

## Zastosowanie ryboflawiny jako naturalnego stabilizatora i barwnika biodegradowalnych materiałów opakowaniowych

The application of riboflavin as a natural stabilizer and dye for biodegradable packaging materials

Małgorzata Latos-Brózio\*, Anna Masek

Institut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

---

### **Abstrakt**

Polimery są szeroko stosowane do produkcji opakowań przeznaczonych do kontaktu z produktami spożywczymi. Istotne jest, aby materiały opakowaniowe były proekologiczne i bezpieczne dla zdrowia konsumentów. Jako materiały spełniające wymienione wymagania, zaproponowano biodegradowalne poliestry alifatyczne z dodatkiem ryboflawiny, jako naturalnego środka stabilizującego i barwiącego polilaktyd (PLA) i polihydroksymaślan (PHB).

### **Abstract**

Polymers are widely used to the production of packaging materials intended for contact with food products. It is important that packaging materials are environmentally friendly and safe for the health of consumers. As materials meeting these requirements, biodegradable aliphatic polyesters with the addition of riboflavin as a natural stabilizing and coloring agent for polylactide (PLA) and polyhydroxybutyrate (PHB) have been proposed.

*Słowa kluczowe:* opakowania, polilaktyd, polihydroksymaślan, ryboflawina;

*Keywords:* packaging, polylactide, polyhydroxybutyrate, riboflavin;

---

## **1. Wstęp**

Proces pakowania żywności odpowiada za zachowanie wymaganej jakości produktów spożywczych podczas transportu, przechowywania i końcowego zastosowania. Odpowiednie opakowania przyczyniają się do mniejszego i wolniejszego spadku jakości żywności, a także do usprawnienia dystrybucji i marketingu. Zadaniem opakowań jest ochrona produktów spożywczych przed środowiskiem zewnętrznym, komunikacja z klientem dzięki tekstom pisanym (poprzez logo marki i grafiki), a także ułatwienie klientowi korzystania z produktu, np. przez zastosowanie wygodnego otwierania opakowania [1-4].

Użytkowaniu opakowań z tworzyw sztucznych towarzyszy problem zaśmiecania i zanieczyszczania środowiska, a także zużywania zasobów ropy naftowej. Problemy

---

\* autor korespondencyjny: Małgorzata Latos-Brózio: malgorzata.latos-brozio@edu.p.lodz.pl

środowiskowe i wady konwencjonalnych tworzyw polimerowych stały się siłą napędową rozwoju polimerów biodegradowalnych.

Opakowania wykonane z polimerów biodegradowalnych znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym. Na szczególną uwagę zasługują poliestry alifatyczne, takie jak polilaktyd (PLA) i polihydroksyalkaniany (PHA).

Polilaktyd jest używany m.in. do produkcji polimerowej powłoki w jednorazowych tekturowych kubkach do kawy i herbaty (KLM), miseczek do sałatek (McDonald's), kubków do jogurtów (Stonyfield (Danone)), sztywnych tacek i paczek do pakowania świeżych owoców i warzyw (Asda (retailer)), czy toreb do pakowania ekologicznych precli i chipsów ziemniaczanych (Snyder's of Hanover, PepsiCo's Frito-lay) [5].

Poli(kwas mlekowy) (PLA) otrzymuje się podczas kontrolowanej depolimeryzacji monomeru kwasu mlekowego, uzyskanego z fermentacji surowca cukrowego (np. skrobi z kukurydzy), który łatwo ulega biodegradacji [6]. PLA jest polimerem uniwersalnym, nadającym się do recyklingu i kompostowania. Cechuje się wysoką przezroczystością, dużą masą cząsteczkową i dobrą przetwarzalnością przez termoformowanie, co jest istotną technologią w produkcji opakowań w sektorze spożywczym [7].

