

## **BIODEGRADIBILNI BIOPOLIMERNI MATERIJALI ZA KONTROLISANO OTPUŠTANJE ANTIMIKROBNIH SUPSTANCI**

**Nemanja Simović**

Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet, Srbija

E-mail: nemanja\_si@yahoo.com

### **Izvod**

Poslednjih godina sve više se teži upotrebi biorazgradivih biopolimernih materijala, uglavnom u primeni za aktivno pakovanje voća i povrća, kao i za kontrolisano otpuštanje lekova i biopesticida. Zbog sve veće težnje za proizvodnjom sveže i zdrave hrane, sa produženim rokom trajanja, razvijaju se novi antimikrobni aktivni sistemi na bazi biopolimera koji su ekološki prihvatljivi za živi svet. Upotreba biodegradibilnih biopolimernih materijali za kontrolisano otpuštanje antimikrobnih komponenti i dalje je dosta ograničena na tržištu usled nedostatka zakonskih regulativa. Kada se ovaj problem bude prevazišao, upotreba takve vrste antimikrobne zaštite u cilju smanjenja korišćenja materijala koji su štetni za životnu sredinu, postaće sve više dostupna potrošačima radi sprečavanja prenošenja patogena.

**Ključne reči:** aktivno pakovanje, biodegradabilni biopolimeri, antimikrobna zaštita.

### **UVOD**

Zbog porasta svetske populacije i promene u načinu života, sve su veći izazovi da se obezbede potrebne količine čiste, sveže i kvalitetne hrane. Istovremeno, potrebno je smanjiti otpad od hrane uzrokovan kratkim rokom trajanja namirnica, a naročito voća i povrća. Do kvarenja voća i povrća dolazi usled oksidacije, kontaminacije mikroorganizmima (razvoja bakterija, gljiva, plesni) i prisutnosti nepoželjnih insektata. Zbog nedostatka svesti o štetnosti, otpad od hrane uglavnom završi na deponijama emitujući štetne gasove. Gubici hrane nisu samo finansijski već su i ekološki problem, jer su odgovorni i za stvaranje oko 10 % emisije svih gasova sa efektom staklene bašte.

Tradicionalni, pasivni materijali za pakovanje poput stakla, plastike i kartona su dizajnirani tako da budu inertni. U poslednje vreme, plastika je na meti kritika pošto predstavlja opasnost po životnu sredinu. Međutim, inovativni materijali imaju dodatnu, aktivnu ulogu u održavanju kvaliteta i produžavanju roka

trajanja voća i povrća, smanjujući otpad od hrane i zadovoljavajući ekološke zahteve. Zato je aktivno pakovanje ciljano napravljeno da sadrži supstance koje reaguju sa atmosferom unutar ambalaže ili sa upakovanim proizvodom u cilju ublažavanja neželjenih procesa. Aktivna pakovanja mogu biti adsorpcionog ili otpuštajućeg karaktera. Adsorberi ili upijajuće podloge služe da adsorbuju neželjenu vlagu, kiseonik, etilen itd. Aktivna pakovanja sa otpuštajućim dejstvom su najčešće na bazi polimernih materijala u kojima su inkorporirani antioksidanti i/ili antimikrobni agensi.

Ovaj rad govori o različitim tipovima aktivnog pakovanja sa akcentom na savremeno pakovanje voća i povrća na bazi biodegradibilnih biopolimernih materijala sa antimikrobnim dejstvom koja su u poslednje vreme dosta privukla pažnju. I dalje je veliki izazov napraviti materijale, koji pokazuju dobra antimikrobna, antioksidativna i mehanička svojstva, od jeftinih, netoksičnih i ekološki prihvatljivih sirovina. Međutim, moderna tehnologija antimikrobnog aktivnog pakovanja na bazi biodegradibilnih biopolimernih materijala može ubuduće da ponudi adekvatno rešenje.

