

PAULINA PAJĄK, JACEK ROŻNOWSKI

**SKROBIA ZIEMNIACZANA I INNE BIOPOLIMERY JAKO
ALTERNATYWA DLA TWORZYW SZTUCZNYCH – PRZEPISY PRAWNE,
MOŻLIWOŚCI I WYZWANIA DLA BRANŻY OPAKOWANIOWEJ**

Streszczenie

Wprowadzenie: Opakowania przeznaczone do żywności są niezwykle istotne w całym cyklu życia produktu; pełnią funkcję ochronną, informacyjną i marketingową. Powinny być ponadto trwałe, funkcjonalne, bezpieczne oraz tanie. Największy udział w światowej produkcji opakowań do żywności mają niebiodegradowalne materiały syntetyczne oparte na pochodnych ropy naftowej. W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania skupiające się na opracowaniu i udoskonalaniu zarówno opakowań biodegradowalnych, jak i niebiodegradowalnych, ale wytworzonych z polimerów ze źródeł odnawialnych. Te tzw. biotworzywa charakteryzują się właściwościami podobnymi do tworzyw sztucznych, ale oferują dodatkowe korzyści, m.in. lepszą funkcjonalność czy podatność na kompostowanie. W tym aspekcie szczególnie obiecująca wydaje się być skrobia stosowana jako baza do wytwarzania folii jadalnych, jak również skrobi termoplastycznej (TPS).

Wyniki i wnioski: Celem pracy było omówienie najnowszych przepisów prawnych w zakresie opakowań i gospodarowania odpadami opakowaniowymi w Polsce i Europie. Przedstawiono przegląd dotychczasowych osiągnięć badawczych odnośnie do opracowania nowych, konkurencyjnych dla tworzyw sztucznych, materiałów opakowaniowych z zasobów odnawialnych. Szczególną uwagę poświęcono skrobi jako obiecującemu substratowi do produkcji innowacyjnych bioopakowań. Przedstawiono także ograniczenia, jakie wynikają ze stosowania naturalnych polimerów jako zamienników tworzyw sztucznych i wskazano możliwe wyzwania dla branży opakowaniowej. Omówiono m.in. próby wytwarzania innowacyjnych materiałów wielowarstwowych, kompozytów z tworzywami poliolefinowymi, tworzyw z dodatkiem nanostruktur, opakowań aktywnych i inteligentnych, opakowań na bazie surowców odpadowych przemysłu spożywczego. Na podstawie doniesień literaturowych można uznać, iż biotworzywa wytworzone z polimerów odnawialnych stanowią interesującą alternatywę dla opakowań z tworzyw sztucznych, a skrobię można uznać za obiecujący substrat do produkcji folii jadalnych i tworzyw kompozytowych.

Słowa kluczowe: skrobia ziemniaczana, opakowania biodegradowalne, przepisy prawne, tworzywa opakowaniowe, folie skrobiowe

*Dr inż. prof. URK P. Pajak ORCID: 0000-0002-9279-4500; dr hab. prof. URK J. Rożnowski ORCID: 0000-0002-8305-7680, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków.
Kontakt e-mail: paulina.pajak@urk.edu.pl*

Wprowadzenie

Opakowania odgrywają istotną rolę podczas przechowywania, transportu i ochrony ich zawartości przed czynnikami zewnętrznymi w całym łańcuchu dostaw, a w przypadku produktów niebezpiecznych lub drażniących stanowią także fizyczną barierę chroniącą otoczenie przed zapakowanym produktem [42]. Najczęściej stosowane materiały opakowaniowe wytwarzane są z niezwykle trwałych i nieulegających biodegradacji polimerów syntetycznych, przez co negatywnie oddziałują na środowisko naturalne. Co ważne, aż 40 % całej produkcji tworzyw sztucznych w Unii Europejskiej przeznaczonych jest na opakowania i przewiduje się, że do 2030 roku ilość odpadów opakowaniowych zwiększy się o 19 %, a z odpadów z tworzyw sztucznych aż o 46 % [70]. Problem z utylizacją materiałów opakowaniowych wymaga podjęcia działań w celu zmiany podejścia do produkcji i wprowadzenia szeregu dyrektyw, ustaw i rozporządzeń mających na celu ograniczenie stosowania jednorazowych opakowań z tworzyw sztucznych m.in. przez przyjęcie, jak i opracowanie systemu/systemów ich powtórnego użytkowania lub recyklingu [13, 14, 15, 63].

Zatem celem pracy było przedstawienie najnowszych uregulowań prawnych w zakresie opakowań i gospodarowania odpadami opakowaniowymi w Polsce i Europie ze szczególnym uwzględnieniem tworzyw sztucznych. Omówiono innowacyjne i skomercjalizowane rozwiązania w produkcji materiałów opakowaniowych z zasobów odnawialnych. Szczególną uwagę poświęcono skrobi jako obiecującemu substratowi do produkcji innowacyjnych biotworzyw oraz jako głównemu komponentowi folii jadalnych.

Przepisy prawne w zakresie opakowań i gospodarowania odpadami opakowaniowymi

Działania prawne zapoczątkowały już przepisy Dyrektywy 94/62/WE z 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych [13]. W myśl tej dyrektywy gospodarowanie opakowaniami i odpadami opakowaniowymi powinno obejmować w pierwszym rzędzie zapobieganie powstawaniu odpadów opakowaniowych oraz, w ramach dodatkowych zasad podstawowych, wielokrotne użycie opakowań, recykling oraz inne formy odzysku odpadów opakowaniowych, a co za tym idzie zmniejszenie ilości ostatecznie unieszkodliwianych odpadów. Najnowsze wprowadzane zmiany w przepisach prawnych odnośnie do opakowań i gospodarowania odpadami dotyczą wielu aspektów, na przykład wprowadzenie Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/852 w zakresie gospodarowania odpadami wymusza na producentach opakowań [14]:

- wprowadzenia wielu kosztownych rozwiązań w celu ograniczenia produkcji jednorazowych opakowań z tworzyw sztucznych,

- zwiększenia poziomu recyklingu opakowań wielokrotnego użytku, w tym opakowań z tworzyw sztucznych.

W myśl Dyrektywy 2019/904 w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko (tzw. Dyrektywy SUP/Dyrektywy Plastikowej) [15] z dniem 3 lipca 2021 w całej Unii Europejskiej zaczął obowiązywać przepis zakazujący wprowadzania do obrotu opakowań jednorazowych z tworzyw sztucznych, typu talerzyki, sztućce, słomki, a do końca 2030 r. przynajmniej 55 % (wagowo) odpadów z tworzyw sztucznych ma być poddane recyklingowi.

Dyrektywa ta wymusiła dostosowanie do jej wymagań ustawodawstwa krajowego, co skutkowało wprowadzeniem Ustawy o zmianie ustawy o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej oraz niektórych innych ustaw (Dz.U. z 9 maja 2023 r., poz. 877) [63]. Przewiduje ona przede wszystkim ograniczenia i obowiązki związane z wprowadzaniem do obrotu i stosowaniem produktów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych oraz z ich selektywną zbiórką. Dyrektywa zobowiązuje wszystkie kraje Unii do wprowadzenia szeregu zmian, w przypadku Polski skutkowałą zmianami w 11 ustawach z lat 1996 ÷ 2022. Najważniejsze zmiany dla branży opakowaniowej dotyczą:

- wprowadzenia obowiązku pobierania przez przedsiębiorców (handlowców, gastronomię, branżę vendingową) opłaty za oferowanie nabywcom produktów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych (kubki na napoje i pojemniki na żywność), będących opakowaniami lub napojów lub żywności pakowanych przez tego przedsiębiorcę w te produkty;
- obowiązku zapewnienia przez tych przedsiębiorców dostępności opakowań alternatywnych;
- zakazu wprowadzania do obrotu produktów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych oraz wyrobów wykonanych z oksydegradowalnych tworzyw sztucznych (patyczki higieniczne, sztućce, talerze, słomki, mieszadła do napojów), pojemniki na żywność oraz pojemniki i kubki na napoje wykonane z polistyrenu ekspandowanego;
- wprowadzenia obowiązku umieszczenia na określonych produktach jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych (wyroby tytoniowe z filtrami i filtry sprzedawane do używania łącznie z wyrobami tytoniowymi oraz kubki na napoje) widocznego, czytelnego i nieusuwalnego oznakowania (na opakowaniu produktu lub na samym produkcie) informującego o niewłaściwych metodach wyrzucania oraz szkodliwym wpływie na środowisko naturalne tych produktów;
- wprowadzenia obowiązku finansowania kosztów infrastruktury i transportu związanych z zagospodarowaniem odpadów powstałych z produktów tego samego rodzaju, które zostały wprowadzone do obrotu, w odniesieniu do pewnych produktów (pojemniki na żywność, paczki i owijki, pojemniki na napoje o pojemności do

