



Anna Maria Mikołajczak

Zaprojektowanie innowacyjnego aktywnego
materiału opakowaniowego o właściwościach
przeciwdrobnoustrojowych

Designing an innovative active packaging material
with antimicrobial properties

Praca doktorska

Promotorzy: dr hab. Marta Ligaj, prof. UEP

dr hab. Joanna Kobus-Cisowska, prof. UPP

Pracę przyjęto dnia:

Podpis Promotorów

Poznań 2023

Serdecznie dziękuję

Pani dr hab. Marcie Ligaj, prof. UEP
za nieocenioną opiekę naukową, cierpliwość
wsparcie oraz niezwykle cenne uwagi,
bez których ta praca nigdy by nie powstała

Spis treści

| | |
|--|-----------|
| Wstęp | 6 |
| I. Część literaturowa | 8 |
| 1. Zarządzanie innowacjami | 8 |
| 1.1. Modele procesu innowacyjnego..... | 9 |
| 1.2. Ocena innowacyjności | 12 |
| 1.3. Uwarunkowania rozwoju innowacji opakowaniowych | 14 |
| 2. Materiały opakowaniowe stosowanie w opakownictwie żywności | 15 |
| 3. Opakowania inteligentne i aktywne jako trendy rozwoju rynku opakowań przeznaczonych do żywności | 20 |
| 3.1. Opakowania inteligentne..... | 20 |
| 3.1.1. Wskaźniki czasu i temperatury | 21 |
| 3.1.2. Wskaźniki tlenu i ditlenku węgla | 22 |
| 3.1.3. Wady i zalety opakowań inteligentnych..... | 23 |
| 3.2. Opakowania aktywne | 24 |
| 3.2.1. Pochłaniacze tlenu..... | 25 |
| 3.2.2. Regulatory etylenu | 26 |
| 3.2.3. Pochłaniacze niepożądanego smaku lub zapachu..... | 27 |
| 3.2.4. Emitery ditlenku węgla | 27 |
| 3.2.5. Pochłaniacze wody | 28 |
| 3.2.6. Pakowanie w atmosferze modyfikowanej | 29 |
| 3.2.7. Opakowania o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych..... | 30 |
| 3.3. Rynek opakowań aktywnych i inteligentnych | 36 |
| 3.3.1. Problem marnotrawstwa żywności | 37 |
| 3.3.2. Aspekty prawne oraz regulacje dotyczące inteligentnych i aktywnych materiałów opakowaniowych dedykowanych do żywności | 38 |
| 4. Charakterystyka możliwości wykorzystania nanocząstek w opakownictwie żywności 40 | |
| 4.1. Możliwości wykorzystania nanocząstek w opakowaniach aktywnych..... | 41 |
| 4.2. Metody syntezy nanocząstek..... | 44 |
| 4.2.1. Metody odgórne – „ <i>top down</i> ” | 45 |
| 4.2.2. Metody oddolne – „ <i>bottom-up</i> ” | 47 |
| 4.2.3. Biosynteza nanocząstek..... | 50 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.3. | Metody badania nanocząstek..... | 53 |
| 4.3.1. | Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)..... | 53 |
| 4.3.2. | Skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM) | 54 |
| 4.3.3. | Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD)..... | 55 |
| 4.3.4. | UV-VIS | 56 |
| 4.4. | Rynek i regulacje prawne dotyczące wprowadzania nanocząstek do obrotu | 57 |
| II. | Część badawcza | 62 |
| 1. | Cel pracy, hipotezy badawcze, zakres badań | 62 |
| 2. | Materiał badawczy, odczynniki i aparatura laboratoryjna..... | 63 |
| 2.1. | Odczynniki i aparatura laboratoryjna | 63 |
| 2.2. | Przygotowanie ekstraktu z oregano | 63 |
| 2.3. | Synteza preparatów na bazie żelaza | 64 |
| 2.4. | Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej preparatów żelaza..... | 64 |
| 2.5. | Przygotowanie aktywnych materiałów opakowaniowych w warunkach laboratoryjnych..... | 64 |
| 3. | Wyniki badań i ich omówienie | 65 |
| 3.1. | Opracowanie modelu procesu innowacyjnego | 65 |
| 3.2. | Analiza potrzeb rynku | 66 |
| 3.2.1. | Podstawowe wytyczne | 66 |
| 3.2.2. | Badania konsumenckie | 67 |
| 3.3. | Badania podstawowe..... | 71 |
| 3.3.1. | Charakterystyka otrzymanych preparatów żelaza | 71 |
| 3.3.1.1. | Obrazowanie preparatów metodą skaningowej mikroskopii elektronowej..... | 72 |
| 3.3.1.2. | Charakterystyka preparatów wykonana metodą skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej | 74 |
| 3.3.1.3. | Analiza składu pierwiastkowego metodą EDX | 78 |
| 3.3.1.4. | Charakterystyka preparatów metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej..... | 81 |
| 3.3.2. | Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej preparatów żelaza | 86 |
| 3.4. | Badania przemysłowe | 86 |
| 3.4.1. | Opracowanie metodyki nanoszenia powłoki aktywnej na materiały opakowaniowe | 86 |
| 3.4.2. | Wytworzenie aktywnych materiałów opakowaniowych w warunkach laboratoryjnych | 87 |
| 3.4.3. | Testowanie aktywnych materiałów opakowaniowych w warunkach laboratoryjnych | 88 |

| | |
|--|------------|
| 3.5. Prace rozwojowe..... | 89 |
| 3.5.1. Testowanie prototypowych aktywnych materiałów opakowaniowych w warunkach operacyjnych | 90 |
| 3.6. Prace przedwdrożeniowe | 91 |
| 3.6.1. Określenie poziomu gotowości technologicznej (TRL)..... | 91 |
| 4. Podsumowanie i wnioski | 92 |
| Bibliografia..... | 97 |
| Spis rysunków | 111 |
| Spis tabel | 114 |
| Załączniki | 115 |

Wstęp

We współczesnym świecie innowacje stanowią kluczową siłę napędową rozwoju gospodarczego i mają zdecydowany wpływ na budowanie przewagi konkurencyjnej każdej organizacji. Ostatnie lata pokazały, iż w zakresie innowacji produktowych podkreślane są te rozwiązania, które wpisują się w nurt polityki zrównoważonego rozwoju.

Wyraźny wzrost intensywności badań ukierunkowanych na poszukiwanie nowych materiałów opakowaniowych podyktowany jest nie tylko potrzebami rynku, ale również wymaganiami prawnymi, które ukierunkowują działania podejmowane przez producentów oraz wpływają na decyzje odbiorców nowych materiałów. Innowacje w tym zakresie budują wyraźną przewagę konkurencyjną na rynku producentów materiałów opakowaniowych. Wiele prac badawczych poświęconych jest poszukiwaniu nowych surowców, czy też zrównoważonych dodatków funkcjonalnych do opakowań, sprzyjając tworzeniu nowych aktywnych opakowań. Dane literaturowe wskazują, iż wykorzystanie metod tzw. „zielonej chemii” daje możliwość syntezy związków wykazujących duży potencjał antyoksydacyjny i aktywność przeciwdrobnoustrojową. Ich zastosowanie jako dodatków funkcjonalnych może mieć pozytywny wpływ na właściwości zapakowanej żywności, wydłużenie czasu jej przechowywania i przydatności do spożycia.

Rozprawa podzielona została na dwie główne części. Pierwsza z nich rozpoczyna się od przedstawienia teoretycznych aspektów zarządzania innowacjami z uwzględnieniem modeli procesu innowacyjnego. Stały się one bowiem podwalinami do rozwoju innowacji w nowoczesnej gospodarce. Kolejny rozdział pracy poświęcony został charakterystyce opakowań dedykowanych do kontaktu z żywnością. Analiza rodzajów stosowanych materiałów pokazuje zalety oraz wady poszczególnych rozwiązań, wskazując także kierunek dalszego rozwoju sektora opakowaniowego. Opisano coraz powszechniej znane, stosowane i doceniane przez konsumentów opakowania aktywne i inteligentne, które poza swoimi podstawowymi cechami przypisanymi opakowaniu, dostarczają konsumentowi dodatkowych korzyści, informacji czy też innych walorów przy zachowaniu wysokiej jakości produktu. W dalszej części pracy omówiono regulacje prawne dotyczące opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością, zaprezentowano problem marnotrawienia żywności oraz założenia polityki zrównoważonego rozwoju jako istotne elementy, które należy uwzględnić w trakcie

procesu projektowania innowacji w sektorze opakowaniowym. Uwzględniono także wymagania Europejskiego Zielonego Ładu, które w chwili obecnej wyznaczają kierunki rozwoju materiałów opakowaniowych, a zwłaszcza konieczność zmniejszenia ilości powstających odpadów oraz marnotrawstwa żywności. Przedmiotem dalszej części opracowania teoretycznego jest charakterystyka poszczególnych rodzajów nanocząstek takich jak nanosrebro, nanożelazo, nanoglinki czy nanozłoto oraz określenie ich zastosowania w przemyśle opakowaniowym. Wykorzystanie nanocząstek stwarza możliwość ograniczenia procesu psucia się żywności i jej marnotrawienia.

Część badawczą pracy rozpoczęto od opracowania modelu rozwoju innowacji dedykowanego dla opakowania aktywnego o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Model ten został rozwinięty na podstawie danych literaturowych i odpowiednio dostosowany do otoczenia sektora przemysłu opakowaniowego. Przeprowadzona analiza potrzeb rynku wskazała na wyraźny trend w zakresie poszukiwania materiałów opakowaniowych przyjaznych środowisku, biodegradowalnych i biokompatybilnych. Wytyczne uzyskane na podstawie wykonanej analizy potrzeb rynku oraz studia literaturowe przeprowadzone w badaniach podstawowych skłoniły do rozpoczęcia badań zmierzających do opracowania metodyki syntezy naturalnych preparatów o aktywności przeciwdrobnoustrojowej na bazie żelaza i ekstraktu z oregano. Uzyskane w ten sposób preparaty zostały poddane wnikliwej analizie z wykorzystaniem technik mikroskopii elektronowej.

W kolejnych krokach wykonano szereg badań prowadzących do opracowania sposobu wytworzenia innowacyjnego aktywnego materiału opakowaniowego, który w przeprowadzonych testach przechowalniczych wykazał wpływ na zahamowanie rozwoju drobnoustrojów na powierzchni zapakowanego produktu. Potwierdzona aktywność przeciwdrobnoustrojowa materiałów wytworzonych w warunkach laboratoryjnych wpłynęła na zainteresowanie rynku opracowaną innowacją. Kolejnym etapem było więc wytworzenie prototypowego materiału metodą druku fleksograficznego w przedsiębiorstwie produkującym opakowania dla branży mleczarskiej oraz przeprowadzenie testów w warunkach operacyjnych, wśród odbiorców opakowań. W części badawczej pracy określono ostatecznie poziom gotowości technologicznej opracowanej innowacji.

Pracę zamyka rozdział, w którym podsumowano rozważania oraz sformułowano wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

I. Część literaturowa

1. Zarządzanie innowacjami

Wdrażanie innowacji jest kluczowym elementem zarządzania strategicznego. Znaczna większość opublikowanych dotychczas badań jest poświęcona strategii stymulowania rozwoju innowacji technologicznych. Uważana jest ona bowiem za główną siłę napędową postępu technologicznego, oddziałując zarówno na poziomie samego przedsiębiorstwa, jak i całego sektora czy gospodarki. Przedsiębiorstwa zwracają coraz większą uwagę na korzyści płynące z zarządzania innowacjami. Innowacyjne firmy charakteryzują się bowiem wyższą rentownością, większą wartością rynkową czy lepszą oceną kredytową i szansą na przetrwanie (Volberda, 2013).

Powodem wzrastającego zainteresowania innowacjami jest świadomość ich kluczowego znaczenia dla przetrwania i rozwoju organizacji. Nie ma tutaj znaczenia, czy dotyczy to firm, które konkurują o udział w rynku lub zysk, czy też organizacji publicznych, które poprawiają świadczone usługi. Należy jednak podkreślić, że innowacyjność nie jest procesem prostym. Realizowane projekty innowacyjne mogą zakończyć się niepowodzeniem. Nawet znaczące firmy, zaliczane do twórców danego rynku, mogą nie zachować konkurencyjności w wyniku zmian technologicznych czy zmian otoczenia i nie dostosować się do obecnych warunków, tracąc pozycję lidera rynku (Eveleens, 2010). Dotychczas przeważająca część badań poświęcona była zrozumieniu w jaki sposób firmy bądź organizacje mogą stymulować rozwój innowacji. Jednakże ostatnio badacze zwrócili uwagę na korzyści, które płyną z aspektu zarządzania. Zaczęły pojawiać się także nowe sposoby prowadzenia badań, inne niż te standardowe prowadzone w laboratorium, prowadzące do rozwoju nowych produktów. Również takie, które powstają w oparciu o współpracę z innymi instytucjami, laboratoriami czy organizacjami pożytku publicznego.

Obecnie jednym z największych wyzwań staje się zatem zarządzanie innowacjami. Proces ten jest zróżnicowany w zależności od rodzaju innowacji (produktowa, technologiczna czy branżowa) (rys. 1). W zależności od złożoności i strategii organizacji istnieją różne zasady usprawniające zarządzanie innowacjami. Miles i in. (2012) opracowali tzw. cykl adaptacyjny, który jest zgodny z trzema strategicznymi typami organizacji: obrońcami, analizatorami i poszukiwaczami. Coraz większą rolę odgrywają też innowacje nie technologiczne, pomagając

w zrozumieniu i poznaniu znaczenia innowacyjności, jej wpływu na konkurencyjność przedsiębiorstw, rynków czy krajów (Volberda, 2013). Kolejny aspekt, który ma silny wpływ na zarządzanie innowacjami to zarządzanie projektami. Często organizacje zarządzają bowiem procesem innowacyjnym w sposób zbliżony do zarządzania projektem dla nowego produktu. Wykorzystując ten fakt w latach 90. XX wieku przedstawiony został model bramkowy tzn. „Stage Gates” oraz model lejka „Funnel Model”, które to modele stały się punktem odniesienia do zarządzania innowacjami. Od tamtego czasu na ich podstawie, pojawiło się wiele rozwiniętych modeli zarządzania innowacjami.



Rys. 1. Czynniki wpływające na zarządzanie innowacjami w organizacji

Źródło: opracowanie na podstawie (Lopes i in., 2012)

Organizacje, które dążą do uzyskania przewagi konkurencyjnej muszą zarządzać swoim biznesem w wysoce zmieniającym się środowisku, z krótszym czasem realizacji, redukcją kosztów i rosnącą presją na innowacje. Co ważne, za innowacje uważa się nie tylko nowy produkt czy usługę, ale także nowe metody organizacyjne czy modele zarządzania. A sama innowacja postrzegana jest nie tylko jako pomysł, ale także jako jego realizacja. To jak zarządza się w obecnych czasach innowacją zależy głównie od tego, w jaki sposób jest ona postrzegana.

1.1. Modele procesu innowacyjnego

Różnorodność istniejących modeli zarządzania innowacjami wynika z toczących się dyskusji co do tego, jak powinien wyglądać innowacyjny proces, ale również z tego w jakim celu został

on opracowany. Model opisujący najlepsze praktyki do zarządzania innowacjami w branży produkcyjnej będzie różnił się od modelu służącego do zastosowania przy zarządzaniu innowacjami w ośrodkach użyteczności publicznej.

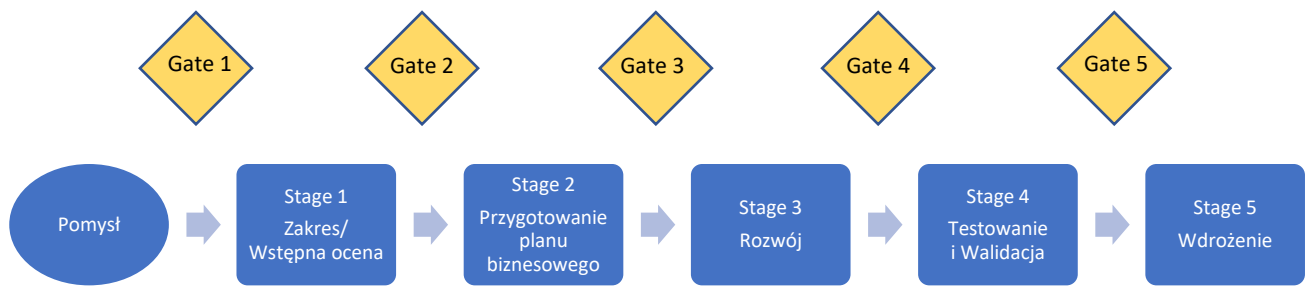
Na przestrzeni mijających lat zauważyć można rozwój modeli zarządzania innowacjami, które stają się coraz bardziej złożone, interdyscyplinarne i ściślej powiązane z otoczeniem. Dostępne obecnie najnowsze modele są oparte częściowo na modelach rozwiniętych w latach wcześniejszych, natomiast upływający czas sprawił, iż przeprowadzone badania empiryczne prowadzą do ich optymalizacji. Większość z nich skupia się w dużej mierze na produktach i procesach w sektorze prywatnym (Eveleens, 2010), jednak coraz częściej zwraca się także uwagę na usługi, które zyskują na znaczeniu we współczesnych gospodarkach. Nadal jednak zauważyć można trend, iż zarządzanie innowacjami w sektorze publicznym jest znacznie mniej reprezentowane.

Wszystkie modele dotyczące zarządzania innowacjami możemy podzielić na fazy, etapy, komponenty, składowe czy też główne aktywności. Mimo różnicy w nomenklaturze wszystkie one odpowiadają kolejności następowania po sobie określonych zdarzeń.

Pierwszy rozwinięty model etapu-bramki (*Stage Gate Model*) charakteryzuje się najbardziej uporządkowanymi i charakterystycznymi fazami (rys. 2). Model ten wywodzi się z USA, gdzie rozwinął się na podstawie prac Coopera (1986). Początkowo w latach 40. XX wieku wykorzystywano go do projektów inwestycyjnych w inżynierii mechanicznej. Następnie proces ten przejęty został przez NASA i charakteryzował się rozbiciem dowolnego projektu na szereg faz (*stage*), które przepracowywane były indywidualnie, a na końcu każdej fazy konieczne było spełnienie szeregu kryteriów, aby przejść do kolejnej z nich (*gate*). W latach 80. XX wieku rozpoczęto wykorzystywanie tego modelu do wdrażania nowych produktów na rynek.

Model ten składa się z pięciu głównych faz (Cooper, 1990):

1. Zakres
2. Budowanie planu i uzasadnienia biznesowego
3. Rozwój
4. Testowanie i walidacja
5. Wdrożenie



Rys. 2. Model *Stage Gate* Coopera

Źródło: opracowanie na podstawie (Cooper, 1990)

Wielką wartością dodaną tego modelu jest łatwe definiowanie, czy dany projekt powinien być kontynuowany czy też nie, na podstawie wymagań przypisanych do każdej z faz.

Wielu autorów zwraca jednak uwagę, iż model ten posiada pewne wady. Dlatego, na podstawie modelu Coopera, rozwinęły się inne modele wykorzystujące jego elementy składowe. Jacobs i Snijder (Eveleens, 2010) przyjęli model Coopera w fazie implementacji (wdrażania) swojego modelu. Podczas generowania czy selekcji pomysłów większą uwagę zwrócili oni na sprzężenia i reakcje z otoczeniem, natomiast ostatnie etapy projektu mają już charakter formalny i sztywny, jak w standardowym modelu Coopera.

Dane literaturowe wskazują, że początkowy etap niemal wszystkich modeli obejmuje formy generowania pomysłów lub ich poszukiwania. Kolejnym krokiem dla większości autorów danych modeli jest podejmowanie decyzji i wybór projektów/innovacji, które mają być realizowane, a które zostają odrzucone. Na tym etapie wiele modeli podkreśla znaczenie oceny ryzyka, którego zadaniem jest wykazanie czy dana innowacja jest wystarczająco lukratywna, posiada w sobie potencjał lub wystarczająco zwiększy wartość publiczną. Krok ten pozwala szerzej ocenić wpływ danej innowacji na środowisko i podjąć decyzję o przejściu do kolejnego etapu. Kolejna faza modelu Coopera nazwana jest rozwojem, w innych modelach często występuje określenia prototypowania czy produkcji (Albury, 2005).

Następnie w projektach występuje fazą testowania, walidacji czy oceny innowacyjności. To właśnie ta faza wymaga przeznaczenia największych nakładów. Po niej następuje już tylko faza implementacji w „rzeczywistym otoczeniu”. Faza ta nazywana jest w modelach wdrożeniem/uruchomieniem i polega na przygotowaniu działań marketingowych. Jest to

w wielu modelach ostatni krok. Istnieją jednak modele, które coraz bardziej zyskują na popularności, uwzględniają one bowiem w swojej strukturze fazę po uruchomieniu (Bessant i Francis, 2005). Taki model wywiera pozytywny wpływ na podtrzymanie i wspieranie innowacji, a nawet jej ponowne wprowadzenie i zwiększenie skali. Ponadto w modelu Jacobsa i Snijdersa uwzględnia się fazę jawnego uczenia. Faza ta uwzględnia nie tylko poznanie samej innowacji, ale także tego, w jaki sposób przebiegł sam proces innowacji, a celem tej fazy jest zrozumienie błędów i wyciągnięcie wniosków tak, aby nie popełnić ich przy realizacji kolejnego projektu. Faza ta ma istotne znaczenie dla praktyków i często jest prowadzona w mniej ustrukturyzowany sposób.

Istnieją też modele, które postrzegają proces wdrażania innowacji nie tylko w próżni, ale uwzględniają czynniki kontekstowe (Eveleens, 2010). Ujmują one zarówno czynniki organizacyjne, społeczne czy szeroko pojmowane czynniki zewnętrzne.

Poza czynnikami zewnętrznymi, istotną rolę w procesie realizacji zarządzania innowacjami, odgrywają tzw. działania kluczowe. W zależności od modelu, jego złożoności i szczegółowości działania kluczowe przypisane do każdej z faz mogą stanowić listę od kilkunastu, a nawet do kilkudziesięciu pozycji. Podstawowe modele, jak np. model Coopera, mają ich kilkanaście dla całego procesu, z kolei model przedstawiony przez Cormicala i O'Sullivan ma ich niespełna pięćdziesiąt (Cormical i O'Sullivan, 2004). Dobrym przykładem mogą być tutaj działania kluczowe dla etapu generowanie pomysłów, gdzie w wielu modelach podkreślana jest rola badań rynkowych, badań technicznych, angażowanie osób spoza organizacji, czy mobilizowanie pomysłów wewnątrz organizacji. Jednak część z rekomendowanych działań kluczowych uważana jest przez praktyków jako abstrakcyjna i czysto teoretyczna, dlatego też często stosuje się te same narzędzia do kilku faz. Przykładem jest tu klasyczna burza mózgów, która może być stosowana zarówno na etapie generowania pomysłów jak i na etapie oceny.

Różnorodność modeli zarządzania innowacjami, ale równocześnie ich elastyczność sprawiają, iż praktycy często korzystają z więcej niż jednego modelu dostosowując działania kluczowe oraz wykorzystywane narzędzia do realizacji rozwoju innowacji.

1.2. Ocena innowacyjności

Wielu naukowców, menedżerów czy też osób decyzyjnych próbuje znaleźć odpowiedź w jaki sposób można oceniać innowacje, szczególnie jeśli jesteśmy na początku drogi

opracowywania nowego produktu, rozwiązania czy technologii. Stąd też na przestrzeni lat zauważyć można pojawienie się oraz zwiększone zastosowanie różnego rodzaju wskaźników innowacyjności. Wskaźniki te w zależności od potrzeb służyć mogą na różnych etapach procesu innowacyjnego, ukazując potencjał danego rozwiązania (Dziallas i Blind, 2019). Pozwalają one zarządzać i kontrolować pomysły, które spływają do organizacji celem dalszego procesowania. Ponadto usprawnienie procesu oceny innowacji wspomaga inwestorów w finansowaniu przedsięwzięć. Pozwala także na łatwiejszą ocenę przedsiębiorstwa pod względem nakładów na innowacje, szybkości wprowadzania na rynek oraz liczby nowych produktów (Adams i in., 2006). Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że lata badań pozwoliły na rozwinięcie znacznie większej ilości wskaźników procesu, dotyczącego zastosowania i użytkowania rozwiązań przez organizację czy społeczeństwa, aniżeli produktu.

Porównanie poziomu innowacyjności danych gospodarek zależy od bardzo wielu czynników. Wyróżnić tutaj możemy chociażby: zasoby ludzkie, zasoby finansowe, nakłady na badania i rozwój, liczbę zgłoszonych patentów. Jak można zauważyć wskaźników tych jest wiele i mają bardzo szeroki zakres, który w pełni może nie odzwierciedlać poziomu innowacyjności danego obszaru.

Z tego też względu Komisja Europejska opracowała metodologię *European Innovation Scoreboard* (EIS), na bazie której ocena innowacyjności gospodarki opiera się o mierniki dwóch grup (Motyka, 2011):

- Opisujące wynik aktywności innowacyjnej – mają na celu ocenę efektów połączenia kreatywności społeczeństwa i zasobów społeczeństwa i należą do nich kategorie takie jak: zatrudnienie, komercjalizacja wiedzy oraz wyniki działalności badawczej i innowacyjnej.
- Ukazujące nakłady w działalności innowacyjnej, a więc zdolność gospodarki do innowacji i ich komercjalizacji, do której należą zasoby finansowe, ludzkie i środowiskowe, które wspierają aktywność innowacyjną.

Niemniej jednak, jak dotąd, nie udało się wypracować i poznać jednego dokładnego wskaźnika, który byłby w stanie zmierzyć poziom innowacyjności przedsiębiorstwa, sektora czy gospodarki. Część z nich skupia się wyłącznie na innowacjach, które związane są

z podstawową działalnością przedsiębiorstwa, jednak nie są one jednoznacznie wskazówką dla firm, które dążą do rozwoju.

1.3. Uwarunkowania rozwoju innowacji opakowaniowych

Branża opakowań jest jednym z sektorów gospodarki, który charakteryzuje się wysokim potencjałem innowacyjnym. W ostatnich latach największą uwagę, w przypadku innowacji opakowaniowych, skupia się na konieczności dostosowywania do wymagań środowiskowych i gospodarki o modelu zamkniętym. W chwili obecnej to właśnie aspekty prawne wymuszają w większości działania przedsiębiorstw branży opakowaniowej skierowane na rozwój innowacji. Niemniej jednak należy pamiętać, iż rozwój innowacji w tym sektorze podyktowany jest wieloma czynnikami zarówno makro- jak i mikroekonomicznymi.

W zależności od innowacji, przedsiębiorstwo musi przeprowadzić analizę ich wpływu na rozwój. Konieczna jest ocena ryzyka biznesowego, związanego z makrootoczeniem, ale również aspektami finansowymi przedsiębiorstwa, akceptacją innowacji przez rynek i samą analizą popytu. Trendy panujące obecnie na rynku opakowaniowym pokazują, iż większość przedsiębiorstw skupia się na modyfikacji istniejącego portfela produktowego i wprowadzaniu przyrostowych modyfikacji innowacji opakowaniowych. Wynika to z faktu, iż wprowadzenie na rynek opakowania o wysokim stopniu innowacyjności obarczone jest wysokim ryzykiem biznesowym (Dziallas i Blind, 2019).

Analizując branżę opakowań zauważyć można widoczne trendy, które na podstawie przeprowadzonych analiz mają zarówno bezpośredni jak i pośredni wpływ na jej rozwój.

Zauważyć tu możemy chociażby wzrost demograficzny, który wpływa na globalne zapotrzebowanie opakowań. Niezmiernie ważnym problemem są zmiany klimatyczne oraz degradacja środowiska naturalnego, która wymusza prawne naciski na rozwój nowych opakowań i poszukiwanie innowacji w tym sektorze. Kolejnym z zauważalnych makrotrendów jest starzenie się społeczeństwa, co wymusza na producentach opakowań poszukiwanie rozwiązań inteligentnych, dedykowanych dla mniejszych porcji produktów. Warto również zwrócić uwagę na aspekty rozwoju transportu oraz automatyzacji pracy, które wymuszają na producentach wzrost efektywności oraz standaryzacji produkcji opakowań, co z kolei ułatwia również procesy logistyczne (Ankiel i in., 2021).

2. Materiały opakowaniowe stosowanie w opakowalnictwie żywności

W rozumieniu ustawy, opakowanie stanowi wyrób, w tym także wyrób bezzwrotny, który wykonany jest z jakiegokolwiek materiału, przeznaczony do przechowywania, ochrony, transportu i prezentacji produktów, od surowców do towarów przetworzonych (Ustawa o gospodarce opakowaniami i odpadami opakowaniowymi, 13.06.2013).

Rozpatrując główne funkcje, które powinno spełniać opakowanie wyróżnić możemy (Drzewińska, 2010):

- zabezpieczenie i ochronę produktu przed jego uszkodzeniem, a tym samym zmniejszeniem wartości użytkowej produktu,
- funkcję promocyjną – oddziałującą na konsumenta w momencie dokonywania decyzji zakupowej i wpływającą na tę decyzję,
- funkcję informacyjną - wykorzystanie opakowania jako nośnika informacji dla konsumenta o właściwościach produktu i sposobie jego użytkowania,
- funkcję manipulacyjną – ułatwiającą wykonywanie czynności podczas składowania, transportu, sprzedaży czy użytkowania produktu.

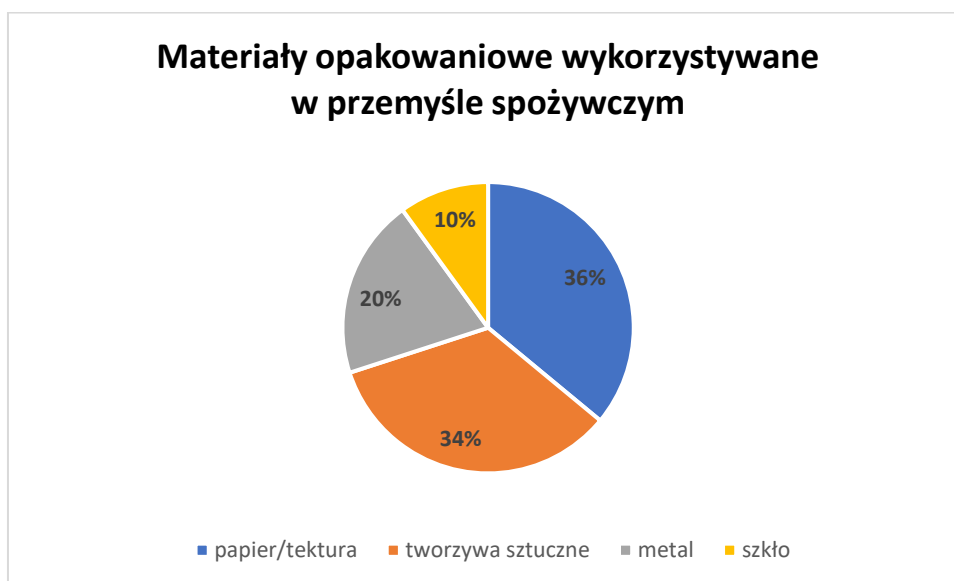
Niemniej jednak klasyczne opakowania spełniające powyższe podstawowe funkcje nie są już wystarczającymi w obecnych czasach, głównie ze względu na wzrost oczekiwań klientów, ale także z uwagi na zwiększenie złożoności produktów, czy kwestie zrównoważonego rozwoju i minimalizowania śladu węglowego wytwarzanych produktów. Z tego też względu pojęcia takie jak opakowania aktywne czy inteligentne stały się znacznie bardziej popularne, a wykorzystanie tego typu opakowań wykazuje tendencję wzrostową (Scheafer i Cheung, 2018).

Wybór odpowiedniego materiału, z którego zostanie wykonane opakowanie przeznaczone do żywności, zależy przede wszystkim od właściwości i rodzaju pakowanej żywności. Należy tutaj przewidzieć wszelkie potencjalne interakcje jakie mogą zajść pomiędzy materiałem opakowaniowym, a zawartą w nim żywnością, ze względu na możliwość dyfuzji składników opakowania do produktu (Siracusa, 2012). Nie należy zapominać jednak o kwestiach kosztowych, środowiskowych czy wizerunkowych danego produktu. Bywają także sytuacje,

które wymuszają zastosowanie dwóch lub więcej rodzajów materiałów opakowaniowych dla danego produktu (Kim, Min i Kim, 2011).

a) Papier i tektura

Od wielu lat papier oraz tektura są głównym surowcem produkcyjnym w całym przemyśle opakowaniowym, stanowiąc ok. 36% materiałów wykorzystywanych do produkcji opakowań dedykowanych do żywności na świecie (rys. 3).



Rys. 3. Udział poszczególnych materiałów opakowaniowych wykorzystywanych w przemyśle spożywczym

Źródło: opracowanie własne na podstawie (Kim, Min i Kim, 2011)

Ze względu na swoje właściwości papier oraz tektura jako materiały opakowaniowe, ulegają dalszym podziałom w zależności od grubości, gramatury czy pochodzenia.

Papier jako surowiec, stosowany jest w większości do opakowań jednostkowych, natomiast tektura wykorzystywana jest głównie do produkcji opakowań zbiorczych. Zaletami zastosowania opakowań z papieru i tektury jest przede wszystkim ich niski koszt, wysoka przetwarzalność maszynowa, możliwość recyklingu, biodegradacji czy ponownego użycia. Ponadto materiały te w połączeniu z innym typem surowca dają możliwość poprawienia właściwości barierowych dla gazów czy wilgoci, wzmacniając tym samym właściwości wytrzymałościowe towarzyszących materiałów (Kim, Min i Kim, 2011).

Dzięki coraz szybciej rozwijającym się metodom zadruku, zarówno papieru jak i tektury, ten typ surowca zyskuje na znaczeniu także z punktu widzenia marketingowego, dając możliwość uatrakcyjnienia opakowania. Rozwój druku cyfrowego na przestrzeni ostatnich lat umożliwia szybszą odpowiedź producentów opakowań i żywności na oczekiwania rynku takie jak produkcja krótkich serii opakowań, opakowań promocyjnych, czy w wielu wariantach wizualnych. Ma to głównie zastosowanie w odniesieniu do rynku produktów FMCG (*Fast-Moving Consumer Goods*) (Framer, 2013).

W opakowalnictwie żywności zastosowanie znalazło wiele rodzajów papieru czy tektury, jak chociażby papier woskowany czy papier siarczanowy, które są wykorzystywane głównie do produkcji toreb na zakupy, kopert czy worków wielościennych.

b) Tworzywa sztuczne

Pierwsze tworzywo sztuczne – Parkesina (pochodna celulozy) zaprezentowane zostało w 1862 roku przez Alexandra Parkesa. Od tamtego czasu materiały takie jak polietylen, polistyren, nylon, polichlorek winylu i wiele innych ich pochodnych, stały się drugim co do powszechności wykorzystania typem materiału opakowaniowego wybieranym przez projektantów i konstruktorów opakowań (rys. 3).

Na właściwości tworzyw sztucznych wpływa przede wszystkim ich budowa chemiczna. Składają się one z monomerów (pojedynczych cząsteczek budujących polimer), które w zależności od konfiguracji, liczby i rodzajów atomów stanowią kluczowe czynniki determinujące cechy tworzyw sztucznych.

Do największych zalet polimerów stosowanych w opakowaniach do żywności zalicza się:

- Niski koszt wytworzenia opakowania.
- Lekkość.
- Odporność chemiczną.
- Dobre właściwości barierowe dla gazów i pary wodnej.
- Stabilność termiczną.
- Wysoką przetwarzalność.
- Możliwość łatwej modyfikacji czy adaptacji przez dodanie takich składników jak barwniki, wypełniacze czy środki aktywne.

- Łatwość łączenia z innymi materiałami.

Obecnie poszukuje się nowych technologii, mających na celu zastąpienie mniej zrównoważonych cykli życia produktów, poprzez produkcję opakowań podatnych na ponowne wykorzystanie czy recykling. Coraz popularniejsze stają się biopolimery, niestety ich wykorzystanie jest nadal ograniczone ze względu na wysokie koszty produkcji. Biopolimery stosowane do opakowań żywności podzielić możemy na następujące kategorie (Kim, Min i Kim, 2011):

- Kompostowalne, jak np. kwas polimlekowy (PLA), stosowane do wytwarzania pojemników na jogurty, produkty farmaceutyczne czy jednorazowe talerze i kubki.
- Biodegradowalne, jak np. PHA (polihydroksyalkanian), stosowane do produkcji jednorazowych kubków oraz talerzy.
- Tworzywa sztuczne pochodzenia biologicznego, jak np. bio-polietylen czy biopoliteraftalan mające swoje zastosowanie w pojemnikach na napoje.
- Bio-monomery, jak np. kwas bio-bursztynowy czy bio-mlekowy stosowane jako warstwy powlekające, kapsułki czy folie jadalne.

c) Szkło

Pierwsze zastosowanie szkła jako materiału opakowaniowego miało miejsce już około 3000 lat p.n.e. W 1904 roku w produkcji szklanych butelek opatentowana została pierwsza maszyna do kształtowania szkła. Do tego czasu szkło i opakowania szklane były bardzo drogim materiałem, właśnie ze względu na brak techniki produkcji masowej.

