

MAGDALENA MIKUS, SABINA GALUS

BIOPOLIMEROWE MATERIAŁY AKTYWNE DO ŻYWNOSCI

Streszczenie

Wprowadzenie. Celem pracy było omówienie rozwiązań stosowanych w opracowywaniu biopolimerowych materiałów aktywnych do żywności dla przemysłu żywnościowego. Biopolimery, takie jak polisacharydy, białka i lipidy, są coraz częściej stosowane w opakowaniowych materiałach aktywnych do żywności ze względu na ich biodegradowalność i biokompatybilność. Ponadto znajdują zastosowanie jako nośniki różnego rodzaju substancji funkcjonalnych, m.in. substancji przeciwutleniających oraz środków hamujących rozwój mikroorganizmów chorobotwórczych, głównie w celu zwiększenia bezpieczeństwa produktów żywnościowych. W przeciwieństwie do opakowań z biopolimerów, wykorzystanie materiałów polimerowych z surowców nieodnawialnych, ma znaczący wpływ na środowisko i niekorzystny wpływ na gromadzące się odpady opakowaniowe. Materiały jadalne, stosowane w formie folii lub powłok, mogą wydłużyć trwałość i poprawiać jakość żywności. Ponadto obserwuje się obecnie coraz większe zastosowanie łagodnych metod przetwarzania żywności, jak również nowe materiały opakowaniowe pochodzące z surowców odnawialnych.

Wyniki i wnioski. Kluczowym obszarem rozwoju są obecnie nowe strategie opakowań aktywnych, w których zastosowane mogą być substancje naturalne. Prowadzone są intensywne badania naukowe w kierunku tworzenia opakowań o działaniu aktywnym z ulepszonymi właściwościami mechanicznymi, barierowymi, przeciwutleniającymi i przeciwdrobnoustrojowymi. Zastosowanie w praktyce opakowań aktywnych może mieć wpływ na ograniczenie marnotrawienia żywności, a obniżenie tego zjawiska jest jednym z celów modelu gospodarki o obiegu zamkniętym, co również zostało uwzględnione w Europejskim Zielonym Ładzie. Niniejsza publikacja stanowi przegląd dotychczasowych osiągnięć badawczych w zakresie stosowania materiałów opakowaniowych do żywności na bazie biopolimerów, wraz z omówieniem różnego rodzaju substancji aktywnych i ich wpływu na trwałość wybranych produktów żywnościowych.

Słowa kluczowe: biopolimery, opakowanie aktywne, folie i powłoki jadalne, bezpieczeństwo żywności

Wprowadzenie

Opakowania są stosowane w branży żywnościowej do ochrony przed psuciem oraz zanieczyszczeniami wielu produktów żywnościowych. Powszechnie stosowanymi

Mgr inż. M. Mikus, ORCID: 0000-0003-0738-1005, dr hab. inż., prof. SGGW S. Galus, ORCID: 0000-0002-2352-5307, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Instytut Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159c, 02-776 Warszawa. Kontakt: sabina_galus@sggw.edu.pl

materiałami do tworzenia opakowań są: szkło, metale, papier, tektura oraz tworzywa sztuczne [5]. Zaobserwować można badanie nowych materiałów opakowaniowych, w tym wielowarstwowych, m.in. na bazie furcellaranu oraz składników aktywnych: hydrolizatu żelatyny, kurkuminy, kapsaicyny, montmorylonitu i nanocząstek srebra [15]. Wprowadzenie substancji aktywnej w postaci ekstraktu z kurkuminy z olejkiem eterycznym trawy cytrynowej do folii w środkowej warstwie z furcellaranu, pomiędzy warstwą z żelatyny i chitozanu, umożliwiło wytworzenie opakowania o działaniu aktywnym w celu efektywnego monitorowania jakości mięsa karpia poprzez zmianę barwy folii [18].

Postępujący rozwój opakowalnictwa przyczynił się również do zwiększenia funkcjonalności innowacyjnych materiałów opakowaniowych do żywności, wśród których wyróżniamy także opakowania aktywne oraz inteligentne. Obecnie poszukuje się opakowań, które są przyjazne środowisku, wpisujące się w zasady gospodarki o obiegu zamkniętym. Odpowiednie zagospodarowanie odpadów opakowaniowych może sprawić, że znacznie zmniejszy się skala ich gromadzenia na składowiskach śmieci. W odpowiedzi na kryzys klimatyczny i napływające dane o degradacji środowiska ustawodawstwo wymusza wprowadzenie zmian, które umożliwią neutralność klimatyczną do 2050 roku. Komisja Europejska w ramach tzw. Europejskiego Zielonego Ładu przedstawiła działania mające na celu zastąpienie opakowań z tworzyw sztucznych na takie, które można ponownie wykorzystać lub poddać recyklingowi. Do 2030 roku powstałe opakowania będą pochodzenia biologicznego lub będą tworzywami sztucznymi ulegającymi biodegradacji. Dodatkowo, została również zwrócona uwaga na znaczenie opakowań aktywnych, które mogą przyczynić się do zmniejszenia marnotrawienia żywności. Obok opakowań z tradycyjnych materiałów, wyróżnia się także materiały pochodzenia biopolimerowego, które są biodegradowalne i jednocześnie wpisują się w założenia obu planów działań (gospodarki cyrkularnej i Europejskiego Zielonego Ładu), które mają na celu przeciwdziałanie powstawaniu odpadów opakowaniowych, jak również poprawę jakości żywności i ograniczenie strat produktowych. W związku z czym, celem niniejszej pracy było omówienie rozwiązań stosowanych w opracowywaniu biopolimerowych materiałów aktywnych do żywności dla przemysłu żywnościowego, które mogą przyczynić się do ograniczenia marnotrawienia żywności.