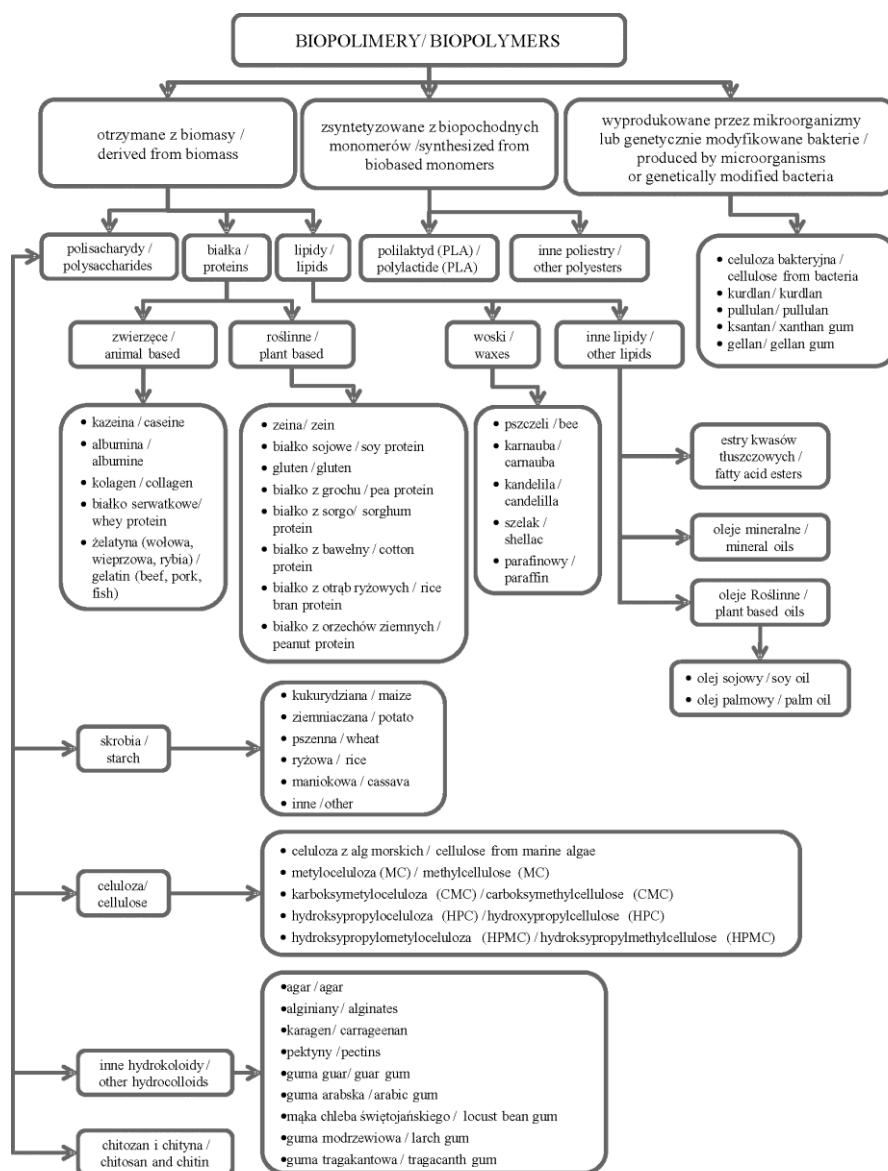
- trzech litrów, kubki na napoje, lekkie torby na zakupy z tworzywa sztucznego) oraz pokrycia kosztów kampanii edukacyjnych, obejmujących wyroby tytoniowe z filtrami zawierającymi tworzywa sztuczne i filtry zawierające tworzywa sztuczne sprzedawane do używania łącznie z wyrobami tytoniowymi;
- wprowadzenia obowiązku informowania konsumentów o szkodliwym wpływie na środowisko niewłaściwego postępowania z odpadami powstałymi z produktów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych, a także zachęcania konsumentów do odpowiedzialnego zachowania, w tym prowadzenia selektywnego zbierania odpadów powstałych z tych produktów;
 - monitorowania dystrybucji wprowadzonych do obrotu produktów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych oraz informowania o środkach podjętych przez przedsiębiorców w celu trwałego zmniejszenia ilości tych produktów (w tym obowiązki sprawozdawcze wobec Komisji Europejskiej);
 - stosowania zakrętek i wieczek wykonanych z tworzyw sztucznych do pojemników na napoje o pojemności do trzech litrów przymocowanych do tych pojemników podczas etapu zamierzonego użytkowania napoju;
 - zapewnienia w roku 2025 co najmniej 25 % (jeżeli głównym składnikiem butelki jest politereftalan etylenu, tzw. butelka PET), a w roku 2030 co najmniej 30 % udziału tworzyw sztucznych pochodzących z recyklingu w butelkach jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych na napoje o pojemności do trzech litrów;
 - zapewnienia poziomu selektywnego zbierania odpadów opakowaniowych (w odniesieniu do butelek jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych na napoje o pojemności do trzech litrów – wynoszącego 77 % od roku 2025 i 90 % od roku 2029).

Wspomniana Ustawa [63] wprowadza maksymalne stawki opłat w zakresie wyżej wspomnianych obowiązków finansowych oraz stawki opłaty na publiczne kampanie edukacyjne, a także administracyjne kary pieniężne nakładane na podmioty nieprzestrzegające ciężących na nich obowiązków w wyżej wspomnianym zakresie.

Biotworzywa

Obowiązujące przepisy wymagają m.in. wprowadzenia zmian systemowych usprawniających proces recyklingu, jak i umożliwiających opracowanie nowych, konkurencyjnych dla syntetyków, materiałów opakowaniowych z zasobów odnawialnych. W związku z tym środowisko naukowe [2, 29, 30, 31, 46, 67] oraz producenci opakowań [32, 41] prowadzą liczne badania mające na celu m.in. opracowanie innowacyjnych opakowań do żywności bazujących na polimerach naturalnych otrzymanych z biomasy, zsyntetyzowanych z biopochodnych monomerów lub przez mikroorganizmy, jak również zmodyfikowane genetycznie bakterie. Szczegółowy podział polime-

rów ze źródeł odnawialnych, które używane są do produkcji bioopakowań przedstawiono na Ryc. 1.



Rycina 1. Klasyfikacja surowców do produkcji opakowań biodegradowalnych

Figure 1. Classification of raw materials for the production of biodegradable packaging

Objaśnienia / Explanatory notes:

Źródło: opracowanie własne na podstawie [4] / Source: own elaboration based on: [4]

Biotworzywa zaliczane są do biodegradowalnych, jak i niebiodegradowalnych materiałów wytwarzanych z surowców odnawialnych, jak również obejmują kategorię materiałów nieulegających biodegradacji, ale wytworzonych z zasobów odnawialnych [18]. Charakteryzują się właściwościami podobnymi do tworzyw sztucznych, ale oferują dodatkowe korzyści, m.in. zmniejszony ślad węglowy, lepszą funkcjonalność czy podatność na kompostowanie. Według danych European Bioplastics [18] obecna produkcja biotworzyw stanowi niecały 1 % z 390 milionów ton plastików wytwarzanych rocznie (2,22 mln ton), ale jest to bardzo dynamicznie rozwijający się i mocno rojący rynek z uwagi na regulacje unijne i międzynarodowe w zakresie ograniczania produkcji plastików i przejścia na gospodarkę o obiegu zamkniętym. Podział rynku światowego na produkcję biotworzyw wyrażony jako procent produkcji globalnej przedstawiono na ryc. 2.



Rycina 2. Globalna produkcja biotworzyw z podziałem na regiony świata w 2022 roku

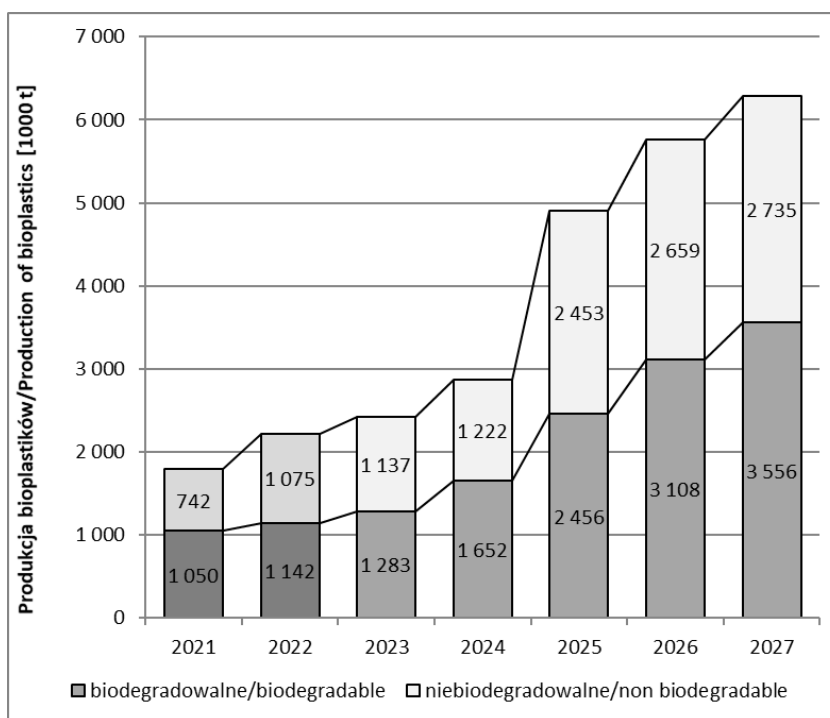
Figure 2. Global production capacity of bioplastics by region in 2022

Objaśnienia / Explanatory notes:

Źródło: opracowanie własne na podstawie [18] / Source: own elaboration based on: [18]

Na ryc. 3 zaprezentowano aktualny stan i możliwości rozwoju branży biotworzyw aż do 2027 roku, a w tabeli 1 przedstawiono udziały poszczególnych biomateriałów w globalnej produkcji w roku 2022 oraz prognozowaną strukturę produkcji na rok 2027 r.

W 2022 roku produkcja tworzyw biodegradowalnych i niebiodegradowalnych była bardzo zbliżona (odpowiednio: 1,14 i 1,08 mln t), zaledwie 6 % przewagą tych pierwszych (ryc. 3).