Szkło jako materiał do produkcji opakowań posiada zarówno wady jak i zalety. Wśród wad wyróżnić możemy przede wszystkim jego podatność na uszkodzenia fizyczne, wysokie ciśnienie czy jego ciężar, który odgrywa istotną rolę w procesie transportu produktów. Do jego zalet zaliczyć możemy przede wszystkim wysokie właściwości barierowe wobec gazów i wody, odporność chemiczną oraz podatność na ponowne wykorzystanie czy recykling. Wykorzystanie w procesie produkcji nowego opakowania ze szkła pochodzącego z recyklingu, obniża koszt produkcji w porównaniu do użycia standardowych surowców (Kim, Min i Kim, 2011). Przez konsumentów opakowania szklane odbierane są natomiast jako materiał obojętny, zachowujący smak oraz przyjazny dla środowiska (Framer, 2013).

Przewiduje się, że ze względu na swoje wady, szkło będzie tracić udział w rynku w niektórych sektorach, jednak pozostają segmenty, gdzie sukces szkła jest niepodważalny. Są to te rynki, gdzie wygląd i jakość produktu stawiane są jako priorytet. Szkło postrzegane jest bowiem jako naturalny materiał wysokiej jakości. Głównym odbiorcą tego typu opakowań jest przede wszystkim sektor alkoholowy, który generuje popyt na opakowania szklane (Framer, 2013).

d) Metal

Zastosowanie metalu jako materiału opakowaniowego wynika głównie z faktu, iż zapewnia on dobrą ochronę produktu przed fizycznym uszkodzeniem podczas transportu, dystrybucji, przeładunku czy magazynowania towaru. Użyteczność metalu wynika także z dobrej barierowości dla gazów i pary wodnej ze względu na jego wysoką nieprzepuszczalność (Kim, Min i Kim, 2011). Ważnym aspektem, jeśli chodzi o opakowania wykonane z metalu, pozostaje zachowanie długiego okresu trwałości oraz efektywnych metod produkcji, które w porównaniu z wykorzystaniem opakowań z tworzyw sztucznych są niejednokrotnie bardziej konkurencyjne (Framer, 2013).

Do najczęściej stosowanych metali w opakowalnictwie dedykowanym do żywności należą (Framer, 2013):

- Cyna – w 1810 roku Peter Durland opracował proces konserwowania żywności zamkniętej w cynowej puszcze, zachowując właściwości płynnych produktów spożywczych i przedłużając ich trwałość.
- Aluminium - najbardziej popularnym opakowaniem z tego materiału są puszki na napoje, stanowiąc ok. 40% udziału w całej produkcji metalowych opakowań do żywności.

Istotną zaletą opakowań wykonanych z metalu jest możliwość ich recyklingu. Wskaźnik recyklingu w porównaniu do innych materiałów opakowaniowych jest dla metalu doskonały. Przykładem mogą być tutaj nasi zagraniczni sąsiedzi – Niemcy. Tam wskaźnik recyklingu dla tego typu opakowań wynosi ponad 80%. Dodatkowym pozytywem, wynikającym z rozwoju technologicznego dotyczącego opakowań metalowych, jest możliwość podnoszenia ich wartości wizualnej ze względu na zaawansowane techniki dekorowania, kształtowania pojemników, możliwość stosowania technologii powlekania czy druku cyfrowego.

3. Opakowania inteligentne i aktywne jako trendy rozwoju rynku opakowań przeznaczonych do żywności

Opakowania funkcjonalne możemy podzielić na dwie główne kategorie:

- 1) Opakowania inteligentne monitorujące stan zapakowanej żywności, warunki transportu i przechowywania.
- 2) Opakowania aktywne mające bezpośrednie oddziaływanie na stan zapakowanej żywności, w celu wydłużenia okresu jej przydatności do spożycia lub poprawy bezpieczeństwa i właściwości sensorycznych, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej jakości produktu.

3.1. Opakowania inteligentne

Intensywny rozwój badań nad opakowaniami inteligentnymi rozpoczął się w latach 90. ubiegłego wieku. Początkowo rozwój ten skoncentrowany był na opakowaniach dedykowanych do branży farmaceutycznej, jednak wraz z upływem czasu koncepcję wykorzystania tych opakowań przeniesiono do branży spożywczej.

Przedmiotem zainteresowania łańcucha systemu pakowania żywności są różnorodne wskaźniki należące do grupy inteligentnych takie jak wskaźniki temperatury, czasu, integralności opakowania, rozwoju drobnoustrojów, autentyczności produktu i wstrząsu fizycznego. Wiele systemów wskaźników zostało opatentowanych, zwłaszcza wskaźniki temperatury i czasu/temperatury. Jednak ze względu na surowe wymagania, tylko ograniczona liczba tych patentów została skomercjalizowana. Wskaźnik musi być łatwo aktywowany, wykazywać prostą do zmierzenia, odtwarzalną zmianę zależną od czasu/temperatury, być nieodwracalny i idealnie odpowiadać lub korelować z jakością żywności (Kruijf i in., 2002).

Istnieją trzy główne technologie stosowane w inteligentnych systemach pakowania: nośniki danych, wskaźniki i czujniki (Yildirim i in., 2017). Możliwy jest również podział takich wskaźników na następujące typy:

- I. Wskaźniki monitorujące warunki środowiskowe, które mogą prowadzić do zmian cech jakościowych żywności. Przykładami tego typu są wskaźniki czasu i temperatury, wskaźniki wycieku gazu i czujniki wilgotności względnej. W zależności od

monitorowanego parametru systemy te mogą być umieszczone na zewnątrz lub wewnątrz opakowania.

- II. Wskaźniki określające cechy jakościowe żywności. Przykładami są biocujniki i czujniki świeżości. Urządzenia te zwykle znajdują się wewnątrz opakowania.
- III. Nośniki danych, które służą wyłącznie do przechowywania i przesyłania danych, podczas gdy wskaźniki i czujniki służą do monitorowania środowiska zewnętrznego i wyświetlania informacji.

3.1.1. Wskaźniki czasu i temperatury

Najpopularniejszym przykładem I typu opakowań inteligentnych są kontrolery czasu i temperatury – wskaźniki TTI (*Time-Temperature Indicators*). Systemy wyposażone w czujniki temperatury rejestrują i dostarczają informacji nawet o krótkotrwałym spadku czy wzroście temperatury poza dopuszczalną dla danego produktu granicę. Przekroczenie określonej temperatury jest najczęściej sygnalizowane poprzez zmianę zabarwienia opakowania/wskaźnika, co jest równocześnie informacją dla konsumenta, sygnalizującą czy dany produkt był przechowywany w prawidłowych warunkach (Drzewińska, 2010). Podstawową ideą wskaźników temperatury jest fakt, że jakość żywności pogarsza się szybciej w wyższej temperaturze z powodu wzrostu tempa zachodzących reakcji (bio)chemicznych i wzrostu stopnia namnażania drobnoustrojów. Ważne jest, aby energia aktywacji reakcji wskaźnika była podobna do energii psucia się żywności i aby czas wyczerpania wskaźnika był dobrze skorelowany z okresem przydatności żywności do spożycia (Kruijff i in., 2002). Główne mechanizmy, na których opierają się systemy wskaźników czasu i temperatury, obejmują reakcje enzymatyczne, korozję, polimeryzację, temperaturę topnienia lub dyfuzję chemiczną.

Przykładem takiego opakowania może być wskaźnik Vitsab TTI (Vitsab Sweden AB, Szwecja), który opiera się na reakcji enzymatycznej powodującej zmianę pH w mieszaninie reakcyjnej. Tego typu wskaźniki produkowane są w trzech wersjach (Han, 2005; O'Grady Karry, 2008). Wersja krytyczna, stosowana w szczególności dla opakowań konsumenckich, zawiera okienko wskaźnika pokazujące różnicę pomiędzy stopniem akceptacji i niejadalności produktu spożywczego informując, czy dane produkty zostały podgrzane powyżej lub schłodzone poniżej dopuszczalnej temperatury. Druga wersja obejmuje częściowe wskaźniki historii, które informują, czy produkt został poddany działaniu temperatury mającej wpływ na zmianę jego jakości. Trzeci typ to wskaźniki pełnej historii, które rejestrują pełny profil temperatury

w łańcuchu dostaw żywności. Ze względu na tę prostą funkcjonalność wskaźniki TTI są uznawane za urządzenia przyjazne dla użytkownika i łatwe w użyciu (Wang i in., 2015). Przykładem wskaźnika TTI jest technologia Fresh-Check firmy Lifeline. Jej działanie opiera się na reakcji polimeryzacji powodującej zmianę koloru wskaźnika w zależności od temperatury. Wyraźny jasny środek wskazuje na świeżość produktu. Jeśli kolor aktywnego środka pasuje do zewnętrznego pierścienia, produkt należy wkrótce spożyć. TTI produktów nieświeżych ma natomiast ciemny kolor (rys. 4).



Rys. 4. Zasada działania wskaźnika TTI Fresh-Check, Lifeline

Źródło: opracowanie na podstawie (Muller, 2019)

3.1.2. Wskaźniki tlenu i ditlenku węgla

Przykładem opakowania inteligentnego typu II mogą być wskaźniki tlenu i ditlenku węgla wykorzystywane do monitorowania jakości żywności. Mogą być używane jako wskaźnik nieszczelności lub do weryfikacji wydajności, np. odtleniacza. Większość z tych wskaźników opiera się na zmianie koloru wskaźnika w wyniku reakcji chemicznej lub enzymatycznej. Najpopularniejszym barwnikiem redoks stosowanym we wskaźnikach nieszczelności jest błękit metylenowy, ale stosuje się również inne barwniki. Obecnie głównym zastosowaniem dostępnych na rynku wskaźników tlenu jest zapewnienie prawidłowego funkcjonowania pochłaniaczy tlenu, a większość z tych wskaźników została opracowana przez producentów pochłaniaczy tlenu. Przykładem jest tu firma Mitsubishi Gas Chemical Co., będąca liderem w produkcji pochłaniaczy tlenu, która jako pierwsza wprowadziła na rynek saszetki pochłaniające tlen pod nazwą handlową „Ageless”. Tego typu czujniki wykorzystywane są także w kontroli jakości, dostarczając informacji o nieszczelnościach opakowań hermetycznych, a także o zmianach wynikających z psucia się produktu wewnątrz opakowania.

Idealnym wskaźnikiem kontroli jakości zapakowanych produktów spożywczych, oprócz monitorowania temperatury lub szczelności opakowania, byłoby wskazanie procesu psucia się lub braku świeżości produktu. W literaturze patentowej opisano szereg koncepcji wskaźników lub detektorów świeżości, które opierają się na wykrywaniu lotnych metabolitów wytwarzanych podczas starzenia żywności takich jak CO₂, diacetyl, aminy, amoniak i siarkowodór. Pomimo faktu, że prowadzone są intensywne prace nad tego typu wskaźnikami, to ich komercjalizacja i wprowadzenie do regularnej produkcji jest procesem długotrwałym (Kruijf i in., 2002).

Z kolei opakowania typu III, a więc nośniki danych, pomagają usprawnić przepływ informacji w łańcuchu dostaw. Zadaniem nośników danych nie jest monitorowanie jakości produktów, ale zagwarantowanie identyfikowalności, automatyzacji, ochrony przed kradzieżą lub fałszerstwem. Aby to zapewnić, nośniki danych przechowują i przesyłają informacje dotyczące warunków przechowywania, dystrybucji i innych parametrów. Dlatego często są umieszczone na opakowaniach trzeciorzędnych. Najczęściej stosowanymi nośnikami danych są etykiety z kodami kreskowymi i tagi RFID (*Radio-Frequency Identification*).

3.1.3. Wady i zalety opakowań inteligentnych

Inteligentne opakowania są łatwe w użyciu i zapewniają szereg korzyści konsumentom, producentom żywności i przemysłowi spożywczemu. Skutkuje to ogólnym wzrostem bezpieczeństwa produktów oraz redukcją niepotrzebnych odpadów żywnościowych (Verghese, 2015). Ponadto, taka konsekwentna kontrola jakości zmniejsza nakład czasu i kosztów materiałów niezbędnych do analizy jakości zapakowanej żywności. Dalsze korzyści finansowe pojawiają się również w łańcuchu dostaw, gdzie inteligentne opakowanie minimalizuje proces marnotrawienia żywności. Aspekty te mogą być jeszcze bardziej istotnymi w innych branżach, przykładowo takich jak przemysł farmaceutyczny. Nośniki danych umożliwiają lepszą identyfikowalność łańcucha dostaw. Ze względu na niską cenę, łatwość użytkowania i korzyści jakie zapewniają, kody kreskowe i kody QR są szerzej rozpowszechnione, natomiast wskaźniki i czujniki są rzadziej spotykane na rynku (Kuswandi, 2011). Jednym z powodów jest ich cena, wynikająca z wysokich kosztów rozwoju i produkcji. Koszty takiego opakowania mogą wynieść do 50–100% całkowitych kosztów produktu końcowego, a przewidziany limit kosztów opakowania powinien wynosić do 10% wartości zapakowanych produktów (Dainelli, 2008). Ponadto stosowanie wskaźników i czujników może

prowadzić do zmiany zachowań zakupowych konsumentów, klienci najprawdopodobniej odłożyliby z powrotem na półkę produkty z przebarwionym wskaźnikiem świeżości i wybraliby produkt z bezbarwnym wskaźnikiem. Jeśli klient często widziałby etykiety markowego produktu o rozbieżnym kolorze, mógłby nawet stracić zaufanie do tej marki. Jednocześnie takie zachowanie mogłoby również prowadzić do wzrostu ilości niesprzedanej żywności. Z drugiej strony inteligentne opakowanie może zoptymalizować klasyczną zasadę „pierwsze weszło – pierwsze wyszło”. Ponieważ znany byłby aktualny stan jakości żywności, detalista mógłby w pierwszej kolejności sprzedawać produkty o krótszym okresie przydatności do spożycia, dzięki czemu można byłoby ograniczyć marnotrawstwo żywności.

Nie każde inteligentne opakowanie nadaje się do każdego rodzaju żywności. Należy zapewnić zgodność stosowanych systemów z typem żywności, która ma być monitorowana. Na przykład czujnik tlenu byłby przydatny do żywności pakowanej w MAP (*Modified Atmosphere Packaging*), natomiast do produktów chłodzonych i mrożonych należy stosować wskaźniki TTI. Kolejnym aspektem, który wciąż wymaga wyjaśnienia i prowadzenia prac badawczych, jest recykling tego typu opakowań. Odpady generowane w procesie produkcji inteligentnych opakowań mogą stanowić dodatkowe obciążenie dla środowiska i utrudniać proces recyklingu (Vanderroost, 2014). Należy również zauważyć, że nie można w 100% polegać na inteligentnym opakowaniu w celu określenia odpowiedniej jakości produktu, ponieważ nie można wykluczyć niewłaściwego użycia lub awarii takich systemów. Za utratę jakości odpowiada często kilka czynników. Monitorowanie tylko jednego parametru nie może dostarczyć kompletnych informacji o stanie jakości produktu. Ponadto zewnętrzne wpływy środowiska, takie jak światło, temperatura lub naprężenia mechaniczne, mogą czasem mieć niekorzystny wpływ na zastosowane wskaźniki. Z jednej strony może to prowadzić do sytuacji, w której produkty są klasyfikowane jako nienadające się już do spożycia, mimo że nadal nimi są. Z drugiej strony może to spowodować sytuację, w której zepsucie produktu nie jest wskazane. W najgorszym przypadku konsumpcja produktów może mieć negatywny wpływ na zdrowie konsumenta.

3.2. Opakowania aktywne

Systemy opakowań aktywnych można podzielić na aktywne systemy oczyszczające (absorbery) i aktywne systemy uwalniające (emitery). Systemy oczyszczania usuwają niepożądane związki takie jak tlen, nadmiar wody, etylen, ditlenek węgla, zanieczyszczenia

i inne specyficzne związki uwalniające się z żywności. Systemy uwalniające aktywnie podają do pakowanej żywności związki takie jak ditlenek węgla, woda, przeciwutleniacze lub konserwanty. Zarówno systemy absorbujące, jak i uwalniające mają na celu wydłużenie okresu przydatności do spożycia i/lub poprawę jakości żywności.

Opakowania aktywne stanowią dużą i różnorodną grupę zarówno pod względem celu, jak i zastosowanych rozwiązań. Stosowanie odpowiednich opakowań aktywnych wydłuża trwałość produktów poprzez wpływ na zachodzące w żywności (Wyrwa i Barska, 2017):

- Procesy fizjologiczne, np. oddychanie świeżych owoców i warzyw.
- Procesy chemiczne, np. utlenianie tłuszczów.
- Procesy fizyczne w przypadku czerstwienia chleba.
- Zmiany mikrobiologiczne pod wpływem rozwoju mikroorganizmów.
- Infekcje wywołane przez owady.

3.2.1. Pochłaniacze tlenu

Tlen zawarty w opakowaniach żywności przyspiesza psucie się wielu produktów spożywczych. Jego obecność może być związana z przepuszczalnością dla tlenu materiału opakowaniowego, pozostawieniem powietrza zamkniętego w żywności i w materiale opakowaniowym, niewielkimi wyciekami spowodowanymi nieodpowiednim uszczelnieniem lub usunięciem gazu.

Tlen może powodować zmiany smaku (np. jętczenie w wyniku utleniania lipidów), zmiany koloru (np. przebarwienia barwników roślinnych takich jak chlorofil i karotenoidy, utlenianie mięsa) oraz utratę składników odżywczych (np. utlenianie witaminy C, E, β -karotenu). Tlen może również sprzyjać namnażaniu drobnoustrojów (np. bakterii tlenowych) i rozwojowi owadów, a także ma znaczny wpływ na tempo oddychania i produkcję etylenu w oddychających produktach spożywczych takich jak owoce i warzywa. Usunięcie tlenu zmniejsza skutki procesów ograniczających okres przydatności do spożycia. W związku z tym stosowanie pochłaniaczy tlenu będzie miało wpływ na wydłużenie okresu przydatności do spożycia różnych produktów spożywczych. Dostępne technologie wychwytywania tlenu wykorzystują jeden lub więcej z następujących mechanizmów: utlenianie żelaza, utlenianie kwasu askorbinowego, utlenianie barwnika światłoczułego, utlenianie enzymatyczne (np. oksydaza/katalaza glukozowa i oksydaza alkoholowa), utlenianie nienasyconych kwasów

tłuszczowych (np. kwasu oleinowego i linolowego) oraz ich kombinacji (Day, 2000). Odtleniacze mogą być stosowane jako saszetki zawierające składniki pochłaniające tlen, które są wkładane do opakowania lub są przyklejane do wewnętrznej ścianki opakowania (zwykle nazywane etykietą) lub mogą być wbudowane w zamknięcie lub materiał opakowania poprzez rozpuszczenie, dyspersję, unieruchomienie enzymów, itp. (Kruijf, 2002).

Odtleniacze stanowią najbardziej intensywnie badaną i w największym stopniu opatentowaną ze wszystkich aktywnych technologii opakowań. Stosowanie oddzielnych saszetek zawierających absorbenty tlenu znalazło już zastosowanie komercyjne, a substancją czynną jest zwykle sproszkowane żelazo. Szybkość i wydajność pozostałych systemów wychwytyjących tlen wbudowanych w materiały opakowaniowe jest znacznie niższa niż w przypadku saszetek i etykiet wychwytyjących tlen, opartych na żelazie.

3.2.2. Regulatory etylenu

Etylen działa jak hormon roślinny i przyspiesza dojrzewanie, mięknięcie, starzenie i kwitnienie roślin, zwiększa degradację chlorofilu i skraca trwałość świeżych i minimalnie przetworzonych owoców i warzyw. Dostępnych jest kilka systemów wychwytyjących etylen. Niektóre absorbery oparte są na wykorzystaniu nadmanganianu potasu (KMnO_4), który nie jest zintegrowany bezpośrednio z materiałami przeznaczonymi do kontaktu z żywnością ze względu na jego toksyczność. Zwykle stosuje się go w saszetkach wewnątrz opakowań produkcyjnych. Materiał saszetki jest wysoce przepuszczalny dla etylenu. Nadmanganian potasu utlenia etylen do octanu i etanolu. Absorbery na bazie nadmanganianu potasu zazwyczaj zawierają $4\pm 6\%$ KMnO_4 umieszczony w podłożach takich jak perlit, tlenek glinu, żel krzemionkowy, wermikulat, węgiel aktywny lub celit. Zdolność pochłaniania etylenu i wydajność tego procesu jest uzależniona od pola powierzchni podłoża i zawartości nadmanganianu potasu. Istnieją również absorbery metaliczne, np. pallad na węglu aktywnym, które mogą skutecznie usuwać etylen (Kruijf, 2002).

Inne systemy usuwania etylenu opierają się na zdolności niektórych rozproszonych minerałów (np. pumeksu, zeolitu, węgla aktywnego, krystobalitu lub klinoptylolitu) do absorbowania etylenu. Minerale te zawarte są np. w workach polietylenowych, które służą do pakowania świeżych owoców i warzyw. Jednak ich dodatek może zmieniać przepuszczalność folii, co w efekcie może mieć wpływ na spadek barierowości opakowania względem tlenu.

3.2.3. Pochłaniacze niepożądanego smaku lub zapachu

Do tej pory tylko nieliczne materiały opakowaniowe były wykorzystywane komercyjnie do selektywnego usuwania niepożądanych składników smakowych lub zapachowych żywności. W literaturze naukowej można jednak znaleźć szereg takich rozwiązań. W przypadku stosowania pochłaniaczy zapachu i emiterów smaku materiały aktywne nie mogą powodować zmian w składzie lub cechach organoleptycznych żywności, które mogłyby wprowadzać konsumentów w błąd (Kruijf i in., 2002).

W niektórych przypadkach komercyjne absorbery selektywnie eliminują jeden lub więcej z niepożądanych związków smakowych lub zapachowych. Na przykład opóźniacz, który jest sprzedawany jako pochłaniacz etylenu, jest również używany do pochłaniania niepożądanych zapachów. Podobnie, połączenie gliny z węglem aktywnym lub krzemionką, ma zarówno zdolność osuszania, jak i pochłaniania zapachów. Aromat, smak i całkowitą atrakcyjność żywności można poprawić przez dodanie esencji i zapachów, aby zrównoważyć naturalną utratę smaku lub zapachu produktów o długim okresie przydatności do spożycia. Przykładowo, poprzez dodanie trioctanu celulozy do materiału opakowaniowego soku pomarańczowego, można wyeliminować limoninę (składnik o gorzkim smaku powstający podczas pasteryzacji). Innym składnikiem o gorzkim smaku występującym w większości świeżych soków z owoców cytrusowych jest naringina. Stosując folie z octanu celulozy, które zawierały unieruchomiony enzym narynginazę, zmniejszono zarówno zawartość naringiny jak i limoniny w soku grejpfrutowym (Haghighi-Manesh, 2017). Innym potencjałem zastosowania absorberów związków niepożądanych jest pochłanianie amin powstałych w wyniku degradacji białka ryb. Aminy te są związkami zasadowymi, które mogą łatwo wchodzić w interakcje ze składnikami kwasowymi (Haghighi-Manesh, 2017).

3.2.4. Emitery ditlenku węgla

Wysoki poziom CO₂ (60–80%) w opakowaniu produktu tworzy częściową próżnię, która hamuje rozwój drobnoustrojów i wydłuża okres przydatności do spożycia. Opakowania z pochłaniaczami O₂ lub generatorami CO₂ okazały się kontrolować rozwój populacji bakterii, w szczególności z rodzaju *Listeria*, dlatego też, umieszczając system generujący CO₂ w strukturze opakowania lub dodając materiały generujące CO₂ w postaci saszetki, można przedłużyć trwałość produktu. Ze względu na wyższą przepuszczalność CO₂ niż O₂ (3–5 razy)

dla większości folii z tworzyw sztucznych, CO₂ musi być generowany w sposób ciągły, aby utrzymać jego pożądane stężenie. Wysoki poziom CO₂ może jednak powodować zmiany smaku produktów i sprzyjać procesowi niepożądanego beztlenowej glikolizy w owocach. Usunięcie O₂ lub rozpuszczenie CO₂ w produkcie tworzy częściową próżnię, która może spowodować zapadnięcie się opakowania elastycznego, dlatego też pochłaniacz O₂ i generator CO₂ mogą być używane jednocześnie, aby zapobiec zapadaniu się opakowania w wyniku absorpcji O₂ (Puligundla, Jung i Ko, 2012). W porównaniu z optymalnym opakowaniem typu MAP, emiterzy ditlenku węgla zmniejszają przestrzeń nad opakowaniem poprzez zmniejszenie stosunku objętości gazu do produktu, co poprawia wydajność transportu. Wzrost i rozwój rynku emiterów CO₂ prawdopodobnie będzie postępował w kierunku rozwoju folii, które zawierają funkcję emitera ditlenku węgla.

3.2.5. Pochłaniacze wody

Od wielu lat do aktywnej kontroli zawartości pary wodnej w zamkniętym opakowaniu stosuje się środki osuszające. Środek osuszający jest substancją higroskopijną, zwykle w porowatej torebce lub saszetce, która jest umieszczona w szczelnie zamkniętym opakowaniu.

Środki osuszające zostały wykorzystane do przedłużenia okresu przydatności do spożycia żywności wrażliwej na wilgoć i leków. Pochłaniacze wilgoci są produkowane w postaci saszetek, podkładek czy arkuszy, które zawierają środki osuszające takie jak żel krzemionkowy, tlenek wapnia, aktywowane glinki i minerały. Pochłaniacze wilgoci są powszechnie stosowane do absorbowania wody w łatwo psujących się produktach takich jak mięso, ryby, drób, owoce i warzywa (Pereira de Abreu i in., 2012). Zasadniczo składają się one z dwóch warstw mikroporowatej włókniny z tworzywa sztucznego takiego jak polietylen lub polipropylen, pomiędzy którymi umieszczony jest superchłonny polimer, który jest w stanie wchłonąć ilość wody odpowiadającą 500-krotnej masie polimeru. Do typowych superchłonnych polimerów zaliczyć można sole poliakrylanowe, karboksymetylocelulozę (CMC) i kopolimery skrobi, które mają bardzo silne powinowactwo do wody. Wkładki pochłaniające wilgoć są zwykle umieszczane pod zapakowanym świeżym mięsem, tuszkami ryb, aby wchłonąć wysięk z tkanki. Większe arkusze i koce oraz podkładowki są używane do wchłaniania stopionego lodu ze schłodzonych owoców morza podczas transportu lotniczego lub do kontrolowania transpiracji produktów ogrodniczych. W celu dodatkowego oddziaływania, saszetki te mogą również

zawierać węgiel aktywny (pochłaniający zapach) lub proszek żelaza (wychwytyjący tlen) (Realini i Marcos, 2014). Wybór typu pochłaniacza wilgoci jest uzależniony od wielkości i wagi żywności oraz jej początkowej aktywności wodnej, przepuszczalności materiału opakowania dla pary wodnej, temperatury i wilgotności przechowywania, wrażliwości żywności na wilgoć oraz okresu przydatności do spożycia (Ahvenainen, 2003).

3.2.6. Pakowanie w atmosferze modyfikowanej

Opakowania ze zmodyfikowaną atmosferą (MAP, *Modified Atmosphere Packaging*) to skuteczna metoda konserwacji przechowywanych produktów rolnych i spożywczych. Ta koncepcja pakowania poprawia wartość produktu, jego jakość, smak i trwałość, zmniejsza koszty dystrybucji, a także zwiększa wygodę dla konsumenta. Z drugiej strony technologia MAP umożliwia pakowanie świeżych produktów lub produktów łatwo psujących się, gdy są świeże, a następnie utrzymuje je w tym stanie (Mastromatteo, Conte i Del Nobile, 2010).

Opakowania z modyfikowaną atmosferą spowalniają procesy życiowe drobnoustrojów, dostosowując odpowiednio skład powietrza w opakowaniu. Mają one zdolność utrzymania odpowiedniej atmosfery przez długi czas. Skład gazu nad produktem może się zmieniać podczas przechowywania, gdy nie ma dodatkowej manipulacji środowiskiem wewnętrznym. Pakowanie w modyfikowanej atmosferze może być tworzone w sposób pasywny przez produkty owocowo-warzywne (pasywny MAP) lub celowo, poprzez wprowadzenie mieszaniny gazów do opakowania (aktywny MAP). W pasywnym MAP oddychający produkt jest umieszczany w polimerowym opakowaniu i hermetycznie zamykany. Skład gazowy środowiska otaczającego produkt zależy od oddychania produktu i przepuszczalności gazów przez folię (Arvanitoyannis i Stratakos, 2012). W przypadku aktywnego opakowania MAP stosuje się usunięcie lub modyfikację atmosfery otaczającej produkt, przed szczelnym zamknięciem go w materiale opakowaniowym. Głównymi gazami, które używane są do modyfikowania atmosfery są azot, tlen i ditlenek węgla wraz z parą wodną. Azot jest gazem obojętnym i pozbawionym zapachu, nie wykazuje jakiegokolwiek aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Używany jest głównie do wypierania tlenu i zapobiegania zapadaniu się opakowania. Ze względu na negatywny wpływ tlenu na jakość żywności, generalnie unika się jego stosowania w MAP wielu produktów (Realini i Marcos, 2014). Natomiast ditlenek węgla jest rozpuszczalny zarówno w wodzie, jak i w lipidach, ma działanie bakteriostatyczne i spowalnia proces oddychania wielu produktów. Optymalizacja

skuteczności pakowania w modyfikowanej atmosferze wymaga określenia i zastosowania odpowiedniego poziomu każdego gazu dla każdego produktu spożywczego. Poprzez zmniejszenie poziomu tlenu i jednocześnie zwiększenie poziomu ditlenku węgla zostaje opóźnione tempo oddychania, aktywność metaboliczna, starzenie się i brązowienie produktów, ich kolor zostaje utrzymany, a stopień proliferacji drobnoustrojów obniża się (Costa i in., 2011).

Oprócz powyższych zalet, pakowanie w atmosferze modyfikowanej ma również pewne wady, na które składa się konieczność opracowania różnych receptur składu gazu dla każdego rodzaju produktu, konieczność posiadania specjalistycznego i kosztownego sprzętu, wyższe koszty gazów oraz materiałów opakowaniowych, a także istotne ograniczenia w przechowywaniu tego typu produktów, w tym brak możliwości układania opakowań jedno na drugim (Ozdemir i Floros, 2004). Należy zauważyć, że opakowania w atmosferze modyfikowanej różnią się od opakowań w atmosferze kontrolowanej. W przypadku atmosfery kontrolowanej skład atmosfery przechowywanych produktów jest utrzymywany statycznie poprzez monitorowanie i dodawanie gazów, podczas gdy w atmosferze modyfikowanej nie ma kontroli nad otaczającym produkt gazem (Arvanitoyannis i Stratakos, 2012).

3.2.7. Opakowania o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych

Zagrożenie epidemiologiczne spowodowane obecnością mikroorganizmów, które przenoszone są przez żywność i rozwijają się w niej podczas przechowywania sprawiło, że coraz większą uwagę skupia się na poszukiwaniu metod wpływających na zahamowanie rozwoju mikroorganizmów i przeciwdziałających procesowi mikrobiologicznego psucia żywności. Innowacyjne systemy pakowania zapobiegają skażeniu mikrobiologicznemu żywności dzięki opracowywaniu aktywnych opakowań przeciwdrobnoustrojowych, które są w stanie zminimalizować zanieczyszczenie żywności i ryzyko jej zepsucia (Jideani i Vogt, 2016). W literaturze naukowej można znaleźć liczne doniesienia poświęcone tej tematyce. Konwencjonalna folia wielowarstwowa wykazująca właściwości przeciwdrobnoustrojowe zwykle zawiera cztery warstwy, a mianowicie warstwę kontrolną, warstwę matrycową, warstwę barierową i warstwę zewnętrzną. W takiej strukturze, w warstwie matrycy osadzona jest substancja przeciwdrobnoustrojowa. Przez warstwę kontrolną przylegającą do warstwy matrycy kontrolowane jest uwalnianie substancji przeciwdrobnoustrojowej na powierzchnię

żywności. Niejadalne folie przeciwdrobnoustrojowe stosowane jako aktywne opakowania dzieli się na dwie grupy:

- a) Folie zawierające środki przeciwdrobnoustrojowe, z których czynniki przeciwdrobnoustrojowe migrują na powierzchnię żywności.
- b) Folie ze środkiem przeciwdrobnoustrojowym, związanym z warstwą powierzchniową folii.

Całkowita lub częściowa utrata aktywności przeciwdrobnoustrojowej substancji czynnych jest jedną z głównych wad folii przeciwdrobnoustrojowych. W związku z tym, w celu wzmocnienia i przedłużenia ich działania konieczne jest jej umieszczenie w matrycy polimerowej (Haghighi-Manesh i Azizi, 2016).

Rozwój mikroorganizmów przyczynia się do utraty aromatu, barwy oraz powoduje zmianę konsystencji żywności, przyczyniając się tym samym do skrócenia czasu przydatności produktu do spożycia. Z tego też względu opakowania o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych odgrywają kluczową rolę w zakresie rozwoju nowych typów opakowań (Realini i Marcos, 2014). Ich podstawową funkcją jest hamowanie rozwoju mikroorganizmów zanieczyszczających żywność poprzez wydłużanie fazy adaptacyjnej oraz ograniczenie szybkości wzrostu drobnoustrojów dzięki zastosowaniu składnika przeciwmikrobiologicznego. Opakowania przeciwdrobnoustrojowe są najbardziej skuteczne wtedy, gdy produkt spożywczy pozostaje w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią opakowania zawierającą unieruchomioną substancję. Dzięki temu możliwe jest przedłużenie okresu trwałości żywności oraz utrzymanie jej jakości i bezpieczeństwa. W przypadku projektowania tego typu opakowań należy uwzględnić fakt, iż włączenie środka przeciwdrobnoustrojowego do opakowania może spowodować zmianę właściwości mechanicznych i barierowych materiałów opakowaniowych. Pewne środki przeciwdrobnoustrojowe mogą działać jako plastyfikatory, jednak mogą mieć również niekorzystny wpływ na proces polimeryzacji, właściwości barierowe czy wytrzymałość folii opakowaniowej.

W celu opracowania skutecznego antybakteryjnego opakowania do żywności, należy wziąć pod uwagę szereg czynników. Po pierwsze, dany rodzaj produktu powinien być scharakteryzowany pod względem zawartości składników oraz cech fizycznych i chemicznych, takich jak pH i aktywność wody, a także typu zasiedlających go mikroorganizmów, które mogą

stanowić mikroflorę pożądaną i niepożądaną. Dopiero w dalszej kolejności należy dobrać odpowiedni środek przeciwdrobnoustrojowy, którego aktywność powinna być ukierunkowana względem hamowania rozwoju mikroorganizmów, które ograniczają okres trwałości danego rodzaju żywności. Zgodnie z międzynarodową normą dotyczącą pomiaru aktywności antybakteryjnej tworzyw sztucznych i innych powierzchni nieporowatych (ISO 22196, 2011) w produktach spożywczych należy przeprowadzić testy trwałości, aby ocenić skuteczność powłoki przeciwdrobnoustrojowej dla wybranego produktu. W tym kontekście maksymalny dozwolony poziom drobnoustrojów mogących zanieczyszczać żywność jest szczegółowo określony (tzw. kryteria mikrobiologiczne) i jest uzależniony od rodzaju drobnoustrojów (drobnoustroje powodujące psucie żywności lub drobnoustroje chorobotwórcze), rodzaju żywności oraz przepisów obowiązujących w kraju, w którym produkt będzie wprowadzany do obrotu. Przykładowo, w krajach UE kryteria mikrobiologiczne dotyczące środków spożywczych reguluje rozporządzenie Komisji (WE) nr 2073/2005 wraz z późniejszymi zmianami. Drugą istotną kwestią są warunki przechowywania zapakowanej żywności, ponieważ temperatura lub wilgotność względna mogą wpływać na uwalnianie i/lub skuteczność środka aktywnego. Trzecim czynnikiem jest dobór takich środków przeciwdrobnoustrojowych, które nie będą powodowały niepożądanych zmian w danym rodzaju żywności, np. niekorzystne zmiany właściwości sensorycznych. Ostatnim aspektem jest to, że dodatek środków przeciwdrobnoustrojowych nie powinien powodować niepożądanych zmian w materiale opakowaniowym takich jak pogorszenie właściwości barierowych, uszczelniających i adhezyjnych, przezroczystości lub połysku, bądź wzrostu migracji substancji z materiału opakowaniowego do żywności.

Wśród czynników o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych możliwych do wykorzystania w opakowaniach aktywnych wyróżnić możemy między innymi:

a. Olejki eteryczne

Olejki eteryczne są znanymi inhibitorami wzrostu drobnoustrojów. Jednym ze składników olejków eterycznych wykazujących wysoką aktywność przeciwbakteryjną i przeciwgrzybiczą jest aldehyd cynamonowy pochodzący z niektórych gatunków cynamonu. W związku z tym ma on duży potencjał do zastosowania w opakowaniach aktywnych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Aldehyd cynamonowy wprowadzany jest do opakowania w postaci powłok na bazie różnych nośników takich jak np. pektyna, skrobia, białko sojowe,

chitozan, parafina woskowa, celuloza czy polipropylen. W 2013 roku jako nośnik aldehydu cynamonowego zastosowany został materiał na bazie białka pszenicy, który wykorzystano w antybakteryjnych powłokach do smarowania sera w celu zapobiegania rozwojowi pleśni *Aspergillus niger* i *Penicillium expansum* (Balaguer i in., 2013). Wyniki badań wykazały, że 3% dodatek aldehydu cynamonowego do folii na bazie glutenu całkowicie zahamował wzrost drobnoustrojów przez okres 10 dni, natomiast przy zastosowaniu aldehydu cynamonowego o stężeniu 5% nie zaobserwowano grzybów po 26 dniach przechowywania sera. Wzrost pleśni obserwowano w próbach kontrolnych po 16 dniach ich przechowywania. W innym badaniu, wykorzystanie linalolu, karwakrolu i tymolu umieszczonych w powłoce folii opakowaniowych na bazie skrobi wpłynęło na zahamowanie rozwoju drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, zarówno na powierzchni sera Cheddar, jak i w badaniach *in vitro* (Kuorwel i in., 2010). Najwyższą skuteczność przeciwdrobnoustrojową spośród testowanych czynników wykazał karwakrol. Była ona zależna od stężenia środka przeciwdrobnoustrojowego. Przeprowadzone badania wykazały, że aby uzyskać efekt działania przeciwdrobnoustrojowego olejków eterycznych w żywności, należy zastosować znacznie wyższe ich stężenie, niż w eksperymentach prowadzonych *in vitro*.

b. Chitozan

Chitozan jest deacetylowaną pochodną chityny. Ten biofunkcyjalny, biodegradowalny, biokompatybilny i nietoksyczny polisacharyd posiada silne właściwości przeciwdrobnoustrojowe.

