobnih spojeva) (Ramesh i sur., 2020).

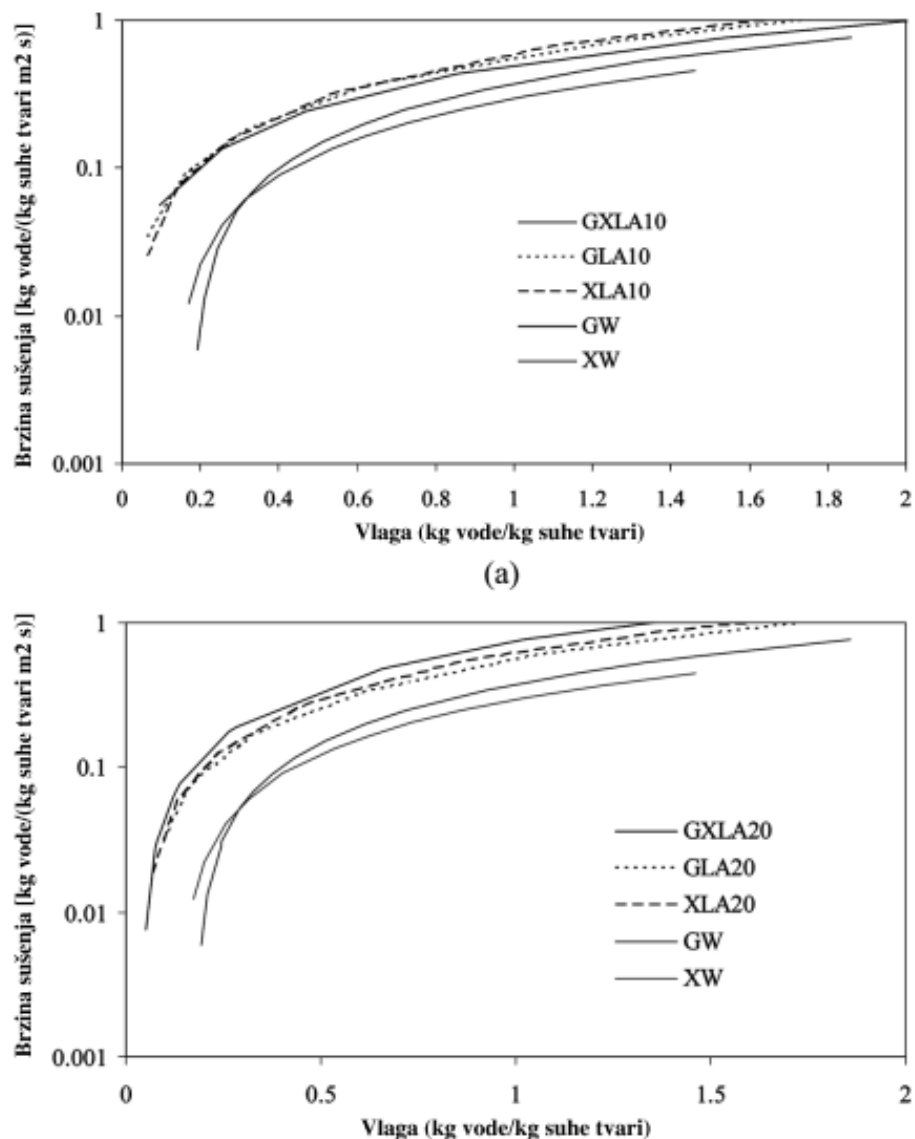
Prilikom dizajniranja biorazgradivog pakiranja za hranu, često se nedostaci nekog materijala uklanjaju stvaranjem bionanokompozita, odnosno miješanjem više vrsta materijala od kojih su čestice jednoga velike svega par nanometara. Jedan materijal čini matriks u koji se ugrađuju punila koja onda utječu na mehanička, toplinska i barijerna svojstva, a mogu i imati ulogu u aktivnom pakiranju koje produljuje trajnost hrane (Indumathi i sur., 2019; Fabra i sur., 2016; Robertson, 2013).

9.1. MEHANIČKA I BARIJERNA SVOJSTVA BIORAZGRADIVIH MATERIJALA

Velik broj biorazgradivih materijala prirodnog podrijetla nema dobra barijerna svojstva i zbog toga je njihova komercijalizacija ograničena. Kako bi se poboljšala svojstva i time produljio rok trajnosti hrane pakirane u biorazgradive materijale, razvoj je usmjeren obogaćivanju materijala kako bi se poboljšala barijera na kisik i vodenu paru.

Rezultati istraživanja već spomenutih u tekstu pokazuju da je moguće manipulirati svojstvima škroba i time dobiti jeftin, biorazgradiv materijal koji se može komercijalizirati. To se postiže dodatkom plastifikatora (Adihari i sur.), miješanjem s materijalima petrokemijskog podrijetla (Ferreira i sur., 2016), povećanjem udjela kristalne strukture kod celuloze (Hill i sur., 2009) te dodatkom akceptora kisika (Cacciotti i sur., 2018). Međutim, neka istraživanja su pokazala da je moguće postići suprotan efekt, pa poboljšanjem mehaničkih svojstava oslabiti barijerna svojstva (Biduski i sur., 2017; Adihari i sur., 2010).

Biduski i sur. (2017) su u svom istraživanju pokazali da je moguće oslabiti barijerna svojstva škrobnog filma ako se provodi dvostruka modifikacija škroba. Naglašeno je kako je potrebno paziti na količinu karbonilnih i karboksilnih skupina nastalih nakon kemijske modifikacije škroba, jer iako daju bolja mehanička svojstva, hidrofilna priroda tih kemijskih skupina će omogućiti bolju propusnost vodene pare. Također, slabljenje barijernih svojstava pokazao je škrob niskog udjela amiloze s dodatkom više od 15 % plastifikatora u istraživanju Adihari i sur. (2010). Rezultati su pokazali da male količine plastifikatora (glicerola i ksilitola) u škrobu omogućuju poboljšana barijerna svojstva, jer dolazi do skrućivanja lanaca škroba. Porastom udjela plastifikatora, poboljšava se protok vlage. Na slici 8 prikazani su rezultati ispitivanja protoka vlage. Vidljivo je da čisti plastifikatori imaju manji protok vlage nego plastificirani škrob. To je posljedica stvaranja vodikovih veza između plastifikatora i škroba, čiji je rezultat dislociranje vode i njeno slobodnije kretanje.



Slika 8. Utjecaj količine glicerola i ksilitola na porast količine vlage u termoplastičnom škrobu.
 a) Škrob : plastifikator = 90 : 10 i b) Škrob : plastifikator = 80 : 20 (G = glicerol; X = ksilitol)
 (Adihari i sur., 2010)

Budući da škrob kao samostalni materijal nije pokazao dobra barijerna svojstva, istraživači su se okrenuli pronalasku biorazgradive mješavine materijala koja sadrži škrob. Prema Robertsonu (2013), komercijalno dostupni materijali su najčešće mješavina škroba (60 - 85 %) i hidrofobnih polimera biološkog ili petrokemijskog podrijetla. Tako su se istraživači najviše okrenuli proučavanju svojstava mješavina škroba i PLA te škroba i PCL (Ferreira i sur., 2016). Prilikom proizvodnje mješavine škroba i PCL-a ne dolazi do značajne promjene mehaničkih svojstava materijala, međutim značajno se povećava hidrofobnost. To onemogućava prolaz vode, odnosno poboljšava barijerna svojstva materijala (Averous i sur., 2000). Ovu biorazgradivu mješavinu je

moguće primijeniti u prehrambenoj industriji, budući da visok postotak škroba smanjuje cijenu, a osim dobrih mehaničkih i barijernih svojstava, moguće je dizajnirati aktivno pakiranje (Alix i sur., 2013; Khalid i sur., 2018).

Istraživanje Fabra i sur. (2016) dovelo je do dizajniranja biorazgradivog materijala s odličnim barijernim svojstvima. Istraživanje se sastojalo od dva dijela: razvoja i karakterizacije folije koja će biti biorazgradiva i sa svojstvima zadovoljavajućima za pakiranje hrane. Glavni cilj istraživanja je bio proizvesti biorazgradivi materijal koji sadrži polimere prirodnog podrijetla, budući da se u prijašnjim radovima to pokazalo vrlo zahtjevnim jer prirodni materijali nisu pokazivali zadovoljavajuću adhezivnost. Koristeći TPS, bakterijsku celulozu i PHB, autori su razvili materijale dvjema metodama: u prvom postupku su koristili bakterijsku celulozu kao punilo PHB matriksu, a u drugom su koristili metodu elektroispredanja kako bi stvorili višeslojni film. Autori su odvojeno ispitivali propusnost nanokompozita i višeslojnih filmova. Rezultati ispitivanja propusnosti vlage i kisika su prikazani u tablicama 3 i 4.

Tablica 3. Propusnost vodene pare i kisika za nanokompozite škroba i bakterijske celuloze (Fabra i sur., 2016)

Nanokompozitni uzorak	Propusnost vodene pare ($\text{kg m Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Propusnost kisika ($\text{m}^3 \text{m Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$)
TPS	15,52	41
TPS - 2 % bak.celuloza	8,73	25
TPS - 10 % bak.celuloza	7,4	4,16
TPS - 15 % bak.celuloza	6,42	2,03
TPS - 20 % bak.celuloza	7,48	2,86

(TPS – termoplastični škrob)

Tablica 4. Propusnost vodene pare i kisika za višeslojne filmove od škroba i bakterijske celuloze s premazom od PHB-a (Fabra i sur., 2016)

Uzorak višeslojnog filma		Propusnost vodene pare (kg m Pa ⁻¹ s ⁻¹ m ⁻²)	Propusnost kisika (m ³ m Pa ⁻¹ s ⁻¹ m ⁻²)
Unutrašnji sloj	Vanjski sloj		
TPS	PHB	2,63	76,3
	PHB - 15 % bak. celuloza	0,71	79,4
TPS - 15 % bak.celuloza	PHB	0,74	74,6
	PHB - 15 % bak. celuloza	0,66	78,2

(TPS – termoplastički škrob; PHB – polihidroksibutirat)

U tablici 3 najbolje rezultate pokazuje nanokompozit TPS s dodatkom 15 % bakterijske celuloze, čak 46 % manju propusnost vodene pare nego čisti TPS. Autori smatraju da dodatak više od 15 % bakterijske celuloze utječe na stvaranje aglomerata pa zbog toga raste propusnost vodene pare i kisika pri dodatku 20 % bakterijske celuloze u TPS.

