

Polylactat som materiale til fødevareemballage

Polylactat er p.t. det mest lovende biobaserede emballagemateriale, når både pris og tekniske specifikationer tages i betragtning

Af lektor Jens Risbo og adjunkt Marianne Jakobsen, Institut for Fødevarevidenskab, Afd. for Fødevarekemi, KVL

Der har længe været et ønske om alternativer til de konventionelle oliebaseerede fødevareemballagematerialer i form af materialer fremstillet af fornybare ressourcer.

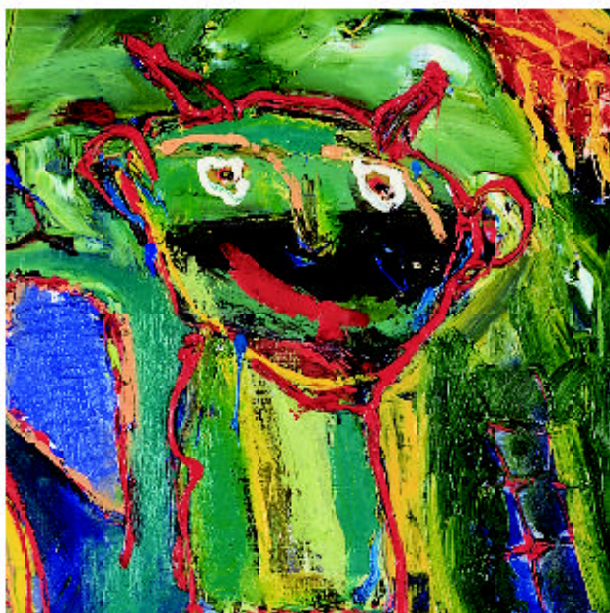
Bioemballage er en bred betegnelse for emballager fremstillet af biobaserede og bionedbrydelige materialer såsom stivelse fra kartofler og chitin/chitosan fra rejeskaller. Bioemballage går dermed lidt populært sagt ud på at »pakke osten ind i kartoflerne og skinken ind i rejerne«.

Polylactat (PLA) fremstilles industrielt ud fra mælkesyre ved i første omgang at danne det ringformede dilactid under vandfraspaltning. Dilactidet polymeriseres herefter under ringåbning til høje molekylvægte (i størrelsesorden 80.000 g/mol). Folier fremstillet af PLA kan svejses og dybtrækkes (kombineret emballageformgivnings- og pakkeproces som benyttes til bl.a. oste- og skinkepakker) som konventionelle oliebaseerede materialer. For at forstå den videre brug af PLA som emballagemateriale er det nødvendigt med et minimalt kendskab til kemisk fødevareemballeringsvidenskab, der er en helhedsorienteret og praktisk form for fødevarekemi og fysisk-kemi.

I omgivelsernes vold

Efter emballering lever fødevaren, emballagen og produktets omgivelser under gensidig påvirkning. Omgivelserne (kølemontren, lageret, hylden i supermarkedet etc.) er bl.a. kendetegnet ved en bestemt temperatur (f.eks. køletemperatur), atmosfæresammensætning, luftfugtighed og lysintensitet. Fødevaren udgør generelt et komplekst kemisk system ude af ligevægt, der forandres under påvirkning af især oxygen og lys. Endvidere indeholder de fleste fødevarer store mængder vand og kan opretholde en lokal indre luftfugtighed tæt på 100%. Den indre lokale atmosfære tilstræbes ofte at have en høj koncentration af kuldioxid og lav koncentration af oxygen (deklareret som beskyttende atmosfære).

Emballagen udgør randen/barrieren mellem fødevaren og omgivelserne og kontrollerer dermed, i hvilken grad omgivelser påvirker den kemiske/biologiske udvikling i fødevaren. Emballagen er karakteriseret ved sin permeabilitet (gennemtrængelighed) over for vanddamp og relevante gasarter (oxygen, nitrogen, kuldioxid etc.) og styrer dermed, hvor hurtigt ►



Kunstner Bjørn Bjørnholt

Kan man beskytte sin investering i forskning og udvikling?

- Kan man tjene penge på at have patenter?
- Patenterer dine internationale konkurrenter i dit maked?
- Kan man sælge et produkt uden konkurrence?