Do podstawowych zalet chitozanu, w porównaniu do innych aktywnych folii na bazie biocząsteczek stosowanych jako materiały opakowaniowe, zalicza się jego zdolność do chelatowania dwuwartościowych metali i jego wysoką aktywność przeciwbakteryjną. Ze względu na słabe właściwości mechaniczne, a także niską rozpuszczalność w roztworach o wysokich wartościach pH, chitozan znalazł zastosowanie przede wszystkim jako materiał służący do powlekania opakowań foliowych przeznaczonych do żywności o średniej kwasowości (Kanatt, 2012). Działanie przeciwdrobnoustrojowe chitozanu było testowane z wykorzystaniem różnych produktów spożywczych. W trakcie badań stosowano czysty chitozan lub wzbogacony o dodatek innych czynników przeciwdrobnoustrojowych. Folie na bazie chitozanu wykorzystano m.in. do hamowania rozwoju bakterii z rodzaju *Pseudomonas* na powierzchni serów typu Emmentaler. Wykazały one dwukrotnie wyższą skuteczność

hamowania rozwoju tych bakterii w porównaniu do innych rodzajów drobnoustrojów. Ocenie poddano także przeciwdrobnoustrojowe oddziaływanie folii polipropylenowych powlekanych 2% chitozanem względem bakterii *L. monocytogenes*, *S. aureus* i *E. coli*, którymi zaszczepiono ser Kashar (Buzinova i Shipovskaya, 2008). Po 14 dniach przechowywania sera w temperaturze 48°C w opakowaniu próżniowym powlekanym chitozanem wykazano liczebność bakterii wynoszącą odpowiednio 0,7; 0,61 i 0,49 log jtk/g dla *L. monocytogenes*, *S. aureus* i *E. coli*, co stanowiło wynik znacznie niższy niż w przypadku folii polipropylenowej bez środka przeciwdrobnoustrojowego. Wykorzystanie chitozanu do powlekania sera może mieć praktyczne zastosowanie w przemyśle serowarskim, ponieważ może zapobiegać rozwojowi pleśni i bakterii chorobotwórczych na powierzchni sera w trakcie procesu dojrzewania.

c. Ekstrakt z kakao

Flawanole zawarte w ziarnach kakaowca wykazują silne właściwości przeciwutleniające. Ze względu na wysoką zawartość antocyjanów i flawonoidów kakao chroni przed chorobami sercowo-naczyniowymi. Badania *in vitro* wykazały, że kakao ma działanie przeciwalergiczne, przeciwzapalne, przeciwnowotworowe i przeciwwirusowe (Katz, Doughty i Ali, 2011).

Na bazie kopolimeru etylen-alkohol winylowy (EVOH) opracowano nowatorskie folie zawierające ekstrakt z kakao. Powłoki naniesione na mleko modyfikowane dla niemowląt zaszczepione *L. monocytogenes* hamowały wzrost bakterii o około 1,5 jednostek logarytmicznych w pierwszym dniu i wykazywały ciągłe uwalnianie związków aktywnych, które hamowało rozwój drobnoustrojów o odpowiednio 0,52 i 0,76 jednostek logarytmicznych do szóstego dnia. Proszek kakaowy dodany bezpośrednio do mleka nie wykazał wpływu przeciwdrobnoustrojowego. Uwalnianie składników aktywnych z powłoki zależało od temperatury i stężenia antyoksydanta zawartego w folii (Calatayud i in., 2013).

d. Ester etylowy lauramido-argininy (LAE)

Jako naturalny konserwant żywności o statusie GRAS (*Generally Recognized as Safe*), wykazujący aktywność przeciwdrobnoustrojową, ester etylowy lauramido-argininy (LAE) jest jednym z najsilniejszych środków przeciwdrobnoustrojowych, który jest szybko metabolizowany w ludzkim ciele. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe tego związku wynikają z jego działania jako kationowego środka powierzchniowo-czynnego uszkadzającego błonę cytoplazmatyczną i błonę zewnętrzną bakterii Gram-ujemnych oraz błonę komórkową

i cytoplazmę bakterii Gram-dodatnich, powodując zaburzenia integralności i utratę żywotności komórek. W związku z tym, opracowano folie przeciwdrobnoustrojowe zawierające LAE w kopolimerze etylen-alkohol winylowy (EVOH). Dzięki wykorzystaniu opakowania zawierającego 10% dodatek LAE przeżywalność drobnoustrojów w mleku modyfikowanym dla niemowląt zaszczepionym *L. monocytogenes* zmniejszyła się o około 4 cykle logarytmiczne po 6 dniach przechowywania w temperaturze 48°C. W mleku zaszczepionym *Salmonella enterica* przeżywalność zmniejszyła się odpowiednio o 3,74 i 3,95 log po zastosowaniu 5 i 10% dodatku LAE (Muriel-Galet i in., 2012).

e. Nizyna

Nizyna jest naturalnym polipeptydem, wyizolowanym z produktów roślinnych i mlecznych, wytwarzanym przez bakterie mlekowe *Lactococcus lactis* subsp. *lactis*, który można stosować w opakowaniach o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Nizyna ma szerokie spektrum działania przeciwko bakteriom Gram-dodatnim i Gram-ujemnym, a szczególnie przeciwko *Listeria monocytogenes*, *Brochothrix thermosphacta*, *Micrococcus flavus*, *Lactobacillus helveticus* i *Pediococcus pentosaceus*. Jako powierzchniowo aktywna cząsteczka, nizyna może wiązać się z różnymi związkami. Ta właściwość sprawia, że może być stosowana do adsorpcji na powierzchniach stałych, a następnie do inaktywacji przylegających komórek bakteryjnych. Badania wykazały silne właściwości przeciwdrobnoustrojowe nizyny, co daje możliwość jej zastosowania w opakowaniach aktywnych (Jin i in., 2009).

f. Izotiocyanian allilu

Izotiocyanian allilu (AITC, *allyl isothiocyanate*) wykazuje wysoką aktywność przeciwbakteryjną przeciwko szerokiej gamie bakterii (Kim i in., 2015). W badaniach dowiedziono pozytywny wpływ zastosowania AITC o stężeniu 18 i 36 µg/l w fazie gazowej oraz w połączeniu z MAP (49% CO₂/0,5% O₂/50,5% N₂) w trakcie przechowywania filetów z sumą w różnych temperaturach. Autorzy zaobserwowali, że AITC (samodzielnie lub w połączeniu z MAP) wykazuje działanie przeciwdrobnoustrojowe względem bakterii *Pseudomonas aeruginosa* i wydłuża trwałość świeżych filetów z sumą z 4 do 5 dni. Ze względu na ostry i silny zapach AITC, należy przeprowadzić analizę sensoryczną produktu końcowego, aby zapewnić jego akceptowalność. Zaleca się stosowanie AITC w fazie gazowej i w niskim stężeniu, aby uniknąć jego negatywnego wpływu na jakość sensoryczną żywności (Kim i in., 2015).

Komercyjne rozwiązania opakowaniowe zawierające AITC można znaleźć w różnych formatach (arkusze, etykiety i folie) na rynku japońskim pod znakiem towarowym Wasaouro™. Jednak pomimo tego, że testy dotyczące oceny oddziaływania przeciwdrobnoustrojowego AITC powiodły się w przypadku kilku rodzajów produktów spożywczych (Kim i in., 2015) i nadano mu status GRAS (FDA 2006), należy podkreślić, że przepisy dotyczące możliwości stosowania AITC w poszczególnych krajach mogą się różnić. W 2010 r. panel EFSA ds. dodatków do żywności i źródeł składników odżywczych dodawanych do żywności (ANS) wydał opinię naukową na temat bezpieczeństwa izotiocyjanianu allilu w proponowanych zastosowaniach jako dodatku do żywności. W dokumencie stwierdza się, że AITC jest „skuteczną alternatywą dla już zatwierdzonych technik konserwacji dla szeregu produktów spożywczych” takich jak produkty piekarnicze (w tym wszystkie rodzaje pakowanego chleba i wyroby piekarnicze), wszystkie rodzaje sera, owoce i warzywa (Panel ANS EFSA, 2010).

3.3. Rynek opakowań aktywnych i inteligentnych

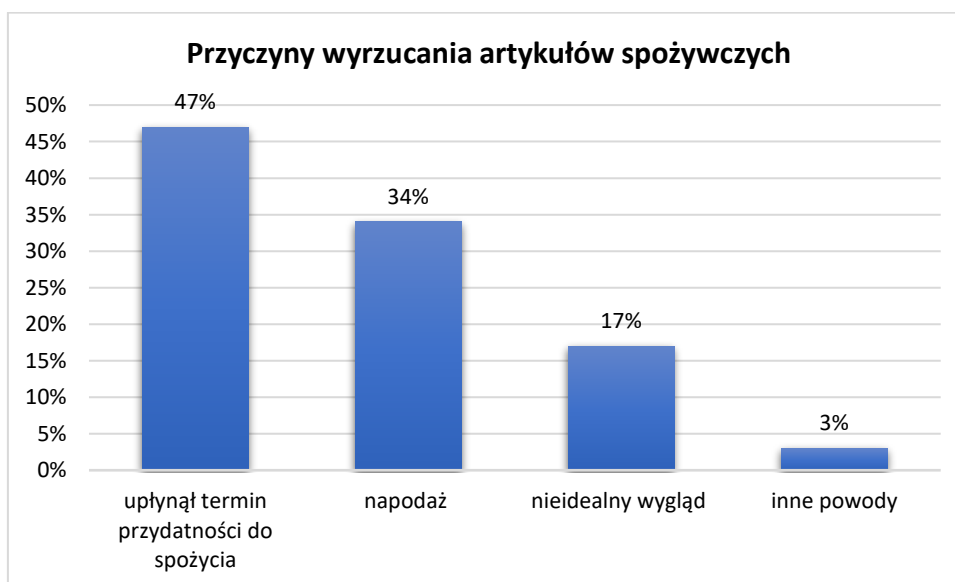
Wartość globalnego rynku opakowań aktywnych i inteligentnych wraz z opakowaniami z kontrolowaną/modyfikowaną atmosferą (CAP/MAP) wzrosła z 15,5 mld dolarów w 2005 r. do 16,9 mld dolarów do końca 2008 r., z kolejnym wzrostem do 23,6 mld USD do 2013 r. Specjaliści przewidują roczny wzrost rynku tego sektora o 6,9%. Globalny sektor podzielony jest na różne zastosowania technologii opakowań aktywnych, inteligentnych i z kontrolowaną/modyfikowaną atmosferą. Spośród nich CAP/MAP ma największy udział w rynku, szacowany na 45,4% (Restuccia i in., 2010).

Na rynku żywności i napojów, rozwój koncepcji opakowań aktywnych jest napędzany przez rosnące wykorzystanie żywności paczkowanej, wzrastające zapotrzebowanie na gotowe produkty spożywcze takie jak dania gotowe do spożycia poprzez podgrzanie w kuchenkach mikrofalowych oraz coraz powszechniejsze stosowanie mniejszych opakowań jednostkowych. Należy mieć jednak na uwadze fakt, iż dostępność opakowań aktywnych na terenie UE jest niższa aniżeli w USA czy Japonii. Spowodowane jest to dwoma głównymi czynnikami, a mianowicie kosztem i akceptowalnością tego typu rozwiązań. Oczywistym jest, że wraz z szerszym zastosowaniem i zwiększeniem poziomu produkcji, koszty opakowań aktywnych znacznie się obniżą. Niemniej jednak konsumenci często nie dostrzegają korzyści wynikających z zastosowania aktywnych i inteligentnych materiałów opakowaniowych. W związku z tym,

aby umożliwić ich wprowadzenie na dużą skalę, niezbędne są działania promujące, które zwiększą poziom akceptacji tych innowacyjnych systemów opakowaniowych wśród producentów, dystrybutorów i konsumentów żywności. Należy mieć również na uwadze trend, iż konsumenci preferują materiały opakowaniowe, które są bardziej naturalne, jednorazowe, potencjalnie biodegradowalne, a także nadające się do recyklingu. Z tego powodu rośnie zainteresowanie badaniem i rozwojem biopolimerów opartych na źródłach odnawialnych, które mogą ulegać degradacji w naturalnym procesie kompostowania.

3.3.1. Problem marnotrawstwa żywności

Właściwości żywności podatnej na zepsucie zmieniają się w szybkim tempie. Może to prowadzić do wzrostu jakości (np. dojrzewanie owoców do określonego poziomu) lub do jej obniżenia. Rodzaj zastosowanego opakowania ma zasadniczy wpływ na zachodzące procesy biologiczne, chemiczne lub fizyczne, które ostatecznie prowadzą do psucia się produktu (Heising i in., 2014). Zachodzące zmiany są w większości przypadków trudne do oceny przez konsumentów. W obawie, że artykuły spożywcze mogą stanowić zagrożenie, wielu konsumentów wyrzuca produkty, które faktycznie nadal nadawałyby się do spożycia. Często niewielkie odchylenie od normy, czy to koloru, konsystencji, czy nawet upływu terminu przydatności do spożycia, prowadzi do tego, że produkty są wyrzucane (rys. 5).



Rys. 5. Przyczyny wyrzucania artykułów spożywczych na przykładzie Niemiec

Źródło: opracowanie na podstawie (Muller, 2019)

W celu redukcji niezamierzonego marnotrawstwa produktów, można wykorzystać inteligentne koncepcje opakowań. Jednak, aby inteligentne opakowanie mogło zostać skomercjalizowane, musi spełnić odpowiednie wymogi prawne. Przez wiele lat w UE nie było ram prawnych dla inteligentnych opakowań, dlatego systemy te nie są tak rozpowszechnione jak w USA, Australii czy Japonii (Restuccia i in., 2010). Co więcej, ze względu na bardziej restrykcyjne prawo unijne, proces wprowadzenia inteligentnych opakowań, pochodzących np. z USA, na rynek europejski, obejmuje stosunkowo skomplikowaną procedurę.

Zważywszy na powyższe, opakowania inteligentne znacznie rzadziej stosowane są w sektorze spożywczym niż w innych branżach, np. w sektorze farmaceutycznym czy kosmetycznym, zapewniając wyższy poziom bezpieczeństwa produktów.

3.3.2. Aspekty prawne oraz regulacje dotyczące inteligentnych i aktywnych materiałów opakowaniowych dedykowanych do żywności

Obecnie ogólne wymagania w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością reguluje rozporządzenie Komisji WE nr 1935/2004 (Rozporządzenie WE 1935, 2004). Rozporządzenie UE nr 10/2011 (Rozporządzenie UE 10, 2011) dotyczy w szczególności materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych. Artykuł 3 WE nr 1935/2004 podaje wymóg dotyczący spełnienia warunku braku migracji składników opakowań inteligentnych czy aktywnych do żywności, co mogłoby stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumenta, spowodować niedopuszczalną zmianę składu żywności lub pogorszenie jej cech organoleptycznych. Z kolei artykuł 4 reguluje z jednej strony wymóg informowania na etykiecie, że dane opakowanie jest inteligentne, a jego części nie są jadalne. Z drugiej strony stawia wymóg, aby informacja przekazywana poprzez inteligentne opakowanie nie wprowadzała konsumenta w błąd. Praktyki wytwarzania materiałów i wyrobów dopuszczonych do kontaktu z żywnością są również opisane w Rozporządzeniu Komisji WE nr 2023/2006 (Rozporządzenie WE 2023, 2006). Z kolei Rozporządzenie Komisji WE nr 450/2009 (Rozporządzenie WE 450, 2009) bardziej szczegółowo odnosi się do wymagań i zatwierdzania aktywnych i inteligentnych materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością.

Ze względu na wymagania konsumentów, zmiany stylu życia oraz trendy rynku, innowacyjne rozwiązania odgrywają coraz bardziej znaczącą rolę w zakresie przechowywania żywności. Niestety inteligentne systemy pakowania nie są nadal zbyt rozpowszechnione na

rynku. Konieczne jest prowadzenie dalszych badań i działań doskonalących, aby wykorzystać ich zalety i umożliwić ich szersze zastosowanie. Zainteresowanie rozwojem technik umożliwiających poprawę jakości i wzrost poziomu bezpieczeństwa żywności oraz zarządzanie łańcuchem dostaw żywności jest ogromne. Rośnie zapotrzebowanie na dostarczanie szczegółowych informacji na opakowaniach i produktach spożywczych. Konsumenty chcą wiedzieć, jakie składniki znajdują się w produktach lub jak produkt był i powinien być przechowywany (Restuccia i in., 2010). Inteligentne opakowania mogą pomóc spełnić wspomniane wymagania, co może w przyszłości przyczynić się do wzrostu zapotrzebowania na te systemy (Ghaani i in., 2016).

Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że poza wymaganiami prawnymi w zakresie rozwoju innowacji na rynku materiałów opakowaniowych istnieją jeszcze regulacje, które narzucają trendy i kierunki samego rozwoju innowacji i wprowadzania na rynek nowości. Są to między innymi wymagania Europejskiego Zielonego Ładu czy Polityki Zrównoważonego Rozwoju.

Polityka Zrównoważonego Rozwoju Unii Europejskiej obejmuje obecnie aż 17 celów dotyczących wszystkich aspektów życia, podzielonych na 5 kategorii. Europejski Zielony Ład, który stanowi jeden z filarów Polityki Zrównoważonego Rozwoju ma za zadanie przekształcić UE w obszar neutralny klimatycznie. W swoim zakresie posiada on 12 celów, które stanowią swoistą odpowiedź na obecny kryzys klimatyczny i silną degradację środowiska. Głównym celem jest osiągnięcie neutralności klimatycznej państw UE do 2050 r. Podstawowymi elementami tego programu mającymi wpływ na rozwój innowacji na rynku materiałów opakowaniowych są m.in.:

- Zapewnienie bezpieczeństwa żywnościowego.
- Zmniejszenie śladu środowiskowego i klimatycznego związanego z systemem żywnościowym.
- Zmniejszenie ilości odpadów oraz usprawnienia w zakresie zarządzania odpadami.
- Koncentracja na gałęziach przemysłu o wysokim potencjale obiegu zamkniętego.
- Transformacje przemysłowe w kierunku rozwiązań zrównoważonych środowiskowo.

Obejmując zatem wszystkie te aspekty wdrożenie innowacji opakowaniowej na rynek staje się obecnie sporym wyzwaniem.

4. Charakterystyka możliwości wykorzystania nanocząstek w opakowalnictwie żywności

Nanomateriały o działaniu przeciwdrobnoustrojowym stanowią innowacyjny składnik aktywnych opakowań produktów spożywczych (Ayhan, 2013). Nanocząstki przeciwdrobnoustrojowe (o wielkości od 1 do 100 nm) są wprowadzane do matryc polimerowych w celu przedłużenia okresu trwałości pakowanej żywności. Wysoki stosunek powierzchni do objętości i zwiększona reaktywność powierzchniowa wpływa na skuteczniejszą inaktywację mikroorganizmów przez nanocząstki niż w przypadku ich odpowiedników w skali mikro lub makro. Przygotowanie materiałów do pakowania żywności zależy od charakteru nanocząstek, ich wielkości i powierzchni właściwej. Pomimo dużej liczby badań opisanych w literaturze naukowej, istnieje tylko kilka doniesień obejmujących praktyczne ich wykorzystanie. Powszechnie stosowanymi lub testowanymi nanocząstkami przeciwdrobnoustrojowymi są jony metali (srebra, miedzi, złota, platyny), tlenki metali (ditylenek tytanu, tlenek cynku, tlenek magnezu) oraz nanoglinki modyfikowane organicznie. W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie opakowaniami zawierającymi różne nanocząstki ze względu na ich wpływ na trwałość, właściwości barierowe względem gazów i właściwości mechaniczne. Dodatkowo oddziaływanie przeciwdrobnoustrojowe nanocząstek przyczynia się do prowadzenia intensywnych badań nad oceną ich wielkości, kształtu, aktywności przeciwdrobnoustrojowej i optymalnego stężenia w materiałach opakowaniowych (Singh i in., 2019). W zależności od typu drobnoustrojów mogących zanieczyszczać żywność należy dobrać odpowiedni rodzaj nanocząstek. Dodatkowo należy wziąć pod uwagę wpływ nanocząstek na właściwości folii opakowaniowych takie jak barierowość i przezroczystość. Jednak ocena bezpieczeństwa i zatwierdzenie do stosowania nanocząstek w opakowaniach żywności pozostaje największym wyzwaniem, ze względu na trudności w ogólnej ocenie ich bezpieczeństwa i ograniczenia związane ze stanem prawnym (Radusin i in., 2016).

Dokładne mechanizmy toksyczności nanocząstek wobec różnych bakterii nie są do końca poznane. Nanocząstki są zdolne do przylegania do błony bakteryjnej poprzez oddziaływania elektrostatyczne, co zakłóca jej integralność (Thill i in., 2006). Nanotoksyczność jest zwykle wywoływana przez indukcję stresu oksydacyjnego poprzez tworzenie wolnych rodników, czyli RFT (reaktywnych form tlenu). Mechanizmy toksycznego oddziaływania nanocząstek zależą od ich składu, modyfikacji powierzchni, właściwości i gatunku bakterii.

4.1. **Możliwości wykorzystania nanocząstek w opakowaniach aktywnych**

a) Opakowania na bazie nanocząstek złota

Złoto było od zawsze wysoko cenione w historii ludzkości. Ponieważ atomy złota mają wyjątkowe i szczególne właściwości, jest ono stosowane w kosmetyce, jubilerstwie, stomatologii, medycynie, materiałoznawstwie, katalizie chemicznej i oczywiście jako środek płatniczy (Rao i in., 2017; Corti i Holliday, 2004). Związki złota są stosowane jako środki przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze, wykazując aktywność przeciwko szerokiemu spektrum drobnoustrojów. Oprócz właściwości przeciwdrobnoustrojowych związków złota, udowodniono również ich działanie toksyczne w stosunku do pasożytów z rodzaju *Amoeba*, *Leishmania* i *Trypanosoma* (Ahari i in., 2020). Liczne związki złota zawierające ligandy takie jak fosfina, N-heterocykliczna-L-cysteina, a także chlorochina, były stosowane jako środki przeciwdrobnoustrojowe przeciwko szerokiej gamie drobnoustrojów (Glašić i Djuran, 2014). Ze względu na te właściwości oraz obojętny i nietoksyczny charakter nanocząstki złota (AuNPs) mogą być wykorzystywane w aktywnych opakowaniach przeciwdrobnoustrojowych dedykowanych dla określonych produktów przemysłu spożywczego (Ramakritinan i in., 2013). Dodatkowo migracja nanocząstek do żywności może przyczyniać się do zmniejszenia częstotliwości występowania patogenów przenoszonych przez żywność (Zhou i in., 2012). Wysoki stosunek powierzchni do objętości AuNPs zwiększa ich reaktywność z biocząsteczkami i stopień przylegania do komórek bakteryjnych, co ostatecznie prowadzi do degradacji bakterii.

b) Opakowania na bazie nanosrebra

Unikalne właściwości fizykochemiczne nanocząstek srebra sprawiają, że jest to jeden z najintensywniej komercjalizowanych nanomateriałów wykorzystywanych w ochronie zdrowia. Oprócz „tradycyjnych” zastosowań nanosrebra w katalizie heterogenicznej, jego właściwości antybakteryjne czynią go atrakcyjnym w nowych zastosowaniach obejmujących przykładowo dodatek do tekstyliów i opakowań do żywności.

Nanosrebro jest dobrze znane ze swoich właściwości przeciwdrobnoustrojowych o szerokim spektrum oddziaływania i jest z tego względu szeroko stosowane w wielu materiałach opakowaniowych. Nanocząstki srebra są włączane do termoplastycznych materiałów opakowaniowych takich jak polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS),

nylon, alginian, chitozan i skrobia, które wykazują wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojową wobec bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych (Sharma i in., 2012). Naukowcy udowodnili, że koloidalne cząstki Ag mogą wykazywać silne działanie przeciwdrobnoustrojowe przeciwko różnym gatunkom bakterii, w tym *E. coli* i *S. aureus* (Duran i in., 2010). Wcześniejsze badania wykazały, że absorbenty na bazie celulozy stosowane jako nośniki dla nanocząstek Ag mogą znacznie zmniejszyć całkowitą liczbę bakterii tlenowych, jednocześnie wykazując mniejszy wpływ na bakterie kwasu mlekowego i *Pseudomonas* spp. Nanosrebro obecne w absorbentach celulozowych może również powodować znaczny spadek populacji bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae*. Wykazano, że folie polietylenowe zawierające 5% dodatek nanocząstek Ag wykazywały wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojową wobec *E. coli* oraz *S. aureus* i można je uznać za idealną nanopowłokę przedłużającą okres przydatności żywności do spożycia (Lotfi i in., 2019). Co więcej, nanostrukturalne folie na bazie skrobi zawierające glinę i nanocząstki Ag mogą znacznie poprawić mechaniczne i gazowe właściwości barierowe oraz zapewnić dobrą aktywność przeciwdrobnoustrojową dzięki kompleksowaniu pomiędzy nanocząstkami i dużą liczbą grup hydroksylowych.

Chociaż głównym celem włączenia nanosrebra do folii opakowaniowych jest nadanie im aktywności przeciwdrobnoustrojowej i zwiększenie stopnia bezpieczeństwa żywności, to istnieją pewne dodatkowe korzyści wykorzystania nanosrebra jako dodatku aktywnego do opakowań. Na przykład biopolimery na bazie poli(hydroksyalkanianu) (PHA) połączone z kombinacją nanokryształów nanosrebra i celulozy wykazują lepszą wytrzymałość mechaniczną w porównaniu z niewypełnionym PHA (Yu i in., 2014). Inne opracowane układy zawierające PLA z celulozą mikrokrystaliczną (MCC) i nanosrebrem również wykazywały poprawę wytrzymałości mechanicznej otrzymanych folii opakowaniowych (Fortunati i in., 2012).

Liczba komercyjnych materiałów opakowaniowych zawierających nanosrebro jest obecnie ograniczona, niemniej jednak wzrosła świadomość możliwości ich potencjalnego zastosowania w systemach opakowaniowych. Głównym problemem, który został zidentyfikowany przez badaczy, jest możliwość migracji jonów nanosrebra lub srebra z opakowań do produktów spożywczych i możliwość ich spożycia przez konsumentów. Z opublikowanych przeglądów literaturowych wynika, że stosowanie srebra i nanosrebra musi być uzasadnione analizą ryzyka i korzyści dla konsumentów oraz, że stosowanie tych

materiałów powinno być uregulowane w celu uniknięcia ich nadużywania. Migracja srebra i nanosrebra z materiałów opakowaniowych, takich jak PE, LDPE, polipropylen (PP), poli(chlorek winylu) (PVC) i folie PLA jest przedmiotem wielu badań. Wykazały one, że ilość nanosrebra, które migruje do płynów symulacyjnych wzrasta wraz z temperaturą i czasem przechowywania (Kuorwel i in., 2015).

c) Opakowania z dodatkiem nanoglinki

Nanoglinki są to nanocząstki zasadniczo złożone z warstwowych krzemianów mineralnych. Obecnie są one uważane za najbardziej skomercjalizowane nanomateriały na rynku światowym. Znane są jako optymalne nanowypełniacze wzmacniające nanokompozyty polimerowe przeznaczone do pakowania żywności, poprawiające ich właściwości mechaniczne, termiczne i barierowe. Materiały opakowaniowe o dostosowanych właściwościach mechanicznych, które są przygotowywane z syntetycznych polimerów na bazie ropy naftowej w połączeniu z nanoglinką i/lub innymi nanomateriałami, przyciągają duże zainteresowanie w przemyśle spożywczym i opakowaniowym. Takie nanokompozyty mają szeroki zakres potencjalnych zastosowań, w tym możliwość wykorzystania do nanokapsułkowania składników odżywczych.

Nanoglinki można skutecznie łączyć z polimerami na bazie skrobi, a powstałe folie są jedną z bardziej obiecujących form systemów pakowania o właściwościach przeciwbakteryjnych ze względu na poprawę właściwości mechanicznych. Na ostateczne właściwości nanokompozytów wpływa natura, właściwości i zawartość poszczególnych form nanoglinek i/lub innych składników, fizyczne wymiary komponentów oraz interakcje zachodzące pomiędzy matrycą polimerową a fazą rozproszoną. Ostatnio zainteresowanie wzbudził montmorylonit (MMT), który ze względu na dużą dostępność i stosunkowo niski koszt jest jednym z krzemianów warstwowych najczęściej stosowanych do tworzenia nanokompozytów (Chaudhry i in., 2008).

d) Opakowania z dodatkiem nanocząstek żelaza

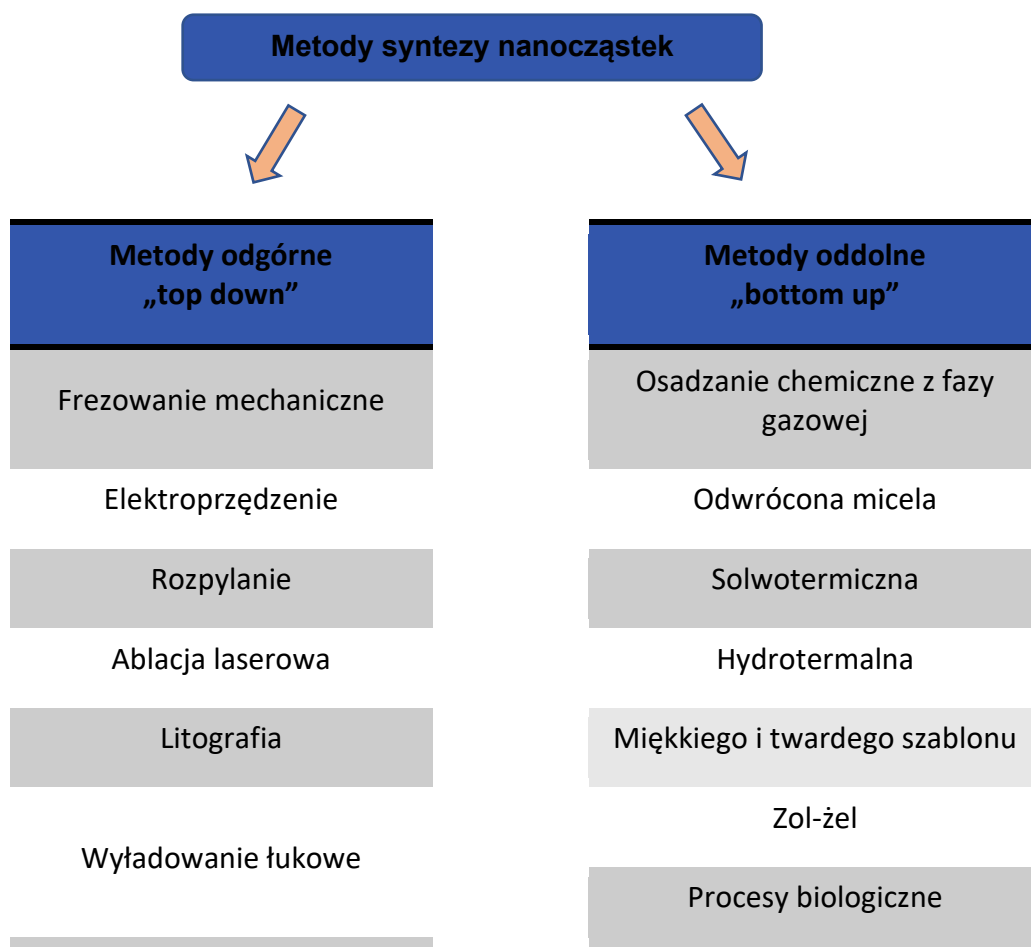
Wykorzystanie nanocząstek żelaza w opakowaniach o działaniu przeciwdrobnoustrojowym jest niezbyt powszechne. Istniejące doniesienia naukowe odnoszące się do zastosowania nanożelaza najczęściej dotyczą tlenków żelaza. Nanocząstki żelaza, zwłaszcza żelazo zerwartościowe (Fe₀), są wykorzystywane jako innowacyjne składniki aktywne

w odtleniaczach do opakowań i zwykle ich zastosowanie jest chronione prawem patentowym. Literatura opisuje działanie bakteriobójcze nanożelaza zerowartościowego wobec *Escherichia coli* (Diao i Yao, 2009). Stwierdzono, że aktywność nano FeO zależy od wielkości jego cząstek, co nadaje mu specyficzne właściwości. Istotny wzrost aktywności przeciwdrobnoustrojowej zaobserwowano również przy braku tlenu. Badano również aktywność nanożelaza zerowartościowego (nZVI, *nano zero valent iron*) przeciwko drobnoustrojom takim jak *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus subtilis* i *Aspergillus versicolor* (Korani i in., 2015). Przeciwdrobnoustrojowe działanie nanożelaza wykazane zostało w przypadku obu szczepów bakterii, jednak bakterie Gram-ujemne (*P. fluorescens*) były mniej odporne niż bakterie Gram-dodatnie (*B. subtilis*). Stosowanie żelaza, a zwłaszcza nanozwiązków ZVI w materiałach opakowaniowych jest również rozpatrywane z punktu widzenia jego bezpieczeństwa wobec zdrowia konsumenta. Nie stwierdzono bezpośredniego negatywnego wpływu nanożelaza na organizm ludzki (Korani i in., 2015). Obecnie stosuje się nawet suplementy zawierające nanożelazo do wspomaganie leczenia niedokrwistości. Nanocząstki żelaza uznawane są za stanowiące zagrożenie toksykologiczne, gdy ich wielkość jest mniejsza niż 54 nm.

Przeprowadzono również badania obejmujące ocenę specyficznej migracji nanożelaza z materiałów opakowaniowych do produktów pakowanych. Analizując uzyskane w badaniach modelowych wyniki nie zaobserwowano nawet minimalnej migracji nanożelaza zawartego w usieciowanej matrycy silikonowej (Foltynowicz, 2018).

4.2. Metody syntezy nanocząstek

Nieustanny wzrost wykorzystania nanomateriałów doprowadził do znaczącego postępu i rozwoju w zakresie technologii ich wytwarzania, prowadząc tym samym do powstania dwóch głównych grup metod ich otrzymywania, które prezentuje rys. 6. Podstawowe podejścia stosowane do syntezy nanomateriałów to podejście odgórne i oddolne (Thakkar, Mhatre i Parikh, 2010).



Rys. 6. Podział metod syntezy nanocząstek

Źródło: opracowanie na podstawie (Baig, Kammakam i Falath, 2021)

4.2.1. Metody odgórne – „top down”

W podejściu odgórnym materiały sypkie są dzielone w celu wytworzenia materiałów nanostrukturalnych poprzez rozdrabnianie mikrometrycznej struktury do skali nano.

Frezowanie mechaniczne stanowi opłacalną metodę wytwarzania materiałów w nanoskali pochodzących z materiałów sypkich. Jest to skuteczna metoda w procesie wytwarzania mieszanek różnych faz, co jest pomocne w trakcie produkcji nanokompozytów. Frezowanie mechaniczne stosowane jest do otrzymywania nanokompozytów na bazie aluminium, niklu, magnezu czy miedzi.

Elektroprzędzenie stanowi jedną z najprostszych odgórných metod syntezy nanostruktur, a powszechnie używane jest do produkcji nanowłókien z szerokiego zakresu materiałów,

zazwyczaj polimerów. Jednym z przełomowych etapów elektroprzędzenia było wprowadzenie typu współosiowego, gdzie dysza przędąca składała się z dwóch naczyń włosowatych ustawionych do siebie współosiowo. W tych naczyniach lepkie cieczki mogą służyć do tworzenia nanoarchitektur w polu elektrycznym. Metoda ta jest skuteczna w trakcie uzyskiwania ultracienkich włókien na dużą skalę.

Kolejną metodą otrzymywania nanocząstek jest rozpylanie. Proces ten używany jest do produkcji nanomateriałów poprzez bombardowanie powierzchni stałych cząsteczkami o wysokiej energii takimi jak plazma czy gaz. Rozpylanie uważane jest za skuteczną metodę wytwarzania cienkich warstw nanomateriałów. Proces ten można przeprowadzić na różne sposoby, np. z wykorzystaniem rozpylania magnetotronowego czy diod wytwarzających częstotliwość radiową. Zazwyczaj rozpylanie odbywa się w komorze próżniowej, do której wprowadzany jest gaz rozpylający. Do tarczy katody przykładane jest wysokie napięcie i swobodne elektrony zderzając się z gazem wytwarzają jony gazu. Dodatkowo naładowane jony silnie przyspieszają w polu elektrycznym w kierunku tarczy katodowej, której ciągłe bombardowanie powoduje wyrzucanie atomów z jej powierzchni. Technika rozpylania jest bardzo interesująca, ponieważ skład napylonego nanomateriału pozostaje taki sam jak skład materiału docelowego, dodatkowo utworzona powłoka zawiera mniej zanieczyszczeń i jej wytworzenie jest bardziej opłacalne w porównaniu z techniką litografii (Wender i in., 2013).