Do ideje stvaranja višeslojnog filma došlo je jer su i TPS i celuloza hidrofilni, stoga se ne mogu koristiti kao materijal za pakiranje hrane pri visokim vrijednostima relativne vlažnosti. Drugi materijal dizajniran u ovom istraživanju je bio višeslojni film temeljen na TPS-u i 15 % bakterijske celuloze, s vanjskim premazom od hidrofobnog PHB-a. U tablici 3 je prikazane su sve kombinacije materijala koje su dizajnirane, dok su u tablici 4 prikazane brojčane vrijednosti za foliju koja se smatrala najboljom za pakiranje hrane. Vanjski slojevi of PHB-a su pokazali odlično prijanjanje na TPS i celulozu, a postignuta je i smanjena propusnost vodene pare i kisika. Zanimljivo je da je propusnost kisika i vodene pare smanjena neovisno o sloju u koji je dodana bakterijska celuloza. Najveće smanjenje propusnosti na kisik pokazao je materijal koji je sadržavao bakterijsku celulozu u TPS-u i u PHB premazu.

Ovakav se materijal može koristiti kao zamjena za sintetske polimere koji se koriste u prehrambenoj industriji, jer iako pokazuju slabija svojstva od PET-a, propusnost im je u istom rangu kao i PE - LD koji se svakodnevno koristi za pakiranje voća i povrća.

Poboljšanje barijernih svojstava celuloze provedeno je i u istraživanju Ambrosio - Martin i sur. (2015). Autori su u matriks od hidrofobne PLA, dodali punilo od hidrofilne bakterijske celuloze.

Ispitivanja barijernih svojstava su izvršena na čistoj PLA, PLA s oligomerima LA (OLLA) i novodizajniranim nanokompozitima PLA - OLLA s raznim udjelima bakterijske celuloze. Za usporedbu, korištene su bakterijske celuloze spravljene na dva načina - sušenjem i sušenjem zamrzavanjem (eng. freeze drying) (bakterijska celuloza_{FD}). Novodizajnirani materijali su pokazali poboljšana barijerna svojstva zbog dobre disperzije nanokristala celuloze koji se ponašaju kao blokiraju agensi.

Barijerna svojstva u ovom radu su opisana kao svojstva prijenosa kisika (propusnost (P), difuzija (D) i koeficijent topljivosti (S)) i propusnost vodene pare (P_w). Rezultati za sve ispitivane materijale je prikazana u tablici 5.

Tablica 5. Vrijednosti propusnosti kisika i vodene pare za PLA, nanokompozite od PLA i bakterijske celuloze te nanokompozite PLA, oligomera LA i bakterijske celuloze (Ambrosio - Martin i sur., 2015).

Materijal	Svojstva prijenosa kisika (pri RH = 80 %)			Svojstva prijenosa vodene pare
	Propusnost (P) ($\times 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ m Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	Difuzija (D) ($\times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Koeficijent topljivosti (S) ($\times 10^{-6} \text{ g g}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	Propusnost (P_w) ($\times 10^{-14} \text{ kg m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
PLA	1,73	1,93	0,89	1,59
PLA - OLLA	1,76	2,05	0,86	1,58
PLA - bak. celuloza 0,5 %	1,69	2,12	0,8	1,44
PLA - bak. celuloza 1 %	1,58	1,91	0,83	1,45
PLA - bak. celuloza 3 %	1,52	1,98	0,77	1,45
PLA - bak. celuloza 5 %	1,36	1,94	0,7	1,34
PLA - bak. celuloza _{FD} 0,5 %	1,72	2,28	0,75	1,56
PLA - bak. celuloza _{FD} 1 %	1,72	2,15	0,8	1,54
PLA - bak. celuloza _{FD} 3 %	1,63	2,15	0,76	1,51
PLA - bak. celuloza _{FD} 5 %	1,63	2,3	0,71	1,46
PLA - OLLA 25% - bak. celuloza 5 %	1,31	2,07	0,63	1,28

(PLA – poli(mliječna kiselina); OLLA – oligomeri L-mliječne kiseline; FD – freeze dried, sušeno zamrzavanjem)

Vrijednosti propusnosti, difuzije i koeficijenta topljivosti kisika, te propusnost vodene pare su obrnuto proporcionalna udjelu bakterijske celuloze. Dodatak oligomera LA također je utjecao na smanjenje faktora prijenosa kisika i vodene pare. Iz tablice 5 je vidljivo da je najveće smanjenje propusnosti kisika pokazao uzorak s najveći udjelom nanoceluloze (5 %) i 25 % oligomera LA. Autori to objašnjavaju povećanjem udjela hidroksilnih skupina podrijetlom iz OLLA-e. Osim toga, oligomeri svojim prisustvom popunjavaju praznine unutar PLA matrice te se tako stvara slabije

propusan materijal. Rezultati istraživanja su pokazali da je disperzija bakterijske celuloze u LA oligomerima dobra metoda za postizanje ujednačenosti materijala jer dolazi do dobre interakcije molekula punila s visokomolekularnom PLA.

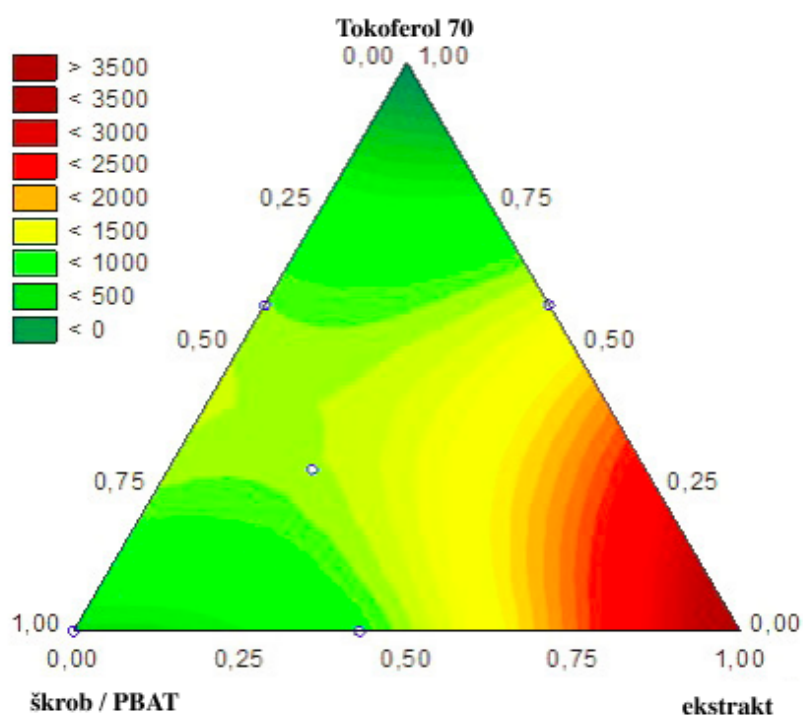
Zbog svoje sigurnosti, inercije u kontaktu s hranom i dobrih barijernih svojstava, ovaj se materijal može koristiti kao materijal za pakiranje hrane. Dokazana su zadovoljavajuća barijerna i mehanička svojstva, a dodatna prednost ovog biorazgradivog materijala je kompatibilnost s već postojećim industrijskim procesima obrade materijala.

9.2. AKTIVNA PAKIRANJA S ANTIOKSIDATIVNIM DJELOVANJEM

Materijali proizvedeni iz mješavine više materijala vrlo su rašireni budući da imaju odlična svojstva, a miješanje s jeftinijim materijalima (poput škroba) omogućuje nižu cijenu završnog proizvoda. U većem broju članaka vidljiv je isti princip dizajniranja aktivnog pakiranja - u matriks materijala koji ima zadovoljavajuća mehanička svojstva se ugrađuju antioksidansi prirodnog podrijetla.

Primjerice, u istraživanju Fidelis i sur. (2015) razvijeni su filmovi od TPS-a i PBAT-a s tokoferolom i ekstraktom kore avokada kako bi se proučila mogućnost korištenja tog materijala za aktivno pakiranje hrane. Posebna prednost kod TPS-a i ove mješavine materijala je da su proizvedeni na ekstruderu, dakle za njihovu industrijsku proizvodnju nije potrebno uvoditi nove strojeve. Dodatak antioksidansa tokoferola je reducirao propusnost vodene pare, a ekstrakt kore avokada je poboljšao mehanička svojstva materijala. Osim poboljšanja mehaničkih svojstava, u kori avokada identificirani su i izmjereni sljedeći antioksidansi: limunska kiselina, katehin hidrat, jabučna kiselina, epikatehin i vinska kiselina. Na slici 9 vidljivo je da folija od škroba, PBAT-a i ekstrakta kore avokada ima najjaču antioksidacijsku aktivnost. Autori tu pojavu objašnjavaju većom toplinskom stabilnošću ekstrakta kore avokada u usporedbi s tokoferolom.

Zaključeno je da se ova biorazgradiva folija može koristiti kao aktivno pakiranje hrane. Daljnja istraživanja upućuju na proučavanje djelovanja aktivnog pakiranja ovog tipa na masnu hranu, kako bi se spriječila lipidna oksidacija tijekom skladištenja i tako potvrdio antioksidacijski kapacitet materijala.



Slika 9. Vrijednosti antioksidacijskog kapaciteta za razvijene folije od škroba i PBAT-a, te folije od škroba i PBAT-a uz dodatak tokoferola i ekstrakta avokada (Fidelis i sur., 2015).

Celuloza se vrlo rijetko koristi kao samostalni materijal za pakiranje hrane, međutim često nalazi svoju primjenu u biokompozitima. Yu i sur. (2015) su dokazali da folija od metilceluloze s ugrađenim katehinima iz čaja (MC-TC folija) ima sposobnost hvatanja slobodnih radikala i očuvanja β -karotena kao osjetljive komponente hrane. U svom istraživanju proučavali su antioksidacijski i antimikrobni kapacitet metilceluloze s dodatkom katehina čaja te sposobnost zaštite β -karotena od degradacije. Kako je i pretpostavljeno, sposobnost oslobađanja katehina iz čaja ovisi o vezama između polimerne matrice i katehina. Katehini se u matrici nalaze u raznim oblicima: oni koji su vezani na površinu materijala, lako će se otpuštati i djelovati na mikroorganizme i procese oksidacije u hrani. Oni koji su ugrađeni duboko u mrežu metilceluloze će se vrlo teško otpuštati, ali će imati ulogu kao barijera vodenoj pari i kisiku.

