

Znanstveni projekt *Permeacijska svojstva nekih polimernih materijala za pakiranje hrane*

Priredila: Kata GALIĆ

Uvod

Ovaj znanstveni projekt, koji je odobrilo *Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa* Republike Hrvatske, uključuje i znanstvenike *Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu*: voditeljicu prof. dr. sc. Katu Galić, asistenticu Miju Kurek, dipl. ing., i suradnicu mr. sc. Milicu Gačić, i stručnjake iz gospodarstva: dr. sc. Sašu Mrkića iz tvrtke *Kraš d.d.* te Zorana Goška, dipl. ing., i Mariju Ščetara, dipl. ing., zaposlenike tvrtke *Podravka d.d.*

Istraživanje je od velike važnosti ne samo za prehrambenu industriju, za pakiranje niza različitih proizvoda (hrane i pića), već i za farmaceutsku industriju, gdje se također zahtijevaju barijerna svojstva ambalažnog materijala. Važnost istraživanja očituje se ne samo u tome da se iznađu mogućnosti za produljenje trajnosti proizvoda već i u udovoljavanju zakonskim propisima, i nacionalnima (NN 48/2008) i propisima Europske unije (2002/72/EC) koji se odnose na materijale u dodiru s hranom. Samim pakiranjem hrane u različitu ambalažu isključivanjem utjecaja niza čimbenika iz okoline kao što je npr. utjecaj kisika, produljuje se trajnost upakiranog sadržaja. Zbog toga je nužno eksperimentalnim metodama provesti karakterizaciju ambalažnih materijala s poboljšanim barijernim svojstvima, što je važno za dobavljače materijala i krajnje korisnike ambalaže (prehrambenu industriju).

Pregled istraživanja

Svojstva barijernih filmova, uz osnovne zahtjeve u pogledu kvalitete materijala (prekidna i probojna čvrstoća, otpornost na zapaljivost, korozivnost, postojanost na utjecaj masnoća itd.), moraju odgovarati i zahtjevima propusnosti plinova i vodene pare za pakiranje određenog proizvoda. Katkada i vrlo male promjene unutar kemijske strukture znatno utječu na svojstva propusnosti. Kako se komercijalni filmovi pri proizvodnji u određenom opsegu i orijentiraju, od velike je važnosti za postizanje optimalnih svojstava materijala i poznavanje utjecaja orijentacije polimera na propusnost plinova. Literaturni podaci upućuju na kompleksnost mehanizma transporta plinova kroz orijentirane filmove. Kako je propustljivost produkt topivosti i difuzivnosti, utjecaj orijentacije polimera mora se pojedinačno ispitati za oba parametra. Kod primjene polimera u separacijske svrhe, od polimera se očekuje da ima visoku propusnost i visoku selektivnost, što u praktičnoj primjeni nije slučaj, već se poboljšanjem propusnosti smanjuje selektivnost, i obratno. Cilj je ovog projekta da se ustanove mehanizmi permeacije koji bi omogućili proračun i predviđanje količine difundirajućih plinova u ambalažnu jedinicu ili izvan ambalaže, a koji utječu na kvalitetu upakirane hrane. Istodobno, gotovo je nemoguće eksperimentalno dobiti podatke o mehanizmu samog procesa. Da bi se došlo do tih spoznaja, koristit će se teorijska razmatranja te utjecaj glavnih čimbenika na permeabilnost i selektivnost amorfni polimera.