Opakowaniowe materiały biopolimerowe

Od wielu lat podstawowymi opakowaniami w różnych sektorach są opakowania wykonywane z tworzyw sztucznych, stwarzające poważne problemy środowiskowe i wzrost ilości odpadów [32]. Wzrastające zainteresowanie materiałami polimerowymi w ostatnim czasie wynika z wielu ich zalet, m.in. dostępności i dobrych właściwości mechanicznych, barierowych i optycznych [1, 32]. Pakowanie żywności zarówno prze-

tworzonej i nieprzetworzonej umożliwia ochronę produktów żywnościowych przed zanieczyszczeniami różnego pochodzenia [39]. Postępujący rozwój przemysłu spożywczego/żywnościowego wpłynął na poszukiwanie alternatywnych rozwiązań, ograniczających ryzyko stwarzane przez opakowania wykonane z tworzyw sztucznych nieulegających biodegradacji [32]. Tymi nowymi rozwiązaniami są biotworzywa, materiały wytworzone z surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych, które mogą ulegać biodegradacji, jak również niektóre z nich mogą być kompostowane. Takie materiały opakowaniowe mogą być tworzone z biopolimerów ze składników żywności lub innych źródeł odnawialnych. Biopolimery ze względu na źródło pozyskania można podzielić na biopolimery pochodzenia roślinnego, zwierzęcego i mikrobiologicznego, wśród nich wyróżniamy białka, polisacharydy i tłuszcze. Zazwyczaj opakowania biopolimerowe wytwarzane są w oparciu o powszechnie stosowane metody produkcji opakowań, m.in. folie z rozdmuchu lub termoformowanie tacek z wytłoków poprodukcyjnych na owoce lub inne wyroby spożywcze. Wśród tych wyrobów wyróżnia się folie i powłoki, które cechują się jadalnością. Foliami jadalnymi nazywa się cienkie warstwy, które powstają z zastosowaniem metody wylewania, a następnie są poddawane procesowi suszenia. Jest to warstwa, która została specjalnie ukształtowana i może być nałożona na produkt lub stanowić opakowanie jednostkowe [33]. Obok folii jadalnych wyróżniane są powłoki, które jako cienkie warstwy uformowane są bezpośrednio na produkcie. Folie i powłoki jadane wytwarzane są ze składników żywności i najczęściej stanowią je białka, polisacharydy i tłuszcze lub połączenia tych komponentów. Dodatkowo do tych materiałów mogą być dodawane różnego rodzaju substancje o konkretnym działaniu, np. przeciwdrobnoustrojowym [16]. Białka zwierzęce zazwyczaj klasyfikuje się jako mleczne (m.in. białka serwatkowe oraz kazeina) i mięsne (żelatyna, kolagen). Najczęściej spotykanymi białkami roślinnymi jest zeina kukurydziana, białko sojowe lub gluten, a materiały z nich wytworzone są elastyczne i charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi [32]. Przy produkcji folii jadalnych stosuje się także tłuszcze (m.in. woski i oleje roślinne), ponieważ stanowią one dobrą barierę wobec pary wodnej oraz mają hydrofobowy charakter [19]. Natomiast folie jadalne otrzymywane z dodatkiem wosków zazwyczaj są grubsze i bardziej kruche w porównaniu z foliami z dodatkiem olejów, które charakteryzują się większą plastycznością, wpływającą na uplastycznienie struktury materiału [13]. Ostatnią grupą biopolimerów stosowaną w tworzeniu folii jadalnych są polisacharydy. Najczęściej stosowanymi polisacharydami są skrobia i celuloza, jednak w ostatnim czasie na popularności zyskuje też pektyna, chityna i alginiany. Wysoką przepuszczalnością dla pary wodnej a tym samym negatywnym wpływem na przechowywaną żywność charakteryzuje się folie i powłoki wykonane ze skrobi i celulozy, które stanowią łatwo dostępne źródło polisacharydów [5]. Ograniczenie migracji gazów, w tym pary wodnej, można uzyskać poprzez wprowadzenie tłuszczów do struktury biopolimerów (redukcja migra-

cji pary wodnej), jak również modyfikacje struktury lub zastosowanie folii wielowarstwowych [16]. Cennym biopolimerem stosowanym w technologii żywności jest również pektyna o bardzo dobrych właściwościach żelujących, pozyskiwana najczęściej z wyłoków jabłkowych lub cytrusowych. Folie pektynowe charakteryzują się stosunkowo dobrą wytrzymałością oraz barierowością w stosunku do tlenu. Natomiast materiały, które zawierają w swoim składzie alginiany charakteryzują się dobrymi właściwościami powłokotwórczymi oraz są odporne na migrację tłuszczów [26]. Chityna i chitozany również wykazują duże zdolności błonotwórcze, a wytworzone z nich folie i powłoki jadalne stanowią barierę w stosunku do ditlenku węgla i tlenu. Oprócz tego charakteryzują się dobrymi właściwościami przeciwbakteryjnymi [19]. Folie jadalne jako osłonki stosowane są już od wielu lat w przemyśle mięsny i wciąż są udoskonalane, dzięki czemu możliwości ich zastosowania znacznie się zwiększyły. Badane są nowe materiały opakowaniowe, w tym wielowarstwowe, m.in. na bazie furcellaranu oraz składników aktywnych: hydrolizatu żelatyny, kurkuminy, kapsaicyny, montmorylonitu i nanocząstek srebra [15]. Wprowadzenie substancji aktywnej w postaci ekstraktu z kurkuminy z olejkami eterycznymi trawy cytrynowej do folii w środkowej warstwie z furcellarany, pomiędzy warstwą z żelatyny i chitozany, umożliwiło wytworzenie opakowania o działaniu aktywnym w celu efektywnego monitorowania jakości mięsa karpia poprzez zmianę barwy folii [18].

