

Jestivi ambalažni materijali

Gujinović, Monika

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:381199>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-04**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

JESTIVI AMBALAŽNI MATERIJALI

ZAVRŠNI RAD

MONIKA GUJINOVIĆ

Matični broj: 35

Split, lipanj 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ
ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA

JESTIVI AMBALAŽNI MATERIJALI

ZAVRŠNI RAD

MONIKA GUJINOVIĆ

Matični broj: 35

Split, lipanj 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY
MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING

EDIBLE PACKAGING MATERIALS

BACHELOR THESIS

MONIKA GUJINOVIĆ

Parent number: 35

Split, June 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski stručni studij: Zaštita i uporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020. godine.

Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić

Pomoć pri izradi:

JESTIVI AMBALAŽNI MATERIJALI

Monika Gujinović, 35

Sažetak:

Sama ideja o upotrebi jestivih zaštitnih filmova već duže vrijeme zaokuplja pažnju znanstvenika. Postupak prevlačenja hrane bilo voskovima ili želatinom patentiran je daleke 1800. godine. Jestivi filmovi nalaze se u upotrebi već niz godina (želatina, kapsule, ovitci za kobasice, prevlake od čokolade, šećera i od voska). Funkcija jestive ambalaže je ponuditi selektivnu prepreku za usporavanje migracije vlage, transporta plina, migracije ulja i masti te transporta otopljene tvari; poboljšati mehanička svojstva rukovanja hranom; poboljšati mehanički integritet ili osobine rukovanja hranom; zadržavati hlapljive spojeve okusa i nositi aditive za hranu poput antioksidansa i antimikrobnih sredstava. U ovom završnom radu objašnjeno je što je jestiva ambalaža, njezine vrste, svojstva kao i sama svrha primjene. U budućnosti se očekuje povećanje upotrebe jestivih materijala, njihov razvoj te poboljšanje svojstava.

Ključne riječi: jestiva ambalaža, zaštitni filmovi, jestivi filmovi, jestivi premazi

Rad sadrži: 48 stranice, 38 slika, 2 tablice i 60 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Danijela Skroza - predsjednica
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić – član – mentor

Datum obrane: 10. lipnja 2021.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate professional study: Materials protection and recycling

Scientific area: Tehnical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was aproved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 6, December 15 and 16, 2020.
Mentor: Ph. D. Miće Jakić, assistant professor
Technical assistance:

EDIBLE PACKAGING MATERIALS

Monika Gujinović, 35.

Abstract:

The idea of using edible protective films has long captured the attention of scientists. The process of coating food with wax or gelatin was patented as far back as the 1800s. Edible films have been used for many years (gelatin, capsules, sausage casings, chocolate, sugar and wax coatings). The function of edible packaging is to offer a selective barrier to retard the migration of moisture, gas transport, oil and fat migration and solute transport; improve the mechanical handling properties of foods; improve the mechanical integrity or handling characteristics of the food; retain volatile flavor compounds and carry food additives such as antioxidants and antimicrobials. In this bachelor thesis, it is explained what edible packaging is, its types, properties as well as the purpose of application. In the future, it is expected to increase the use of edible materials, their development and improved properties.

Keywords: edible packaging, protective films, edible films, edible coatings

Thesis contains: 48 pages, 38 figures, 2 tables and 60 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD, Danijela Skroza, assistant professor - chair person
2. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant professor - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant professor – member - supervisor

Defence date: June 10th, 2021.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Miće Jakića, u razdoblju od siječnja do ožujka 2021. godine.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Mići Jakiću na pomoći tijekom izrade završnog rada i ostalim djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju.

Posebice veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili najveća podrška tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Koristeći dostupnu literaturu provesti istraživanje o svojstvima i primjeni jestivih ambalažnih materijala s posebnim naglaskom na jestive filmove.
2. Istražiti utjecaj dodataka na svojstva jestivih ambalažnih materijala, kao i tehnologije pripreme i primjene jestivih filmova s naglaskom na buduće trendove u industriji pakiranja.

