

Ryszard Cierpiszewski

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

e-mail: r.cierpiszewski@ue.poznan.pl

ORCID: 0000-0002-8022-7453

WYKORZYSTANIE NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH ZAWIERAJĄCYCH NANOCZĄSTKI METALI JAKO MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH

THE USE OF POLYMER NANOCOMPOSITES CONTAINING METAL NANOPARTICLES AS PACKAGING MATERIALS

DOI: 10.15611/nit.2021.37.03

JEL Classification: O33

Streszczenie: Celem pracy było zaprezentowanie propozycji wykorzystania nanocząstek metali i ich tlenków do wytwarzania materiałów opakowaniowych do żywności opartych na tworzywach sztucznych. Przegląd literatury wykonano w oparciu o bazę danych Science-Direct dostępną na serwerze wydawnictwa Elsevier. Zastosowanie nanonapełniacza zmienia właściwości polimeru, prowadząc do poprawy właściwości mechanicznych, termicznych i barierowych materiału opakowaniowego. W przypadku zastosowania jako nanonapełniacza nanocząstek srebra, miedzi, tlenku miedzi, ditlenku tytanu i tlenku cynku nanokompozyt uzyskuje się również właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Wadą omawianych nanokompozytów może być migracja metalu do opakowanej żywności. Jednak dostępne badania wskazują, że migracja jest znacznie mniejsza niż wyznaczone limity. Z przeglądu literatury wynika, że nanokompozyty polimerowe zawierające nanocząstki metali mogą być wykorzystane zarówno jako tradycyjne materiały opakowaniowe, jak i jako element opakowania aktywnego.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, nanocząstki metali, nanocząstki tlenków metali, właściwości przeciwdrobnoustrojowe, opakowania, opakowania aktywne.

Abstract: The study aims to review the proposed applications of selected metals nanoparticles for the production of plastic-based food packaging materials presented in the literature. The literature review was based on the Elsevier database. The incorporation of nanofillers changes the properties of the polymer, leading to the improvement of the mechanical, thermal, and barrier properties of the packaging material. The nanocomposite also obtains antimicrobial properties when nanoparticles of silver, copper, copper oxide, titanium dioxide, and zinc oxide are used as fillers. The disadvantage of nanocomposites could be the migration of metal into packaged food. However, the studies available in the literature show that migration is

much lower than the established limits. The paper presents a literature review of the recent achievements in the field of application of metal nanoparticles and metal oxide nanoparticles in materials proposed for food packaging.

Keywords: nanocomposites, metal nanoparticles, metaloxide nanoparticles, antimicrobial properties, packaging, active packaging.

1. Wstęp

Nanotechnologia jest działem nauki opierającym się na umiejętności porządkowania materii, której jeden z wymiarów jest mniejszy niż 100 nanometrów, co pozwala na wytworzenie materiałów o właściwościach zmienionych w stosunku do ich tradycyjnych odpowiedników (Jakubiak, 2008). Znaczącą grupę nanomateriałów stanowią nanokompozyty złożone z matrycy polimerowej i nanonapełniacza równomiernie rozproszonego w polimerze. Wprowadzenie nanonapełniacza zmienia w istotny sposób właściwości polimeru, nadając nanokompozytowi bardzo interesujące cechy, które mogą być wykorzystane przy projektowaniu opakowań (Jakubiak, 2008; Jordan, Jacob, Tanenbaum, Sharaf i Jasiuk, 2005).

Silvestre i współpracownicy (2011) pogrupowali możliwość wykorzystania nanocząstek w opakowalnictwie w następujący sposób:

1) poprawa właściwości mechanicznych, termicznych i barierowych opakowania – dodanie nanocząstek do matrycy polimeru zmienia w pożądanym kierunku właściwości mechaniczne materiału opakowaniowego, jego właściwości barierowe, stabilność temperaturową oraz odporność na działanie wilgoci;

2) materiał opakowaniowy wpływa na warunki panujące w opakowaniu – obecność nanocząstek pozwala na oddziaływanie materiału, z którego wykonane jest opakowanie, z żywnością lub z atmosferą opakowania, przez co odgrywa ono dynamiczną rolę w zachowaniu jakości żywności;

3) materiał opakowaniowy informuje o zmianach warunków panujących w opakowaniu – w tym przypadku obecność nanocząstek w matrycy polimeru pozwala na monitorowanie warunków przechowywania opakowanej żywności oraz środowiska otaczającego zapakowany produkt (Silvestre, Duraccio i Cimmino, 2011).

Szczególnie interesującym kierunkiem jest zastosowanie nanokompozytów mających właściwości przeciwdrobnoustrojowe jako elementów opakowań aktywnych. Takie opakowania wychodzą naprzeciw nowym preferencjom konsumentów, zmianom gospodarczym i społecznym zachodzącym na świecie oraz próbom ograniczenia strat żywności (Cierpiszewski, 2016).

Do wytwarzania opakowań mających właściwości przeciwdrobnoustrojowe wykorzystuje się: organicznie modyfikowane nanokaoliny, naturalne biopolimery (np. chitozan), naturalne substancje przeciwdrobnoustrojowe (np. nizinina, tymol), enzymy (np. peroksydaza) i syntetyczne substancje przeciwdrobnoustrojowe

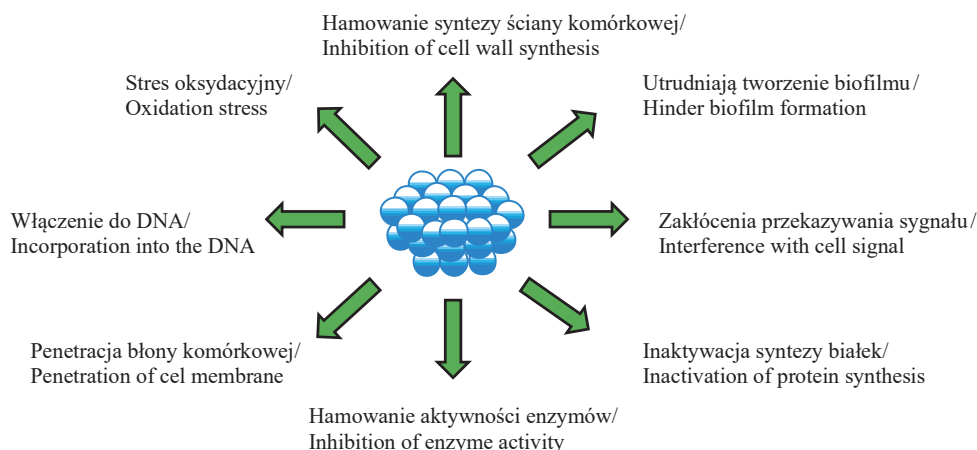
(EDTA, kwas benzoesowy) oraz różne kombinacje wymienionych substancji (Rhim, Park i Ha, 2013). Poczesne miejsce zajmują wśród nich nanokompozyty zawierające nanocząstki metali lub nanocząstki ich tlenków, np. srebra, złota, CuO, TiO₂, ZnO, MgO (Bikiaris i Triantafyllidis, 2013; Silvestre i in., 2011).

Celem pracy było zaprezentowanie dyskutowanych w literaturze propozycji wykorzystania nanocząstek wybranych metali oraz nanocząstek ich tlenków do wytwarzania materiałów opakowaniowych do żywności opartych na tworzywach sztucznych. Wybrano metale najczęściej stosowane i proponowane do wytwarzania nanokompozytów. Sprawdzone również, czy dostępne są informacje o właściwościach, które wykluczają stosowanie takich rozwiązań do pakowania żywności. Przegląd literatury wykonano w oparciu o bazę danych ScienceDirect dostępną na serwerze wydawnictwa Elsevier. Przeglądano prace opublikowane w latach 2010-2021.