Ring til os for et uforpligtende møde - vi synes det er sjovt at gøre vores kunder rigel

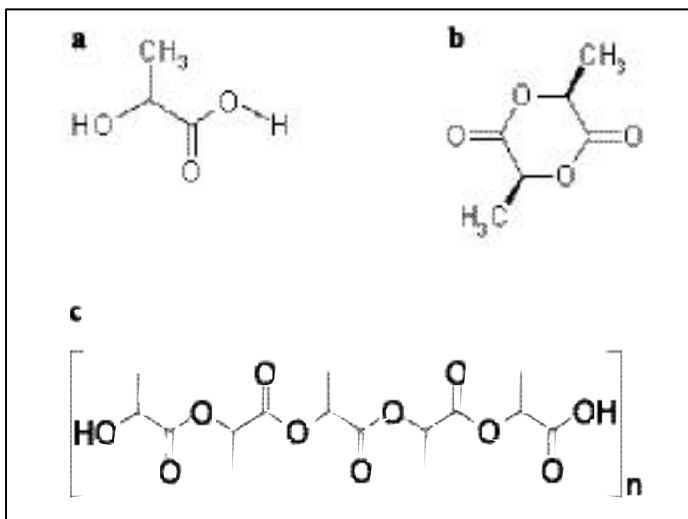
Kontakt:

Peter Horn Møller, tlf. 33 63 93 28, phm@pv.dk

Plougmann & Vingtoft

intellectual property consulting

København: Plougmann & Vingtoft, Sundkrogsgade 9, P.O. Box 831, 2100 København Ø, Tlf. 33 63 93 00, Fax 33 63 96 00, e-mail pv@pv.dk
Århus: Plougmann & Vingtoft, Aroskaerden, Åboulevarden 23, P.O. Box 49, 8100 Århus C, Tlf. 87 32 18 00, Fax 33 63 96 00, e-mail pv@pv.dk
www.pv.dk



Figur 1. Strukturformler for a) mælkesyre, b) dilactid og c) polylactat.

forskellen mellem den indre og ydre atmosfære udlignes. Emballagen selv gennemgår kemiske og fysiske forandringer under påvirkning af specielt fødevarer. Emballagematerialet er dermed ikke uforanderligt, idet det kan optage kemiske fødevarer, nedbrydes kemisk og undergår krystallisationsprocesser.

Af jord er du kommet...

Fødevarer såvel som bioemballagematerialet består af »forhenværende« levende biologisk materiale eller biologisk baseret materiale, der efterfølgende nedbrydes til mere stabile kemiske byggesten, der så igen kan indgå i kredsløbet. For fødevarers vedkommende sker nedbrydningsprocessen langsomt ad kemisk og mikrobiologisk vej allerede under holdbarhedsperioden. For biologisk nedbrydelige emballagematerialer er det vigtigt, at materialets tilsvarende nedbrydningsproces under holdbarhedsperioden ikke sker i en grad, der skader fødevarers kvalitet og pakkens funktionalitet, såsom mekanisk styrke og gennemtrængelighed. Samtidig skal materialet efterfølgende være let nedbrydeligt, kunne komposteres og forsvinde inden for en rimelig tidsskala. Det er et forhold, der fundamentalt adskiller bioemballage fra konventionel emballering.

Stivelsesbaserede emballager har under forsøg med lagring af fødevarer vist sig at være glimrende værter for skimmelsvampe. Materialet nedbrydes for tidligt, og på en måde der skader produktets kvalitet og forbrugerens sikkerhed.

PLA nedbrydes ikke mikrobiologisk, men kan ad kemisk vej og ved fugtpåvirkning fra fødevarer hydrolyseres til mindre polymerer og oligomerer.

Den hydrolytiske nedbrydning er autokatalytisk, idet der dannes polymerer med carboxylsyregrupper, som katalyserer hydrolysen, der derved accelererer nedbrydningshastigheden.

Ved typisk køletemperatur foregår processen meget langsomt og har ikke nogen praktisk betydning. Ved stuetemperatur falder den gennemsnitlige molekylvægt over ca. 40 dage til det halve, og samtidig optages relativt store mængder vand, der dels bindes kemisk og dels absorberes fysisk pga. de ændrede materialeegenskaber. Imidlertid mister materialet ikke nævneværdig styrke, medmindre det nedbrydes væsentligt mere.

Bevarelse af spisekvalitet

Folier fremstillet af PLA har en høj gennemtrængelighed for pakkegasen CO₂ og omgivelsernes skadelige oxygen. Samtidig er PLA dårligt til at forhindre vanddamp i at permeere ud til omgivelserne. Ikke alle fødevarer stiller lige høje krav til emballagens permeabilitet. PLA kan derfor bedst bruges til emballering af produkter, der ikke er specielt sårbare over for oxidationsprocesser, og hvor tab af vand ikke har katastrofale følger. Lagringsforsøg, hvor specifikke kemiske ændringer monitoreres som funktion af tiden ved lagring under realistiske forhold, viser, at PLA ofte kan erstatte de traditionelle plastmaterialer polyethylen og polystyren. Forsøg viser endog, at umættede lipider i yoghurt, emballeret i PLA, oxideres langsommere, end når yoghurten er emballeret i polystyren. Dette viser sig ved lavere koncentrationer af de smagløse hydroperoxider og de grimt smagende sekundære oxidationsprodukter, såsom n-hexanal.