### **Antimikrobna zaštita**

Mikrobno kvarenje je najčešći uzrok kvarenja voća i povrća, a za njegovo sprečavanje može se koristiti nekoliko metoda. Pored tradicionalnih metoda za sprečavanje kvarenja kao što su zamrzavanje, hlađenje, sušenje itd., koriste se i novije tehnike kao što su zračenje, impulsno električno polje, obrada pod visokim pritiskom, modifikovanje atmosfere i dodavanje mikrobioloških komponenti. Antimikrobna zaštita je vrsta aktivnog pakovanja koja smanjuje ili usporava rast mikroorganizama koji uzrokuju kvarenje hrane i pojavu bolesti koje se prenose hranom. Ova nova tehnologija očuvanja voća i povrća zasniva se na sprečavanju rasta mikroba čime se utiče na bezbednost i produženje roka trajanja hrane. Plastika se masivno koristi kao materijal za pakovanje zbog dobrih mehaničkih svojstva i niske cene, međutim ovi materijali nisu biorazgradivi. Zbog toga biorazgradiva ambalaža može biti dobra alternativa. Poslednjih godina raste broj istraživanja o antimikrobnim aktivnim sistemima na bazi biorazgradivih materijala kao što su proteini, polisaharidi i lipidi. Mnoge antimikrobne komponente kao što su eterična ulja, enzimi i bakteriocini se efikasno ugrađuju u biorazgradive filmove. Njihovo ugrađivanje u polimernu matricu omogućava inhibiciju rasta nepoželjnih mikroorganizama na voću i povrću sa ciljem održavanja kvaliteta i bezbednosti hrane, a samim tim se produžava rok trajanja proizvoda. Antimikrobne supstance imaju inhibitorsku aktivnost protiv određenih mikroorganizama zato je važno odabrati odgovarajući antimikrobnu aktivnu komponentu koja će biti ugrađena u polimernu matricu. Biorazgradiva antimikrobna zaštita može biti napravljena

od prirodnih polimera koji takođe poseduju antimikrobno dejstvo ili ugradnjom antimikrobnih komponenti u biopolimer. Koriste se razne vrste antimikrobnih komponenti kao što su eterična ulja (npr. ulje cimeta, origana, limun trave), biljni ekstrati (ekstrat limuna), bakteriocini (npr. nizin), enzimi (lizozim), hitozan, organske kiseline (laurinska kiselina), nanomaterijali (npr. nanočestice srebra), soli metala (cink-acetat), oksidi metala ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ), helatni agensi npr. etilen diamin tetra-sirćetna kiselina (EDTA) i mnoge druge supstance sa antimikrobnim i antioksidativnim svojstvima (Corrales i sar., 2014). Antimikrobne komponente mogu biti ugrađene u samom pakovanju, ili u atmosferi pakovanja (Han, 2005). Prema načinu delovanja antimikrobne komponente, antimikrobna zaštita se može klasifikovati u tri pravca: oslobađanje, apsorpcija i imobilizacija (Cho i sar., 2010). Kod prvog tipa, antimikrobno dejstvo se postiže oslobađanjem antimikrobne supstance iz materijala za pakovanje i deluje direktno na hranu. Antimikrobna supstanca se otpušta u upakovanu hranu, bilo na kontrolisan ili nekontrolisan način, kako bi se sprečio rast nepoželjnih bakterija. U slučaju kontrolisanog oslobađanja, antimikrobno jedinjenje ugrađeno u aktivno pakovanje se oslobađa na hranu na kontrolisan način kako bi se inhibirao rast mikroba (La Coste i sar., 2005). Drugi tip se odnosi na materijale za pakovanje koji apsorpcijom eliminišu kiseonik i vlagu. I kiseonik i vlaga omogućavaju rast mikroorganizama, kao što su bakterije, plesni i gljivice. Iako apsorberi kiseonika možda nisu namenjeni da budu antimikrobni agensi, oni indirektno inhibiraju rast mikroba. Apсорber vlage smanjuju aktivnost vode i na taj način sprečavaju rast bakterija, gljivica i plesni. Razvijeni su aktivni sistemi zasnovani na imobilizaciji antimikrobnih supstanci u ili na polimernu matricu. Ova vrsta pakovanja ne oslobađa antimikrobne supstance već potiskuje rast mikroorganizama na kontaktnoj površini između materijala za pakovanje i namirnica (Jan, 2003). Prilikom dizajniranja antimikrobnih sistema treba uzeti u obzir izbor antimikrobnog agensa na osnovu njegovog opsega aktivnosti, načina delovanja i brzine rasta ciljanih mikroba. Nekad, ugrađnja antimikrobne komponente u polimer može uticati na promene svojstva polimera pa je potrebno uzeti u obzir i izbor odgovarajućeg polimera.