2. Nanocząstki srebra

Najczęściej badanym i stosowanym metalem w postaci nanocząstek jest srebro, którego właściwości antymikrobiologiczne znane są od czasów starożytnych. Srebro ma wiele zalet w porównaniu z innymi środkami przeciwdrobnoustrojowymi. Przede wszystkim ma szeroki zakres działania, jest toksyczne dla wielu szczepów grzybów, bakterii, glonów i niektórych wirusów. Jednocześnie może być przechowywane przez długi okres i można je łatwo wprowadzić do wielu materiałów (Echegoyen, 2015). W literaturze znaleźć można liczne przykłady badań nanokompozytów składających się z matrycy polimerowej i nanocząstek srebra, w których sprawdzano wpływ otrzymanych materiałów na rozwój różnych gatunków bakterii oraz grzybów. Silnie przeciwbakteryjne działanie nanosrebra zostało opisane wielokrotnie, ale mechanizm jego działania nie jest w pełni poznany (Brandelli, Ritter i Veras, 2017; Duncan, 2011; Speruda, Kędziora i Bugała-Płoskońska, 2017). Zakłada się, że duża powierzchnia i związana z tym duża liczba atomów na powierzchni nanosrebra nasilają działanie przeciwdrobnoustrojowe (Dallas, Dharma i Zboril, 2011). Prawdopodobnie największą rolę odgrywa wiązanie cząstek nanosrebra do zewnętrznych osłon drobnoustrojów, formowanie otworów w ścianach bakteryjnych i akumulacja w błonach komórkowych (rys. 1). W literaturze wykazano skuteczność nanocząstek srebra wobec szerokiego spektrum mikroorganizmów. Brakuje jednak informacji o rozwoju oporności drobnoustrojów poddanych ekspozycji na nanocząstki srebra (Kędziora i Sobik, 2013). Wprawdzie jego stosowanie jest regulowane odpowiednimi przepisami (UE i USA), ale mimo to zaleca się ostrożność ze względu na brak jednoznacznych badań na temat toksyczności takich materiałów (Carbone, Donia, Sabbatella i Antiochia, 2016).

Na skuteczność przeciwdrobnoustrojową nanocząstek srebra wpływa nie tylko ich wielkość, ale również kształt. W pracy de Moura i współpracowników (2012) badano właściwości antybakteryjne folii hydroksypropylometylocelulozowych



Rys. 1. Możliwe mechanizmy antybakteryjnego działania nanocząstek srebra
Fig. 1. Proposed mechanisms of the antibacterial action of silver nanoparticles

Źródło/Source: (Jafarzadeh, Salehabadi i Mahdi Jafari, 2020).

zawierających nanocząstki srebra o średnicach 41 i 100 nm wobec *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*. Otrzymane rezultaty wskazują, że lepsze właściwości przeciwdrobnoustrojowe wykazują nanocząstki srebra o średnicy 41 nm (de Moura, Mattoso i Zucolotto, 2012). Z kolei Sadeghi i współpracownicy (2012) badali wpływ kształtu cząstek nanosrebra na właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Porównując działanie nanocząstek o kształcie heksagonalnym, walca i płytki, stwierdzono, że strefy zahamowania wzrostu bakterii *S. aureus* i *E. coli* prezentowały się następująco: w przypadku cząstek o kształcie heksagonalnym były równe 2 mm i 1 mm, dla cząstek o kształcie nanorurki wynosiły 6 mm i 3 mm, a dla cząstek w kształcie płytek osiągnęły wartość 9 mm i 4 mm. Wskazuje to na lepsze właściwości przeciwdrobnoustrojowe cząstek w kształcie płytek w porównaniu z innymi formami.

Również sposób nakładania warstw zawierających nanocząsteczki na materiał opakowaniowy może wpływać na ich właściwości przeciwdrobnoustrojowe, np. nakładanie, w wyniku którego otrzymywano bardziej chropowate powierzchnie, prowadzi do uzyskania materiałów o silniejszej aktywności (Sanchez-Valdes, Ortega-Ortiz, Ramos-de Valle, Medellin-Rodriguez i Guedea-Miranda, 2009). Kolejnym elementem mającym wpływ na właściwości przeciwdrobnoustrojowe otrzymanych materiałów jest rozmieszczenie nanocząstek. Wykazano, że równomiernie rozmieszczone w macierzy polimerowej nanocząstki srebra o mniejszych rozmiarach wykazują lepszą skuteczność przeciwdrobnoustrojową niż nanocząstki o dużych rozmiarach nawet przy ich większej zawartości w całym kompozycie (Rodewald, 2013).

Nanocząstki srebra dodawane są do wielu popularnych produktów gospodarstwa domowego, takich jak: pościele, pralki, systemy oczyszczania wody, pasty do

zębów, szampony, tkaniny, dezodoranty, filtry, farby, przybory kuchenne, zabawki i nawilżacze, w celu zapewnienia im właściwości przeciwdrobnoustrojowych (Brandelli i in., 2017). W opakowaniach do żywności dodanie nanosrebra jest związane z możliwością przedłużenia okresu jej przydatności do spożycia. W pracy Jo i współpracowników (2018) dokonano oceny działania bakteriobójczego nanocząstek srebra wprowadzonych do folii polietylenowej (LDPE) i polipropylenowej (PP). Zbadano również zmiany właściwości mechanicznych otrzymanych folii w stosunku do materiału niezawierającego nanosrebra. Folia nanokompozytowa oparta na LDPE miała wytrzymałość porównywalną do handlowego LDPE, natomiast jej sztywność przy wysokim stężeniu nanosrebra była wyższa. Z kolei folia nanokompozytowa Ag/PP wykazała lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu z komercyjnym PP. Należy jednak zaznaczyć, że wysoka zawartość nanosrebra powodowała obniżenie wytrzymałości. Obydwie badane folie były skuteczne wobec *E. coli* i *S. aureus*, powodując spadek liczby żywych bakterii w wysokości ponad 99,9%. Uzyskane wyniki wskazują, że otrzymane materiały mogą mieć zastosowanie do opracowywania antybakteryjnych opakowań do żywności (Jo i in., 2018). Wadą otrzymanych folii była zmiana barwy, która wraz ze wzrostem zawartości nanosrebra stawała się coraz bardziej żółta. W pracy Kim i współpracowników (2007) badano wpływ wprowadzenia nanosrebra do polipropylenu na właściwości mechaniczne oraz przeciwdrobnoustrojowe nanokompozytu otrzymanego w procesie wytłaczania. Wytworzony w pracy nanokompozyt hamował rozwój bakterii *S. aureus* i *E. coli* w masie otrzymanego materiału, a przy zastosowaniu odpowiednich środków powierzchniowo czynnych wykazywał również wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojową na powierzchni.