En større udfordring er emballering af skæreost, hvor producenten normalt angiver en lang holdbarhed på ca. 85 dage. Skæreost lagres i kraftigt belyste kølemontre. Lagringsforsøg, hvor ost lagres i PLA såvel som kommercielle referenceemballage, viser, at både PLA's ringe vanddamp- og oxygenbarriere



Figur 2. Kommercielt yoghurtbæger fremstillet af polylactat.

SKANLAB

Retsch
Reproducerbar formaling
og kornstørrelsesanalyse



**Plancktonkugle
mølle PM 100**

Til formaling og
homogenisering

Til mekanisk
legering.

Tlf. 47 38 10 14 www.skanlab.com

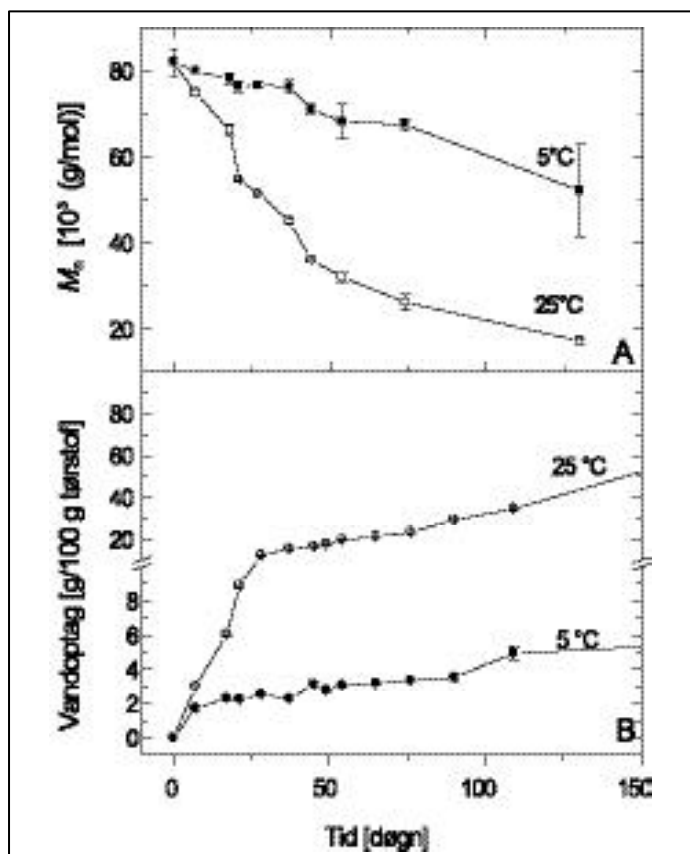
**OPFINDELSER
RÅDGIVNING**



<http://opfind.teknologisk.dk>
Telefon: 72 20 27 50



**TEKNOLOGISK
INSTITUT**



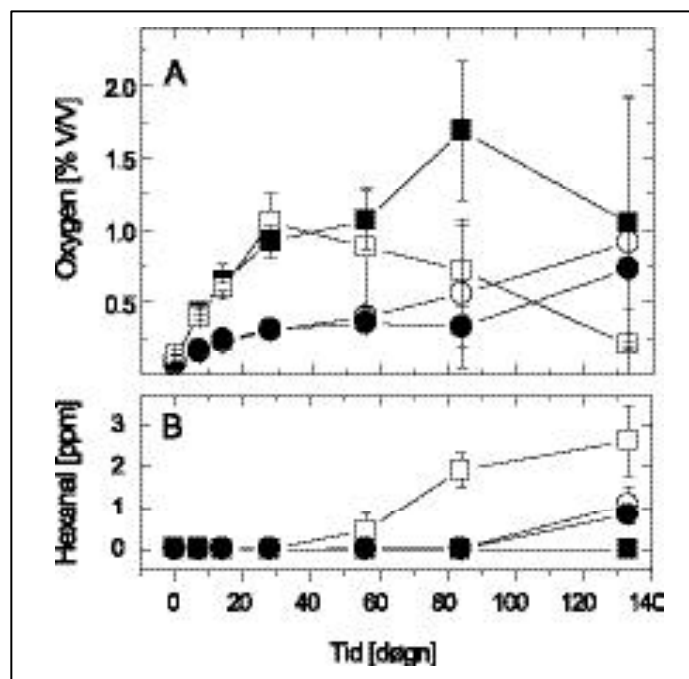
Figur 3. Polylactat udsat for 98% luftfugtighed og to temperaturer (5 og 25°C) mhp. at efterligne fugtpåvirkning fra fødevarer. Polylactat hydrolyseres hurtigt ved 25°C, hvorved den gennemsnitlige molekylvægt (number average molecular weight) falder kraftigt (figur A). Det ledsages af et kraftigt og vedblivende vandoptag (figur B). Ved køletemperatur observeres samme effekt, dog med en væsentligt lavere hastighed.