Polihydroksyalkaniany (PHA) są wytwarzane w naturze przez bakteryjną fermentację cukrów i lipidów. W zależności od monomeru użytego do syntezy, mogą mieć charakter termoplastów lub elastomerów o temperaturze topnienia w zakresie od 40 do 180°C. Polihydroksymaślan (PHB) jest najpopularniejszym polimerem z grupy polihydroksyalkanianów. PHB jest otrzymywany w wyniku polimeryzacji monomerów 3-hydroksymaślanu. Stosując te polimery - same lub w połączeniu z innymi polimerami syntetycznymi bądź ze skrobią - można otrzymać doskonale folie opakowaniowe [8].

Opakowania produktów spożywczych nie mogą zagrażać bezpieczeństwu i zdrowiu konsumentów. Odpowiednie przepisy, zawarte są w dyrektywach dotyczących materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu żywnością, ściśle definiują wymagania stawiane tego typu opakowaniom [9-10].

Materiały opakowaniowe mające kontakt z żywnością nie mogą wpływać niekorzystnie na cechy organoleptyczne zapakowanej żywności, jak również nie powinny uwalniać do niej substancji pomocniczych użytych do przetwórstwa tworzyw, w ilościach przekraczających dopuszczalne limity migracji globalnej i specyficznej [11-15]. W świetle obowiązujących przepisów prawnych, niezwykle istotne jest zastosowanie do produkcji materiałów

opakowaniowych proekologicznych, naturalnych substancji pomocniczych, które nie będą negatywnie oddziaływały na zdrowie człowieka.

Celem zaprezentowanych badań jest zastosowanie ryboflawiny w polimerach biodegradowalnych, w roli naturalnego stabilizatora i środka barwiącego. Według dostępnej literatury ryboflawina została opisana jedynie, jako stabilizator kauczuku etylenowo-propylenowego (EPM). Stwierdzono, że ten przeciwutleniacz poprawił odporność EPM-u na starzenie spowodowane promieniowaniem UV [16]. Podejście przedstawione w pracy jest nową metodą stabilizacji biodegradowalnych alifatycznych poliestrów (PLA i PHB) z zastosowaniem ryboflawiny. Ponadto, nowością naukową jest użycie ryboflawiny, jako naturalnej substancji barwiącej materiały polimerowe o właściwościach biodegradowalnych. Ryboflawina jest powszechnie stosowanym, żółtym barwnikiem spożywczym E-101. Jego stosowanie jest dozwolone w większości krajów, jako dodatku do sorbetów, napojów, lodów, tabletek i innych produktów żywnościowych [17]. Do tej pory naturalny barwnik E101 nie był stosowany w charakterze środka barwiącego w biodegradowalnych poliestrach alifatycznych.

## 2. Materiały i metodyka badań

Obiektem prowadzonych badań był polilaktyd PLA (wskaźnik szybkości płynięcia 6g/10min. (210°C/2, 16kg) Nature Works, USA) i polihydroksymaślan PHB (wskaźnik szybkości płynięcia 18g/10min. (170°C/2, 16kg) SimagChem, Chiny). Jednocześnie w roli stabilizatora i środka barwiącego użyto naturalny barwnik ryboflawinę E101 (10%, CAS:83-88-5, Food Colors, Polska). Skład próbek przedstawiono w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Skład próbek (części wagowe)

Składnik	PLA	PHB	Ryboflawina E101
1	100	0	0
2	100	0	1
3	0	100	0
4	0	100	1

Wysuszone granulaty (50°C, 24h) zmieszano z ryboflawiną i wytłoczono za pomocą wyciarkarki laboratoryjnej. Temperatura komory roboczej wyciarkarki wynosiła 180°C dla PLA i 160°C dla PHB.

### **2.1. Starzenie klimatyczne**

Próbki umieszczono w metalowych folderach, a następnie zamontowano w aparacie Atlas Weather Ometer Ci 4000. Eksperyment trwał 100h, 200h, 300h i składał się z dwóch powtarzających się segmentów, z zadanymi parametrami: panel dzienny (240 min., natężenie promieniowania UV  $0,7\text{W/m}^2$ , wilgotność 60%), panel nocny (120 min., wilgotność 50%, brak promieniowania UV).

