

Alicja
KaszubaJacek
Frydrych

Innowacyjne opakowania celulozowe do żywności

DOI 10.15199/65.2021.8.10

Dbałość o środowisko jest obecnie priorytetem zarówno dla konsumentów, jak i producentów opakowań. Świadomość ekologiczna i troska o przyszłość środowiska naturalnego wymusza transformację przemysłu opakowaniowego w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). Nowoczesne opakowania bezpieczne dla środowiska powinny być produkowane z surowców odnawialnych lub recyklatu, a gdy stają się odpadami powinny być biodegradowalne lub zdolne do recyklingu.

W 2019 r. poziom wykorzystania papieru i tektury w przemyśle opakowaniowym wyniósł 35,4%, z prognozą wzrostu do 37% w 2025 r. [16]. Trend wzrostu zastosowania papieru i tektury jest związany w dużej mierze z regulacjami prawnymi ograniczającymi produkcję opakowań z tworzyw sztucznych. Opakowania z papieru i tektury są przyjazne dla środowiska, można je produkować w obiegu zamkniętym, a wtórne włókna celulozowe mogą zostać ponownie wykorzystane do produkcji nowych opakowań. W 2019 r. wskaźniki recyklingu papieru i tektury kształtowały się na poziomie 72% w Europie i 46,4% w Polsce.

Opakowania celulozowe charakteryzują się wieloma zaletami, do których należą [3]:

- możliwość formowania opakowań miękkich lub sztywnych,
- odporność mechaniczna,
- łatwość zadruku,
- możliwość laminacji,
- niski koszt produkcji,
- możliwość recyklingu (surowiec odnawialny).

Do wad opakowań celulozowych zaliczane są [3]:

- niska barierowość wobec gazów,
- niska barierowość wobec substancji toksycznych,
- wysoka nasiąkliwość.

Odpowiednia modyfikacja materiałów celulozowych może znacząco zmieniać ich właściwości. Jedną z powszechnie stosowanych metod modyfikacji papieru i tektury jest stosowanie powłok funkcjonalnych na ich powierzchni. Skład powłoki, rodzaj zastosowanego nośnika powłokowego i wprowadzanych substancji aktywnych mają wpływ na unikatowe właściwości modyfikowanego powierzchniowo materiału celulozowego. Odpowiednio dobrana powłoka funkcjonalna może nadać materiałowi celulozowemu nowe cechy jakościowe, które są niezbędne do optymalnego zapakowania konkretnego produktu. Jest to szczególnie istotne w przypadku opakowań do żywności, kiedy to właśnie rodzaj zastosowanej powłoki ma wpływ na utrzymanie bezpieczeństwa

STRESZCZENIE:

Materiały celulozowe są często wykorzystywane do pakowania żywności. Jedną z powszechnie stosowanych metod modyfikacji ich właściwości jest powierzchniowe pokrywanie powłokami funkcjonalnymi. Dzięki powlekanii papier oraz tektura uzyskują nowe właściwości zależne od zastosowanej powłoki oraz wymagań dla konkretnych produktów zabezpieczonych

opakowaniem. Zastosowanie powłok funkcjonalnych umożliwia zabezpieczenie żywności przed rozwojem niekorzystnych przemian zachodzących w zapakowanej żywności. Wprowadzenie do składu powłoki substancji aktywnych wpływa na utrzymanie świeżości i jakości przechowywanych produktów spożywczych oraz utrzymanie ich bezpieczeństwa zdrowotnego.

SUMMARY:

Cellulose materials are very often used in food packaging. The functional surface coatings are one of the commonly used methods of modifying their properties. Thanks to the coating, paper and cardboard gain new properties depending on the type of coating used and the requirements for specific products protected by the packaging. The use of functional coatings enables

food protection against the development of unfavorable changes occurring in the packed food. The introduction of active substances into the composition of the coating helps to maintain freshness and high quality of stored food products and improve their health safety.

TITLE:

Innovative Cellulose Food Packaging

zdrowotnego, świeżości i jakości konsumenckiej przechowywanych produktów spożywczych [12, 13].