er et problem for forringelse af spisekvaliteten. Skæreost emballeret i PLA havde en for stor fordampning af vand (målt som masseændring). Endvidere steg koncentrationen af oxygen væsentligt hurtigere i PLA-emballerne. For belyste pakker gav det væsentligt højere koncentrationer af sekundære lipidoxiderationsprodukter i PLA-emballeret ost sammenlignet med konventionelt emballeret ost.

Imidlertid vurderes det, at begge problemer kan løses forholdsvis let. Øges produktstørrelsen lidt, vil det ændrede overflade/volumenforhold mindske det procentvise vandtab (relativt til produktets initiale masse) til et acceptabelt niveau. Lagringsforsøgene viser, at lipidoxiderationen skyldes fotoinitierede processer, idet belysning var en forudsætning for udvikling af oxidationsprodukter. Så en passende lysafskærmning i form af f.eks. en etiket kunne afhjælpe de oxidative problemer.

Højteknologisk bioemballage

Konventionelle oliebaseerede emballagefilm med høje barriereegenskaber over for både vanddamp og gasser er højteknologiske materialer. Emballagen består af flere lag af forskellige materialer, der hver for sig har barriereegenskaber over for enten



Figur 4. Resultater fra lagringsforsøg hvor Danbo 45+ lagres i konventionel (runde symboler) og PLA-emballage (firkantede symboler). Ostepakkerne er lukket med en atmosfære bestående af 30% kuldioxid og 70% nitrogen og lagres i hhv. lys (åbne symboler) og mørke (lukkede symboler) ved 4°C. Den større gennemtrængelighed bevirker, at oxygenkoncentrationen i PLA-pakkerne hurtigere stiger (A), og der udvikles sekundære lipidoxiderationsprodukter (hexanal) i PLA-pakkerne, der er udsat for lys (B). Imod slutningen af forsøget falder oxygenkoncentrationen i disse pakker pga. oxygenforbruget i forbindelse med de oxidative processer. Sekundære oxidationsprodukter detekteres ikke for PLA-pakker lagret i mørke, hvilket skyldes at oxidation er initieret af fotokemiske processer. Den lavere koncentration af oxygen i den konventionelle emballage bevirker, at der er mindre forskel på udviklingen af hexanal i de konventionelle pakker udsat for hhv. lys og mørke.

vanddamp eller gasser. I det lys er en sammenligning af simple enkeltlags PLA-film med kommercielle højbarrierefilm ikke helt »fair«.

Et af de fremtidige indsatsområder er derfor at mindske gennemtrængeligheden af PLA ved at inkorporere nanoclay i materialet. Nanoclay er lerpartikler på nanometer-størrelse, der danner en indre flade/indre forhindringer, som forlænger diffusionsvejen i filmen. PLA-baseret emballage med inkorporeret nanoclay er et godt bud på en af fremtidens højteknologiske emballager. Endvidere er der et behov for mere specifik information om emballeringskrav for forskellige fødevarer mhp. korrekt emballering og minimering af ressourceforbrug. Det forventes at kunne opnås ved en kombination af fødevarekemiske undersøgelser og matematiske computerbaserede emballagemodeller.

E-mail-adresser
Jens Risbo: jri@kvl.dk
Marianne Jakobsen: mj@kvl.dk

Litteratur:
Vibeke K. Holm. Food packaging applicability of poly(lactic acid) materials. PhD thesis. The Royal Veterinary and Agricultural University, 2004

AAS · ICP/MS
UV-VIS · LC/MS
GC/MS · FT-IR/NIR

Ny ICP-MS?
- Så er det også os!

Thermo
FISHER SCIENTIFIC CORPORATION
48 16 62 00 · Gydevang 17-19 · 3450 Allerød