Smatra se da je proces permeacije plinova kroz polimere olakšan prisutnošću slobodnog volumena u materijalu, zbog toplinske pokretljivosti polimernih lanaca. U tom bi se smislu očekivalo da se s porastom slobodnog volumena u tek proizvedenome materijalu propusnost materijala povećava, a energija aktivacije smanjuje. Iako je takav trend primijećen kod različitih staklastih polimera, u pravilu

je potrebno provesti identična istraživanja za svaki pojedini polimer s različitim udjelom slobodnog volumena unutar polimera. Iako bi difuzivnost trebala biti pokazatelj pokretljivosti polimernog lanca, vrlo se često dovodi u korelaciju s prisutnim slobodnim volumenom unutar materijala. Pri tome je razvijeno više teorijskih modela koji dovode u ovisnost povišenja difuzivnosti s povećanjem slobodnog volumena. Povećani slobodni volumen, zarobljen unutar strukture staklastih polimera, posljedica je neravnotežne strukture staklastog stanja. Strukturne promjene uvjetovane starenjem također utječu i na ostala svojstva uvjetovana pokretljivošću molekula. Proizlazi da se promjene na polimernim materijalima u funkciji vremena moraju uzeti u obzir za svaku njihovu konkretnu primjenu. Tako npr. polimerne membrane koje se rabe u procesima separacije moraju biti trajnije; u protivnom sam proces ne bi bio ekonomski isplativ. Uočeno je da se vrijednosti parametara transporta plina (permeacija, difuzija, topivost) smanjuju sa starenjem, dok su uočene razlike pripisane gubitku slobodnog volumena nastalom zagrijavanjem materijala. Proizlazi da je određivanje ovisnosti permeabilnosti, odnosno selektivnosti na permeaciju plinova u funkciji vanjskih čimbenika (uključujući i starenje), od velike važnosti u prehrambenoj industriji, gdje je u određenim slučajevima prisutnost jednog plina poželjna, dok drugoga nije. U idealnim slučajevima, da bi se osigurala postojanost polimernog filma, svojstvo selektivne propusnosti ne bi se smjelo mijenjati s vremenom. S porastom potrošnje plastične ambalaže u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji povećava se i važnost određivanja i poznavanja propusnosti materijala, na CO₂, O₂ (ali i druge plinove) i vodenu paru, radi odabira optimalnoga ambalažnog materijala za određenu namjenu.

Ovim se istraživanjima ispituje i utjecaj vanjskih čimbenika na promjenu propusnosti i samim tim životni vijek uporabljivosti materijala. Poznavanje barijernih svojstava, kao i selektivna propusnost polimera prema određenim plinovima u kreiranju optimalnoga ambalažnog materijala za pakiranje određenoga prehrambenog proizvoda primjenom različitih metoda (kao što je pakiranje u modificiranoj atmosferi – MAP ili atmosferi zaštitnog plina) nužan je parametar u produljenju trajnosti proizvoda. Permeabilnost filmova, poglavito utjecaj fluktuacije temperature u distribucijskom lancu na brzinu permeacije i energije aktivacije, od velike je važnosti za trajnost određenoga prehrambenog proizvoda.

Parametri permeacije plinova i fizikalno-kemijska svojstva permeata korelirat će se s termodinamičkim podacima primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i strukturne analize polimera, primjenom nuklearne magnetne rezonancije (NMR), elektronske spinske rezonancije (ESR) i Fourierove transformirane infracrvene spektroskopije (FT-IR). Poznavanje parametara permeacije, difuzije i topivosti plinova iz okoline u upakirani proizvod i obratno omogućuje proračun i određivanje kinetike degradativnih reakcija proizvoda osjetljivih na prisutnost određenog permeata, što je od velike važnosti za suvremeni način života obilježen potražnjom za što većom raznolikosti proizvoda. Nove spoznaje o mehanizmu permeacije molekula plinova kroz polimerne materijale omogućit će odabir pogodnoga polimernog materijala poboljšanih barijernih svojstava radi povećanja trajnosti i osiguranja izvorne kvalitete upakirane hrane.

Znanstvenoistraživačka oprema

Instrumentom GDP-C (slika 1) određuje se propusnost plinova kroz polimerne filmove (monofilmove, laminate) manometarskom metodom. Metoda A (monofilmovi), uz određivanje propusnosti plina, omogućuje i određivanje konstante difuzije i topivosti plina u filmu, primjenom *Time-Lag* metode po Barreru.