Dobranie odpowiedniego nośnika powłokotwórczego wywiera wpływ na wytrzymałość mechaniczną i elastyczność powłoki na powierzchni materiału celulozowego. Powłoki powinny być trwałe, nie ulegać deformacjom czy uszkodzeniom podczas formowania opakowania, ponieważ jej unikatowe właściwości mogłyby ulec pogorszeniu.

Powłoki są aplikowane na powierzchnię materiału celulozowego różnymi technikami, np. metodą powlekania lub techniką druku fleksograficznego. Grubość powłok może wynosić od kilku do kilkunastu mikrometrów.

POWŁOKI WODOODPORNE

Jedną z negatywnych właściwości papieru i tektury jest znaczna chłonność wody i wilgoci. Wysoka nasiąkliwość opakowań celulozowych ma wpływ na

SŁOWA KLUCZOWE:

opakowania celulozowe, powłoki funkcjonalne, produkty spożywcze

KEY WORDS:

cellulose packaging, functional coatings, food products

zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej, co powoduje deformację opakowań.

Trwałe połączenie papieru z materiałami polimerycznymi (z tworzyw sztucznych) jest jedną z metod zwiększania odporności tego materiału na nasiąkanie wodą. Laminaty papieru i tektury z warstwami różnych polimerów o wysokiej barierowości względem pary wodnej są formowane techniką ekstruzyjną. Do laminacji materiałów celulozowych stosowane są głównie polietylen (PE), polipropylen (PP) lub politereftalan etylenu (PET). Laminaty papieru z folią polimeryczną charakteryzują się wysoką odpornością na działanie wody, wyższą barierowością względem gazów oraz większą wytrzymałością mechaniczną niż czysty materiał celulozowy. Jednak obecność tworzywa sztucznego może utrudnić recykling materiału wielowarstwowego. Laminat na bazie papieru i tektury zawierający również tworzywa sztuczne może zostać poddany recyklingowi lub kompostowaniu po oddzieleniu warstw [11].

Alternatywą dla powłok z polimerów petrochemicznych są hydrofobowe warstwy wykonane z różnych substancji chemicznych np.: wosków, białek, węglowodanów (w tym biopolimerów). W przypadku zastosowania substancji biodegradowalnych otrzymany wielowarstwowy materiał celulozowy może być bezpośrednio poddawany recyklingowi lub kompostowaniu bez usuwania warstw [11].

Jako substancje powlekające i zabezpieczające powierzchnię materiału celulozowego przed nasiąkaniem stosowane są różnorodne materiały, które charakteryzują się dużą barierowością np. woski naturalne i syntetyczne, substancje polimeryczne, kopolimery oraz blendy wosków i polimerów. Poprzez modyfikację składu powłok można otrzymać nowy materiał opakowaniowy o odpowiednich właściwościach barierowych. Komercyjnie dostępne są różne wodne dyspersje kompozycji powłokowych odpornych na wilgoć na bazie poli (alkoholu winylowego), kopolimerów octanowo-akrylowych, poliuretanu, kopolimerów styrenobutadienowych i styrenowoakrylowych oraz różnych mieszanin wosków i kopolimerów etylenu [2, 7, 10, 14, 15]. Na właściwości barierowe materiału wielowarstwowego względem pary wodnej wpływ ma również grubość aplikowanej warstwy. W tabeli 1 przedstawiono przykładowe wyniki przepuszczalności pary wodnej WVTR dla papieru Kraft (o gramaturze 35 g/m²) z barierowymi powłokami otrzymanymi z różnych substancji chemicznych aplikowanych w postaci wodnych dyspersji (prace własne).

Tabela 1. Wpływ aplikowanej powłoki na przenikalność pary wodnej papieru

Table 1. Effect of the applied coating on the water vapor permeability of the paper

Rodzaj powłoki	Grubość powłoki (mokrej) [μm]	Przepuszczalność pary wodnej WVTR* [g/m ² 24 h]
Papier bez powłoki		8040
Skrobia modyfikowana (25%)	12	800
Polialkohol winylowy (10%)	12	16
Polialkohol winylowy (10%)	24	9
Polialkohol winylowy (15%)	12	27
Blenda wosku i kopolimeru etylenu (Aquaseal)	4	1210
Blenda wosku i kopolimeru etylenu (Aquaseal)	6	844
Blenda wosku i kopolimeru etylenu (Aquaseal)	12	570
Lakier dyspersyjny (Flexilack)	12	6

Objaśnienia: *Oznaczenia wykonano wg ASTM F-1249-13 [16] (temperatura 23,0±0,5°C, względna wilgotność RH 85±3%).