Antioksidacijski kapacitet je izmjereno standardnim testovima s ABTS^{•+} i DPPH[•] radikalima, na način da se mjerila apsorbancija otopine prije izlaganja zračenju UV i vidljivog spektra. Rezultati su prikazani u tablici 6. Iz rezultata je vidljivo da čista metilceluloza nema antioksidacijski kapacitet. Dodatkom katehina (0,5; 1,0 i 2,0 %) vidljiva je i promjena u EC₅₀ (količina folije koja je potrebna da bi se koncentracija radikala smanjila za 50%). Zanimljivo da je najviša vrijednost EC₅₀ kod folije s najmanjom količinom katehina.

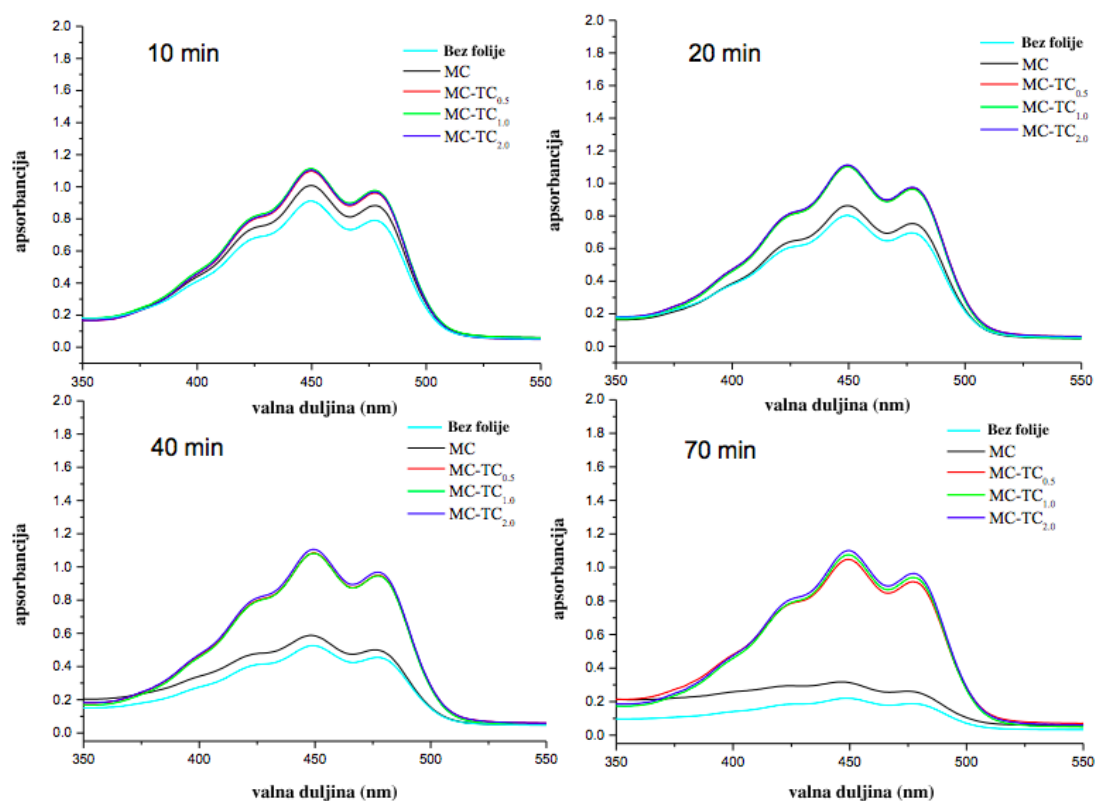
Antimikrobni kapacitet MC-TC folije dokazan je ispitivanjem rasta *E. coli* i *S. aureus*. Na sterilne filmove nanesen je 1 mL tekućine koja je imala koncentraciju $1 - 2 \times 10^4$ CFU mL⁻¹, te su rezultati izmjereni nakon 48 sati inkubacije. Iz rezultata je vidljivo da povećanjem koncentracije katehina dolazi do povećanja inhibicijskog efekta na obje bakterijske vrste.

Tablica 6. Antioksidacijska i antibakterijska svojstva folije od metilceluloze i razvijene folije od metilceluloze s dodatkom katehina iz čaja (Yu i sur, 2015).

	Količina katehina (mg g ⁻¹)	EC50 (mg mL ⁻¹)		Inhibicijski efekt (%)	
		ABTS•	DPPH•	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
MC film	nema	nemoguće detektirati	nemoguće detektirati	15,4 ± 1,8	13,6 ± 0,8
MC - TC _{0,5}	231,9 ± 15,8	46,7 ± 1,8	66,3 ± 2,2	80,1 ± 3,1	76,7 ± 1,5
MC - TC _{1,0}	378,1 ± 24,7	25,4 ± 0,9	35,1 ± 1,2	90,6 ± 2,4	82,5 ± 1,6
MC - TC _{2,0}	391,0 ± 32,6	23,9 ± 1,1	33,8 ± 1,6	93,6 ± 3,1	89,3 ± 1,9

(MC – TC – metil-celuloza s ugrađenim katehinima iz čaja)

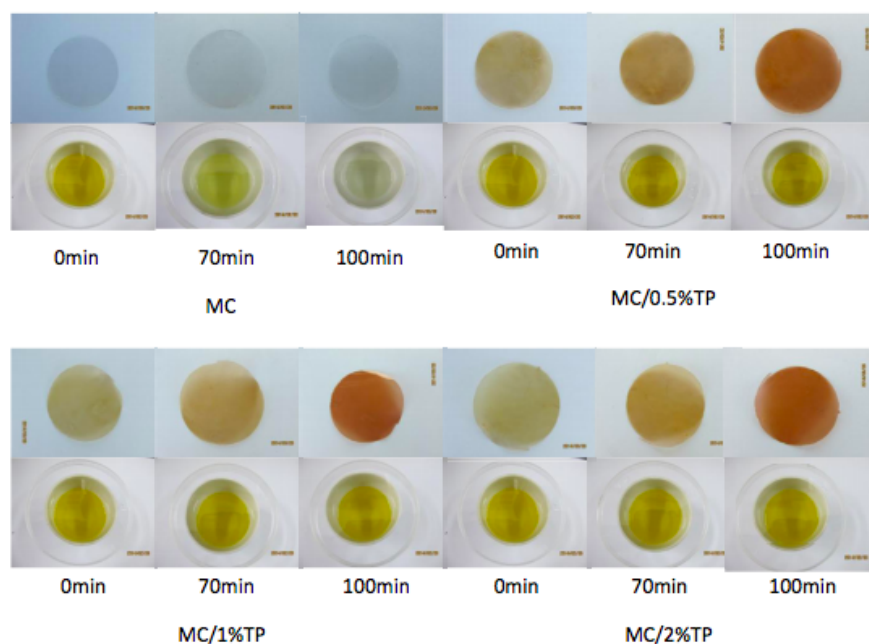
Treći efekt koji je poručavan u istraživanju Yu i sur. (2015) je sposobnost zaštite β-karotena od degradacije. β-karoten ima svoj apsorpcijski maksimum u vidljivom spektru (narančasta boja), međutim na njegovu degradaciju utječe zračenje vidljivog i UV spektra. Osim zračenja, faktor degradacije β-karotena mogu biti i slobodni radikali koji nastaju u hrani, budući da dolazi do pucanja dvostrukih veza u β-karotenu. Slika 10 pokazuje apsorpcijski spektar β-karotena koji je degradiran UV zračenjem. Vidljivo je da dolazi do snažne degradacije β-karotena nakon izlaganja zračenju u trajanju od 70 minuta, bez obzira radi li se o kontrolnom uzorku (β-karoten bez folije) ili uzorku prekrivenom čistom metil celulozom. Dodatkom katehina iz čaja, apsorbanacija se tijekom 70 minuta ne mijenja značajno, a očuvanje β-karotena je proporcionalno koncentraciji katehina u foliji.



Slika 10. Apsorpcijski spektar β -karotena nakon degradacije UV svjetlom. β -karoten je bio zaštićen folijom od čiste metilceluloze, te razvijenim folijama s dodatkom 0,5 %, 1,0 % i 2,0 % katehina iz čaja. (Yu i sur., 2015)

Na slici 11 vidljivo je da dolazi do promjene boje folije prilikom izlaganja UV zračenju, ali i boje uzorka β -karotena. Nakon 100 minuta izlaganja, β -karoten koji je bio prekriven metilcelulozom promijenio je svoju boju, dok su uzorci prekriveni folijom s katehinom ostali iste boje. Također došlo je do posmeđivanja sve tri folije u koje su dodani katehini - iz svijetlo smeđe boja se promijenila u crvenkasto - smeđu.

Katehini iz čaja se mogu dodavati u kompleksne sustave kako bi pomogli prevenciji degradacije β -karotena i drugih komponenti hrane, odnosno mogu se koristiti prilikom stvaranja aktivnog biorazgradivog pakiranja hrane.



Slika 11. Promjena boje folije i uzorka β-karotena nakon izlaganja UV zračenju u trajanju od 100 minuta. (Yu i sur., 2015)

U radu Rukmanikrishnan i sur. (2020), razvijen je biokompozit od gelan gume, 2 - hidroksietil celuloze i lignina koji se može koristiti za primjenu u pakiranju hrane, ali i u medicini. Materijal je razvijen kao prozirna folija s blago smeđom bojom, međutim dodatak lignina da materijalu dao odlične karakteristike. Osim unaprijeđenja toplinskih i mehaničkih svojstava i porasta hidrofobnosti materijala, lignin je doprinjeo i UV zaštiti te antioksidativnoj aktivnosti pakiranja. Ovakva se folija u budućnosti preporuča za pakiranje hrane osjetljive za UV zračenje.