Rycina 3. Światowa produkcja biotworzyw (2021-2027)

Figure 3. Global production capacity of bioplastics (2021 – 2027)

Objaśnienia / Explanatory notes:

Źródło: opracowanie własne na podstawie [18]/ Source: own elaboration based on: [18]

Analitycy prognozują wzrost produkcji obu rodzajów materiałów, jednak będzie on zróżnicowany: o ile w przypadku biodegradowalnych materiałów będzie on przyrastał między 12 a 48 % w kolejnych latach, o tyle w przypadku niebiodegradowalnych zazwyczaj będzie on jednocyfrowy (3 ÷ 8 %), a jedynie w 2025 roku przewidywane jest podwojenie produkcji zrównujące produkcję tworzyw w obu segmentach. Według obecnych prognoz (tabela 1) w roku 2027 w segmencie tworzyw biodegradowalnych dominować będzie PLA stanowiący 67 % rynku (2,39 mln t, wzrost produkcji o 420 %), miejsce drugie obejmie PHA z 16-procentowym udziałem (0,56 mln t, wzrost o 550 %), a tuż za nim z 11-procentowym udziałem będą – opuszczające miejsce drugie z 2022 r. – mieszanki celulozowe, których produkcja według prognoz

utrzyma się na stałym poziomie 0,40 mln ton. Udział pozostałych biotworzyw w rynku nie przekroczy 6 %.

W 2027 r. w grupie biotworzyw niebiodegradowalnych najważniejszym materiałem stanie się poliamid (PA) stanowiąc 43 % produkcji (1,18 mln t, wzrost o 380 %), na miejscu drugim będzie polietylen (PE) z 27-procentowym udziałem w segmencie (0,74 mln t, wzrost o 125 %). Polipropylen (PP), mimo znacznego wzrostu produkcji (o 340 %), będzie trzecim co do ilości tworzywem w rynku opakowań, zajmując jedynie 14 %.

Tabela 1. Produkcja opakowań biodegradowalnych i z tworzyw sztucznych wytworzonych z surowców odnawialnych w 2022 roku oraz prognoza ich wytwarzania w roku 2027

Table 1. Production of biodegradable and synthetic packaging produced from renewable resources in 2022 and the forecast for their production in 2027

Tworzywo / Material		Produkcja roczna / Annual production [mln t]	
		2022	2027
biodegradowalne / biodegradable	PLA (polylactid acid / poli(kwas mlekowy))	0,4595	2,3877
	mieszanki celulozowe / cellulose blends	0,3974	0,3969
	PBAT (polybutylene adipate terephthalate / adypinian politereftalanu butylenu)	0,1000	0,1008
	PHA (polyhydroxyalkanoates / polihydroksyalkaniany)	0,0866	0,5607
	folie celulozowe / cellulose films	0,0799	0,0945
	PBS (polybutylene succinate / poli(bursztynian butylenu))	0,0200	0,0189
niebiodegradowalne / non-biodegradable	PE (polyethylene / polietylen)	0,3286	0,7434
	PTT (polytrimethylene terephthalate / politereftalan trimetyleny)	0,2953	0,2961
	PA (polyamide / poliamid)	0,2464	1,1781
	PET (polyethylene terephthalate / poli(tereftalan etylenu))	0,0932	0,1134
	PP (polypropylene / polipropylen)	0,0866	0,3780
	PEF (polyethylene furanoate / poli(furanyan etylenu))	0,0000	0,0063
	inne niebiodegradowalne / other non-biodegradable	0,0266	0,0252

Objaśnienia / Explanatory notes:

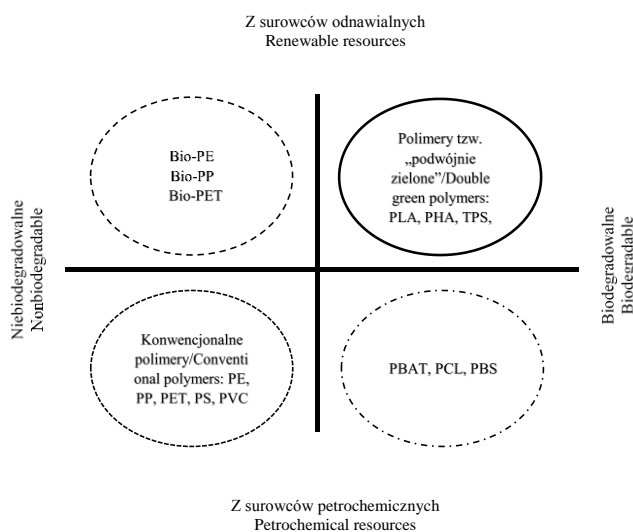
Źródło: opracowanie własne na podstawie [18] / Source: own elaboration based on: [18]

Skrobia jako surowiec do produkcji opakowań biodegradowalnych

Spośród dostępnych surowców naturalnych skrobię uznaje się za jeden z najbardziej obiecujących i przyszłościowych polimerów do produkcji opakowań ze względu na jej powszechną dostępność (związaną z łatwością upraw surowców skrobiowych i obfitością ich plonów), niską cenę, biodegradowalność oraz cechy termoplastyczne.

Skrobia znana jest również z doskonałej zdolności do tworzenia folii, co czyni ją obiecującym zamiennikiem syntetycznych polimerów opakowaniowych [46, 55].

Obecnie na rynku opakowaniowym oferowane są tworzywa zarówno z surowców petrochemicznych, jak i odnawialnych (ryc. 4), przy czym dąży się do zwiększenia udziału grupy tworzyw tzw. podwójnie zielonych (m.in. PLA - polilaktyd, PHA - poli-hydroksyalkaniany, TPS – skrobia termoplastyczna, folie jadalne na bazie polimerów naturalnych) [69].



Rycina 4. Podział tworzyw opakowaniowych

Figure 4. Classification of packaging materials

Objaśnienia /Explanatory notes:

PE – polyethylene /polietylen; PP – polypropylene/polipropylen; PET – polyethylene terephthalate / poli(tereftalan etylenu); PS – polystyrene / polistyren; PVC – polyvinyl chloride / polichlorek winylu; PLA – polylactid acid / poli(kwas mlekowy); PHA – polyhydroxyalkanoates / poli-hydroksyalkaniany; TPS – thermoplastic starch / skrobia termoplastyczna; PBAT – polybutylene adipate terephthalate / adypinian politereftalanu butylenu, PCL - polycaprolactone/polikaprolakton; PBS – polybutylene succinate/poli(bursztynian butylenu)

Źródło: opracowanie własne na podstawie [69] / Source: own elaboration based on: [69]

Najliczniejszą grupę biotworzyw opakowaniowych na bazie polimerów naturalnych stanowi mieszanina skrobi i poliolefin (takich jak PP, PE, PS, itp.), gdzie skrobię w postaci granulek w ilości 15 ÷ 50 % dodaje się jako wypełniacz do polimeru (tzw. tworzywa sztuczne modyfikowane skrobią) lub w ilości powyżej 50 % (tzw. tworzywa sztuczne na bazie skrobi). Tworzywa sztuczne z dodatkiem skrobi, w których skrobia jest polimerycznym składnikiem mieszaniny, wykazują zwiększoną porowatość, a co za tym idzie ułatwioną podatność na degradację oksydatywną. Wadą jednakże jest

pogorszenie cech mechanicznych powstałego materiału, czemu przeciwdziała się poprzez wprowadzenie dodatkowych komponentów do matrycy polimeru, takich jak surfaktanty oparte na poliglikozydach alkilowych (poliole), czy poliestry na bazie kwasu mlekowego lub kwasu hydroksymasłowego. Niestety proces ten zwiększa koszty wytwarzania biotworzywa, przez co staje się ono ekonomicznie nieopłacalne dla producentów [53].

Pochodzenie botaniczne skrobi, a także inne dodatki (jak np. plastyfikatory, substancje bioaktywne, związki hydrofobowe, barwniki, substancje o działaniu mikrobiologicznym) zastosowane w procesie produkcji bioopakowań wpływają na własności powstających materiałów, np. materiały wytworzone na bazie skrobi ziemniaczanej wykazują jednolitą, zwartą strukturę.

Skrobia ziemniaczana stanowi około 4 % światowej produkcji skrobi – zaraz po skrobi otrzymanej z kukurydzy (74 %), tapioki (14 %) i pszenicy (7 %) [65]. Jednakże w Unii Europejskiej stanowi aż 33 % produkcji, obok skrobi z pszenicy (36 %) i kukurydzy (31 %) – jest więc powszechnym, a ponadto tanim źródłem skrobi [68]. Skrobia ziemniaczana stanowi w Polsce jeden z najczęściej wykorzystywanych w przemyśle spożywczym rodzajów skrobi, a przemysł krochmalniczy jest jednym z głównych odbiorców bulw ziemniaka [5]. Według danych z lat 2017/2018 rocznie w Polsce do produkcji skrobi wykorzystuje się ok. 1050 ton ziemniaków [37]. Surowcem do produkcji skrobi ziemniaczanej są podziemne bulwy ziemniaka (łac. *Solanum tuberosum*) – rośliny z rodziny psiankowatych. Skrobia jest głównym składnikiem bulwy ziemniaka (stanowi 15 ÷ 20 % jej masy) i występuje w formie gładkich i dużych granulek (10 ÷ 100 μm średnicy). Głównymi składnikami są: amylopektyna (stanowiąca 70 ÷ 80 % skrobi) i wysokocząsteczkowa amyloza. Do amylopektyny wiązaniami kowalencyjnymi przyłączonych jest wiele grup fosforanowych, które istotnie wpływają na właściwości tego polisacharydu. Skrobia charakteryzuje się czystością chemiczną, zdolnością do wymiany kationów (m.in. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), które przyczyniają się do zmiany lepkości kleików, a także zdolnością do tworzenia gęstych, lepkosprężystych żeli [1]. Temperatura kleikowania skrobi ziemniaczanej jest jedną z niższych w porównaniu ze skrobiami innych roślin i przyjmuje wartości (zależnie od odmiany i warunków uprawy rośliny) między 55 a 66 °C, a otrzymane kleiki i żele cechuje wysoka lepkość, duża przejrzystość i bezbarwność [59]. Dzięki uporządkowanej i zwartej strukturze skrobia ziemniaczana naturalna wykazuje wysoką odporność na enzymatyczną degradację przez amyloglukozydazy i α -amylazy. Oprócz komponentów polisacharydowych skrobia ziemniaczana zawiera niewielkie ilości białek i tłuszczu [7, 59]. Cechy te odróżniają skrobię ziemniaczaną od skrobi innego pochodzenia i przyczyniają się do jej rosnącego coraz częstszego użycia w produkcji bioopakowań, zwłaszcza do produkcji skrobi termoplastycznej, jak i jadalnych folii opakowaniowych.