### **2.2. Starzenie termooksydacyjne**

Próbki polimerów umieszczono w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza. Zadane parametry starzenia termooksydacyjnego: temperatura:  $70^\circ\text{C}$ , czas: 100h, 200h, 300h.

### **2.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)**

Stosując analizator DSC firmy Mettler Toledo wyznaczono zakresy temperatur przemian fazowych próbek, tj. temperaturę zeszklenia, krystalizacji, topnienia fazy krystalicznej i utlenienia. Badane próbki o masie 6-8 $\mu\text{g}$  umieszczono w otwartych, aluminiowych tyglach, a następnie poddano ogrzewaniu w określonym zakresie temperatury. Przed pomiarem aparat skalibrowano w oparciu o następujące wzorce: n-oktan i ind dla skali temperatury oraz wzorzec topnienia indu dla ciepła.

### **2.4. Spektroskopia FTIR**

Do pomiarów użyto spektrofotometru Nicoled 670. Próbki umieszczano na wyjściu wiązek promieniowania podczerwonego. Jako wynik badania otrzymano widma oscylacyjne, których analiza pozwala określić grupy funkcyjne, z którymi oddziaływało promieniowanie.

### **2.5. Oznaczenie zmiany barwy**

Badanie wykonano na bazie z normy ASTM E308 – 18 *Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System*, w celu oznaczenia zmiany koloru próbek po starzeniach. Pomiary przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru CM-3600d firmy Konica Minolta. Badanie zmiany barwy opiera się na przeliczeniu światła odbitego od powierzchni badanej próbki na barwę, jaka jest odbierana przez fotoreceptory w ludzkim oku. Wynik stanowi barwa opisana w przestrzeni CIE-Lab oraz współrzędne, które umożliwiają wyznaczenie barwy w układzie trzech współrzędnych oznaczonych, jako: L, a i b, gdzie: L - parametr jasności [-], a – oś czerwieni – zieleni, b – oś żółcieni – błękitów. Wartości L zawierają się w przedziale od 0 (czerni) do 100 (biel), między nimi znajdują się wszystkie

odcienie szarości. Osie a i b nie mają określonych limitów liczbowych. Zmiana koloru  $\Delta E$  [-] została obliczona według wzoru (1):

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^2) + (\Delta b^2) + (\Delta L^2)} \quad (1)$$

### 3. Wyniki badań

Materiały opakowaniowe, oprócz ważnych właściwości funkcjonalnych, powinny również mieć odpowiednie właściwości fizyko-chemiczne, takie jak np. odporność na czynniki środowiskowe lub odpowiednią stabilność termiczną. Ponadto takie tworzywa polimerowe powinny być łatwe do utylizacji oraz bezpieczne dla zdrowia konsumentów.

Ryboflawina dodana do badanych polimerów biodegradowalnych pełni równocześnie dwie funkcje – naturalnego stabilizatora oraz substancji barwiącej.

W Tabeli 2 przedstawiono wyniki badań wytworzonych materiałów z zastosowaniem metody różnicowej kalorymetrii skaningowej.

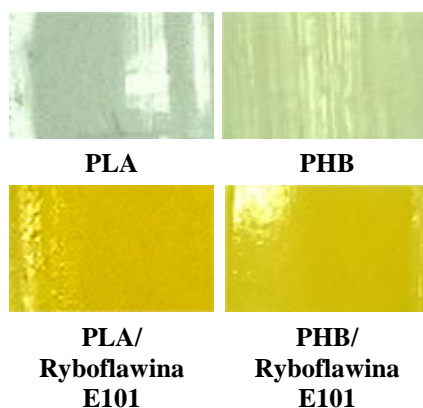
**Tabela 2.** Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) ( $T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_{cc}$  – temperatura krystalizacji,  $T_m$  – temperatura topnienia,  $T_o$  – temperatura utleniania)