SLIKA 1 - Instrument za određivanje propusnosti plinova (GDP-C)

Aparat za simulaciju savojne čvrstoće savitljivih ambalažnih materijala (KFT) služi za simulaciju savojne čvrstoće kojoj su podvrgnuti savitljivi ambalažni materijali tijekom proizvodnje ambalaže ili pakiranja.



SLIKA 2 - Uređaj za simuliranje savojne čvrstoće savitljivih ambalažnih materijala (KFT)

MAP se koristi za pakiranje prehrambenih proizvoda gdje se zrak (78 % N₂, 21 % O₂, 0,03 % CO₂) unutar pakovanja zamjenjuje željenom smjesom plinova radi uklanjanja ili smanjenja reakcija koje uzrokuju kvarenje hrane.

Znanstvena usavršavanja

Voditeljica projekta znanstveno se usavršavala u više inozemnih institucija: *Rome University*, Italija, *Humberside Polytechnic*, Grimsby,

Velika Britanija, *International Tin Research Institute*, London, Velika Britanija, *University of Manchester Institute of Science and Technology, Corrosion and Protection Centre*, Manchester, Velika Britanija, *The Royal Society of Chemistry*, London, Velika Britanija, *BICRO WORKSHOP – Financing the Entrepreneurial, Technology-Based, Emerging Fast Growth-Oriented Company*, Zagreb, Hrvatska, Ann Arbour, Michigan, SAD, i Gorizia, Italija.



SLIKA 3 - Oprema za pakiranje hrane u modificiranoj atmosferi (MAP): a) mišaljica plinova KM 20-3, WITT-Gasetechnik, b) komora za pakiranje u modificiranoj atmosferi DORADO, JUNIOR DIGIT, c) analizator sastava O₂/CO₂ plinova Oxybaby, WITT-Gasetechnik, (O₂/CO₂)

Znanstvena novakinja Mia Kurek, dipl. ing., uključena u projekt početkom 2008. godine, već je s rezultatima svojih istraživanja sudjelovala na više međunarodnih kongresa.

Ostale aktivnosti

Uz vođenje navedenoga znanstvenog projekta MZOŠ-a, prof. dr. sc. Kata Galić kao suradnica sudjelovala je na sedam znanstvenoistraživačkih projekata. Bila je koordinatorica za Hrvatsku međunarodnog projekta *Research and Training Programme for Third Mediterranean Countries, Project 4: Materials for Food Packaging and Related Technologies* (1996.), a trenutačno sudjeluje na dva EU FP6 projekta, od toga na jednome kao voditeljica radnog paketa (*WP 6: Dissemination*).

Članica je znanstvenih i stručnih društava: *The Royal Society of Chemistry*, London, Velika Britanija (od 1991.), *Institute of Food Technologists* (IFT), SAD (od 2004.), *European Federation of Food Science and Technology* (EFFoST) (članica Izvršnog odbora od 2008.), *International Union of Food Science and Technology* (IU-FoST) (od 2008.), *Društva diplomiranih inženjera i prijatelja kemijsko-tehnološkog studija* (AMACIZ) (od 1996.) te *Društva prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista* (PBN) (od 2001.).