### **Biorazgradivi materijali**

Uopšteno, materijali za pakovanje mogu se podeliti u dve grupe: biorazgradivi i nebiorazgradivi. Najpoznatiji materijal za pakovanje je plastika. Ovi sintetički polimeri se široko koriste kao materijali za čuvanje hrane zbog svojih odličnih mehaničkih svojstava, brze proizvodnje, niske propustljivosti i niske cene, ali mnogi od ovih sintetičkih polimera obično su nebiorazgradivi, što dovodi do sve veće zagađenosti životne sredine. U najčešće korišćenu plastiku spadaju polietilen tereftalat, polietilen visoke i niske gustine, polipropilen, polistiren i polivinil hlorid. Uz rastuću potrebu za ekološki prihvatljivim materijalima,

razvoj u oblast biorazgradivih polimera pokazao je veliki potencijal. Biorazgradivi materijali za pakovanje su prirodna alternativa plastici. Plastika može stvoriti mirko- i nano-plastiku koja može imati šetan uticaj na zdravlje živog sveta. Stoga se sve više teži upotrebi biorazgradive plastike, uglavnom u primeni za aktivno pakovanje hrane, kontrolisano otpuštanje lekova i biopesticida, itd. Biopolimeri ili biorazgradiva plastika su polimerni materijali koji se uglavnom dobijaju iz obnovljivih bioloških resursa. Kada su izloženi vlazi u zemljištu, mikroorganizmima i kiseoniku, ovi polimeri mogu biti razgrađeni do ugljen-dioksida, azota, vode i drugih minerala. Biorazgradivi polimerni materijali se, takođe, mogu dobiti iz naftnih resursa. Takav je slučaj dobijanja polikaprolaktona (PCL) (Ibarra i sar., 2016). Štaviše, da bi se produžilo dejstvo antimikrobnih supstanci, razvijeni su antimikrobni sistemi sa raznim biorazgradivim polimernim matricama, uključujući škrob, soju, protein, hitozan, zein, polivinil alkohol (PVA), želatin, celulozni acetat i polimlečnu kiselinu (PLA). Međutim, materijali napravljeni od prirodnih polimera imaju nisku termičku stabilnost i relativno loša mehanička i barijerna svojstva (Tabela 1). Da bi se poboljšala njihova funkcionalna svojstva, uobičajeno je modifikovati biopolimere kombinovanjem sa drugim biorazgradivim materijalima ili polimerima na bazi nafte za dobijanje željenih karakteristika. Glavne prednosti i nedostaci nekih biorazgradivih materijala koji se koriste u antimikrobnim sistemima zaštite od mikroorganizama navedeni su u tabeli 1. Biopolimeri se mogu klasifikovati prema njihovom izvoru (Ibarra i sar., 2016) na:

### **1. Prirodne biopolimere**

Ovi biopolimeri se ekstrahuju iz prirodnih sirovina. Prvi tip biopolimera uključuje polisaharide (škrob, celuloza, alginat, pektin, hitozan), proteine (pšenični gluten, sojini proteini, kolagen i želatin) i lipide (voskovi, gliceridi).

### **2. Sintetičke biorazgradive polimere**

Polimeri proizvedeni hemijskom sintezom iz monomera biomase, kao što je na primer PLA. Drugi se mogu dobiti iz naftnih resursa. Primeri biorazgradivih polimera na bazi nafte uključuju PCL i PVA.