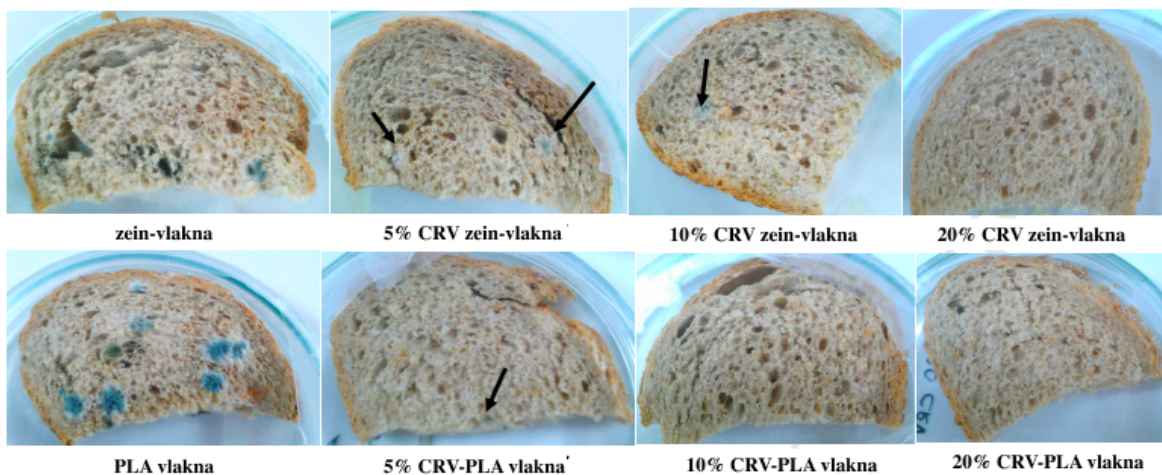
Zaštita masne hrane antioksidansima iz aktivnog biorazgradivog pakiranja dokazana je u istraživanju Burgos i sur. (2017). U biorazgradivo pakiranje od PLA i PHB, inkorporirani su oligomeri mliječne kiseline (OLA) kao plastifikatori i karvakrol kao antioksidans. Karvakrol je fenolni spoj iz ulja origana i timijana koji ima antimikrobno djelovanje na bakterije prisutne u hrani. Zbog termičke stabilnosti, bilo je moguće ovaj materijal proizvesti ekstruzijom. Materijal je pokazao odličnu barijeru za vodenu paru, a propusnost kisika se smanjila dodatkom punila karvakrola. Nije bilo značajne promjene zbog migracije punila u simulator vodene hrane, a migracija punila u masnu hranu je pokazala pozitivni učinak na oksidaciju lipida i tako pokazala potencijal da produži trajnost hrane. Svi uzorci novodizajnirane folije s dodatkom karvakrola su pokazali antioksidacijsku aktivnost, bez značajnijih razlika (tablica 7). Autori to objašnjavaju činjenicom da nakon procesiranja materijala zaostaje oko $0,4 \text{ mg mL}^{-1}$ karvakrola u ekstraktu, što

je dovoljno da se postigne antioksidacijska aktivnost. Kako je navedeno u radu, drugi autori su dobili iste rezultate prilikom inkorporacije karvakrola u druge polimerne matrice (polipropilen, zein i hitozan).

Tablica 7. Postotak inhibicije DPPH za folije od PLA, PHB s dodatkom OLA i karvakrola (Burgos i sur., 2017)

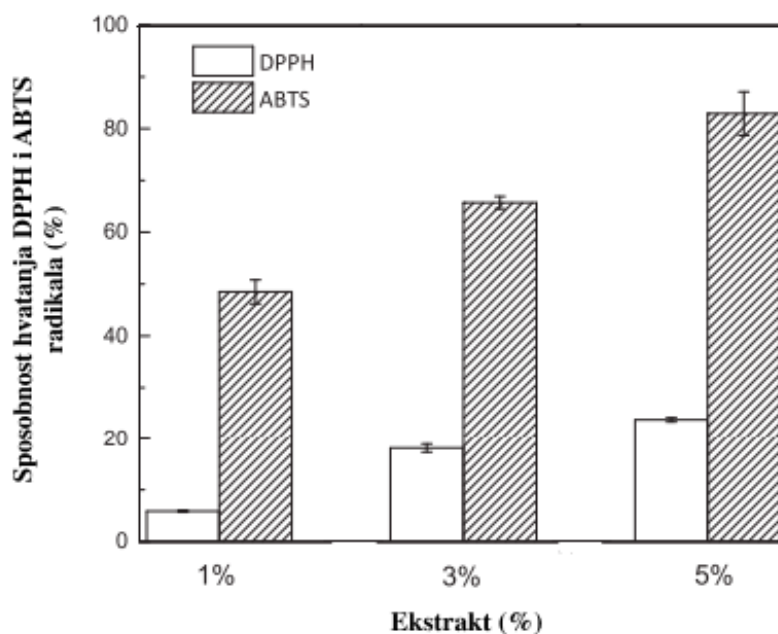
Materijal	Inhibicija DPPH (%)
PLA_15PHB_10Crv	64 ± 2
PLA_15PHB_15OLA_10Crv	56 ± 6
PLA_15PHB_20OLA_10Crv	58 ± 4

PLA se u više istraživanja pokazao kao odličan matriks za inkorporaciju antioksidansa. Tako su Altan i sur. (2018) su osmislili biokompozitno pakiranje od PLA i zeinom s dodatkom karvakrola. Karvakrol se inkapsulirao u elektrospun zeina i PLA. Ovisno o koncentraciji karvakrola u pakiranju i površinskoj morfologiji vlakana, karvakrol se će ispuštati u hranu i djelovati antimikrobno. 20 % karvakrola u kompozitima je u ovom istraživanju pokazalo inhibiciju 99,6 % i 91,3 % plijesni i kvasaca na kruhu. Rezultati ispitivanja na kruhu su vidljivi na slici 12. Dakle ovo pakiranje se može koristiti za produljenje roka trajnosti hrane. U istraživanju Ramos i sur. (2014) PLA nanokompoziti s ugrađenim antioksidansom timolom dokazano je da se produljuje trajnost hrane pakiranjem u ovaj biorazgradivi nanokompozit, iako se oko 30 % timola gubi procesiranjem materijala.



Slika 12. Prikaz rasta aerobnih mikroorganizama na bijelom pšeničnom kruhu pakiranom u biorazgradivo pakiranje od PLA i zeina s ugrađenim karvakrolom (CRV), 7 dana pri 25 °C (Altan i sur., 2018).

Novija istraživanja se usmjeravaju ka valorizaciji ukupnog otpada od prehrambene industrije kako bi se stvorila nova aktivna i biorazgradiva pakiranja za hranu s antioksidativnom aktivnošću. Moguće je, primjerice, koristiti otpad od proizvodnje soka od jabuke kako bi se stvorilo aktivno pakiranje na bazi nanoceluloze i PHA, budući da zaostali trop sadrži značajne količine antioksidansa (Urbina i sur., 2019). Na slici 13 je vidljivo da ovaj nanokompozit pokazuje djelovanje na DPPH i ABTS radikala.



Slika 13. Sposobnost hvatanja slobodnih radikala (DPPH i ABTS) nanokompozita od celuloze i PHA s ugrađenim timolom (Urbina i sur., 2019).

Osim samostalnih antioksidansa, mnogo je istraživanja provedeno o antioksidacijskoj aktivnosti esencijalnih ulja. Njihov dodatak u jestive filmove omogućuje antioksidativnu i antimikrobnu aktivnost, a istovremeno djeluju na strukturu materijala te njegova fizikalna i biološka svojstva. Problem koji je posebno naglašen u dodatku esencijalnih ulja je njihova nestabilnost pri višim temperaturama koje su potrebne pri lijevanju i ekstruziji filmova za ambalažu (Atares i Chiralt, 2016).

9.2. AKTIVNA PAKIRANJA S ANTIMIKROBNIM DJELOVANJEM

Smatra se da biorazgradiva pakiranja obećavaju na polju produljenja trajnosti hrane, čuvajući funkcionalna i tehnološka svojstva hrane, smanjujući gubitak na masi, produljujući rok trajnosti i tako reduciraju troškove.

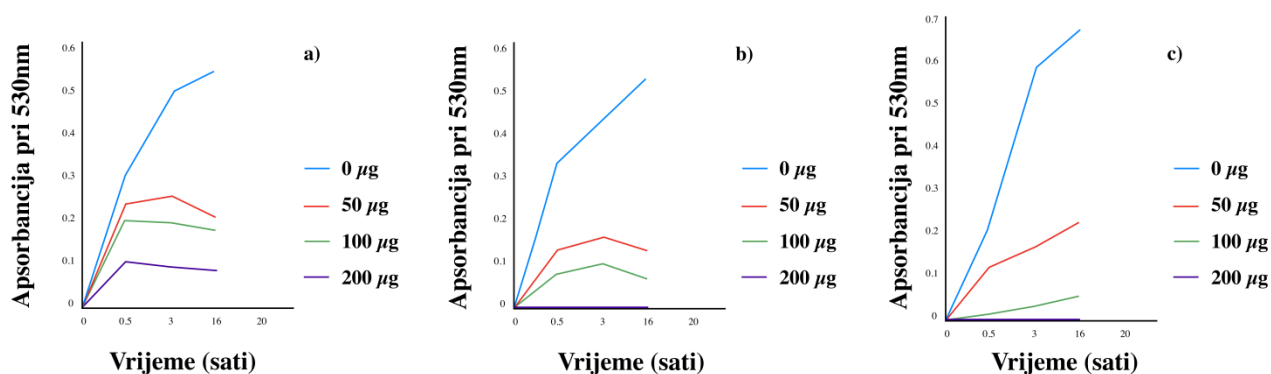
Prilikom proizvodnje biorazgradivih materijala moguće je stvarati aktivna pakiranja s antimikrobnim djelovanjem tako da se u sami matriks filma inokuliraju spojevi s antimikrobnim djelovanjem. Oni se mogu podijeliti u dvije skupine prema svome podrijetlu: anorganski i organski spojevi. U anorganske spojeve spadaju oksidi metala poput ZnO, CuO, SiO₂, CaO i TiO₂. U organske spojeve spadaju enzimi, polifenoli i organske kiseline. Veći broj autora se usmjerio na istraživanje anorganskih spojeva, budući da su termostabilni pa se stoga mogu koristiti u industrijskim procesima koji zahtijevaju visoke temperature pri proizvodnji (Al-Tayyar i sur., 2020).

Nanočestice ZnO i TiO₂ imaju antimikrobnu aktivnost protiv patogena koji se najčešće nalaze u hrani (vrste *Salmonella typhi*, *Klebsiella pneumoniae*, *Shigella flexneri*). Antimikrobni efekt ovih nanočestica je istraživani u radu Venkatasubbu i sur. (2016). Autori su rezultate opisali kao minimalnu koncentraciju koja je potrebna za inhibiciju (MIC₅₀), krivuljom bakterijskog rasta i praćenjem koncentracije reaktivnih kisikovih vrsta (ROS). U tablici 8 prikazane su koncentracije MIC₅₀ za sva tri bakterijska patogena. MIC₅₀ je najniža koncentracija nanočestice koja je potrebna kako bi se inhibiralo 50 % bakterijske populacije tijekom inkubacije 24 sata. Iz rezultata se može očitati da antibakterijska aktivnost ovisi direktno o koncentraciji nanočestica.