Wiele kompozytów skrobi w jej ziarnistej formie oraz w formie granulatu skrobi termoplastycznej (TPS) z innymi polimerami (pochodzenia petrochemicznego, jak i z surowców odnawialnych) jest już od wielu lat skomercjalizowanych przez m.in. Novamont SPA (Włochy), Biotec (Niemcy), Cargill-Down (USA). Przykładami takich materiałów są: Mater-Bi, Bioplast i Novon.

Mater-Bi włoskiej firmy Novamont SPA jest termoplastycznym tworzywem produkowanym w postaci granulatu na bazie skrobi (60 %) oraz polikaprolaktonu. Jego właściwości mechaniczne zbliżone są do właściwości innych tworzyw ropopochodnych (np. polietylenu), jednak Mater-Bi ulega całkowitej biodegradacji podczas kompostowania. Stosowany jest jako materiał opakowaniowy (ryc. 5 a ÷ d) do produkcji folii, termoformowanych tacek i pojemników, spienionych wyprasek i spienionego materiału wypełniającego wolne przestrzenie w opakowaniach transportowych [38].



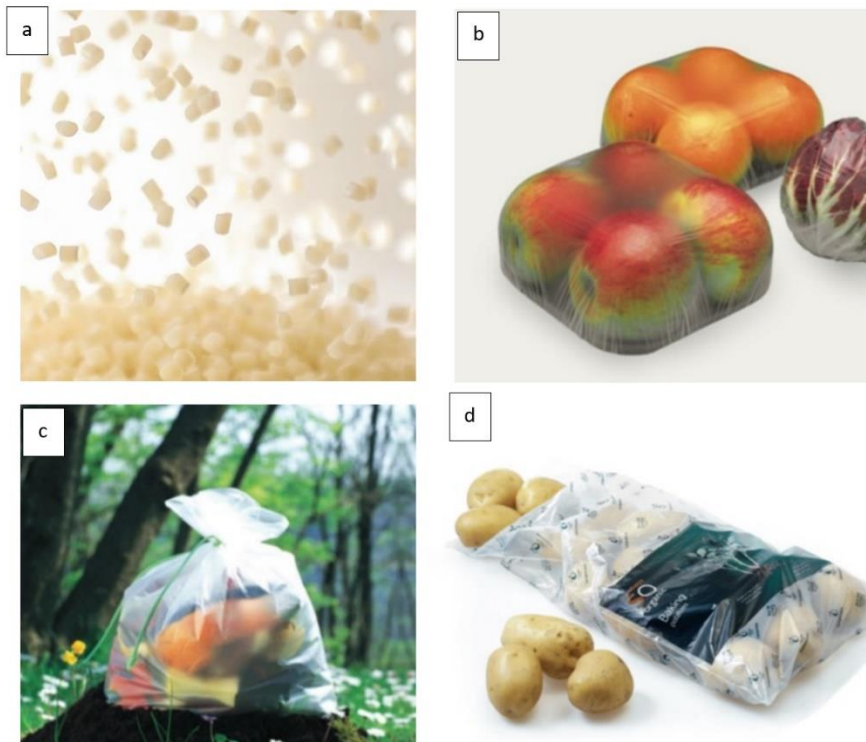
Rycina 5. Komercyjne opakowania z tworzywa Mater-Bi: a) siatki na owoce, b) spienione kształtki wypełniające karton, c) tacki na żywność, d) reklamówki biodegradowalne
Figure 5. Mater-Bi commercial packaging: a) mesh bags for fruit, b) foamed chips filling cardboard, c) food trays, d) compostable carrier bags

Objaśnienia / Explanatory notes:

Źródło / Source: <http://www.novamont.com> [38]

Bioplast produkowany jest przez niemiecką firmę Biotec. Zastosowana w tym produkcji skrobia ziemniaczana jest elementem biodegradowalnej kompozycji polika-

prolaktin-skrobia. Ponadto Bioplast charakteryzuje się wytrzymałością mechaniczną zbliżoną do polietylenu, choć jego parametry mogą ulegać zmianie w skrajnych warunkach wilgotności powietrza. Firma Biotec produkuje kilka typów termoplastycznego tworzywa Bioplast, przy czym jedno z nich - Bioplast 200 - wytworzone jest w 42 % z natywnej skrobi ziemniaczanej i w przeciwieństwie do skrobi termoplastycznej (TPS) nie wymaga użycia plastyfikatorów w procesie termoformowania. Firma produkuje to termoplastyczne tworzywo w postaci pelletu/granulek z przeznaczeniem m.in. do zastosowań medycznych, opakowań do żywności, torebek jedno- i wielorazowych. W 2001 r. Biotec opatentowało także skrobię termoplastyczną (TPS) z ziemniaka, nadającą się do produkcji opakowań formowanych wtryskowo lub metodą rozdmuchu, które jednakże wymagają użycia plastyfikatorów w procesie termoformowania (ryc. 6) [9].



Rycina 6. Komercyjne opakowania z Bioplastu: a) pellet/granulki tworzywa Bioplast, b-d) torebki jednorazowe na owoce i warzywa

Figure 6. Bioplast commercial packaging. a) pellet/granules of Bioplast material, b-c) single-use bags for fruit and vegetables

Objaśnienia /Explanatory notes:

Źródło/Source: <http://www.bioplast.it/en/biodeg> [9]

Bardzo obiecującym biotworzywem był Novon produkowany od 1991 r. przez farmaceutyczną firmę Warner-Lambert (USA) z dużym (80 ÷ 95 %) udziałem skrobi kukurydzianej i ziemniaczanej oraz dodatków podnoszących odporność tworzywa na działanie wilgoci. Produkowano z niego tacki, kubki i torby foliowe przeznaczone na odpady biodegradowalne. Tworzywo Novon 2020 służyło także do produkcji biodegradowalnych kształtek służących jako wypełniacze kartonów, które w kontakcie z wodą ulegały szybkiej defragmentacji i można je było łatwo zutylizować. Kolejne wersje tworzywa: Novon 3001 i 4001 zostały zaprojektowane z przeznaczeniem do formowania wtryskowego, przy czym ten drugi charakteryzowały wolniejszy czas rozpadu i większa elastyczność, zatem znalazł on zastosowanie w gastronomii, medycynie oraz do produkcji środków higieny osobistej. Pomimo wielkich oczekiwań i budowy fabryki w Illinois w USA firma, po trzech latach działalności zakładu, zawiesiła produkcję tego biotworzywa z uwagi na ponoszone straty ekonomiczne [51]. Na początku 1995 roku patenty na Novon zostały wykupione przez Churchill Technology, Inc., która ogłosiła wynalezienie „rewolucyjnego zielonego” plastiku, ale już w 1996 r. firma zbankrutowała i Novon został sprzedany, a nowym nabywcą został Robert Downie, były prezes firmy Churchill Technology, Inc. Obecnie brak jest wzmianek w literaturze o dalszych losach tego tworzywa.

Skrobia ziemniaczana może być substratem do produkcji kwasu mlekowego, który następnie wykorzystywany jest do otrzymywania polilaktydu (PLA), który jest poliestrem alifatycznym otrzymanym przez bezpośrednią kondensację kwasu mlekowego. Polimer ten otrzymuje się różnymi, dość kosztownymi metodami, z których jedną stanowi proces biotechnologiczny analogiczny do fermentacyjnego otrzymywania alkoholu etylowego. Polilaktyd służy do wyrobu opakowań (termoformowane tacki, pojemniki, torby, torebki do pakowania owoców i warzyw), a także do produkcji etykiet stosowanych do znakowania opakowań [58]. Termoplastyczny, nierozpuszczalny w wodzie PLA wykazuje właściwości mechaniczne zbliżone do polistyrenu, dlatego może być przetwarzany do postaci przezroczystych folii i sztywnych materiałów opakowaniowych o różnym stopniu biodegradowalności [58].

Innowacyjny na rynku polskim, a ponadto łatwy w produkcji materiał opakowaniowy na bazie kompozytu termoplastycznej skrobi ziemniaczanej z polilaktydem stworzyła grupa naukowców z Politechniki Gdańskiej [16]. Częściowe zastąpienie w materiale polilaktydu granulatem z TPS powoduje obniżenie kosztu produkcji opakowania o ok. 15 %, przy możliwości przetwarzania za pomocą wtrysku i rozdmuchu. Niestety wadą wszystkich opakowań z polilaktydu są specyficzne warunki potrzebne do kompostowania (odpowiednia wilgotność, pH, temperatura, pojemność buforowa, siła jonowa), co nie do końca spełnia wymogi Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904 z czerwca 2019 r., a opakowanie takie jest kosztowne [15]. Nie zmienia to faktu, iż opakowania z PLA są powszechnie produkowane, ich właściwości

funkcjonalne są zbliżone do opakowań syntetycznych, a w ostatnich latach prace naukowców skupiają się na obniżeniu kosztów produkcji tych opakowań przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej jakości materiałów.