Próbka	$T_g$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_o$ [°C]
PLA	59,66	108,10	148,68	229,41
PLA/Ryboflawina E101	59,25	106,58	147,89	308,85
PHB	36,79	76,75	1) 127,85 2) 156,67	199,27
PHB/Ryboflawina E101	38,95	81,09	1) 131,71 2) 158,97	221,55

Dodanie ryboflawiny, zarówno do próbek PLA, jak i PHB, nie spowodowało znaczących zmian temperatur zeszklenia, krystalizacji i topnienia. Istotne zmiany zaobserwowano w przypadku temperatur utlenienia próbek z ryboflawiną E101. Dodatek naturalnego barwnika spowodował wzrost temperatury utleniania PLA o 79°C i PHB o 22°C. Wyższe temperatury utleniania próbek PLA i PHB zwiększają stabilność materiałów, a także poprawiają ich odporność na utlenianie, spowodowane czynnikami zewnętrznymi. Ryboflawina powinna

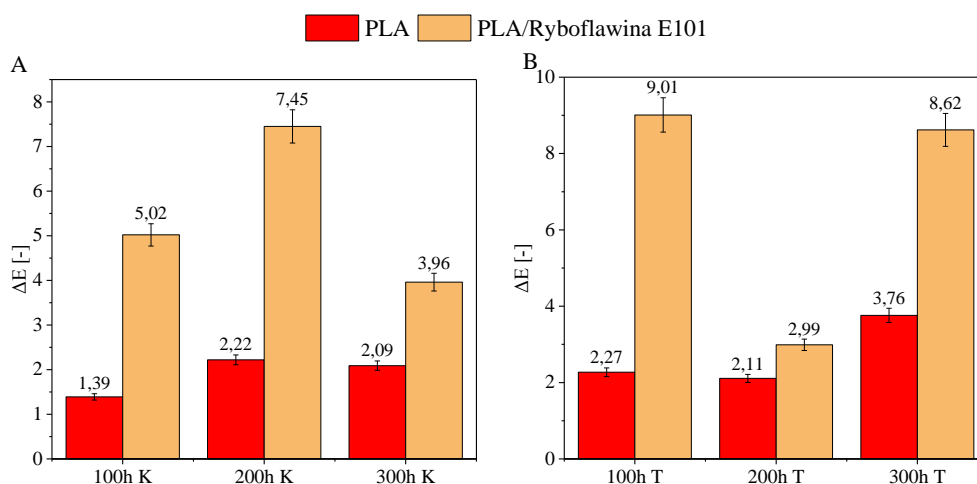
znacząco wpłynąć na spowolnienie starzenia materiałów polimerowych i zwiększenie trwałości gotowych opakowań.

Ryboflawina charakteryzuje się przede wszystkim doskonałymi właściwościami barwiącymi. Na Rys. 1 przedstawiono dokumentację fotograficzną próbek wzorcowych oraz PLA i PHB z ryboflawiną. Dzięki dodatkowi naturalnego barwnika E101 uzyskano próbki poliestrów, o wyraźnym żółtym zabarwieniu.