Litografia to przydatna metoda tworzenia nanoarchitektury, wykorzystująca skupioną wiązkę światła lub elektronów. Można wyróżnić dwa główne typy litografii: maskową i bezmaskową. W typie maskowym nanowzory przenoszone są na dużą powierzchnię za pomocą specjalnej maski lub szablonu, natomiast w litografii bez maski pisanie nanowzorów przeprowadzane jest bez udziału maski (Baig, Kammakakam i Falath, 2021).

Kolejną z odgórnych metod otrzymywania nanocząstek jest ablacja laserowa. W metodzie tej generowanie nanocząstek odbywa się z wykorzystaniem silnej wiązki laserowej, która uderza w materiał docelowy. Podczas procesu ablacji laserowej materiał źródłowy lub prekursor odparowuje z powodu wysokiej energii promieniowania laserowego, co powoduje powstanie nanocząstek. Wykorzystanie ablacji laserowej do wytwarzania nanocząstek metali szlachetnych nie generuje potrzeby stosowania środków stabilizujących ani innych odczynników chemicznych (Amendola i Meneghetti, 2009). Impulsowa ablacja laserowa w cieczach to obiecujące podejście stosowane do wytwarzania monodispersyjnych

koloidalnych roztworów nanocząstek, bez użycia surfaktantów lub ligandów. Właściwości nanocząstek takie jak średni rozmiar i rozkład, można dostroić poprzez dostosowanie parametrów wiązki lasera takich jak fluencja, długość fali i dodatek odpowiednich soli (Park i in., 2017).

Metoda wyładowania łukowego jest przydatną metodą do wytwarzania materiałów nanostrukturalnych. Najczęściej wykorzystywana jest do produkcji materiałów węglowych takich jak fulereny, nanorurki węglowe, wielowarstwowy grafen czy amorficzne sferyczne nanocząstki węgla. Metoda ta ma duże znaczenie do wytwarzania nanomateriałów fulerenowych. W procesie tym dwa grafitowe pręty ustawiane są w komorze, w której utrzymywane jest określone ciśnienie helu. Wypełnienie komory czystym helem jest istotne, ponieważ obecność wody lub tlenu hamuje powstawanie fulerenów. Odparowywanie prętów węglowych jest napędzane przez wyładowanie łukowe pomiędzy końcami prętów grafitowych (Zhang i in., 2018; Lieber i Chen, 1994). Warunki, w których zachodzi wyładowanie łuku, odgrywają znaczącą rolę w procesie tworzenia nowych form nanomateriałów. Metoda wyładowań łukowych może być wykorzystana do efektywnego uzyskania nanostruktur grafenowych. Warunki występujące podczas syntezy grafenu mogą wpływać na jego właściwości. Stwierdzono, że arkusze grafenowe przygotowane metodą złączania łukiem wodorowym wykazują wyższą przewodność elektryczną i mają lepszą stabilność termiczną w porównaniu z arkuszami otrzymanymi za pomocą wyładowania łukiem argonowym (Wu i in., 2009).

4.2.2. Metody oddolne – „bottom-up”

Metody oddolne polegają na budowaniu struktur w skali nano z pojedynczych atomów czy cząstek. Wśród tych metod można wyróżnić m.in. osadzanie chemiczne z fazy gazowej (CVD – *chemical vapour deposition*). Metody chemicznego osadzania z fazy gazowej odgrywają istotne znaczenie w procesie wytwarzania nanomateriałów węglowych. W metodach CVD, na powierzchni podłoża, w wyniku reakcji chemicznej prekursorów w fazie pary, tworzy się cienka warstwa. Stosowane prekursory powinny posiadać odpowiednią lotność, wysoką czystość chemiczną, dobrą stabilność podczas parowania, niski koszt, długi okres trwałości oraz być nietoksyczne. Ponadto ich rozkład nie powinien skutkować wytwarzaniem związków toksycznych (Jones i Hitchman, 2008). Przykładowo, podczas wytwarzania nanorurek węglowych metodą CVD, podłoże umieszcza się w piecu i ogrzewa do wysokiej temperatury.

Następnie gaz zawierający węgiel, np. lotny węglowodór, jest powoli wprowadzany do układu jako prekursor. W wysokich temperaturach rozkład gazu uwalnia atomy węgla, które rekombinują, tworząc na podłożu nanorurki węglowe (Shah i Tali, 2016). Istotny jest również wybór katalizatora, który wpływa na morfologię i rodzaj otrzymywanego nanomateriału. W przypadku wytwarzania grafenu opartego na CVD zastosowanie Ni i Co jako katalizatora prowadzi do syntezy grafenu wielowarstwowego, natomiast katalizator Cu zapewnia powstanie grafenu jednowarstwowego.

Metoda odwróconej miceli jest również użyteczną techniką wytwarzania nanomateriałów o pożądanej morfologii i wielkości. Dzięki zastosowaniu emulsji typu „olej w wodzie” uzyskuje się micelle, w których hydrofobowe ogony są skierowane w stronę rdzenia, w którym uwięzione są krople oleju. Natomiast micelle odwrócone powstają w emulsji „woda w oleju”, w której hydrofilowe główki są skierowane w stronę rdzenia zawierającego wodę. Rdzeń miceli odwróconych działa jak nanoreaktor do syntezy nanocząstek. Funkcjonuje na zasadzie wodnego basenu umożliwiającego syntezę nanomateriałów. Rozmiar tych nanoreaktorów można kontrolować, zmieniając stosunek wody do środka powierzchniowoczynnego, ostatecznie wpływając na rozmiar nanocząstek syntetyzowanych tą metodą. Zmniejszenie stężenia wody powoduje powstawanie mniejszych kropelek wody, co skutkuje tworzeniem się mniejszych nanocząstek (Shiri, Henderson i Mucalo, 2019).

Kolejne dwie grupy metod oddolnych to metody solwotermiczne i hydrotermalne. Proces hydrotermalny jest jednym z najbardziej znanych i szeroko stosowanych metod wytwarzania materiałów nanostrukturalnych (Cao i in., 2016). W metodzie hydrotermalnej materiały nanostrukturalne uzyskuje się poprzez heterogeniczną reakcję prowadzoną w środowisku wodnym pod wysokim ciśnieniem i w temperaturze punktu krytycznego w szczelnym naczyniu (Li, Wu i Wu, 2015). Metoda solwotermiczna jest zbliżona do metody hydrotermalnej. Jedyna różnica polega na tym, że reakcja odbywa się w środowisku niewodnym. Metody hydrotermalne i solwotermiczne są na ogół prowadzone w układach zamkniętych. W zakresie inżynierii nanomateriałów dużym zainteresowaniem cieszy się ostatnio metoda hydrotermalna wspomagana mikrofalami, która łączy zalety metod hydrotermalnych i mikrofalowych (Meng i in., 2016).

Do wytwarzania materiałów nanoporowatych szeroko stosuje się miękkie i twarde metody szablonowe. Metoda miękkiego szablonu to prosta konwencjonalna metoda generowania

materiałów nanostrukturalnych, która została uznana za korzystną ze względu na jej prostą implementację, stosunkowo łagodne warunki eksperymentalne i możliwość opracowywania materiałów o różnych morfologiach. W metodzie miękkiego szablownowania materiały nanoporowate są produkowane przy użyciu wielu miękkich szablonów takich jak bloki kopolimerowe, elastyczne cząsteczki organiczne oraz anionowe, kationowe i niejonowe środki powierzchniowo czynne. Najbardziej istotne interakcje pomiędzy miękkimi matrycami a prekursorami zachodzą poprzez tworzenie wiązań wodorowych i oddziaływań na zasadzie sił van der Waalsa i sił elektrostatycznych (Kresge i in., 1992).

Metoda twardego szablону, określana jako nanocasting, polega na wykorzystaniu matryc w postaci materiałów stałych, których pory wypełnione są cząsteczkami prekursorowymi tak, aby uzyskać nanostruktury przeznaczone do wymaganych zastosowań. Wybór twardej matrycy ma kluczowe znaczenie dla opracowania dobrze uporządkowanych materiałów mezoporowatych. Pożądane jest, aby takie twarde matryce zachowywały mezoporowatą strukturę podczas procesu konwersji prekursora i były łatwe do usunięcia, bez naruszania wytworzonej nanostruktury. Technika otrzymywania nanostruktur za pomocą metod tworzenia twardego szablónu obejmuje trzy główne etapy. W pierwszym kroku opracowywany lub wybierany jest odpowiedni oryginalny szablon. Następnie ukierunkowany prekursor jest wprowadzany do mezoporów szablónu, aby przekształcić je w nieorganiczne ciało stałe. Na ostatnim etapie oryginalny szablon jest usuwany, aby uzyskać mezoporowatą replikę. Używając szablónów mezoporowatych, można wytworzyć unikalne materiały nanostrukturalne takie jak nanodrućy, nanopręty, materiały nanostrukturalne 3D, nanostrukturalne tlenki metali i wiele innych nanocząstek (Hurst i in., 2006).

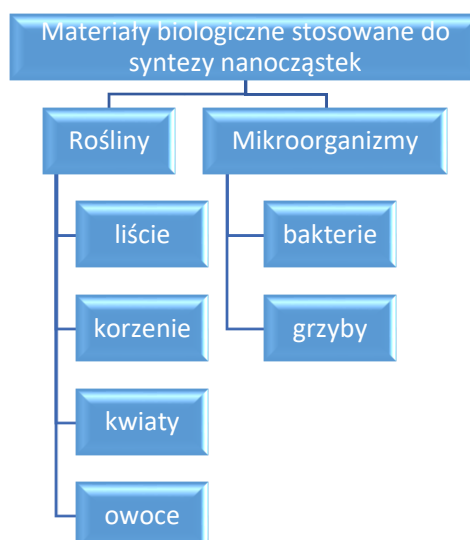
Metoda zol-żel jest techniką chemiczną na mokro, szeroko stosowaną do opracowywania nanomateriałów. Jest ona wykorzystywana do syntezy różnego rodzaju wysokiej jakości nanomateriałów na bazie tlenków metali. Nazywana jest metodą zol-żel, ponieważ podczas syntezy nanocząstek tlenku metalu ciekły prekursor jest przekształcany w zol, a zol jest ostatecznie przekształcany w strukturę sieciową zwaną żelem. Konwencjonalne prekursory wykorzystywane do wytwarzania nanomateriałów metodą zol-żel to alkoholany metali. Proces syntezy nanocząstek metodą zol-żel można przeprowadzić w kilku etapach. W pierwszym etapie, w wodzie lub w środowisku alkoholu, zachodzi hydroliza tlenku metalu do zolu. W kolejnym etapie następuje kondensacja, co powoduje wzrost lepkości rozpuszczalnika do

postaci porowatych struktur. Podczas procesu kondensacji lub polikondensacji tworzą się mostki hydrokso-(M–OH–M) lub okso-(M–O–M), w wyniku czego w roztworze powstaje metal–hydrokso– lub metal–okso–polimer. Polikondensacja wywołuje zmiany w strukturze, właściwościach i porowatości materiału. Podczas procesu dojrzewania materiału porowatość zmniejsza się, a odległość pomiędzy cząsteczkami koloidalnymi wzrasta. Po zakończeniu polikondensacji następuje etap suszenia, w którym z żelu usuwana jest woda i rozpuszczalniki organiczne. Ostatecznie przeprowadza się kalcynację w celu uzyskania nanocząstek (Tseng i in., 2010).

4.2.3. Biosynteza nanocząstek

W poprzednim podrozdziale opisano chemiczne i fizyczne metody otrzymywania nanocząstek. Często jednak związane są one z koniecznością wykorzystania toksycznych odczynników chemicznych bądź generują wytwarzanie niebezpiecznych produktów ubocznych, stanowiących zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzkiego (Saidykhani i in., 2016).

W celu przeciwdziałania tym ograniczeniom, rosnące znaczenie w rozwoju materiałoznawstwa i technologii, zyskuje nowa era, tzw. „zielonej syntezy” nanocząstek. Biosynteza materiałów/nanomateriałów jest wykorzystywana w procesie regulacji, kontroli, oczyszczania i rekultywacji stanowiąc przyjazny dla środowiska sposób otrzymywania materiałów. Podstawowe zalety „zielonej syntezy” to zapobieganie/minimalizacja odpadów, redukcja pochodnych/zanieczyszczenia oraz stosowanie bezpieczniejszych (lub nietoksycznych) rozpuszczalników/środków pomocniczych, jak również surowców odnawialnych. Dzięki wykorzystaniu zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska procedur, w procesie biosyntezy nie dochodzi do wytwarzania niepożądanych lub szkodliwych produktów ubocznych. Do osiągnięcia tego celu niezbędne jest użycie przyjaznych dla środowiska układów rozpuszczalników i zasobów naturalnych takich jak układy organiczne. „Zielona synteza” nanocząstek metali wykorzystuje różne materiały biologiczne, w tym głównie bakterie, grzyby, algi oraz ekstrakty roślinne (rys. 7). Wśród dostępnych ekologicznych metod syntezy nanocząstek metali/tlenków metali, wykorzystanie ekstraktów roślinnych jest prostym i łatwym sposobem wytwarzania nanocząstek na dużą skalę, w porównaniu z syntezą za pośrednictwem bakterii i/lub grzybów. Produkty te są znane pod wspólną nazwą biogenicznych nanocząstek (Singh i in., 2018).



Rys. 7. Podział materiałów biologicznych wykorzystywanych do syntezy nanocząstek

Źródło: opracowanie na podstawie (Singh i in., 2018)

Techniki biosyntezy wykorzystujące ekstrakty roślinne zyskują coraz większe uznanie jako proste, wydajne i opłacalne metody. Stanowią one doskonałą alternatywę dla konwencjonalnych metod produkcji nanocząstek. Wspomagana przez rośliny synteza nanocząstek jest znacznie bardziej wydajna niż synteza mikrobiologiczna, ponadto nanocząstki pochodzenia roślinnego są bardziej stabilne niż nanocząstki otrzymywane z wykorzystaniem bakterii i grzybów. Opublikowanych zostało wiele doniesień literaturowych poświęconych możliwości wykorzystania ekstraktów z liści roślin do syntezy nanocząstek metali/tlenków metali (Maensiri i in., 2008). Rośliny zawierają liczne biocząsteczki wykazujące potencjał redukcji soli metali do nanocząstek. Kontrolowana roślinna synteza nanocząstek może zachodzić dzięki reakcjom fitochemicznym, zarówno w procesach wewnątrz- jak i zewnątrzkomórkowych. Gdy ekstrakt roślinny jest używany jako surowiec do syntezy nanocząstek mamy do czynienia z metodami zewnątrzkomórkowymi. Wewnątrzkomórkowa synteza nanocząstek zachodzi w komórkach tkanki roślinnej z wykorzystaniem enzymów komórkowych, a po syntezie i zniszczeniu ściany komórkowej roślin, nanocząstki są izolowane. Synteza z wykorzystaniem ekstraktu roślinnego jest niedroga i jest bardziej wydajna, ponieważ ekstrakty zawierają wyższe stężenie fitozwiązków, które uczestniczą w procesie syntezy i stabilizacji metalicznych nanocząstek. Do syntezy nanocząstek srebra i złota zostały wykorzystane różne rośliny, w tym lucerna (*Medicago sativa*), owies (*Avena sativa*), cytryna (*Citrus limon*), aloes (*Aloe barbadensis Miller*), zielona herbata (*Camellia sinensis*), trawa

cytrynowa (*Cymbopogon flexuosus*), kolendra (*Coriandrum sativum*) (Mirzajani i in., 2017; Lok i in., 2006).

Biosynteza nanocząstek metali/tlenków metali za pośrednictwem grzybów jest bardzo wydajnym procesem wytwarzania monodispersyjnych nanocząstek o dobrze zdefiniowanej morfologii. Grzyby stanowią użyteczne czynniki biologiczne służące do otrzymywania nanocząstek metali i tlenków metali, dzięki obecności różnych enzymów wewnątrzkomórkowych. Potrafią one syntetyzować większe ilości nanocząstek niż bakterie. Ponadto ich zaletą, w porównaniu do innych organizmów, jest obecność enzymów/białek/składników redukujących, na powierzchni komórek. Prawdopodobnym mechanizmem powstawania nanocząstek metali jest redukcja enzymatyczna z wykorzystaniem enzymu reduktazy, obecnego w ścianie komórkowej lub wewnątrz komórek grzyba. Wiele gatunków grzybów jest stosowanych do syntezy nanocząstek metali/tlenków metali takich jak srebro, złoto, ditlenek tytanu i tlenek cynku (Mohanpuria, Rana i Yadav, 2007). Gatunki grzybów, m.in. należące do rodzaju *Foxysporum*, produkują białka, polimery i enzymy, które uczestniczą w procesie syntezy nanocząstek metali. Te składniki podnoszą wydajność syntezy i zwiększają stabilność otrzymanych nanoproduktów. W trakcie przeprowadzonych badań naukowych doniesiono, że niektóre grzyby wytwarzają nanocząstki z wykorzystaniem aminokwasów pozakomórkowych, np. na powierzchni komórek drożdży występuje kwas glutaminowy i kwas asparaginowy, które w obecności wystarczającej ilości światła przekształcają srebro w jony nanosrebra (Singh i in., 2010).

Bakterie znalazły szerokie zastosowanie w komercyjnych procesach biotechnologicznych takich jak bioremediacja, inżynieria genetyczna i bioługowanie. Posiadają one zdolność redukcji jonów metali i z tego względu mogą być również używane do syntezy nanocząstek. Synteza nanocząstek prowadzana przez bakterie może odbywać się wewnątrzkomórkowo i zewnątrzkomórkowo. Mniej czasochłonna, zewnątrzkomórkowa synteza nanocząstek, jest korzystniejsza niż układ wewnątrzkomórkowy, pod warunkiem, że po izolacji nanocząstek nie jest potrzebny żaden dalszy proces ich oczyszczania (Jung i in., 2008). Wewnątrz komórek bakterie zawierają enzym reduktazę, który katalizuje redukcję jonów metali do nanocząstek. Do syntezy nanocząstek wykorzystuje się różne gatunki bakterii i promieniowców. Syntezę bakteryjną prowadzi się głównie ze względu na łatwość manipulowania materiałem genetycznym bakterii i możliwość otrzymywania szczepów o pożądanym w tym zakresie

właściwościach. Do syntezy nanocząstek złota stosowane są m.in. *Bacillus megaterium* D01, *Desulfovibrio desulfuricans*, *E. coli* DH5a, *Bacillus subtilis* 168 oraz bakterie z rodzaju *Shewanella*. Natomiast przykłady szczepów wykorzystywanych do syntezy nanocząstek srebra o różnej morfologii i wielkości to: *Lactobacillus casei*, *Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae*, *Geobacter spp.*, *Aeromonas sp.* SH10, *Bacillus cereus*, *Bacillus indicus*, *Bacillus cecembensis*, *Arthrobacter gangotriensis*, *Corynebacterium sp.* SH09 (Thakkar, Mhatre i Parikh, 2010).

4.3. Metody badania nanocząstek

Wzrastające zainteresowanie nanomateriałami na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat jest ściśle związane z odkrywaniem nowych właściwości nanocząstek. Badanie nanocząstek lub ich jednostek strukturalnych wymaga stosowania wiarygodnych metod określania wielkości i charakterystyki otrzymywanych nanomateriałów.

4.3.1. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) bez wątplenia stała się potężnym i wszechstronnym narzędziem wykorzystywanym do badania struktur materiałów, w szczególności nanomateriałów. Użycie elektronów jako źródła otrzymywanych danych jest korzystne, ponieważ silnie oddziałują one z materią. To sprawia, że elektrony mogą być stosowane do sondowania pojedynczych kryształów lub klastrów atomowych o rozmiarze w zakresie od kilku Angströmów do setek nanometrów. Pierwszy mikroskop elektronowy został skonstruowany na początku lat 30. w Berlinie przez Maxa Knolla i Ernsta Ruskę. Ideą powstania tego mikroskopu było osiągnięcie lepszej rozdzielczości niż w przypadku mikroskopów optycznych.

Transmisyjny mikroskop elektronowy to złożony układ, w którym wiązka elektronów o wysokiej energii przechodzi przez bardzo cienką próbkę w celu późniejszej analizy. Przesyłana część wiązki elektronów jest skupiana i powiększana za pomocą soczewek elektromagnetycznych, tworząc wzór dyfrakcyjny lub obraz. Typowy transmisyjny mikroskop elektronowy posiada trzy główne elementy: system oświetlenia, soczewki/stolik obiektywu i system obrazowania. Pierwsza część systemu oświetlenia składa się ze źródła, w którym wiązka elektronów emitowana z katody jest przyśpieszana w polu elektrycznym, a następnie skupiana przez soczewki kondensora. Rolą soczewek kondensorowych jest odchylenie i skupienie wiązki tak, aby uzyskać odpowiednie warunki oświetlenia. Użytkownik może

dostosować siłę soczewek kondensorowych tak, aby uzyskać pożądaną zbieżność wiązki elektronów. Apertura kondensora wpływa na kąt zbieżności wiązki elektronów i zmniejszenie aberracji sferycznej. Uchwyt na preparat jest wkładany do soczewki obiektywu i może być przechylany wzdłuż jednej lub dwóch głównych osi w celu wyrównania położenia materiału względem padającej wiązki elektronów. Soczewka obiektywu jest najistotniejszym elementem układu soczewek mikroskopu, ponieważ ostateczna jakość obrazu jest ściśle uzależniona od jej parametrów. Rolą wszystkich pozostałych soczewek znajdujących się pod soczewką obiektywu jest zapewnienie odpowiedniego powiększenia (do x1,5 miliona) oraz wyświetlenie wzoru dyfrakcyjnego lub obrazu na płaszczyźnie detektora.

Proces oddziaływania elektronów z materią generuje powstawanie różnych sygnałów (np. sprężyste/nieelastyczne rozproszone elektrony, fotony, itp.), które mogą być wykorzystane do uzyskania informacji o strukturze, naturze chemicznej, a także cechach fizycznych badanego materiału. Źródłem tej informacji są właściwości wiązki elektronów, która częściowo przechodzi przez badany materiał, a częściowo ugina się na siatce dyfrakcyjnej. Konwencjonalne obrazowanie w wysokiej rozdzielczości wraz z dyfrakcją elektronów jest szeroko stosowane do analizy strukturalnej (np. identyfikacji faz, określania natury i lokalizacji defektów międzyfazowych) szerokiej gamy materiałów (Zou i Hovmöller, 2007).

Transmisyjna mikroskopia elektronowa jest najpowszechniejszą techniką uzyskiwania dokładnych danych o średniej wielkości i rozkładzie wielkości nanocząstek. Jednak pomiary TEM mają pewne wady, jeśli potrzebne jest rutynowe określanie rozmiarów nanocząstek. Analiza TEM nie pozwala między innymi na szybkie monitorowanie wielkości nanocząstek w czasie rzeczywistym i nie dostarcza informacji o ich agregacji i stężeniu. Co więcej, przygotowanie próbki nie jest proste i może modyfikować rozkład wielkości nanocząstek i ich morfologię, co potwierdzono na przykładzie nanocząstek złota obecnych w stałych matrycach lub środowiskach reaktywnych (Amendola i Meneghetti, 2009).

4.3.2. Skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM)

Zaawansowane techniki mikroskopii elektronowej, zwłaszcza techniki skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM, *Scanning Transmission Electron Microscopy*), dają możliwość precyzyjnego charakteryzowania nanourządzeń, nanocząstek i katalizatorów oraz innych nanosystemów. Analiza STEM pozwala na ocenę jakościową, a więc identyfikację

pierwiastków wchodzących w skład danej próbki oraz analizę ilościową ich zawartości. Najważniejszą cechą mikroskopii STEM jest jej wszechstronność: obrazy o rozdzielczości atomowej, wzory dyfrakcyjne z obszarów nanometrowych i dane spektroskopowe w skali nanometrycznej można uzyskać jednocześnie lub sekwencyjnie z tego samego obszaru próbki. Dostępność różnych technik obrazowania, dyfrakcji i spektroskopii w jednym instrumencie analitycznym sprawia, że STEM jest najpotężniejszym narzędziem umożliwiającym charakterystykę fizykochemicznej natury systemów w nanoskali. Gdy nanosonda elektronowa wchodzi w interakcję z próbką, generowane są różne sygnały: elektronowe, elektromagnetyczne i inne. Sygnały te można wykorzystać do tworzenia obrazów lub wzorów dyfrakcyjnych próbki lub można je analizować w celu uzyskania informacji spektroskopowych. Przykładowo, zbierając elektrony rozproszone pod dużym kątem za pomocą detektora pierścieniowego, można tworzyć obrazy pierścieniowe ciemnego pola pod dużym kątem w celu dostarczenia informacji o zmianach strukturalnych w próbce na poziomie atomowym (Liu, 2005).

4.3.3. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD)

Promieniowanie rentgenowskie to fale elektromagnetyczne o długości obejmującej zakres od 10^{-12} do 10^{-8} m (Spieß i in., 2009). Ich odkrycie przez Wilhelma Conrada Roentgena w 1895 r. umożliwiło wprowadzenie innowacji w wielu dyscyplinach naukowych, umożliwiając rozwój nowych technik analitycznych w obszarze nauk medycznych i technicznych.

Promieniowanie rentgenowskie jest generowane dzięki wykorzystaniu szczelnych lamp, obrotowych anod lub źródeł promieniowania synchrotronowego. Uszczelnione rurki i obrotowe anody wytwarzają promieniowanie rentgenowskie na tej samej zasadzie. Elektrony generowane przez rozgrzewanie wolframowego żarnika w próżni są przyspieszane przez pole o wysokim potencjale, a następnie kierowane do celu, który następnie emituje promieniowanie rentgenowskie. Padające elektrony wywołują dwa efekty prowadzące do powstania promieni rentgenowskich: pierwszym jest spowolnienie elektronów prowadzące do emisji fotonów promieniowania rentgenowskiego o szerokim ciągłym rozkładzie długości fali, zwanego również Bremsstrahlung. Drugi to jonizacja uderzonych atomów poprzez wyrzucanie elektronów z wewnętrznych powłok elektronowych. Atomy dążąc do uzyskania bardziej stabilnego stanu zapełniają powstałe dziury elektronami z zewnętrznych powłok, a różnica pomiędzy energiami elektronów z powłoki wewnętrznej i zewnętrznej jest

emitowana w postaci fotonów o charakterystycznej energii, zależnej od początkowego i końcowego położenia elektronów w danej powłoce oraz od natury badanego materiału (Spieß i in., 2009).

Technika XRD (*X-ray Diffraction*) wykazuje dobry potencjał w zakresie badania nanostruktur, ponieważ szerokość i kształt uzyskanych dyfraktogramów dostarcza informacji o strukturze nanomateriałów. Dzięki ich analizie można precyzyjnie określić wielkość kryształitów, obecność mikroodkształceń sieci, struktur dyslokacyjnych, itp. Istnieje kilka technik analizy otrzymanych dyfraktogramów, przy czym najszerszej stosowane są metody Scherrera, Williamsona–Halla i Warrena–Avera Bacha (Dorofeev, 2012). Metody te charakteryzują się różnymi wartościami informacyjnymi, rzetelnością uzyskanych rezultatów oraz pracochłonnością obliczeniową. Wybór danej metody analizy dyfraktogramów otrzymanych dla różnych obiektów to trudny problem, przed którym stają badacze. W metodzie Scherrera, aby oszacować wielkość kryształitów, wystarczy znać szerokość pojedynczej linii frakcji różnicowej. Jednak inne możliwe czynniki poszerzania linii, takie jak np. obecność mikroodkształceń sieci, wady upakowania, nie są tu rozpatrywane. Metoda Williamsona-Halla pozwala rozróżnić czynniki poszerzające sygnał i wymaga uwzględnienia co najmniej dwóch linii dyfrakcyjnych dla ekstrapolacji linii prostej. Jednak w praktyce, aby zwiększyć dokładność, badacze zwykle uwzględniają cały zestaw linii dyfrakcyjnych analizowanej fazy. Obie powyższe metody uwzględniają tylko szerokość linii, nie uwzględniając jej kształtu. Metoda Warrena-Averbacha opiera się natomiast na analizie pełnego profilu linii, której szerokość nie jest wyraźnie uwzględniona. W wariacie klasycznym wykonanie analizy wymaga znajomości profili dwóch linii o różnym stopniu odbicia od podobnych płaszczyzn atomowych. Analiza profilu linii daje więcej informacji o strukturze obiektu niż tylko jej szerokość.

4.3.4. UV-VIS

Spektroskopia UV-Vis jest rodzajem spektroskopii świetlnej, w której wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu światła widzialnego oraz bliskiego ultrafioletu. Polega na pomiarze ilości promieniowania ultrafioletowego lub widzialnego zaabsorbowanego przez substancję w roztworze. W analizie jakościowej związeki organiczne można zidentyfikować za pomocą spektrofotometru, jeśli dostępne są jakiegokolwiek zarejestrowane dane, a ilościowa analiza spektrofotometryczna służy do określenia ilości

cząstek pochłaniających promieniowanie. Analiza spektrofotometryczna jest prosta, szybka, umiarkowanie specyficzna i ma zastosowanie do oznaczania niewielkich stężeń związków. Podstawowym prawem rządzącym ilościową analizą spektrofotometryczną jest prawo Lamberta-Beera (Behera, 2012).

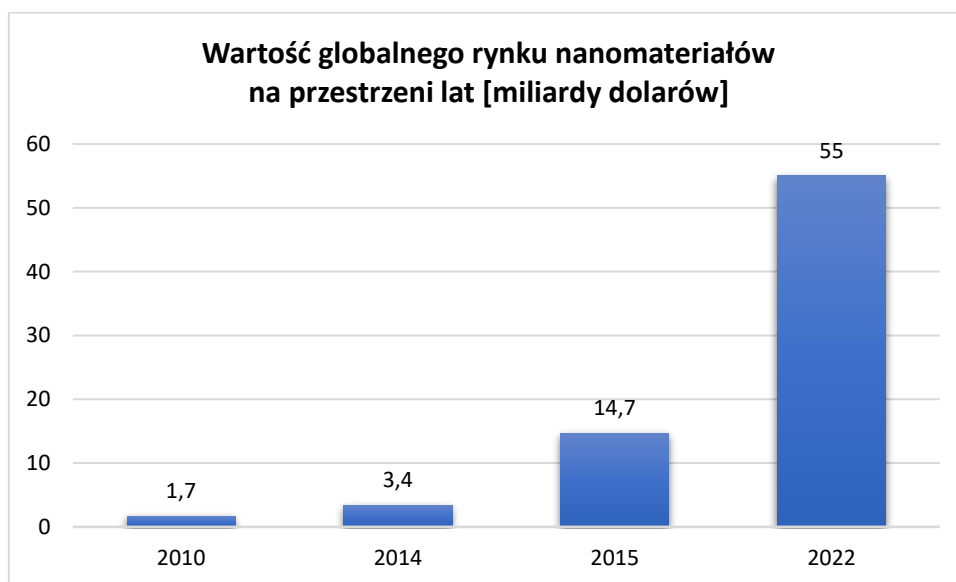
Spektroskopia UV-Vis jest bardzo przydatną techniką pozwalającą oszacować wielkość, stężenie i poziom agregacji nanocząstek danego pochodzenia. Najczęściej stosowana jest do badania nanocząstek metali takich jak srebro czy złoto. Ponadto, spektrometry UV-Vis są obecne w większości laboratoriów, wykonana analiza nie wpływa na zmianę próbki, a rejestracja widma nie wymaga długiego czasu oczekiwania. Zazwyczaj widmo UV-Vis sferycznych niezagregowanych nanocząstek złota składa się z pasma o długości fali około 520 nm oraz krawędzi absorpcji przy krótszych długościach fali, ze względu na przejścia międzypasmowe elektronów w paśmie d (Amendola i Meneghetti, 2009). Spektroskopia UV-Vis pozwala monitorować tworzenie się nanocząstek srebra poprzez wykazanie typowych maksimów absorpcji plazmonów powierzchniowych zlokalizowanych przy długości fali 418-420 nm widma UV-Vis (Gudikandula i Maringanti, 2016).

4.4. Rynek i regulacje prawne dotyczące wprowadzania nanocząstek do obrotu

Rozwój i przemysłowe zastosowanie innowacyjnych zaawansowanych materiałów jest niezbędne dla postępu technologicznego i gospodarczego kraju. Współczesne czynniki napędzające światowy rynek nanomateriałów to: wzrost penetracji rynku przez wzrastającą podaż, spadek cen nanomateriałów, poprawa ich właściwości, zwiększenie działań badawczo-rozwojowych związanych z konstrukcją nowych materiałów, wzrost nakładów publicznych i prywatnych na badania nanotechnologiczne, rosnące wsparcie instytucji rządowych, szybki rozwój nowych aplikacji, wzrastająca współpraca pomiędzy podmiotami przemysłowymi, w tym w skali międzynarodowej.

Powyższe czynniki pozytywnie wpłynęły na rozwój światowego rynku nanomateriałów i powodują stały wzrost kluczowych wskaźników rynkowych. Według szacunków, światowy rynek nanomateriałów w 2015 r. był wyceniany na około 14,7 mld USD, przy łącznym oczekiwanym rocznym tempie wzrostu (CAGR) wynoszącym ponad 22% w okresie prognozy 2017-2022 (Inshakova i Inshakov, 2017). Allied Market Research podaje, że globalny rynek nanomateriałów osiągnął wartość ponad 55 mld USD na koniec 2022 r. (rys. 8). Trendy, które

sprzyjają rozwojowi rynku nanomateriałów to między innymi rosące zapotrzebowanie na wysokowytrzymałe i trwałe materiały konstrukcyjne, opracowywanie nowych materiałów i projektowanie produktów o nowych zastosowaniach rynkowych, spadek cen nanomateriałów, powiększanie skali rynku ze względu na wzrost aktywności dotychczasowych dostawców i nowych podmiotów, a także wzrost wsparcia rządowego i finansowania B+R.



Rys. 8. Przyrost wartości globalnego rynku nanomateriałów

Źródło: opracowanie na podstawie (Inshakova i Inshakov, 2017; Allied Market Research, 2022)

Poza aspektami, które wpływają na wzrost i rozwój rynku nanomateriałów istnieją również czynniki go hamujące. W głównej mierze są to rosące obawy o wpływ nanocząstek na zdrowie człowieka i negatywne oddziaływanie na środowisko, ze względu na ich toksyczność, konieczność wykorzystania w niektórych procesach syntezy toksycznych rozpuszczalników, uwalnianie niebezpiecznych związków pośrednich, toksyczność odpadów powstałych w wyniku przetwarzania oraz rygorystyczne wymagania w ramach rządowych przepisów ochrony środowiska. Najważniejsze organy regulacyjne związane z kontrolą nanomateriałów w USA i UE to:

– Agencja ds. Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (EPA, *Environmental Protection Agency*) ustalająca krajowe standardy ochrony środowiska i egzekwująca przepisy w tej dziedzinie (ustawa o kontroli substancji toksycznych, TSCA; ustawa o ochronie i odzysku zasobów, RCRA; itp.).

– Europejska Agencja ds. Chemikaliów (ECHA, *European Chemicals Agency*), odpowiedzialna za realizację obowiązków wynikających z kluczowych rozporządzeń: rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH, *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*); rozporządzenie (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (CLP, *Classification, Labelling and Packaging*); rozporządzenie (UE) 528/2012 w sprawie produktów biobójczych (BPR, *Biocidal Products Regulation*) i inne.

Z kolei w Chinach nowe wytyczne dla branż tworzących nowe materiały takie jak grafen, opublikowało Ministerstwo Przemysłu i Technologii Informatycznych (MIIT, *Ministry of Industry and Information Technology*). Wytyczne te zostały opracowane wspólnie przez MIIT, Narodową Komisję Rozwoju i Reform, Ministerstwo Nauki i Technologii oraz Ministerstwo Finansów (Inshakova i Inshakov, 2017).