Skrobia termoplastyczna (TPS), w swej czystej postaci, wykazuje słabe właściwości mechaniczne, takie jak niską wytrzymałość na rozciąganie i silne odkształcenia, co ogranicza jej zastosowanie w sztywnych opakowaniach czy foliach. Dodatkowo TPS charakteryzuje się wysoką higroskopijnością. W celu poprawy właściwości mechanicznych i sorpcyjnych tego biotworzywa tworzy się kompozyty TPS z różnymi dodatkami wzmacniającymi, takimi jak nanowłókna celulozy, recyklingowany granulat z tworzyw sztucznych np. rHDPE (recycled high-density polyethylene) czy rPET (recycled polyethylene terephthalate) [48]. Kluczowe w procesie otrzymywania kompozytów TPS z nanowłóknami celulozy jest równomierne zdyspergowanie wypełniacza w matrycy skrobiowej. Efekt ten jest trudny do osiągnięcia, dlatego większość badań naukowców w ostatnich latach skupia się na rozwiązaniu tego właśnie problemu technologicznego. Z kolei kompozyty skrobia termoplastyczna-polietylen są niekompatybilne i w celu poprawy właściwości funkcjonalnych wymagają użycia dodatkowych związków łączących dwie niemieszające się fazy (kompatybilizatorów), takich jak polietylen-co-alkohol winylowy (EVOH), polietylen-co-kwas akrylowy (EAA), polietylen-co-glicydylo-metakrylan (PEgMA) i polietylen-g-maleinian anhydrytowy (PEgMAH) [39].

Analizując literaturę przedmiotu, zaobserwowano, iż w ostatniej dekadzie w Europie nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania zastosowaniem skrobi termoplastycznej do produkcji opakowań biodegradowalnych. Według raportu Mordor Intelligence [71] światowa produkcja skrobi termoplastycznej (TPS) w 2023 roku wyniosła 201,49 kt i prognozuje się, iż w 2028 roku wyniesie ona 306,94 kt. Najszybciej rozwijają się rynki produkcji TPS Azji i Pacyfiku, natomiast największym rynkiem jest Europa (głównie Zachodnia). Liderami rynkowymi z kolei są firmy Novamont Sp.A. (Włochy), BIOTEC (Niemcy), Kuraray Co. Ltd (Plantic) (Japonia) oraz AGRANA (Austria). Jednym z najnowszych przykładów badań nad stosowaniem TPS do produkcji opakowań jest inicjatywa z rodzimego rynku [71]. W 2021 roku Polska Grupa Azoty S.A., przy współpracy z Siecią Badawczą Łukasiewicz oraz firmą Opakomet S.A., uruchomiła instalację do produkcji skrobi termoplastycznej z polskiego ziemniaka. Co warto dodać, technologia ta nie wymaga użycia plastyfikatorów. Według doniesień medialnych Grupa Azoty to pierwsza firma w Europie Środkowo-Wschodniej na rynku tworzyw w 100 % biodegradowalnych. Z uwagi na dużą uprawę ziemniaków w regionie i, co za tym idzie, powszechną dostępność skrobi ziemniaczanej, jak również ze względu na niewielką konkurencję innych firm w tej części Europy, Grupa Azoty staje się pionierem w wytwarzaniu granulatu TPS w Polsce, natomiast firma Opakomet S.A. – w produkcji opakowań biodegradowalnych na jego bazie [32]. Linia opracowanych

przez Grupę Azoty S.A. granulatów biodegradowalnych i kompostowalnych na bazie TPS nosi nazwę envifill®. Produkty te dedykowane są do przetwórstwa w technologii wytłaczania z rozdmuchem, wtryskiwania oraz do innych technologii, w tym technologii druku 3D, przy użyciu konwencjonalnych urządzeń do przetwórstwa tworzyw sztucznych.

Właściwości fizykochemiczne folii opakowaniowych z udziałem skrobi ziemniaczanej

Skrobia ziemniaczana natywna bądź modyfikowana znajduje także zastosowanie do produkcji powłok i folii jadalnych, których zadaniem jest m.in. ochrona produktu przed zepsuciem. Skrobiowe folie jadalne wykazują silne właściwości higroskopijne. Chłoną wilgoć z otoczenia, jak również z opakowanego produktu, np. świeżych owoców i warzyw pozbawionych skórki (tzw. żywności ready-to-eat), tracą przy tym ciągłość struktury. Znajdują zatem zastosowanie głównie do pakowania suchych produktów typu makaron, herbata, kawa rozpuszczalna. Ponadto w kompozycji z innymi biopolimerami bądź dodatkami funkcjonalnymi, folie skrobiowe mogą być stosowane jako osłonki na wędliny, separatory plastrów sera itp. [11, 40, 64]. Właściwości fizykochemiczne folii jadalnych (m.in. mechaniczne, barierowe, sorpcyjne) zależą od rodzaju i stężenia zastosowanej skrobi, ale także od udziału innych komponentów w materiale opakowaniowym, plastyfikatorów czy dodatków wzbogacających (np. związków przeciwdrobnoustrojowych, substancji przeciwutleniających, nanostruktur, substancji smakowo-zapachowych, barwników). Nie bez znaczenia dla tych parametrów ma wilgotność względna środowiska, w którym przechowywane są folie, a zatem także wilgotność samych folii. Jedną z zalet folii skrobiowych jest ich podatność na zgrzewanie. Przykładowo folie wytworzone ze skrobi ziemniaczanej i z sago wykazują bardzo dobrą podatność na zgrzewanie, a trwałość ich zgrzewu jest bliska 500 N/m, co jest wartością zbliżoną do wytrzymałości zgrzewu obserwowanej dla folii z tworzyw sztucznych, która wynosi powyżej 600 N/m [36]. Podstawowe właściwości folii jadalnych na bazie biopolimerów zestawiono z parametrami folii syntetycznych w tabeli 2. Wartości w tabeli różnią się w obrębie jednego rodzaju folii z uwagi na różne stężenia składników folii, metodologię wytwarzania folii bądź różnice w wykonaniu oznaczeń.

Rodzaj surowca wybranego do wykorzystania w produkcji folii jest ściśle związany ze składem ziarna skrobiowego, z jego kształtem i rozmiarem. Cechy te są istotne, gdyż wpływają na właściwości mechaniczne, barierowe, a przede wszystkim funkcjonalność folii skrobiowych. Właściwości sorpcyjne mają z kolei istotny wpływ na proces formowania folii oraz ich późniejsze zastosowanie [33].

Istnieje wiele doniesień naukowych, w których autorzy twierdzą, że im wyższa zawartość amylozy w skrobi, tym większa jest rozpuszczalność wykonanej z niej folii

Tabela 2. Wybrane właściwości folii na bazie polimerów naturalnych i tworzyw sztucznych

Table 2. Selected properties of films based on natural polymers and synthetic plastics

Polimer / Polymer		Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength [MPa]	Wydłużenie próbki aż do momentu zerwania / Elongation at break [%]	Rozpuszczalność w wodzie / Water solubility [%]	Przepuszczalność pary wodnej / Water vapor permeability [g/ m·s·Pa]
białko / protein	zeina / zein	2 [52] 20÷20,4 [54]	15,8 [52] 4,3÷7,4 [54]	16,9 [52] -	5,35×10 ⁻¹⁰ [23] -
	serwatkowe / whey	0,6÷12,1 [41]	4,4÷118,5 [41]	53 [67]	1,92×12 ⁻¹⁰ [67]
chitozan / chitosan		8,7÷64,3 [60] 82,4 [57] 60,7 [21]	11,9÷48,7 [60] 5,2 [57] 3,3 [21]	8,6÷11,0 [21]	4,5×10 ⁻¹¹ [21]
agar / agar		42,11[49]	6,51 [49]	-	7,21÷13,70×10 ⁻¹¹ [49]
skrobia / starch	pszenna / wheat	1,49÷23,42 [19]	0,53÷21,43 [19]	3,76÷27,66 [19]	3÷14×10 ⁻¹² [19]
	maniokowa / cassava	35,17 [48]	2,64 [48]	73 [60]	5,58÷11,22×10 ⁻¹¹ [48]
	kukurydziana / maize	1,40 [34] 7,1 [21]	79,21 [34] 22,5 [21]	25,64 [34] 13,5 [21]	17,7×10 ⁻¹¹ [21]
	wysoko-amylozowa kukurydziana / high-amylose maize	45,8 [54]	6,5 [52]	38 [8]	11,7÷14,7×10 ⁻⁹ [54]
	ziemniaczana / potato	4 [25] 4,1 [46] 16,1 [26]	93,5 [25] 12,6 [46] 17,6 [26]	28 [25] 16 [46] 6,2 [26]	5,6×10 ⁻¹⁰ [25] 1,27×10 ⁻¹⁰ [46] 84×10 ⁻¹⁰ [26]
folia PCV / PVC film		22,0 [59]	62,2 [59]	nierozpuszczalna/insoluble	1,83×10 ⁻¹³ [10]
folia celofanowa / cellophane film		55-124 [49] 85,8 [21]	16-60 [49] 14,4 [21]	nierozpuszczalna/insoluble	4,54-8,4×10 ⁻¹¹ [49] 5,6×10 ⁻¹¹ [20]
folia LDPE / LDPE film		16,2 [21] 20,4 [59] 9-17 [49]	68,7 [21] 67,8 [59] 500 [49]	nierozpuszczalna/insoluble	9,14×10 ⁻¹³ [21] 19×10 ⁻¹³ [49]
folia OPP/LLDPE / OPP/LLDPE film		176,5 [54]	32 [54]	nierozpuszczalna/insoluble	2,5×10 ⁻⁹ [54]
folia PP / PP film		22 [2]	645 [2]	nierozpuszczalna/insoluble	1,0×10 ⁻¹³ [10]

