

Kuitupohjaisten elintarvikepak- kausten barrier-ratkaisut

Jenna Kolari

OPINNÄYTETYÖ
Marraskuu 2024

Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

KOLARI, JENNA
Kuitupohjaisten elintarvikepakkausten barrier-ratkaisut

Opinnäytetyö 40 sivua, joista liitteitä 5 sivua
Marraskuu 2024

Opinnäytetyön toimeksiantaja oli Biokiertotalouden kestävätkä pakkaustratkaisut (BioPak) -hanke, jonka tavoitteena on tutkia, kehittää ja demonstroida puukuitupakkausten kierrätettävyyttä sekä takaisinotto- ja uudelleenkäyttöratkaisuja. Työn tarkoituksena oli perehtyä puukuitupohjaisissa elintarvikepakkausissa käytettyihin barrier-ratkaisuihin ja verrata niiden suorituskykyä keskenään. Tavoitteena oli tuottaa BioPak-hankkeelle tietoa näihin pakkauksiin soveltuvista barrier-ratkaisuista hankkeessa tehtävän kehitystyön tueksi.

Selvitystyössä perehdyttiin sekä fossiilista alkuperää oleviin että biopohjaisiin barrier-ratkaisuihin. Pääpaino pidettiin biopohjaisten ratkaisuiden selvittämisessä. Barrier-materiaaleista laadittiin taulukko, johon kerättiin niiden vesi-, happi- sekä rasva- ja öljybarrier -ominaisuudet. Edellisten arvojen pohjalta arvioitiin materiaalien suorituskykyä. Lisäksi laadittiin erillinen taulukko kaupallisista, biopohjaisista puukuitupakkausten barrier-ratkaisuista, mutta sitä ei liitetty julkiseen raporttiin.

Kirjallisuuden perusteella lähes jokaiselle fossiilista alkuperää olevalle barrier-materiaalille on olemassa biopohjainen vaihtoehto, mutta niiden käyttöönottoa hidastaa biopohjaisiin materiaaleihin liittyvät haasteet. Esimerkiksi valmistukseen liittyvät kustannukset vaikuttavat siihen, että nykyisin perinteiset muovit ovat yleisimpiä pakkauksissa käytettyjä materiaaleja. Vaikka monet biopohjaiset vaihtoehdot yltyvät suorituskyvyltään jo fossiilisten rinnalle, useiden ominaisuuksia täytyy vielä kehittää barrier-materiaalille paremmin soveltuviksi.

Jatkossa voisi tehdä selvitystä ja vertailua potentiaalisimpien biopohjaisten barrier-materiaalien yhdistelmistä ja niihin käytetyistä tekniikoista, joita on olemassa paljon. Lisäksi olisi tärkeää arvioida biopohjaisten materiaalien antimikrobisia ominaisuuksia, jotka ovat tärkeitä elintarvikepakkaukselle.

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

KOLARI, JENNA:
Barrier Solutions of Fibre Based Food Packaging

Bachelor's thesis 40 pages, appendices 5 pages
November 2024

The thesis was commissioned by Sustainable Packaging Solutions of the Biocircular Economy, a project which researches, develops and demonstrates the recyclability of wood fiber packaging as well as take-back and reuse solutions. The purpose of the thesis was to study the barrier solutions of wood fibre-based food packaging and compare their efficiency with each other. The goal was to produce information about fibre-based solutions that are suitable for food packaging for the development work of the project.

Both fossil-based and biobased barrier solutions were studied but the focus was kept on the biobased solutions. A table of different barrier materials was made that included their water, oxygen and grease barrier properties. A comparison between materials was made based on this table. Also, a table about existing commercial biobased barrier solutions for fibre-based packaging was made.

As a result, it was found that every fossil-based barrier solution has a biobased alternative but there are challenges associated with their use, like the cost of production. Most of the biobased solutions must be developed, even though many of them are equally good barriers compared to the fossil-based solutions by their performance.

In future an assessment about the most potential combinations of different biobased barrier solutions could be made. Their antimicrobial properties could also be estimated which are important for food packaging material.

Key words: barrier, fibre packaging, bio based

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
2	BARRIERIT ELINTARVIKEPAKKAUKSISSA	8
	2.1 Barrier	8
	2.2 Muovit ja niiden barrier-ominaisuudet	10
	2.3 Lasin ja metallin barrier-ominaisuudet.....	12
	2.4 Puukuitupakkausten barrier-ominaisuudet	12
3	BARRIERIEN VAATIMUKSET	13
4	FOSSIILISTA ALKUPERÄÄ OLEVAT BARRIER-MATERIAALIT	14
	4.1 Polyolefiinit.....	14
	4.2 Substituoidut olefiinit	15
	4.3 Polyesterit	16
	4.4 Polyamidit	16
	4.5 Päälystetyt kalvot	17
	4.6 Fossiiliset biomuovit.....	17
5	BIOPOLYMEERIT.....	18
6	BIOPOHJAISET BARRIER-MATERIAALIT JA NIIDEN TEKNIIKAT... 20	
	6.1 Ligniini.....	20
	6.2 Polysakkaridit.....	22
	6.3 Proteiinit	24
	6.4 Lipidit.....	26
	6.5 Biopohjaiset biomuovit	27
7	FOSSIILISTEN JA BIOPOHJAISTEN BARRIER-MATERIAALIEN SUORITUSKYKY	28
8	POHDINTA	30
	LÄHTEET.....	32
	LIITTEET	36
	Liite 1. Ligniini barrier-materiaalina	36
	Liite 2. Tulokset 1 (4)	37
	Liite 3. Tulokset 2 (4)	38
	Liite 4. Tulokset 3 (4)	39
	Liite 5. Tulokset 4 (4)	40

LYHENTEET JA TERMIT

AIOx	Aluminum oxide, alumiinioksidi
BC	Bacterial cellulose, bakteeriselluloosa
BNC	Bacterial nanocellulose, bakteerinanoselluloosa
CMC	Carboxymethyl cellulose, karboksyylimetyyliselluloosa
CNC	Nanocrystalline cellulose, nanokiteinen selluloosa
cw	Coat weight, päällystemäärä
EAA	Ethylene acrylic acid, eteeniakryylihapo
EC	Ethyl cellulose, etyyliselluloosa
EVOH	Ethylene vinyl alcohol, eteenivinyylialkoholi
HDPE	High-density polyethylene, suuritiheyspolyeteeni
HEC	Hydroxyethyl cellulose, hydroksietyyliselluloosa
HPC	Hydroxypropyl cellulose, hydroksiopropyyliselluloosa
LDPE	Low-density polyethylene, pientiheyspolyeteeni
LLDPE	Linear low-density polyethylene, lineaarinen pientiheyspolyeteeni
LNPs / LNP:t	Lignin nanoparticles, ligniinin nanopartikkelit
MC	Methyl cellulose, metyyliselluloosa
MDPE	Medium-density polyethylene, keskitiheyksinen polyeteeni
MFC	Microfibrillated cellulose, mikrofibrilliselluloosa
NaCAS	Sodium caseinate, natriumkaseinaatti
NFC	Nanofibrillated cellulose, nanofibrilliselluloosa
OPP	Oriented polypropylene, orientoitu polypropeeni
OTR	Oxygen transmission rate, hapen läpäisevyys
PA	Polyamide, polyamidi
PCL	Polycaprolactone, polykaprolaktoni
PE	Polyethylene, polyeteeni
PEN	Polyethylene naphthalate, polyeteeninaphthalaatti
PET	Polyethylene terephthalate, polyeteenitereftalaatti
PHA	Polyhydroxyalkaonate, polyhydroksialkaonaatti
PHB	Polyhydroxybutyrate, polyhydroksibutyaatti
PLA	Polylactic acid, polylaktidi

PP	Polypropylene, polypropeeni
PVdC	Polyvinylidene chloride, polyvinylideenikloridi
PVA / PVOH	Polyvinyl alcohol, polyvinyylialkoholi
RH	Relative humidity, ilmankosteus
SiO _x	Silicon oxide, piioksidi
TOFA	Tall oil fatty acid, mäntyöljyrasvahappo
WPC	Whey protein concentrate, heraproteiinikonsentraatti
WPI	Whey protein isolate, heraproteiini-isolaatti
WVP	Water vapour permeability, vesihöyryn läpäisevyys
WVTR	Water vapour transmission rate, vesihöyryn läpäisyn- opeus

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön toimeksiantaja on Biokiertotalouden kestävät pakkausratkaisut (BioPak) -hanke, joka vastaa kiertotalouden haasteisiin tutkimalla, kehittämällä ja demonstroimalla puukuitupakkausten kierrätettävyyttä ja takaisinotto- sekä uudelleenkäyttöratkaisuja. Hanke perustuu Euroopan Unionin kiertotaloutta edistäviin tavoitteisiin vähentää pakkausjätteen määrää ja edistää pakkausten kiertotaloutta kustannustehokkaasti. (Eurooppa-neuvosto 2024; Xamk n.d.)

Välttämättömistä pakkauksista pyritään tekemään uudelleenkäytettäviä, kierrätettäviä tai niistä saatava energia pyritään hyödyntämään. Biopohjaisilla barrier-ratkaisuilla puukuitupakkauksista on mahdollista tehdä täysin uusiutuvia, minkä vuoksi ne ovat nousseet keskeiseen asemaan ympäristön kannalta kestävämpien pakkausten kehittämisessä. Nykyisin monet biopohjaiset materiaalit ovat vielä kehittämisvaiheessa, vaikka jotkin niistä yltyvät jo suorituskyvyltään fossiilisten materiaalien rinnalle. (Tyagi, Salem, Hubbe & Pal 2021; Mujtaba, Lipponen, Ojanen, Puttonen & Vaittinen 2022; Eurooppa-neuvosto 2024.)

Pakkausten barrierilla tarkoitetaan materiaalia, joka estää tai hidastaa esimerkiksi veden ja vesihöyryn, rasvan, öljyn, kaasun, hajun tai mikro-organismien läpäisyä pakkausmateriaalin sisälle tai sen ulkopuolelle. Elintarvikepakkauksissa barrier-materiaalin tärkein tehtävä on suojata tuotetta ympäristöltä ja pidentää sen säilyvyysaikaa sekä pitää esimerkiksi kosteus ja rasvat pakkauksen sisäpuolella. (Tyagi ym. 2021; Mujtaba ym. 2022.)

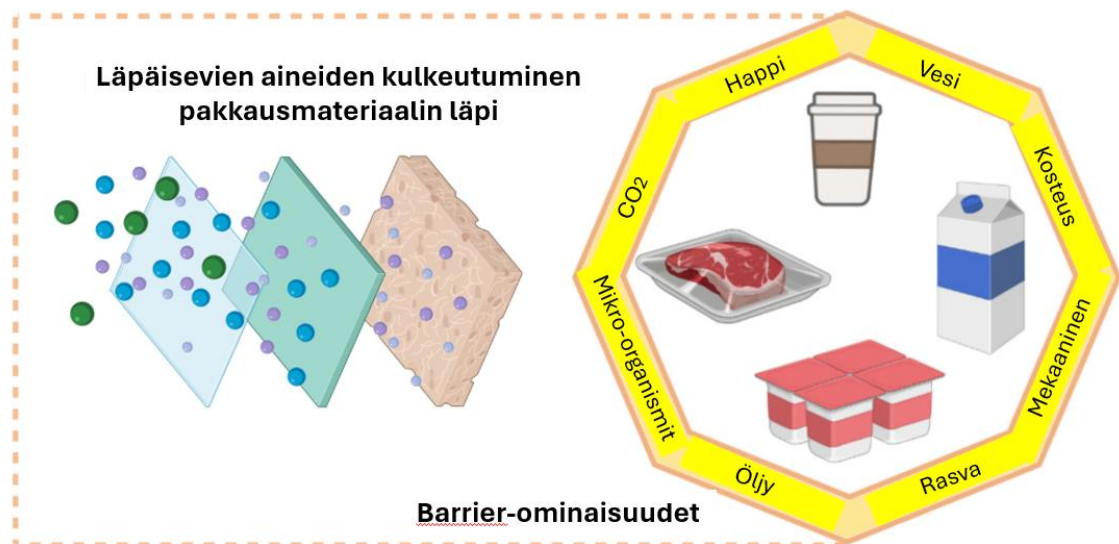
Työn tavoitteena oli tuottaa BioPak-hankkeelle tietoa puukuitupohjaisiin elintarvikepakkauksiin soveltuvista barrier-ratkaisuista hankkeessa tehtävän kehitystyön tueksi. Tarkoituksena oli perehtyä puukuitupakkauksissa käytettyihin barrier-ratkaisuihin ja verrata biopohjaisten barrier-materiaalien ominaisuuksia fossiilista alkuperää oleviin. Lisäksi laaditaan taulukko kaupallisista biopohjaisista barrier-ratkaisuista, jota ei sisällytetä julkiseen raporttiin.