Źródło: Badania własne.

POWŁOKI O WŁAŚCIWOŚCIACH hydrosorpcyjnych

Aktywne materiały opakowaniowe na bazie materiałów celulozowych o właściwościach adsorpcji i desorpcji wilgoci można otrzymać poprzez zastosowanie odpowiednich higroskopijnych substancji w kompozycjach powłokowych. Celem międzynarodowego projektu HumidWRAP inicjatywy CORNET zakończonego w grudniu 2020 r. było opracowanie aktywnego materiału opakowaniowego na bazie materiału włóknistego kontrolującego zmiany wilgotności wewnątrz opakowania. Wnioskodawcą i koordynatorem w ramach krajowego projektu HumidWRAP została Polska Izba Odzysku i Recyklingu Opakowań (PIOIRO), natomiast bezpośrednimi wykonawcami byli: Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (CBIMO) oraz Łukasiewicz IBWCH oddział w Warszawie COBRO-Centrum Badawczo-Rozwojowe Opakowań [12].

Opracowanie innowacyjnego materiału na bazie papieru charakteryzującego się ściśle określoną przenikalnością pary wodnej będzie wykorzystane do konstrukcji opakowania do produktów spożywczych wrażliwych na działanie wilgoci.



Producent pellet spożywczych



• orkiszowe



• jaglane



• kukurydziane



• pszenne



• pszenne



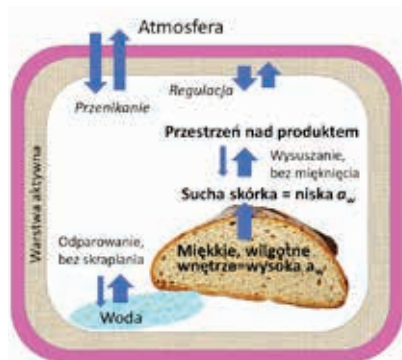
• ryżowe



• gryczane

UNO NATURA Sp. z o.o., ul. Mielecka 43, 33-140 Lisia Góra, tel. +48 14 692 53 35, E-mail: zamowienia@uno-natura.pl
 Osobom zainteresowanym zakupem pelletu wysyłamy próbki.

Wewnątrz opakowania z produktem zawierającym wodę zachodzi stan równowagi pomiędzy zawartością wody w produkcie i wilgocią uwalnianą z produktu w czasie przechowywania, oraz wilgocią i zawartością wody obecną w przestrzeni nad produktem, oraz barierowością materiału opakowaniowego względem pary wodnej (**rysunek 1**) [12].



Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 1. Stan równowagi wilgoci i wody wewnątrz opakowania z produktem wrażliwym na działanie wilgoci

Fig. 1. Balance of moisture and water inside a package with a moisture-sensitive product

Utrzymanie wilgotności na optymalnym poziomie (określonym dla danego produktu spożywczego) poprzez zastosowanie aktywnego materiału opakowaniowego o właściwościach hydrosorpcyjnych pozwoli na bezpieczne przechowywanie żywności przez dłuższy czas. Podczas realizacji projektu opracowano wieloskładnikowe powłoki zawierające aktywne związki nieorganiczne jako regulatory wilgotności, które aplikowano na papier. Do substancji absorbujących wodę zalicza się nie tylko związki nieorganiczne (krzemiany, chlorki), ale również związki organiczne (celuloza, skrobia) czy polimery (polialkohol winylowy, sole kwasu akrylowego). W projekcie Humi-gWRAP produktem modelowym było pieczywo, a konkretnie chleb pszenno-żytni. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że optymalna wilgotność wewnątrz opakowania z chlebem wynosi RH 60-70%. Dla utrzymania wilgotności na takim poziomie opracowano innowacyjny materiał opakowaniowy typu „kanapka” na bazie papieru Kraft (o gramaturze 35 g/m²) z powłoką funkcjonalną zawierającą 25% skrobi modyfikowanej termicznie i 30% chlorku sodu (NaCl) z warstwą barierową jednostronną Aquaseal 2258 (**rysunek 2**) [5].