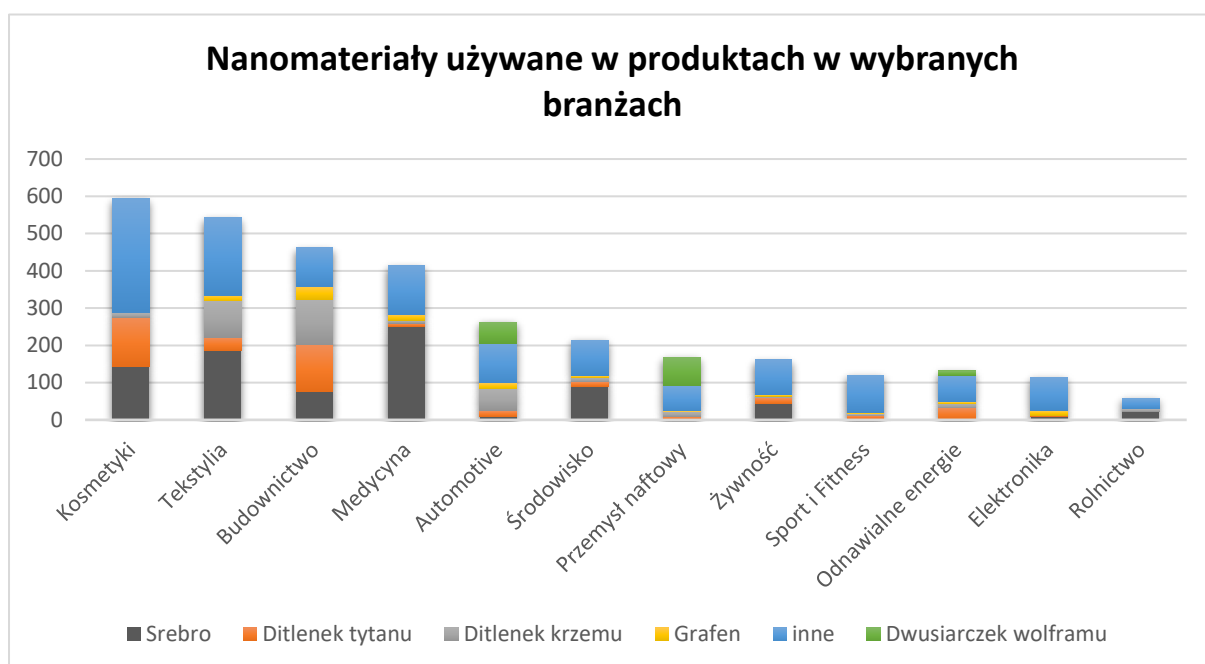
Rozpatrując rodzaj materiału można wyróżnić kilka grup nanomateriałów dostępnych na globalnym rynku (Abraham, 2011):

- Tlenki węgla, metali i niemetalu, metale, dendrymery, nanoglinka i nanoceluloza.
- Nanocząstki, nanowłókna, nanorurki, nanoglinki i nanodruty.
- Sadza, grafen, fuleren, opary krzemionki, glina, stopy metali, ceramika.

Zespół ekspertów Allied Market Research twierdzi, że nanomateriały na bazie tlenków metali i niemetalu są najszerzej stosowane w produkcji przemysłowej, przy przewidywanym wzroście na poziomie 20,7% w skali roku na przestrzeni ostatnich 6 lat.

Okolo 25% wprowadzanych na rynek nanoproduktów to nanocząstki ditlenku tytanu, srebra lub ditlenku krzemu. Ditlenek tytanu i ditlenek krzemu są najpowszechniej spotykanymi nanomateriałami niemetalicznymi. Z kolei nanosrebro, ze względu na swoje właściwości przeciwdrobnoustrojowe, jest jednym z najpopularniejszych nanomateriałów wykorzystywanych w procesie produkcji wyrobów konsumenckich przez firmy z wielu branż, w tym głównie elektroniki, IT, opieki zdrowotnej, kosmetyków, tekstyliów. Nanoprodukty wykorzystujące nanosrebro uważane są za najbardziej skomercjalizowane, w 2015 roku na rynku konsumenckim stanowiły one ponad 50% światowej produkcji nanomateriałów. Pierwsze obszary zastosowań nanocząstek srebra obejmowały opiekę zdrowotną i nauki

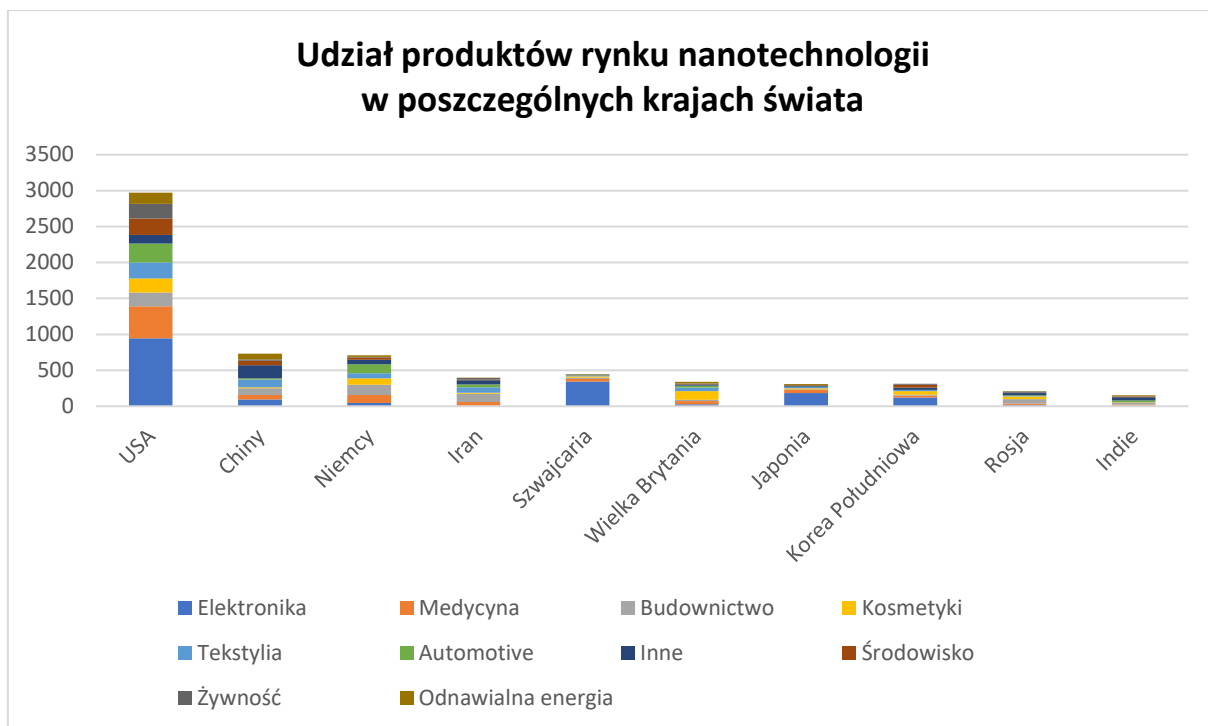
przyrodnicze, przemysł aktywnych opakowań do żywności i napojów, sektor elektroniczny i IT. Światowe rynki nanoglinki i nanocelulozy również wykazują stabilny wzrost wskaźników w związku z powiększającym się obszarem ich przemysłowego zastosowania (Inshakova i Inshakov, 2017). Informacje o typie nanocząstek wykorzystywanych w danych branżach można uzyskać w bazach o otwartym dostępie, m.in. na stronie projektu StatNano, który został uruchomiony przy wsparciu Rady Inicjatywy Nanotechnologicznej Iranu (INIC, *Iran Nanotechnology Innovation Council*) (rys. 9).



Rys. 9. Udział nanomateriałów w wybranych branżach

Źródło: opracowanie własne na podstawie (<https://product.statnano.com/>)

W 2014 r. Stany Zjednoczone i Japonia stanowiły ponad połowę światowego rynku zapotrzebowania na nanomateriały, podczas gdy kraje UE i dwa kraje Azji Wschodniej o wysokim dochodzie, Tajwan i Korea Południowa, miały w nim udział wynoszący 34%. Stany Zjednoczone były liderem światowego rynku nanomateriałów i utrzymały tę wiodącą pozycję także w 2022 roku. Wśród krajów azjatyckich najszybszy wzrost popytu na nanomateriały prognozowany jest dla Chin i Indii, podczas gdy Chiny mają stać się drugim co do wielkości rynkiem nanomateriałów, po USA, z ponad 11% udziałem w światowym popycie w 2022 roku (rys. 10).



Rys. 10. Udział produktów rynku nanotechnologii w poszczególnych krajach świata

Źródło: opracowanie własne na podstawie (<https://product.statnano.com/>)

O rozwoju badań stosowanych w dziedzinie nanomateriałów i nanotechnologii świadczy pozytywna dynamika aktywności patentowej krajów, czyli rosnąca liczba patentów wydawanych przez międzynarodowe i regionalne systemy rejestracji.

II. Część badawcza

1. Cel pracy, hipotezy badawcze, zakres badań

Celem pracy było zaprojektowanie i rozwój przeciwdrobnoustrojowego opakowania aktywnego. Na podstawie przeprowadzonej analizy danych literaturowych oraz wstępnych badań laboratoryjnych sformułowane zostały następujące hipotezy:

- 1) Wzrastający poziom świadomości konsumentów w zakresie funkcjonalności opakowań aktywnych przeznaczonych do żywności determinuje rozwój innowacji na rynku opakowaniowym.
- 2) Wykorzystanie ekstraktu z oregano umożliwia biosyntezę preparatów na bazie żelaza o aktywności przeciwdrobnoustrojowej.
- 3) Otrzymane preparaty „bio” żelaza wykorzystane w powłokach opakowań aktywnych wpływają na zahamowanie rozwoju drobnoustrojów i opóźnienie procesu psucia mikrobiologicznego żywności.

Realizacja celu pracy oraz weryfikacja postawionych hipotez badawczych opierała się na następujących szczegółowych celach badawczych:

- 1) Analiza uwarunkowań prawnych i określenie kierunku rozwoju innowacji w zakresie materiałów opakowaniowych przeznaczonych do żywności.
- 2) Analiza oczekiwań konsumentów dotyczących opakowań przeznaczonych do żywności.
- 3) Opracowanie metodyki biosyntezy przeciwdrobnoustrojowych preparatów na bazie ekstraktów roślinnych oraz żelaza.
- 4) Opracowanie prototypów przeciwdrobnoustrojowych aktywnych materiałów opakowaniowych i ocena ich funkcjonalności w próbach przechowalniczych.
- 5) Określenie poziomu gotowości technologicznej.

W pierwszym etapie prac badawczych opracowano model procesu innowacyjnego dedykowany do założonego celu pracy. Model ten wyznaczył kierunek oraz poszczególne etapy prowadzonych prac badawczych zmierzających do osiągnięcia wyznaczonych celów szczegółowych oraz celu głównego.

2. Materiał badawczy, odczynniki i aparatura laboratoryjna

2.1. Odczynniki i aparatura laboratoryjna

W badaniach wykorzystane zostały następujące odczynniki:

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, czda, POCH
- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, czda, POCH
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, czda, POCH
- NaOH, czda, POCH
- Lakier SunStar™ (SunChemical)
- Folia poliolefinowa ECOR FPO i pergamin (ECOR Product)

Badania przeprowadzone zostały z wykorzystaniem następującej aparatury:

- Inkubator z wytrząsaniem ES-20/80 (Biosan)
- Mieszadło magnetyczne MS 11 H (WIGO)
- Dyfraktometr rentgenowski X'Pert Pro (Panalytical)
- Wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy SUPRA 35 (ZEISS)
- Wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy S/TEM TITAN 80-300 (FEI)
- Homogenizator ultradźwiękowy UP100H (Hielscher)
- Cieplarka CLN 115 Smart (POL-EKO)
- Waga analityczna PR4202M (Ohaus)
- Waga precyzyjna PR523M (Ohaus)
- Pipety automatyczne (Gilson)
- Szkło laboratoryjne (zlewki, cylindry, kolby)

2.2. Przygotowanie ekstraktu z oregano

Ekstrakt zawierający związki o potencjale redukcyjnym przygotowano z liści dzikiego oregano (*Origanum vulgare* L.) pochodzącego z upraw ekologicznych (Greco Products, Grecja). Suszone liście oregano zmielono w młynku Retsch GM200 (Retsch, Germany) (5000 rpm, 10 s); 50 g otrzymanego proszku zawieszono w 1000 ml wody destylowanej i wytrząsano przez 4 minuty w temp. 85°C; ekstrakt przefiltrowano na bibule filtracyjnej (Whatman 1:11 µm) (Ligaj i in., 2021).

2.3. Synteza preparatów na bazie żelaza

Do zlewki o pojemności 500 ml umieszczonej na mieszadle magnetycznym (szybkość mieszania 400 rpm/min) wprowadzono 300 ml ekstraktu z oregano, a następnie dodano 100 ml 0,1 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i podniesiono pH do poziomu 5,5-6,0 z wykorzystaniem 0,75 M NaOH, do uzyskania precypitacji osadu. Otrzymaną zawiesinę podzielono na porcje, liofilizowano i przechowywano w szczelnie zamkniętym pojemniku w warunkach chłodniczych. Próba została oznaczona jako OR1. Analogicznie postępowano w przypadku syntezy preparatów na bazie soli 0,1 M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i 0,1 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, które oznaczono odpowiednio jako OR2 i OR3.

2.4. Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej preparatów żelaza

W celu testowania aktywności przeciwdrobnoustrojowej otrzymanych preparatów żelaza wykonano posiewy metodą studzienkowo-dyfuzyjną. Badania wykonano dla 5% r-ru preparatów w 0,9% NaCl, strefy zahamowania wzrostu mierzono wokół studzienek wyciętych w pożywce z posianymi drobnoustrojami, do których wprowadzano testowaną zawiesinę.

2.5. Przygotowanie aktywnych materiałów opakowaniowych w warunkach laboratoryjnych

Przygotowane preparaty żelaza zawieszono w lakierze SunStar™ oraz w chitozanie (3% w/v) i zhomogenizowano do jednorodnej mieszaniny z wykorzystaniem mieszadła ultradźwiękowego (5 min/30 kHz). Następnie 4 ml mieszaniny nanoszono na arkusz folii poliolefinowej lub pergaminu o formacie A4 z wykorzystaniem aplikatora 40 oraz 50 μm . Naniesioną powłokę pozostawiono do wysuszenia.

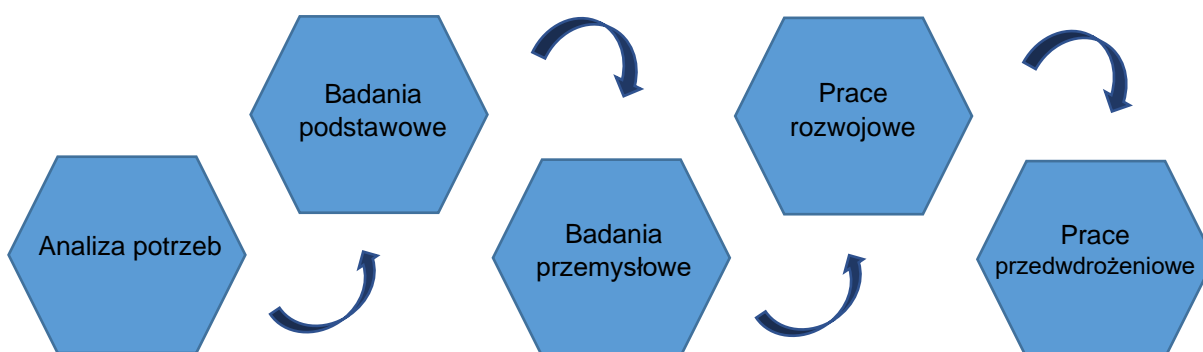
2.6. Testy przechowalnicze

W przygotowanych materiałach opakowaniowych umieszczono próby sera twarogowego o masie ok. 150 g i przechowywano je w warunkach chłodniczych przez okres 4 tygodni. Jako próbę kontrolną zastosowano folię poliolefinową oraz pergamin powleczone czystym lakierem. W odstępach co 7 dni z 25 cm^2 powierzchni opakowania mającej bezpośredni kontakt z produktem pobierano jałową wymazówką materiał do badań, przenoszono do 10 ml soli fizjologicznej, wytrząsano i 1 ml zawiesiny posiewano na podłoże do oznaczania ogólnej liczby drobnoustrojów (PCA Petrifilm, Noack). Posiewy inkubowano zgodnie z instrukcją producenta.

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Opracowanie modelu procesu innowacyjnego

Jak przedstawiono w części literaturowej dobór odpowiedniego sposobu zarządzania innowacją determinuje osiągnięcie sukcesu. Część badawczą rozpoczęto w związku z tym od rozwinięcia i opracowania modelu rozwoju innowacji dedykowanego dla opakowania aktywnego o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Na podstawie analizy literatury (Pomykański, 2001) rozwinięto i odpowiednio dostosowano model do otoczenia sektora przemysłu opakowaniowego (rys. 11). Podczas rozwoju modelu zwrócono uwagę, aby połączyć kwestie procesu innowacyjnego dla sektora produkcyjnego, jednak z uwzględnieniem prac naukowych i laboratoryjnych.



Rys. 11. Opracowany model procesu innowacyjnego

Źródło: opracowanie na podstawie (Pomykański, 2001)

W modelu wydzielono 5 podstawowych etapów, a dla każdego z nich przypisane zostały szczegółowe zadania/ kroki milowe (tab. 1).

Tabela 1. Kroki milowe dla poszczególnych etapów realizacji modelu procesu innowacyjnego

| Analiza potrzeb rynku | Badania podstawowe | Badania przemysłowe | Prace rozwojowe | Prace przedwdrożeniowe |
|---|---|--|---|--|
| Podstawowe wytyczne: - Regulacje prawne - Marnotrawstwo żywności - Założenia polityki zrównoważonego rozwoju Badania konsumenckie Oczekiwania rynku w zakresie opakowań przeciwdrobnoustrojowych | Badania literaturowe Biosynteza, charakterystyka oraz ocena aktywności preparatów żelaza | Opracowanie metodyki nanoszenia powłoki aktywnej Testowanie funkcjonalności materiałów opakowaniowych w warunkach laboratoryjnych | Wytworzenie prototypowych aktywnych materiałów opakowaniowych Testowanie funkcjonalności prototypów w warunkach operacyjnych | Określenie poziomu gotowości technologicznej |

Tak przygotowany i przeprowadzony model, z uwzględnieniem wszystkich kroków milowych ma na celu rozwój innowacji, która będzie odpowiadała potrzebom rynku, przedsiębiorców i konsumentów.

3.2. Analiza potrzeb rynku

3.2.1. Podstawowe wytyczne

Analiza podstawowych wytycznych związanych z rozwojem materiałów opakowaniowych dedykowanych do żywności wykazała, iż aspekty, które powinny zostać rozpatrzone podczas projektowania nowej innowacji w sektorze opakowaniowym są następujące:

- Ekologiczność opakowania.
- Brak zagrożenia dla zdrowia konsumenta.
- Brak pogorszenia cech organoleptycznych żywności.
- Brak migracji składników opakowania do żywności.
- Hamowanie rozwoju drobnoustrojów/przedłużanie trwałości produktów/ograniczenie marnotrawstwa żywności.

- Zabezpieczenie produktu przed psuciem, co może wpłynąć na wydłużenie okresu jego przechowywania.

Na podstawie przeprowadzonych badań literaturowych opisanych w Części literaturowej, ustalono, że preparaty żelaza otrzymane metodą biosyntezy będą stanowiły optymalne rozwiązanie dla rozwoju innowacyjnego przeciwdrobnoustrojowego opakowania aktywnego. Preparaty żelaza otrzymywane z wykorzystaniem ekstraktów roślinnych są przyjazne środowisku. Związane jest to z faktem, iż metoda ta naturalnie występuje w środowisku, wobec czego nie stanowi ona dla niego obciążenia. Ekstrakty roślinne stanowią bardzo dobre źródło substancji o potencjale redukcyjnym stanowiąc prosty i łatwy sposób otrzymywania zredukowanych cząsteczek na dużą skalę, także z punktu widzenia kosztów ich wytworzenia. Dodatkowo, jak już wspomniano związki te występując naturalnie w środowisku wykazują właściwości przeciwdrobnoustrojowe wobec różnych rodzajów bakterii, a ponadto jak dowodzą badania, nie potwierdzono ich negatywnego wpływu na organizm ludzki, czy migracji do produktów pakowanych.

3.2.2. Badania konsumenckie

W kolejnym kroku, zgodnie z zaprojektowanym modelem, przeprowadzone zostały badania konsumenckie. Ich celem było poznanie opinii konsumentów odnośnie rozwoju innowacji w zakresie opakowań aktywnych przeznaczonych do żywności.

Badanie przeprowadzone zostało na losowej próbie 200 respondentów i składało się z 14 pytań (zał. 1). Ponadto celem potwierdzenia uzyskanych rezultatów, wyniki ankietowe zestawione zostały z wynikami uzyskanymi przez niezależne źródła badawcze w analogicznym okresie (EKOBarometr, Rekopól, 2022).

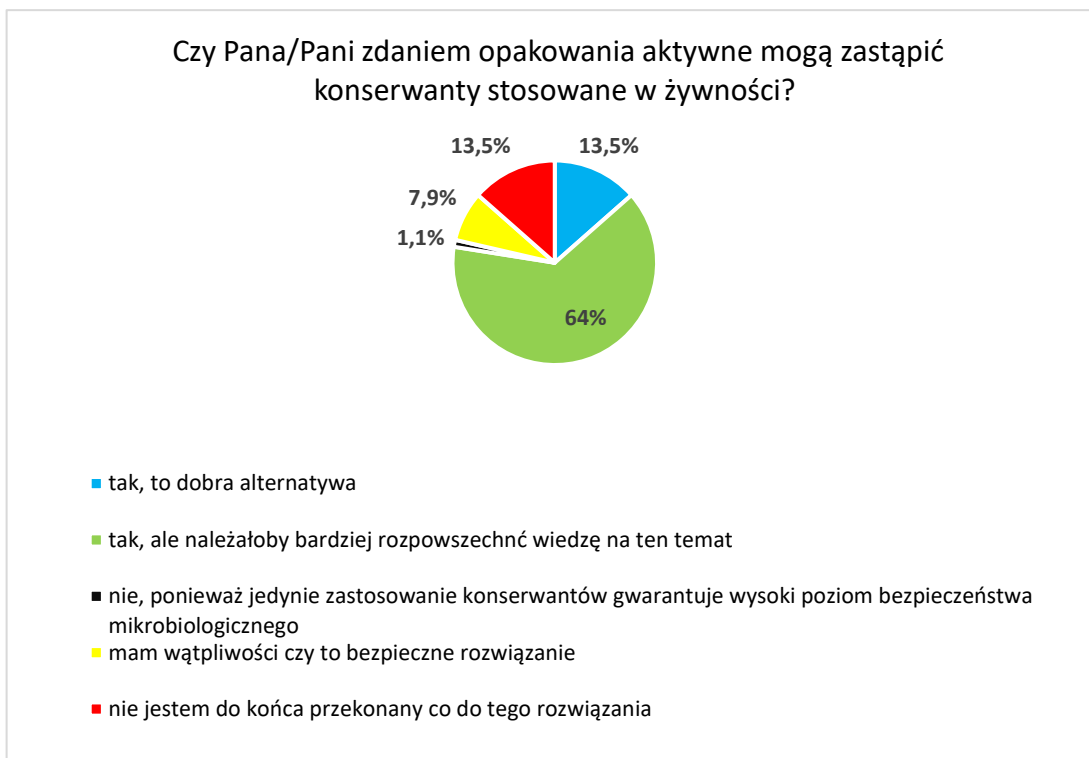
Ważnym aspektem poruszonym w badaniu było ustalenie przyczyny wyrzucania żywności w gospodarstwach domowych. Problem marnotrawstwa został poruszony także wcześniej w Części literaturowej rozprawy. Wśród odpowiedzi respondentów zaważyć można, iż najczęstszą przyczyną wyrzucania żywności są objawy jej zepsucia i upływający termin przydatności do spożycia (rys. 12). Istotnym jest zatem uwzględnienie aspektu przedłużenia trwałości żywności projektując nowe opakowania aktywne, co pozwoli na dłuższe przechowywanie żywności i ograniczenie procesu jej psucia.



Rys. 12. Analiza odpowiedzi respondentów na pytanie: Co jest najczęstszą przyczyną wyrzucania żywności w Państwa gospodarstwie domowym?

Źródło: opracowanie własne

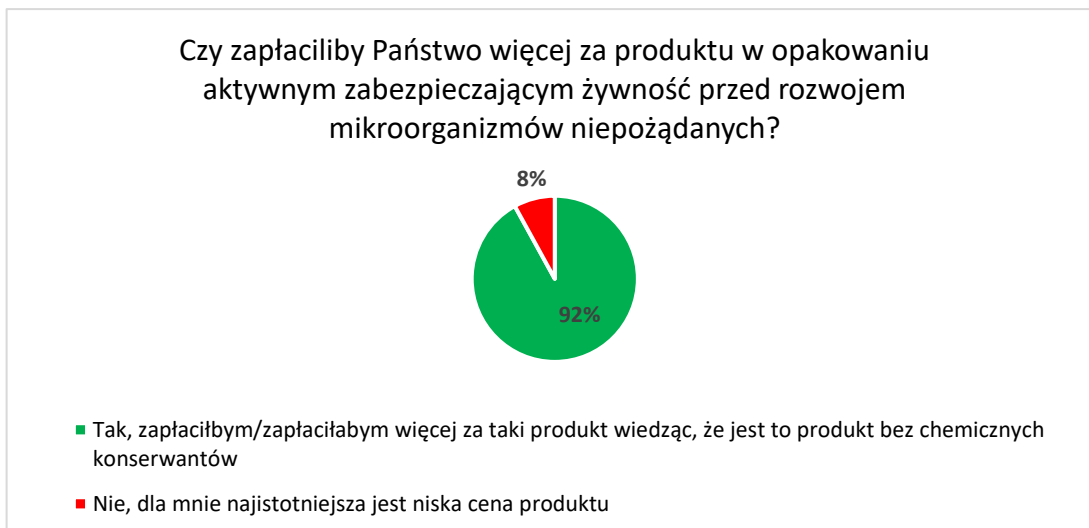
Konsumenci, którzy uczestniczyli w badaniu wskazali, że opakowania aktywne mogą stanowić alternatywę dla zastosowania w żywności konserwantów chemicznych, celem przedłużenia jej trwałości. Warto jednak zauważyć, że konsumenci podkreślają konieczność rozpowszechnienia wiedzy na temat tego typu opakowań, za czym opowiedziało się ponad 60% respondentów (rys. 13).



Rys. 13. Analiza odpowiedzi respondentów na pytanie: Czy Pana/Pani zdaniem opakowania aktywne mogą zastąpić konserwanty stosowane w żywności?

Źródło: opracowanie własne

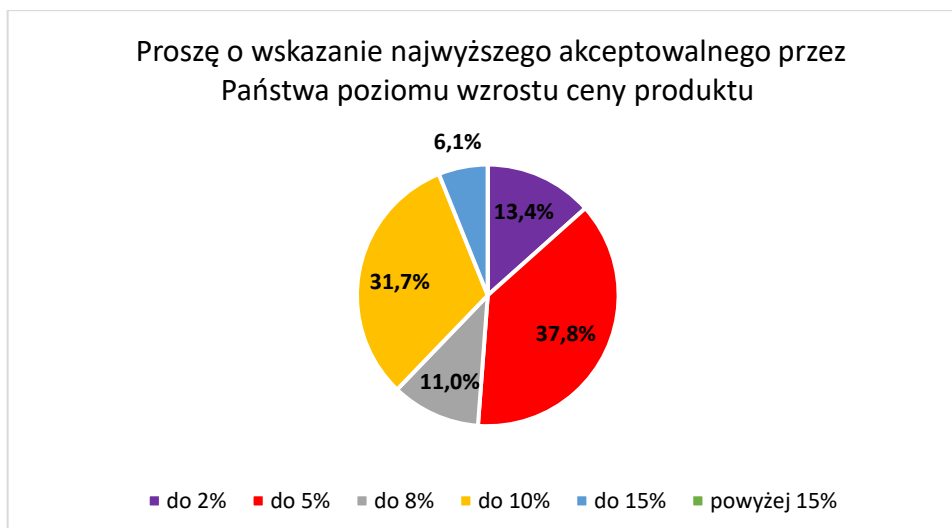
Konsumenci deklarują zatem pozytywny stosunek do rozwoju innowacji w zakresie opakowań aktywnych przeznaczonych do żywności, ponadto są oni gotowi zapłacić za dany produkt więcej, jeśli znajdzie się on w takim opakowaniu (rys. 14).



Rys. 14. Analiza odpowiedzi respondentów na pytanie: Czy zapłaciliby Państwo więcej za produktu w opakowaniu aktywnym zabezpieczającym żywność przed rozwojem mikroorganizmów niepożądanych?

Źródło: opracowanie własne

Jak już wspomniano, uzyskane wyniki znalazły swoje odzwierciedlenie w wynikach przeprowadzonych przez niezależne źródła badawcze (EKOBarmetr, ReKopol, 2022). Podkreślają one bowiem rosnącą świadomość konsumentów, jeśli chodzi o innowacyjne rozwiązania w zakresie materiałów opakowaniowych, ale także gotowość do poniesienia większych kosztów, jeśli tylko opakowanie będzie miało pozytywny wpływ na środowisko, czy też na zapakowany produkt. Ponad 60% respondentów biorących udział w badaniu ogólnopolskim deklaruje, że może zapłacić więcej za produkt, jeśli jego opakowanie będzie miało pozytywny wpływ na produkt czy środowisko (EKOBarmetr, ReKopol, 2022). Potencjalny wzrost kosztów takiego produktu stanowi również wyznacznik dla rozwoju nowego opakowania, co zostało uwzględnione w procesie rozwojowym (rys. 15).



Rys. 15. Analiza odpowiedzi respondentów dotycząca wskazania najwyższego akceptowalnego przez Państwa poziomu wzrostu ceny produktu

Źródło: opracowanie własne

3.3. Badania podstawowe

3.3.1. Charakterystyka otrzymanych preparatów żelaza

Przygotowane preparaty żelaza zostały oznaczone zgodnie z poniższą tabelą (tab. 2).

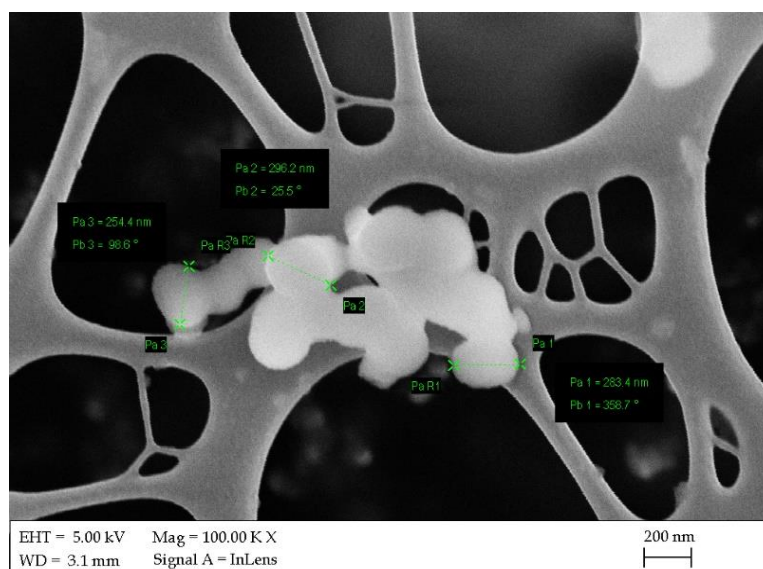
Tabela 2. Symbole próbek preparatów na bazie żelaza otrzymanych metodą biosyntezy

| Sól wykorzystana do przygotowania preparatu | Symbol preparatu |
|---|------------------|
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | OR1 |
| $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | OR2 |
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | OR3 |

Preparaty żelaza zostały poddane badaniom z wykorzystaniem metod: skaningowej, skaningowo-transmisyjnej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM, STEM i TEM) oraz dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Określono wielkość otrzymanych cząstek żelaza oraz ich strukturę. Z kolei z wykorzystaniem spektroskopii rentgenowskiej EDX (*Energy Dispersive X-ray*) ustalono skład chemiczny preparatów.

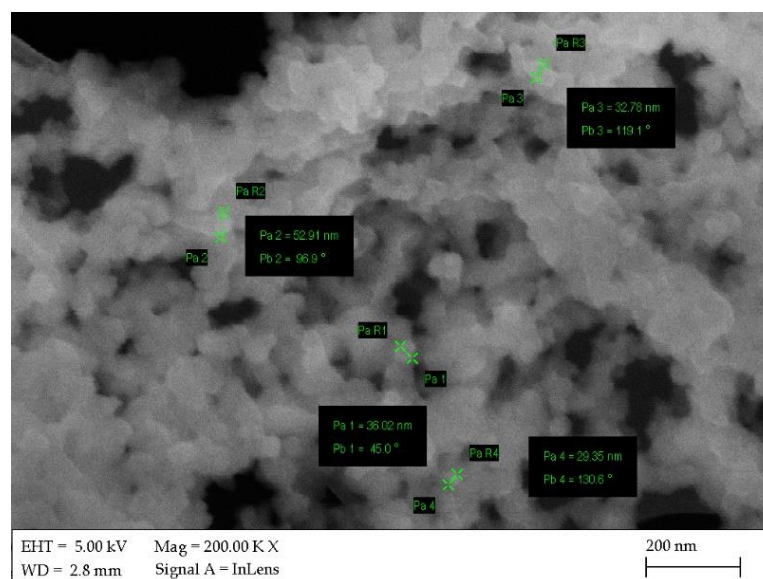
3.3.1.1. Obrazowanie preparatów metodą skaningowej mikroskopii elektronowej

Rysunek 16 przedstawia zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego wykonane dla preparatu OR1, otrzymanego przy wykorzystaniu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. W preparacie widoczne są powtarzalne i regularne struktury o średnicy mieszczącej się w zakresie 250 - 300 nm.

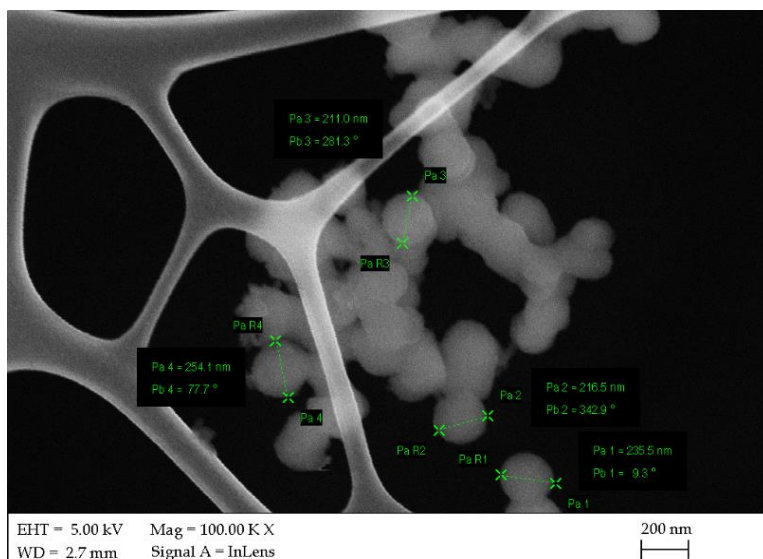


Rys. 16. Morfologia preparatu OR1 z pomiarami średnicy cząstek (SEM)

Przeprowadzając analogiczne badanie dla próbki OR2, otrzymanej z wykorzystaniem $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, zauważyć można regularność kształtów struktur (rys. 17). Skupione są one w większe agregaty niż w przypadku próbki OR1.

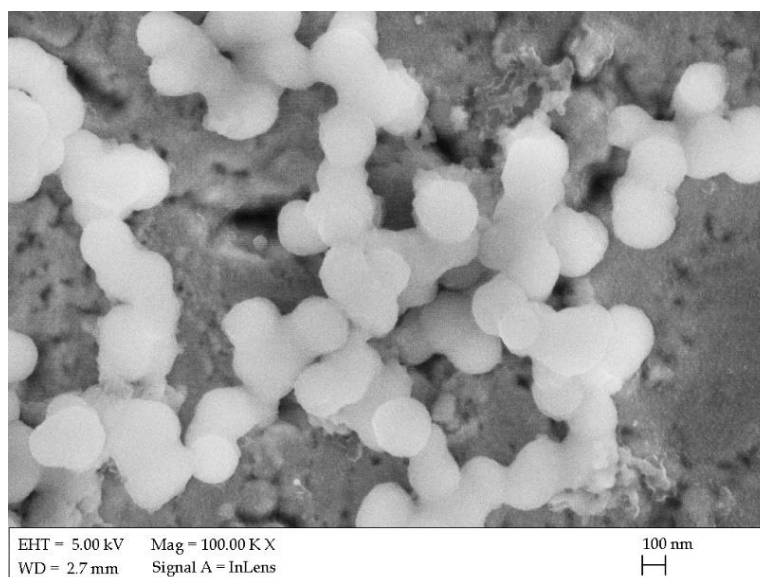


Rys. 17. Morfologia preparatu OR2 z pomiarami średnicy mniejszych cząstek (SEM)



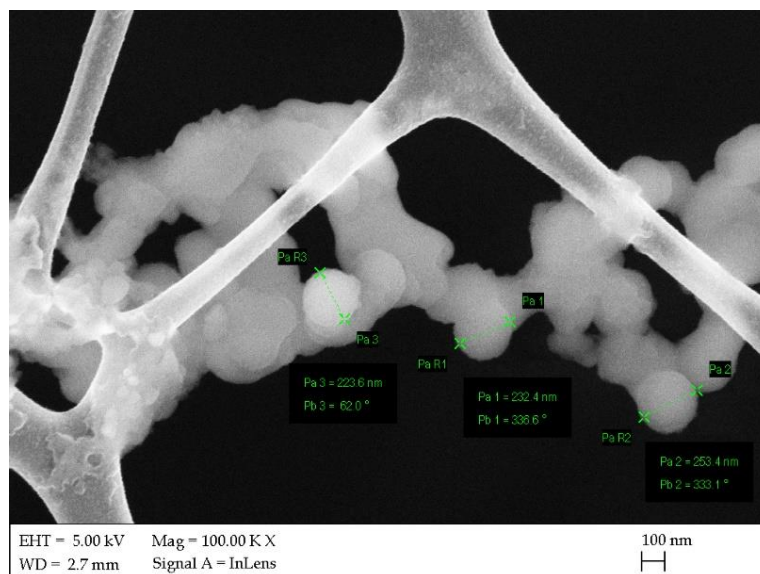
Rys. 18. Morfologia preparatu OR2 z pomiarami średnicy większych cząstek (SEM)

Cechą charakterystyczną preparatu OR2 był zróżnicowany rozmiar cząstek. Pomiary średnicy wykazały wartości poniżej 50 nm (rys. 17), a także mieściły się w zakresie 200-250 nm (rys. 18), co wskazuje jednoznacznie, iż w porównaniu do preparatu uzyskanego z wykorzystaniem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ otrzymano cząstki odpowiadające rozmiarom nanocząstek.