2 BARRIERIT ELINTARVIKEPAKKAUKSISSA

2.1 Barrier

Barriereilla tarkoitetaan materiaaleja, jotka estävät tai hidastavat esimerkiksi veden, kosteuden, kaasujen, rasvan ja öljyn, aromaattisten yhdisteiden sekä mikro-organismien läpäisyä pakkauksen sisä- tai ulkopuolelle (kuvio 1). Erillinen barrier voidaan lisätä pakkaukseen silloin, jos pakkausmateriaali itsessään ei riitä suojaamaan sen sisältöä. (Mujtaba ym. 2022.)

Elintarvikepakkauksessa käytetyillä materiaaleilla on merkittävä vaikutus ruoan makuun, hajuun ja säilyvyyteen. Pakkausmateriaali ja siihen mahdollisesti tarvittava barrier-materiaali täytyy valita aina yksilöllisesti elintarvikkeen mukaan. Barrier-materiaalien ominaisuudet voivat erota paljon keskenään, minkä vuoksi joissakin tapauksissa materiaaleja voidaan yhdistää, jotta halutut barrier-ominaisuudet saavutetaan. (Mujtaba ym. 2022.)



KUVIO 1. Barrier-ominaisuudet (Mujtaba ym. 2022, muokattu).

Materiaalin barrier-ominaisuuksia kuvataan yleensä läpäisevyysarvolla, jolla tarkoitetaan aineiden määrällistä läpäisyä materiaalin läpi. Mitä pienempi läpäisevyysarvo materiaalilla on, sitä parempi barrier se on. (Hernandez 1997.)

Vesihöyryn läpäisevyyttä voidaan kuvata WVTR (vesihöyryn läpäisyneopeus) -arvolla, joka tarkoittaa sitä tilavuutta tai massaa vesihöyryä, joka läpäisee barrier-pinnan tietyssä ajassa ja määrätyissä olosuhteissa. Vesihöyry voi vaikuttaa elintarvikkeen tuoreuteen, ja lisäksi se nopeuttaa ruoan pilaantumista aiheuttavien mikrobien kasvua. Kosteus ruoassa voi myös aiheuttaa tuotteen hapettumista ja vitamiinien hajoamista. WVTR-arvon yksikkönä voidaan käyttää $\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$. (Kunam, Ramakanth, Konala & Gaikwad 2022; Adibi, Trinh & Mekonnen 2023.)

Vesihöyrybarrieria voidaan kuvata myös WVP (vesihöyryn läpäisevyys) -arvolla, joka lasketaan WVTR-arvon avulla. WVP:n yksikkö on $\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{d}/\text{kPa}$, ja hyvänä WVP-arvona pidetään alle $400 \text{ g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{d}/\text{kPa}$. Heikon WVP-arvon raja menee yli $1000 \text{ g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{d}/\text{kPa}$:ssa. (Adibi ym. 2023.)

Standardin SFS-EN ISO 535:2023:en mukaan veden imeytymistä voidaan kuvata Cobb-arvolla, joka kuvaa imeytyneen veden määrää (g/m^2) paperille tai kartongille tietyissä olosuhteissa. Arvo saadaan vähentämällä vedelle altistuneen materiaalin paino kuivan materiaalin painosta. (SFS-EN ISO 535:2023:en.)

Hapen läpäisevyyttä kuvataan OTR (hapen läpäisevyys) -arvolla, jonka yksikkönä on usein $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$. Hyvänä OTR-arvona elintarvikepakkauksille pidetään alle $10 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ $23 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja suhteellisen ilmankosteuden ollessa 50 %. Estämällä tai hidastamalla hapen pääsyä elintarvikepakkauksen sisälle ruoan hapettumista ja pilaantumista voidaan hidastaa. (Kunam ym. 2022; Adibi ym. 2023.)

Rasvabarrier-ominaisuuksia voidaan kuvata vakioidulla testausmenetelmällä, kuten TAPPI T559 -testauskitillä, jolla voidaan määrittää, mitkä materiaalit voivat estää öljymolekyylien läpäisyä paperin läpi. Testissä kokeillaan 12 eri rasvaliuoksen läpäisyä materiaalin läpi. Tuloksena (Kit number) käytetään sitä rasvojen lukumäärää, jotka eivät jätä tummaa tahraa barriermateriaaliin. Hyvänä rasvabarrier-arvona pidetään testin tulosta 8 tai korkeampaa. (Adibi ym. 2023.) Barrier-ominaisuuksia kuvaavia lyhenteitä ja termejä on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Barrier-ominaisuudet.

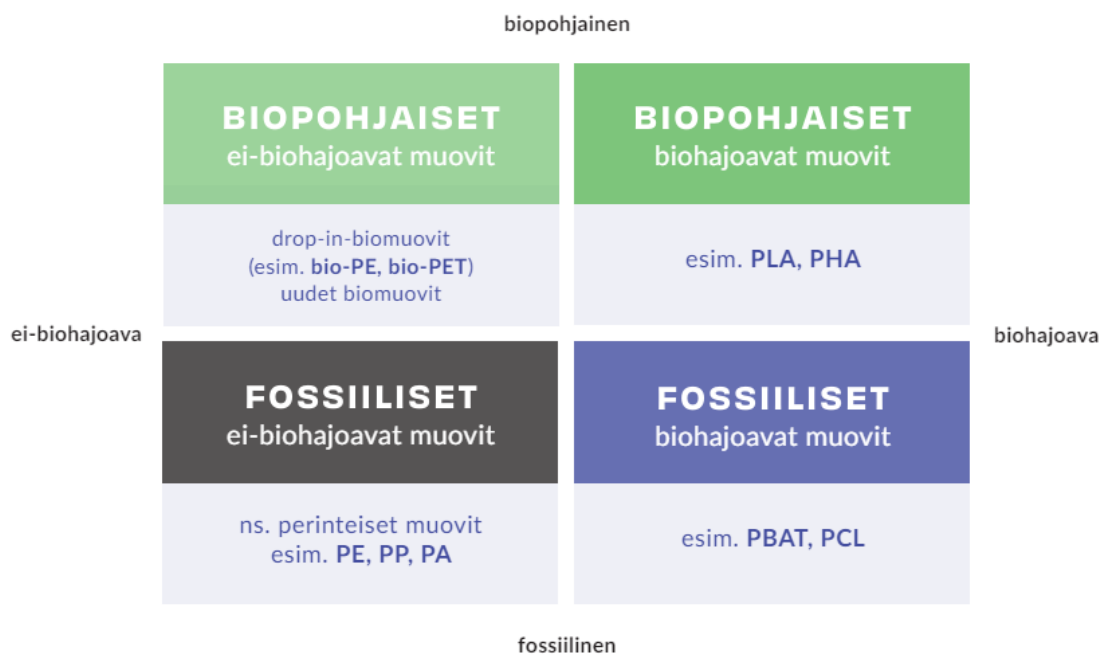
WVTR	Kuvaa sitä tilavuutta tai massaa vesihöyryä, joka läpäisee materiaalin tietyssä ajassa ja määrätyissä olosuhteissa (Adibi ym. 2023).
WVP	Kuvaa vesihöyryn läpäisevyyttä, kun huomioidaan vesihöyryn läpäisy nopeus (WVTR), materiaalin paksuus ja paine-ero (Adibi ym. 2023).
Cobb	Kuvaa veden imeytymistä paperiin tai kartonkiin tietyssä ajassa ja tietyissä olosuhteissa (SFS-EN ISO 535:2023:en).
OTR	Se tilavuus happea, joka läpäisee yhden neliömetrin materiaalia yhden vuorokauden aikana tietyssä lämpötilassa (Mujtaba ym. 2022).
Kit-arvo	Se rasvaliuosten lukumäärä, joka ei jätä tummaa tahraa materiaaliin TAPPI T559 -testissä. Testissä testataan 12 eri rasvaliuosta, joten paras tulos on 12. (Adibi ym. 2023.)

2.2 Muovit ja niiden barrier-ominaisuudet

Muovit ovat nykyisin yleisimpiä pakkausmateriaaleja niiden alhaisten kustannusten, helpon prosessoitavuuden ja saatavuuden vuoksi. Tärkein ainesosa muovissa on polymeeri, joka voi olla täysin synteettinen, luonnonpolymeeri tai kemiallisesti muokattu luonnonpolymeeri. Yleisimpiä polymeerilajeja, joita käytetään muoveissa, ovat polyolefiinit, substituoidut olefiinit, polyesterit sekä polyamidit. (Barros-Velázquez 2016, 97; Muoviteollisuus ry 2020.)

Biomuovi on muovityyppi, jolla voidaan tarkoittaa joko biopohjaista ei-biohajoavaa tai biohajoavaa muovia, tai fossiilista alkuperää olevaa biohajoavaa muovia. Biopohjaisella muovilla tarkoitetaan muovia, joka on valmistettu uusiutuvasta materiaalista, kuten sokeriruo'osta, maissista tai selluloosasta. Biopohjainen muovi ei kuitenkaan välttämättä ole biohajoava. Biohajoavalla muovilla tarkoitetaan muovia, jota mikro-organismit pystyvät hajottamaan. (Barros-Velázquez 2016, 98; Muoviteollisuus ry 2020.)

Useita fossiilista alkuperää olevia muoveja voidaan kutsua biomuoveiksi, jos ne ovat biohajoavia. Sen sijaan osa biopohjaisista biomuoveista voi menettää biohajoavuutensa niiden valmistusprosessin, kuten polymeroinnin vuoksi. Kaikki muovit voidaan jakaa kuvion 2 mukaiseen nelikenttään. (Barros-Velázquez 2016, 98–99; Muoviteollisuus ry 2020.)



KUVIO 2. Muovien jaottelu (Muoviteollisuus ry 2020).

Muovien barrier-ominaisuudet riippuvat kunkin materiaalin kemiallisesta koostumuksesta. Polymeerimateriaali voi olla poolista tai poolitonta ja hydrofiilistä tai hydrofobista. Poolisella molekyylillä elektronit ovat jakautuneet epätasaisesti, mikä tekee molekyylin toisesta päästä negatiivisesti ja toisesta positiivisesti varautuneen. Poolittomalla molykeelillä elektronit ovat tasaisesti jakautuneet, jolloin molekyylillä ei ole varausta. Hydrofiilisellä tarkoitetaan ainetta, joka liukenee veteen, kun taas hydrofobinen aine on veteen liukenematonta. Pooliset hydrofiiliset polymeerit ovat hyviä barriereita kaasuille ja orgaanisille höyryille kuivana, mutta kosteina niiden läpäisevyys kaasuille kasvaa. Tällaisia polymeerejä ovat esimerkiksi polyamidit ja EVOH (eteenivinyylialkoholi). Vesi ei sen sijaan vaikuta poolisten hydrofobisten polymeerien barrier-ominaisuuksiin. Poolittomat polymeerit, kuten polyolefiinit, ovat hyviä barriereita vedelle. (Hernandez 1997; McKeen 2014; Tian, Shen, Han & Zhou 2019.)

2.3 Lasin ja metallin barrier-ominaisuudet

Lasi on pakkausmateriaalina hyvin lämpöä kestävä, ja toimii itsessään hyvänä barrierina kosteudelle, kaasuille ja hajuille. Lasipakkauksen sulkemismekanismi, esimerkiksi metallikorkki, voi kuitenkin vaikuttaa negatiivisesti muuten hyviin barrier-ominaisuuksiin. Metalleista yleisimmin käytettyjä pakkausmateriaaleja ovat teräs, alumiini, tina ja kromi, ja ne toimivat hyvänä barrierina kaasuille, kosteudelle sekä valolle. (Ebnesajjad 2013, 114; Barros-Velázquez 2016; 96.)