Prawdopodobnie folie jadalne nie zastąpią całkowicie tradycyjnych materiałów, ale wpłyną na zmniejszenie liczby odpadów opakowaniowych, zwiększą wydajność pakowania, a co za tym idzie ograniczą zużycie polimerów ropopochodnych [10]. Folie biopolimerowe można różnie modyfikować w zależności od cech, które są pożądane. Przeprowadza się modyfikację właściwości mechanicznych, odżywczych, sensorycznych poprzez dodatek różnych substancji: plastyfikatorów, środków sieciujących czy związków bioaktywnych [10, 19]. Jadalne folie mają wiele zastosowań w zależności od rodzaju biopolimeru jak również metody wytworzenia lub zastosowanych modyfikacji. Folie z dodatkiem np. kwasu askorbinowego zapobiegają brązowieniu nieenzymatycznemu w przypadku minimalnie przetworzonych owoców i warzyw, dzięki czemu przedłużona jest ich trwałość i przez dłuższy czas są atrakcyjne dla konsumenta [16]. Folie jadalne mogą być również nośnikami składników odżywczych, np. witamin czy minerałów.

Wytwarzanie folii biopolimerowych może odbywać się na kilka sposobów, które zależą np. od rodzaju używanego biopolimeru lub skali produkcji. Najczęściej stosowaną metodą na skalę laboratoryjną pozyskiwania folii jadalnych jest metoda odlewania (na mokro) [32]. Metodę tę wykorzystuje się w badaniach naukowych, natomiast nie jest stosowana do produkcji na dużą skalę. Oprócz metody odlewania stosuje się także ekstruzję, elektroprzędzenie (*electrospinning*) lub metodę formowania [32]. Niezależnie od zastosowanej metody materiały biodegradowalne, które są w składzie opa-

kowania lub stanowią opakowanie jadalne (np. powłoka chitozanowa), mogą pełnić funkcję aktywną (poprzez kontrolowane uwalnianie substancji o działaniu aktywnym) lub inteligentną, jeżeli w jej składzie znajdą się substancje o odpowiednim działaniu (m.in. poprzez zmianę barwy wskaźnika kolorymetrycznego). Odpowiednie działanie aktywne bądź funkcja inteligentna są uzależnione od zastosowanych dodatków lub technik nadających odpowiednie właściwości.

Opakowania aktywne

Aktywne systemy pakowania żywności obejmują opakowania absorbujące (tlen, ditlenek węgla, wodę, etylen lub zapachy), opakowania wydzielające (ditlenek węgla, etanol lub zapachy), jak również opakowania o właściwościach antybakteryjnych i antyutleniających oraz zabezpieczające barwę produktu [2]. Zastosowanie pochłaniaczy (absorberów) ma na celu usunięcie niepożądanych składników znajdujących się wewnątrz opakowania i stosuje się głównie węgiel aktywny, żel krzemionkowy, celuloza, jony żelaza lub wodorotlenek wapnia. Natomiast emitery uwalniają pożądane substancje o pozytywnym wpływie na produkt oraz zawierają lub wytwarzają związki charakteryzujące się zdolnością ograniczania niekorzystnych procesów [2]. Podczas pakowania warzyw w celu ograniczenia psucia wywołanego przez bakterie stosowane są emitery antybakteryjne. Natomiast wyróżnia się także emitery w postaci m.in. substancji zapachowych (Tab. 1). Najczęściej stosowanymi substancjami o charakterze przeciwbakteryjnym są etanol, siarka oraz ditlenek węgla [38].

Tabela 1. Potencjalne zastosowania aktywnych opakowań do żywności z wybranymi składnikami
Table 1. Potential applications of active food packaging with selected ingredients

Emitery ditlenku węgla Carbon dioxide emitters	Pochłaniacze etylenu Ethylene absorbers	Pochłaniacze tlenu Oxide absorbers	Substancje o działaniu przeciwtleniającym Antioxidants	Substancje o działaniu mikrobiologicznym Antimicrobials
- kwas cytrynowy / citric acid - wodorowęglan sodu / sodium bicarbonate - węglan żelaza / iron carbonate	- tlenki metali / metal oxides - węgiel aktywny / active carbon - ditlenek tytanu / titanium dioxide	- żelazo / iron - kwas galusowy / gallic acid - kwas askorbiny / ascorbic acid	- olejki eteryczne / essential oils - ekstrakty roślinne / plant extracts - związki fenolowe / phenolic compounds - lignina / lignin	- olejki eteryczne / essential oils - metale / metals - chitozan / chitosan - nizin / nisin

Objaśnienia / Explanatory notes:

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: [2, 7, 37] / Source: Own elaboration based on: [2, 7, 37]