Objaśnienia: / Explanatory notes:

LDPE – Low-Density Polyethylene / polietylen małej gęstości; PVC – Polyvinyl Chloride / polichlorek winylu; OPP/LLDPE / orientowany polipropylen / liniowy polietylen małej gęstości / Oriented Polypropylene / Linear Low-Density Polyethylene; PP – polipropylen / Polypropylene

Źródło: opracowanie własne na podstawie [2, 8, 10, 19, 20, 21, 23, 25, 26, 34, 41, 46, 48, 49, 52, 54, 57, 59, 60, 67] / Source: own elaboration based on: [2, 8, 10, 19, 20, 21, 23, 25, 26, 34, 41, 46, 48, 49, 52, 54, 57, 59, 60, 67]

[6, 22, 57]. Zatem skrobia ziemniaczana, charakteryzując się niską zawartością amylozy, wykazuje mniejszą rozpuszczalność w wodzie niż skrobia pszenna czy kukurydziana [6]. Właściwość ta czyni ją dobrym materiałem do wytwarzania folii jadalnych o zwiększonej odporności na działanie wilgoci, np. podczas przechowywania w folii świeżych owoców, warzyw, mięsa czy innych produktów o dużej zawartości wody.

Biorąc pod uwagę zróżnicowane wartości parametrów fizykochemicznych folii w zależności od cytowanego źródła (tabela 2), można zauważyć, że folie na bazie skrobi ziemniaczanej cechuje dość niska wytrzymałość na rozciąganie (Tensile Strength), ale duża elastyczność (Elongation at break), porównywalna do folii celofanowej, czy folii OPP/LLDPE. Folie ze skrobi ziemniaczanej wykazują także niższą przepuszczalność pary wodnej w stosunku do materiałów wytworzonych z innych biopolimerów. Te zróżnicowane wartości parametrów fizykochemicznych folii skrobiowych, jak i wytworzonych na bazie innych biopolimerów, mogą wynikać z różnic w zastosowanych metodach pomiarowych, m.in. z różnej wilgotności względnej folii wziętej do pomiaru, temperatury pomiaru, grubości folii, czasu pomiaru itp. Jednakże dzięki dobrej biokompatybilności z polimerami naturalnymi pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, jak również z wieloma dodatkami bioaktywnymi, właściwości folii skrobiowych można modyfikować aby dopasować do konkretnego przeznaczenia [45].

Do produkcji folii jadalnych można wykorzystać standardowe techniki stosowane w przypadku polimerów niebiodegradowalnych: wylewanie, ekstruzja i termiczne formowanie [5]. Wylewanie, czyli tzw. metoda na mokro, jest jednak najpopularniejsza i najczęściej stosowana do otrzymywania jadalnych folii hydrokoloidowych. Metoda ta najogólniej polega na zmieszaniu materiału matrycowego i ewentualnych dodatków z odpowiednim rozpuszczalnikiem (wodą, etanolem lub ich mieszaniną), doprowadzenie mieszaniny do określonej temperatury, niekiedy również pH, a następnie usunięciu rozpuszczalnika poprzez suszenie [44]. Proces ten w przypadku folii skrobiowych można podzielić na kilka etapów: żelowanie, ewentualna homogenizacja, wylewanie i suszenie. Na prawidłowy przebieg procesu żelowania decydujący wpływ ma temperatura kleikowania, która uzależniona jest nie tylko od rodzaju skrobi, ale także od obecności plastyfikatora, bądź innych dodatków (ekstraktów roślinnych, olejków eterycznych, nanowypełniaczy, innych biopolimerów, kwasów). Ekstruzja i formowanie termiczne są dużo kosztowniejszymi metodami, głównie z uwagi na konieczność zastosowania specjalistycznych urządzeń.

Wady folii na bazie polimerów naturalnych

Folie na bazie polimerów ze źródeł odnawialnych, pomimo wielu zalet, wykazują także liczne wady ograniczające ich powszechne zastosowanie. Przede wszystkim na rynku światowym brak jest technologii, które pozwalałyby na dużą komercyjną produkcję folii na bazie polisacharydów. Ograniczeniem jest tutaj zbyt duża ilość wody,

stanowiącej główny rozpuszczalnik polimeru, który należy szybko usunąć na etapie suszenia folii, co jest trudne i kosztowne. Folie uzyskane metodą wylewania mają także zróżnicowaną jakość i cechy fizykochemiczne. Z tego względu ustępują one nadal w wielu zastosowaniach ich odpowiednikom pochodzenia petrochemicznego. Przede wszystkim biodegradowalne tworzywa są droższe od występujących na rynku materiałów syntetycznych, jednak warto podkreślić, że ich cena stale maleje i przewiduje się, że w najbliższych latach może zrównać się z ceną klasycznych tworzyw polimerowych pochodzenia petrochemicznego. Cena detaliczna skrobi natywnej zależy od pochodzenia botanicznego rośliny, z której jest pozyskana, ale przeciętnie wynosi obecnie ok. $4,5 \div 10$ PLN/kg. Cena granulatu z TPS jest większa (ok. $9 \div 20$ PLN/kg – w 2010 r., ok. 10 zł w 2021 r.) niż średnia cena tworzyw sztucznych w 2023 r. (od 4,79 PLN/kg – HDPE wtrysk, 5,34 PLN/kg – LDPE folia, do 19,79 PLN/kg - PC transparentny), ale niższa niż PBAT, PLA, PBS ($2,9 \div 5,2$ USD/kg) [3, 50].

Tworzywa biodegradowalne ustępują konwencjonalnym polimerom również pod względem właściwości mechanicznych: często są zbyt kruche lub sztywne, albo mają za małą wytrzymałość na rozciąganie. Niektóre z nich są nieodporne na działanie wody i pary wodnej, co znacznie ogranicza ich zastosowanie np. do pakowania świeżej żywności. Tworzywa na bazie skrobi ziemniaczanej cechują niewystarczające właściwości mechaniczne, szczególnie niska wartość wytrzymałości na rozciąganie i podatność na deformacje. Z kolei duża hydrofilowość, znaczna lepkość i słabe właściwości przepływowe (*flow properties*) powodują utrudnienia zarówno na etapie kształtowania linii technologicznej, jak i bieżącego użytkowania [1, 19, 45, 46].

Wyzwania dla branży opakowaniowej

Z uwagi na liczne wady bioopakowań najnowsze badania naukowców koncentrują się na modyfikowaniu właściwości materiałów na bazie naturalnych polimerów poprzez stosowanie układów różnych biopolimerów i dodatków uszlachetniających. Jednym ze sposobów polepszenia właściwości folii biopolimerowych jest wytwarzanie kompozytów wielowarstwowych (folii o wielofunkcyjnym działaniu), często z dodatkiem nanowłókien, nanoglinek i nanocząstek metali [2, 12, 66].

Szczególny nacisk kładzie się na produkcję folii aktywnych i inteligentnych. Te pierwsze umożliwiają wzajemne i kontrolowane oddziaływanie produktu z opakowaniem i otoczeniem. Powstają one dzięki włączeniu do matrycy folii substancji o charakterze aktywnym, której lub których zadaniami są m.in. [29, 30, 35, 47]:

- ograniczenie (bądź kontrola) wymiany gazów i pary wodnej pomiędzy środowiskami z obu stron folii,
- wydłużenie przydatności do spożycia zapakowanej żywności (przez wprowadzenie substancji o działaniu przeciwbakteryjnym, antyoksydacyjnym),
- poprawa wartości odżywczej (przez zastosowanie dodatku nutraceutyków),

– kontrola smaku i zapachu.

Opakowania aktywne do żywności dzielą się na opakowania absorbujące (tlen, ditlenek węgla, wodę, etylen lub związki zapachowe), opakowania emitujące (ditlenek węgla, etylen lub związki zapachowe), systemy opakowaniowe o właściwościach antybakteryjnych, przeciwutleniających oraz zabezpieczających barwę produktu [35]. Najczęściej stosowanymi związkami wzbogacającymi materiały biopolimerowe, które modyfikują w pożądanym kierunku ich właściwości funkcjonalne i przedłużają trwałość przechowalniczą owiniętego produktu są [35, 42, 56]:

- emitory CO₂: kwas cytrynowy, wodorowęglan sodu, węglan żelaza;
- pochłaniacze etylenu: tlenki metali, węgiel aktywny, ditlenek tytanu;
- substancje o działaniu przeciwutleniającym: olejki eteryczne, ekstrakty roślinne, związki fenolowe, ligninia;
- substancje o działaniu mikrobiologicznym: olejki eteryczne, metale, chitozan, ni-zyna.

Folie inteligentne z kolei dostarczają konsumentowi informacji o jakości i świeżości produktu, a zatem jego bezpieczeństwie w trakcie przechowywania, bez potrzeby otwarcia samego opakowania. Jest to możliwe na skutek umieszczenia w strukturze folii różnych substancji spożywczych, reagujących zmianą zabarwienia na skutek niekorzystnych zmian zachodzących w żywności podczas przechowywania, zwłaszcza zmiany pH. Do najczęściej stosowanych dodatków zmieniających barwę folii przy zmianie odczynu produktu są m.in. ekstrakty z buraka, jeżyny, czarnego bzu, zielonej herbaty, kurkuminy [17, 29, 30].