Metalleja voidaan hyödyntää myös erillisinä barrier-materiaaleina esimerkiksi paperin tai muovin päällä. Metallointia käytetään yleensä joustavissa paperi- tai muovipakkauksia, ja se parantaa kaasu-, kosteusbarrier-ominaisuuksia sekä lämmönkestävyyttä. Metalloidut kalvot ovat yleensä osa laminaattia, joka sisältää useampaa eri materiaalia. (Emblem & Emblem 2012, 174.)

2.4 Puukuitupakkausten barrier-ominaisuudet

Paperia, kartonkia ja aaltopahvia valmistetaan yleisimmin puusta. Puukuitupakkausilla on heikommat barrier-ominaisuudet esimerkiksi kaasujen, vesihöyryn ja nesteiden osalta, minkä vuoksi ne tarvitsevat usein erillisen barrierin. (Barros-Velázquez 2016, 96; Mujtaba ym. 2022.)

Biopohjaiset barrier-materiaalit voivat helpottaa puukuitupakkausten kierrätystä ja uudelleenkäyttöä verrattuna fossiilista alkuperää oleviin materiaaleihin. Tällaisia barrier-materiaaleja ovat esimerkiksi erilaiset polysakkaridit, proteiinit ja lipidit tai näiden yhdistelmät. (Chen, Zhang, Su, Zhao, Du & Liu 2023.)

3 BARRIERIEN VAATIMUKSET

Elintarvikepakkausten barriereille on erilaisia vaatimuksia riippuen tuotteesta ja siihen käytettävästä pakkausmateriaalista. Barrier-materiaalia valittaessa täytyy ottaa huomioon muun muassa pakkauksen säilytyslämpötila sekä pakkausmateriaalin ominaisuudet. Esimerkiksi lipidejä sisältävät elintarvikkeet ovat erityisen herkkiä pilaantumaan hapen vaikutuksesta, minkä vuoksi niitä sisältävät pakkaukset voivat tarvita happibarrierin. (Tyagi ym. 2021; Adibi ym. 2023.)

Hapelle herkkiä elintarvikkeita varten pakkaukseen voidaan luoda kaasubarrier valmistamalla itse pakkausmateriaalista paksumpaa tai lisäämällä sen pinnalle barrier-materiaali, jolla on pieni kaasun läpäisevyys. Yleensä suositetaan barrier-pinnan lisäämistä ohuemman pakkausmateriaalin pinnalle, jolloin pakkauksen valmistuskustannukset ja paino eivät ole niin suuria. (Adibi ym. 2023.)

Hyviä happibarrier-materiaaleja ovat yleensä hyvin pooliset materiaalit. Myös metallointia voidaan käyttää, kun hapen pääsy pakkaukseen halutaan estää. Hapen läpäisevyyteen vaikuttaa materiaalin kemiallisten ominaisuuksien lisäksi ympäristön lämpötila, ilmankosteus, barrier-materiaalin paksuus ja pakkausmateriaalin tyyppi. Usein happea vähän läpäisevät materiaalit ovat huonompia kosteusbarriereita. (Mujtaba ym. 2022; Adibi ym. 2023.)

Kosteusbarrier-materiaalin tulisi olla mahdollisimman hydrofobista. Yleisimpiä vesibarriereita tällä hetkellä ovat fossiiliset synteettiset polymeerit, kuten polyolefiinit ja polyvinyylialkoholi (PVOH / PVA). Biopohjaisia vaihtoehtoja näille ovat esimerkiksi erilaiset vahat ja hydrofobiset biomuovit, kuten PLA. (Adibi ym. 2023.)

Öljy läpäisee pahvin pinnan yleensä sen huokosten kautta kapillaarivirtauksen avulla. Oleofiilisiä eli rasvaa ja öljyä absorboivia materiaaleja, kuten selluloosaa pyritään välttämään, kun haetaan rasvabarrieriksi soveltuvaa materiaalia. Muun muassa vahoilla on vesibarrier-ominaisuuksien lisäksi rasvaa ja öljyä hylkiviä ominaisuuksia. (Mujtaba ym. 2022)

4 FOSSIILISTA ALKUPERÄÄ OLEVAT BARRIER-MATERIAALIT

4.1 Polyolefiinit

Muoviteollisuudessa polyolefiineilla tarkoitetaan polyeteeni (PE)- ja polypropeenimuoveja (PP). Polyeteeni on maailman yleisin pakkausmuovi, ja sen ominaisuuksia voidaan valmistusprosessissa muokata tarpeiden mukaan. Yleisesti polyeteeni on hyvä barrier vedelle ja vesihöyrylle, mutta huonompi kaasuille, öljylle sekä rasvalle. Edellisten läpäisyä voidaan pienentää kasvattamalla polyeteenimuovin tiheyttä. (Barros-Velázquez 2016, 97–98; Muoviteollisuus ry 2020.)

Polyeteenit (PE) voidaan jaotella tiheyden mukaan muun muassa LDPE:hen (pientiheyksinen polyeteeni), LLDPE:hen (lineaarinen pienitiheyksinen polyeteeni), MDPE:hen (keskitiheyksinen polyeteeni) ja HDPE:hen (suuritiheyksinen polyeteeni) (taulukko 2). Lisäksi polyeteenimuoveihin kuuluvat esimerkiksi EVOH (eteenivinyylialkoholi) ja ionomeerit. (Hernandez 1997; Ebnesajjad 2013, 3; Muoviteollisuus ry 2020.)

LDPE eli pientiheyspolyeteeni on kaikista yleisin muovilaji, ja se on ominaisuuksiltaan pehmeää, joustavaa, sitkeää sekä hajutonta, mautonta ja väritöntä. Se on tiheydeltään $0,915\text{--}0,935\text{ g/cm}^3$. LDPE on hyvä kosteusbarrier, mutta huonompi barrier hapelle, orgaanisille kaasuille ja aromeille. LLDPE on jäykempää materiaalia verrattuna LDPE:hen, mutta se on tiheydeltään samanlaista. (Hernandez 1997; Muoviteollisuus ry 2020.)

MDPE on ominaisuuksiltaan hieman vahvempaa, jäykempää ja vähemmän läpäisevää verrattuna LDPE:hen. Se on tiheydeltään $0,926\text{--}0,940\text{ g/cm}^3$. HDPE on väriltään valkoista muovia, ja se on hyvä barrier vedelle, rasvalle ja öljylle. HDPE on tiheydeltään $0,940\text{--}0,970\text{ g/cm}^3$. (Hernandez 1997; Barros-Velázquez 2016, 97–98.)

TAULUKKO 2. Polyeteenit.

Polyeteenimuovi	Tiheys (g/cm ³)
LDPE ja LLDPE	0,915–0,935
MDPE	0,926–0,940
HDPE	0,940–0,970

EVOH (eteenivinyylialkoholi) on hydrofiilinen polymeeri, joka on erinomainen barrier kaasuille (happi, hiilidioksidi, typpi ja helium), aromeille ja öljylle. Hydrofiilisuuksiensa vuoksi EVOH:n barrier-ominaisuudet hapelle heikkenevät sen kostuessa. Tämän vuoksi EVOH:ia sisältävissä pakkauksissa käytetään yleensä lisäksi hydrofobisia barrier-materiaaleja, jotka suojaavat EVOH-pintaa. (Hernandez 1997; Ebnesajjad 2013, 12.)

EAA (eteeniakryylihapo) suojaa tuotetta tehokkaasti lämmöltä, ja sen barrier-ominaisuudet ovat samankaltaiset LDPE:n kanssa. EAA on kuitenkin LDPE:hen verrattuna vahvempaa materiaalia. Sen käyttökohteita ovat esimerkiksi liha- ja juustopakkaukset. (Hernandez 1997.)

PP:a (polypropeeni) on olemassa erilaisia lajikkeita eri käyttötarkoituksiin riippuen sen valmistustavasta. PP on matalatiheyksistä, ja se on jäykkää ja melko hyvin lämpöä kestävä, sillä sen sulamispiste on 160–175 °C. Polypropeenilla on pieni kosteuden läpäisevyys, mutta sen orientoitumaton muoto on huonompi barrier kaasuille ja öljylle. Orientoitu polypropeeni (OPP) eli polypropeenityyppi, jossa polymeeriketjut ovat asettuneet samansuuntaisesti, on sen sijaan hyvä barrier rasvalle ja öljylle. (Hernandez 1997; Ebnesajjad 2013, 17; Muoviteollisuus ry 2020.)

4.2 Substituoidut olefiinit

PVdC (polyvinyliideenikloridi), joka tunnetaan myös kauppanimellä **Saran**[®] estää hyvin kaasujen ja nesteiden läpäisyä. Käyttökohteita ovat esimerkiksi pakkaukset, joissa halutaan estää jonkin kaasun läpäisy, kuten tuoretta lihaa sisältä-

vät pakkaukset. PVdC:tä voidaan hyödyntää paperin barrier-materiaalina esimerkiksi muodossa, jossa kopolymeerina on akrylonitriili. (Hernandez 1997; Ebnesajjad 2013, 8.)

4.3 Polyesterit

PET (polyeteenitereftalaatti) on lineaarinen polyesteri, jota valmistetaan kahdenarvoisen hapon ja dialkoholin reaktiolla. Se on hyvä barrier kosteudelle, rasvalle ja öljylle, ja sitä voidaan hyödyntää esimerkiksi juomapakkauksissa. (Hernandez, 1997)

PEN (polyeteeniniftalaatti) sopii erityisesti kaasubARRIER-materiaaliksi, ja sen hapen läpäisevyys on viisi kertaa pienempi kuin PET:n. PEN on myös vahvaa materiaalia, ja lisäksi se suojaa UV-valolta. (Hernandez 1997.)

4.4 Polyamidit

Polyamidit (PA) eli nylonit ovat kiteisiä polymeerejä, joilla on suuri moolimassa. Polyamideja valmistetaan yleensä kahdenarvoisen hapon ja diamiinin kondensaatiolla, ja niitä on olemassa useita erilaisia, kuten polyamidi 6 (PA6) tai polyamidi 11 (PA11). Numeroilla viitataan hiiliatomien määrään polyamidin kemiallisessa rakenteessa. Yleisimmät polyamidit, joita hyödynnetään elintarvikepakkauksissa, ovat nylon 6 ja nylon 6,6. (Hernandez 1997; Ebnesajjad 2013, 8.)

Yleisesti polyamidit ovat hyviä barriereita kaasuille, öljylle ja aromeille. Amidiryhmän (-CONH-) vuoksi polyamidit ovat poolisia, mikä tekee niistä hydrofiilisiä tai kosteudelle herkkiä. Hydrofiilisuuden vuoksi polyamidien hapen läpäisevyys kasvaa niiden kostuessa, minkä vuoksi se yhdistetään usein toisen, hydrofobisemman materiaalin kanssa usean kerroksen barrieriksi pakkauksen pinnalle. (Hernandez 1997.)

4.5 Päälystetyt kalvot

Pioksidi (SiO_x) -päälystys tuo pakkaukselle hyvän barrier-suojan kaasuille, kuten hapelle. Hapen läpäisevyys näissä pakkauksissa voi olla paljon pienempi kuin EVOH-barrierilla. Pioksidipäälystystä hyödynnetään yleensä joustavissa pakkauksissa. (Hernandez 1997.)

Alumiinioksidi (AlO_x) -päälystys luokitellaan metalloituihin kalvoihin, ja sillä on hyvät kaasubARRIER-ominaisuudet. Alumiinioksidia hyödynnetään pioksidin tavoin usein joustavissa pakkauksissa, ja se on myös soveltuvaa mikrossa lämmitettäväksi. (Hernandez 1997.)