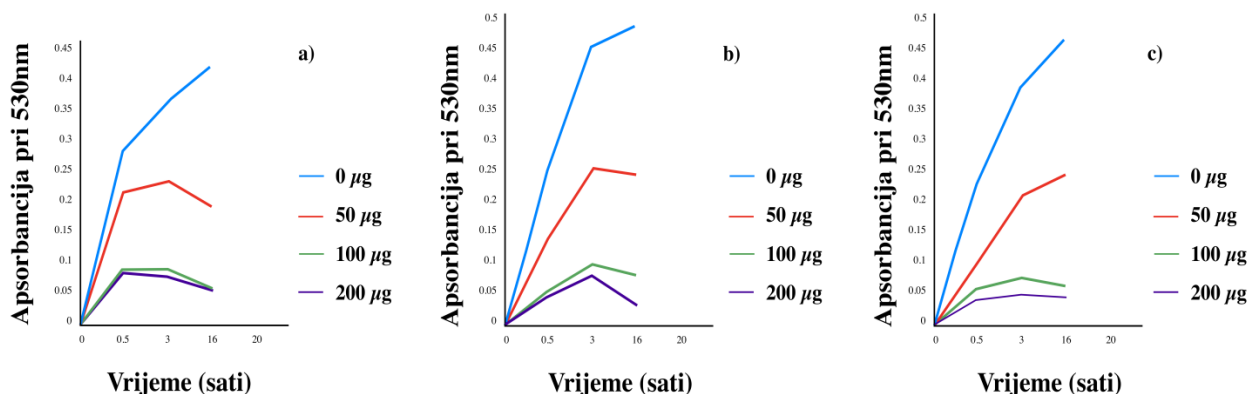
Tablica 8. Minimalne inhibitorne koncentracije za (MIC_{50}) (Venkatasubbu i sur., 2016)

Testirana bakterijska vrsta	MIC_{50} za ZnO ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	MIC_{50} za TiO_2 ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
<i>Salmonella typhi</i>	$12,5 \pm 1,2$	$19,3 \pm 1,3$
<i>Klebsiella pneumonia</i>	$23,7 \pm 1,5$	$22,6 \pm 1,6$
<i>Shigella flexneri</i>	$42,0 \pm 1,7$	$48,5 \pm 1,8$

Dobiveni rezultati su grafički opisani prikazom krivuljama bakterijskog rasta. Rezultati su vidljivi na slikama 14 (za ZnO) i 15 (za TiO_2). Svaka bakterijska stanica ima četiri faze rasta: lag fazu, log (eksponencijalnu) fazu, stacionarnu fazu i fazu umiranja. Pri povoljnim uvjetima rasta bakterijske stanice vrlo brzo postižu eksponencijalnu fazu rasta, u kojoj broj stanica eksponencijalno raste. Dodatnom nanočestica smanjuje se vrijeme trajanja eksponencijalne faze i tako se postiže bakteriostatski efekt. Mehanizam kojim se objašnjava djelovanje nanočestica na stanice je uništavanje integriteta stanične membrane. Dodatkom nanočestica u stanicu, dolazi da stvaranja veće količine reaktivnih kisikovih vrsta (ROS) u koncentraciji većoj no što je antioksidacijski kapacitet stanice. ROS ulaze u lipidni dvosloj stanične membrane, uzrokuju oksidacijski stres i započinju lančanu reakciju lipidne peroksidacije te razaraju proteine i DNK, što dovodi do apoptoze.



Slika 14. Krivulja bakterijskog rasta prilikom dodatka nanočestica ZnO: a) *Salmonella typhi* b) *Klebsiella pneumonia* c) *Shigella flexneri* (Venkatasubbu i sur., 2016)

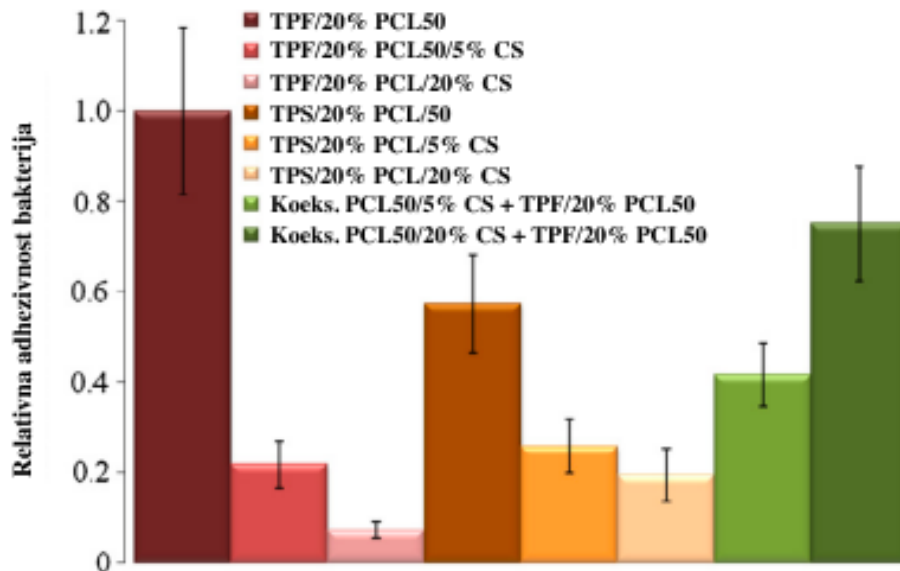


Slika 15. Krivulja bakterijskog rasta prilikom dodatka nanočestica TiO₂: a) *Salmonella typhi* b) *Klebsiella pneumonia* c) *Shigella flexneri* (Venkatasubbu i sur., 2016)

Primjena polifenola kao antimikrobnih spojeva raširena je među istraživačima. Polifenoli propolisa korišteni u stvaranju aktivnog pakiranja od kitozana pokazali su aktivnost na bakterijske vrste *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli*, i *Pseudomonas aeruginosa* (Siripatrawan i Vitchyakitti, 2016). Moguće je inkorporirati polifenolne spojeve raznih biljaka u biokompozite kako bi se stvorilo aktivno pakiranje za hranu. Primjerice, Khalid i sur. (2018) su stvorili hibridno pakiranje od PCL-a, škroba i ekstrakta šipka. PCL se pokazao kao odličan matriks u ovom biokompozitu, budući da se njegova ekstruzija provodi pri temperaturama od 80 °C, pri kojima polifenolni spojevi iz šipka ostaju stabilni.

Istraživanje Alix i sur. (2013) je pokazalo manju adhezivnost bakterija na višeslojni film od škroba i PCL s dodatkom kitozana. U radu je uspoređena relativna adhezivnost bakterija na višeslojnim filmovima i mješavini materijala koja je nastala koekstruzijom. Prva skupina filmova je proizvedena plasificiranjem termoplastičnog brašna (TPF) s glicerolom (20 % masenog udjela) i vodom (10 % masenog udjela), dvostrukom ekstruzijom i turbomješanjem. Dodano je 20 % PCL-a, te 0, 5 i 20 % kitozana. Druga skupina ispitivanih materijala dizajnirana je na bazi TPS-a s dodatkom 0, 5 i 20 % kitozana. Treća skupina izrađena je procesom koekstruzije PCL-a i 5 i 20 % kitozana s termoplastičnim škrobom s 20 % PLC-a. Na slici 16 su prikazani rezultati: materijali od termoplastičnog brašna (prva skupina) nijansama crvene boje, materijali od termoplastičnog škroba nijansama narančaste boje i koekstrudirani materijali nijansama zelene boje. Koekstrudirani film ima slabiju efikasnost. To se objašnjava slabijom aktivnosti kitozana kada je dodan u PCL maticu, umjesto kao sloj u višeslojnom filmu. Iz ovog, ali i drugih istraživanja (Wang i sur., 2011)

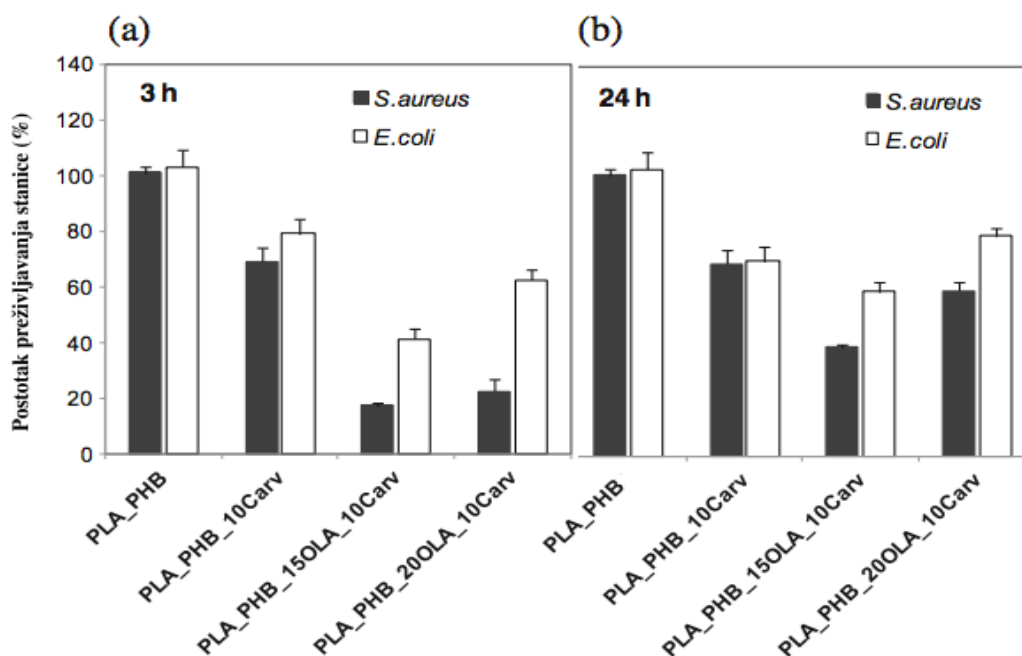
vidljivo je da je biorazgradive višeslojne filmove moguće proizvoditi već postojećim tehnologijama. Međutim aktivnost pakiranja će ovisiti o tehnologiji njegove proizvodnje, odnosno o mogućnosti migracije aktivne tvari iz materijala u pakirani proizvod.