SAŽETAK

Sama ideja o upotrebi jestivih zaštitnih filmova već duže vrijeme zaokuplja pažnju znanstvenika. Postupak prevlačenja hrane bilo voskovima ili želatinom patentiran je daleke 1800. godine. Jestivi filmovi nalaze se u upotrebi već niz godina (želatina, kapsule, ovitci za kobasice, prevlake od čokolade, šećera i od voska). Funkcija jestive ambalaže je ponuditi selektivnu prepreku za usporavanje migracije vlage, transporta plina, migracije ulja i masti te transporta otopljene tvari; poboljšati mehanička svojstva rukovanja hranom; poboljšati mehanički integritet ili osobine rukovanja hranom; zadržavati hlapljive spojeve okusa i nositi aditive za hranu poput antioksidansa i antimikrobnih sredstava. U ovom završnom radu objašnjeno je što je jestiva ambalaža, njezine vrste, svojstva kao i sama svrha primjene. U budućnosti se očekuje povećanje upotrebe jestivih materijala, njihov razvoj, te poboljšanje svojstava.

Ključne riječi: jestiva ambalaža, zaštitni filmovi, jestivi filmovi, jestivi premazi

SUMMARY

The idea of using edible protective films has long captured the attention of scientists. The process of coating food with wax or gelatin was patented as far back as the 1800s. Edible films have been used for many years (gelatin, capsules, sausage casings, chocolate, sugar and wax coatings). The function of edible packaging is to offer a selective barrier to retard the migration of moisture, gas transport, oil and fat migration and solute transport; improve the mechanical handling properties of foods; improve the mechanical integrity or handling characteristics of the food; retain volatile flavor compounds and carry food additives such as antioxidants and antimicrobials. In this bachelor thesis, it is explained what edible packaging is, its types, properties as well as the purpose of application. In the future, it is expected to increase the use of edible materials, their development and improved properties.

Keywords: edible packaging, protective films, edible films, edible coatings

Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Ambalaža	2
1.2. Jestivi ambalažni materijali	8
1.2.1. Polisaharidi	11
1.2.2. Lipidi	23
1.2.3. Proteini	25
1.2.4. Kompozitni materijali.....	27
1.3. Dodatci jestivim filmovima	29
1.3.1. Omekšavala.....	30
1.3.2. Emulgatori.....	32
1.3.3. Antimikrobne tvari	33
1.3.4. Antioksidansi.....	34
1.4. Bionanokompoziti.....	36
1.5. Tehnologija pripreme jestivih filmova	37
2. EKSPERIMENTALNI DIO	41
2.1. Pregled znanstvene literature	41
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	42
4. ZAKLJUČCI.....	44
5. LITERATURA	45

UVOD

Ambalažni sustav (engl. *packaging system*) sastoji se od proizvoda (koji može biti u bilo kojem obliku), ambalaže (od različitog materijala) u kontaktu s proizvodom; i okoline (koju definira temperatura, vlažnost, kisik, itd.). Osnovna funkcija ambalaže je smanjenje reakcija koje utječu na stabilnost upakiranog sadržaja. Da bi ambalaža na optimalan način mogla ispuniti sve svoje funkcije potrebno ju je uskladiti s vrstom robe koja će se pakirati, sa svojstvima materijala od kojeg je roba izrađena i s pojavnim oblicima robe i njihovim karakteristikama.¹ U novije vrijeme sve se češće primjenjuju jestivi ambalažni materijali. Jestivi zaštitni filmovi mogu se definirati kao tanki sloj materijala koji potrošač može konzumirati. Takav film može potpuno prekriti proizvod ili se može primijeniti kao sloj između komponenti hrane. Primjeri industrijske proizvodnje jestive ambalaže je primjena prirodnih ovitaka (kobasice i drugi mesni proizvodi), čokoladnih ili šećernih glazura (lješnjak, badem, voće, bomboni, kolači), te voskova (voće). Od suvremenih zaštitnih filmova zahtijeva se: dobra barijera prema vlazi, dobra barijera na kisik i dobra mehanička i organoleptička svojstva. Svrha jestivih filmova nije u zamjeni za nejestive-sintetičke ambalažne materijale. Njihova primjena očituje se u tome da djeluju na sveukupno poboljšanje kvalitete hrane, povećavaju njenu trajnost i/ili smanje udio upotrijebljene ambalaže.²