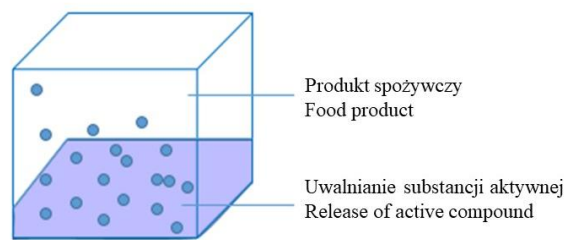
Zaobserwowano, że materiały biopolimerowe mogą być z powodzeniem wzbogacone w różne związki o działaniu aktywnym, które modyfikują ich właściwości fizyczne, wpływając na większą funkcjonalność w zastosowaniach praktycznych [5]. W przemyśle mięsnym najczęściej stosowanymi opakowaniami aktywnymi są opakowania antybakteryjne, opakowania przeciwutleniające (zawierające flawonoidy oraz związki fenolowe) oraz emitujące/generujące ditlenek węgla [28]. Substancje o działaniu aktywnym, które często są dodatkami do żywności i mogą być dodawane do produktów żywnościowych, powinny być stosowane w dawkach całkowicie bezpiecznych dla konsumentów oraz nie powinny mieć negatywnego wpływu na cechy sensoryczne żywności. Szczegółowe zasady stosowania dodatków do żywności uwzględnione są w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności [30]. Oprócz tego stosowanie substancji o działaniu aktywnym powinno być również zgodne z regulacjami i wymaganiami przedstawionymi przez różne agencje, np. Food and Drug Administration (USA) czy Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (UE). Rozporządzenie Komisji (WE) nr 450/2009 z dnia 29 maja 2009 r. w sprawie aktywnych i inteligentnych materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością reguluje zasady stosowania opakowań aktywnych [31]. Obecnie na rynku dostępnych jest wiele systemów opakowań spełniających te wymagania i dopuszczonych do sprzedaży [37], m.in.: opakowania aktywne z antybakteryjnymi składnikami (Biomaster[®], Aglon[®], Surfactive[®]), opakowania aktywne z przeciwutleniającymi składnikami (ATOX), pochłaniacze tlenu (Bioka, FreshPax[®]), pochłaniacze etylenu (Bio-fresh, Ethysorb), pochłaniacze wilgoci (BagStar) i emitery ditlenek węgla (Superfresh, VerifrainsTM). Na rynku polskim można m.in. zaobserwować stosowanie materiału z tworzywa sztucznego w formie arkuszy zawierających pirosiarczyny sodu do opakowań zbiorczych winogron (Grapage[®] dual release).

Mechanizm działania materiałów aktywnych

Na rysunku 1 przedstawiono ideę opakowań aktywnych, wskazując na powolny mechanizm uwalniania się substancji aktywnej z opakowania lub jednej z warstw opakowania. Niekiedy stosowane są tylko pewne dodatkowe elementy zbiorczego opakowania, m.in. folie polimerowe nasadzone związkiem aktywnym jako arkusz nad owocami w zamkniętym opakowaniu kartonowym, które zawiera wewnątrz również folię polietylenową.

Odpowiednia regulacja uwalniania substancji aktywnych na powierzchni produktu z powłoki aktywnej lub z wkładki obecnej w opakowaniu produktu umożliwia np. utrzymywanie optymalnego stężenia związków aktywnych, które wpłynie korzystnie na opóźnienie rozwoju mikroorganizmów poprzez zahamowanie namnażania się drobnoustrojów i/lub będzie zapobiegać m.in. utlenianiu się żywności. Dlatego ważne jest,

aby zachować równowagę między szybkością uwalniania oraz kinetyką utleniania żywności [20]. W związku z czym prowadzone są badania nad kontrolowaniem szybkości uwalniania danej substancji w różnych warunkach przechowywania (temperatura, wilgotność, czas), umożliwiając odpowiedni dobór składnika aktywnego, jak również jego efektywność.



Ryc. 1. Idea opakowań aktywnych. Opracowanie własne na podstawie Hu i wsp. [17].

Fig. 1. The idea of active packaging. Own elaboration based on Hu et al. [17].

Aktywne systemy opakowań, w tym folie i powłoki jadalne, mogą również zawierać organiczne lub nieorganiczne związki aktywne zamknięte w saszetkach [38]. Zastosowanie tzw. absorberów tlenu, które w czasie przechowywania uwalniają odpowiednie związki, wpływa na przedłużenie okresu przydatności do spożycia produktów żywnościowych o krótkim okresie przydatności do spożycia, dzięki pochłanianiu tlenu znajdującego się w środowisku opakowania.

Głównym problemem występującym podczas projektowania systemów aktywnych jest szybkość migracji związków aktywnych. Skutkiem zbyt szybkiego uwalniania związków aktywnych do środowiska zapakowanej żywności jest utrata wydłużonej aktywności w okresie przydatności do spożycia produktów żywnościowych. Dodatkowo można zaobserwować gromadzenie się nadmiernej ilości substancji czynnej lub jej utratę w wyniku postępującej degradacji lub wchodzenia w interakcję ze składnikami żywności. Natomiast bardzo wolne tempo uwalniania związków może powodować niewystarczającą ilość związków aktywnych, które opóźniają psucie się żywności, obniżając jej jakość [3].

Substancje o działaniu aktywnym w opakowaniach biopolimerowych

Do najbardziej obiecujących materiałów stosowanych jako składniki opakowań aktywnych zalicza się substancje naturalnie uzyskane z roślin, w tym olejki eteryczne i ekstrakty lub czyste związki wyekstrahowane z roślinnych surowców, które mogą pełnić różną rolę w systemie pakowania, np. działać jako środki przeciwtleniające lub przeciwdrobnoustrojowe. Biorąc pod uwagę strukturę i budowę chemiczną, związki

aktywne charakteryzują się różnorodnymi właściwościami biologicznymi i dzięki temu mogą być stosowane w wielu dziedzinach, w tym w rolnictwie (m.in. w otoczkowaniu nasion roślin uprawnych, takich jak rzepak lub kukurydza) lub w medycynie (m.in. opatrunki biologiczne aktywne) [28].

Związki przeciwdrobnoustrojowe

Opakowania antybakteryjne są rodzajem aktywnego opakowania, zawierającego odpowiednie związki hamujące rozwój bakterii, których działanie wpływa na wydłużenie okresu przydatności do spożycia żywności poprzez ograniczenie wzrostu drobnoustrojów w żywności [30]. Obecność środków przeciwdrobnoustrojowych w materiałach opakowaniowych powoduje stopniowe ich uwalniania do matrycy żywności. Takie działanie eliminuje potrzebę dodawania wysokich stężeń konserwantów do żywności, mających na celu przeciwdziałanie rozwojowi niepożądanego mikroflory bakteryjnej [12].