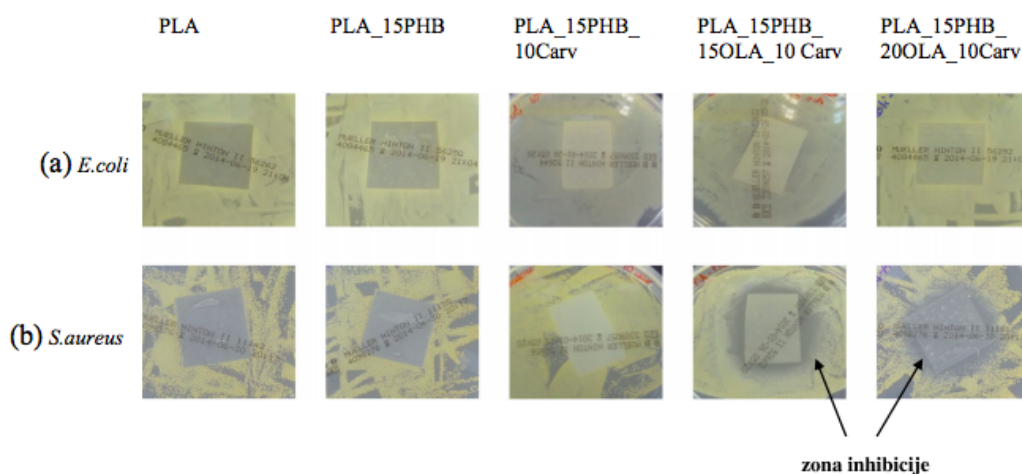
Slika 16. Prikaz relativne adhezije bakterija *Pseudomonas fluorescens* MF37 poslije dvosatne inkubacije na 28 °C (Alix i sur., 2013).

Burgos i sur. (2017) su dizajnirali bionanokompozit na bazi PLA i PHB, uz dodatak karvakrola kao antimikrobnog sredstva. Osim PLA, dio uzoraka je sadržavao i oligomere mliječne kiseline (OLA) koji su se pokazali presudni za antimikrobni učinak karvakrola. Na slici 17 vidljivo je da inokulirane bakterijske stanice imaju potpunu mogućnost preživljavanja u PLA_PHB materijalu. Dodatkom karvakrola kao antimikrobnog agensa, vidljiv je pad broja preživjelih stanica. Najveća inhibicija je vidljiva pri dodatku 15 % OLA, dok se porastom udjela OLA inhibicija smanjuje. Autori to objašnjavaju time da se dodatkom OLA poboljšava pokretljivost makromolekularnih lanaca u materijalu i time se omogućava difuzija karvakrola u simulator hrane, dok dodatak veće količine oligomera ima suprotan učinak. Jasno je da ovaj materijal predstavlja dobro rješenje za biorazgradivo pakiranje hrane ukoliko se poštuje dobra proizvođačka praksa. Također, vidljiva je razlika između efekta karvakrola na preživljavanje *E. coli* i *S. aureus*: vidljiv je slabiji efekt na inhibiciju *E. coli* (slika 18). Na slici je vidljivo da je karvakrol pokazao antimikrobno djelovanje na hranjivu podlogu inokuliranu *S.aureus*, dok nije bilo značajnijeg efekta na *E. coli*. To je objašnjeno činjenicom da je, kada se uspoređuje efekt na Gram pozitivne i Gram negativne bakterije, veća količina antimikrobnog agensa potrebna za postizanje istog efekta na Gram

negativnim bakterijama. Karvakrol je hidrofobna molekula, stoga će se lako umetnuti unutar lipidnog dvosloja stanične membrane Gram pozitivnih bakterija, uzrokovati nekontrolirani prolaz tvari i smrt bakterijske stanice.

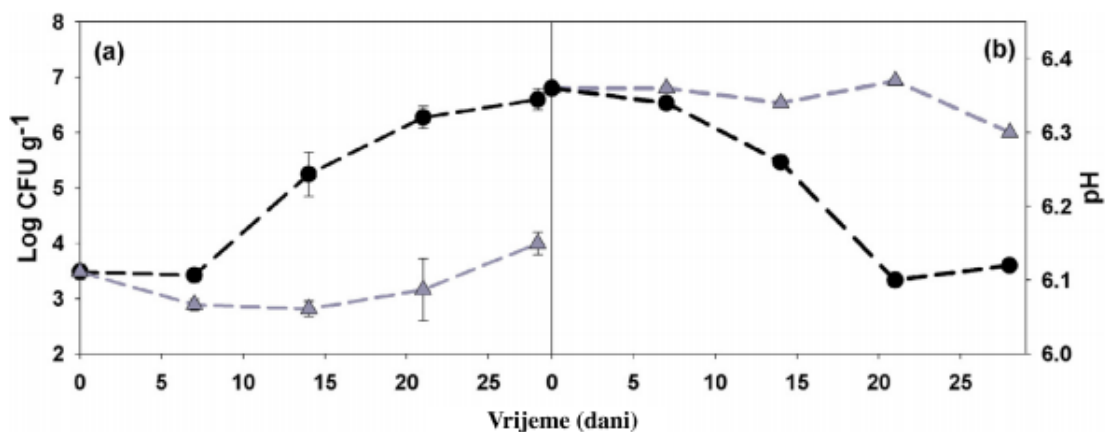


Slika 17. Prikaz antimikrobne aktivnosti materijala PLA_PHB na bakterijske vrste *S. aureus* i *E. coli* nakon: a) 3 sata; b) 24 sata. Rast bakterija na materijalu PLA_PHB bez karvakrola je označen sa 100 % (Burgos i sur., 2017).



Slika 18. Rezultati ispitivanja djelovanja folije od PLA i PHB s dodatkom OLA i karvakrola (Burgos i sur., 2017).

Correa i sur. (2017) koristili su nizin, kao jedini baktericid odobren za korištenje u hrani, u PHB/PCL filmu. Budući da su oba materijala biorazgradiva i čine snažnu barijeru na plinove, ovakav se film pokazao kao odlično rješenje za pakiranje mesa. Naime, rezultati su pokazali da je moguće produljiti rok trajanja kuhane rezane šunke 7 do 28 dana, budući da je pakiranje pokazalo antimikrobno djelovanje protiv bakterije *Lactobacillus plantarum* (bakterija koja se koristi kao model za pokvareno meso). Na slici 19 jasno je vidljiva razlika između kontrolnog pakiranja (PHB/PCL) i aktivnog pakiranja (PHB/PCL s nizinom). Aktivno pakiranje je pokazalo inhibiciju rasta i slabiji pad pH sve do 21. dana kada je vidljiv porast broja bakterijskih stanica. Kontrolno pakiranje pokazuje nagli rast broja stanica popraćen naglim padom pH već peti dan inkubacije.



Slika 19. a) Rasta *L. plantarum* CRL961 i b) promjene pH tijekom 28 dana pri 5 °C. Δ predstavlja krivulju aktivnog pakiranja, O kontrolno pakiranje (Correa i sur., 2017)

10. ZAKLJUČCI

Pregledom znanstvenih članaka na temu biorazgradivih pakiranja hrane, zaključeno je sljedeće:

1. Bioplastika koja se koristi za hranu mora osim biorazgradivosti, biti i sigurna u kontaktu s hranom te utjecati na produljenje roka trajnosti. Stoga se znanost o materijalima sve više okreće pronalasku materijala koji će biti bazirani na biološkim izvorima, ali svojim mehaničkim i toplinskim svojstvima moći konkurirati tradicionalnoj plastici.
2. Neki biorazgradivi materijali biološkog podrijetla poput škroba i celuloze već imaju dodijeljen GRAS status što ih čini sigurnom ambalažom za hranu. Zbog izražene hidrofilnosti, škrob i celuloza se raznim tehnikama kombiniraju s hidrofobnim polimerima poput PLA, PCL, PBAT i PHA.
3. Nakon postizanja dobrih barijernih i mehaničkih svojstava kombiniranjem više vrsta materijala, autori se okreću dizajniranju aktivnog pakiranja kako bi se produljila trajnost hrane. Dodatkom antioksidansa kao punila u biorazgradivu matricu moguće je postići antioksidacijski i antimikrobni učinak na pakiranu hranu.
4. Biorazgradivi materijali su odlična alternativa plastici petrokemijskog podrijetla u prehrambenoj industriji, budući da je njihova primjena sve raširenija i njihovim se razvojem može utjecati na kvalitetu i trajnost hrane bez da se negativno utječe na okoliš.
5. Novi znanstveni fokus je izdvajanje antioksidansa iz otpada prehrambene industrije, kako bi se još više smanjila količina otpada.
6. Antioksidacijski efekt su pokazali ekstrakti biljaka poput avokada i katehini iz čaja, te antioksidansi poput tokoferola i karvakrola.

11. LITERATURA

Adhikari, B., Chaudhary, D., Clerfeuille, E. (2010) Effect of plasticizers on the moisture migration behavior of low-amylose starch films during drying. *Dry. Technol.* **28(4)**, 468-480.

Al-Tayyar, N., Youssef, A., Al-Hindi, R. (2020) Antimicrobial food packaging based on sustainable bio-based materials for reducing foodborne pathogens: A review. *Food Chem.* **310**, 125915.

Alix, S., Mahieu, A., Terrie, C., Soulestin, J., Gerault, E., Feuilleley, M., Gattina, R. Edond, V., Ait-Younesd, T., Leblanca, N. (2013) Active pseudo-multilayered films from polycaprolactone and starch based matrix for food-packaging applications. *Eur. Polym. J.* **9(6)**, 1234-1242.

Altan, A., Aytac, Z., Uyar T. (2018) Carvacrol loaded electrospun fibrous films from zein and poly(lactic acid) for active food packaging. *Food Hydrocoll.* **81**, 48-59.

Ambrosio-Martín, J., Fabra, M. J., Lopez-Rubio, A., Lagaron, J. M. (2015) Melt polycondensation to improve the dispersion of bacterial cellulose into polylactide via melt compounding: enhanced barrier and mechanical properties. *Cellulose.* **22**, 1201–1226.

Anonymous 1, What are bioplastics? <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>> pristupljeno 5. lipnja 2020.

Anonymous 2, About Kuredux <<http://www.kuredux.com/en/about/index.html>> pristupljeno 15. lipnja 2020.

Anonymous 3, PepsiCo Joins R&D Consortium Developing 100 % Bio-Based Bottles. 13. rujna 2018. <<https://www.environmentalleader.com/2018/09/pepsico-bio-based-bottles/>> pristupljeno 15. lipnja 2020.

Anonymous 4, 29. siječnja 2019. <<https://www.coca-colacompany.com/news/coca-cola-expands-access-to-plantbottle-ip>> pristupljeno 15. lipnja 2020.