Badano także nanokompozyty, których matryce stanowiły inne polimery, np. octan celulozy, poli(kwas mlekowy) (PLA) czy poli(alkohol winlowy) (PVA). Stwierdzono, że folie na bazie octanu celulozy i nanosrebra wykazywały silne działanie przeciwbakteryjne, a migracja nanocząstek Ag była niższa niż dopuszczalny limit (Marrez, Abdelhamid i Darwesh, 2020). Innymi badanymi nanokompozytami były materiały otrzymane poprzez wprowadzenie naturalnych włókien polimerowych celulozy (CNF), chitozanu (CHNF) i lignocelulozy zawierających nanocząstki srebra do matrycy poli(kwasu mlekowego). Zbadano wpływ celulozy, chitozanu i lignocelulozy oraz nanosrebra na ich właściwości chemiczne, morfologiczne, termiczne, mechaniczne, zdolność uwalniania nanocząstek srebra oraz właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Zauważono, że wszystkie otrzymane folie z dodatkiem włókien zawierających nanosrebro wykazywały działanie przeciwdrobnoustrojowe wobec patogenów przenoszonych przez żywność. Jednocześnie ilość uwalnianych jonów srebra była niższa niż wyznaczony limit (Mohammadalinejad, Almasi i Esmaili, 2021).

Innymi polimerami wykorzystanymi do wytworzenia nanokompozytu z nanosrebrem były chitozan i polietylen. W chitozanie rozprowadzano nanocząstki srebra i olejek laurylowy. Aby ograniczyć ewentualną migrację wprowadzonych dodatków,

wykorzystano liposomy do enkapsulacji olejku eterycznego i nanosrebra. Otrzymany materiał rozproszono na folii polietylenowej. Wytworzone filmy charakteryzowały się dobrą aktywnością przeciwdrobnoustrojową, a ich zastosowanie do pakowania mięsa wieprzowego pozwoliło utrzymać jego jakość na odpowiednim poziomie przez 15 dni przechowywania w temperaturze 4°C. Natomiast mięso opakowane w czystą folię polietylenową można było przechowywać tylko przez 9 dni (Wu i in., 2019).

W pracy Sahu i współpracowników (2021) podczas wytwarzaniu folii kompozytowych opartych na poli(alkoholu winylowym) (PVA), tlenku grafenu (GO) i nanocząstkach srebra użyto cieczy jonowej. Następnie zbadano właściwości morfologiczne, strukturalne, termiczne i mechaniczne otrzymanych folii i porównano je z odpowiednimi foliami wyprodukowanymi bez użycia cieczy jonowej. Z badań wynika, że obecność cieczy jonowej zwiększa dyspersję nanonapełniaczy w matrycy poli(alkoholu winylowego) oraz poprawia jego właściwości mechaniczne i termiczne. Testy aktywności antybakteryjnej tych folii wobec *E. coli* i *S. aureus* wykazały lepszą skuteczność folii PVA/Ag/GO-IL w porównaniu z foliami PVA/Ag/GO i PVA/Ag (Sahu i in., 2021).

Innymi materiałami zawierającymi nanocząstki srebra, które zsyntetyzowano i scharakteryzowano, były nanokompozyty oparte na poli(3-hydroksymaślanie-*co*-3-hydroksywalerianianu) (PHBV3). Stabilność termiczna i właściwości optyczne takich nanokompozytów w porównaniu z czystym PHBV3 nie uległy istotnym zmianom. Co więcej, działanie przeciwdrobnoustrojowe filmów PHBV3-Ag względem dwóch patogenów żywności, *Salmonella enterica* i *Listeria monocytogenes*, było silne i trwałe (aktywność utrzymywała się nawet po siedmiu miesiącach). Zaproponowana metoda jest innowacyjną metodą syntezy w pełni odnawialnych i biodegradowalnych nanokompozytów, które mogą być zastosowane do otrzymywania aktywnych folii i powłok do pakowania żywności (Castro-Mayorga, Fabra i Lagaron, 2016).

An i współpracownicy (2008) badali możliwość zastosowania folii nanokompozytowej na bazie poli(winylopirolidonu) i nanocząstek Ag do okrywania świeżych szparagów. W porównaniu do szparagów przechowywanych w tradycyjny sposób uzyskano niższą utratę masy, utrzymano bardziej zieloną barwę i lepszą teksturę, ponadto zmniejszeniu uległa liczba drożdży i pleśni obecnych na powierzchni warzywa (An i in., 2008).

Badania nad przydatnością nanosrebra w opakowalnictwie prowadzono również w odniesieniu do produktów przemysłowych. Oceniano np. trwałość mikrobiologiczną szamponów do włosów w opakowaniach z polietylenu i polipropylenu zawierających nanocząstki srebra. Stwierdzono, że pojemniki z polipropylenu zawierające pomiędzy 6 i 10 ppm srebra wykazują dobre właściwości przeciwdrobnoustrojowe wobec bakterii Gram-dodatnich *S. aureus* oraz grzybów *Candida albicans*. Takie opakowania spełniały również wymogi testu konserwacji wyrobów kosmetycznych według Farmakopei Europejskiej. Natomiast w przypadku bakterii Gram-ujemnych

Pseudomonas aeruginosa kryteria te nie zostały w całości spełnione. Folie polietylenowe z nanosrebrem wykazywały również działanie przeciwdrobnoustrojowe, ale w porównaniu z pojemnikami polipropylenowymi miały słabsze właściwości konserwujące (Rodewald, 2013).

W związku z propozycjami zastosowania nanokompozytów zawierających nanosrebro do pakowania żywności badano również migrację tego metalu do zapakowanego produktu. Migracja srebra na powierzchnię mięsa kurczaka zapakowanego w opakowanie wykonane z plastyfikowanego poli(chlorku winylu) osiągnęła poziom 0,03-8,4 mg/kg i była zależna od czasu oraz temperatury przechowywania (Cushen, Kerry, Morris, Cruz-Romero i Cummins, 2014). W innej pracy badano migrację srebra z torebek polietylenowych zawierających nanosrebro do wody, kwasu, alkoholu i tłuszczu. Okazało się, że srebro migruje do wszystkich badanych płynów modelowych, a wielkość migracji zależy także od temperatury i czasu przechowywania (Huang i in., 2011). W przedstawionych przypadkach poziom migracji był niższy od uznawanego za bezpieczny dla konwencjonalnych substancji migrujących. Także w pracy Rodewald (2013) stwierdzono, że specyficzna migracja srebra jest znacznie niższa od dopuszczalnych wartości określonych w odpowiednich rozporządzeniach.

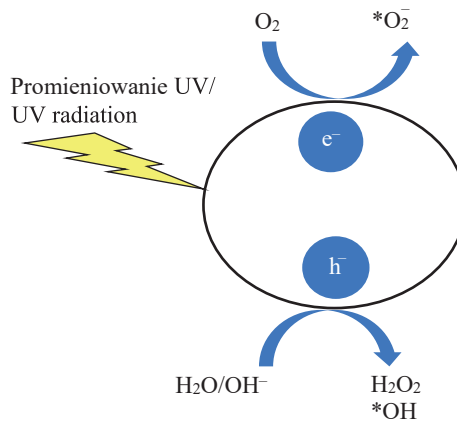
3. Nanocząstki tlenku tytanu (IV)

Tlenek tytanu(IV) w postaci nanocząstek jest jednym z najczęściej produkowanych nanomateriałów na świecie. Związek ten jest powszechnie uważany za nieszkodliwy oraz obojętny dla zdrowia człowieka, są jednak badania wskazujące na potencjalnie negatywne działanie nanocząstek TiO_2 (Gruszka, Malejko i Godlewska-Żyłkiewicz, 2019). Niemniej jego toksyczność w porównaniu z innymi metalami mającymi właściwości przeciwdrobnoustrojowe i występującymi w postaci nanocząstek, takimi jak np. ZnO , Ag i CuO , jest znacznie niższa (Kahru i Dubourguier, 2010).