Źródło: [5].

Rys. 2. Opakowanie wielowarstwowe typu kanapka

Fig. 2. Multilayer package (sandwich type packaging)

W **tabeli 2** przedstawiono wartości przepuszczalności pary wodnej dla papieru Kraft z powłokami hydroaktywnymi zawierającymi chlorek sodu jako substancję aktywną absorbującą wilgoć.

Tabela 2. Przenikalność pary wodnej papieru z powłokami hydroaktywnymi

Table 2. Water vapor permeability of paper with hydroactive coatings

Rodzaj powłoki	Przepuszczalność pary wodnej WVTR* [g/m ² 24 h]
Papier bez powłoki	8040
Skrobia modyfikowana + 30% NaCl	728
„Kanapka” (gaz nośny od strony warstwy barierowej)	377
„Kanapka” (gaz nośny od strony papieru)	412

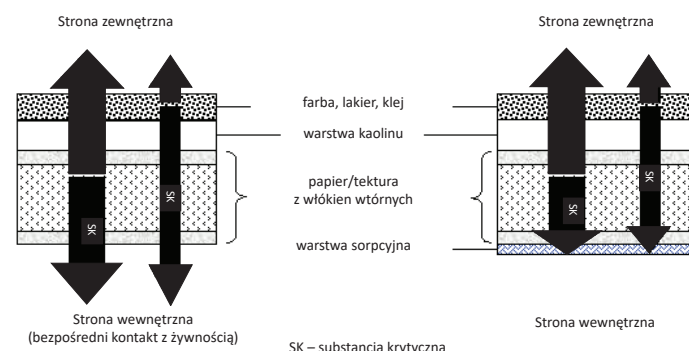
Objaśnienia: *Oznaczenia wykonano wg ASTM F-1249-13 [16] (temperatura 23,0±0,5°C, względna wilgotność RH 85±3%).

Źródło: Badania własne.

W oparciu o wyniki badań przechowalniczych stwierdzono, że zastosowanie opakowań z proponowanych materiałów zawierających chlorek sodu jako czynnik hydroaktywny skutkowało wydłużeniem świeżości chleba o jeden dzień. Analizowane były następujące parametry jakościowe chleba: ubytek masy, wilgotność skórki, wilgotność miększu, sprężystość, gumistość.

POWŁOKI ZATRZYMUJĄCE MIGRACJĘ substancji szkodliwych

Opakowania celulozowe przeznaczone do kontaktu z żywnością obecnie są produkowane nie tylko w włókien celulozowych pierwotnych, ale również częściowo lub całkowicie z włóknistego materiału wtórnego pochodzącego z recyklingu. W recyklicie celulozowym mogą być obecne pozostałości różnych substancji chemicznych pochodzących ze środków pomocniczych, plastifikatorów, barwników, farb drukarskich oraz innych substancji dodawanych w procesie produkcyjnym. Ponieważ opakowania z papieru i tektury nie stanowią wystarczającej bariery, toksyczne substancje mogą migrować do produktów spożywczych. Skuteczną barierą wobec substancji szkodliwych obecnych jako zanieczyszczenia we wtórnych włóknach celulozowych odzyskanych w procesie recyklingu oraz związków chemicznych wprowadzanych powierzchniowo (np. podczas drukowania czy lakierowania) może być warstwa sorpcyjna aplikowana od wewnętrznej strony opakowania (**rysunek 3**).



Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 3. Powłoki sorpcyjne w opakowaniach zawierających celulozę z wtórnego przetworzenia

Fig. 3. Sorption coatings in packages containing recycled cellulose

W ramach międzynarodowego projektu SoLaPack inicjatywy CORNET realizowanego w latach 2012-2014 opracowano powłoki sorpcyjne aplikowane na powierzchnię, pomiędzy opakowaniem celulozowym a produktem spożywczym [13]. W powłokach sorpcyjnych zatrzymujących migrację wybranych toksycznych związków chemicznych (benzofenonu, bisfenolu A, olejów mineralnych oraz ftalanów) zastosowano substancje o właściwościach sorpcyjnych charakteryzujących się rozwiniętą powierzchnią, dużą porowatością oraz objętością porów i mikroporów. Jako substancje sorpcyjne stosowano zeolity, cyklodekstryny, modyfikowane ziarna skrobiowe, glinokrzemiany-betonity oraz mieszaniny krzemionki kolloidalnej i wodorotlenku glinu [13].

Skuteczność zastosowania zeolitu oraz γ -cyclodekstryny jako substancji zatrzymujących migrację substancji krytycznych: benzofenonu, bisfenolu A, olejów mineralnych (suma MOSH i MOAH), sumy ftalanów: di 2-etyloheksylu (DEHP), dibutyli (DBP), diizobutyli (DIBP) i benzylobutyli (BBP) w powłokach, opracowanych w ramach projektu, aplikowanych na teksturę (o gramaturze 180 g/m²) przedstawiono w tabeli 3. Czynniki powłokotwórczymi były wodne emulsje żywicy styrenowo-akrylowej (Acronal) lub styrenowo-butadienowej (Styronal).

Tabela 3. Poziom ograniczenia migracji substancji krytycznych tekstury z powłokami sorpcyjnymi

Table 3. The level of limitation of the critical substance's migration of cardboard with sorption coatings.

Skład powłoki	Grubość powłoki [g/m ²]	Stopień zatrzymania migracji substancji krytycznych [w %]		
		Benzofenon	Bisfenol A	Oleje mineralne
Zeolit ABS DEO1000 + Acronal	7	33	83	93
Zeolit ABS DEO1000 + Styronal	7	90	83	85
Skrobia + γ -Cyclodekstryna + Glycerol + Kreda + Styronal	12	67	73	70

Badane materiały celulozowe z powłoką sorpcyjną charakteryzowały się większą wytrzymałością mechaniczną (oporem przy zginaniu, naprężeniem zrywającym, wydłużeniem względnym przy zerwaniu), w odniesieniu do papieru bez powłoki. W miejscach bindowania stwierdzono ciągłość powłoki.

POWŁOKI O WŁAŚCIWOŚCIACH antybakteryjnych

Celem wprowadzenia antymikrobiologicznego składnika do powłok nakładanych na powierzchnie materiału opakowaniowego jest zapobieganie rozwojowi lub ograniczenie wzrostu mikroorganizmów powodujących psucie się zapakowanego produktu [4]. Obecność składnika o działaniu biobójczym w opakowaniu może ograniczyć lub eliminować stosowanie konserwantów dodawanych bezpośrednio do żywności. Jako substancje bioaktywne stosowane są różne związki chemiczne uznawane za bezpieczne w kontakcie z żywnością i dopuszczone do użytku przez przemysł spożywczy. W przemyśle opakowaniowym duże zastosowanie mają bakteriocyny, a zwłaszcza nizyna [2]. Nizyna (policykliczny peptyd) stosowana jest w przemyśle mleczarskim, mięsny oraz w przetwórstwie owocowo-warzywnym jako naturalny i bezpieczny biokonserwant (oznaczenie E 234). Opakowania wykonane

z tworzyw sztucznych lub włókien celulozowych z powłoką zawierającą nizynę charakteryzują się właściwościami antybakteryjnymi i są skuteczne wobec bakterii kwasu mlekowego, bakterii tlenowych gram dodatnich oraz drobnoustrojów patogennych. Jako czynnik antybakteryjny w powłokach mogą być stosowane jony metali takich jak srebro, miedź, cynk, które są wprowadzone w formie mikroemulsji [6]. Materiał celulozowy z powłoką zawierającą jony metali uzyskuje właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze. Popularnymi naturalnymi środkami antymikrobiologicznymi są olejki eteryczne, a szczególnie olejek eukaliptusowy i miętowy [8]. Obecność olejku eukaliptusowego i olejku z mięty pieprzowej w warstwie powłokowej nałożonej na teksturę zabezpiecza przed wzrostem grzybów oraz bakterii – paciorkowców i gronkowców.