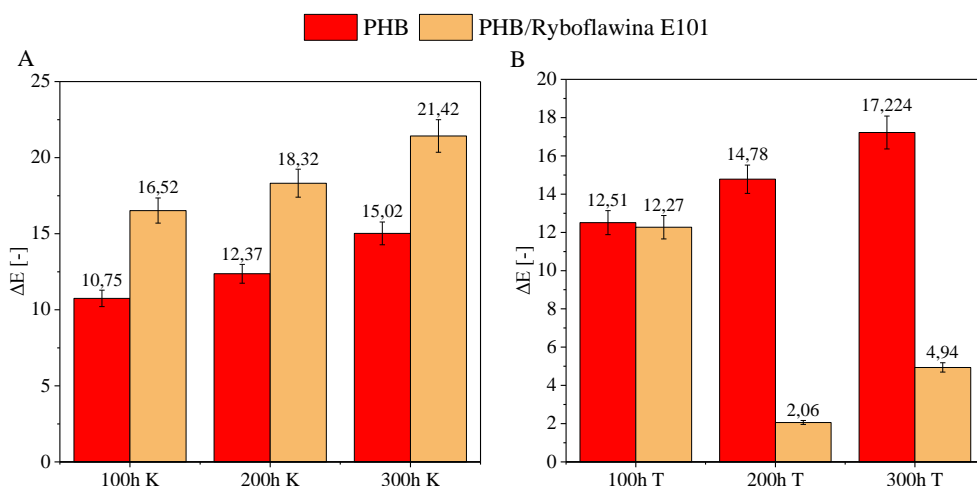


**Rys. 1.** Próbki poliestrów wzorcowych oraz zawierających ryboflawinę E101.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zmiany koloru próbek PLA (Rys. 2) i PHB (Rys. 3) spowodowanych starzeniem klimatycznym (A) i starzeniem termooksydacyjnym (B). Wyższe wartości współczynnika  $\Delta E$  oznaczają bardziej intensywną zmianę koloru. Większe zmiany barwy stwierdzono dla próbek PHB po obu starzeniach. Statystycznie przyjęto, że gdy współczynnik  $\Delta E > 5$ , to kolory są postrzegane jako zupełnie różne. Gdy wartości współczynników zmiany barwy mieszczą się w zakresie  $3,5 < \Delta E < 5$ , obserwator zauważa wyraźną różnicę między kolorami próbek. Przeciętny obserwator zauważa różnicę barw, gdy  $2 < \Delta E < 3,5$ . Analizując wartości współczynników zmiany barwy, zamieszczonych na rysunkach 2 i 3 należy stwierdzić, że zmiana barwy materiałów jest bardzo wyraźna, a także zmienia się wraz z czasem i rodzajem starzenia próbek.



Rys. 2. Zmiana barwy próbek PLA po 100h, 200h i 300h starzenia klimatycznego (K) i termooksydacyjnego (T).

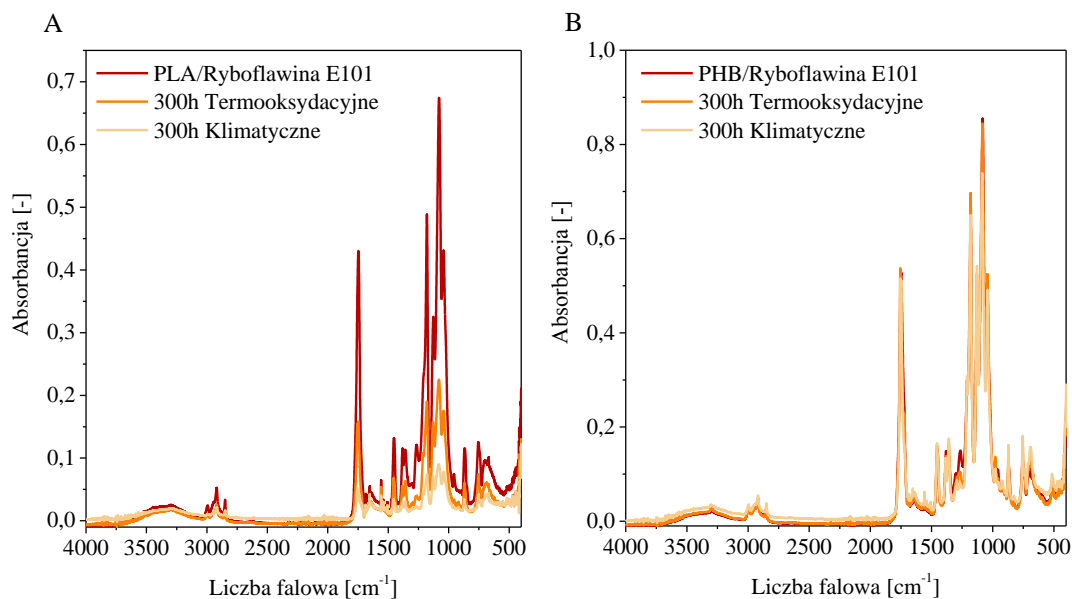


Rys. 3. Zmiana barwy próbek PHB po 100h, 200h i 300h starzenia klimatycznego (K) i termooksydacyjnego (T).