4.6 Fossiiliset biomuovit

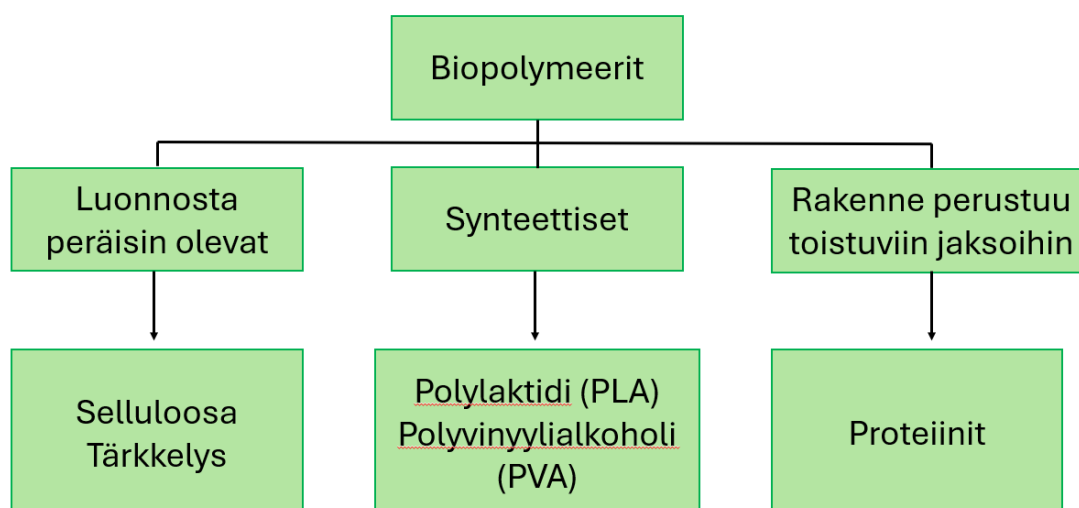
PCL (polykaprolaktoni) on biohajoava synteettinen polyesteri, ja sitä valmistetaan kaprolaktonin polymerisaatiolla. PCL:n happi- ja kosteusbarrier-ominaisuudet ovat heikot, mutta sitä voidaan yhdistää muiden barrier-materiaalien kanssa tehostamaan näiden barrier-ominaisuuksia. (Kunam ym. 2022.)

PVA tai PVOH (polyvinyylialkoholi) on hydrofiilinen ja biohajoava polymeeri, jolla on hyvät kaasubARRIER-ominaisuudet esimerkiksi hapelle. Hydrofiilisuu- tensa vuoksi PVA on huono vesi- ja vesihöyrybarrier, mikä rajoittaa sen käyttöä elintarvikepakkauksissa. Näitä heikkouksia on pyritty korjaamaan esimerkiksi yhdistämällä PVA:ta muihin polymeereihin tai lämpökäsittelyllä. (Kwon, Hong, Park & Lee 2024.)

Bio-PE:tä (bio-polyeteeni) voidaan valmistaa biopohjaisista raaka-aineista, kuten sokeriruo'osta tai mäntyöljystä peräisin olevasta bioetanolista. Kuitenkin suurin osa kaupallisista bio-PE-laaduista on vain osittain biopohjaisia, ja ne eivät ole biohajoavia. (Syväne 2020.) Bio-PE-päälysteellä voi olla samat barrier-ominaisuudet kuin täysin fossiilista alkuperää olevilla polyeteenimuoveilla (Stora Enso n.d).

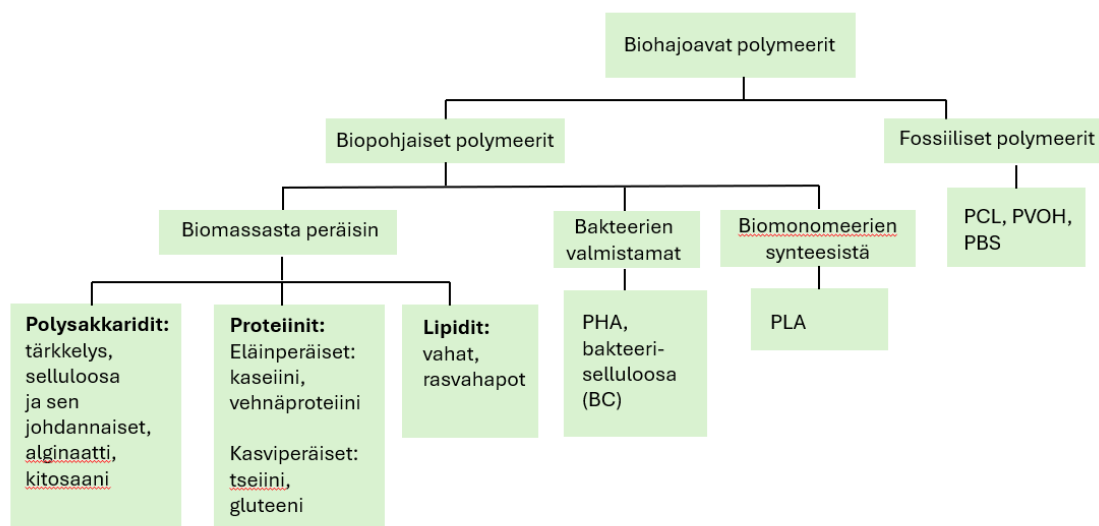
5 BIOPOLYMEERIT

Biopolymeerit ovat orgaanisia polymeerejä, jotka voidaan jakaa biohajoaviin ja/tai kompostoituviin sekä ei-biohajoaviin polymeereihin. Biohajoavalla aineella tarkoitetaan aineen kykyä hajota mikro-organismien vaikutuksesta, kun taas kompostoituva aine hajoaa mikro-organismien vaikutuksesta vain erityisissä olosuhteissa. Biopolymeerit voidaan jakaa alkuperänsä perusteella luonnosta peräisin oleviin biopolymeereihin kuten selluloosaan ja tärkkelykseen, synteettisiin biopolymeereihin kuten polylaktidiin (PLA) sekä biopolymeereihin, joissa esiintyy toistuvia jaksoja kuten proteiineissa (kuvio 3). Kaikki synteettisesti valmistetut biopolymeerit eivät ole biohajoavia. (Musa & Bwatanglang 2020; Baranwal, Barse, Fais, Delogu & Kumar, 2022.)



KUVIO 3. Biopolymeerit (Baranwal ym. 2022, muokattu).

Biohajoavat polymeerit voidaan luokitella erikseen kuvion 4 mukaisesti. Kuviossa mainitaan myös fossiilista alkuperää olevat biohajoavat polymeerit, jotka eivät kuulu biopolymeereihin. Uusiutuviin eli biopohjaisiin polymeereihin kuuluvat suoraan biomassasta saatavat polymeerit: polysakkaridit ja niiden johdannaiset sekä lipidit ja proteiinit. Lisäksi biopohjaisiin polymeereihin luokitellaan kemiallisesta synteesistä peräisin olevat biopohjaiset polymeerit, kuten polyakrylaatti sekä mikro-organismien tuottamat polymeerit, kuten PHA. (Pilla 2011, 123; Mujtaba ym. 2022.)



KUVIO 4. Biohajoavien polymeerien luokittelu (Mujtaba ym. 2022, muokattu).

Biohajoavat biopolymeerit vaikuttavat hyvältä vaihtoehdolta fossiilista alkuperää oleville muoveille, jotka hajoavat ympäristössä hyvin hitaasti. Biopolymeerit voivat olla erityisesti elintarvikepakkauksille parempi pakkausmateriaali, koska ne ovat yleensä turvallisempia ihmiselle kuin tavalliset muovit. Tällä hetkellä eniten tutkittuja biopolymeerejä elintarvikepakkauksiin ovat proteiinit sekä hiilihydraatit ja niiden johdannaiset. (Babaremu, Oladijo & Akinlabi 2023.)

Monilla biopolymeereillä on elintarvikepakkausmateriaaliksi sopivia piirteitä, kuten myrkyttömyys ja antimikrobiset ominaisuudet. Lisäksi ne voivat olla kustannustehokkaita ja niiden raaka-aineiden saatavuus on yleensä hyvä. Haittapuolina biopolymeereillä on kuitenkin heikkoutena mekaaninen kestäättömyys, joita voidaan kuitenkin pyrkiä parantamaan kemiallisesti. (Babaremu ym. 2023.)

6 BIPOHJAISET BARRIER-MATERIAALIT JA NIIDEN TEKNIIKAT

6.1 Ligniini

Selluloosan ja hemiselluloosan lisäksi ligniini on yksi tärkeimmistä puiden ja ruokakasvien soluseinän komponenteista. Se on aromaattinen biopolymeeri, joka koostuu vaihtelevin määrin kasvilajin mukaan koniferyyli-, p-kumaryyli- ja sinapyylialkoholeista. (National Center for Biotechnology Information 2024.)

Ligniiniä on olemassa alkuperäisessä eli luonnossa esiintyvässä muodossa sekä teknisessä muodossa, eli teollisista prosesseista eristettynä. Tekninen ligniini on alkuperäistä ligniiniä tasajakoisempaa, ja se voidaan ryhmitellä valmistustavan mukaan esimerkiksi kraft-ligniiniksi tai sooda-ligniiniksi. Ligniiniä voidaan eristää teollisten prosessien lisäksi biojalostamoprosesseilla, joissa tavoitteena on tuottaa käyttökohteeseensa soveltuvaa ligniiniä, toisin kuin teollisissa prosesseissa, joissa ligniini on sivutuote. (Erdocia, Hernández-Ramos, Morales, Izaguirre, Hoyos-Martínez & Labidi 2021; Mujtaba ym. 2022.)

Ligniiniä hyödynnetään usein yhdistettynä muihin materiaaleihin, jolloin ne voivat yhdessä muodostaa hyvän barrier-suojan puukuitupakkauksen pinnalle. Ligniiniä voidaan myös kemiallisesti muokata sopivammaksi yhdistettäväksi toisiin materiaaleihin. Esimerkiksi esteröimällä teknistä ligniiniä rasvahapoilla sitä voidaan paremmin hyödyntää barrier-materiaalina. (Hult, Ropponen, Poppius-Levlin, Ohra-Aho & Tamminen 2013.)

Ligniini on luonnostaan hydrofobista, mutta sen vettä hylkiviä ominaisuuksia on voitu tehostaa yhdistämällä sitä pellavaöljyn kanssa. Rasvabarrier-ominaisuuksia on pystytty parantamaan huomattavasti yhdistämällä ligniiniä nanoselluloosan kanssa, jolloin KIT-arvoksi on saatu 12. (Tayeb, Tajvidi & Bousfield 2020.)

Hyviä tuloksia on saatu myös tutkimuksessa, jossa TOFA:lla (mäntyöljyrasvahapoilla) käsitelty ligniini toimi hyvänä barrierina aaltopahvin pinnalla antaen suojaa kosteudelta ja hapelta. Ligniini lisättiin paperin pinnalle sauvapäällistyksellä taiseksi kalvoksi. Paperinäytteiden WVTR-arvo pieneni tällä menetelmällä

840:stä 260:een $\text{g/m}^2/24$ h päällystemäärän ollessa $3,9 (\pm 1,0) \text{ g/m}^2$. OTR-arvo pieneni $>400\ 000$:sta $23\ 500$:een $\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ h. (Hult ym. 2013.)

Ligniinin nanopartikkelit (LNP:t) vaikuttavat myös potentiaalisilta barrier-materiaaleilta kartongille ja paperille. Niitä voidaan valmistaa erilaisin kemiallisin menetelmin, kuten polymerisoinnilla tai entsyymien avulla. LNP:t ovat olleet toimivia kosteus- ja rasvabarrier -materiaaleja esimerkiksi silloin, kun ne on valmistettu käyttäen suurinopeuksista homogenisäättöä (engl. high-speed homogenizer). Kraft-ligniini eristettiin tutkimuksessa alun perin mustalipeästä. LNP:tä on tämän jälkeen lisätty paperin päällysteeksi kationisen tärkkelyksen kanssa ($cw = 5 \text{ g/m}^2$), jotta paras mahdollinen barrier-suojaa saatiin. Menetelmällä saatiin Cobb-arvoksi $37,5 \text{ g/m}^2$ ja kit-arvoksi 9. WVTR-arvo pieneni 2569 :stä 426 :een $\text{g/m}^2/\text{d}$. (Mujtaba ym. 2022; Gai, Liu, Yu, Li, Wang, Deng, Wei, Liu & Xiao 2024.)