Rys. 19. Morfologia preparatu OR3 (SEM)

Analiza preparatu OR3 otrzymanego z użyciem soli $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wykazała regularny kształt uzyskanych cząstek (rys. 19), a rozmiary ich średnicy mieściły się w zakresie 220 - 250 nm (rys. 20).



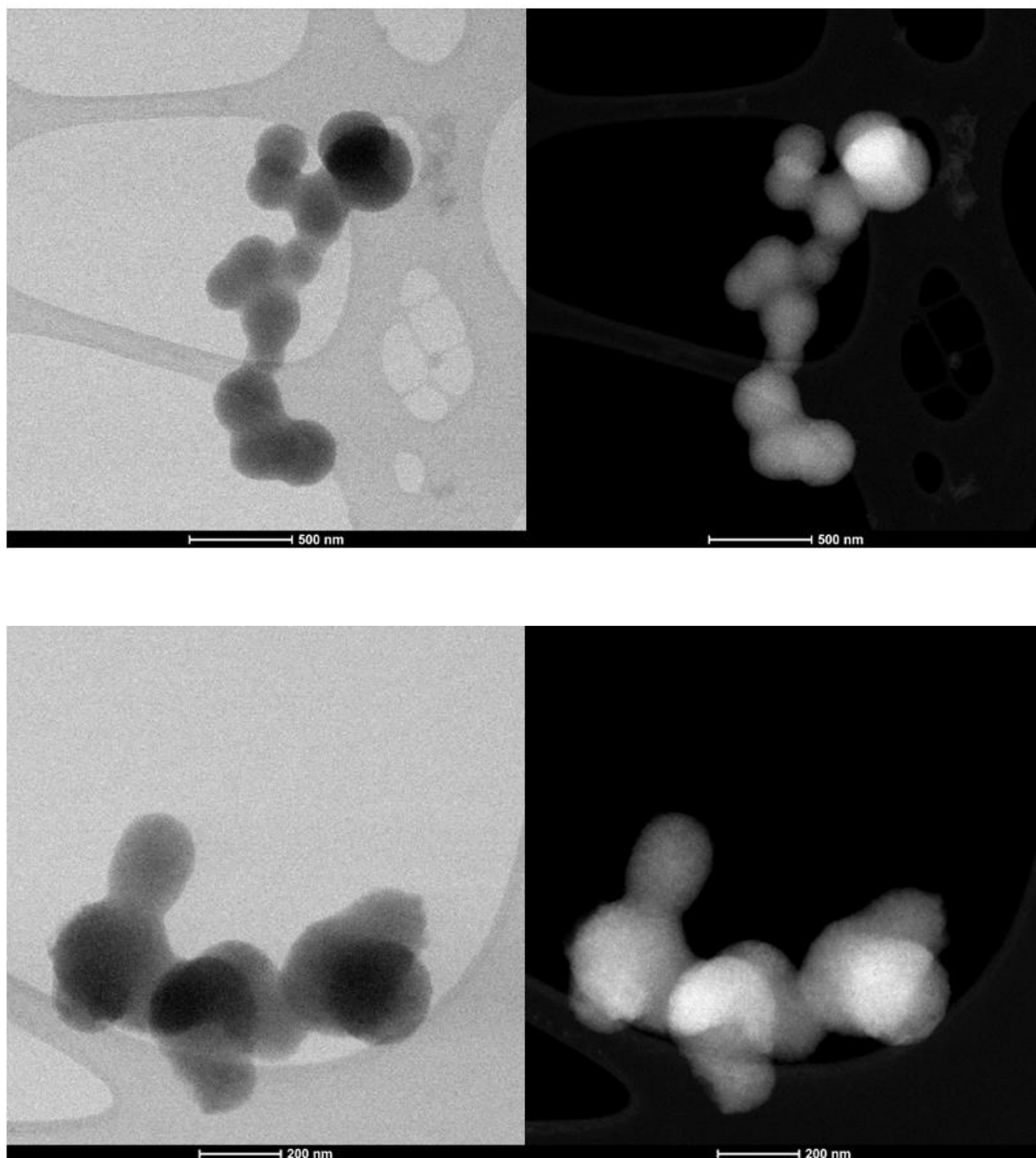
Rys. 20. Morfologia preparatu OR3 z pomiarami wielości cząstek (SEM)

Zauważyć można, że preparaty otrzymane z wykorzystaniem soli żelaza charakteryzuje zróżnicowana średnica cząstek. W preparacie otrzymanym metodą redukcji siarczanu żelaza (II) występowały większe cząstki niż w preparatach, do których syntezy wykorzystano chlorki żelaza (II) i (III).

3.3.1.2. Charakterystyka preparatów wykonana metodą skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej

W kolejnym kroku próbki poddane zostały badaniu z wykorzystaniem skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Obrazy STEM powstały w wyniku zapisu natężenia wiązki rozproszonej w zależności od położenia wiązki padającej na powierzchnię próbki.

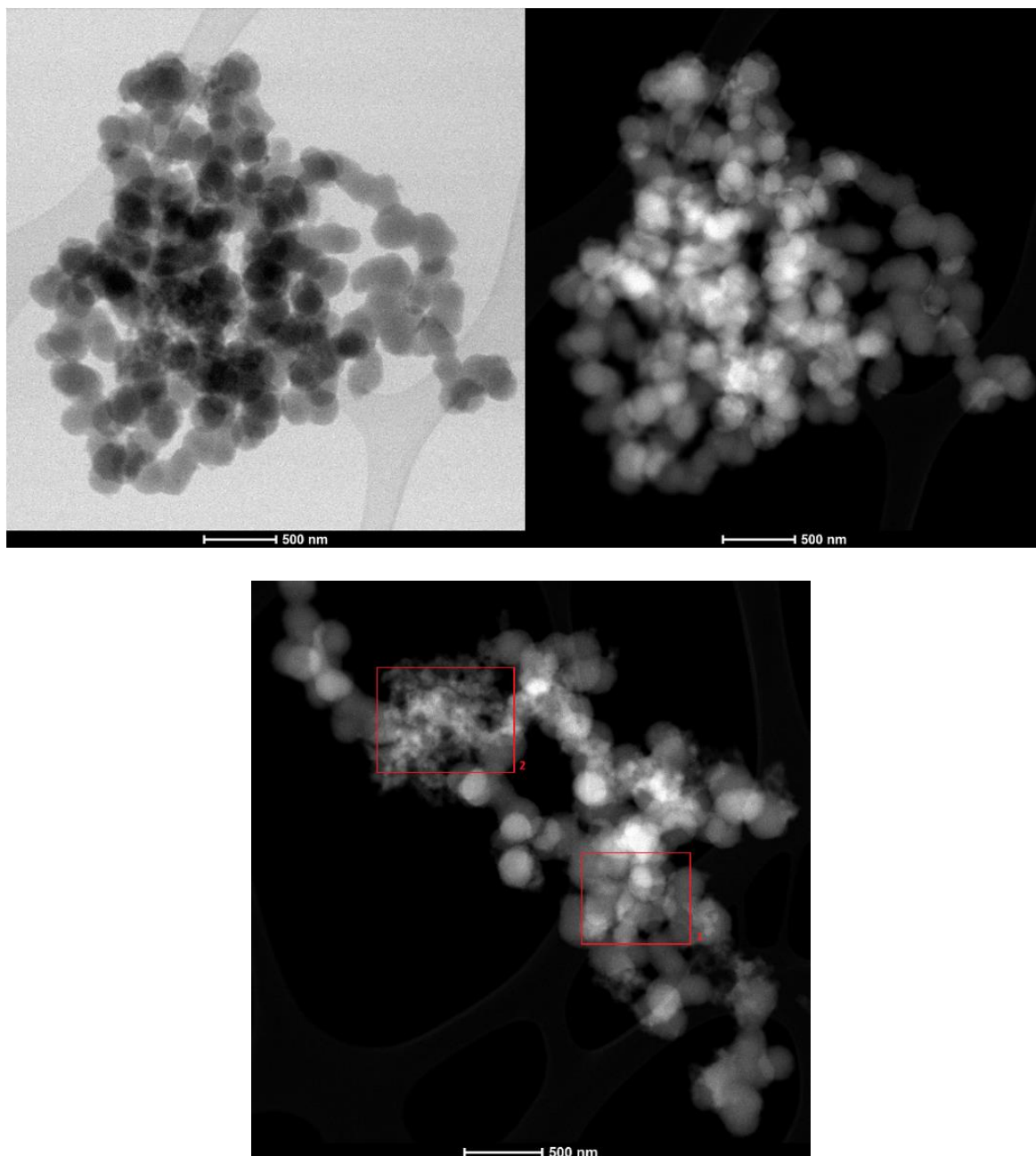
Badanie preparatu OR1 wykazało, że cząstki uzyskane metodą redukcji siarczanu żelaza (II) z wykorzystaniem ekstraktu z oregano charakteryzują się niewielką aglomeracją i tworzeniem krótkich łańcuchów (rys. 21). Aglomeraty zawierają sferyczne cząstki pierwotne mające średnicę około 200 - 300 nm. W preparacie nie zaobserwowano występowania cząstek o rozmiarze poniżej 100 nm, co odpowiadałoby rozmiarom nanocząstek.



Rys. 21. Morfologia preparatu OR1 (STEM)

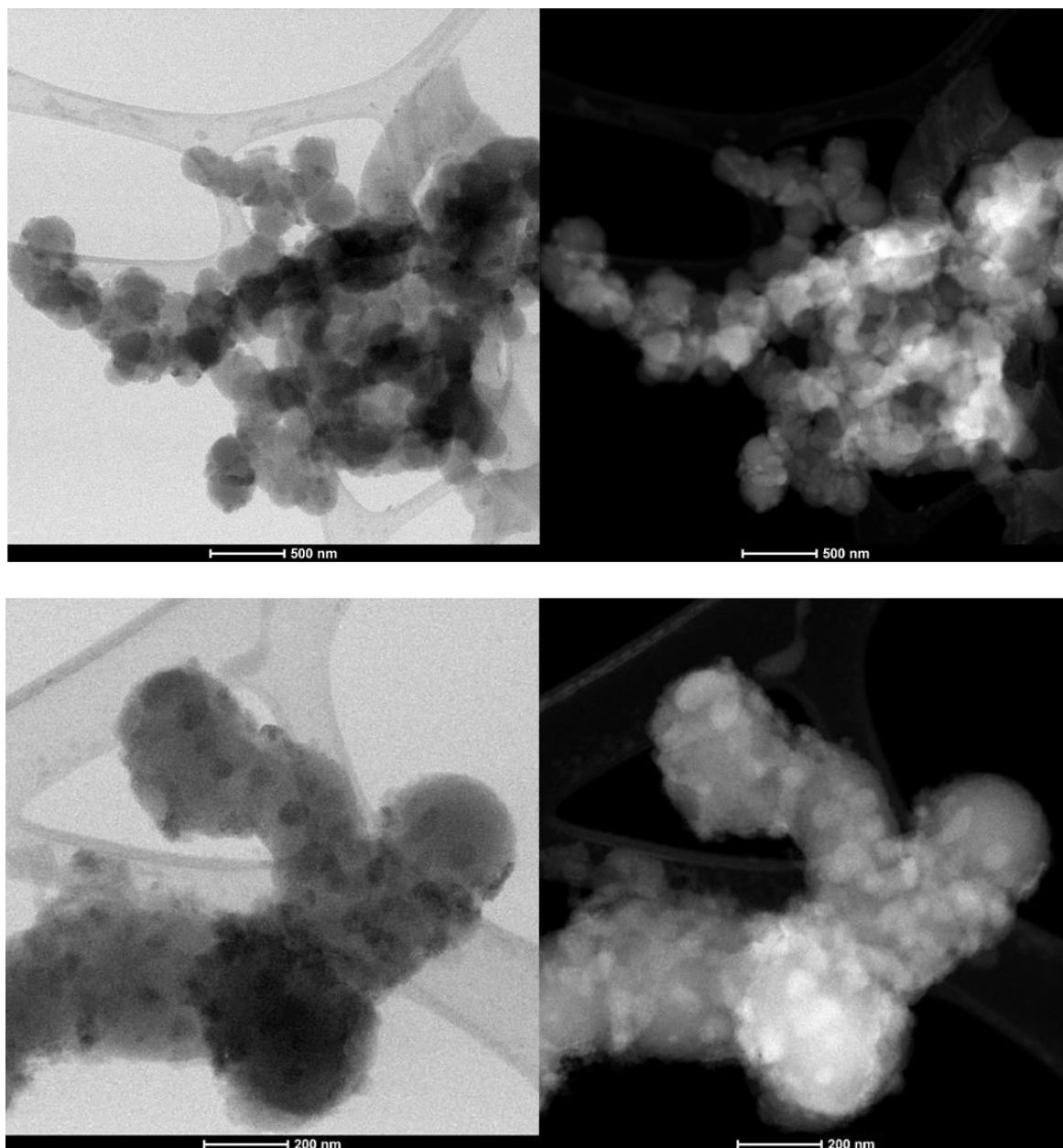
Zbliżone rezultaty pomiaru średnicy cząstek występujących w preparacie OR1 uzyskano zarówno z wykorzystaniem transmisyjnej jak i skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Próbka OR2 charakteryzowała się obecnością sferycznych cząstek tworzących agregaty o łańcuchowej budowie. W porównaniu do próbki OR1 zauważyć można, że utworzone aglomeraty są znacznie większe. Cząstki kuliste, zwane inaczej pierwotnymi osiągają średnicę ok. 200-300 nm (rys. 22). Charakteryzują się one kulistym, jednorodnym kształtem. Warto jednak zwrócić uwagę na fakt, iż obok tych cząstek, występują również nanocząstki o mniejszej średnicy (ok. 50 nm), które tworzą oddzielne skupiska.



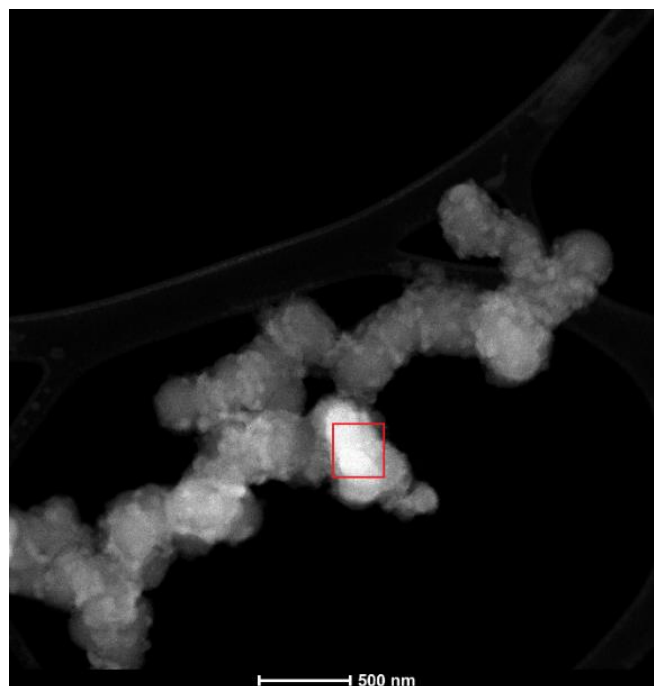
Rys. 22. Morfologia preparatu OR2 (STEM)

W przypadku preparatu OR3 zauważyć możemy podobieństwo do próbki otrzymanej z wykorzystaniem chlorku żelaza (II). Tutaj również występują łańcuchy sferycznych cząstek o średnicy ok. 200 nm (rys. 23) oraz nanocząstki o średnicy ok. 50 nm.



Rys. 23. Morfologia preparatu OR3 (STEM)

Przedstawione obrazowanie aglomeratów obecnych w próbce OR3 wykazało, że nanocząstki nie tworzą odrębnych skupisk, lecz są równomiernie rozmieszczone na powierzchni cząstek większych (rys. 24).

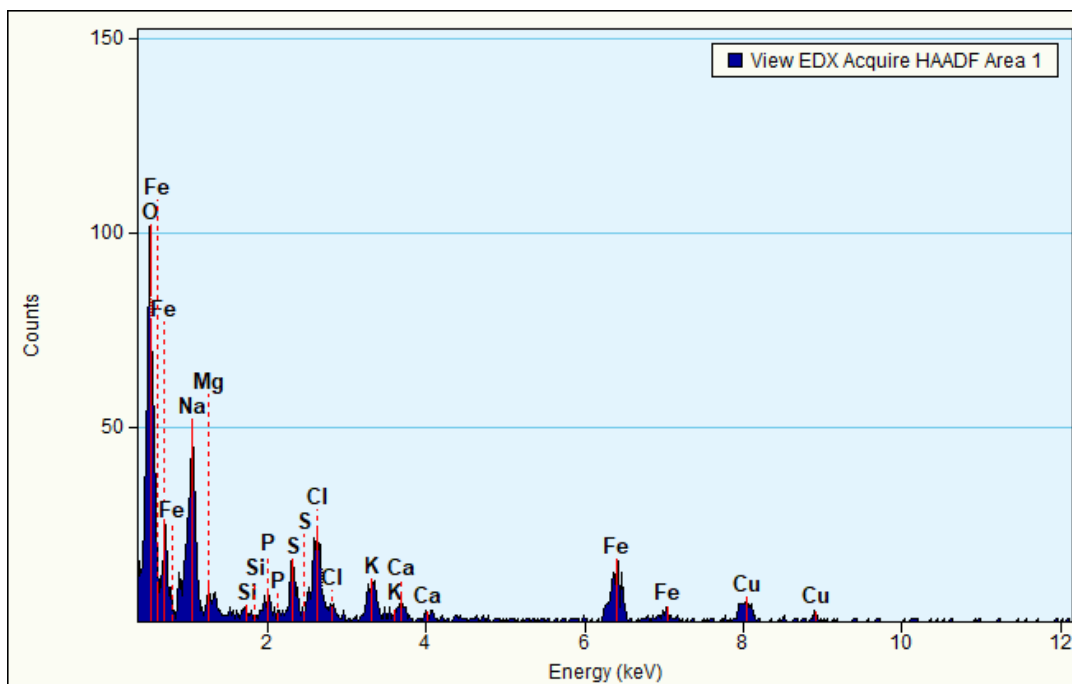


Rys. 24. Rozkład mniejszych i większych cząstek w preparacie OR3 (STEM)

3.3.1.3. Analiza składu pierwiastkowego metodą EDX

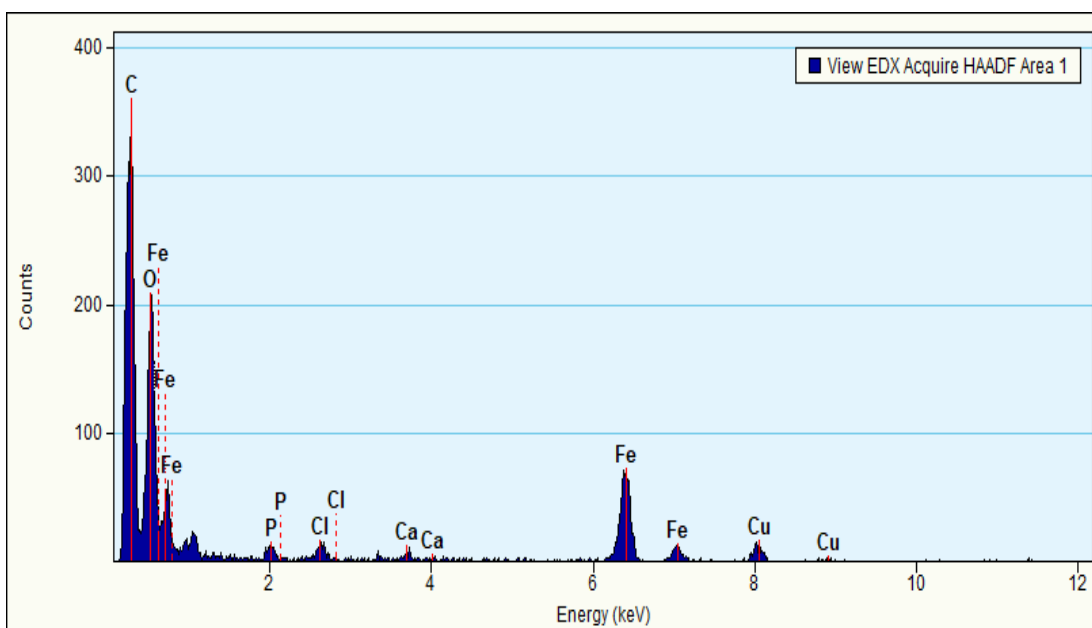
Identyfikacja i określenie składu pierwiastkowego uzyskanych preparatów przeprowadzone zostało z wykorzystaniem analizy pierwiastkowej EDX. Wynikiem przeprowadzonych badań są widma obrazujące obecność poszczególnych pierwiastków w analizowanych próbach.

Analiza jakościowa składu chemicznego preparatu OR1 wykazała dominującą obecność sygnału tlenu (rys. 25). Pik żelaza widoczny na widmie jest niewielki, ale występuje w dwóch rejonach, co świadczy o zawartości różnych form tego pierwiastka w preparacie. Żelazo występuje zarówno w postaci tlenków jak i w formie wolnej. Ponadto można zaobserwować piki charakterystyczne dla magnezu, sodu, krzemu, fosforu, siarki, chloru, potasu i wapnia. Z kolei obecność miedzi związana jest z metodą przygotowania preparatu i wynika z faktu, iż preparat umieszczono na miedzianej siatce z błonką węglową.



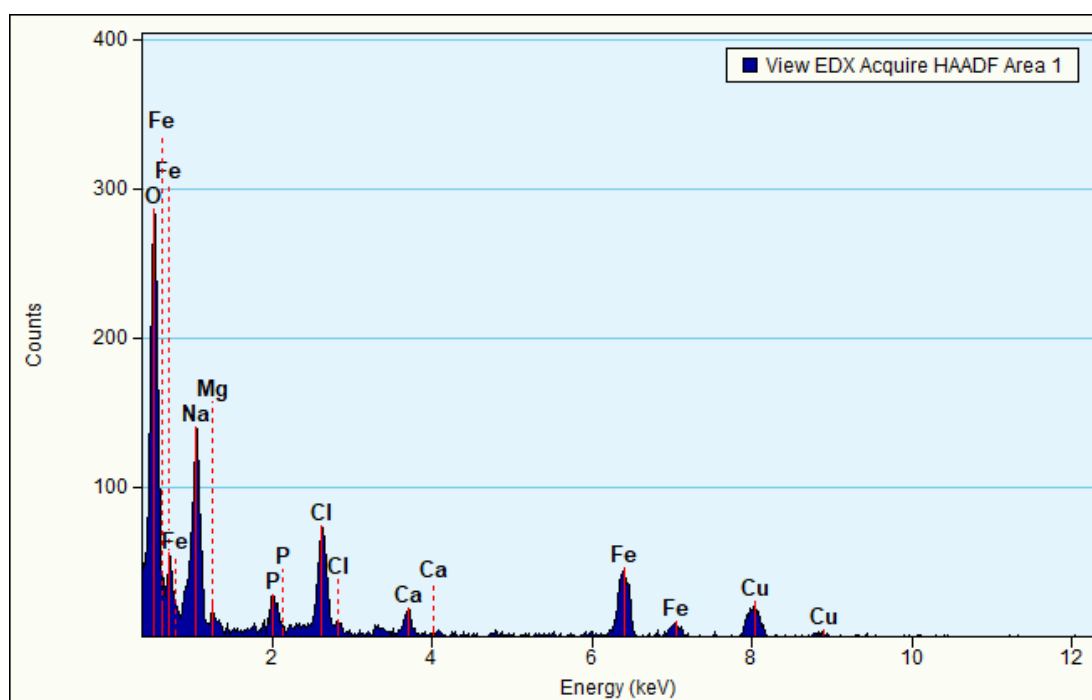
Rys. 25. Widmo analizy pierwiastkowej preparatu OR1 (EDX)

W celu dokładnej oceny analizy pierwiastkowej próbki OR2 badanie przeprowadzone zostało zarówno dla mniejszych jak i większych cząstek uzyskanych w procesie syntezy. Uzyskane w ten sposób widma EDX wykazały, iż skład chemiczny obu typów cząstek jest bardzo zbliżony. Widmo widoczne na rys. 26 przedstawia rezultat analizy jakościowej składu chemicznego badanych cząstek. Wykazała ona występowanie tlenu oraz żelaza. Oznacza to więc, że w badanej próbce możemy spodziewać się nie tylko obecności żelaza zerowartościowego, ale także tlenków żelaza, podobnie jak w preparacie OR1. Dodatkowo widoczne są refleksy dla chloru, wapnia oraz fosforu. W tym preparacie znajdowała się mniejsza różnorodność wykrytych pierwiastków w porównaniu do preparatu OR1. Występowanie pików dla węgla oraz miedzi wynika z metody przygotowania preparatu – preparat został umieszczony na miedzianej siateczce z błonką węglową.



Rys. 26. Widmo analizy pierwiastkowej preparatu OR2 (EDX)

Uzyskane wyniki analizy składu pierwiastkowego preparatu OR3 są zbliżone do wyników uzyskanych na próbki OR2. Przedstawione widmo (rys. 27) wykazuje występowanie tlenu oraz żelaza. Także w tym przypadku możemy spodziewać się występowania tlenków żelaza oraz żelaza zerowartościowego. Dodatkowo widoczne są refleksy dla sodu, magnezu, fosforu, chloru oraz wapnia. Podobnie jak w poprzednich przypadkach występowanie pików dla miedzi wynika z metody przygotowania preparatu.



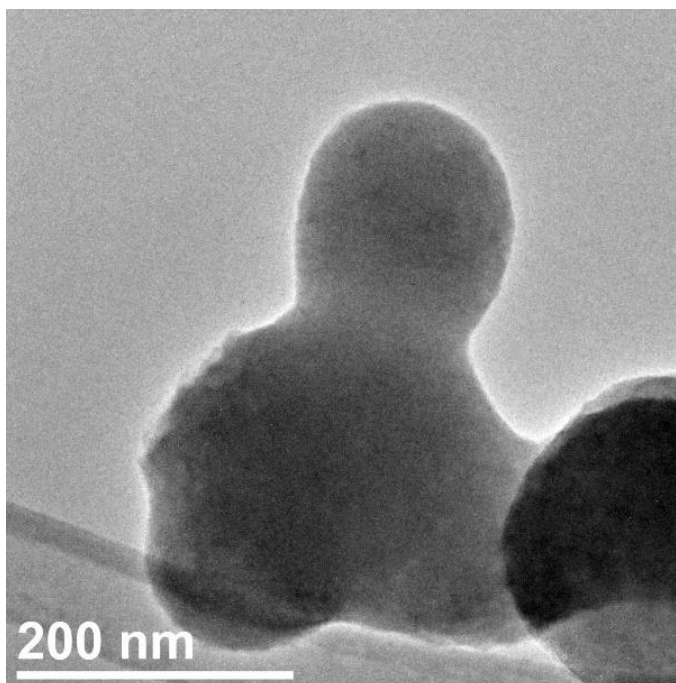
Rys. 27. Widmo analizy pierwiastkowej preparatu OR3 (EDX)

Jak można zauważyć przeprowadzona analiza wykazała, iż w składzie uzyskanych preparatów znajduje się nie tylko żelazo zerowartościowe, ale występują też w nim tlenki żelaza. Co istotne, różne typy cząstek i tworzone przez nie aglomeraty, które zostały poddane badaniu, charakteryzuje bardzo zbliżony skład jakościowy. Potwierdza to zatem powtarzalność uzyskanych wyników, a także dokładność zastosowanej metody.

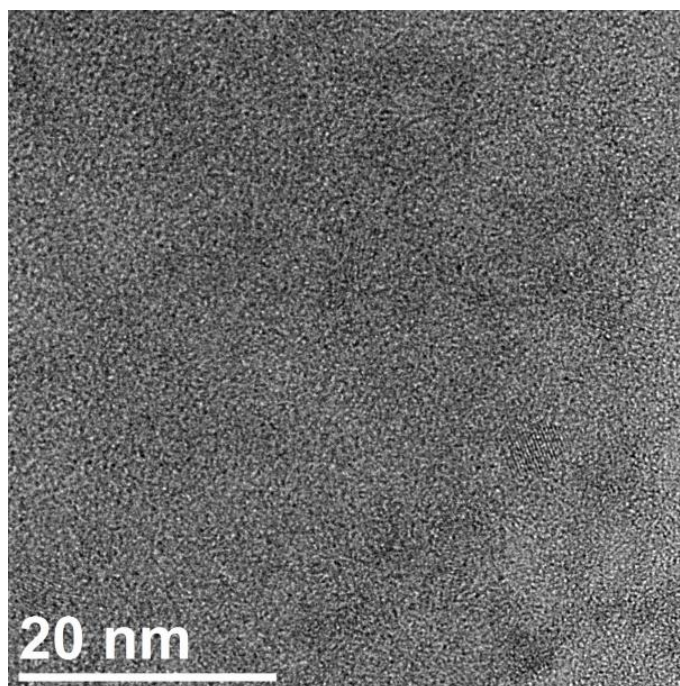
3.3.1.4. Charakterystyka preparatów metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) daje dokładne wyniki obrazowania cząstek o rozmiarach w skali nano, które stanowią bardzo trudny obiekt badawczy. Zastosowanie TEM umożliwiło precyzyjne ustalenie rozmiarów cząstek żelaza obecnych w otrzymanych preparatach.

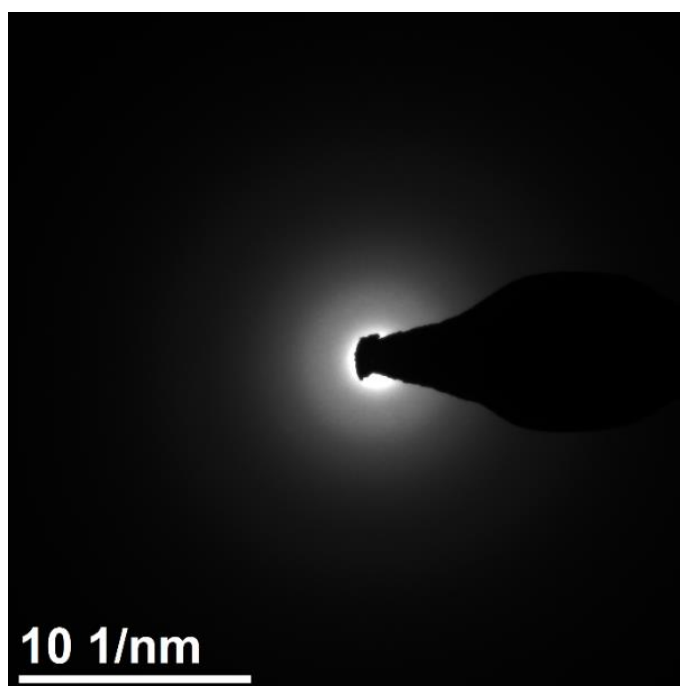
Rysunek 28 przedstawia obraz TEM próbki OR1. Cząstki mają sferyczny, czasem przechodzący w cylindryczny kształt, a ponadto charakteryzują się niecałkowitą jednorodnością krystaliczną w całej swojej objętości. Ich średnica wynosi powyżej 200 nm, co zostało potwierdzone już wcześniej z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Na zdjęciu o wysokiej rozdzielczości zauważyć można niewielkie zarodki krystalizacji w strukturze amorficznej (rys. 29), co potwierdza także dyfrakcja rentgenowska (rys. 30).



Rys. 28. Morfologia cząstek preparatu OR1 (TEM)

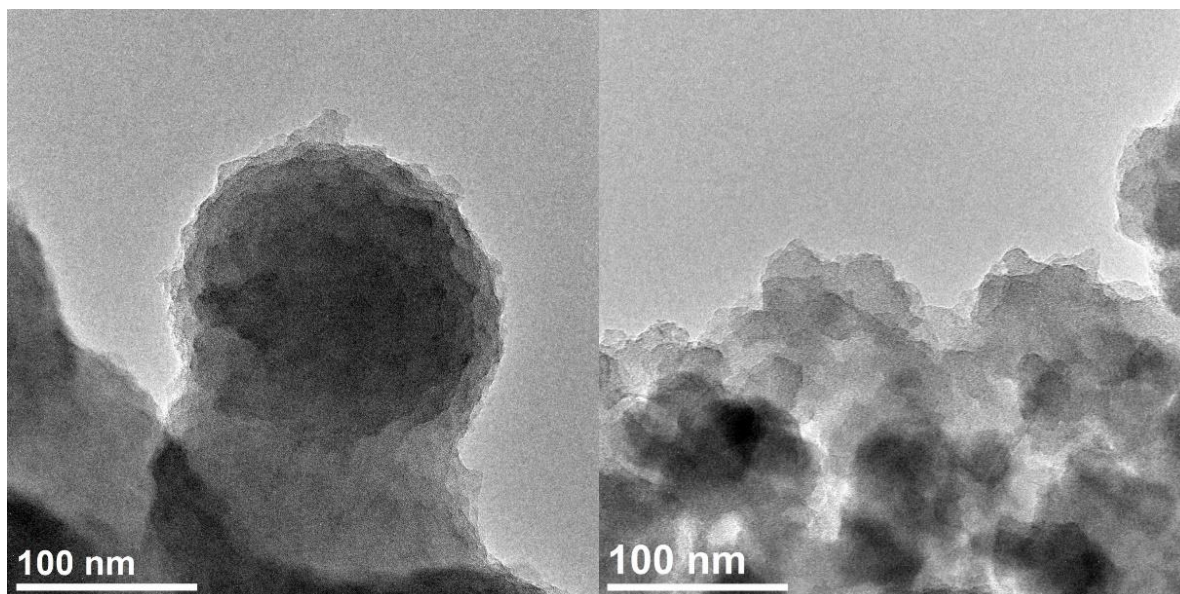


Rys. 29. Morfologia cząstek preparatu OR1 (zdjęcie TEM o wysokiej rozdzielczości)



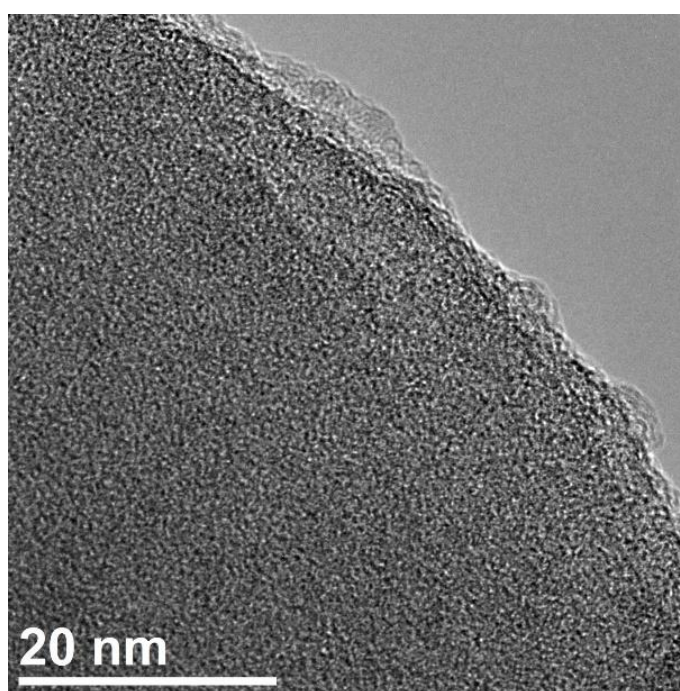
Rys. 30. Dyfrakcja rentgenowska dla preparatu OR1

Obrazy TEM widoczne na rysunku 31 wykonane dla próbki OR2 wykazały dużą amorficzność cząstek i ich cylindryczny kształt z występowaniem regionów sferycznych. Warto zauważyć, że średnica cząstek jest tutaj mniejsza niż w przypadku próbki OR1, dodatkowo poza większymi cząstkami występują również mniejsze.



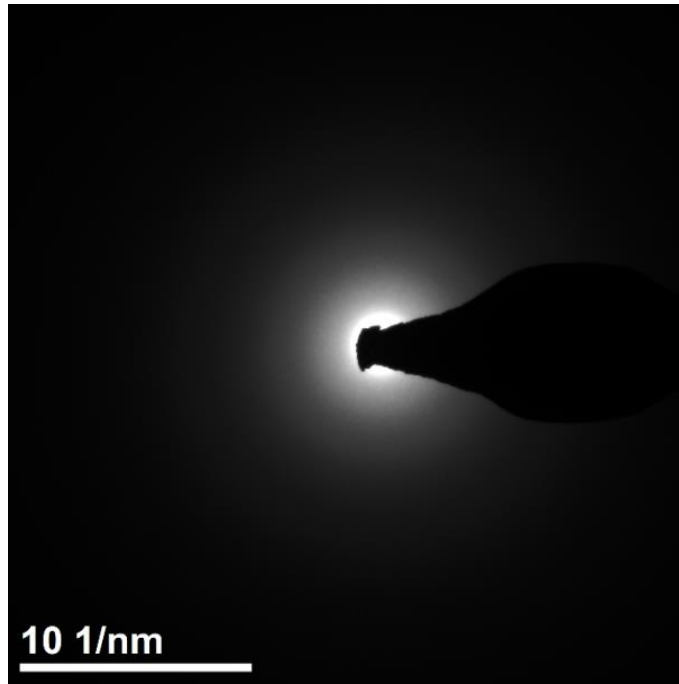
Rys. 31. Morfologia cząstek preparatu OR2 (TEM)

Przy obrazowaniu z wykorzystaniem wyższej rozdzielczości widoczne są zarodki krystalizacji w strukturze amorficznej (rys. 32).