Na widmach FTIR (Rys. 4) pokazano pasma absorpcyjne charakterystyczne dla polilaktydu (Rys. 4A) i polihydroksymaślanu (Rys. 4B). Główne pasma absorpcji dla obu poliestrów pochodzą od drgań rozciągających wiązań C-H ( $2910\text{ cm}^{-1}$ ), grup karbonylowych C = O ( $1750\text{ cm}^{-1}$ ) i wiązań C-O-C ( $1180\text{ cm}^{-1}$ ). Ponadto na widmach obu poliestrów z ryboflawiną widoczne są pasma odpowiadające grupom funkcyjnym ryboflawiny. Pasma charakterystyczne dla pierścienia aromatycznego znajdują się w obszarze około  $1450\text{ cm}^{-1}$ . W obszarze około  $1320\text{ cm}^{-1}$  znajdują się pasma pochodzące od grup C-OH.

Zbadano również wpływ kontrolowanego starzenia termooksydacyjnego i klimatycznego na zmiany intensywności grup funkcjonalnych próbek na widmach FTIR.

Dla próbek PLA (Rys. 4A) zaobserwowano znaczący spadek intensywności grup funkcyjnych, wywołany degradacją materiału. Badany materiał ulega największym zmianom pod wpływem starzenia klimatycznego, co koreluje z najwyższym spadkiem intensywności grup funkcyjnych, widocznym na widmie FTIR. Poliester PHB wykazuje wyższą odporność na oba rodzaje starzenia, o czym świadczą mniejsze zmiany intensywności grup funkcyjnych (Rys. 4B).



Rys. 4. Widma FTIR PLA (A) i PHB (B) z ryboflawiną przed i po starzeniach.

#### 4. Wnioski

Opisane biodegradowalne materiały poliestrowe potencjalnie mogą stanowić dobrą alternatywę dla obecnie stosowanych materiałów opakowaniowych. Próbkę są wykonane w całości z substancji pochodzenia naturalnego, co sprawia, że są przyjazne dla konsumentów i dla środowiska. Zastosowanie ryboflawiny, jednocześnie, jako środka barwiącego i stabilizatora, czyni materiały jeszcze bardziej proekologicznymi. Ryboflawina, naturalny żółto-pomarańczowy barwnik, witamina B<sub>2</sub>, występuje w fasoli, grochu, migdałach, orzechach włoskich oraz w zielonych częściach warzyw. Jest powszechnie stosowana do barwienia żywności, jako naturalny barwnik E101. Przedstawione badania pokazują możliwość zastosowania ryboflawiny, jako efektywnego, naturalnego barwnika dla przemysłu polimerowego, szczególnie dla poliestrów biodegradowalnych. Dodatek E101 do PLA i PHB pozwala na otrzymanie materiałów o naturalnie żółtym zabarwieniu, przyjemnym dla oka ludzkiego. Zabarwienie próbek zmienia się w określony sposób pod wpływem różnych



czynników zewnętrznych (promieniowania UV, podwyższonej temperatury) i czasu. Zmiana koloru materiałów może być pomocna w ocenie ich czasu życia i potencjalnie może wskazywać czas życia opakowania, a co za tym idzie np. świeżość zapakowanej żywności. Oprócz właściwości barwiących, ryboflawina wykazuje znaczące działanie stabilizujące na materiały polimerowe, o czym świadczą wyższe temperatury utleniania próbek z E101. Jednakże długotrwałe działanie czynników zewnętrznych, symulowane podczas starzeń, szczególnie klimatycznego, wskazuje, że otrzymane materiały są podatne na degradację. O zmianach strukturalnych materiałów, świadczą zmiany intensywności grup funkcyjnych, obecnych na widmach FTIR. Degradacja przedstawionych próbek polimerowych jest bardzo korzystna po zakończeniu użytkowania materiałów, szczególnie opakowaniowych.