Ponieważ TiO_2 jest fotokatalizatorem, to materiały przeciwdrobnoustrojowe opierające swoje działanie na tym związku są aktywne tylko w obecności promieniowania UV. Na rysunku 2 przedstawiono mechanizm tworzenia reaktywnych form tlenu na powierzchni ditlenku tytanu. W takim środowisku nanocząstki TiO_2 są skutecznym środkiem przeciwko powszechnym patogenom żywności, w tym bakteriom *Salmonella choleraesuis subsp.*, *Vibrio parahaemolyticus* i *L. monocytogenes* (Kim, Kim, Cho i Cho, 2003). Nanocząstki TiO_2 znajdują zastosowanie w preparatach do odkażania różnych powierzchni, narzędzi chirurgicznych, cewników itp. (Kosmala i Szymańska, 2016).

Z punktu widzenia opakowalnictwa nanocząstki TiO_2 , po wbudowaniu do macrycy polimeru, nadają powstałemu materiałowi kilka interesujących właściwości, np. aktywność fotokatalityczną, lepszą wytrzymałość mechaniczną, termiczną, fizyczną i wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojową. Dodatkowo folie do pakowania produktów spożywczych zawierające nanocząstki TiO_2 mogą zatrzymywać

promieniowanie UV, dzięki temu nie następuje utlenianie związane z absorpcją promieniowania przy jednocześnie dobrej transparentności opakowania (Duncan, 2011).



Rys. 2. Mechanizm tworzenia reaktywnych form tlenu na powierzchni TiO₂
Fig. 2. Mechanism of reactive oxygen species generation on TiO₂ nanoparticles

Źródło/Source: (Bogdan, Jackowska-Tracz, Zarzyńska i Pławińska-Czarnak, 2015).

Jako materiał do wytwarzania nanokompozytów z TiO₂ wykorzystuje się zarówno polimery pochodzenia naturalnego (np. chitozan, skrobia i poli(kwas mlekowy) (PLA)), jak i polimery syntetyczne (np. HDPE) (Ivask, George, Bondarenko i Kahru, 2012).

Przykładem nanokompozytu pochodzenia naturalnego może być folia wytworzona z białka serwatki i nanowłókna celulozowego zawierająca nanocząstki tlenku tytanu(IV) (1% TiO₂) oraz olejek rozmarynowy (2%). Otrzymany materiał oceniono pod względem jego zdolności do zabezpieczenia mięsa jagnięcego przed zepsuciem chemicznym i mikrobiologicznym. Próbkę mięsa przechowywano w chłodni (4°C) przez 15 dni, a następnie analizowano pod kątem liczebności drobnoustrojów, stabilności chemicznej (pH, utlenianie lipidów, lipoliza) oraz właściwości sensorycznych. Stwierdzono, że zaproponowany materiał znacząco ograniczył rozwój drobnoustrojów, utlenianie lipidów i lipolizę mięsa jagnięcego w trakcie przechowywania, pozwolił też na wydłużenie okresu przydatności do spożycia z około 6 do 15 dni (Alizadeh-Sani, Mohammadian i McClements, 2017). Innym przykładem nanokompozytu opartego na materiałach pochodzenia naturalnego jest folia z karboksymetylocelulozy modyfikowana żelatyną i nanocząstkami TiO₂-Ag. Wyniki badań pokazały, że nanocząstki TiO₂-Ag w niskich stężeniach zwiększały wytrzymałość folii na rozciąganie i zmniejszały jej wydłużenie przy zerwaniu. Zauważono jednak, że ze wzrostem zawartości nanocząstek wytrzymałość na rozciąganie malała,

a wydłużenie przy zerwaniu wzrastało (Farshchia, Pirsra, Roufegarinejad, Alizadeh i Rezazad, 2019). W pracy Petera i współpracowników (2021) otrzymywano folie z poli(kwasu mlekowego) zawierające nanocząstki Ag i TiO_2 metodą ekstruzji. Okazało się, że po dodaniu nanocząstek wytrzymałość mechaniczna folii wzrosła o 30%, a przepuszczalność pary wodnej zmniejszyła się o 11-27%, zależnie od zawartości wagowej nanonapełniacza. Zmniejszyła się również przenikalność tlenu, która dla folii zawierającej 3-procentowy dodatek nanocząstek spadła o 24,6% w porównaniu z czystym PLA. Najwyższą aktywnością przeciwbakteryjną charakteryzowały się nanokompozyty zawierające 0,5% i 3% nanocząstek. W oparciu o otrzymane wyniki zasugerowano, że najlepszą folią do przechowywania twarogu była folia z poli(kwasu mlekowego) zawierająca 0,5% lub 3% nanocząstek. Sprawdzone również możliwość ponownego użycia folii. W takim przypadku aktywność przeciwdrobnoustrojowa badanych materiałów spadła do 85% wartości pierwotnej (Peter i in., 2021). Innym materiałem pochodzenia naturalnego wykorzystywanym do otrzymywania nanokompozytów jest chitozan. W pracy Lan i współpracowników (2021) badano folię wykonaną z tego materiału zawierającą nanocząstki TiO_2 i ekstrakt z wyłoków czerwonych jabłek. Okazało się, że dodanie TiO_2 w postaci nano znacznie poprawiło właściwości barierowe folii względem pary wodnej i promieniowania UV-Vis, poprawiło również wytrzymałość mechaniczną i stabilność termiczną folii. Otrzymany materiał wykazywał doskonałe właściwości przeciwutleniające i antybakteryjne, a ponadto był czuły na zmiany pH. Ta ostatnia właściwość wskazuje na możliwość jego zastosowania także jako elementu opakowania inteligentnego. Innym przykładem wykorzystania chitozanu jest folia z chitozanu i poli(tlenku etylenu) z dodatkiem nanocząstek Ag/TiO_2 . W tym przypadku na folię z poli(tlenku etylenu) nałożono powłokę z chitozanu zawierającego nanocząstki srebra i ditlenku tytanu. Z uzyskanych rezultatów wynika, że zwiększenie zawartości nanocząstek Ag i TiO_2 powoduje wzrost właściwości dielektrycznych, przewodności elektrycznej, a także aktywności przeciwdrobnoustrojowej (Abutalib i Rajeh, 2021).

Badano również polimery oksybiodegradowalne, których rozkład trwa krócej w porównaniu do zwykłych polimerów. Przykładem jest folia na bazie poli(alkoholu winylowego) i żelatyny zawierająca nanocząstki ZnO , TiO_2 oraz ich mieszaninę osadzoną na zeolicie. Zauważono, że taki materiał może w sposób kontrolowany uwalniać związki przeciwdrobnoustrojowe (Azizi-Lalabadia, Ehsani, Ghanbarzadeh i Divband, 2019).