### **3. Polimere proizvedene od mikroorganizama**

Polimeri proizvedeni direktno od prirodnih ili genetski modifikovanih mikroorganizama, kao što su polihidroksialkanoati (PHA) i poli(b-hidroksibutirat) (PHB).

Tabela 1. Biodegradabilni materijali, njihove prednosti i nedostaci (Ibarra, 2016).

Materijal	Prednosti	Nedostaci
<b>Prirodni biopolimeri</b>		
<i>Biopolimeri na bazi polisaharida</i>		
Hitozan	Antibakterijsko dejstvo, netoksičan, biokompatibilan	Loša mehanička svojstva, gasna propustljivost, slaba otpornost na vodu
Celuloza	Termostabilna	Filmovi na bazi celuloze su hidroskopni
<i>Biopolimeri na bazi proteina</i>		
Želatin	Apsorpcija svetlosti, transparentnost, dobra barijera gasova, antimikrobna i antioksidativna svojstva	Loša mehanička svojstva
<i>Biopolimeri na bazi lipida</i>		
Gliceridi, voskovi	Dobra barijera za vlagu	Nehomogenost
<b>Sintetički biorazgradivi polimeri</b>		
PLA	Niska toksičnost, dobra termička obradivost; dobra optička, fizička, mehanička i barijerna svojstva	Krt materijal, spora stopa degradacije, niska termička stabilnost, srednja svojstva gasne barijere, slaba otpornost na rastvarač
PCL	Dobra stabilnost, fleksibilnost, dobra mehanička svojstva	Visoka cena
PVA	Odlično formiranje filma, emulgatorska i adhezivna svojstva, dobra zatezna čvrstoća, dobra barijerna svojstva kiseonika i mirisa, visoka toplotna stabilnost	Filmovi od PVA su krti, ali plastifikatori mogu eliminisati njegovu krtost

Postoji dosta napretka u razvoju pakovanja koja inhibiraju rast bakterija i gljivica. Osim što mnoga istraživanja pokazuju obećavajuće rezultate, danas se na tržištu već koristi antimikrobna aktivna pakovanja. Na primer, kompanija Prexellent (Finska) proizvodi antimikrobnu plastiku. Sa razvojem tehnologije i na

našem tržištu postoji nekoliko dobrih rešenja za aktivno pakovanje voća i povrća. Nedavno je u okviru projekta NanoPack razvijen antimikrobni film na bazi sa halojzitivnih nanocevčica i eteričnih ulja kao što je origano. Ovaj film omogućava produženje roka trajanja trešanja i održava standarde kvaliteta i bezbednosti hrane. Osim toga, B-Fresh kompanija proizvodi sprej koji zbog svog antimikrobnog i antioksidantnog dejstva ne samo da inhibira mikroorganizme već je i biorazgradiv jer je zasnovan na biopolimernoj emulziji. Sve komponente (hitozan, želatin, eterično ulje limun trave...) su bezbedne za ljude i životnu sredinu. Emulzija se lako može raspršiti na bilo koji materijal za pakovanje, kao što su papir, karton, plastika, drvo itd. Tako se formira vodootporni premaz koji sprečava brzo kvarenje i truljenje svežeg voća i povrća.