Badane są nowe materiały opakowaniowe na bazie biopolimerów typu skrobia z dodatkiem pulp owocowo-warzywnych (np. z mango, dyni, marchwi) m.in. do produkcji kolorowych, nieprzejrzystych folii [42, 56]. Takie atrakcyjne wizualnie i smakowo folie mogą znaleźć zastosowanie jako alternatywa do glonów nori w sushi, które unikane są przez osoby silnie na nie uczulone. Ważnym kierunkiem rozwoju biotworzyw są materiały wielowarstwowe, m.in. na bazie furceleranu, skrobi, chitozanu z dodatkiem składników aktywnych: hydrolizatu żelatyny (np. ze skóry karpia), kurkuminy, kapsaicyny, montmorylonitu i nanocząstek srebra, tlenku krzemu, tlenku tytanu [29, 30, 31, 33, 35, 36, 66].

Kolejnym wyzwaniem dla branży opakowaniowej jest opracowanie technologii wytwarzania sztywnych materiałów, które można formować w dowolne kształty (tacki, doniczki, naczynia jednorazowe), o właściwościach zbliżonych do tworzyw sztucznych, ale które w całości będą składały się z polimerów ze źródeł odnawialnych. Obecnie naukowcy podejmują próby wytworzenia takich opakowań na bazie odpadów przemysłu spożywczego, np. z wyłoków owocowych i warzywnych, fusów z herbaty, włókien lnianych [24, 27, 28, 31, 43, 62]. Kluczowe jest tu jednak dostosowanie istniejących dla tworzyw sztucznych technologii produkcji ułatwiających komercjalizację

tego typu opakowań. Ponadto ważne jest otrzymywanie materiałów o powtarzalnych cechach i wysokiej jakości, co pozwoliłoby na uzyskanie pełnej konkurencyjności między opakowaniami biodegradowalnymi a pochodzącymi z sztucznych surowców petrochemicznych. Największym jednak obecnie wyzwaniem dla producentów opakowań z biotworzyw jest zapewnienie odpowiedniej barierowości tych materiałów wobec wody, jak i zadowalających właściwości mechanicznych.

Wnioski

1. W ostatnich kilkunastu latach rynek opakowań w Polsce i na świecie zmienia się dynamicznie. Zmiany te zostały niejako wymuszone poprzez proekologiczne ustawodawstwo, do respektowania którego zobowiązani są producenci opakowań.
2. Jednym z ważniejszych trendów na rynku opakowań są działania zmierzające w kierunku zastąpienia tworzyw syntetycznych przyjaznymi dla środowiska biotworzywami na bazie polimerów naturalnych oraz doskonalenia ich właściwości funkcjonalnych.
3. Skrobia jako jeden z najpowszechniej występujących polimerów o wszechstronnym zastosowaniu jest użytecznym surowcem do produkcji bioopakowań, szczególnie kompozytów skrobi w jej ziarnistej formie oraz w formie granulatu skrobi termoplastycznej (TPS) z innymi polimerami zarówno pochodzenia petrochemicznego, jak i z surowców odnawialnych.
4. Obecnie badania koncentrują się na wykorzystaniu skrobi do produkcji aktywnych i inteligentnych folii jadalnych, kompozytów wielowarstwowych z dodatkiem nanostruktur, giętkich folii i sztywnych opakowań z dodatkiem pulp owocowo-warzywnych, jak również z udziałem surowców odpadowych przemysłu spożywczego.
5. Największym wyzwaniem dla naukowców i producentów opakowań jest opracowanie tworzywa biodegradowalnego odpornego na działanie wody i o dobrej wytrzymałości mechanicznej typowej dla tworzyw sztucznych.

Literatura

- [1] Alvani K., Qi X., Tester R. F., Snape C. E.: Physico-chemical properties of potato starches. *Food Chem.*, 2011, 125(3), 958-965.
- [2] Antosik A.K., Kowalska U., Stobińska M., Dziecioł P., Pieczykolan M., Kozłowska K., Bartkowiak A. Development and characterization of bioactive polypropylene films for food packaging applications. *Polymers*, 2021, 13(20), #3478.
- [3] Bai J. Pei. H., Zhou X., Xie X.: Reactive compatibilization and properties of low-cost and high-performance PBAT/thermoplastic starch blends. *Eur. Polym. J.*, 2021, 132, #110198.
- [4] Baldwin E.A., Hagenmaier R., Bai J. (Eds.): *Edible coatings and films to improve food quality*. CRC Press, 2011.

- [5] Basiak E., Lenart A.: Skrobia jako składnik powłok jadalnych. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2012, (2), 86-90.
- [6] Basiak E., Lenart A., Debeaufort F.: Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017, 98, 348-356.
- [7] Bertoft E., Blennow A.: Structure of potato starch. In *Advances in Potato Chemistry and Technology*. Academic Press, 2016.
- [8] Bertuzzi M.A., Armada M., Gottifredi J.C.: Physicochemical characterization of starch based films. *J. Food Engineer.*, 2007, 82(1), 17-25.
- [9] Biotec, 2023. Pobrano z: <http://www.bioplast.it/en/biodeg> 20.09.2023
- [10] Bourlieu C., Guillard V., Vallès-Pamiès B., Guilbert S., Gontard N.: Edible moisture barriers: how to assess of their potential and limits in food products shelf-life extension?. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2009, 49(5), 474-499.
- [11] Chen H., Alee M., Chen Y., Zhou Y., Yang M., Ali A., ... Yu L.: Developing edible starch film used for packaging seasonings in instant noodles. *Foods*, 2001, 10(12), #3105.
- [12] Cierpiszewski R.: Wykorzystanie nanokompozytów polimerowych zawierających nanocząstki metali jako materiałów opakowaniowych. *Engineeri. Sci. Technol. / Nauki Inżynierskie i Technologie*, 2021, 1(37), 57-74.
- [13] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 94/62/WE z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych, Dz.U. L 365 z 31.12.1994.
- [14] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/852 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych. OJ L 150, 14.6.2018.
- [15] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904 z dnia 5 czerwca 2019 r. w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko, Dz.U. L 155 z 12.6.2019.
- [16] Espacenet. Biodegradable thermoplastic polymer composition, method for its manufacture and use thereof. European Patent EP3064542A1, 2016. Pobrano z: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/052824208/publication/EP3064542A1?q=pn%3DEP3064542>
- [17] Etxabide A., Maté J.I., Kilmartin P.A.: Effect of curcumin, betanin and anthocyanin containing colourants addition on gelatin films properties for intelligent films development. *Food Hydrocoll.*, 2021, 115, #106593.
- [18] European Bioplastics, 2023. What are bioplastics? Pobrane z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> [20.09.2023].
- [19] Farahnaky A., Saberi B., Majzoobi M.: Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films. *Journal of Texture Studies*, 2013, 44(3), 176-186.
- [20] Galus S., Arik Kibar E.A., Gniewosz M., Kraśniewska K.: Novel materials in the preparation of edible films and coatings - A review. *Coatings*, 2020, 10(7), #674.
- [21] Garcia M.A., Pinotti A., Zaritzky N.E.: Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. *Starch-Stärke*, 2006, 58(9), 453-463.
- [22] Ghanbarzadeh B., Almasi H., Entezami A.A.: Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Ind. Crops Prod.*, 2011, 33(1), 229-235.
- [23] Ghanbarzadeh B., Musavi M., Oromiehie A.R., Rezayi K., Rad E.R., Milani J.: Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2007, 40(7), 1191-1197.
- [24] Gheribi R., Habibi Y., Khwaldia K.: Prickly pear peels as a valuable resource of added-value polysaccharide: Study of structural, functional and film forming properties. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, 126, 238-245.