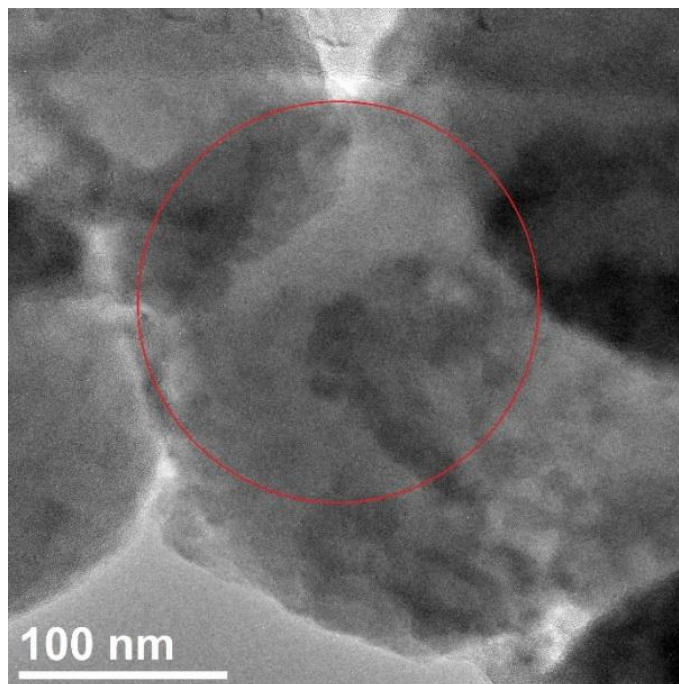
Rys. 32. Morfologia cząstek preparatu OR2 (zdjęcie TEM o wysokiej rozdzielczości)

Zarówno w przypadku mniejszych jak i większych cząstek ich struktura amorficzna została potwierdzona metodą dyfrakcji rentgenowskiej (rys. 33).



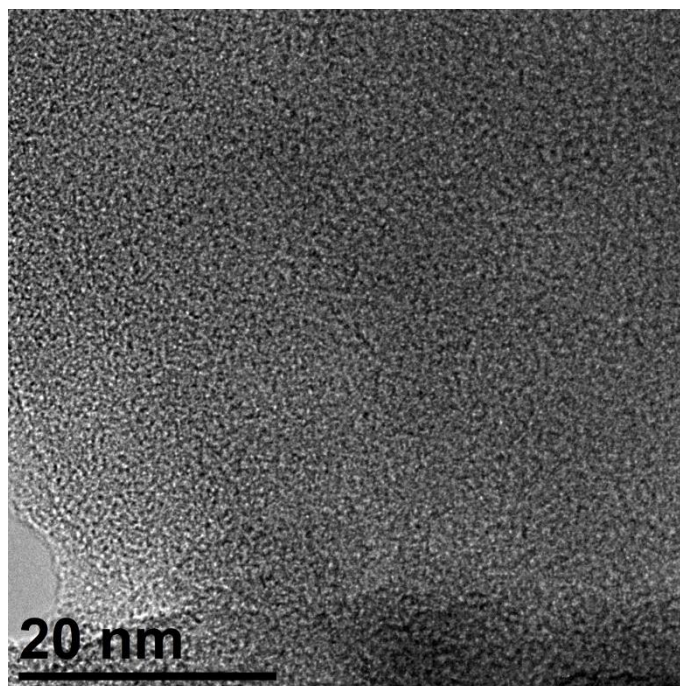
Rys. 33. Dyfrakcja rentgenowska dla preparatu OR2

Obrazowanie preparatu OR3 z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej również wykazało obecność mniejszych i większych cząstek (rys. 34).



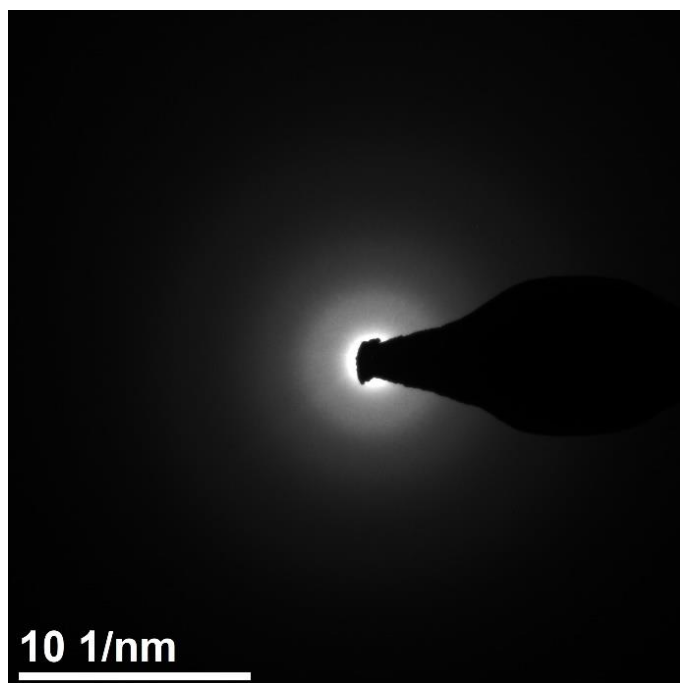
Rys. 34. Morfologia cząstek preparatu OR3 (TEM)

Zdjęcie wykonane w wysokiej rozdzielczości również w tym przypadku wykazało obecność zarodków krystalizacji w strukturze amorficznej preparatu (rys. 35).



Rys. 35. Morfologia cząstek preparatu OR3 (zdjęcie TEM o wysokiej rozdzielczości)

Amorficzna struktura zarówno mniejszych jak i większych cząstek, które zostały poddane badaniu, została potwierdzona przez wykonanie dyfrakcji rentgenowskiej (rys. 36).



Rys. 36. Dyfrakcja rentgenowska dla preparatu OR3

3.3.2. Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej preparatów żelaza

Do testów wykorzystano wytypowane grupy drobnoustrojów. Okazało się, że preparaty wykazują zróżnicowaną aktywność przeciwdrobnoustrojową hamując w różnym stopniu rozwój mikroflory patogennej z rodzajów *Salmonella* sp. i *Listeria* sp. oraz pałeczek *Escherichia coli*, przy czym nie wykazują wpływu na rozwój pożądaną mikroflory z rodzaju *Lactobacillus* sp., czyli drobnoustrojów probiotycznych obecnych w produktach mlecznych (tab. 3).

Tabela 3. Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej preparatów OR1, OR2, OR3 wobec wybranych rodzajów mikroorganizmów

| Preparat | <i>Candida</i> sp. | <i>Lactobacillus</i> sp. | <i>Salmonella</i> sp. | <i>Escherichia coli</i> | <i>Listeria</i> sp. |
|------------|---|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------|
| | Strefa zahamowania wzrostu (mm) - promień | | | | |
| OR1 | - | - | 17 | 15 | - |
| OR2 | - | - | 21 | 17 | 6 |
| OR3 | - | - | 18 | 16 | 9 |

Najwyższą aktywnością przeciwdrobnoustrojową charakteryzował się preparat OR2 wykazując w największym stopniu zahamowanie wzrostu bakterii z rodzaju *Salmonella* sp. oraz pałeczek *Escherichia coli*. Nieco większą zdolność do hamowania wzrostu wobec bakterii z rodzaju *Listeria* sp. wykazał preparat OR3. Analizując uzyskane wyniki zauważyć można, iż preparaty otrzymane na bazie chlorków żelaza charakteryzują się wyższą zdolnością do hamowania wzrostu drobnoustrojów niż preparat otrzymany z wykorzystaniem siarczanu żelaza. Żadna z prób nie wykazała zdolności do hamowania rozwoju *Candida* sp.

3.4. Badania przemysłowe

3.4.1. Opracowanie metodyki nanoszenia powłoki aktywnej na materiały opakowaniowe

Do przygotowania powłoki wykorzystano lakier dopuszczony do kontaktu z żywnością (SunStar) oraz chitozan. W początkowym etapie wykonano powłoki nie zawierające żadnych dodatków, w celu ustalenia ich trwałości i wyboru optymalnej grubości nakładanych warstw. Arkusze pergaminu lub folii poliolefinowej umieszczono na stole aplikacyjnym, następnie za

pomocą pipety automatycznej nakładano 4 ml nośnika i rozprowadzano go wzdłuż materiału opakowaniowego za pomocą spiralnego pręta aplikacyjnego o długości 250 mm i głębokości gwintu 40 oraz 50 μm . Po naniesieniu warstwy nośnika na materiał, odkładano go do wysuszenia.

W przypadku powłok na bazie chitozanu dochodziło do ich pęknięcia i łuszczenia się, niezależnie od grubości warstwy chitozanu (zwłaszcza na folii poliolefinowej). Przed przystąpieniem do dalszych badań wykonano wstępne testy z wykorzystaniem materiałów opakowaniowych (folii poliolefinowej i pergaminu powlekanych lakierem i chitozanem), w które zapakowano próby sera białego. Okazało się, że powłoki wykonane z chitozanu ulegały silnemu rozpulchnieniu, co utrudniało zdjęcie opakowania z produktu (powłoka ściśle przylegała do produktu). W przypadku powłok wykonanych z lakieru ustalono, że maksymalna grubość powłoki może wynosić 40 μm . Grubsze powłoki, zwłaszcza nałożone na folię poliolefinową, nie były trwałe – ulegały uszkodzeniu podczas prób pakowania i rozpakowywania produktu po kilkudniowym przechowywaniu. Na podstawie uzyskanych wyników do dalszej części badań wytypowano powłoki na bazie lakieru.

3.4.2. Wytworzenie aktywnych materiałów opakowaniowych w warunkach laboratoryjnych

Do otrzymania powłok aktywnych na materiałach opakowaniowych – pergamin i folia poliolefinowa ECOR FPO wykorzystano wszystkie otrzymane preparaty na bazie żelaza, żeby ustalić, która z nich będzie wykazywała najwyższą funkcjonalność rozpatrywaną jako stopień zahamowania wzrostu drobnoustrojów na powierzchni zapakowanego produktu – sera twarogowego.

W lakierze zawieszono naważki preparatów OR1, OR2 i OR3 z wykorzystaniem mieszadła ultradźwiękowego. Zawiesinę przygotowywano bezpośrednio przed jej nanoszeniem na materiał opakowaniowy. Uzyskane zawiesiny nanoszono na folię poliolefinową i na pergamin za pomocą aplikatora o nagwintowaniu 40 μm . Łącznie uzyskano 6 aktywnych prototypowych materiałów opakowaniowych:

- 3 opakowania na bazie pergaminu z powłoką aktywną zawierającą 3 % (w/v) zawiesinę preparatu żelaza (OR1, OR2 lub OR3),

- 3 opakowania na bazie folii poliolefinowej z powłoką aktywną zawierającą 3 % (w/v) zawiesinę preparatu żelaza (OR1, OR2 lub OR3).

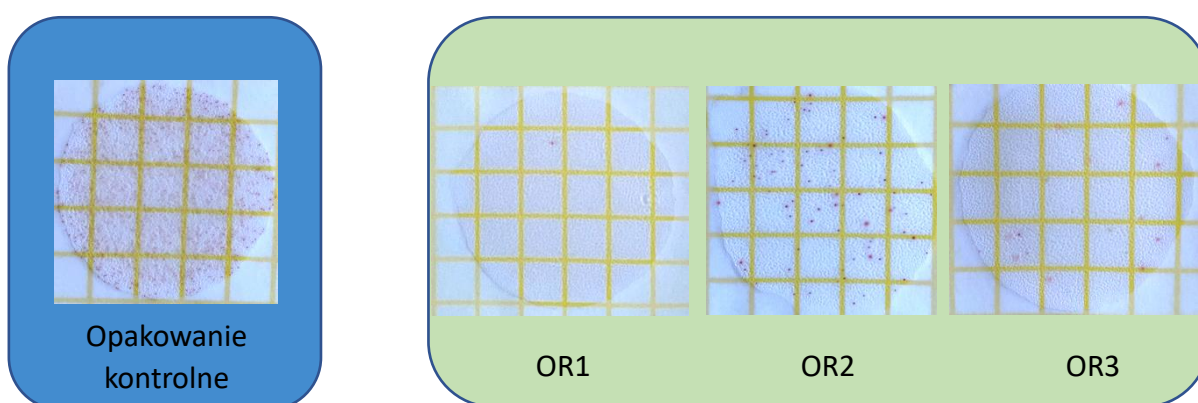
Uzyskane w ten sposób prototypowe aktywne materiały opakowaniowe posłużyły do przeprowadzenia testów przechowalniczych w warunkach laboratoryjnych.

3.4.3. Testowanie aktywnych materiałów opakowaniowych w warunkach laboratoryjnych

W przygotowane prototypowe materiały opakowaniowe zapakowano kostki sera twarogowego i przechowywano je przez okres 4 tygodni w warunkach chłodniczych. Podczas przeprowadzania testów jako kontrolę stosowano opakowanie na bazie pergaminu lub folii powleczone czystym lakierem.

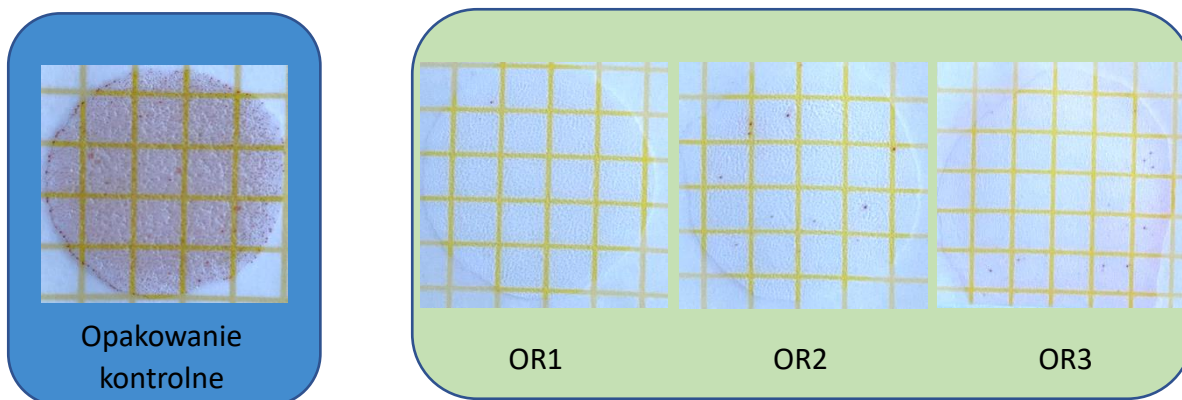
W trakcie trwania prób przechowalniczych co 7 dni wykonywano badania mikrobiologiczne w kierunku oznaczenia ogólnej liczby drobnoustrojów tlenowych.

Jak zauważyć można na poniższych zdjęciach (rys. 37 i 38), preparaty żelaza otrzymane metodą biosyntezy z użyciem ekstraktu z oregano wykorzystane w powłokach aktywnych wpłynęły na zahamowanie rozwoju mikroorganizmów. Posiew wykonany z powierzchni opakowania kontrolnego wykazał niepoliczalną liczebność drobnoustrojów, natomiast na powierzchni uzyskanych aktywnych materiałów opakowaniowych wykazano całkowitą (OR1) lub znaczną redukcję ich liczby (OR2 i OR3).



Rys. 37. Drobnoustroje wyhodowane z powierzchni opakowania kontrolnego (pergamin powleczone czystym lakierem) oraz z powierzchni aktywnych materiałów opakowaniowych OR1, OR2 i OR3 po 28 dniach przechowywania prób w warunkach chłodniczych

Źródło: opracowanie własne



Rys. 38. Drobnoustroje wyhodowane z powierzchni opakowania kontrolnego (folia poliolefinowa powleczona czystym lakierem) oraz z powierzchni aktywnych materiałów opakowaniowych OR1, OR2 i OR3 po 28 dniach przechowywania prób w warunkach chłodniczych

Źródło: opracowanie własne

Rozpatrując uzyskane wyniki można stwierdzić, że opracowane w warunkach laboratoryjnych aktywne materiały opakowaniowe na bazie preparatów otrzymanych metodą redukcji soli żelaza za pomocą związków obecnych w ekstrakcie z oregano wykazały wysoką funkcjonalność w zakresie ograniczania wzrostu drobnoustrojów na powierzchni testowanego produktu.

3.5. Prace rozwojowe

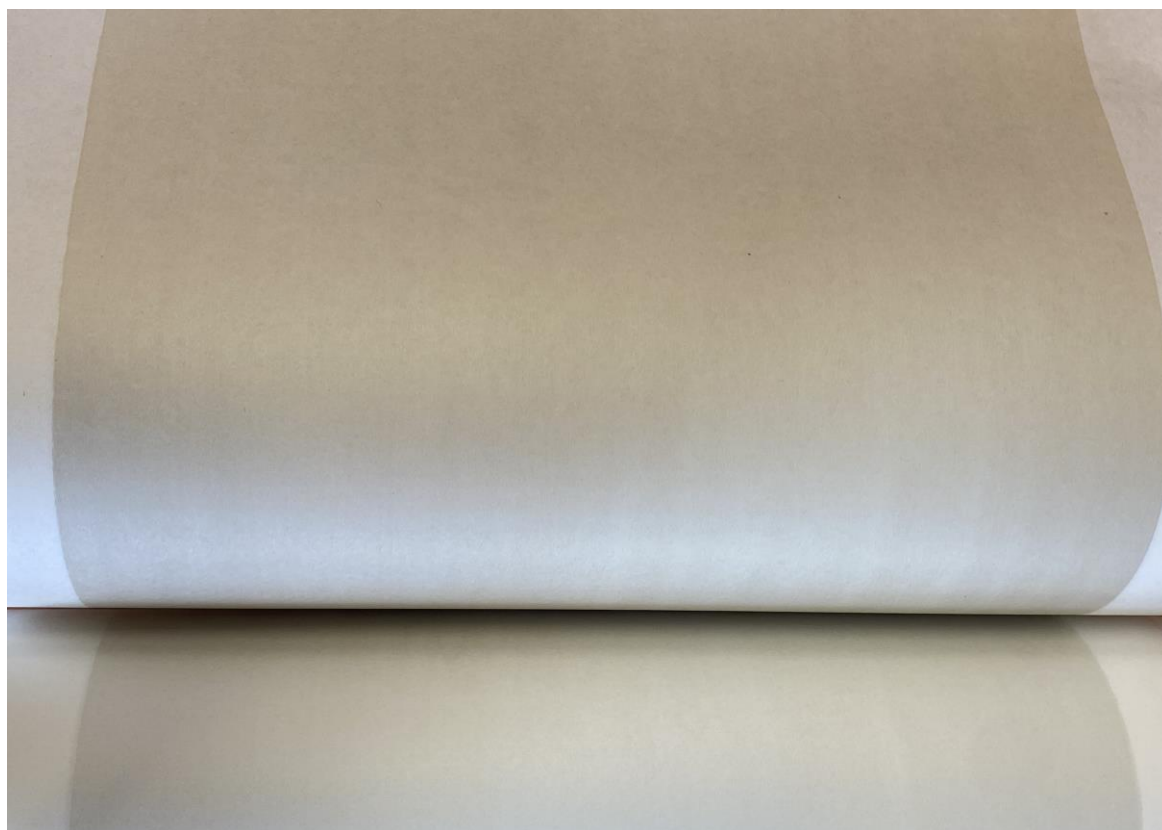
Na podstawie wyników badań uzyskanych w warunkach laboratoryjnych do prac rozwojowych został wytypowany preparat OR1, otrzymany metodą redukcji siarczanu (VI) żelaza (II) z wykorzystaniem ekstraktu z oregano. Preparat ten charakteryzował się następującymi właściwościami:

- wykazana aktywność przeciwdrobnoustrojowa względem bakterii z rodzaju *Salmonella* i pałeczek *Escherichia coli*, brak hamowania wzrostu bakterii fermentacji mlekowej z rodzaju *Lactobacillus*,
- średnica cząstek w preparacie w zakresie 200 – 300 nm, co potwierdzono z wykorzystaniem technik mikroskopii elektronowej, a więc w zakresie powyżej skali charakterystycznej dla nanocząstek,

- najwyższa funkcjonalność w aspekcie hamowania rozwoju drobnoustrojów na powierzchni zapakowanego produktu – sera twarogowego, co ustalono w próbach przechowalniczych.

3.5.1. Testowanie prototypowych aktywnych materiałów opakowaniowych w warunkach operacyjnych

Firma ECOR Product Sp. z o.o., która jest producentem opakowań przeznaczonych przede wszystkim dla branży mleczarskiej, wyraziła zainteresowanie wprowadzeniem do swojej oferty opakowań o funkcjonalności przeciwdrobnoustrojowej na bazie preparatów żelaza otrzymanych metodą biosyntezy. Preparat OR1 został wykorzystany do wytworzenia prototypowych aktywnych materiałów opakowaniowych. W tym celu warstwa aktywna o gramaturze 9 g/m² zawierająca preparat OR1 o stężeniu 3% (w/v) zawieszony w lakierze SunStar™ została naniesiona na powierzchnię folii poliolefinowej ECOR FPO z użyciem techniki druku fleksograficznego w drukarni firmy. Zdjęcie wyprodukowanego prototypowego materiału opakowaniowego przedstawiono na rys. 39.



Rys. 39. Prototypowy materiał opakowaniowy wytworzony metodą druku fleksograficznego w firmie ECOR Product Sp. z o. o.

Wytworzony materiał opakowaniowy został przekazany firmom z branży mleczarskiej do testowania jego funkcjonalności w warunkach operacyjnych. Producenci żywności wyrazili pozytywną opinię odnośnie testowanego prototypowego materiału opakowaniowego i chęć jego zastosowania do pakowania oferowanych produktów (zał. 2).

3.6. Prace przedwdrożeniowe

Ostatnim etapem w rozwiniętym modelu procesu innowacyjnego były prace przedwdrożeniowe obejmujące określenie poziomu gotowości technologicznej. Na podstawie informacji przekazanych przez firmę ECOR Product Sp. z o. o. koszt wytworzenia innowacyjnego materiału opakowaniowego o funkcjonalności przeciwdrobnoustrojowej, którego powłoka aktywna zawiera preparat na bazie żelaza otrzymanego metodą biosyntezy z wykorzystaniem ekstraktu z oregano, powoduje nieznaczny wzrost ceny finalnego opakowania, co nie przekłada się w chwili obecnej na wzrost ceny zapakowanego produktu.

3.6.1. Określenie poziomu gotowości technologicznej (TRL)

Zgodnie z opracowanym procesem rozwoju innowacji ostatnim krokiem było określenie jej poziomu gotowości technologicznej.

Poziomy gotowości technologicznej (TRL) to system metryczny/pomiarowy, który wspiera ocenę dojrzałości określonej technologii i spójne porównanie dojrzałości różnych typów technologii. Podejście TRL było stosowane z przerwami w planowaniu technologii kosmicznych NASA przez wiele lat, obecnie wykorzystywane jest także do określenia poziomu gotowości innowacji, które potencjalnie wprowadzone zostaną na rynek (Mankins, 1995). Bazując na skali 10-stopniowej określającej poziom gotowości technologicznej oraz na podstawie wyników uzyskanych w poprzednich etapach badań, TRL został zdiagnozowany na poziomie 7. Poziom 7 wskazuje na dokonanie demonstracji prototypu technologii w warunkach operacyjnych.

4. Podsumowanie i wnioski

Współczesny rynek materiałów opakowaniowych charakteryzuje się wysokim poziomem konkurencyjności, co jest wywołane koniecznością dostosowania do pojawiających się trendów, wymagań i regulacji prawnych oraz oczekiwań konsumentów. Głównym kierunkiem rozwoju i projektowania nowych opakowań oraz materiałów opakowaniowych jest ukierunkowanie na wprowadzanie i rozpowszechnianie rozwiązań przyjaznych środowisku, wykorzystujących nowe surowce, czy posiadających pozytywny wpływ na właściwości zapakowanej żywności.

Koncentracja na wykorzystaniu produktów oraz procesów naturalnie występujących w środowisku jest w obecnych czasach kluczowym elementem osiągnięcia sukcesu. Wymagania prawne dotyczące wprowadzania nowych opakowań na rynek, regulacje Europejskiego Zielonego Ładu narzucają konieczność transformacji przemysłu w kierunku rozwiązań zrównoważonych środowiskowo. Ekstrakty roślinne są bogatym źródłem składników o potencjale redukcyjnym, dzięki czemu mogą być wykorzystywane w metodach biosyntezy. Metody te, z racji na swoje naturalne występowanie w środowisku oraz niski koszt mogą być wartością dodaną ze względu na korzyści ekonomiczne, ekologiczne, a także aspekt marketingowy.

Monitorując najnowsze doniesienia naukowe oraz rynkowe, obok aspektu ekologiczności, we wdrażaniu innowacji na rynek materiałów opakowaniowych, obserwuje się także wyraźny trend związany z poszukiwaniem dodatkowych właściwości funkcjonalnych związanych ze wzrostem bezpieczeństwa produktu, przedłużeniem jego okresu przydatności do spożycia czy podwyższeniem poziomu jakości. Kluczową rolę odgrywać tutaj mogą preparaty bazujące zarówno na wykorzystaniu nanocząstek jak i otrzymane w procesach biosyntezy, które ze względu na swoje właściwości mają zdolność do hamowania rozwoju drobnoustrojów i wydłużania okresu przydatności do spożycia produktu. Stanowią one zatem atrakcyjny dodatek do materiałów opakowaniowych dedykowanych sektorowi branży spożywczej.

Zważywszy na kierunki rozwoju sektora materiałów opakowaniowych uzasadnionym było przeprowadzenie badań dążących do zastosowania ekstraktów roślinnych w procesie biosyntezy preparatów, które wykorzystane w powłokach aktywnych nadały funkcjonalność przeciwdrobnoustrojową otrzymanym materiałom.

W niniejszej pracy badawczej wstępnie skoncentrowano się na rozwinięciu i opracowaniu modelu rozwoju innowacji dedykowanego dla opakowania aktywnego o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Model ten dostosowano do otoczenia sektora przemysłu opakowaniowego ze zwróceniem uwagi na to, aby połączyć kwestie procesu innowacyjnego dla sektora produkcyjnego, jednak z uwzględnieniem prac naukowych i laboratoryjnych. Tak przygotowany model pozwolił na przeprowadzenie analizy potrzeb rynku z uwzględnieniem wytycznych, co pozwoliło na określenie wymagań prawnych dotyczących rozwoju nowego produktu. Przeprowadzona analiza badań konsumenckich zdefiniowała również oczekiwania konsumentów dotyczące finalnego produktu.

Wyniki badań pozwoliły na weryfikację jednej z hipotez badawczych. Wykazały bowiem pozytywny stosunek respondentów odnośnie rozwoju innowacji w zakresie opakowań aktywnych oraz akceptację potencjalnego wzrostu ceny finalnego produktu.

W ramach pracy przedstawiono metodykę otrzymywania ekstraktu z liści oregano (*Origanum vulgare* L.), który dalej wykorzystany został do przeprowadzenia syntezy preparatów na bazie żelaza. Tak uzyskane preparaty zostały poddane szeregowi badań mających na celu określenie składu pierwiastkowego, morfologii oraz wielkości otrzymanych cząstek. Badania te potwierdziły obecność w preparatach cząstek żelaza o wielkości od 50 do 300 nm w zależności od zastosowanej soli żelaza. Przy czym jeden z otrzymanych preparatów charakteryzowała średnica cząstek wynosząca powyżej 200 nm, a więc poza obszarem typowym dla nanocząstek. W celu testowania aktywności przeciwdrobnoustrojowej otrzymanych preparatów żelaza wykonano posiewy metodą studzienkowo-dyfuzyjną. Analizując uzyskane wyniki zauważyć można, iż preparaty otrzymane na bazie chlorków żelaza charakteryzowały się wyższą zdolnością do hamowania wzrostu drobnoustrojów niż preparat otrzymany z wykorzystaniem siarczanu żelaza. Żaden z preparatów nie hamował rozwoju bakterii fermentacji mlekowej, ale również drożdży *Candida* sp. Omówione wyniki pozytywnie weryfikują przyjętą w niniejszej pracy hipotezę drugą.

W kolejnym etapie opracowano metodykę nanoszenia powłoki aktywnej na materiały opakowaniowe. Do testów wytypowany został lakier dopuszczony do kontaktu z żywnością (SunStar) oraz chitozan. Badania mające na celu ustalenie trwałości powłok i wybór optymalnej grubości nakładanych warstw, co warunkuje właściwości funkcjonalne, przeprowadzono w oparciu o powłoki nie zawierające żadnych dodatków. Pozwoliło to na

wytypowanie do dalszej części badań powłok na bazie lakieru. Następnie rozpoczęto tworzenie aktywnych powłok na materiałach opakowaniowych – pergaminie i folii poliolefinowej ECOR FPO, do których wykorzystano wszystkie otrzymane preparaty na bazie żelaza. Naważki preparatów naniesiono na materiały opakowaniowe, uzyskując 6 aktywnych prototypowych materiałów. Próbę kontrolną do testowania aktywnych materiałów opakowaniowych w warunkach laboratoryjnych stanowiło opakowanie na bazie pergaminu lub folii powleczone czystym lakierem. Próby przechowalnicze trwające 4 tygodnie, podczas których co 7 dni wykonywano badania mikrobiologiczne pozwoliły na stwierdzenie, że opracowane w warunkach laboratoryjnych aktywne materiały opakowaniowe wykazały wysoką funkcjonalność w zakresie ograniczania wzrostu drobnoustrojów na powierzchni testowanego produktu. Wszystkie testowane próby aktywnych materiałów opakowaniowych wykazały właściwości hamujące psucie mikrobiologiczne produktu. Zaobserwowano jednak, że najwyższą skutecznością charakteryzował się materiał z powłoką aktywną zawierającą preparat otrzymany metodą redukcji siarczanu (VI) żelaza (II) z wykorzystaniem ekstraktu z oregano. Uzyskane wyniki pozwoliły pozytywnie zweryfikować trzecią hipotezę.

W ostatnim planowanym etapie prac badawczych przeprowadzone zostały prace rozwojowe. Uzyskane wyniki pozwoliły na wytypowanie materiału charakteryzującego się najlepszymi właściwościami i skutecznością, celem rozpoczęcia współpracy z producentem opakowań przeznaczonych przede wszystkim dla branży mleczarskiej, który wyraził zainteresowanie przeprowadzeniem testów opracowanych materiałów aktywnych o funkcjonalności przeciwdrobnoustrojowej. W przedsiębiorstwie wyprodukowano prototypowy materiał opakowaniowy z warstwą aktywną naniesioną na powierzchnię folii poliolefinowej ECOR FPO z użyciem techniki druku fleksograficznego. Powłoka aktywna posiadała gramaturę 9 g/m² i zawierała preparat na bazie siarczanu (VI) żelaza (II) o stężeniu 3% (w/v) zawieszony w lakierze SunStar™. Co istotne, preparat ten charakteryzowała średnica występujących cząstek wynosząca powyżej 200 nm, czyli poza skalą nano, co ogranicza wątpliwości związane z bezpieczeństwem wykorzystania nanocząstek w opakowalnictwie żywności. Wytworzony prototypowy materiał opakowaniowy został przekazany firmom z branży mleczarskiej celem testowania jego funkcjonalności w warunkach operacyjnych, uzyskując pozytywną opinię odbiorców. Co ważne, koszt wytworzenia innowacyjnego

materiału opakowaniowego powoduje praktycznie nieistotny wzrost ceny finalnego opakowania i w obecnej chwili nie wpływa na wzrost ceny zapakowanego produktu.

Materiały opakowaniowe o funkcjonalności przeciwdrobnoustrojowej, których powłoka aktywna zawiera preparaty na bazie żelaza otrzymanego metodą biosyntezy z wykorzystaniem ekstraktu z oregano, mogą współtworzyć rozwiązania przyjazne środowisku, ponieważ są produktem, który ogranicza wykorzystanie szkodliwych substancji w procesie ich produkcji oraz przyczynia się do lepszego wykorzystania zasobów i procesów naturalnie występujących w środowisku.

Przeprowadzona analiza literaturowa oraz badania empiryczne pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Opracowany i przyjęty model procesu innowacyjnego umożliwił rozwój prototypu nowego produktu – aktywnego materiału opakowaniowego o funkcjonalności przeciwdrobnoustrojowej przeznaczonego do żywności. Dzięki zastosowanej technice udało się połączyć kwestie procesu innowacyjnego dla sektora produkcyjnego zwracając uwagę na wymagania oraz regulacje prawne towarzyszące przedsiębiorstwom przy wdrażaniu nowego wyrobu, jednak z uwzględnieniem prac naukowych i laboratoryjnych.
2. Badania konsumenckie potwierdziły najczęstszą przyczynę wyrzucania żywności przez gospodarstwa domowe – objawy zepsucia, jak również wykazały pozytywny stosunek respondentów odnośnie rozwoju innowacji w zakresie opakowań aktywnych oraz akceptację potencjalnego wzrostu ceny finalnego produktu.
3. Preparaty zawierające aglomeraty żelaza otrzymanego metodą biosyntezy z wykorzystaniem ekstraktu z oregano wykazały aktywność przeciwdrobnoustrojową wobec bakterii patogennych i mikroorganizmów powodujących psucie się żywności, nie hamując równocześnie rozwoju pałeczek fermentacji mlekowej.
4. Zaprojektowany innowacyjny aktywny materiał opakowaniowy wykazał skuteczność w zakresie opóźnienia procesu psucia mikrobiologicznego żywności, co w efekcie wywiera zdecydowany wpływ na jakość i bezpieczeństwo zapakowanego produktu spożywczego. Próby przechowalnicze wykazały wysoką skuteczność hamowania rozwoju drobnoustrojów na powierzchni zapakowanego produktu.

5. Wykonanie testów prototypowego aktywnego materiału opakowaniowego w warunkach operacyjnych pozwala określić jego gotowość technologiczną na poziomie 7.

Bibliografia

- Abraham, T. (2011). Nanotechnology and Nano Materials: Types, Current/Emerging Applications and Global Markets, *Innovative Research and Products*, Inc.
- Adams, R., Bessant, J., Phelps, R. (2006). Innovation management measurement: A review, *International Journal of Management Reviews*, 8, 21-47.
- Ahari, H., Anvar, A. A., Ataei, M., & Naeimabadi, M. (2021). *Employing Nanosilver, Nanocopper, and Nanoclays in Food Packaging Production: A Systematic Review*. *Coatings*, 11(5), 509. doi:10.3390/coatings11050509
- Ahari, H., Karim, G., Anvar, S., Paidari, S., Mostaghim, S., Mazinani, A. (2020). Method for producing antimicrobial nanofilms packaging cover based on titanium nano-dioxide through extrusion for extension of food shelf-life. Google Patents.
- Ahvenainen, R. (2003). Novel food packaging techniques. England: *Woodhead Publishing Limited*.
- Albury, D. (2005). Fostering Innovation in Public Services. *Public Money & Management*, 25 (1): 51-5.
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(20), 3805. doi:10.1039/b900654k
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV-vis Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4277–4285. doi:10.1021/jp8082425
- Ankiel, M., Wojciechowska, P., Wiszumirska, K. (2021). *Innowacje opakowaniowe na rynku produktów konsumpcyjnych*, Wydawnictwo Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu.
- Arvanitoyannis, I. S., & Stratakos, A. C. (2012). Application of Modified Atmosphere Packaging and Active/Smart Technologies to Red Meat and Poultry: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1423–1446. doi:10.1007/s11947-012-0803-z
- Ayhan, Z. (2013). Potential applications of nanomaterials in food packaging and interactions of nanomaterials with food. w: Silvestre C, Cimmino S, Ecosustainable

polymer nanomaterials for food packaging: Innovative solutions, characterization needs, safety and environmental issues. *Boca Raton, Florida, U.S.A.: CRC Press.* p. 243–79.

Baig, N., Kammakakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821–1871. doi:10.1039/d0ma00807a

Balaguer, M. P., Lopez-Carballo, G., Catala, R., Gavara, R., & Hernandez-Munoz, P. (2013). Antifungal properties of gliadin films incorporating cinnamaldehyde and application in active food packaging of bread and cheese spread foodstuffs. *International Journal of Food Microbiology*, 166(3), 369–377. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2013.08

Behera, S. (2012). UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 03(06). doi:10.4172/2155-9872.1000151

Buzinova, D., Shipovskaya, A., (2008). Sorption and bactericidal properties of chitosan films. *Izvestiya of Saratov University*, 8(2).

Calatayud, M., López-de-Dicastillo, C., López-Carballo, G., Vélez, D., Hernández Muñoz, P., & Gavara, R. (2013). Active films based on cocoa extract with antioxidant, antimicrobial and biological applications. *Food Chemistry*, 139(1-4), 51–58. doi:10.1016/j.foodchem.2013.01.09

Cao, S., Zhao, C., Han, T., & Peng, L. (2016). Hydrothermal synthesis, characterization and gas sensing properties of the WO₃ nanofibers. *Materials Letters*, 169, 17–20. doi:10.1016/j.matlet.2016.01.053

Chu, M.-W., Liou, S. C., Chang, C.-P., Choa, F.-S., & Chen, C. H. (2010). Emergent Chemical Mapping at Atomic-Column Resolution by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy in an Aberration-Corrected Electron Microscope. *Physical Review Letters*, 104(19). doi:10.1103/physrevlett.104.19610

Cooper, R. (1990). Stage-gate systems: a new tool for managing new products, *Business Horizons*, 44-54.