Związki przeciwutleniające

Eugenol, stanowiący główny składnik fenolowy goździków charakteryzuje się wysoką aktywnością przeciwutleniającą, wpływając na ochronę ludzkiego organizmu przed wolnymi rodnikami oraz chorobami przewlekłymi. Wykazano, że otrzymane folie z dodatkiem eugenolu wykazują potencjał w zakresie stosowania ich jako naturalne konserwanty oraz systemy pakowania przyjazne środowisku. Ponadto otrzymane folie charakteryzowały się barierowością wobec promieniowania UV, dzięki czemu zapobiegały utlenianiu się żywności, a także hamowaniem rozwoju drobnoustrojów takich jak *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* [14]. Liczne badania wskazują również na pozytywny wpływ opakowań aktywnych na przedłużenie trwałości mikrobiologicznej i chemicznej pakowanej żywności bez znacznego wpływu na cechy organoleptyczne i sensoryczne produktu [24].

Kwasy fenolowe

Jako metabolity roślinne kwasy fenolowe występują w wielu ekstraktach roślinnych i posiadają właściwości przeciwutleniające oraz przeciwdrobnoustrojowe, które mogą być zróżnicowane i mogą wynikać z różnej struktury molekularnej. Kwasy fenolowe w porównaniu z olejkami eterycznymi nie wywierają silnego wpływu sensorycznego na produkty żywnościowe [29]. Oprócz tego zastosowanie kwasów fenolowych do folii biopolimerowych może skutkować interakcjami cząsteczki biopolimeru, modyfikując usieciowaną sieć struktury matrycy folii jadalnych, czego skutkiem będzie poprawienie się właściwości barierowych lub mechanicznych, wodoodporności lub stabilności termicznej [40]. Dodatek kwasu garbnikowego skutecznie wpływa na ograniczenie przenikania światła UV i wykazuje podwyższoną aktywność przeciwdrobnoustrojową niż *E. Coli*. Ponadto folie te charakteryzowały się dobrą barierowo-

ścią wobec pary wodnej, a wraz ze zwiększaniem się stężenia kwasu garbnikowego zmieniła się przepuszczalność pary wodnej z $1,24 \cdot 10^6$ g/m/h/Pa do $0,54 \cdot 10^6$ g/m/h/Pa [21]. Zastosowanie kwasu ferulowego, który jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych kwasów fenolowych w roślinach, jako dodatku do powłok i filmów jadalnych wpływa na zwiększenie ich wytrzymałości na rozciąganie i zrywanie. Oprócz tego kwas ferulowy charakteryzuje się działaniem przeciwutleniającym, przeciwdrobnoustrojowym, przeciwzapalnym, przeciwzkrzepowym i przeciwnowotworowym. Powlekanie świeżo krojonych jabłek powłokami otrzymanyymi na bazie izolatu białka sojowego oraz kwasu ferulowego wpłynęło na wydłużenie okresu przydatności do spożycia, a także na zadowalające wyniki barwy, które sugerowały zmniejszenie degradacji oksydacyjnej [4].

Olejki eteryczne

Olejki eteryczne stanowią grupę związków, która jest pozyskiwana poprzez ekstrakowanie z różnych części roślin (np. kora, pąki, kwiaty, owoce, liście, skórki, korzenie, nasiona). Ponadto są one skoncentrowanymi i złożonymi cieczami pozyskiwanymi ze złożonych mieszanin aromatycznych hydrofobowych oleistych związków lotnych. Olejki eteryczne wykazują działanie antybakteryjne, przeciwutleniające oraz przeciwgrzybicze [25]. Istnieje wiele doniesień o stosowaniu olejków eterycznych w powłokach i foliach jadalnych. Na przykład folie chitozanowe zawierające olejek eteryczny *Eucalyptus globulus*, zastosowano do pakowania kielbasy w plastrach, ze względu na wysoki potencjał przeciwdrobnoustrojowy, natomiast powłoki na bazie chitozanu zawierające olejek cytrynowy, które stosowano na truskawki, wpłynęły na opóźnienie procesu ich dojrzewania [33]. Olejek cytrynowy charakteryzuje się korzystnym działaniem przeciwbakteryjnym wobec m.in. *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* lub *Salmonella typhimurium*. Zarówno olejek eteryczny z liści oraz kory cynamonu jest uznawany za doskonały środek konserwujący do opracowywania aktywnego środka przeciwbakteryjnego stosowanego w opakowaniach. Jednak ze względu na zbyt duże zmiany smaku produktów zawierających olejek eteryczny z cynamonu, jak również hydrofobowy charakter olejku, niską stabilność, a także wysoki koszt produkcji, nie obserwuje się ich powszechnego stosowania eterycznego olejku z cynamonu w przemyśle żywnościowym [22].

Ekstrakty roślinne

Dodatek ekstraktów roślinnych do biodegradowalnych folii opakowaniowych wpływa na modyfikację właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i barierowych, a oprócz tego na właściwości przeciwdrobnoustrojowe i przeciwutleniające, poprawiając ich trwałość. W wyniku takich działań otrzymywane są folie i powłoki

jadalne o ulepszonych właściwościach i większym potencjale zastosowań w opakowaniu żywności. Zachodzenie oddziaływań między danym biopolimerem a ekstraktem roślinnym zależy przede wszystkim od jego natury, składu chemicznego, zastosowanych stężeń biopolimeru i ekstraktu oraz właściwości strukturalnych składników aktywnych. Polifenole, będące naturalnymi związkami organicznymi, składające się z kilku jednostek fenolowych to są przede wszystkim przeciwutleniacze, pozyskiwane ze źródeł roślinnych. Natomiast, polifenole izolowane z liści herbaty, są stosowane w przemyśle żywnościowym i opakowaniowym ze względu na właściwości konserwujące, jako składniki w aktywnych opakowaniach do żywności, które wpływają na utrzymywanie ogólnego wyglądu i jakości pakowanej żywności. Głównym problemem w pakowaniu żywności jest możliwość zachodzenia reakcji utleniania różnych produktów żywnościowych oraz ich składników. Zastosowanie polifenoli w opakowaniach aktywnych wpływa na spowolnienie reakcji utleniania oraz zapobiega namnażaniu się wybranych drobnoustrojów. Jednakże czynnikami ograniczającymi ich powszechne stosowanie jest ich niska biodostępność, gorzki smak oraz niekorzystny wpływ parametrów środowiskowych (temperatura, pH, światło lub ekspozycja na niektóre gazy) zmniejszających ich bioaktywne działanie [8].