Enemmän ligniiniin liittyviä tutkimuksia sen käytöstä barrier-materiaalina on kirjattu taulukkoon 3 liitteessä 1. Taulukossa on kerrottu lyhyesti ligniinityyppi ja mistä se on eristetty sekä se, miten sitä on käsitelty. Kosteus-, happi- ja rasva- sekä öljybarrier -arvoja on kirjattu kunkin tutkimuksen yhteyteen, jotta ligniinityypin barrier-ominaisuuksista saa yleiskuvan. Joissakin tutkimuksista on edellä mainittujen arvojen lisäksi voitu arvioida muitakin barrier-materiaalille tärkeitä tekijöitä, kuten suojaa mikrobikontaminaatiolta, UV-valolta tai barrier-pinnan fysikaalisia ominaisuuksia, mutta näitä ei ole sisällytetty taulukkoon.

Suurin osa taulukon tutkimuksista on tutkinut ligniiniä kraftligniini muodossa ja yhdistettynä muihin aineisiin. Useimmissa näistä on tutkittu ligniiniä kosteusbarrierina, mutta muutamat selvittivät myös happi-, rasva- ja öljybarrier ominaisuuksia. Ligniinin happibarrier ominaisuuksia on saatu eri tekniikoilla parannettua, mutta enemmän onnistuneita tuloksia on saatu pyrittäessä pienentämään sen kosteuden läpäisevyyttä. Ne tutkimukset, joissa on tutkittu rasvojen ja öljyjen läpäisevyyden pienentämistä, on onnistuttu myös hyvin.

Ligniinin sovelluksia puukuitupohjaisiin elintarvikepakkauksiin tutkitaan tällä hetkellä paljon, ja sitä pidetäänkin hyvin potentiaalisena fossiilista alkuperää olevien barrier-materiaalien korvaajana. Haasteena ligniinin hyödyntämisessä on kuitenkin

kin sen monimutkainen rakenne ja yhteensopimattomuus joidenkin polymeerimateriaalien kanssa. Teknistä ligniiniä on vaikeaa hyödyntää sellaisenaan barrier-materiaalina sen huonojen termoplastisten ominaisuuksien vuoksi. Sen vuoksi ligniinin esteröintiä rasvahapoilla pidetään potentiaalisena keinona saada sitä muokattua sopivammaksi päällysteeksi tai kalvoksi. (Hult ym. 2013; Mujtaba ym. 2022; Adibi ym. 2023.)

6.2 Polysakkaridit

Selluloosa on kasveista ja bakteereista peräisin oleva biopolymeeri, ja tällä hetkellä sitä tuotetaan pääosin puumassasta. Selluloosaa käytetään paperiteollisuudessa pääosin paperin valmistusaineena, mutta sen johdannaiset sopivat hyvin puukuitupakkausten barrier-materiaaleiksi. Haasteena selluloosapohjaisissa materiaaleissa on niiden hydrofiilisuus. (Kunam ym. 2022; Mujtaba ym. 2022.)

Selluloosan johdannaisia voidaan valmistaa muokkaamalla selluloosaa kemiallisesti, mekaanisesti tai entsyymaattisesti. Puukuitupakkausten barrier-materiaaleiksi sopivia johdannaisia ovat esimerkiksi metyylliselluloosa (MC), etyylliselluloosa (EC), hydroksiopropyyliselluloosa (HPC), hydroksietyylliselluloosa (HEC), karboksyylimetyylliselluloosa (CMC), selluloosa-asetatti ja erilaiset nanoselluloosat. Selluloosan johdannaisia voidaan myös yhdistää muihin biopolymeereihin haluttujen barrier-ominaisuuksien saavuttamiseksi. (Fotie, Limbo & Piergiovanni 2020; Kunam ym. 2022.)

Nanoselluloosa on selluloosan johdannainen, jonka määritellään olevan rakenne, josta vähintään yksi ulkoinen mitta on yhtä suuri tai pienempi kuin 100 nm. Nanoselluloosamateriaalit voidaan jakaa nanofibrilli- (NFC) ja mikrofibrilliseluloosaan (MFC), nanokiteiseen selluloosaan (CNC) ja bakteerinanoselluloosaan (BNC). Nanoselluloosa on yleisesti ominaisuuksiltaan sekä biopohjaista että biohajoavaa, ja se on hyvä happibarrier. Materiaaleja yhdistää laaja pinta-ala ja kyky muodostaa vetysidoksia, mikä tekee niistä vaikeasti läpäiseviä eri molekyyleille. Pieni läpäisevyys tekee nanoselluloosasta erinomaisen barrier-materiaalin. (Ferrer, Pal & Hubbe 2017; Fotie ym. 2020.)

Nanoselluloosan heikkoutena on sen huono kosteuden kestävyys, mikä vaikeuttaa sen hyödyntämistä elintarvikepakkausmateriaalina. Viime vuosina sitä on pyritty kemiallisesti muuttamaan enemmän hydrofobiseksi. (Fotie ym. 2020.)

Bakteeriselluloosa (BC) on *Acetobacter xylinum* ja *A. pasteurianus* -bakteerien valmistamaa lähes puhdasta selluloosaa, jonka kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet vastaavat kasveissa muodostunutta selluloosaa. BC on melko hyödyntämätöntä materiaalia, koska sen tuotanto on kallista bakteeriprosessin tehottomuuden vuoksi. Bakteeriselluloosa on kuitenkin potentiaalinen elintarvikepakkausten barrier-materiaali, sillä se on osoittanut hyviä happibarrier-ominaisuuksia kemiallisesti käsiteltynä. (Pilla 2011, 131.)

Tärkkelystä voidaan erottaa muun muassa vilja- ja palkokasveista, juurista, mukuloista (kuten perunasta) ja kypsymättömistä hedelmistä. Tärkkelystä ei yleensä käytetä sellaisenaan barrier-materiaalina, vaan sitä muokataan yleensä sopivaan muotoon kemiallisesti, entsyymaattisesti, fysikaalisesti, bioteknologian menetelmillä tai näiden menetelmien yhdistelmällä. Sitä voidaan myös yhdistää muiden polymeerien ja polysakkaridien kanssa. Sellaisenaan tärkkelys sopii huonosti paperin tai kartongin päällystemateriaaliksi materiaalin haurauden vuoksi. (Kunam ym. 2022; Mujtaba ym. 2022.)

Tärkkelyksen vesi- ja öljybarrier -ominaisuuksia voidaan parantaa esimerkiksi yhdistämällä sitä kitosaanin kanssa, jolloin materiaalit muodostavat yhdessä antimikrobisen päällysteen. Tärkkelyksen barrier-ominaisuudet ilmalle sen sijaan paranevat, kun sitä yhdistetään selluloosan kanssa. Rasvabarrier-ominaisuudet paranevat, kun tärkkelystä yhdistetään natriumalginaatin kanssa. Hyvä kosteusbarrier saadaan muodostettua tärkkelyksen ja PVOH:n (polyvinyylialkoholin) yhdistelmällä. (Rastogi & Samyn 2015; Kunam ym. 2022; Mujtaba ym. 2022.)

Tärkkelyksen kemiallinen hapetus on yleisin keino muokata sitä paperille soveltuvaan päällysteeksi. Hapettunut tärkkelys on viskositeetiltaan pienempää ja se muodostaa paremmin kalvon paperin pinnalle. Myös asetyloitua tärkkelystä on kokeiltu paperin päällystykseseen, ja sillä on todettu olevan huomattavasti pienempi veden läpäisevyys ja paremmat kaasubarrier-ominaisuudet. (Rastogi & Samyn 2015.)

Kitosaania saadaan kitiinistä kemiallisen prosessin kautta. Kitiiniä voi eristää niveljalkaisista, äyriäisistä, nilviäisistä ja mikro-organismeista. Kitosaani on erinomainen happibarrier ja estää hyvin myös rasvan ja öljyn läpäisyä. Sen barrier-ominaisuuksia on tutkittu myös yhdistelemällä sitä esimerkiksi alginaatin, selluloosan, kitiinin, PCL:n, PLA:n ja tärkkelyksen kanssa. Esimerkiksi hyviä rasva-barrier-ominaisuuksia on saatu yhdistämällä kitosaania alginaatin ja selluloosa-eetterin kanssa. Useimmin kitosaania on lisätty paperin ja kartongin pinnalle sauvapäälylystystekniikalla, jolloin hapen, hiilidioksidin ja typen läpäisevyys ovat olleet pienimmillään. (Rastogi & Samyn 2015; Mujtaba ym. 2022.)

Haasteita kitosaanin hyödyntämisessä barrier-materiaalina on sen matala hydrofobisuus ja heikko lämmönkestävyys. Kitosaanin vedenkestävyyttä on pyritty parantamaan yhdistämällä sitä muiden materiaalien, kuten montmorilloniitin (MMT) kanssa, jolloin päälysteen läpäisevyys ilmalle ja vesihöyrylle on ollut pienempi. (Mujtaba ym. 2022; Chen ym. 2023.)

Alginaattia eristetään pääosin ruskolevästä, mutta sitä saadaan myös joistakin bakteeri- ja mukoidikannoista. Alginaatti on vielä melko vähän hyödynnetty materiaali paperiteollisuudessa, mutta kemiallisesti käsiteltynä tai yhdistettynä muihin polysakkarideihin se on osoittanut hyviä barrier-ominaisuuksia. Alginaatti voi toimia esimerkiksi hyvänä happi- ja rasva-barrierina, mutta sen heikkoutena on melko suuri kosteuden läpäisevyys. Päälylystystekniikoista on alginaatin kohdalla kokeiltu ainakin sauvapäälylystystä. Tutkimuksia alginaatista puukuitupakkausten barrier-materiaalina on tehty vain vähän. (Rastogi & Samyn 2015; Mujtaba ym. 2022.)

6.3 Proteiinit

Proteiinipohjaiset päälylysteet ovat yleisesti hyviä kaasubarriereita erityisesti hapelle ja aromeille. Heikkoutena proteiineilla on niiden korkea kosteuden läpäisevyys ja hydrofiilisuus. (Athanassiou 2021, 17.)

Gelatiinia valmistetaan denaturoimalla kollageenia, jota löytyy eläinten nahoista, luista ja sidekudoksista. Gelatiini on vesiliukoinen proteiini, mikä rajoittaa sen käyttöä barrier-materiaalina elintarvikepakkauksissa. Proteiinin vahvuuksia ovat kuitenkin sen tarttuvuus, kyky hyytelöityä ja muodostaa ja stabiloida emulsioita, mitkä voivat olla hyödyllisiä ominaisuuksia barrier-materiaalille. (Athanassiou 2021, 18.)

Vehnägluteeni on useiden viljakasvien tärkein varastoproteiini, joka koostuu useista eri proteiineista. Sillä on useita paperin barrier-materiaaliksi soveltuvia ominaisuuksia, kuten vesiliukoisuus, matala hydrofiilisuus ja kaasubARRIER-ominaisuudet. Sen vuoksi se soveltuu elintarvikepakkauksiin esimerkiksi happi- ja hiilidioksidibARRIERiksi. Vehnägluteenin heikkoutena on kuitenkin sen melko heikko mekaaninen kestävyys ja se on monien proteiinien tavoin huono kosteusbarrier. Vehnägluteenia on kokeiltu yhdistää lignoselluloosan kanssa parantamaan sen kestävyyttä. (Rastogi & Samyn 2015; Athanassiou 2021, 18–20.)

Soijaproteiinin pääkomponentteja ovat β -konglysiini ja glysiini. Soijaproteiinit, jotka sisältävät enemmän glysiiniä, muodostavat vahvempia kalvoja kuin ne, joissa sitä on vähemmän. On tutkittu, että glyseroli ja vesi voivat lisätä huomattavasti soijaproteiinkalvojen taipuisuutta, mutta samalla ne heikentävät kalvon vetolujuutta. (Athanassiou 2021, 20.)