Cormical, K., O'Sullivan, D. (2004). Auditing best practice for effective product innovation management, *Technovation*, 24(10), 819-829.

- Corti, C. W., Holliday, R. J. (2004). Commercial aspects of gold applications: from materials science to chemical science. *Gold Bull* 37(1-2):20–26.
- Cosgun, A., Fu, R., Jiang, W., Li, J., Song, J., Song, X., & Zeng, H. (2015). Flexible quantum dot–PVA composites for white LEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(2), 257–264. doi:10.1039/c4tc02256d
- Costa, C., Lucera, A., Conte, A., Mastromatteo, M., Speranza, B., Antonacci, A., & DEL Nobile, M. A. (2011). Effects of passive and active modified atmosphere packaging conditions on ready-to-eat table grape. *Journal of Food Engineering*, 102, 115–121.
- Dainelli, D., Gontard, N., Spyropoulos, D., Zondervan-van den Beuken, E., & Tobback, P. (2008). Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends in Food Science & Technology*, 19, 103–S112. doi:10.1016/j.tifs.2008.09.011
- Day, B. P. F. (2000). Underlying principles of active packaging technology. *Food, Cosmetics and Drug Packaging*, 23, 134-139.
- De Aberasturi, D. J., Serrano-Montes, A. B., & Liz-Marzán, L. M. (2015). Modern Applications of Plasmonic Nanoparticles: From Energy to Health. *Advanced Optical Materials*, 3(5), 602–617. doi:10.1002/adom.201500053
- Diao, M., & Yao, M. (2009). Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbes. *Water Research*, 43(20), 5243–5251. doi:10.1016/j.watres.2009.08.051.
- Dinnebier, R. E., & Billinge, S. J. L. (Eds.). (2008). *Powder Diffraction*. doi:10.1039/9781847558237
- Donaldson, K., Aitken, R., Tran, L., Stone, V., Duffin, R., Forrest, G., & Alexander, A. (2006). Carbon Nanotubes: A Review of Their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety. *Toxicological Sciences*, 92(1), 5–22. doi:10.1093/toxsci/kfj130
- Dorofeev, G. A., Streletskii, A. N., Povstugar, I. V., Protasov, A. V., & Elsukov, E. P. (2012). Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction. *Colloid Journal*, 74(6), 675–685. doi:10.1134/s1061933x12060051
- Drzewińska, E. (2010). Opakowania aktywne i inteligentne. *Przegląd papierniczy*, 66, 443-444.

- Durán, N., Marcato, P. D., Conti, R. D., Alves, O. L., Costa, F. T. M., & Brocchi, M. (2010). Potential use of silver nanoparticles on pathogenic bacteria, their toxicity and possible mechanisms of action. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(6), 949–959. doi:10.1590/s0103-50532010000600002
- Dziallas, M., Blind, K. (2019). Innovation indicators throughout the innovation process: An extensive literature analysis, *Technovation*, 80-81, 3-29.
- Emerich, D. F., & Thanos, C. G. (2003). Nanotechnology and medicine. *Expert Opinion on Biological Therapy*, 3(4), 655–663. doi:10.1517/14712598.3.4.655
- Eveleens, C. (2010). Innovation management a literature review of innovation process models and their implications. *Science*, 800, 900-916.
- Foltynowicz, Z. (2018). Nanoiron-Based Composite Oxygen Scavengers for Food Packaging. *Composites Materials for Food Packaging*, 209–234. doi:10.1002/9781119160243.ch6.
- Fortunati, E., Armentano, I., Iannoni, A., Barbale, M., Zaccheo, S., Scavone, M., ... Kenny, J. M. (2011). New multifunctional poly(lactide acid) composites: Mechanical, antibacterial, and degradation properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(1), 87–98. doi:10.1002/app.35039
- Framer, N. (2013). Trends in Packaging Food, Beverages and Other Fast-Moving Consumer Goods (FMCG). *Woodhead Publishing*, Chapter 11.
- Francis, D., Bessant J. (2005). Targeting innovation and implications for capability development, *Technovation*, 25(3), 171-183.
- Ghaani, M., Cozzolino, C. A., Castelli, G., & Farris, S. (2016). An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. *Trends in Food Science & Technology*, 51, 1–11. doi:10.1016/j.tifs.2016.02.008
- Glišić, B. Đ., & Djuran, M. I. (2014). Gold complexes as antimicrobial agents: an overview of different biological activities in relation to the oxidation state of the gold ion and the ligand structure. *Dalton Trans.*, 43(16), 5950–5969. doi:10.1039/c4dt00022f
- Gudikandula, K., & Charya Maringanti, S. (2016). Synthesis of silver nanoparticles by chemical and biological methods and their antimicrobial properties. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(9), 714–721. doi:10.1080/17458080.2016.1139196

- Haghighi-Manesh, S., & Azizi, M. H. (2016). Production and Evaluation of Type of Multi-Layer Active Film for Packaging of Pasteurized Milk. *Journal of Food Process Engineering*, 40(3), e12442. doi:10.1111/jfpe.12442.
- Haghighi-Manesh, S., & Azizi, M. H. (2017). Active packaging systems with emphasis on its applications in dairy products. *Journal of Food Process Engineering*, 40(5), e12542. doi:10.1111/jfpe.12542
- Han, J. H.; Ho, C. H. L., Rodrigues, E. T. (2005). Innovations in Food Packaging-PDF Free Download. *Elsevier Science & Technology Books: Winnipeg, MB, Canada*; ISBN 0-12-311632-5.
- Heising, J. K., Dekker, M., Bartels, P. V., & Tiny van Boekel, M. A. J. S. (2013). Monitoring the Quality of Perishable Foods: Opportunities for Intelligent Packaging. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54(5), 645–654. doi:10.1080/10408398.2011.600477
- Hofmann-Antenbrink, M., Hofmann, H., Hool, A., & Roubert, F. (2014). Nanotechnology in medicine: European research and its implications. *Swiss Medical Weekly*. doi:10.4414/smw.2014.14044
- Hurst, S. J., Payne, E. K., Qin, L., & Mirkin, C. A. (2006). Multisegmented One-Dimensional Nanorods Prepared by Hard-Template Synthetic Methods. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(17), 2672–2692. doi:10.1002/anie.200504025.
- Inshakova, E., & Inshakov, O. (2017). World market for nanomaterials: structure and trends. *MATEC Web of Conferences*, 129, 02013. doi:10.1051/mateconf/20171290201
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9, 1050–1074. doi:10.3762/bjnano.9.98
- Jideani, V. A., & Vogt, K. (2015). Antimicrobial Packaging for Extending the Shelf Life of Bread—A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56(8), 1313–1324. doi:10.1080/10408398.2013.768198.
- Jin, T., Liu, L., Zhang, H., & Hicks, K. (2009). Antimicrobial activity of nisin incorporated in pectin and polylactic acid composite films against *Listeria monocytogenes*. *International*

Journal of Food Science & Technology, 44(2), 322–329. doi:10.1111/j.1365-2621.2008.01719.x

Johnson-McDaniel, D., Barrett, C. A., Sharafi, A., & Salguero, T. T. (2013). Nanoscience of an Ancient Pigment. *Journal of the American Chemical Society*, 135(5), 1677–1679. doi:10.1021/ja310587c

Jones, A. C., & Hitchman, M. L. (Eds.). (2008). Chemical Vapour Deposition of Metal Oxides for Microelectronics Applications. *Chemical Vapour Deposition*. doi:10.1039/9781847558794

Jones, J. R., Parker, D. J., & Bridgwater, J. (2007). Axial mixing in a ploughshare mixer. *Powder Technology*, 178(2), 73–86. doi:10.1016/j.powtec.2007.04.006

Jung, W. K., Koo, H. C., Kim, K. W., Shin, S., Kim, S. H., & Park, Y. H. (2008). Antibacterial Activity and Mechanism of Action of the Silver Ion in Staphylococcus aureus and Escherichia coli. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(7), 2171–2178. doi:10.1128/aem.02001-07

Kanatt, S. R., Rao, M. S., Chawla, S. P., & Sharma, A. (2012). Active chitosan–polyvinyl alcohol films with natural extracts. *Food Hydrocolloids*, 29(2), 290–297. doi:10.1016/j.foodhyd.2012.03.005

Karwowska, E. (2017). Antibacterial potential of nanocomposite-based materials – a short review. *Nanotechnology Reviews*, 6(2). doi:10.1515/ntrev-2016-0046

Katz, D. L., Doughty, K., & Ali, A. (2011). Cocoa and Chocolate in Human Health and Disease. *Antioxidants & Redox Signaling*, 15(10), 2779–2811. doi:10.1089/ars.2010.3697

Kim, H-Y., Gornsawun, G., Shin, I-S. (2015). Antibacterial activities of isothiocyanates (ITCs) extracted from horseradish (*Armoracia rusticana*) root in liquid and vapor phases against 5 dominant bacteria isolated from low-salt Jeotgal, a Korean salted and fermented seafood. *Food Sci Biotechnol* 24(4):1405–12.

Kim, Y., Min, B., Kim, K. (2014). General Characteristics of packaging materials for food system. *Innovations in Food Packaging*, 13-35.

Klasen, H. J. (2000). Historical review of the use of silver in the treatment of burns. I. Early uses. *Burns*, 26(2), 117–130. doi:10.1016/s0305-4179(99)00108-4

- Korani, M., Ghazizadeh, E., Korani, S., Hami, Z., & Mohammadi-Bardbori, A. (2015). Effects of silver nanoparticles on human health. *European Journal of Nanomedicine*, 7(1). doi:10.1515/ejnm-2014-0032
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710–712. doi:10.1038/359710a0
- Kruijff, N. D., Beest, M. V., Rijk, R., Sipiläinen-Malm, T., Losada, P. P., & Meulenaer, B. D. (2002). Active and intelligent packaging: applications and regulatory aspects. *Food Additives & Contaminants*, 19 (1), 144–162.
- Kumar, P., Huo, P., Zhang, R., & Liu, B. (2019). Antibacterial Properties of Graphene-Based Nanomaterials. *Nanomaterials*, 9(5), 737. doi:10.3390/nano9050737
- Kuorwel, K. K., Bigger, S. W., Cran, M. J., Sonneveld, K., & Miltz, J. (2010). The antimicrobial activity of carvacrol and linalool against *S. aureus* for the packaging of Cheddar cheese. In L. U. Binglin (Ed.), *Proceedings of the 17th IAPRI World Conference of Packaging*, 631–634, Irvine, California: Scientific Research Publishing
- Kuorwel, K. K., Cran, M. J., Orbell, J. D., Buddhadasa, S., & Bigger, S. W. (2015). Review of Mechanical Properties, Migration, and Potential Applications in Active Food Packaging Systems Containing Nanoclays and Nanosilver. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14(4), 411–430. doi:10.1111/1541-4337.12139
- Kuswandi, B., Wicaksono, Y., Jayus, Abdullah, A., Heng, L. Y., & Ahmad, M. (2011). Smart packaging: sensors for monitoring of food quality and safety. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 5(3-4), 137–146. doi:10.1007/s11694-011-9120-x
- Lakshmeesha Rao, B., Gowda, M., Asha, S., Byrappa, K., Narayana, B., Somashekar, R., ... Sangappa, Y. (2017). Rapid synthesis of gold nanoparticles using silk fibroin: characterization, antibacterial activity, and anticancer properties. *Gold Bulletin*, 50(4), 289–297. doi:10.1007/s13404-017-0218-8
- Li, J., Wu, Q., Wu, J., (2015). Handbook of Nanoparticles. *Springer International Publishing*, Cham, pp. 1–28.

Lieber, C. M., & Chen, C.-C. (1994). Preparation of Fullerenes and Fullerene-Based Materials. *Solid State Physics*, 109–148. doi:10.1016/s0081-1947(08)60578-0

Ligaj, M., Kubus-Cisowska, J., Szczepaniak, O., Szulc, P., Kikut-Ligaj, D., Mikołajczak-Ratajczak, i in. (2021). Electrochemical screening of genoprotective and antioxidative effectiveness of *Origanum vulgare* L. and its functionality in the prevention of neurodegenerative disorders. *Talanta*, 223, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121749>

Liu, J. (2005). *Scanning transmission electron microscopy and its application to the study of nanoparticles and nanoparticle systems*. *Microscopy*, 54(3), 251–278. Doi:10.1093/jmicro/dfi034

Lok, C.-N., Ho, C.-M., Chen, R., He, Q.-Y., Yu, W.-Y., Sun, H., ... Che, C.-M. (2006). Proteomic Analysis of the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles. *Journal of Proteome Research*, 5(4), 916–924. Doi:10.1021/pr0504079

Lopes, A., Kissimoto, K., Salerno, M., Laurindo, F., Carvalho, M. (2012). Innovation management: a literature review about the evolution and the different innovation models. *Icieom – Guaraes*, Portugal

Lotfi, S., Ahari, H., & Sahraeyan, R. (2019). The effect of silver nanocomposite packaging based on melt mixing and sol-gel methods on shelf life extension of fresh chicken stored at 4 °C. *Journal of Food Safety*, 12625. Doi:10.1111/jfs.12625

Maensiri, S., Laokul, P., Klinkaewnarong, J., Phokha, S., Promarak, V., Seraphin, S. (2008). Indium oxide (In₂O₃) nanoparticles using Aloe vera plant extract: Synthesis and optical properties. *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*, 2(3), 161-165.

Mastromatteo, M., Conte, A., & Del Nobile, M. A. (2010). Combined Use of Modified Atmosphere Packaging and Natural Compounds for Food Preservation. *Food Engineering Reviews*, 2(1), 28–38. Doi:10.1007/s12393-010-9013-5

Meng, L.-Y., Wang, B., Ma, M.-G., Lin, K.-L. (2016). The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials Mater. *Today Chem.*, 1–2, 63–83.

- Mirzajani, F., Ghassempour, A., Aliahmadi, A., & Esmaili, M. A. (2011). Antibacterial effect of silver nanoparticles on *Staphylococcus aureus*. *Research in Microbiology*, 162(5), 542–549. Doi:10.1016/j.resmic.2011.04.009
- Mohanpuria, P., Rana, N. K., & Yadav, S. K. (2007). Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(3), 507–517. Doi:10.1007/s11051-007-9275-x
- Motyka, S. (2011). Pomiar innowacyjności przedsiębiorstwa, *Komputerowe zintegrowane zarządzanie*, 160-168.
- Mubeen, B., Ansar A., Rasool, R., Ullah, I., Imam, S., Alshehri, S., Ghoneim, M., Alzarea, S., Nadeem, M., Kazmi, I. (2021). Nanotechnology as a Novel Approach in Combating Microbes Providing an Alternative to Antibiotics, *Antibiotics*, 10, (12), 1473.
- Mukhopadhyay, S. S. (2014). Nanotechnology in agriculture: prospects and constraints. *Nanotechnology, Science and Applications*, 63. doi:10.2147/nsa.s39409
- Muriel-Galet, V., López-Carballo, G., Gavara, R., & Hernández-Muñoz, P. (2012). Antimicrobial food packaging film based on the release of LAE from EVOH. *International Journal of Food Microbiology*, 157(2), 239–244. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2012.05
- Müller, P., & Schmid, M. (2019). Intelligent Packaging in the Food Sector: A Brief Overview. *Foods*, 8(1), 16. doi:10.3390/foods8010016
- Möbus, G. (2003). *Structure Determination by Quantitative High-Resolution Transmission Electron Microscopy*. *Springer Series in Materials Science*, 69–118. doi:10.1007/978-3-662-07766-5_3
- Nanomaterials Market – Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2014–2022, Allied Market Research, dostępny w: <https://www.alliedmarketresearch.com/nanotechnology-market> [Dostęp: 01.06.2023]
- O’Grady, M. N.; Kerry, J. P. (2008). Smart packaging technologies and their application in conventional meat packaging systems. *In Meat Biotechnology*; Toldrá, F., Ed.; Springer: New York, NY, USA, 425–451. ISBN 978-0-387-79381-8.

- Ozdemir, M., & Floros, J. D. (2004). Active Food Packaging Technologies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(3), 185–193. doi:10.1080/10408690490441578
- Park, H., Reddy, D. A., Kim, Y., Lee, S., Ma, R., & Kim, T. K. (2017). Synthesis of Ultra-Small Palladium Nanoparticles Deposited on CdS Nanorods by Pulsed Laser Ablation in Liquid: Role of Metal Nanocrystal Size in the Photocatalytic Hydrogen Production. *Chemistry - A European Journal*, 23(53), 13112–13119. doi:10.1002/chem.201702304
- Pereira de Abreu, D. A., Cruz, J. M., & Paseiro Losada, P. (2012). Active and Intelligent Packaging for the Food Industry. *Food Reviews International*, 28(2), 146–187. doi:10.1080/87559129.2011.595022.
- Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J. J. & Figueiredo, J. L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, 41(4), 811–821. doi:10.1016/s0008-6223(02)00406-2
- Pinto, R. J. B., Daina, S., Sadocco, P., Neto, C. P., & Trindade, T. (2013). Antibacterial Activity of Nanocomposites of Copper and Cellulose. *BioMed Research International*, 1–6. doi:10.1155/2013/280512
- Puligundla, P., Jung, J., & Ko, S. (2012). Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications. *Food Control*, 25(1), 328–333. doi:10.1016/j.foodcont.2011.10.04
- Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27(1), 76–83. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.09
- Ramakritinan, C. M., Kaarunya, E., Shankar, S., & Kumaraguru, A. K. (2013). Antibacterial Effects of Ag, Au and Bimetallic (Ag-Au) Nanoparticles Synthesized from Red Algae. *Solid State Phenomena*, 201, 211–230. doi:10.4028/www.scientific.net/ss
- Realini, C. E., & Marcos, B. (2014). Active and intelligent packaging systems for a modern society. *Meat Science*, 98(3), 404–419. doi:10.1016/j.meatsci.2014.06.031
- Restuccia, D., Spizzirri, U. G., Parisi, O. I., Cirillo, G., Curcio, M., Iemma, F., ... Picci, N. (2010). New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control*, 21(11), 1425–1435. doi:10.1016/j.foodcont.2010.04.02

- Rice, L. B. (2009). The clinical consequences of antimicrobial resistance. *Current Opinion in Microbiology*, 12(5), 476–481. doi:10.1016/j.mib.2009.08.001
- Rickerby, D. G., & Morrison, M. (2007). Nanotechnology and the environment: A European perspective. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(1-2), 19–24. doi:10.1016/j.stam.2006.10.002
- Rozporządzenie WE nr 1935/2004 w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością
- Rozporządzenie WE nr 2023/2006 w sprawie dobrej praktyki produkcyjnej w odniesieniu do materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością
- Rozporządzenie WE nr 450/2009 w sprawie aktywnych i inteligentnych materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością
- Saidykhan, L., Rukayadi, Y., Umar Kura, A., Yazan, L. S., & Abu Bakar, M. Z. B. (2016). Development of nanoantibiotic delivery system using cockle shell-derived aragonite nanoparticles for treatment of osteomyelitis. *International Journal of Nanomedicine*, 661. doi:10.2147/ijn.s95885
- Serrano, E., Rus, G., & García-Martínez, J. (2009). Nanotechnology for sustainable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2373–2384.
- Shah, K. A., & Tali, B. A. (2016). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 67–82. doi:10.1016/j.mssp.2015.08.013
- Sharma, S., Sanpui, P., Chattopadhyay, A., & Ghosh, S. S. (2012). Fabrication of antibacterial silver nanoparticle—sodium alginate—chitosan composite films. *RSC Advances*, 2(13), 5837. doi:10.1039/c2ra00006g
- Shiri, M. S. Z., Henderson, W., & Mucalo, M. R. (2019). A Review of The Lesser-Studied Microemulsion-Based Synthesis Methodologies Used for Preparing Nanoparticle Systems of The Noble Metals, Os, Re, Ir and Rh. *Materials*, 12(12), 1896. doi:10.3390/ma12121896
- Singh, J., Dutta, T., Kim, K.-H., Rawat, M., Samddar, P., & Kumar, P. (2018). “Green” synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1). doi:10.1186/s12951-018-0408-4

- Singh, S. C., Mishra, S. K., Srivastava, R. K., & Gopal, R. (2010). Optical Properties of Selenium Quantum Dots Produced with Laser Irradiation of Water Suspended Se Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41), 17374–17384. doi:10.1021/jp105037w
- Singh, S., Dev, A., Gupta, A., Nigam, V. K., Poluri, K. M. (2019). Nitrate Reductase mediated synthesis of surface passivated nanogold as broad-spectrum antibacterial agent. *Gold Bulletin*. doi:10.1007/s13404-019-00264-y
- Sondi, I., & Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), 177–182. doi:10.1016/j.jcis.2004.02.012
- Sotiriou, G. A., & Pratsinis, S. E. (2010). Antibacterial Activity of Nanosilver Ions and Particles. *Environmental Science & Technology*, 44(14), 5649–5654. doi:10.1021/es101072s
- Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H., Genzel, C. (2009). *Moderne Röntgenbeugung*, second ed. Teubner Verlag, Wiesbaden
- Stamplecoskie, K. G., Scaiano, J. C., Tiwari, V. S., & Anis, H. (2011). Optimal Size of Silver Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5), 1403–1409. doi:10.1021/jp106666t
- Taylor, J., Huefner, A., Li, L., Wingfield, J., & Mahajan, S. (2016). Nanoparticles and intracellular applications of surface-enhanced Raman spectroscopy. *The Analyst*, 141(17), 5037–5055. doi:10.1039/c6an01003b
- Taylor, P. W., Stapleton, P. D., & Paul Luzio, J. (2002). *New ways to treat bacterial infections*. *Drug Discovery Today*, 7(21), 1086–1091. doi:10.1016/s1359-6446(02)02498-4
- Thakkar, K. N., Mhatre, S. S., & Parikh, R. Y. (2010). Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6(2), 257–262. doi:10.1016/j.nano.2009.07.002
- Thill, A., Zeyons, O., Spalla, O., Chauvat, F., Rose, J., Auffan, M., & Flank, A. M. (2006). Cytotoxicity of CeO₂ Nanoparticles for Escherichia coli. *Physico-Chemical Insight of*

the Cytotoxicity Mechanism. Environmental Science & Technology, 40(19), 6151–6156. doi:10.1021/es060999b

Trzcńska, E. (2007). Opakowania aktywne i inteligentne – w badaniach i w praktyce przemysłu spożywczego. *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 4-7.

Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J., & Chu, H. (2010). A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(6), 2336–2361. doi:10.3390/ijms11062336

Vanderroost, M., Ragaert, P., Devlieghere, F., De Meulenaer, B. (2014). Intelligent food packaging: The next generation. *Trends Food Sci. Technol.* 39, 47–62.

Verghese, K., Lewis, H., Lockrey, S., & Williams, H. (2015). Packaging's Role in Minimizing Food Loss and Waste Across the Supply Chain. *Packaging Technology and Science*, 28(7), 603–620. doi:10.1002/pts.2127

Volberda, H., Van Den Bosch, F., Heli, C. (2013). Management Innovation: Management as fertile ground for innovation. *European Management Review*, 10, 1-15.

Wang, S., Liu, X., Yang, M., Zhang, Y., Xiang, K., & Tang, R. (2015). Review of Time Temperature Indicators as Quality Monitors in Food Packaging. *Packaging Technology and Science*, 28(10), 839–867. doi:10.1002/pts.2148

Wender, H., Migowski, P., Feil, A. F., Teixeira, S. R., & Dupont, J. (2013). Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(17-18), 2468–2483. doi:10.1016/j.ccr.2013.01.013

Wu, Z.-S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., ... Cheng, H.-M. (2009). Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation. *ACS Nano*, 3(2), 411–417. doi:10.1021/nn900020u

Wyrwa, J., Barska, A. (2017). Innovations in the food packaging market: active packaging. *European Food Research and Technology*, 243(10), 1681–1692.

Yildirim, S., Röcker, B., Pettersen, M. K., Nilsen-Nygaard, J., Ayhan, Z., Rutkaite, R., ... Coma, V. (2017). Active Packaging Applications for Food. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(1), 165–199. doi:10.1111/1541-4337.12322

- Zhang, D., i in. (2018). Controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber. *Carbon*. doi:10.1016/j.carbon.2018.10.062.
- Zhang, H., i in. (2008). Formation and enhanced biocidal activity of water-dispersable organic nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 3(8), 506–511. doi:10.1038/nnano.2008.188
- Zhang, W., & Elliott, D. W. (2006). Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. *Remediation Journal*, 16(2), 7–21. doi:10.1002/rem.20078
- Zhou, Y. i in. (2012). *Antibacterial activities of gold and silver nanoparticles against Escherichia coli and bacillus Calmette-Guérin*. *Journal of Nanobiotechnology*, 10(1), 19. doi:10.1186/1477-3155-10-19
- Zou, X., & Dong, S. (2006). Surface-Enhanced Raman Scattering Studies on Aggregated Silver Nanoplates in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(43), 21545–21550. doi:10.1021/jp063630h.
- Zou, X., & Hovmöller, S. (2007). Electron crystallography: imaging and single-crystal diffraction from powders. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 64(1), 149 - 160. doi:10.1107/s0108767307060084

Spis rysunków

Rysunek 1. Czynniki wpływające na zarządzanie innowacjami w organizacji

Rysunek 2. Model *Stage Gate* Coopera

Rysunek 3. Udział poszczególnych materiałów opakowaniowych wykorzystywanych w przemyśle spożywczym

Rysunek 4. Zasada działania wskaźnika TTI Fresh-Check, Lifeline.

Rysunek 5. Przyczyny wyrzucania artykułów spożywczych na przykładzie Niemiec

Rysunek 6. Podział metod syntezy nanocząstek

Rysunek 7. Podział materiałów biologicznych wykorzystywanych do syntezy nanocząstek

Rysunek 8. Przyrost wartości globalnego rynku nanomateriałów

Rysunek 9. Udział nanomateriałów w wybranych branżach

Rysunek 10. Udział produktów rynku nanotechnologii w poszczególnych krajach świata

Rysunek 11. Opracowany model procesu innowacyjnego

Rysunek 12. Analiza odpowiedzi respondentów na pytanie: Co jest najczęstszą przyczyną wyrzucania żywności w Państwa gospodarstwie domowym?

Rysunek 13. Analiza odpowiedzi respondentów na pytanie: Czy Pana/Pani zdaniem opakowania aktywne mogą zastąpić konserwanty stosowane w żywności?

Rysunek 14. Analiza odpowiedzi respondentów na pytanie: Czy zapłaciliby Państwo więcej za produktu w opakowaniu aktywnym zabezpieczającym żywność przed rozwojem mikroorganizmów niepożądanych?

Rysunek 15. Analiza odpowiedzi respondentów dotycząca wskazania najwyższego akceptowalnego przez Państwa poziomu wzrostu ceny produktu

Rysunek 16. Morfologia preparatu OR1 z pomiarami średnicy cząstek (SEM)

Rysunek 17. Morfologia preparatu OR2 z pomiarami średnicy mniejszych cząstek (SEM)

Rysunek 18. Morfologia preparatu OR2 z pomiarami średnicy większych cząstek (SEM)

Rysunek 19. Morfologia preparatu OR3 (SEM)

Rysunek 20. Morfologia preparatu OR3 z pomiarami wielkości cząstek (SEM)

Rysunek 21. Morfologia preparatu OR1 (STEM)

Rysunek 22. Morfologia preparatu OR2 (STEM)

Rysunek 23. Morfologia preparatu OR3 (STEM)

Rysunek 24. Rozkład mniejszych i większych cząstek w preparacie OR3 (STEM)

Rysunek 25. Widmo analizy pierwiastkowej preparatu OR1 (EDX)

Rysunek 26. Widmo analizy pierwiastkowej preparatu OR2 (EDX)

Rysunek 27. Widmo analizy pierwiastkowej preparatu OR3 (EDX)

Rysunek 28. Morfologia cząstek preparatu OR1 (TEM)

Rysunek 29. Morfologia cząstek preparatu OR1 (zdjęcie TEM o wysokiej rozdzielczości)

Rysunek 30. Dyfrakcja rentgenowska dla preparatu OR1

Rysunek 31. Morfologia cząstek preparatu OR2 (TEM)

Rysunek 32. Morfologia cząstek preparatu OR2 (zdjęcie TEM o wysokiej rozdzielczości)

Rysunek 33. Dyfrakcja rentgenowska dla preparatu OR2

Rysunek 34. Morfologia cząstek preparatu OR3 (TEM)

Rysunek 35. Morfologia cząstek preparatu OR3 (zdjęcie TEM o wysokiej rozdzielczości)

Rysunek 36. Dyfrakcja rentgenowska dla preparatu OR3

Rysunek 37. Drobnoustroje wyhodowane z powierzchni opakowania kontrolnego (pergamin powleczony czystym lakierem) oraz z powierzchni aktywnych materiałów opakowaniowych OR1, OR2 i OR3 po 28 dniach przechowywania prób w warunkach chłodniczych

Rysunek 38. Drobnoustroje wyhodowane z powierzchni opakowania kontrolnego (folia poliolefinowa powleczona czystym lakierem) oraz z powierzchni aktywnych materiałów opakowaniowych OR1, OR2 i OR3 po 28 dniach przechowywania prób w warunkach chłodniczych

Rysunek 39. Prototypowy materiał opakowaniowy wytworzony metodą druku fleksograficznego w firmie ECOR Product Sp. z o. o.

Spis tabel

Tabela 1. Kroki milowe dla poszczególnych etapów realizacji modelu procesu innowacyjnego

Tabela 2. Symbole próbek preparatów na bazie żelaza otrzymanych metodą biosyntezy

Tabela 3. Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej preparatów OR1, OR2, OR3 wobec wybranych rodzajów mikroorganizmów

Załączniki

Załącznik 1. Kwestionariusz ankietowy

Źródło: [Opracowanie własne]

ANKIETA

Szanowni Państwo,

Proszę o wypełnienie poniższej ankiety pt. Postrzeganie opakowań aktywnych przez konsumentów. Ankieta dotyczy zastosowania opakowań o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych do pakowania żywności. Wyniki badań są anonimowe i będą wykorzystane do pracy naukowej.

Dziękuję za poświęcony czas.

- 1. Czy mikroorganizmy występujące w żywności mogą stanowić mikroflorę pożądaną:**
 - a) tak
 - b) nie
 - c) nie mam zdania
- 2. Czy mikroorganizmy występujące w żywności mogą stanowić mikroflorę niepożądaną:**
 - a) tak
 - b) nie
 - c) nie mam zdania
- 3. Jak Państwa zdaniem mikroorganizmy pożyteczne wpływają na żywność:**
 - a) poprawiają jej jakość
 - b) pogarszają jej jakość
 - c) powodują zmianę jej barwy
 - d) poprawiają walory smakowe
 - e) pogarszają walory smakowe
 - f) sprawiają, że żywność zyskuje walory odżywcze
 - g) sprawiają, że żywność traci walory odżywcze
 - h) sprawiają, że żywność jest trwalsza
 - i) powodują przyspieszone psucie
- 4. Jak Państwa zdaniem mikroorganizmy niepożyteczne wpływają na żywność:**
 - a) poprawiają jej jakość
 - b) pogarszają jej jakość
 - c) powodują zmianę jej barwy
 - d) poprawiają walory smakowe
 - e) pogarszają walory smakowe
 - f) sprawiają, że żywność zyskuje walory odżywcze
 - g) sprawiają, że żywność traci walory odżywcze
 - h) sprawiają, że żywność jest trwalsza
 - i) powodują przyspieszone psucie
- 5. Do zabezpieczenia żywności przed rozwojem mikroorganizmów niepożytecznych zastosowanie mają:**
 - a) konserwanty
 - b) przeciwutleniacze

- c) stabilizatory
 - d) pochłaniacze tlenu
 - e) pochłaniacze wilgoci
 - f) pakowanie w atmosferze modyfikowanej
- 6. Co jest najczęstszą przyczyną wyrzucania żywności w Państwa gospodarstwie domowym:**
- a) upływ terminu przydatności do spożycia
 - b) objawy zepsucia
 - c) niewłaściwe przechowywanie żywności
 - d) zakup produktu o niskiej jakości
 - e) zakup zbyt dużej porcji
 - f) nieakceptowalne walory sensoryczne (np. smak, zapach)
 - g) brak pomysłu na wykorzystanie zakupionych składników
- 7. Czy zetknęli się Państwo z opakowaniami aktywnymi dedykowanymi do żywności?**
- a) tak
 - b) nie
 - c) nie wiem
- 8. Jeśli tak, to w jakim produkcie?**
-
- 9. W jakim celu stosuje się według Państwa opakowania aktywne o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych?**
- a) w celu przedłużenia terminu przydatności produktu do spożycia
 - b) w celu opóźnienia procesu psucia się żywności
 - c) w celu zabezpieczenia żywności przed rozwojem mikroorganizmów
 - d) w celu uatrakcyjnienia wyglądu produktu
 - e) w celu zachowania walorów sensorycznych produktu
- 10. Jakie są Pani/Pana zdaniem korzyści wynikające ze stosowania opakowań aktywnych?**
- a) przedłużenie trwałości produktu
 - b) zmniejszenie ilości stosowanych konserwantów
 - c) zmniejszenie marnotrawstwa żywności
 - d) poprawa cech organoleptycznych produktu
 - e) poprawa bezpieczeństwa mikrobiologicznego produktu
 - f) zachowanie wartości odżywczych produktu
- 11. Czy Pani/Pana zdaniem opakowania aktywne mogą zastąpić konserwanty stosowane w żywności?**
- a) tak, to dobra alternatywa
 - b) tak, ale należałoby bardziej rozpowszechnić wiedzę na ten temat
 - c) nie, ponieważ jedynie zastosowanie konserwantów gwarantuje wysoki poziom bezpieczeństwa mikrobiologicznego produktu
 - d) mam wątpliwości czy to jest bezpieczne rozwiązanie
 - e) nie jestem do końca przekonany co do tego rozwiązania
- 12. Czy zapłaciłby Państwo więcej za produkt w opakowaniu aktywnym zabezpieczającym żywność przed rozwojem mikroorganizmów niepożądanych?**
- a) tak, zapłaciłbym/zapłaciłbym więcej za taki produkt, wiedząc że jest to produkt bez chemicznych konserwantów
 - b) nie, dla mnie najistotniejsza jest niska cena produktu

13. Jeżeli w pyt. 12 zaznaczono odp. tak, to proszę o wskazanie najwyższego akceptowalnego przez Państwa poziomu wzrostu ceny takiego produktu?

- a) do 2 %
- b) do 5 %
- c) do 8 %
- d) do 10 %
- e) do 15 %
- f) powyżej 15 %

14. Jeżeli dodatkowo opakowanie to byłoby biodegradowalne, to proszę o wskazanie najwyższego akceptowalnego przez Państwa poziomu wzrostu ceny takiego produktu?

- a) do 2 %
- b) do 5 %
- c) do 8 %
- d) do 10 %
- e) do 15 %
- f) powyżej 15 %

Metryka ankiety:

I. Płeć:

a. Kobieta

b. Mężczyzna

II. Wiek:

a. 18-25 lat

b. 26-45 lat

c. 46-65 lat

d. powyżej 65 lat

III. Miejsce zamieszkania

a. Wieś

b. Miasto do 50 tys.

c. Miasto 50-200 tys.

d. Miasto powyżej 200 tys.

IV. Wykształcenie

a. Podstawowe

b. Średnie

c. Wyższe

Załącznik 2. Zaświadczenie z przedsiębiorstwa ECOR PRODUCT Sp. z o. o.

ECOR PRODUCT Sp. z o. o.
ul. Lipowa 6A
62-060 Stęszew

Stęszew, dnia 3 lipca 2023 r.

Zaświadczenie

Zaświadcza się, że przedsiębiorstwo, będąc producentem opakowań przeznaczonych przede wszystkim dla branży mleczarskiej, jest zainteresowane wprowadzeniem do swojej oferty opakowań o funkcjonalności przeciwdrobnoustrojowej na bazie preparatów żelaza otrzymanych metodą biosyntezy.

Prototypowy aktywny materiał opakowaniowy został wyprodukowany w drukarni przedsiębiorstwa poprzez nadruk fleksograficzny powłoki aktywnej na folię ECOR FPO i przekazany do testowania firmom z branży mleczarskiej, które są odbiorcami materiałów opakowaniowych od ECOR PRODUCT Sp. z o. o. Firmy testujące wyraziły pozytywną opinię odnośnie testowanego prototypowego materiału opakowaniowego.

Koszt wytworzenia innowacyjnego aktywnego materiału opakowaniowego o funkcjonalności przeciwdrobnoustrojowej jest o ok. 10% wyższy względem materiału wyjściowego. Przykładowo, przy średnim koszcie wyjściowego materiału przeznaczonego do zapakowania jednej kostki sera twarogowego wynoszącym ok. 30 groszy, koszt materiału aktywnego wyniesie ok. 33 grosze.

ECOR Spółka z o.o.
ul. Lipowa 6A
62-060 Stęszew
Tel/fax (0-61) 61-56-905, 61-31-338
NIP: 777-25-56-905 REGON: 624156005
PREZES ZARZĄDU
mgr inż. Małgorzata Pleśkoł