Nanocząstki metali

Wśród innowacji w branży opakowań do żywności wymienia się zastosowanie biodegradowalnych polimerów wzmocnionych nanocząsteczkami metali, ze względu na polepszenie ich właściwości technologicznych, szczególnie większą wytrzymałość mechaniczną oraz barierowość wobec gazów [34]. Ponadto dodatek jonów metali takich jak srebro, miedź lub złoto do matrycy polimeru wpływa na poprawę właściwości mechanicznych folii biopolimerowych, odporności termicznej oraz właściwości przeciwdrobnoustrojowych. Natomiast kompatybilność nanocząstek i ich różnych postaci czyni je doskonałymi składnikami do wzmacniania opakowań. Z przeprowadzonych badań wynika, że nanocząstki cynku wpływają na zahamowanie rozwoju bakterii, natomiast nanocząstki tytanu wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe, w tym *Vibrio parahaemolyticus*, *Listeria monocytogenes* i *Salmonella enterica* [9].

Zastosowanie biopolimerowych materiałów aktywnych do żywności

Mięso, ryby i produkty powstałe z ich przetwórstwa są artykułami żywnościowymi, które przechowywane w nieodpowiednich warunkach łatwo się psują. Dlatego do konserwowania i pakowania tej żywności mogą być zastosowane jadalne folie lub powłoki samodzielnie lub w połączeniu ze składnikami aktywnymi, które wpływają na wydłużenie okresu przechowywania, zapobiegają utracie wilgoci i ograniczają wzrost mikroorganizmów chorobotwórczych [13, 36]. W Polsce można zaobserwować głównie różnego rodzaju zastosowania praktyczne biopolimerowych folii jadalnych i po-

włók ochronnych, m.in. osłonki jadalne z alginianu sodu do kabanosów, warstwy glazurujące do gum do żucia z wosku carnauba, warstwy oddzielające chrupki wafelek od wilgotnego nadzienia w produktach wielowarstwowych typu lody, batony i ciastka, jak również powłoki z wosku pszczelego do wyrobów cukierniczych [13]. Jednakże, prowadzone są badania nad zastosowaniem materiałów biopolimerowych w formie folii lub powłoki zawierających różnego rodzaju substancje o działaniu aktywnym omówione w poprzednim rozdziale. Z przeprowadzonych dotychczas badań wynika, że zastosowanie powłok jadalnych z dodatkiem olejku eterycznego z oregano wpłynęło na wydłużenie okresu przechowywania mięsa z piersi kurcząt z 6 do 13 dni w temperaturze 4 °C [9]. Zastosowanie powłok jadalnych z dodatkiem olejku z oregano wpłynęło również na zahamowanie rozwoju bakterii psychrofilnych, pleśni i drożdży podczas przechowywania niskotłuszczowego sera krojonego, zapobiegając jego psuciu [6]. Według raportu Food Waste Footprint and Climate Change Report [11] około 15 % wszystkich owoców i 25 % wszystkich warzyw jest marnotrawionych. Odpady produkcyjne owocowo-warzywne są bogatym źródłem składników odżywczych, wykorzystywanych również w opracowywaniu aktywnych folii opakowaniowych. Zhang i wsp. [40] wykazali, że folie wzbogacone 4-procentowym ekstraktem ze skórki banana i 2-procentowym dodatkiem chitozanu utworzyły materiały o gładkiej i zwartej strukturze. Otrzymane folie charakteryzowały się również właściwościami przeciwtleniającymi i wysoką wytrzymałością na rozciąganie. Ponadto folie te wykazywały zmniejszenie przepuszczalności wilgoci i pary wodnej w porównaniu z próbą kontrolną niezawierającą ekstraktu ze skórki banana i chitozanu, a zastosowanie ich w formie powłoki ochronnej na jabłka skutkowało spowolnieniem dojrzewania owoców, zachowaniem twardości, masy oraz poziomu kwasu askorbinowego. Mannozi i wsp. [23] w swoich badaniach zaobserwowali, że zastosowanie powłok aktywnych na borówkach opóźniło proces psucia się owoców oraz szybkość oddychania i transpiracji. Badania powyższe potwierdzają, że stosowanie powłok jadalnych na powierzchni owoców borówki ma pozytywny wpływ na poprawę ogólnej wizualnej jakości owoców i zmniejszenie wzrostu drożdży i mezofilnych bakterii tlenowych oraz utrzymuje atrakcyjność powierzchni powlekanych produktów. Opakowania niebiopolimerowe również mogą być wzbogacone w aktywne związki, jak na przykład woskowijki z bawełny organicznej wzbogacone w wosk pszczeli, żywicę sosnową i olej jojoba, które wpływają na zwiększenie trwałości w czasie przechowywania takich produktów żywnościowych, jak chleb, kanapki, ser, warzywa i owoce lub inne przekąski.