Sauvan avulla soijaproteiini-isolaatilla (SPI) päällystetyt paperit ovat osoittautuneet paremmiksi kaasu- ja öljybarriereiksi. Samalla tekniikalla päällystetty pahvi läpäisi vähemmän vettä kuin esimerkiksi alginaatilla tehty barrier-päällystys. (Rastogi & Samyn 2015.)

Maissiproteiini eli tseiini on maissijyvän ytimeistä löytyvä ryhmä prolamiiniproteiineja. Tseiinistä voidaan tehdä kalvo puukuitupakkauksen pinnalle esimerkiksi liuottamalla se ensin etanoliin tai isopropanoliin, jonka jälkeen se kuumennetaan 65–85 °C lämpötilaan. Tämän jälkeen seos jäähdytetään 40–50 °C:een, jonka jälkeen kalvo muodostuu liuottimen haihtuessa pois. Tseiinillä on hyvät happi- ja rasvabarrier-ominaisuudet, mutta proteiinin heikkouksia ovat heikko mekaaninen ja vedenkestävyys. Näitä heikkouksia on pyritty korjaamaan yhdistämällä tseiiniä muihin biohajoaviin polymeereihin. (Athanassiou 2021, 20.)

Kaseiini ja heraproteiini ovat maitoproteiineja, joita voidaan hyödyntää puukuitupakkausten barrier-materiaalina. Maidon proteiineista 80 % on kaseiinia, ja sitä voidaan hyödyntää vesiliukoisessa kaseinaattimuodossa barrier-materiaalina. Kaseinaattipohjaiset kalvot ovat ominaisuuksiltaan hyviä happibarriereita ja ne ovat mekaanisesti kestäviä. Esimerkiksi sauvalla levitettyä natriumkaseinaattia (NaCAS) voidaan käyttää paperin päällä kosteus-barrier-materiaalina. (Rastogi & Samyn 2015; Athanassiou 2021, 21.)

Maidon proteiineista 20 % on heraproteiinia, joka voidaan jakaa laadun ja puhtauden mukaan heraproteiinikonsentraatiksi (WPC) ja heraproteiini-isolaatiksi (WPI). WPI eroaa WPC:stä siten, että se sisältää enemmän proteiineja ja on usein kalliimpaa. Heraproteiinipohjaiset kalvot ovat kaseinaatin tavoin mekaanisesti kestäviä ja hyviä happibarriereita, mutta näiden lisäksi ne ovat hyviä barriereita kosteudelle, hajuille ja öljylle. Kosteuden läpäisevyyttä voidaan pienentää lisää muokkaamalla heraproteiinia kemiallisesti. Heraproteiinia on kokeiltu lisätä paperin päällysteeksi ainakin päällysteapplikaattorilla (engl. film applicator). (Rastogi & Samyn 2015; Athanassiou 2021, 21.)

6.4 Lipidit

Lipideistä esimerkiksi pitkäketjuiset rasvahapot ja vahat sopivat hydrofobisuutensa vuoksi kosteusbarriereiksi. Lipidien haittapuolina on kuitenkin niiden hauraus ja epätasainen rakenne. Tätä on pyritty korjaamaan lisäämällä lipidipohjaiset materiaalit emulsiona pakkauksen pinnalle tai useina kerroksina. Yleisimpiä lipidejä, joita on käytetty elintarvikepakkausten barrier-materiaalina ovat mehiläisvaha, soijaöljy ja parafiini. (Adibi ym. 2023.)

Lipidikerroksen lisäämistä jo valmiiksi polysakkaridilla tai proteiinilla päällystetyn pinnan päälle on myös kokeiltu korjaamaan lipidien puutteita, ja näistä yhdistelmistä hyviksi kosteusbarriereiksi on todettu vehnägluteeni – lipidi, tseiini – durra- vaha/karnaubavaha ja natriumkaseinaatti – parafiini. Mehiläisvaha on todettu toi-

mivaksi kosteusbarrieriksi, kun sitä lisätään kitosaanilla päällystetyn puukuitupakkauksen pinnalle. Yhdistelmä toimii myös rasvabarrierina kitosaanin ominaisuuksien vuoksi, joita mehiläisvaha tehostaa. (Zhang, Xiao & Qian 2014.)

6.5 Biopohjaiset biomuovit

PLA (polylaktidi) on biopohjainen polyesteri, ja maitohapon johdannainen. Maitohappoa voidaan saada esimerkiksi sokerien tai sokerijuurikkaan mehun fermentaatiosta. PLA on suhteellisen hyvä kosteusbarrier sen hydrofobisuuden vuoksi, mutta huono barrier hapelle ja hiilidioksidille. Materiaali ei myöskään liukene veteen. (Rastogi & Samyn 2015.)

PLA:ta on onnistuneesti lisätty kartongin pinnalle levittämällä sitä tangon avulla tasaiseksi kalvoksi, kun päällysteen konsentraatio on ollut 3 w/v % PLA:ta kloroformissa. Tällaisella seoksella kosteuden läpäisevyys pieneni. Myös PLA:n lämpöpuristus (engl. thermo-compression) pakkausmateriaalin pinnalle on osoittanut yhtä hyviä tuloksia. (Rastogi & Samyn 2015.)

PHA:t (polyhydroksialkaonaatit) ovat lineaarisia, hydrofobisia ja nopeasti biohajoavia polyestereitä, joita syntyy luonnossa bakteerien fermentoidessa sokeria tai lipidejä. PHA:n ominaisuudet riippuvat siitä, mistä monomeereista se rakentuu. Monomeerikoostumus määräytyy bakteerilajin ja fermentoituvan materiaalin mukaan. (Pilla 2011, 129–130; Rastogi & Samyn 2015.)

PHA:en ryhmään kuuluu useita erilaisia yhdisteitä, joista ehkä yleisin on PHB (polyhydroksibutyaatti). PHB on hyvä kosteusbarrier, toisin kuin monet muut saatavilla olevat biohajoavat muovit. PHB:ta on lisätty paperin pinnalle esimerkiksi valamalla sitä kloroformin avulla, jolloin kosteuden ja veden läpäisevyys pieneni. (Pilla 2011, 129–130; Rastogi & Samyn 2015.)

7 FOSSIILISTEN JA BIPOHJAISTEN BARRIER-MATERIAALIEN SUORITUSKYKY

Suurimmasta osasta opinnäytetyössä mainituista barrier-materiaaleista kerätyt kosteus-, happi- ja rasva- sekä öljybarrier -arvot on kerätty taulukkoon 4 liitteisiin 2–5. Kaikille materiaaleille ei löytynyt tarkkoja arvoja, joten barrier-ominaisuuksia kuvataan myös sanallisesti. Päälylystyksessä käytetty tekniikka ja pakkausmateriaali on ilmoitettu lyhyesti tuloksiin, jos ne on mainittu lähteessä.

Kosteusbarrier-ominaisuuksia kuvataan tuloksissa WVTR-arvoilla yksikössä $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ tai sanallisesti. Materiaalin WVTR-arvolle ilmoitetaan usein ilmankosteus (RH, relative humidity) sekä lämpötila ($^{\circ}\text{C}$), jossa mittaus on suoritettu. Mittausolosuhteet vaihtelevat kuitenkin paljon lähteen mukaan, minkä vuoksi arvoja on ilmoitettu useassa eri lämpötilassa ja ilmankosteudessa. Myös tekniikka sekä pakkausmateriaali vaihtelevat, mikä voi vaikuttaa barrier-päälylysteen WVTR-arvoon. Tämän vuoksi moni WVTR-arvoista ei ole täysin vertailukelpoisia keskenään.

Fossiilista alkuperää olevista barrier-materiaaleista parhaimmaksi kosteusbarrieriksi osoittautui HDPE, jonka WVTR-arvoksi on ilmoitettu noin $0,21 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ ilmankosteuden ollessa 22,5 % ja 25°C lämpötilassa. Arvo on mitattu HDPE:n ollessa itse pakkausmateriaali. Biopohjaisista kosteusbarrieriksi parhaiten soveltuu PLA, jonka WVTR-arvo on $9,7 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ ilmankosteuden ollessa 50 % ja 25°C lämpötilassa. Pakkausmateriaalina tässä mittauksessa käytettiin pahvia päälylystemäärän (cw) ollessa 50 g/m^2 . (Abdel-Hameed n.d.; Adibi ym. 2023.)

HDPE:n lisäksi fossiilisista materiaaleista hyväksi kosteusbarrieriksi on kuvattu sanallisesti LLDPE ja MDPE -muoveja. Hyvänä biopohjaisena kosteusbarrierina mainitaan PHB, joka on PLA:n tavoin biomuovi. Biomuovien laajempaa käyttöä rajoittaa kuitenkin muun muassa niiden korkeampi hinta verrattuna perinteisiin muoveihin ja saatavuus. Vaikka biomuoveilla on suuri potentiaali korvata perinteisiä muoveja, niiden fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia täytyy kuitenkin vielä kehittää. (Hernandez 1997; Peelman, Ragaert, Meulenaer, Adons, Peeters, Cardon, Impe & Devlighere 2013; Rastogi & Samyn 2015.).

Happibarrier-arvot on tuloksissa ilmoitettu OTR-arvoina yksikössä $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ tai sanallisesti kuvaten. Myös hapen läpäisevyyttä mitatessa mittauslämpötila, ilmankosteus ja käytetty päällystystekniikka vaikuttavat saatuun arvoon (Kunam ym. 2022). Mittausolosuhteita oli kuitenkin ilmoitettu vain vähän.

Fossiilista alkuperää olevista materiaaleista parhaiten happibarrieriksi soveltuu numeerisen arvon perusteella EVOH, metalloitu PA6 sekä PVA. Myös PEN:iä ja SiO_x -päällystystä on kuvattu erittäin hyväksi happibarrieriksi, mutta tarkkoja arvoja ei ole ilmoitettu. Biopohjaisista materiaaleista hyväksi happibarriereiksi on mainittu sanallisesti muun muassa kitosaani, alginaatti, vehnägluteeni, tseiini ja heraproteiini-isolaatti (WPI). (Polyprint n.d.a; Hernandez 1997; Rastogi & Samyn 2015; Athanassiou 2021, 20; Mujtaba ym. 2022.)

Rasvabarrier-arvot on ilmoitettu tuloksissa TAPPI T559 -testauskitin kit-numerona. Suurin osa materiaalien rasvabarrier-ominaisuuksista on kuitenkin kuvailtu sanallisesti tarkkojen arvojen puuttuessa. Fossiilisista materiaaleista parhaimpia rasvabarriereita ovat HDPE, EVOH, OPP, PET sekä PA6. Biopohjaisista materiaaleista ligniinille ja alginaatille on saatu kit-arvo 12, joka kuvaa parasta mahdollista kykyä estää rasvan ja öljyn läpäisyä, joten ne olisivat varteenotettava vaihtoehto fossiilisille rasvabarriereille. Muita hyväksi kuvailtuja biopohjaisia rasvabarrier-materiaaleja ovat tseiini, heraproteiini sekä mehiläisvaha-kitosaani-yhdistelmä. (Hernandez 1997; Zhang, Xiao & Qian 2014; Rastogi & Samyn 2015; Athanassiou 2021, 20; Mujtaba ym. 2022.)

Tulosten ja kirjallisuuden perusteella lähes jokaiselle fossiilista alkuperää olevalle barrier-ratkaisulle on olemassa biopohjainen vaihtoehto, mutta suurimmalla osalla niistä on huonona puolena suuret valmistuskustannukset. Monen biopohjaisen materiaalin valmistusprosessi on lisäksi vielä kehittämisvaiheessa. Useat fossiilista alkuperää olevat materiaalit ovat vielä tällä hetkellä suorituskyvyltään parempia barriereita verrattuna biopohjaisiin. Jotkin biopohjaisista vaihtoehdoista yltyvät kuitenkin jo fossiilisten rinnalle suorituskyvyltään ja ominaisuuksiltaan, mutta esimerkiksi materiaalien kustannukset ovat esteenä niiden suuremmalle käyttöönotolle. (Mujtaba ym. 2022.)