Ariosti, A. (2015) Global legislation for regenerated cellulose materials in contact with food. *Global Legislation for Food Contact Materials*. 109-139.

ASTM D6400 – 19; Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities

ASTM D6866 – 20; Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis

ASTM D996 – 16; Standard Terminology of Packaging and Distribution Environments

Atarés, L., Chiralt, A. (2016) Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. *Trends Food Sci Technol*. **48**, 51-62.

Averous, L. (2000) Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. *Polymer*. **41(11)**, 4157-4167.

Ayu, R., Khalina, A., Harmaen, A., Zaman, K., Jawaid, M., Lee, C. (2018) Effect of modified tapioca starch on mechanical, thermal, and morphological properties of PBS blends for food packaging. *Polymers*. **10(11)**, 1187.

Bedane, A., Eić, M., Farmahini-Farahani, M., Xiao, H. (2015) Water vapor transport properties of regenerated cellulose and nanofibrillated cellulose films. *J. Membr. Sci.* **493**, 46-57.

Biduski, B., Silva, F., Silva, W., Halal, S., Pinto, V., Dias, A., Zavarese, E. R., (2017) Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. *Food Chem*. **214**, 53-60.

Bresan, S., Sznajder, A., Hauf, W., Forchhammer, K., Pfeiffer, D., Jendrossek, D. (2016) Polyhydroxyalkanoate (PHA) Granules Have no Phospholipids. *Sci. Rep.* **6(1)**.

Brigham, C., Riedel, S. (2019) Polymers and adsorbents from agricultural waste. *Byproducts from Agriculture and Fisheries*. 523-544.

Bucci, D., Tavares, L., Sell, I. (2007) Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polym. Test.* **26(7)**, 908-915.

Burgos, N., Armentano, I., Fortunati, E., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Cristofaro, F., Visai, L., Jiménez, A., Kenny, J. M. (2017) Functional properties of plasticized bio-based poly(lactic acid)_poly(hydroxybutyrate) (PLA_PHB) films for active food packaging. *Food Bioproc. Tech.* **10(4)**, 770-780.

Cacciotti, I., Mori, S., Cherubini, V., Nanni, F. (2018) Eco-sustainable systems based on poly(lactic acid), diatomite and coffee grounds extract for food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* **112**, 567-575.

Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., Auras, R. (2016) Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **107**, 333-366.

Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J., Vázquez, M. (2017) Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocoll.* **68**, 136-148.

Chen, L., Pelton, R., Smith, T. (2016) Comparative life cycle assessment of fossil and bio-based polyethylene terephthalate (PET) bottles. *J. Clean. Prod.* **13**, :667-676.

Chiellini, E., Corti, A. (2015) Oxo-biodegradable plastics: who they are and to what they serve—present status and future perspectives. *Polyolefin Compounds and Materials.* 341-354.

Corre, Y., Bruzaud, S., Audic, J., Grohens, Y. (2012) Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study. *Polym Test.* **31(2)**, 226-235.

Correa, J., Molina, V., Sanchez, M., Kainz, C., Eisenberg, P., Massani, M. (2017) Improving ham shelf life with a polyhydroxybutyrate/polycaprolactone biodegradable film activated with nisin. *Food Packag. Shelf Life* **11**, 31-39.

Drieskens, M., Peeters, R., Mullens, J., Franco, D., Lemstra, P., Hristova-Bogaerds, D. (2009) Structure versus properties relationship of poly(lactic acid). I. Effect of crystallinity on barrier properties. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **47(22)**, 2247-2258.

Din, M., Ghaffar, T., Najeeb, J., Hussain, Z., Khalid, R., Zahid, H. (2020) Potential perspectives of biodegradable plastics for food packaging application-review of properties and recent developments. *Food Addit Contam.* **37(4)**, 665-680.

Direktiva 94/62/EZ Europskog parlamenta i vijeća od 20. prosinca 1994. o ambalaži i ambalažnom otpadu (13/Sv. 064)

Drosg, B., Fritz, I., Gattermayr, F., Silvestrini, L. (2015) Photo-autotrophic production of poly(hydroxyalkanoates) in cyanobacteria. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **29(2)**, 145-156.

Edgar, K., Buchanan, C., Debenham, J., Rundquist, P., Seiler, B., Shelton, M., Tindall, D. (2001) Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.* **26(9)**, 1605-1688.

Fabra, M., López-Rubio, A., Ambrosio-Martín, J., Lagaron, J. (2016) Improving the barrier properties of thermoplastic corn starch-based films containing bacterial cellulose nanowhiskers by means of PHA electrospun coatings of interest in food packaging. *Food Hydrocoll.* **61**, 261-268.

Ferreira, A., Alves, V., Coelho, I. (2016) Polysaccharide-based membranes in food packaging applications. *Membranes.* **6(2)**, 22.

Fidelis, J. C. F., Monteiro, A. R. G., Scapim, M. R. S., Monteiro, C. C. F., Morais, D. R., Claus, T., Visentainer, J. V., Yamashita, F. (2015) Development of an active biodegradable film containing tocoferol and avocado peel extract. *Ital. J. Food Sci.* **27**, 468-475

Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A. (2009) Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules.* **10(1)**, 162-165.

Gemili, S., Yemenicioğlu, A., Altinkaya, S. (2010) Development of antioxidant food packaging materials with controlled release properties. *J. Food Eng.* **96(3)**, 325-332.

Getachew, A., Woldeesenbet, F. (2016) Production of biodegradable plastic by polyhydroxybutyrate (PHB) accumulating bacteria using low cost agricultural waste material. *BMC Res. Notes*, **9(1)**.

Gouvea, D., Mendonça, R., Soto, M., Cruz, R. (2015) Acetate cellulose film with bacteriophages for potential antimicrobial use in food packaging. *LWT* **63(1)**, 85-91.

Guidotti, G., Soccio, M., Siracusa, V., Gazzano, M., Salatelli, E., Munari, A., Lotti, N. (2017) Novel random PBS-based copolymers containing aliphatic side chains for sustainable flexible food packaging. *Polymers*. **9(12)**, 724.

Gruber, P. R., Hall, E. S., Kolstad, J. J., Iwen, M. L., Benson, R. D., Borchardt, R. L. (1993) Continuous process for the manufacture of lactide and lactide polymers. US Patent 6326458 B1

Hill, C., Norton, A., Newman, G. (2009) The water vapor sorption behavior of natural fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **112(3)**, 1524-1537.

Huang, C., Zhu, J., Chen, L., Li, L., Li, X., (2014) Structural changes and plasticizer migration of starch-based food packaging material contacting with milk during microwave heating. *Food Control*. **36(1)**, 55-62.

Ichikawa, Y., Mizukoshi, T. (2011) Bionolle (Polybutylenesuccinate). U: Rieger, B., Künkel, A., Coates, G., Reichardt, R., Dinjus, E., Zevaco, T. *Synthetic Biodegradable Polymers. Advances in Polymer Science*, vol 245. Springer, Berlin.

IfBB (2019) *Biopolymers Facts and Statistics*, IfBB - Institute for Bioplastics and Biocomposites, Hannover.

Indumathi, M., Saral Sarojini, K., Rajarajeswari, G. (2019). Antimicrobial and biodegradable chitosan/cellulose acetate phthalate/ZnO nano composite films with optimal oxygen permeability and hydrophobicity for extending the shelf life of black grape fruits. *Int. J. Biol. Macromol.* **132**, 1112-1120.

ISO 472:2013, Plastics - Vocabulary.

ISO 13432:2002, Packaging Recoverable Through Composting & Biodegradation.

ISO 14852:2018, Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium — Method by analysis of evolved carbon dioxide.

ISO 14855-2:2018, Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions — Method by analysis of evolved carbon dioxide — Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test.

Isotton, F., Bernardo, G., Baldasso, C., Rosa, L., Zeni, M. (2015) The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starches films. *Ind. Crops Prod.* **76**, 717-724.

Jafarzadeh, S., Jafari, S., Salehabadi, A., Nafchi, A., Uthaya Kumar, U., Khalil, H. (2020) Biodegradable green packaging with antimicrobial functions based on the bioactive compounds from tropical plants and their by-products. *Trends Food Sci. Technol.* **100**, 262-277.

Jakubowicz, I., Enebro, J. (2012) Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. *Polym. Degrad. Stab.* **97(3)**, 316-321.

Jamshidian, M., Tehrany, E., Imran, M., Jacquot, M., Desobry, S. (2010) Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **9(5)**, 552-571.

Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K. L. (2015) Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science.* **347(6223)**, 768-771.

Jiang, L., Wolcott, M., Zhang, J. (2006) Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules.* **7(1)**, 199-207.

Kale, R. D., Gorade, V. G., Bhor, S. (2017) Preparation of self-reinforced cellulose composite using microcrystalline cellulose. *Indian J. Sci. Res.* **16**, 113-117.

Khalid, S., Yu, L., Feng, M., Meng, L., Bai, Y., Ali, A., Liu, H., Chen, L. (2018) Development and characterization of biodegradable antimicrobial packaging films based on polycaprolactone, starch and pomegranate rind hybrids *Food Packag. Shelf Life* **18**, 71-79.

Khan, B., Bilal Khan Niazi, M., Samin, G., Jahan, Z. (2016) Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material-A Review. *J Food Process Eng* **40(3)**, e12447.

Khosravi-Darani, K., Bucci, D. Z. (2015) Application of poly(hydroxyalkanoate) in food packaging: improvements by nanotechnology. *Chem Biochem Eng Q* **29(2)**, 275-285.

Kiatkamjornwong, S., Thakeow, P., Sonsuk, M. (2001) Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets. *Polym. Degrad. Stab.* **73(2)**, 363-375.

Kong, J., Yu, Y., Pei, X., Han, C., Tan, Y., Dong, L. (2017) Polycaprolactone nanocomposite reinforced by bioresource starch-based nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol.* **102**, 1304-1311.

Lavoine, N., Givord, C., Tabary, N., Desloges, I., Martel, B., Bras, J. (2014) Elaboration of a new antibacterial bio-nano-material for food-packaging by synergistic action of cyclodextrin and microfibrillated cellulose. *Innov Food Sci Emerg Technol.* **26**, 330-340.

Lindman, B., Karlström, G., Stigsson, L. (2010) On the mechanism of dissolution of cellulose. *J. Mol. Liq.* **156(1)**, 76-81.

López de Dicastillo, C., Bustos, F., Guarda, A., Galotto, M. (2016) Cross-linked methyl cellulose films with murta fruit extract for antioxidant and antimicrobial active food packaging. *Food Hydrocoll.* **60**, 335-344.