U prošlosti, najčešće korišćeni antimikrobni agensi za pakovanje hrane bili su sintetički materijali, kao što je EDTA, i metali ili oksidi metala, kao što su Ag, Cu, TiO<sub>2</sub> i ZnO (Corrales i sar., 2014). Prema novim istraživanjima, nanočestice metala i oksida metala su se pokazale da imaju dobra antimikrobna i antivirusna svojstva i njihovo dodavanje u različite polimere u vidu nanokompozita mogu učiniti ambalažu jačom i manje propusnom za štetne uticaje (Nikolić i sar., 2021). Nanočestice metala i oksida metala zbog jedinstvenih svojstava i morfologija imaju veliki potencijal u nanokompozitnoj ambalaži za primenu u UV-zaštiti i za uklanjanje vlage i etilena. Sve to obezbeđuju svežinu i produženje roka trajanja hrane čuvanjem voća i povrća od štetnih bakterija, gljivica i virusa tokom dužeg vremena skladištenja. Međutim, potencijalna citotoksičnost nanočestica je često glavna prepreka za njihovu primenu. Zato su eterična ulja zbog svog dobrog antimikrobnog dejstva odavno prepoznata kao efikasne aktivne komponente u materijalima za pakovanje (Jovanović i sar., 2020, 2021). Upotreba eteričnih ulja je ograničena njihovom isparljivošću, malom rastvorljivošću u vodi, a takođe su podložna oksidaciji (Jovanović i sar., 2021). Ovi nedostaci mogu se prevazići njihovom inkapsulacijom u polimernu matricu, koja deluje kao aktivni film, izolujući unutrašnje jezgro (aktivnu komponentu). Najvažnija prednost inkapsulacije aktivnih komponenti u biopolimernu matricu je to što dovodi do postepenog otpuštanja aktivne komponente, a samim tim se produžava njeno antimikrobno dejstvo. Važan je i izbor polimernog materijala koji ima ulogu u inkapsulaciji u zavisnosti od ciljane primene. U tu svrhu biopolimeri kao što su hitozan, pektin i želatin našli su svoju primenu zbog svojih dobrih hemijskih i fizičkih svojstava, kao i netoksičnosti i bezbednosti za ljudsko zdravlje i životnu sredinu (Jovanović i sar., 2021). Zato, dosadašnji rezultati u nauci i industriji ukazuju na to da su prirodni materijali, kao što su hitozan, lizozim, limunska kiselina, etarska ulja origana, lumunove trave, itd., efikasni i bezbedni (Jovanović i sar., 2020, 2021). Neki primeri biopolimernih materijala sa antimikrobnim aktivnim komponentama koje se koriste za suzbijanje mikroorganizama nalaze se u tabeli 2.

Tabela 2. Primena biopolimera u aktivnim antimikrobnim sistemima (Jovanović i sar., 2021, Ahmad i sar., 2012).

Biopolimerna matrica	Antimikrobni agens	Mikroorganizmi
Hitozan-želatin	Limun trava, ZnO, Zn-ecetat	<i>E. coli</i> , <i>B. subtilis</i> , <i>S. aureus</i> .
Pektin-želatin	Limun trava ZnO, Zn-ecetat	<i>E. coli</i> , <i>B. subtilis</i> , <i>S. aureus</i> .
Želatin	Bergamot, limun trava, esencijalna ulja	<i>E. coli</i> , <i>L. monocytogenes</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> , <i>S. typhimurium</i>

## ZAKLJUČAK

Biodegradibilni polimeri sa odgovarajućim antimikrobnim komponentama su obećavajući sistemi za poboljšanje kvaliteta voća i povrća. Do sada su testirana samo neka prirodna i sintetička jedinjenja sa antimikrobnom aktivnošću, uključujući eterična ulja, enzime, bakteriocine, nanokompozitne materijale, itd. Određeni polimeri kao što je hitozan sam po sebi ima antimikrobno dejstvo i ne zahteva ugradnju dodatnog antimikrobnog agensa. Različiti biorazgradivi polimeri (npr. na bazi proteina i polisaharida) u kombinaciji sa različitim antimikrobnim agensima dobili su značajnu pažnju u oblasti zaštite voća, povrća, itd. Filmovi na bazi skroba i hitozana (sami ili u kombinaciji sa drugim matricama) najviše su ispitivani. Pored toga, poli(mlečna kiselina) sa ugrađenim prirodnim antimikrobnim komponentama je takođe dosta istraživana poslednjih godina. Međutim, primena i razvoj biorazgradivih antimikrobnih sistema ograničena je zbog cene i nekih svojstva koja nisu tako prikladna kao kod polimera dobijenih od nafte. Osim toga, materijali koji su u kontaktu sa voćem i povrćem moraju biti regulisani prema uredbama kojima je definisano uvođenje ovih sistema na evropsko tržište uz listu supstanci koje se smeju koristiti u proizvodnji ovih materijala. Supstance koje su ovde uključene treba prvo da proceni Evropska agencija za bezbednost. Osim toga, supstance koje se oslobađaju iz ovakvih materijala treba da budu u skladu sa svim ograničenjima prema postojećem zakonu o hrani (npr. kao ovlašćeni aditivi za hranu) čime se ispunjava zahtev o bezbednosti materijala. Antimikrobna zaštita može biti efikasan način očuvanja voća i povrća pružajući prednosti u pogledu kvaliteta i bezbednosti hrane. Neophodne su i dalje studije za poboljšanje svojstava aktivnih biopolimera. Komercijalizacija aktivnog pakovanja u Evropi je daleko iza tržišta u Japanu, SAD i Australiji. Međutim, globalno širenje pandemije izazvane SARS-CoV-2 kao i sve veća rezistentnost bakterija ima za posledicu pojačan razvoj antimikrobnih aktivnih sistema koji imaju za cilj da spreče prenošenje mikroorganizama radi zaštite potrošača.