Polimerami syntetycznymi stosowanymi do otrzymania nanokompozytów z nano TiO_2 są m.in. polietylen i poliuretan. Do polietylenu o małej gęstości wprowadzono dwa minerały tlenku tytanu(IV) (anataz i rutil), a następnie zbadano jego zdolność do dezaktywacji *Pseudomonas spp.* i *Rhodotorula mucilaginosa*. W kontakcie z tymi materiałami liczba kolonii wyhodowanych bakterii wyraźnie się zmniejszyła. W teście *in vivo* przeprowadzonym na gruszkach przechowywanych w temperaturze 5°C przez 17 dni zapakowanych w badane folie liczba bakterii mezofilnych i drożdży znacznie spadła w porównaniu z próbkami przechowywanymi w folii LDPE. Naj-

lepszy efekt uzyskano, kiedy folię nanokompozytową LDPE naświetlano dodatkowo promieniowaniem UVA. Autorzy uważają, że otrzymana przez nich folia może być wykorzystywana do pakowania owoców (Bodaghi i in., 2013). Badano również nanokompozyty otrzymane poprzez wprowadzenie nanocząstek TiO_2 do poliuretanu (Athir i in., 2020) oraz wprowadzenie mieszaniny nano TiO_2/Ag^+ do poli(chloru winylu). Takie materiały charakteryzowały się również skutecznym działaniem przeciwbakteryjnym (Cheng, Li, Pavlinek, Saha i Wang, 2006).

Rozważając wprowadzenie nanocząstek do materiału opakowania, należy zwrócić uwagę na możliwość ich migracji, co może powodować zmiany sensoryczne w opakowanej żywności, np. TiO_2 ułatwiający utlenianie lipidów w błonie komórkowej może powodować jęlczenie tłuszczów zawartych w żywności (Jing i in., 2011). Jednak wyniki przeprowadzonych badań nie potwierdziły tych obaw, gdyż nawet po 11 dniach przechowywania sera zapakowanego w torby polietylenowe z dodatkiem nanocząstek TiO_2 nie obserwowano śladów jęlczenia. Natomiast w próbkach sera zapakowanego w torebki wykonane z czystego polietylenu znacznie wcześniej zauważono nieakceptowalne właściwości sensoryczne (smak, tekstura, zapach) (Nicula, Mihaly-Cozmuta, Mihaly-Cozmuta i Indrea, 2012).

4. Nanocząstki tlenku cynku

Tlenek cynku jest szeroko stosowanym związkem chemicznym, który w nanoskali wykazuje właściwości przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, antykorozyjne i blokujące promieniowanie UV (Ivask i in., 2012). Znajduje się on obecnie na liście materiałów uznanych za bezpieczne i może być stosowany jako dodatek do żywności (Dastjerdi i Montazer, 2010). Stwierdzono również, że profile genotoksyczne i fotogenotoksyczne *in vitro* nanotlenków cynku i tytanu nie mają wpływu na zdrowie człowieka, co potwierdzają dane uzyskane z wykonanych badań i ponad 20-letnia historia stosowania tych związków (Schilling i in., 2010).

Takie właściwości pozwalają na stosowanie nanotlenku cynku w opakowaniach do żywności. Wprowadzono go do różnych materiałów, np. papieru, chitozanu, polietylenu o niskiej gęstości (LDPE), polipropylenu (PP), poliuretanu (PU) (Espitia i in., 2012). Naniesienie nanocząstek ZnO na papier powoduje, że otrzymany materiał wykazuje aktywność przeciwdrobnoustrojową względem *E. coli*, a czynnikiem przyczyniającym się do zwiększenia aktywności antibakteryjnej nanocząstek ZnO jest promieniowanie UV. Innymi parametrami wpływającymi na jego aktywność są czas ekspozycji na UV i czas interakcji bakterii z nanocząstkami ZnO (Ghule, Ghule, Chen i Ling, 2006). Innym badanym materiałem była folia z chitozanu z dodatkiem nanocząstek ZnO i przeciwutleniaczy z liści bambusa (AOB). Wyniki badań struktury materiału wykazały dobrą kompatybilność chitozanu, nanocząstek ZnO i AOB. Dodatek przeciwutleniaczy znacząco zablokował promieniowanie UV i zwiększył aktywność antyoksydacyjną folii. Jednocześnie zauważono synergistyczne działanie nanocząstek AOB i ZnO względem *E. coli* i *S. aureus*. Ze względu na otrzymane

rezultaty uzasadniona wydaje się sugestia, że taka folia może być wykorzystywana jako aktywny materiał opakowaniowy w przemyśle spożywczym (Liu i in., 2021).

Kolejnym polimerem zastosowanym do otrzymywania nanokompozytów był poli(kwas mlekowy), który wzbogacono nanokryształami acetylocelulozy (ACNC) (1% wag.) oraz nanocząstkami ZnO. Zawartość nanocząstek tlenku cynku zmieniano w zakresie od 1 do 7%. Okazało się, że otrzymane folie PLA/ACNC/ZnO, w porównaniu z czystym PLA, dawały lepszą ochronę przed promieniowaniem UV, miały wyższą wytrzymałość mechaniczną oraz stanowiły lepszą barierę względem tlenu i pary wodnej. Ten trójskładnikowy kompozyt wykazywał również doskonałe działanie przeciwbakteryjne przeciwko *E. coli* i *S. aureus*. Autorzy uważają, że otrzymana przez nich folia jest obiecującym materiałem aktywnym, który może znaleźć zastosowanie w materiałach opakowaniowych do żywności (Yu, Fei, He i Li, 2021). Zbliżone badania prowadzono z użyciem folii poliuretanowej z wprowadzonymi do jej wnętrza nanocząstkami ZnO. Podobnie jak we wcześniej opisanych przypadkach, również tutaj okazało się, że po wprowadzeniu nanocząstek właściwości mechaniczne folii uległy znacznej poprawie (Espitia i in., 2012). Do pakowania żywności zaproponowano również folie, które otrzymano z poliuretanu (PU) oraz chitozanu (CS) i nanocząstek tlenku cynku. Ciekawostką jest fakt, że poliuretan wytworzono z oleju Mahua. Tak otrzymana folia PU/CS z 5-procentowym dodatkiem nanocząstek ZnO charakteryzowała się większą wytrzymałością na rozciąganie i większą sztywnością. Wprowadzenie nanocząstek tlenku cynku polepszyło właściwości antybakteryjne, barierowe oraz hydrofobowość folii. Kolejną korzystną cechą tej folii jest jej szybki rozkład w glebie. Po 28 dniach przetrzymywania w glebie zaobserwowano 86% ubytku jej masy. Otrzymaną folię wykorzystano do pakowania marchwi, dzięki czemu wydłużono okres przechowywania warzywa do 9 dni (Saral Sarojini, Indumathi i Rajarajeswari, 2019). Według innych badań folia LDPE z dodatkiem nanotlenku cynku pozwala przedłużyć trwałość świeżego soku pomarańczowego do 28 dni, bez negatywnego wpływu na jego parametry sensoryczne (Emamifar, Kadivar, Shahedi i Soleimanian-Zad, 2010).