Popis znanstvenih radova

Radovi objavljeni u indeksiranim publikacijama

1. Ciković, N., Galić, K., Matošević, M., Mlinac-Mišak, M.: *Influence of damage caused by creasing strain on gas permeabilities for modified polyethylene foils*, *Polimeri* 19(1998)2, 19-24.
2. Gajdoš, J., Galić, K., Kurtanjek, Ž., Ciković, N.: *Gas permeability and DSC characteristics of polymers used in food packaging*, *Polymer Testing* 20(2001)1, 49-57.
3. Galić, K., Ciković, N.: *Permeability characterisation of solvent treated polymer materials*, *Polymer Testing* 20(2001), 599-606.
4. Galić, K., Ciković, N.: *The effect of liquid absorption on gas barrier properties of triplex film coated with silicon oxide*, *Food Technology and Biotechnology* 41(2003)3, 247-251.
5. Gajdoš, S., Galić, K., Ivanković, M., Hamin, S., Ciković, N.: *Gas transport and thermal characterization of mono- and di-polyethylene films used for food packaging*, *Journal of Applied Polymer Science* 99(2006)4, 1590-1599.
6. Voća, S., Dobričević, N., Galić, K., Borošić, J., Voća, N.: *The effects of polyethylene film on the shelf-life of cold-stored broccoli* [Brassica Oleracea var. Italica], *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 103(2007)3, 119-124.
7. Mrkić, S., Galić, K., Ivanković, M.: *Effect of temperature and mechanical stress on barrier properties of polymeric films used for food packaging*, *Journal of Plastic Film & Sheeting* 23(2007)3, 239-256.
8. Galić, K., Ćurić, D., Gabrić, D.: *Shelf life of packaged bakery goods - A review*, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (u tisku za 2009.).

Radovi objavljeni u zbornicima

1. Galić, K., Ciković, N., Ugarković, I.: *Barrier properties of a new generation of packaging materials*, Proceedings of the 4th Croatian Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists - Central European Meeting, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Zagreb 2002, 82-87.
2. Tovunac, I., Prpić, T., Jurić, S., Galić, K.: *Shelf life of vacuum and protective atmosphere packaging of chicken frankfurters*, Proceedings of the 2nd Central European Meeting 5th Croatian Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists, Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists Society, Zagreb 2005, 258-264.
3. Vujković, I., Galić, K.: *Packaging and environment*, Proceedings of the 2nd Central European Meeting 5th Croatian Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists, Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists Society, Zagreb 2005, 305-316.
4. Ciković, N., Galić, K., Halambek, J., Šolaja, Ž.: *The influence of treatment and storage conditions on gas permeability through polymeric packaging materials*, Proceedings of the 2nd Central European Meeting 5th Croatian Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists, Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists Society, Zagreb 2005, 342-349.
5. Vujković, I. A., Galić, K., Vujković, B. I.: *Packaging in environmental management*, Proceedings of the 1st International and 18th Croatian Congress of technologists for postharvest technology Zrnko '04, Faculty of Agriculture, Department of Agriculture Technology, Storing and Transport, 2005, 124-131.
6. Galić, K., Vujković, B. I., Čurić, D., Vujković, I. A.: *Factors affecting the shelf-life of cereal based food*, Proceedings 3rd International Congress Flour-Bread 2005 5th Croatian Congress of Cereal Technologists, J. J. Strossmayer University of Osijek, 2006, 315-323.
7. Vujković, I. A., Vujković, B. I., Galić, K., Čurić, D.: *Sustainable development and packaging management*, Proceedings 3rd International Congress Flour-Bread '05 5th Croatian Congress of Cereal Technologists, J. J. Strossmayer University of Osijek, 2006, 324-327.