Wnioski

1. Przedstawione w niniejszym opracowaniu folie jadalne jako materiały opakowaniowe tworzone mogą być z biopolimerów ze składników żywności lub innych źródeł odnawialnych. Wytwarzanie ich może odbywać się w oparciu o powszech-

- nie stosowane metody produkcji opakowań, m.in. rozdmuch lub termoformowanie tacek z wycieków poprodukcyjnych na owoce.
2. Stosowanie biopolimerowych aktywnych materiałów opakowaniowych do żywności, czyli takich, które zostały wzbogacone o uwalniające się składniki o działaniu aktywnym, wpływa na wydłużenie okresu przydatności do spożycia wielu produktów spożywczych żywnościowych, poprzez zabezpieczenie żywności m.in. przed niekorzystnym wpływem drobnoustrojów oraz procesem utleniania.
 3. Na rynku żywności można zaobserwować opakowania z biopolimerów, które są biodegradowalne lub kompostowalne a wraz z ich popytem szacuje się, że cena takich materiałów w przyszłości będzie bardziej porównywalna z tradycyjnymi materiałami opakowaniowymi. Dodatkowo wprowadzanie różnego rodzaju substancji aktywnych naturalnego pochodzenia, takich jak olejki eteryczne, związki fenolowe lub ekstrakty roślinne, może przyczynić się do zachowania jakości żywności, jak również może wpływać na ograniczenia marnotrawienia żywności.

Literatura

- [1] Agarwal A., Shaida B., Rastogi M., Singh N.B.: Food packaging materials with special reference to biopolymers-properties and applications. *Chemistry Africa*, 2023, 6, 117-144.
- [2] Ahmed M.W., Haque M.A., Mohibbullah M., Khan M.S.I., Islam M.A., Mondal M.H.T., Ahmmed R.: A review on active packaging for quality and safety of foods: Current trends, applications, prospects and challenges. *Food Packag. Shelf Life*, 2022, 33, 100913.
- [3] Almasi H., Oskouie M.J., Saleh A.: A review on techniques utilized for design of controlled release food active packaging. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2021, 61(15), 2601-2621.
- [4] Alves M.M., Gonçalves M.P., Rocha C.M.R.: Effect of ferulic acid on the performance of soy protein isolate-based edible coatings applied to fresh-cut apples. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2017, 80, 409-415.
- [5] Amin U., Khan M. U., Majeed Y., Rebezov M., Khayrullin M., Bobkova E., Shariati, M.A., Chung I.M., Thiruvengadam M.: Potentials of polysaccharides, lipids and proteins in biodegradable food packaging applications. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, 183, 2184-2198.
- [6] Artiga-Artigas M., Acevedo-Fani A., Martin-Belloso O.: Improving the shelf life of low-fat cut cheese using nanoemulsion-based edible coatings containing oregano essential oil and mandarin fiber. *Food Control*, 2017, 76, 1-12.
- [7] Asgher M., Qamar S.A., Bilal M., Iqbal H.M.N.: Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. *Food Res. Int.*, 2020, 137, #109625.
- [8] Dai J., Sameen D.E., Zeng Y., Li S., Qin W., Liu Y.: An overview of tea polyphenols as bioactive agents for food packaging applications. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2022, 167, 1-11.
- [9] Dash K.K., Deka P., Bangar S.P., Chaudhary V., Trif M., Rusu A.: Applications of inorganic nanoparticles in food packaging: a comprehensive Review. *Polymers*, 2022, 14, 1-17.
- [10] Dąbrowski M., Lesiów T., Saadi Y.: Zastosowanie folii i powłok jadalnych w utrwalaniu żywności. w: Lesiów T. (red.). *Zastosowanie opakowań aktywnych i inteligentnych oraz powłok i folii jadalnych*.

- nych w przemyśle żywnościowym. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, Wrocław, 2020, 69-110.
- [11] FAO: Food Wastage Footprint and Climate Change Report, 2015.
- [12] Fernández-Pan I., Carrión-Granda X., Maté J.I.: Antimicrobial efficiency of edible coatings on the preservation of chicken breast fillets. *Food Control*, 2014, 36(1), 69-75.
- [13] Galus S., Gouathitz M., Kowalska H., Debeaufort F.: Effect of candelilla or carnauba wax on barrier, mechanical, optical, structural properties of sodium caseinate edible films. *Int. J. Molecular Sci.*, 2020, 21(24), 9349, 1-20.
- [14] Gengatharan A., Rahim M.H.A.: The application of clove extracts as a potential functional component in active food packaging materials and model food systems: A mini-review. *Appl. Food Res.*, 2023, 3, 1-7.
- [15] Grzebierniarz W., Tkaczewska J., Juszczyk L., Krzyściak P., Cholewa-Wójcik A., Nowak N., Guzik P., Szuwarzyński M., Mazur T., Jamróz E. Improving the quality of multi-layer films based on furcellaran by immobilising active ingredients and impact assessment of the use of a new packaging material. *Food Chem.*, 2023, 428, #136759.
- [16] Hassan B., Chatha S.A.S., Hussain A.I., Zia K.M., Akhtar N.: Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018, 109, 1095-1107.
- [17] Hu X., Lu C., Tang H., Pouri H., Joulin E., Zhang J.: Active food packaging made of bopolymer-based composites. *Materials*, 2023, 16, #279.
- [18] Jamróz E., Cabaj A., Tkaczewska J., Kawecka A., Krzyściak P., Szuwarzyński M., Mazur T., Juszczyk L. Incorporation of curcumin extract with lemongrass essential oil into the middle layer of triple-layered films based on furcellaran/chitosan/gelatin hydrolysates – In vitro and in vivo studies on active and intelligent properties. *Food Chem.*, 2023, 402, #134476.
- [19] Kocira A., Kozłowicz K., Panasiewicz K., Staniak M., Szpunar-Krok E., Hortyńska P.: Polysaccharides as edible films and coatings: characteristics and influence on fruit and vegetable quality-a review. *Agronomy*, 2021, 11(5), #813.
- [20] Kuai L., Liu F., Chiou B.S., Avena-Bustillos R.J., McHugh T.H., Zhong F.: Controlled release of antioxidants from active food packaging: A review. *Food Hydrocoll.*, 2021, 120, 1-14.
- [21] Li H., Liu C., Sun J., Lv S.: Bioactive edible sodium alginate films incorporated with tannic acid as antimicrobial and antioxidative food packaging. *Foods*, 2022, 11, 1-15.
- [22] Lucas-Gonzales R., Yilmaz B., Khaneghah A.M., Hano C., Shariati M.A., Bangar S.P., Goksen G., Dhama K., Lorenzo J.M.: Cinnamon: An antimicrobial ingredient for active packaging. *Food Packag. Shelf Life*, 2023, 35, 1-15.
- [23] Mannozi C., Cecchini J. P., Tylewicz U., Siroli L., Patrignani F., Lanciotti R., Rocculi P., Rosa M.D., Romani S.: Study on the efficacy of edible coatings on quality of blueberry fruits during shelf-life. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2017, 85, 440-444.
- [24] Masarczyk M., Lesiów T. Zastosowanie opakowań aktywnych i inteligentnych w żywności. *Gospodarka Mięsna*, 2022, 8, 24-35.
- [25] Masyita A., Sari R.M., Astuti A.D., Yasir B., Rumata N.R., Emran T.B., Nainu F., Simal-Gandara J.: Terpenes and terpenoids as main bioactive compounds of essential oils, their roles in human health and potential application as natural food preservatives. *Food Chemistry: X*, 2022, 13, 1-14.
- [26] Mikus M., Galus S.: Powlekanie żywności – materiały, metody i zastosowanie w przemyśle spożywczym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2020, 27, 4(125), 5-24.
- [27] Moeini A., Pedram P., Fattahi E., Cerruti P., Santagata G.: Edible polymers and secondary bioactive compounds for food packaging applications: antimicrobial, mechanical, and gas barrier properties. *Polymers*, 2022, 14, 1-21.