5. Nanocząstki miedzi i tlenku miedzi

Nanocząstki miedzi i nanocząstki tlenku miedzi to dwa kolejne rodzaje nanocząstek proponowanych do stosowania w opakowaniach do żywności. Zainteresowanie takim zastosowaniem jest wynikiem ich aktywności przeciwdrobnoustrojowej ograniczającej rozwój bakterii, wirusów i grzybów (Kuswandi i Moradi, 2019). Jako matryce do wytwarzania nanokompozytów użyto różnych polimerów, zarówno syntetycznych, jak i pochodzenia naturalnego. W pracy Longano i współpracowników (2012) wprowadzano nanocząstki Cu do poli(kwasu mlekowego), co pozwoliło na połączenie właściwości przeciwbakteryjnych względem *Pseudomonas spp.* nanocząstek Cu z biodegradowalnością matrycy polimerowej. Conte i współpracownicy (2013) badali możliwość zastosowania folii PLA z nanocząstkami miedzi do pa-

kowania sera. Przeprowadzone testy *in vivo* i *in vitro* potwierdziły doskonałe właściwości takiego materiału jako opakowania do żywności. Jednak ze względu na podatność miedzi na utlenianie w warunkach atmosferycznych wykorzystanie nanocząstek miedzi jest ograniczone (Gawande i in., 2016). Problem ten nie występuje w przypadku nanotlenku miedzi. Ponadto materiał ten jest tańszy, łatwo miesza się z polimerami, jest stabilny chemicznie i fizycznie oraz silnie jonowy (Gawande i in., 2016; Ren i in., 2009). Barabaszová i współpracownicy (2020) badali wpływ nanocząstek tlenku miedzi i nanocząstek wermikulitu(V) wprowadzonych do poli(octanu winylu) na właściwości powstałego nanokompozytu. Badane folie zawierały 0,1%, 0,5% i 1% wag. nanocząstek CuO (i CuO/V). Sprawdzone działanie otrzymanego materiału względem *S. aureus* i *Enterococcus faecalis*. Uzyskane wyniki wykazały, że już zawartość 0,1% wag. nano CuO (i CuO/V) w matrycy PVA wytwarza powierzchnię antybakteryjną przeciwko *S. aureus* (Barabaszová, Holešová, Bílý i Hundáková, 2020). Z kolei Bikiaris i Triantafyllidis (2013) udowodnili, że nanokompozyty złożone z polietylenu wysokiej gęstości i nanowłókien miedzi mają polepszone właściwości mechaniczne, lepszą barierowość względem tlenu i silniejsze właściwości przeciwdrobnoustrojowe w stosunku do wyjściowego polimeru. Stopień poprawy tych właściwości zależał od zawartości nanowłókien miedziowych, a najlepsze parametry osiągnięto przy ich zawartości na poziomie 2,5 i 5%. Materiał ten został zaproponowany do stosowania w opakowaniach do żywności.

Istnieją również prace, w których badano nanokompozyty zawierające mieszaniny nanocząstek różnych metali lub ich tlenków. Dehghani i współpracownicy (2021) prowadzili badania na foliach nanokompozytowych zawierających nano: Ag, CuO i ZnO. Celem badań było zoptymalizowanie zawartości tych nanocząstek w celu wzmocnienia właściwości przeciwbakteryjnych folii bez zwiększania stężenia każdego z nanonapełniaczy. Badano oddziaływanie nanokompozytów na *S. aureus* i *E. coli*. W rezultacie stwierdzono, że istnieje możliwość zastąpienia nanocząsteczek ZnO i CuO nanosrebrem. Ponadto zaobserwowano, że żaden z poszczególnych rodzajów nanocząstek w nanokompozytach nie może konkurować z aktywnością przeciwdrobnoustrojową nanokompozytów zawierających ich mieszaniny (Dehghani i in., 2021).

6. Regulacje prawne dotyczące nanocząstek w opakowaniach żywności

Potencjalna toksyczność i bezpieczeństwo biologiczne materiałów zawierających nanocząstki jest przedmiotem wielu publikacji i regulacji prawnych. Dotyczy to nie tylko żywności, ale również materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Wyroby przeznaczone do kontaktu z żywnością, w tym materiały opakowaniowe i opakowania, muszą spełniać regulacje prawne UE i prawodawstwa krajowego określające wymogi w zakresie bezpieczeństwa żywności. Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (WE) nr 1935/2004 materiały lub wyroby przeznaczone do kontaktu

z żywnością muszą być wystarczająco obojętne, aby nie powodować przenikania do żywności substancji, które mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka oraz powodować nieakceptowalne pogorszenie jej cech organoleptycznych. Jednak z definicji materiałów i wyrobów aktywnych wynika, że mogą uwalniać substancje do opakowanej żywności lub jej otoczenia. Z tego wynika, że wykorzystanie nanomateriałów w materiałach przeznaczonych do kontaktu z żywnością uzależnione jest od spełnienia wymogów przepisów dotyczących stosowania dodatków do żywności, np. rozporządzenia nr 1333/2008 (Leśkiewicz, 2013). W Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 10/2011 w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością podkreślono, że nanocząstki mogą wykazywać inne właściwości toksykologiczne niż ta sama substancja o konwencjonalnym rozmiarze cząstek. Dlatego w przypadku nanocząsteczek ryzyko należy oceniać oddzielnie dla każdego przypadku do czasu, gdy będą dostępne dokładniejsze informacje na temat tej technologii. Podobne konkluzje zawarto w Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 450/2009 w sprawie aktywnych i inteligentnych materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Wytycznym dotyczącym oceny ryzyka stosowania nanocząstek w łańcuchu żywnościowym i paszowym, zdrowiu ludzi i zwierząt poświęcony jest zaktualizowany poradnik EFSA (*European Food Safety Authority*). Przedstawione w poradniku wytyczne koncentrują się na charakterystyce fizykochemicznej, kluczowych parametrach oceny, metodach i technikach, jakie można zastosować do scharakteryzowania nanomateriałów oraz ich oznaczania. Omawiane są również aspekty związane z oceną narażenia oraz identyfikacją zagrożeń. Wytyczne przedstawione w poradniku dotyczą nie tylko żywności, ale również materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością (EFSA Scientific Committee, 2021).

7. Wnioski

Nanokompozyty polimerowe zawierające nanocząstki metali lub ich tlenki są interesującymi materiałami z punktu widzenia opakowalności. Stanowią one przedmiot zainteresowania wielu ośrodków naukowych na całym świecie. Często wykorzystywanymi do wytwarzania nanokompozytów metalami lub ich tlenkami w postaci nanocząstek są: Ag, Cu, CuO, TiO₂, ZnO. Jako matryce proponuje się zarówno polimery syntetyczne, jak i pochodzenia naturalnego. Dodanie niewielkich ilości (średnio 1-5%) nanometalu lub jego nanotlenku nie tylko poprawia właściwości mechaniczne i barierowe polimerów, ale może również prowadzić do uzyskania przez nie właściwości przeciwdrobnoustrojowych. W efekcie następuje ograniczenie psucia się opakowanej żywności spowodowane rozwojem drobnoustrojów i wydłużenie okresu jej przechowywania. Pewne zagrożenie przy wprowadzaniu takich nanocząstek do materiału opakowaniowego może stanowić migracja nanocząsteczek z opakowania do żywności. Wyniki badań prezentowanych w literaturze przedmiotu wykazały jednak, że migracja jest znacznie mniejsza niż wyznaczone limity. Niekorzystnym efektem wprowadzenia nanocząstek metali może być, jak wykazano w jednej z prac,

zmiana właściwości optycznych materiału opakowaniowego. Wydaje się jednak, że jest to mała niedogodność w stosunku do korzyści, jakie oferuje wykorzystanie nanocząstek metali lub ich tlenków.

Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, że nanokompozyty polimerowe zawierające nanocząstki metali są grupą materiałów o dużym potencjale aplikacyjnym i rozszerzają zakres zastosowania tworzyw sztucznych jako materiałów opakowaniowych.