8 POHDINTA

Pakkauksista pyritään tekemään nykyisin ympäristön kannalta kestäviä käyttämällä esimerkiksi uusiutuvia tai kierrätettävissä olevia materiaaleja, joilla voitaisiin korvata fossiilisia raaka-aineita. Biopohjaisilla barrier-ratkaisuilla puukuitupakkauksista on mahdollista tehdä täysin tai osittain uusiutuvia, jolloin pakkausjätteen määrää saadaan vähennettyä. (Peelman ym. 2013; Tyagi ym. 2021.)

Biopohjaisten barrier-materiaalien haasteena on yleisesti esimerkiksi niiden hydrofiilisuus ja hauraus. Muun muassa biomuoveilla on vielä joitakin puutteita niiden fysikaalis-kemiallisissa sekä biologisissa ominaisuuksissa, jotka vaikuttavat niiden käyttöönottoon teollisuudessa. Myös paperi itsessään pakkausmateriaalina tuo omat haasteensa sen heikkojen mekaanisten ominaisuuksien vuoksi, minkä vuoksi synteettisten polymeerien käyttö teollisuudessa on vielä yleistä. Elintarvikepakkausissa täytyy ottaa huomioon myös se, että pakkausmateriaalin tulisi minimoida mikrobikontaminaation mahdollisuus. Biopolymeerien tuotannossa ja käsittelyssä mikrobikontaminaation riski on suurempi verrattuna synteettisiin polymeereihin. (Kunam ym. 2022; Mujtaba ym. 2022.)

Biopohjaiset barrier-ratkaisut ovat vielä kehitysvaiheessa, mutta niiden käyttöönottoon liittyviä haasteita voidaan ratkoa esimerkiksi kehittämällä sopiva yhdistelmä eri barrier-materiaaleista, jolloin päällysteen valmistuskustannuksia on mahdollista pienentää ja pakkaukselle saadaan sille parhaiten soveltuva barrier-suoja. Tällä hetkellä potentiaalisimpia biopohjaisia vaihtoehtoja fossiilisille ovat muun muassa PLA ja PHB (kosteusbarrieriksi) sekä selluloosapohjaiset materiaalit, kitosaani, tärkkelys ja alginaatti (happibARRIERiksi). (Kunam ym. 2022; Mujtaba ym. 2022.)

Potentiaalisimpia rasvabarrier-materiaaleja tulosten perusteella ovat muun muassa ligniini ja alginaatti. Sopivimpia rasvabarriereita tutkittaessa on kuitenkin tärkeää selvittää, kuinka materiaalin rasvan läpäisevyyttä saadaan pienennettyä kemiallisesti muokkaamalla tai yhdistämällä muihin materiaaleihin. Myös soveltuvinta päällystystekniikkaa täytyy tutkia. (Chen ym. 2023.)

Haasteena tuloksien keräämisessä oli erityisesti se, että numeerisia barrier-arvoja löytyi useissa eri yksiköissä sekä mittausolosuhteissa, mikä vaikeuttaa materiaalien vertailua keskenään. Esimerkiksi WVTR-arvoja on olemassa mitattuna useissa eri lämpötiloissa ja ilmankosteuksissa. Mittausolosuhteet vaihtelevat todennäköisesti sen vuoksi, että eri tuotteiden pakkauksille on erilaisia vaatimuksia niiden käyttöolosuhteiden mukaan. Vastaan tuli myös, että perinteisten muovien barrier-ominaisuuksien osalta löytyi enemmän sanallista kuvailua kuin tarkkoja arvoja ja jos arvoja löytyi, ne oli mitattu muovin itsessään ollessa pakkausmateriaali, ei barrier puukuitupakkauksen päällä.

Kirjallisuudessa tuli paljon vastaan erilaisia barrier-materiaalien yhdistelmiä, joilla on mahdollista saada parempia barrier-ominaisuuksia kuin vain yhtä materiaalia käyttämällä. Myös erilaisia päällystystekniikoita tuli vastaan useita, joilla voi olla vaikutusta barrierin suorituskykyyn. Potentiaalisimpia biopohjaisten materiaalien yhdistelmiä ja tekniikoita voisi jatkossa selvittää vielä lisää. Myös selvitystä ja vertailua erityisesti antimikrobisista biopohjaisista barrier-ratkaisuista voisi tehdä, sillä mikrobikontaminaation riski tulisi ottaa huomioon elintarvikepakkauksen valmistuksessa ja käsittelyssä.

Opinnäytetyön tavoitteena oli tuottaa BioPak-hankkeelle tietoa puukuitupohjaisiin elintarvikepakkauksiin soveltuvista barrier-ratkaisuista. Tarkoituksena oli perehtyä näissä pakkauksissa käytettyihin barrier-ratkaisuihin ja verrata fossiilista alkuperää olevien sekä biopohjaisten barrier-materiaalien suorituskykyä keskenään. Pääpaino teoriaosuudessa pidettiin biopohjaisissa materiaaleissa, ja näistä saatiin kerättyä tärkeimmät barrier-ominaisuudet. Tuloksiksi saatiin tietoa useista puukuitupakkauksiin soveltuvista vaihtoehdoista, ja kirjallisuuden pohjalta tehtiin vertailua fossiilisten ja biopohjaisten barrier-ratkaisujen välillä. Myös biopohjaisten barrier-ratkaisujen nykytilannetta eli tämän hetken haasteita ja suorituskykyä arvioitiin.

LÄHTEET

Abdel-Hameed, S. M. 2015. Effect of packaging materials and storage conditions on the moisture sorption isotherm of solar dried table egg powder. Viitattu 20.8.2024. https://www.researchgate.net/figure/Water-vapor-transmission-rate-values-g-m-day-of-the-packaging-materials-at-25C-and_tbl1_329442709

Adibi, A., Trinh, B. M. & Mekonnen, T. H. 2023. Recent progress in sustainable barrier paper coating for food packaging applications. Progress in Organic Coatings 181, 107566. Viitattu 20.8.2024. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2023.107566>

Antonsson, S., Henriksson, G., Johansson, M. & Lindström, M. E. 2008. Low M_w lignin fractions together with vegetable oligomers for novel paper-coating applications as hydrophobic barrier. Industrial Crops and Products 27 (1), 98-103. Viitattu 28.9.2024. <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S092666900700132X>

Athanassiou, A. 2021. Sustainable food packaging technology. Weinheim, Saksa: Wiley-VCH. Barros-Velázquez, J. 2016. Antimicrobial food packaging. Lontoo: Academic Press.

Babaremu, K., Oladijo, O. P., Akinlabi, E. 2023. Biopolymers: A suitable replacement for plastics in product packaging. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research 6 (4), 333-340. Viitattu 28.9.2024. <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S2542504823000088>

Baranwal, J., Barse B., Fais, A., Delogu, G. & Kumar, A. 2022. Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications. National Library of Medicine. Viitattu 1.8.2024. <https://www.ncbi-nlm-nih-gov.libproxy.tuni.fi/pmc/articles/PMC8912672/>

Barros-Velazquez, J. 2016. Antimicrobial food packaging. Lontoo: Academic Press.

Chen, Q., Zhang, R., Su, Y., Zhao, T., Du, Q. & Liu, J. 2023. Research Status and Prospects of Bio-based Materials for Grease Barrier Coatings on Paper Food Packaging. Paper and Biomaterials 8 (4), 44-54. Viitattu 10.6.2024. <https://doi.org/10.26599/PBM.2023.9260025>

Ebnesajjad, S. 2013. Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications. Oxford: William Andrew.

Emblem, H. & Emblem, A. 2012. Packaging Technology - Fundamentals, Materials and Processes. Cambridge: Elsevier.

Erdocia, X., Hernández-Ramos, F., Morales, A., Izaguirre, N., Hoyos-Martínes, P. & Labidi, J. 2021. Lignin-Based Materials for Biomedical Applications 61-104. Viitattu 28.8.2024. <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/B9780128203033000047>

Eurooppa-neuvosto. 2024. Pakkaukset. Verkkosivu. Viitattu 24.6.2024. <https://www.consilium.europa.eu/fi/policies/packaging/>

Ferrer, A., Pal, L. & Hubbe, M. 2017. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. *Industrial Crops and Products* 95, 574-582. Viitattu 20.8.2024. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2016.11.012>

Fotie, G., Limbo, S. & Piergiovanni, L. 2020. Manufacturing of Food Packaging Based on Nanocellulose: Current Advances and Challenges. *Nanomaterials* 10 (9), 1726. Viitattu 11.7.2024. <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/9/1726>

Gai, X., Liu, C., Yu, Z., Li, Y., Wang, Y., Deng, C., Wei, H., Liu, Y. & Xiao, H. 2024. Functionalized lignin nanoparticles prepared by high shear homogenization for all green and barrier-enhanced packaging. *Resources Chemicals and Materials* 3 (3), 167-174. Viitattu 28.8.2024. <https://www-sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S2772443324000205>

Hernandez, R.J. 1997. Food Packaging Materials, Barrier Properties, and Selection. *Handbook of Food Engineering Practice*. PDF-tiedosto. Viitattu 17.8.2024. <https://www.academia.edu/download/63932901/handbook-of-food-engineering-practice20200715-23350-10sc2on.pdf#page=296>

Hult, E., Koivu, K., Asikkala, J., Ropponen, J., Wrigstedt, P., Sipilä, J. & Poppius-Levlin, K. 2013. Esterified lignin coating as water vapor and oxygen barrier for fibre-based packaging. *Holzforschung* 67 (8), 899-905. Viitattu 28.9.2024. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/hf-2012-0214/html>

Hult, E., Ropponen, J., Poppius-Levlin, K., Ohra-Aho, T. & Tamminen, T. 2013. Enhancing the barrier properties of paper board by a novel lignin coating. *Industrial Crops and Products* 50, 694-700. Viitattu 12.7.2024. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013004275>

Kunam, P.K., Ramakanth, D., Konala, A. & Gaikwad, K.K. 2022. Bio-based materials for barrier coatings on paper packaging. *Biomass Conversion and Biorefinery* 14 (12), 1-16. Viitattu 3.7.2024. https://www.researchgate.net/publication/363246328_Bio-based_materials_for_barrier_coatings_on_paper_packaging_29

Kwon, H., Hong, S., Park, S. & Lee, C. W. 2024. Characterization of acid-modified polyvinyl alcohol and its application to barrier-coated paper for eco-friendly food packaging. *Food Packaging and Shelf Life* 43. Viitattu 17.8.2024. <https://www-sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S221428942400036X>

McKeen, L. W. 2014. The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers. 3. painos. Waltham; Oxford: William Andrew.

Mujtaba, M. Lipponen, J., Ojanen, M., Puttonen, S & Vaittinen, H. 2022. Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review. *Science of The Total Environment* 851, osa 2. Viitattu 12.6.2024. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.158328>

Muoviteollisuus ry. 2020. Verkkosivu. Viitattu 25.8.2024. <https://www.plastics.fi/fin/>

Musa, Y. & Bwatanglang, I.B. 2020. Current role and future developments of biopolymers in green and sustainable chemistry and catalysis. Sustainable Nanocellulose and Nanohydrogels from Natural Sources. Viitattu 20.8.2024. <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/biopolymer>

National Center for Biotechnology Information. 2024. Lignin. Verkkosivu. Viitattu 12.7.2024. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lignin>

Peelman, N., Ragaert, P., Meulenaer, B., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., Impe, F. & Devlieghere, F. 2013. Applications of bioplastics for food packaging. Trends in Food Science & Technology 32 (2), 128-141. Viitattu 28.8.2024. <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0924224413001167#sec3>

Poly Print. n.d.a. Oxygen Transmission Rate. Verkkosivu. Viitattu 18.8.2024. <https://www.polyprint.com/understanding-film-properties/flexographic-otr/>

Poly Print. n.d.b. Water Vapor Transmission Rate. Verkkosivu. Viitattu 18.8.2024. <https://www.polyprint.com/understanding-film-properties/flexographic-wvtr/>

Pilla, S. 2011. Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications. Hoboken, N.J: Wiley; Salem: Scrivener.