### **Źródło finansowania**

Praca została wykonana w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) projekt: LIDER/32/0139/L-7/15/NCBR/2016.

### **Literatura**

- [1] Farmer N.: *Innowacje w opakowaniach żywności i napojów. Rynki. Materiały. Technologie*, PWN, Warszawa 2016.
- [2] Ghaani M., Cozzolino C. A., Castelli G., Farris S.: *An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector*, Trends in Food Science and Technology, **51**, 2016, str. 1–11.
- [3] Han J. H.: *New technologies in food packaging: overview*, w: *Innovations in food packaging*, Elsevier Academic Press, Amsterdam 2005.
- [4] Yam K. L., Lee D. S.: *Emerging food packaging technologies: Principles and practice*, Woodhead Publishing Limited, Filadelfia 2012.
- [5] Peelman N., Ragaerta P., De Meulenaer B., Adoncs D., Peeters R., Cardond L., Van Impe F., Devlieghere F.: *Application of bioplastics for food Packaging*, Trends in Food Science and Technology, **32**, 2013, str. 128–141.
- [6] Cabedo L., Feijoo J. L., Villanueva M. P., Lagaron J. M., Gimenez E.: *Optimization of biodegradable nanocomposites based on a PLA/PCL blends for food packaging applications*, Macromolecular Symposia, **233 (1)**, 2006, str. 191–197.
- [7] Siracusaa V., Rocculib P., Romanib S., Dalla Rosa M.: *Biodegradable polymers for food packaging: a review*, Trends in Food Science and Technology, **19**, 2008, str. 634–643.
- [8] Tharanathan R.N.: *Review – biodegradable films and composite coatings: past, present and future*, Trends in Food Science and Technology, **14**, 2003, str. 71–78.
- [9] Latos M., Masek A., Zaborski M.: *Migracja pomocniczych środków modyfikujących z polimerowych materiałów opakowaniowych*, Przetwórstwo Tworzyw, **4 (178)**, 2017, str. 364–369.
- [10] Awiek-Ludwicka K., Stelmach A., Jurkiewicz M., Mazanska M., Póltorak H.: *Przegląd dyrektyw Unii Europejskiej dotyczących materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu żywnością*, Roczniki PZH, **49**, 1998, str. 121–136.

- [11] Dyrektywa Rady nr 89/109/EEC z dnia 21 grudnia 1988 r, w sprawie zbliżenia ustawodawstwa państw członkowskich dotyczącego materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością.
- [12] Ustawa z dnia 6 września 2001 r, o materiałach i wyrobach przeznaczonych do kontaktu żywnością (DzU nr 128, poz, 1408 z późn. zm.).
- [13] Ćwiek-Ludnicka K., Jurkiewicz M., Stelmach A., Półtorak H., Mazanska M.: *Badania migracji i ocena jakości zdrowotnej opakowań żywności*, Roczniki PZH, **53 (1)**, 2002, str. 35 – 44.
- [14] Bal K., Mielniczuk Z.: *Metody badania migracji szkodliwych substancji z opakowań do żywności*, Przegląd Papierniczy, **66**, 2010, str. 459 – 462.
- [15] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r, w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością z późn. zm,
- [16] Masek A., Chrzescijanska E., Zaborski M., Maciejewska M.: *Characterisation of the antioxidant activity of riboflavin in an elastomeric composite*, Comptes Rendus Chimie, **15**, 2012, str. 524–529.
- [17] Chattopadhyay P., Chatterjee S., Sen S. K.: *Biotechnological potential of natural food grade biocolorants*, African Journal of Biotechnology, **7 (17)**, 2008, str. 2972–2985.