- [28] Nethra P.V., Sunooj K.V., Aaliya B., Navaf M., Akhila P.P., Sudheesh C., Mir, S.A., Shijin A., George J.: Critical factors affecting the shelf life of packaged fresh red meat – A review. *Measurement: Food*, 2023, 10, 1-10.
- [29] Ordoñez R., Atarés L., Chiralt A.: Biodegradable active materials containing phenolic acids for food packaging applications. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2022, 21, 3910-3930.
- [30] Rozporządzenie 2008: Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1831/2003 z dnia 22 września 2003 r. w sprawie dodatków do żywności. *Official Journal of the European Union*, L 261/16.
- [31] Rozporządzenie 2009: Rozporządzenie Komisji (WE) nr 450/2009 z dnia 29 maja 2009 r. w sprawie aktywnych i inteligentnych materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością. *Official Journal of the European Union*, L 135/3.
- [32] Sani M. A., Azizi-Lalabadi M., Tavassoli M., Mohammadi K., McClements D. J.: Recent advances in the development of smart and active biodegradable packaging materials. *Nanomaterials*, 2021, 11(5), #1331.
- [33] Sharma S., Barkauskaite S., Jaiswal A.K., Jaiswal S.: Essential oils as additives in active food packaging. *Food Chem.*, 2021, 343, 1-10.
- [34] Souza V.G.L., Fernando A.L.: Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food – a review. *Food Packag. Shelf Life*, 2016,8, 63-70.
- [35] Suhag R., Kumar N., Petkoska A.T., Upadhyay A.: Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. *Food Res. Int.*, 2020, 136, 109582.
- [36] Umaraw P., Munekata P.E.S., Verma A.K., Barba F.J., Singh V.P., Kumar P., Lorenzo J.M.: Edible films/coatings with tailored properties for active packaging of meat, fish and derived products. *Trends Food Sci. Technol.*, 2020, 98, 10-24.
- [37] Vilela C., Kurek M., Hayouka Z., Röcker B., Yildirim S., Antunes M.D.C., Nilsen-Nygaard J., Pettersen M.K., Freire C.S.R.: A concise guide to active agents for active food packaging: *Trends Food Sci. Technol.*, 2018, 80, 212-222.
- [38] Wyrwa J., Barska A.: Innovations in the food packaging market: active packaging. *Eur. Food Res. Technol.*, 2017, 243, 1681-1692.
- [39] Yan M.R., Hsieh S., Ricacho N.: Innovative food packaging, food quality and safety and consumer perspectives. *Processes*, 2022, 10,747, 1-13.
- [40] Zhang W., Li X., Jiang W.: Development of antioxidant chitosan film with banana peels extract and its application as coating in maintaining the storage quality of apple. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, 154, 1205-1214.

BIOPOLYMER ACTIVE MATERIALS FOR FOOD

S u m m a r y

Background. The aim of the work was to discuss solutions used in the development of biopolymer active materials for food for the food industry. Biopolymers such as polysaccharides, proteins and lipids are increasingly used in active food packaging materials due to their biodegradability and biocompatibility. In addition, they are used as carriers of various types of functional substances, e.g. antioxidant substances and agents inhibiting the development of pathogenic microorganisms, mainly to increase the safety of food products. In contrast to packaging made of biopolymers, the use of polymeric materials from non-renewable raw materials has a significant impact on the environment and a negative impact on the accumulation of packaging waste. Edible materials, utilized in the form of films or coatings, can extend the

quality and shelf life of food. In addition, we can observe nowadays the use of gentle food processing methods, as well as new packaging materials derived from renewable raw materials.

Results and conclusion. The key area of development is currently new strategies of active packaging in which natural substances can be used. Intensive scientific research is being carried out to create active packaging with improved mechanical, barrier, antioxidant and antimicrobial properties. The practical use of active packaging can have an impact on the reduction of food waste, and reducing this phenomenon is one of the goals of the circular economy model, which has also been included in the European Green Deal. This publication is a review of current research achievements regarding the use of food packaging materials based on biopolymers, along with a discussion of various types of active substances and their impact on the durability of selected food products.

Key words: biopolymers, active packaging, edible films and coatings, food safety, biodegradability 