PODSUMOWANIE:

Zachowanie charakterystycznych cech żywności takich jak smak, zapach, wartość odżywcza oraz hamowanie niekorzystnych przemian zachodzących podczas ich przechowywania jest jedną z funkcji opakowań do produktów spożywczych. Dobranie odpowiedniego materiału opakowaniowego może w decydujący sposób wpływać na utrzymanie świeżości i wydłużenie trwałości produktów spożywczych, a w konsekwencji zapobiega marnowaniu żywności. Nałożenie funkcjonalnych powłok na powierzchnię materiału celulozowego może znacząco zmienić właściwości materiału opakowaniowego. Pożądane właściwości modyfikowanego materiału celulozowego można uzyskać poprzez świadome wprowadzenie aktywnych substancji do składu powłoki, które zdecydują o unikatowych właściwościach materiału opakowaniowego. Dodatkowo, nałożenie powłok na materiał celulozowy zwiększa jego wytrzymałość mechaniczną. Jeśli powłoka uległaby deformacji lub zniszczeniu, jej podstawowe funkcje mogłyby ulec pogorszeniu.

Opakowania papierowe z powłokami wykonanymi z ekologicznych substancji mogą być bez ograniczeń poddawane recyklingowi w ramach systemu odzysku materiałowego.

Projekty SoLaPack i HumidWRAP finansowane były przez NCBiR.

Mgr A. Kaszuba, mgr inż. J. Frydrych – Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi, Oddział w Warszawie COBR Centrum Badawczo-

-Rozwojowe Opakowań;

e-mail: alicjakaszuba@ibwch.lukasiewicz.gov.pl;

jacekfrydrych@ibwch.lukasiewicz.gov.pl

LITERATURA:

- [1] ASTM F-1249-13, „Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared”.
- [2] Bal K., A. Kaszuba. 2017. „Mikotoksyny w żywności i opakowaniach do żywności. Część III. Aktywne opakowania o właściwościach antydrobnoustrojowych”. *Opakowanie* 7 : 57-59. DOI 10.15199/42.2017.7.2.
- [3] Emblem A., H. Emblem. 2014. *Technika opakowań*, 245-248. Warszawa PWN.
- [4] Martyn A., Z. Tagorski. 2010. „Antymikrobiologiczne opakowania żywności”. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość* 5 (72) : 33-44.
- [5] Mizelińska M., U. Kowalska, A. Tarnowiecka-Kuca, P. Dzieciol, K. Kozłowska, Bartkowiak. 2020. „The influence of multilayer «sandwich» package on the freshness of bread after 72 h storage”. *Coating* 10 (12) : 1175. DOI 10.3390/coatings10121175.
- [6] Patent PL 214152 B1. 2013. Tekstura o właściwościach biobójczych i sposób otrzymywania tekstury o właściwościach biobójczych.
- [7] Patent PL 215902 B1 2014. Sposób wytwarzania biodegradowalnego środka powłokowego przeznaczonego do modyfikacji powierzchni celulozowych.
- [8] Patent PL 222398 B1. 2016. Powłoka nanoszona na teksturę, bezpieczna w kontakcie z żywnością.
- [9] Patent PL 236334 B1. 2015. Powłoka do druku strumieniowego nakładana jedno- lub dwustronnie na papier.
- [10] Patent PL 391044 A1. 2010. Powłoka biodegradowalna, zwłaszcza do wyrobów papierniczych i opakowań spożywczych.
- [11] Projekt EcoPaperLoop 2012-2014, www.ecopaperloop.eu.
- [12] Projekt HumidWrap 2018-2020, www.humidwrap.eu.
- [13] Projekt SoLaPack 2012-2014, www.cornet-solapack.eu.
- [14] www.basf.com, 2020.
- [15] www.byk.com, 2020.
- [16] www.PI0.org.pl, 2020.