Literatura

- Abutalib, M. M. i Rajeh, A. (2021). Enhanced structural, electrical, mechanical properties and antibacterial activity of Cs/PEO doped mixed nanoparticles (Ag/TiO₂) for food packaging applications. *Polymer Testing*, 93, 1-11.
- Alizadeh-Sani, M., Mohammadian, E. i McClements, D. J. (2020). Eco-friendly active packaging consisting of nanostructured biopolymer matrix reinforced with TiO₂ and essential oil: Application for preservation of refrigerated meat. *Food Chemistry*, 322.
- An, J., Zhang, M., Wang, S., Tang, J. (2008). Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 1100-7.
- Athir, N., Shah, S. A. A., Shehzad, F. K., Cheng, J., Zhang, J. i Shi, L. (2020). Rutile TiO₂ integrated zwitterion polyurethane composite films as an efficient photostable food packaging material. *Reactive and Functional Polymers*, 157.
- Azizi-Lalabadia, M. A., Ehsani, A., Ghanbarzadeh, B. i Divband, B. (2020). Polyvinyl alcohol/gelatin nanocomposite containing ZnO, TiO₂ or ZnO/TiO₂ nanoparticles doped on 4A zeolite: Microbial and sensory qualities of packaged white shrimp during refrigeration. *International Journal of Food Microbiology*, 312.
- Barabaszová, K. Č., Holešová, S., Bílý, M. i Hundáková, M. (2020). CuO and CuO/vermiculite based nanoparticles in antibacterial PVAc nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 4218-4227.
- Baranowski, A. (2017). *Rynek opakowań w Polsce wart 33,5 mld zł*. PortalSpozywczy.pl. Pobrane 30 sierpnia 2021 z <https://www.portalspozywczy.pl>
- Bikiaris, D. N. i Triantafyllidis, K. S. (2013). HDPE/Cu-nanofiber nanocomposites with enhanced antibacterial and oxygen barrier properties appropriate for food packaging applications. *Materials Letters*, 93, 1-4.
- Bodaghi, H., Mostofi, Y., Oromiehie, A., Zamani, Z., Ghanbarzadeh, B., Costa, C. i Del Nobile, M. A. (2013). Evaluation of the photocatalytic antimicrobial effects of a TiO₂ nanocomposite food packaging film by in vitro and in vivo tests. *LWT-Food Science and Technology*, 50, 702-706.
- Bogdan, J., Jackowska-Tracz, A., Zarzyńska, J. i Pławińska-Czarnak, J. (2015). Chances and limitations of nanosized titanium dioxide practical application in view of its physicochemical properties. *Nanoscale Research Letters*, 10(57).
- Brandelli, A., Ritter, A. C. i Veras, F. F. (2017). Antimicrobial activities of metal nanoparticles. W: M. Rai, R. Shegokar (red.), *Metal nanoparticles in pharma*. Springer International Publishing AG.
- Carbone, M., Donia, D. T., Sabbatella, G. i Antiochia, R. (2016). Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. *Journal of King Saud University – Science*, 28(4), 273-279.
- Castro-Mayorga, J. L., Fabra, M. J. i Lagaron, J. M. (2016). Stabilized nanosilver based antimicrobial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites of interest in active food packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 33, 524-533.

- Cheng, Q., Li, C., Pavlinek, V., Saha, P. i Wang, H. (2006). Surface-modified antibacterial TiO₂/Ag+ nanoparticles: Preparation and properties. *Applied Surface Science*, 252, 4154-4160.
- Cierpiszewski, R. (2016). *Opakowania aktywne i inteligentne*. Poznań: Wydawnictwo UEP.
- Conte, A., Longano, D., Costa, C., Ditaranto, N., Ancona, A., Cioffi, N., ... Del Nobile, M. A. (2013). A novel preservation technique applied to fiordilatte cheese. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 19, 158-165.
- Cushen, M., Kerry, J., Morris, M., Cruz-Romero, M. i Cummins, E. (2014). Silver migration from nanosilver and a commercially available zeolite filler polyethylene composites to food simulants. *Food Additives & Contaminants, Part A*, 31(6), 1132-1140.
- Dallas, P., Sharma, V. K. i Zboril, R. (2011). Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166, 119-135.
- Dastjerdi, R. i Montazer, M. (2010). A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. *Colloids and Surfaces B: Bio-interfaces*, 79, 5-18.
- Dehghani, S., Peighambaroust, S. H., Peighambaroust, S. J., Fasihnia, S. H., Khosrowshahi, N. K., Gullón, B. i Lorenzo, J. M. (2021). Optimization of the amount of ZnO, CuO, and Ag nanoparticles on antibacterial properties of Low-Density Polyethylene (LDPE) films using the response surface method. *Food Analytical Methods*, 14, 98-107.
- Duncan, T. V. (2011). Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 1-24.
- Echegoyen, Y. (2015). Nano-developments for food packaging and labeling applications. Chapter 7. W: *Nanotechnologies in Food and Agriculture*. Springer International Publishing.
- EFSA Scientific Committee. (2021). Guidance on risk assessment of nanomaterials to be applied in the food and feed chain: human and animal health. *EFSA J*, 19(8). Pobrane 30 grudnia 2021 z <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2021.6769>
- Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M. i Soleimanian-Zad, S. (2010). Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(4), 742-748.
- Esmailzadeh, H., Sangpour, P., Shahraz, F., Eskandari, A., Hejazi, J. i Khaksa, R. (2021). CuO/LDPE nanocomposite for active food packaging application: A comparative study of its antibacterial activities with ZnO/LDPE nanocomposite. *Polymer Bulletin*, 78, 1671-1682.
- Espitia, P. J. P., Soares, N. F. F., Coimbra, J. S. R., Andrade, N. J., Cruz, R. S. i Medeiros, E. A. A. (2012). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5, 1447-1464.
- Farshchia, E., Pirsra, S., Roufegarinejad, L., Alizadeh, M. i Rezazad, M. (2019). Photocatalytic/biodegradable film based on carboxymethyl cellulose, modified by gelatin and TiO₂-Ag nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 216, 189-196.
- Gawande, M. B., Goswami, A., Felpin, F. X., Asefa, T., Huang, T., Silva, R., ... Varma, R. S. (2016). Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis. *Chemical Reviews*, 116, 3722-3811.
- Ghule, K., Ghule, A. V., Chen, B.-J. i Ling, Y.-C. (2006). Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study. *Green Chemistry*, 8(12), 1034-1041.
- Gruszka, J., Malejko, J. i Godlewska-Żyłkiewicz, B. (2019). Nanocząsteczki tlenku tytanu(IV) – zastosowanie w produktach użytkowych, badania właściwości i oznaczanie techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną pracującą w trybie pojedynczej cząsteczki. *Wiadomości Chemiczne*, 73, 5-6.
- Huang, Y., Chen, S., Bing, X., Gao, C., Wang, T. i Yuan, B. (2011). Nanosilver migrated into food-simulating solutions from commercially available food fresh containers. *Packaging Technology & Science*, 24, 291-297.