Mallardo, S., De Vito, V., Malinconico, M., Volpe, M., Santagata, G., Di Lorenzo, M. (2017) Biodegradable poly(butylene succinate)-based composites for food packaging. *Springer Water*, 199-204.

Masood, F. (2017) Polyhydroxyalkanoates in the food packaging industry. *Nanotechnology Applications in Food*, 153-177.

- Mecozzi, M., Nisini, L. (2019) The differentiation of biodegradable and non-biodegradable polyethylene terephthalate (PET) samples by FTIR spectroscopy: A potential support for the structural differentiation of PET in environmental analysis. *Infrared Phys. Technol.* **101**, 119–126.
- Mehta, R., Kumar, V., Bhunia, H., Upadhyay, S. (2005) Synthesis of poly(lactic acid): A review. *J Macromol Sci Polymer Rev.* **45(4)**, 325-349.
- Nakafuku, C., Yoshimura, H. (2004) Melting parameters of poly(glycolic acid). *Polymer.* **45(11)**, 3583-3585.
- Narayan, R. (2006) Biobased and biodegradable polymer materials: rationale, drivers, and technology exemplars. *ACS Symposium Series*, 282-306.
- Narayanan, M., Loganathan, S., Valapa, R., Thomas, S. and Varghese, T. (2017) UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* **99**, 37-45.
- Negrin, M., Macerata, E., Consolati, G., Quasso, F., Genovese, L., Soccio, M., Giola, M., Lotti, N., Munari, A., Mariani, M. (2018) Gamma radiation effects on random copolymers based on poly(butylene succinate) for packaging applications. *Radiat. Phys. Chem.*, **142**, 34-43.
- Obruca, S., Sedlacek, P., Koller, M., Kucera, D., Pernicova, I. (2018) Involvement of polyhydroxyalkanoates in stress resistance of microbial cells: Biotechnological consequences and applications. *Biotechnol. Adv.* **36(3)**, 856-870.
- Osong, S., Norgren, S., Engstrand, P. (2015) Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose.* **23(1)**, 93-123.
- Panyachanakul, T., Sorachart, B., Lumyong, S., Lorliam, W., Kitpreechavanich, V., Krajangsang, S. (2019) Development of biodegradation process for Poly(DL-lactic acid) degradation by crude enzyme produced by *Actinomadura keratinilytica* strain T16-1. *Electron. J. Biotechnol.* **40**, 52-57.
- Petchwattana, N., Covavisaruch, S., Wibooranawong, S., Naknaen, P. (2016) Antimicrobial food packaging prepared from poly(butylene succinate) and zinc oxide. *Measurement.* **93**, 442-448.

Portillo, F., Yashchuk, O., Hermida, É. (2016) Evaluation of the rate of abiotic and biotic degradation of oxo-degradable polyethylene. *Polym Test.* **53**, 58-69.

Poulat, F. (2011) Method for producing a bio-pet polymer. US Patent Method for producing a bio-pet polymer 9695276 B2

Pulidindi, K., Pandey, H. (2018) Polyglycolic Acid Market Size By Form (Fiber, Film), By Application (Medical, Packaging, Shale Gas Extraction), Industry Analysis Report, Regional Outlook, Growth Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2016 – 2024. <<https://www.gminsights.com/industry-analysis/polyglycolic-acid-market>> pristupljeno 20. lipnja 2020.

Ramesh, M., Narendra, G., Sasikanth, S. (2020) A review on biodegradable packaging materials in extending the shelf life and quality of fresh fruits and vegetables. *Waste Management as Economic Industry Towards Circular Economy.* 59-65.

Ramos, M., Jiménez, A., Peltzer, M., Garrigós, M. (2014) Development of novel nanobiocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging. *Food Chem.* **162**, 149-155.

Ritchie, H., Roser, M. (2018) Plastic pollution. <<https://ourworldindata.org/plastic-pollution>> pristupljeno 25. svibnja 2020.

Robertson, G. L. (2010) *Food Packaging and Shelf Life: A Practical Guide*, 1. izd., CRC Press, Boca Ranton.

Robertson, G. L. (2013) *Food Packaging Principles and Practice*, 3. izd., CRC Press, Boca Ranton.

Roy, P., Surekha, P., Rajagopal, C. (2011) Surface oxidation of low-density polyethylene films to improve their susceptibility toward environmental degradation. *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (4), 2765-2773.

Rukmanikrishnan, B., Ramalingam, S., Rajasekharan, S., Lee, J., Lee, J. (2020) Binary and ternary sustainable composites of gellan gum, hydroxyethyl cellulose and lignin for food packaging applications: Biocompatibility, antioxidant activity, UV and water barrier properties. *Int. J. Biol. Macromol.* **153**, 55-62.

Saeidlou, S., Huneault, M., Li, H., Park, C. (2012) Poly(lactic acid) crystallization. *Prog. Polym. Sci.* **37(12)**, 1657-1677.

Sasanuma, Y., Yamamoto, H., Choi, S. (2019) Structure–property relationships of poly(glycolic acid) and poly(2-hydroxybutyrate). *Macromolecules.* **52(10)**, 3730-3746.

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(48)**, p.n/a-n/a.

Selke, S.E.M., Culter, J. D. (2016) *Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations*. Carl Hanser Verlag GmbH Co Hg, Munchen.

Siegenthaler, K., Künkel, A., Skupin, G., Yamamoto, M. (2011) Ecoflex® and Ecovio®: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics. *Synthetic Biodegradable Polymers*. 91-136.

Siracusa, V., Rosa, M. (2018) Sustainable Packaging. *Sustainable Food Systems from Agriculture to Industry*. 275-307.

Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Rosa, M. (2008) Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends Food Sci. Technol.* **19(12)**, 634-643.

Siripatrawan, U., Vitchayakitti, W. (2016) Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis. *Food Hydrocoll.* **61**, 695-702.

Siró, I., Plackett, D. (2010) Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose.* **17(3)**, 459-494.

Soares, N., Hotchkiss, J. (1998) Bitterness reduction in grapefruit juice through active packaging. *Packag. Technol. Sci.* **11(1)**, 9-18.

Song, J., Murphy, R., Narayan, R., Davies, G. (2009) Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philos. Trans. R. Soc. Lond., B, Biol. Sci.* **364(1526)**, 2127-2139.

Souza, L., Shivakumar, S. (2017) Polyhydroxyalkanoates (PHAs) – Biodegradable Polymers for “Green” Food Packaging Materials. U: Rai., V. (2017) *Recent Advances in Biotechnology*, 2. izd., Shree Publishers & Distributors, New Delhi, str. 149 - 162

Urbina, L., Eceiza, A., Gabilondo, N., Corcuera, M., Retegi, A. (2019) Valorization of apple waste for active packaging: multicomponent polyhydroxyalkanoate coated nanopapers with improved hydrophobicity and antioxidant capacity. *Food Packag. Shelf Life* **21**, 100356.

Uredba Komisije (EU) br. 10/2011 od 14. siječnja 2011. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom

Vartiainen, J., Vähä-Nissi, M., Harlin, A. (2014) Biopolymer Films and Coatings in Packaging Applications—A Review of Recent Developments. *Mater Sci Appl.* **05(10)**, 708-718.

Venkatasubbu, G., Baskar, R., Anusuya, T., Seshan, C., Chelliah, R. (2016) Toxicity mechanism of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles against food pathogens. *Colloids Surf. B* **148**, 600-606.

Wang, T. J., Wang, I. J., Chen, S., Chen, Y. H., Young, T. H. (2011) The phenotypic response of bovine corneal endothelial cells on chitosan/polycaprolactone blends. *Colloids Surf. B.* **90**, 236–43.

Wang, S., Lu, A., Zhang, L. (2016) Recent advances in regenerated cellulose materials. *Prog. Polym. Sci.* **53**, 169-206.

Wrona, M., Salafranca, J., Nerín, C. (2017) Fast assessment of oxo-biodegradable polyethylene film oxidation by surface-enhanced Raman scattering with in situ formation of a silver nanoparticle substrate. *J. Mater. Chem. C.* **5(2)**, 463-469.

Xu, J., Guo, B. (2010) Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnol. J.* **5(11)**, 1149-1163.

Yu, S., Tsai, M., Lin, B., Lin, C., Mi, F. (2015) Tea catechins-cross-linked methylcellulose active films for inhibition of light irradiation and lipid peroxidation induced β -carotene degradation. *Food Hydrocoll.* **44**, 491-505.

Zhao, G., Lyu, X., Lee, J., Cui, X., Chen, W. (2019) Biodegradable and transparent cellulose film prepared eco-friendly from durian rind for packaging application. *Food Packag. Shelf Life* **21**, 100345.

12. DODACI

Popis korištenih skraćenica

Skraćenica	Značenje u tekstu
ASTM	Američko društvo za testiranje i materijale
BDP	Biorazgradivi polimeri
Bio-PE	Polietilen biološkog podrijetla
Bio-PET	Polietilen tereftalat biološkog podrijetla
BOPP	Biorijentirani polipropilen
CA	Celulozni acetat
Crv	Karvakrol
CS	Kitozan
DNK	Deoksiribonukleinska kiseline
EG	Etilenglikol
EVOH	Etilen / vinil alkohol
MC	Metil celuloza
MC-TC	Metil celuloza - katehini iz čaja
MFC	Mikrofibrilna celuloza
MIC ₅₀	Minimalna inhibitorna koncentracija tvari
OBD	Oksi-biorazgradivi polimeri
OLA	Oligomeri poli(mliječne kiseline)
PBAT	Polibutilen adipat-ko-tereftalat
PBS	Polibutilen sukcinat
PCL	Polikaprolakton
PE	Polietilen
PE-LD	Polietilen niske gustoće
PEN	Polietilen naftalat

PET	Polietilen tereftalat
PGA	Poliglikolna kiselina
PHA	Polihidroksialkanoati
PHB	Poli(3-hidroksibutirat)
PHBV	Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat),
PHV	Poli(3-hidroksivalerat)
PLA	Poli(mliječna kiselina)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PTA	Pročiščena tereftalatna kiselina
PVdC	Poli(viniliden-klorid)
PVOH	Polivinil alkohol
RCF	Regenerirani celulozni film
RCF	Regenerirana celuloza
ROS	Reaktivne kisikove vrste
scl-PHA	Kratkolančani polihidroksialkanoati
TPF	Termoplastično brašno
TPS	Termoplastični škrob

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mogega rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.



Lucija Boras