Popis preglednih i stručnih radova

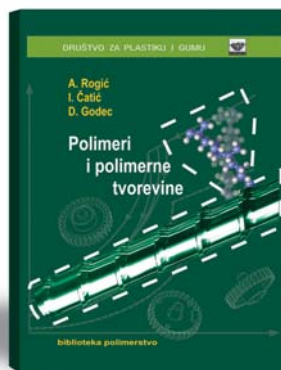
1. Galić, K.: *Odabir ambalažnog materijala za pakiranje: I - proizvoda od žitarica, pekarskih i konditorskih proizvoda*, Ambalaža (2000)1, 20-25.
2. Galić, K.: *Odabir ambalažnog materijala za pakiranje: II - voća i povrća*, Ambalaža (2000)2, 14-19.
3. Galić, K.: *Odabir ambalažnog materijala za pakiranje: III - mesa i ribe*, Ambalaža (2000)3, 13-18.
4. Galić, K.: *Odabir ambalažnog materijala za pakiranje: IV - mlijeka i mliječnih proizvoda*, Ambalaža (2000)4, 15-18.
5. Galić, K.: *Aktivno pakiranje*, Meso (2000)7, 18-19.
6. Galić, K.: *Dostignuća u pakiranju mesa*, Meso (2000)8, 34-36.
7. Galić, K.: *Odabir ambalažnog materijala za pakiranje: V - alkoholnih i bezalkoholnih pića*, Ambalaža (2001)1, 19-23.
8. Galić, K.: *Interakcija u sustavu hrana-ambalaža - I dio*, Ambalaža (2003)4, 19-24.
9. Galić, K.: *Interakcija u sustavu hrana-ambalaža - II dio*, Ambalaža, grafička industrija 1 (2004), 19-23.
10. Galić, K.: *GMO i bioterizam - novosti iz područja regulative i označavanja*, Ambalaža, grafička industrija (2004)2, 77-81.
11. Galić, K.: *Označavanje i primjena plastične ambalaže u pakiranju hrane*, Ambalaža (2006)1, 15-17.

Knjige

1. Galić, K., Ciković, N., Berković, K.: *Analiza ambalažnog materijala*, Hinus, Zagreb, 2000.
2. Vujković, I., Galić, K., Vereš, M.: *Ambalaža za pakiranje namirnica*, Tectus, Zagreb, 2007.

Vijesti

Objavljena je knjiga A. Rogić, I. Čatića i D. Godeca *Polimeri i polimerne tvorevine*.



Sadržaj: *Predgovor; Uvod; Povijesni razvoj; Sistematika proizvodnje polimernih tvorevina; Polimeri; Teorijske osnove proizvodnje polimernih tvorevina; Oplemenjivanje polimernih tvari; Postupci praoblikovanja; Postupci preoblikovanja; Proizvodnja pjenastih i ojačanih polimernih tvorevina; Obradba odvajanjem čestica; Postupci povezivanja;*

Postupci oplemenjivanja površine polimernih izradaka; Primjeri uporabe polimernih materijala; Gospodarenje polimernim tvorevinama i polimernim otpadom; Popis upotrijebljene literature; Prilog; Kazalo.

Knjiga je namijenjena studentima sve brojnijih veleučilišta i učilišta za obrazovanje odraslih čiji nastavni programi uključuju kolegije *Prerada polimera, Tehnologija i/ili Materijali* bilo kao samostalan kolegij ili kao sastavnicu drugoga kolegija. Udžbenik također može biti od koristi prerađivačima polimernih materijala, stručnjacima u gospodarstvu i svima koji žele steći temeljno obrazovanje iz ovog područja.

Tijekom veljače bit će tiskan *Hrvatsko-engleski rječnik polimerstva* autora I. Čatića i R. Čatić.

Rječnik sadržava više od 11 600 hrvatskih naziva. Po opsegu je znatno širi u odnosu prema prethodnoj inačici, *Englesko-hrvatskom rječniku polimerstva* objavljenom 2002. Navodimo samo neke pojedinosti iz uvoda tom rječniku koji je zamišljen da bude prije svega koristan stručnjacima s područja

polimerstva, ali i svima koji se bave proizvodnjom, primjenom, ispitivanjima drugih materijala i proizvoda. Uz papirnatu izdanje priložena je i inačica na CD-u.



Cijena je 150 kuna, a za članove *Društva za plastiku i gumu* 100 kuna (ako sami plaćaju). Pri narudžbi više od 5 primjeraka pojedine knjige odobrava se poseban popust. Knjiga se može nabaviti ili se preplatiti na nju putem e-adrese: dpg@fsb.hr ili telefaksom na broj +385 1 615 0081.