- Ivask, A., George, S., Bondarenko, O. i Kahru, A. (2012). Metal-containing nano-antimicrobials: Differentiating the impact of solubilized metals and particles. W: *Nano-antimicrobials*. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Jafarzadeh, S., Salehabadi, A., Mahdi Jafari, S. (2020). Metal nanoparticles as antimicrobial agents in food packaging. W: *Handbook of food nanotechnology*. Elsevier.
- Jakubiak, P. (2008). *Wpływ modyfikacji nanokompozytów na bazie pochodnych celulozy na ich właściwości użytkowe* (Praca doktorska). Poznań: Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu.
- Jing, Z., Guo, D., Wang, W., Zhang, S., Qi, W. i Ling, B. (2011). Comparative study of titania nanoparticles and nanotubes as antibacterial agents. *Solid State Sciences*, 13, 1797-1803.
- Jo, Y., Garcia, C. V., Kob, S., Lee, W., Shin, G. H., Choid, J. Ch., ... Kim, J. T. (2018). Characterization and antibacterial properties of nanosilver-applied polyethylene and polypropylene composite films for food packaging applications. *Food Bioscience*, 23, 83-90.
- Jordan, J., Jacob, K. I., Tanenbaum, R., Sharaf, M. i Jasiuk, I. (2005). Experimental trends in polymer nanocomposites: A review. *Materials Science and Engineering A*, 393, 1-11.
- Kahru, A. i Dubourguier, H.-C. (2010). From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology*, 269, 105-119.
- Kędziora, A. i Sobik, K. (2013). Oporność bakterii na srebro – problem stary czy nowy? *Kosmos*, 62, 557-570.
- Kim, B., Kim, D., Cho, D. i Cho, S. (2003). Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. *Chemosphere*, 52, 277-281.
- Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J.-H., Park, S. J., Lee, H. J., ... Cho, M.-H. (2007). Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3, 95-101.
- Kosmala, K. i Szymańska, R. (2016). Nanocząstki tlenku tytanu(IV). Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie. *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych*, 65(2), 235-245.
- Kuswandi, B. i Moradi, M. (2019). Improvement of food packaging based on functional nanomaterial. W: *Nanotechnology: Applications in Energy, Drug and Food* (s. 309-344). Cham: Springer International Publishing.
- Lan, W., Wang, S., Zhang, Z., Liang, X., Liu, X. i Zhang J. (2021). Development of red apple pomace extract/chitosan-based films reinforced by TiO₂ nanoparticles as a multifunctional packaging material. *International Journal of Biological Macromolecules*, 168, 105-115.
- Leśkiewicz, K. (2013). Prawne aspekty nanotechnologii w produkcji żywności i materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywności. *Przegląd Prawa Rolnego*, 2(13), 8-106.
- Liu, J., Huang, J., Hu, Z., Li, G., Hu, L., Chen, X. i Hu, Y. (2021). Chitosan-based films with antioxidant of bamboo leaves and ZnO nanoparticles for application in active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 189, 363-369.
- Longano, D., Ditaranto, N., Cioffi, N., Di Niso, F., Sibillano, T., Ancona, A., ... Torsi, L. (2012). Analytical characterization of laser-generated copper nanoparticles for antibacterial composite food packaging. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403, 1179-1786.
- Marrez, D. A., Abdelhamid, A. E. i Darwesh, O. M. (2020). Eco-friendly cellulose acetate green synthesized silver nano-composite as antibacterial packaging system for food safety. *Food Packaging and Shelf Life*, 25.
- Marsh, K. i Bugusu, B. (2007). Food packaging – roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, 72, 39-55.
- Mohammadalinejad, S., Almasi, H. i Esmaili, M. (2021). Physical and release properties of poly (lactic acid)/nanosilver-decorated cellulose, chitosan and lignocellulose nanofiber composite films. *Materials Chemistry and Physics*.
- Moura, M. R., de, Mattoso, L. H. C. i Zucolotto, V. (2012). Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. *Journal of Food Engineering*, 109, 520-524.

- Nicula, P. A., Mihaly-Cozmuta, C., Mihaly-Cozmuta, A. i Indrea, L. E. (2012). Chemical and sensory changes of different dairy products during storage in packages containing nanocrystallised TiO₂. *International Journal of Food Science and Technology*, 47, 1448-1456.
- Peter, A., Cozmuta, L. M., Nicula, C., Cozmuta, A. M., Talasman, C. M., Drazic, G., ... Silvi, S. (2021). Chemical and organoleptic changes of curd cheese stored in new and reused active packaging systems made of Ag-graphene-TiO₂-PLA. *Food Chemistry*, 363.
- Ren, G., Hu, D., Cheng, E. W. C., Vargas-Reusc, M. A., Reipd, P. i Allaker, R. P. (2009). Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 33, 587-590.
- Rhim, J.-W., Park, H.-M. i Ha, Ch.-S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 38, 1629-1652.
- Rodewald, D. (2013). *Ocena trwałości mikrobiologicznej preparatów kosmetycznych w opakowaniach polimerowych modyfikowanych nanosrebrem* (Praca doktorska). Poznań: Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu.
- Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG. Dz. U. L 338, 12.11.2004, 4-17
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności. Dz. U. L 354, 31.12.2008, 16-33
- Rozporządzenie Komisji (WE) nr 450/2009 z dnia 29 maja 2009 r. w sprawie aktywnych i inteligentnych materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Dz. U. L. 135, 30.05.2009, 3-11
- Rozporządzenie Komisji (UE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Dz. U. L. 12, 15.01.2011, 1-89
- Sadeghi, B., Garmaroudi, F. S., Hashemi, M., Nezhad, H. R., Nasrollahi, A. i Ardalan, S. (2012). Comparison of the anti-bacterial activity on the nanosilver shapes: Nanoparticles, nanorods and nanoplates. *Advanced Powder Technology*, 23, 22-26.
- Sahu, G., Das, M., Sethy, Ch., Wazalwarc, R., Kundu, Ch. N., Raichur A. M., Tripathy, J. (2021). Ionic liquid-assisted fabrication of poly(vinyl alcohol)/nanosilver/graphene oxide composites and their cytotoxicity/antimicrobial activity. *Materials Chemistry and Physics*, 266(15).
- Sanchez-Valdes, S., Ortega-Ortiz, H., Ramos-de Valle, L. F., Medellin-Rodriguez, F. J., Guedea-Miranda, R. (2009). Mechanical and antimicrobial properties of multilayer films with a polyethylene/silver nanocomposite layer. *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 953-962.
- Saral Sarojini, K., Indumathi, M. P., Rajarajeswari, G. R. (2019). Mahua oil-based polyurethane/chitosan/nano ZnO composite films for biodegradable food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 163-174.
- Schilling, K., Bradford, B., Castelli, D., Dufour, E., Nash, J. F., Pape, W., ... Schelllauf, F. (2010). Human safety review of "nano" titanium dioxide and zinc oxide. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 9(4), 495-509.
- Silvestre, C., Duraccio, D. i Cimmino, S. (2011). Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 36, 1766-1782.
- Speruda, M., Kędziora, A. i Bugała-Płoskońska, G. (2017). Antybakteryjne działanie nanocząstek srebra syntezowanych metodą zielonej chemii. *Medycyna Doświadczalna i Mikrobiologia*, 69, 281-288.
- Wasiak, W. (2019). *Dobre prognozy dla rynku opakowań w Polsce*. Rynek Papierniczy.pl. Pobrane 30 sierpnia 2021 z <https://www.rynekpapierniczy.pl/>
- Wu, Z., Zhou, W., Pang, Ch., Deng, W., Xu, Ch. i Wang, X. (2019). Multifunctional chitosan-based coating with liposomes containing laurel essential oils and nanosilver for pork preservation. *Food Chemistry*, 295, 16-25.

- Youssefa, A. M., Kamelb, S. i El-Samahya, M. A. (2013). Morphological and antibacterial properties of modified paper by PS nanocomposites for packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, 98, 1166-1172.
- Yu, F., Fei, X., He, Y. i Li, H. (2021). Poly(lactic acid)-based composite film reinforced with acetylated cellulose nanocrystals and ZnO nanoparticles for active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 186, 770-779.