Rastogi, V.K. & Samyn, P. 2015. Bio-based Coatings for Paper Applications. Coatings 5 (4), 887-930. Viitattu 30.7.2024. <https://www.mdpi.com/2079-6412/5/4/887>

SFS-EN ISO 535:2023:en. Paper and board. Determination of water absorptiveness. Cobb method. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

Shorey, R & Mekonnen T, H. 2022. Sustainable paper coating with enhanced barrier properties based on esterified lignin and PBAT blend. International Journal of Biological Macromolecules 209, osa A, 472-484. Viitattu 28.9.2024. <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0141813022007358>

Stora Enso. n.d. Barrier coatings. Verkkosivu. Viitattu 28.9.2024. <https://www.storaenso.com/en/products/paperboard-materials/barrier-coatings>

Syvänne, J. 2020. Biopohjaiset ja biohajoavat muovit. Muoviplast. Viitattu 17.8.2024. <https://www.muovipoli.fi/new-plastics-center-npc/biomateriaalitieto/biopohjaiset-ja-biohajoavat-muovit/>

Tayeb, A. H. Tajvidi, M. & Bousfield, D. 2020. Paper-Based Oil Barrier Packaging using Lignin-Containing Cellulose Nanofibrils. Molecules 25 (6), 1344. Viitattu 28.9.2024. <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/6/1344>

Tian, X., Shen, Z., Han, Z. & Zhou, Y. 2019. The effect of extracellular polymeric substances on exogenous highly toxic compounds in biological wastewater treatment: An overview. *Bioresource Technology Reports* 5, 28-42. Viitattu 20.8.2024. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.11.009>

Tyagi, P., Salem, K., Hubbe, M. & Pal, L. 2021. Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products – A review. *Trends in Food Science & Technology* 115, 461-485. Viitattu 28.8.2024. <https://www-sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0924224421004106#sec5>

Wang, Y., Liu, S., Wang, Q., Ji, X., Yang, G., Chen, J. & Fatehi, P. 2021. Strong, ductile and biodegradable polylactid acid/lignin-containing cellulose nanofibril composites with improved thermal and barrier properties. *Industrial Crops and Products* 171. Viitattu 28.9.2024. <https://www-sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0926669021006622>

Xamk. n.d. Biokiertotalouden kestävät pakkausratkaisut. Verkkosivu. Viitattu 11.6.2024. <https://www.xamk.fi/hanke/biokiertotalouden-kestavat-pakkausratkaisut-biopak/>

Zhang, N., Liu, P., Yi, Y., Gibril, M. E., Wang, S. & Kong, F. 2021. Application of Polyvinyl Acetate/Lignin Copolymer as Bio-Based Coating Material and Its Effects on Paper Properties. *Coatings* 11 (2), 192. Viitattu 28.9.2024. <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/2/192>

Zhang, C., Nair, S. S., Chen, H., Yan, N., Farnhood, R. & Li, F. 2020. Thermally stable, enhanced water barrier, high strength starch biocomposite reinforced with lignin containing cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers* 230. Viitattu 28.9.2024. <https://www-sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0144861719312949>

Zhang, W., Xiao, H. & Qian, L. 2014. Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax. *Carbohydrate Polymers* 101, 401-406. Viitattu 18.7.2024. <https://www-sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0144861713009995>

LIITTEET

Liite 1. Ligniini barrier-materiaalina

TAULUKKO 3. Ligniini barrier-materiaalina.

Ligniinityyppi	Tekniikka	Kosteusbarrier	Happibarrier	Rasva/ öljybarrier	Lähde
Kraftligniini	Ligniini esteröitiin TOFA:lla. $C_w = 3,9 \pm 1,0$ g/m ² . Levitettiin sauvapääällystyksellä.	WVTR = 260 g/m ² /24h (23 °C, RH = 50 %)	OTR = 23 000 cm ³ /m ² /24h (23 °C, RH = 50 %)		Hutt ym. 2013
Mustalipeästä peräisin, ligniinin johdannainen	Ligniini käsitettiin pellavaöljyllä	Todettu hydrofobiseksi			Antonsson, Henriksson, Johansson & Lindström 2008
Ligniiniä sisältävät selluloosananofibrillit (LCNF)	LCNF:ää lisättiin ohut kerros paperin pinnalle imusuodatuksella			Kit-arvo = 12	Tayeb ym. 2020
Ligniini-vinyyli-asetaatti-kopolymeeri	Lisättiin paperille (parhaiten toimiva seos sisälsi 15 % ligniiniä)	Hydrofobisuus parani huomattavasti	Ilmabarrier-ominaisuudet paranivat huomattavasti		Zhang, Liu, Yi, Gibril, Wang & Kong 2021
Ligniiniä sisältävä selluloosananofibrilli (LCNF). Ligniini oli peräisin jättituijan kaarnasta (red cedar)	LCNF:ää yhdistettiin maissista peräisin olevaan tärkkelykseen (TPS, thermoplastic starch), jolloin muodoistui kalvo	Hydrofobinen kalvo			Zhang, Nair, Chen, Yan, Farnood & Li 2020
Mustalipeästä eristetyt kraftligniinin nanopartikkelit (LNP:t)	LNP:tä lisättiin paperin pinnalle kationisen tärkkelyksen kanssa. $c_w = 5$ g/m ²	Cobb-arvo = 37,5 g/m ² WVTR = 426 g/m ² /24h		Kit-arvo = 9	Gai ym. 2024
Jalopuusta eristetyt kraftligniini-esterit	Ligniini esteröitiin palmitiinihapolla ja lauriinihappokloridilla. $C_w = 10,4$ g/m ²	WVTR = 40 g/m ² /24 h	OTR-arvo pieneni huomattavasti		Hult, Koivu, Asikkala, Ropponen, Wrigstedt, Sipilä & Poppius-Levlin 2013
Esteröity kraftligniini	Ligniiniä esteröitiin rasvahappokloridilla ja yhdistettiin PBAT-materiaaliin	Cobb-arvo = 4,9 g/m ² (60 µm pääällyste)	OP = 1,13 cm ³ x m / (m ² x 24h x Pa)	Kit-arvo = 5	Shorey & Mekonnen 2022
Ligniiniä sisältävät selluloosananofibrillit (LCNF)	LCNF:t eristettiin vanhasta sanomalehdestä, ja ne yhdistettiin PLA:han.	WVT-arvo pieneni kolmasosaan verrattuna puhtaaseen PLA:han			Wang, Liu, Wang, Ji, Yang, Chen & Fatehi 2021

Liite 2. Tulokset 1 (4)

TAULUKKO 4. Tulokset.

Materiaali	Tekniikka	Kosteusbarrier WVTR (g/m ² x 24 h)	Happibarrier OTR (cm ³ /m ² /24 h)	Rasva/öljybarrier (Kit number)	Lähde
LDPE	1 mil filmi (ei barrier-päällyste)	16-23	7000-8500	huono	PolyPrint n.d.; Hernandez 1997
	Mitattu pakkausmateriaalista, ei paperin päällysteenä	1,25 ± 0,13 - 3,95 ± 0,12 (25 °C, RH=22,5 - 92,5 %)			Abdel-Hameed n.d.
LLDPE		hyvä	huono	huono	Hernandez 1997
MDPE		hyvä	huono	huono	Hernandez 1997
HDPE	1 mil filmi (ei barrier-päällyste)	4,7-7,8	2300-6200	hyvä	PolyPrint n.d.; Hernandez 1997
	Mitattu pakkausmateriaalista, ei paperin päällysteenä	0,21 ± 0,06 - 2,35 ± 0,11 (25 °C, RH=22,5 - 92-5 %)			Abdel-Hameed n.d.
EVOH	1 mil filmi (ei barrier-päällyste)	22-124	0,08-0,19	hyvä	PolyPrint n.d.; Hernandez 1997
EAA		hyvä	huono	huono	Hernandez 1997
PP	1 mil filmi (ei barrier-päällyste) (cast PP)	9,3-11,0	2300-3100	huono / hyvä (OPP)	PolyPrint n.d.; Hernandez 1997
PVdC	OPET (oriented PET) pakkausmateriaalina	hyvä	4,7-7,8		PolyPrint n.d.; Hernandez 1997
PET	1 mil filmi (ei barrier-päällyste)	16-20	31-93	hyvä	PolyPrint n.d.; Hernandez 1997
PEN			hyvä		Hernandez 1997
PA6	1 mil filmi (ei barrier-päällyste)	huono	18,6-39	hyvä	PolyPrint n.d.; Hernandez 1997

Liite 3. Tulokset 2 (4)

Materiaali	Tekniikka	Kosteusbarrier WVTR (g/m ² x 24 h)	Happibarrier OTR (cm ³ /m ² /24 h)	Rasva/öljybarrier (Kit number)	Lähde
SiOx			hyvä		Hernandez 1997
Metalloitu OPP	Ei tarkemmin määritelty barrier-materiaalia.		19-160		PolyPrint n.d.
Metalloitu PA6	Ei tarkemmin määritelty barrier-materiaalia.		0,78		PolyPrint n.d.
PCL		huono	huono		Kunam ym. 2022
PVA / PVOH	PP pakkausmateriaalina	huono	0,31		PolyPrint n.d.; Kwon ym. 2024
Bio-PE	Paperille	4 ± 1	11 090 ± 986		Kunam ym. 2022
Ligniini	Ligniini esteröitiin TOFA:lla. cw=3,9 ± 1,0 g/m ² . Levitettiin sauvapäällystykellä.	260 (23 °C, RH=50 %)	23 000 (23 °C, RH= 50 %)	12 (nanoselluloosan kanssa, tässä käytetty eri tekniikkaa)	Hult ym. 2013; Mujtaba ym. 2022
NFC	Valkaisematon kraftpaperi. cw=3 g/m ²	29,4 (23 °C, RH=50 %)			Adibi, Trinh & Mekonnen 2023
	Aaltopahvi. cw=10 g/m ²	300 (23 °C, RH=50 %)			Adibi, Trinh & Mekonnen 2023
BC	Käsitelty kemiallisesti		hyvä		Pilla 2011, 131
Maissitärkkelys	Paperille	234, 12			Kunam ym. 2022

Liite 4. Tulokset 3 (4)

Materiaali	Tekniikka	Kosteusbarrier WVTR (g/m ² x 24 h)	Happibarrier OTR (cm ³ /m ² /24 h)	Rasva/öljybarrier (Kit number)	Lähde
Kitosaani	Kitosaania asetyloitiin eri määriä (2-48 %), levitettiin pahvin pinnalle 60 µm sauvalla	280,69	hyvä	>8	Mujtaba ym. 2022
	Kraftpaperille	658,9 (23 °C, RH=75 %)			Adibi, Trinh & Mekonnen 2023
Alginaatti	Kollageeni - natriumalginaatti - polyvinyylibutyyraali - sekoitus lisättiin Ca ²⁺ -filterpaperille	48	hyvä	12	Mujtaba ym. 2022
Gelatiini		huono			Athanassiou 2021, 18
Vehnägluteeni		huono	hyvä		Rastogi & Samyn 2015
Tseiini	Paperille	n. 500	hyvä	hyvä	Kunam ym. 2022; Athanassiou 2021, 20
	Kraftpaperille. cw=10 g/m ²	881 (25 °C, RH=50 %)			Adibi, Trinh & Mekonnen 2023
NaCas	Sauvapäälystys paperille	hyvä			Rastogi & Samyn 2015
WPI	Pahville	270 (30 °C, RH=90 %)	hyvä (yleisesti heraproteiinista)	hyvä (yleisesti heraproteiinista)	Adibi, Trinh & Mekonnen 2023; Rastogi & Samyn 2015

Liite 5. Tulokset 4 (4)

Materiaali	Tekniikka	Kosteusbarrier WVTR (g/m ² x 24 h)	Happibarrier OTR (cm ³ /m ² /24 h)	Rasva/öljybarrier (Kit number)	Lähde
Mehiläisvaha- kitosaani	Paperille	52,8 (38 °C, RH=90 %)		hyvä	Adibi, Trinh & Mekonnen 2023; Zhang, Xiao & Qian 2014
PLA	Paperille	57	302		Kunam ym. 2022
	Pahville. cw=50 g/m ²	9,7 (25 °C, RH=50 %)			Adibi, Trinh & Mekonnen 2023
PHB		hyvä			Rastogi & Samyn 2015