## LITERATURA

- Ahmad, M., Benjakul, S., Prodpran, T., Agustini, T.W. (2012): Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils, *Food Hydrocolloids*, 28, 189–199.
- Corrales, M., Fernandez, A., Han, J.H. (2014): Chapter 7 – Antimicrobial Packaging Systems, *Innovations in Food Packaging (Second Edition)*, Elsevier, 133–170.
- Cho, S.Y., Lee, D.S., Han, J.H. (2010): Antimicrobial packaging. In: Yam, K.L. (Ed.), *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, third ed. John Wiley & Sons, USA, 50–59.
- Han, J.H. (2005): Antimicrobial packaging systems, *Innovations in Food Packaging*, Elsevier, USA, 80–107.
- Ibarra, V.G., Sendón, R., Rodríguez-Bernaldo de Quirós, A. (2016): Chapter 29 - Antimicrobial Food Packaging Based on Biodegradable Materials, *Antimicrobial Food Packaging*, Elsevier, USA, 363-384
- Jan, J.H. (2003): Antimicrobial food packaging. In: Ahvenainen, R. (Ed.), *Novel Food Packaging Techniques*. Elsevier, England, 50–70.
- Jovanović, J., Ćirković, J., Radojković, A., Mutavdžić, D., Tanasijević, G., Joksimović, K., Bakić, G., Branković, G., Branković, Z. (2021): Chitosan and pectin-based films and coatings with active components for application in antimicrobial food packaging, *Progress in Organic Coatings*, 158, 106349.
- Jovanović, J., Krnjajić, S., Ćirković, J., Radojković, A., Popović, T., Branković, G., Branković, Z. (2020): Effect of encapsulated lemongrass (*Cymbopogon citratus* L.) essential oil against potato tuber moth *Phthorimaea operculella*, *Crop Protection*, 132, 105109.
- La Coste, A., Schaich, K.M., Zumbrennen, D., Yam, K.L. (2005): Advancing controlled release packaging through smart blending, *Packaging Technology and Science*, 1877–1887.
- Nikolić, M. V, Vasiljević, Z. Z., Auger, S., Vidić, J. (2021): Metal oxide nanoparticles for safe active and intelligent food packaging, *Trends in Food Science & Technology*, 116, 655–668.



## Abstract

# BIODEGRADABLE BIOPOLYMERS WITH CONTROLLED RELEASE OF ANTIMICROBIAL AGENTS

**Nemanja Simović**

Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet, Srbija

E-mail: nemanja\_si@yahoo.com

In recent years, biodegradable biopolymer materials have been increasingly used, especially for active technology for fruits and vegetables, and for controlled release of drugs and biopesticides. Due to the growing interest to produce fresh and healthy food with an extended shelf life, environmentally safe antimicrobial active systems based on biopolymers are being developed. The use of biodegradable biopolymers for the controlled release of antimicrobial components is still quite limited on the market due to the lack of legal regulations. Once this problem is overcome, the use of this type of antimicrobial protection to reduce the use of environmentally harmful materials will become more accessible to consumers to prevent the transmission of pathogens.

**Key words:** active packaging, biodegradable biopolymers, antimicrobial protection.