- [25] Gómez-Aldapa C.A., Velazquez G., Gutierrez M.C., Rangel-Vargas E., Castro-Rosas J., Aguirre-Loredo R.Y. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. *Mat. Chem. Phys.*, 2020, 239, #122027.
- [26] Guo Z., Gou Q., Yang L., Yu Q. L., Han L. Dielectric barrier discharge plasma: A green method to change structure of potato starch and improve physicochemical properties of potato starch films. *Food Chem.*, 2022, 370, 130992.
- [27] Gustafsson J., Landberg M., Bátori V., Åkesson D., Taherzadeh M.J., Zamani A.: Development of bio-based and 3D objects from apple pomace. *Polymers*, 2019, 11, #289.
- [28] Hanani Z.A.N., Husna A.B.A., Syahida S.N., Khaizura M.A.B.N., Jamilah B.: Effect of different fruit peels on the functional properties of gelatin/polyethylene bilayer films for active packaging. *Food Pack. Shelf Life*, 2018, 18, 201-211.
- [29] Jamróz E., Kulawik P., Guzik P., Duda I.: The verification of intelligent properties of furcellaran films with plant extracts on the stored fresh Atlantic mackerel during storage at 2°C. *Food Hydrocol.*, 2019, 97, #105211.
- [30] Jamróz E., Kulawik P., Krzyściak P., Talaga-Ćwiertnia K., Juszcak L.: Intelligent and active furcellaran-gelatin films containing green or pu-erh tea extracts: Characterization, antioxidant and antimicrobial potential. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, 122, 745-757.
- [31] Jamróz E., Tkaczewska J., Kopeć M., Cholewa-Wójcik A.: Shelf-life extension of salmon using active total biodegradable packaging with tea ground waste and furcellaran-CMC double-layered films. *Food Chem.*, 2022, 383, #132425.
- [32] Kierunek Chemia 2022. Grupa Azoty S.A. rozwija technologie oparte na skrobi termoplastycznej Pobrano z: <https://www.kierunekchemia.pl/artykul,92324,grupa-azoty-s-a-rozwija-technologie-oparte-na-skrobi-termoplastycznej.html> [20.09.2023].
- [33] Li X., Qiu C., Ji N., Sun C., Xiong L., Sun Q.: Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. *Carbohydr. Polym.*, 2015, 121, 155-162.
- [34] Liu C., Jiang S., Zhang S., Xi T., Sun Q., Xiong L.: Characterization of edible corn starch nanocomposite films: The effect of self-assembled starch nanoparticles. *Starch-Stärke*, 2016, 68(3-4), 239-248.
- [35] Mikus M., Galus S. Biopolimerowe materiały aktywne do żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2023, 30, 2(135), 18-32.
- [36] Nafchi A.M.: Mechanical, barrier, physicochemical, and heat seal properties of starch films filled with nanoparticles. *J. Nano Res.*, 2013, 25, 90-100.
- [37] Nowacki W.: Innowacyjność i optymalizacja procesów przygotowania i sprzedaży ziemniaków w różnych segmentach rynkowych. *Ziemniak Polski*, 2018, 28(3).
- [38] Novamont 2023, Pobrane z: <http://www.novamont.com> [20.09.2023].
- [39] Oner B., Gokkurt T., Aytac A. Studies on compatibilization of recycled polyethylene/thermoplastic starch blends by using different compatibilizer. *Open Chemistry*, 2019, 17(1), 557-563.
- [40] Onyeaka H., Obileke K., Makaka G., Nwokolo N.: Current research and applications of starch-based biodegradable films for food packaging. *Polymers*, 2022, 14(6), #1126.
- [41] Osés J., Fernández-Pan I., Mendoza M., Maté J.I.: Stability of the mechanical properties of edible films based on whey protein isolate during storage at different relative humidity. *Food Hydrocol.*, 2009, 23(1), 125-131.
- [42] Otoni C.G., Avena-Bustillos R.J., Azeredo H.M., Lorevice M.V., Moura M.R., Mattoso L.H., McHugh T.H.: Recent advances on edible films based on fruits and vegetables - a review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2017, 16(5), 1151-1169.
- [43] Otoni C.G., Lodi B.D., Lorevice M.V., Leitão R.C., Ferreira M.D., de Moura M.R., Mattoso L.H.: Optimized and scaled-up production of cellulose-reinforced biodegradable composite films made up of carrot processing waste. *Ind. Crops Prod.*, 2018, 121, 66-72.

- [44] Pająk P., Fortuna T., Przetaczek-Roznowska I. Opakowania jadalne na bazie białek i polisacharydów-charakterystyka i zastosowanie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, 20(2), 5-18.
- [45] Pająk P., Gałkowska D., Juszcak L., Khachatryan G.: Octenyl succinylated potato starch-based film reinforced by honey-bee products: Structural and functional properties. *Food Pack. Shelf Life*, 2020 34, #100995.
- [46] Pająk P., Przetaczek-Roznowska I., Juszcak L. (2019). Development and physicochemical, thermal and mechanical properties of edible films based on pumpkin, lentil and quinoa starches. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, 138, 441-449.
- [47] Perera K.Y., Sharma S., Pradhan D., Jaiswal A.K., Jaiswal S.: Seaweed polysaccharide in food contact materials (active packaging, intelligent packaging, edible films, and coatings). *Foods*, 2021, 10(9), #2088.
- [48] Pérez-Pacheco E., Canto-Pinto J.C., Moo-Huchin V.M., Estrada-Mota I.A., Estrada-León R.J., Chel-Guerrero L.: Thermoplastic starch (TPS)-cellulosic fibers composites: mechanical properties and water vapor barrier: a review. *Composites from Renewable and Sustainable Materials*, 2016, 85.
- [49] Phan The D., Debeaufort F., Voilley A., Luu D.: Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. *J. Food Engin.*, 2009, 90, 548-558.
- [50] Plastech 2023. Ceny tworzyw sztucznych. Pobrano z: <https://www.plastech.pl/ceny-tworzyw> 20.09.2023.
- [51] Platt D.K.: Biodegradable polymers: market report. iSmithers Rapra Publishing, 2006. <https://www.globalspec.com/reference/48322/203279/chapter-5-the-starch-based-biodegradable-polymer-market>
- [52] Rakotonirainy A.M., Padua G.W.: Effects of lamination and coating with drying oils on and barrier properties of zein films. *J. Agri. Food Chem.*, 2001, 49(6), 2860-2863.
- [53] Röper H.: Renewable raw materials in Europe—industrial utilisation of starch and sugar. *Starch-Stärke*, 2002, 54(3-4), 89-99.
- [54] Ryu S.Y., Rhim J.W., Roh H.J., Kim S.S.: Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2022, 35, 680-686.
- [55] Souza A.C.D., Goto G.E.O., Mainardi J.A., Coelho A.C.V., Tadini C.C.: Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: Antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2013, 54(2), 346-35
- [56] Souza C.O., Silva L.T., Silva J.R., López J.A., Veiga-Santos P., Druzian J.I.: Mango and acerola pulps as antioxidant additives in cassava starch bio-based film. *J. Agri. Food Chem.*, 2011, 59(6), 2248-2254.
- [57] Suyatma N.E., Copinet A., Tighzert L., Coma V.: Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends. *J. Polym. Environ.*, 2004, 12 (1), 1-6.
- [58] Swetha T.A., Bora A., Mohanrasu K., Balaji P., Raja R., Ponnuchamy K., ... Arun A.: A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, 123715.
- [59] Swinkels J.J.M. Composition and Properties of Commercial Native Starches. *Starch-Stärke*, 1985, 37, 1-5.
- [60] Thakhiew W., Devahastin S., Soponronnarit S.: Effects of drying methods and plasticizer concentration on some physical and mechanical properties of edible chitosan films. *J. Food Engin.*, 2010, 99, 216-224.
- [61] Tongdeesoontorn, W., Mauer, L. J., Wongruong, S., Sriburi, P., & Rachtanapun, P. (2012). Mechanical and physical properties of cassava starch-gelatin composite films. *Int. J. Polym. Mat.*, 2012, 61(10), 778-792.

- [62] Urbina L., Eceiza A., Gabilondo N., Corcuera M.A. Retegi A.: Valorization of apple waste for active packaging: multicomponent polyhydroxyalkanoate coated nanopapers with improved hydrophobicity and antioxidant capacity. *Food Pack. Shelf Life*, 2019, 21, #100356.
- [63] Ustawa z dnia 14 kwietnia 2023 r. o zmianie ustawy o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej oraz niektórych innych ustaw (Dz.U. z 9 maja 2023 r., poz. 877).
- [64] Wiśniewski J., Zasada L., Galus S.: An attempt to develop fast dissolving biopolymer-based pouches for instant coffee®. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2022, 2, 70-78.
- [65] Vilpoux O.F., Junior J.F.S.S.: Global production and use of starch. In *Starchy Crops Morphology, Extraction, Properties and Applications*. Academic Press, 2023.
- [66] Zhang R., Wang X., Cheng M.: Preparation and characterization of potato starch film with various size of nano-SiO₂. *Polymers*, 2018, 10(10), #1172.
- [67] Zhang X., Zhao Y., Li Y., Zhu L., Fang Z., Shi Q.: Physicochemical, mechanical and structural properties of composite edible films based on whey protein isolate/psyllium seed gum. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, 153, 892-901.
- [68] https://agriculture.ec.europa.eu/system/files/2022-11/cdg-arable-crops-2022-10-20-minutes_en.pdf
- [69] <https://bioplasticseurope.eu/about>
- [70] https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_7155.
- [71] <https://mordorintelligence.com/industry-reports/global-thermoplastic-starch-market>

**POTATO STARCH AND OTHER BIOPOLYMERS AS AN ALTERNATIVE TO PLASTICS –
LEGAL REGULATIONS, OPPORTUNITIES AND CHALLENGES
FOR THE PACKAGING INDUSTRY**

S u m m a r y

Background: Food packaging plays a crucial role throughout the product life-cycle, serving protective, informational and marketing functions. It should be durable, functional, safe and cost-effective. Non-biodegradable synthetic materials, primarily derived from petroleum, dominate the global production of food packaging. In recent years, intensive research has been focused on the development and improvement of both biodegradable and non-biodegradable packaging made from polymers derived from renewable resources. These so-called bioplastics exhibit properties similar to synthetic materials, but offer additional benefits, including improved functionality and compostability. Starch which is used particularly as a base for producing edible films and thermoplastic starch (TPS) appears particularly promising in this regard.

Results and Conclusions: The aim of the study was to discuss the latest legal regulations regarding packaging and the management of packaging waste in Poland and Europe. An overview of previous research achievements was presented concerning the development of new, competitive materials for packaging derived from renewable resources, with a specific focus on starch as a promising substrate for innovative biopackaging. The limitations arising from the use of natural polymers as substitutes for synthetic materials were also discussed, along with potential challenges for the packaging industry. Attempts to produce innovative multilayer materials, composites with polyolefins, materials with nanostructures, active and intelligent packaging and packaging based on waste products from food industry were outlined. Based on literature reports, it can be concluded that bioplastics derived from renewable polymers offer an interesting alternative to traditional synthetic packaging, with starch being a promising substrate for the production of edible films and composite materials.

Key words: potato starch, biodegradable packaging, legal regulations, packaging materials, starch films 