1. OPĆI DIO

1.1. Ambalaža

Ambalaža predstavlja sve proizvode, bez obzira na prirodu materijala od kojeg su izrađeni, a upotrebljavaju se za držanje, čuvanje, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe (od sirovina do gotovih proizvoda) tijekom transporta robe od proizvođača do korisnika ili potrošača. Da bi se roba zaštitila i na siguran način transportirala, skladištila i dostavila krajnjem korisniku treba je staviti u odgovarajuću posudu, omot ili slično, odnosno u odgovarajuću ambalažu. Ambalaža je sredstvo koje prihvaća robu i štiti je do uporabe. Ambalaža štiti robu od mehaničkih, klimatoloških, kemijskih i mikrobioloških utjecaja, ali isto tako štiti okolinu od mogućeg štetnog utjecaja robe. Prema materijalu od kojeg je izrađena ambalaža može biti papirna i kartonska, metalna, staklena, drvena, tekstilna, ambalaža od polimernih materijala i višeslojnih materijala koji se još nazivaju i laminati. Prema osnovnoj namjeni u prometu robe ambalaža se dijeli na prodajnu (primarnu), skupnu (sekundarnu) i transportnu (tercijarnu) ambalažu. Prema trajnosti dijeli se na povratnu i nepovratnu. Povratna ambalaža je ona ambalaža koja se, nakon što se isprazni, ponovo upotrebljava u istu svrhu, a nepovratna se upotrebljava za pakiranje samo jednom.¹



Slika 1. Različite vrste ambalaže ³



Slika 2. Primjer reciklaže ambalaže i njezine različitosti ⁴

Osnovne funkcije koje ambalaža mora zadovoljiti, bez obzira na vrstu robe, su sljedeće:

- zaštitna
- skladišno-transportna
- prodajna
- uporabna
- ekološka funkcija.¹

Zaštitna funkcija

Ambalaža mora zaštititi robu od trenutka pakiranja, tijekom transporta, skladištenja, prodaje i tijekom uporabe. Na cijelom tom putu ambalaža i roba izloženi su mehaničkim naprezanjima, djelovanju klimatskih elemenata, mikroorganizama, insekata i glodavaca. Ambalaža s dobro realiziranom zaštitnom funkcijom mora zaštititi robu od bilo kojeg vanjskog utjecaja koji bi mogao uzrokovati fizikalne, kemijske ili mikrobiološke promjene robe.¹



Slika 3. Oznake zaštite koje možemo pronaći na ambalaži ⁵

Skladišno-transportna funkcija

Ambalaža s dobro riješenim skladišno-transportnim funkcijama omogućava racionalno korištenje skladišnog i transportnog prostora. Realizacija ovih funkcija ovisi o obliku i dimenzijama ambalaže i njenoj usklađenosti s dimenzijama zapakirane robe. Ambalaža kvadratnog oblika bolje iskorištava prostor transportne ambalaže, vozila ili skladišta, u odnosu na ambalažu u obliku valjaka ili nekog nepravilnog oblika gdje može ostati i više od 20% neiskorištenog prostora. Roba se u transportu vrlo često slaže na palete. Paleta je drvena podloga izrađena od dasaka određenih normiranih dimenzija. To je vrsta pomoćne opreme koja omogućava formiranje kompaktnog i čvrstog paketa, složenog iz raznih vrsta komadne robe. Da bi se što bolje iskoristio skladišni i transportni prostor dimenzije ambalaže trebaju biti usklađene s dimenzijama palete, stoga je Europska federacija za pakiranje (*European Packaging Federation*, EPF) izradila tzv. modul-sustav dimenzija ambalaže i slaganja na palete. Preporuka je da bruto masa robe ne prelazi 1 t, a da visina složene robe na paleti bude oko 1 m.¹



Slika 4. Drvena euro paleta ⁶

Prodajna funkcija

Prodajne funkcije ambalaže usklađuju se sa suvremenim razvojem trgovine robom široke potrošnje, odnosno samoposlužnom tehnikom prodaje. Prodajna ambalaža racionalizira prodaju, odnosno pakira se ona količina robe koja odgovara potrebama kupca. Kolika će biti količina robe zapakirana u prodajnu jedinicu ambalaže ovisi o vrsti robe, načinu njezine uporabe, trajnosti, kupovnoj moći potrošača, itd. Ambalaža koja ima dobro realiziranu prodajnu funkciju povećava opseg prodaje. Ona mora privući pažnju kupca, izazvati njegovu zainteresiranost u vrlo kratkom vremenu, prenijeti mu poruku te ga potaknuti na kupnju, pridobiti kupčevo povjerenje i stvoriti povoljan opći dojam, tako da je kupac spreman platiti više za izgled, uvjerljivost i pouzdanost boljeg pakiranja. Budući da je upravo prodajna ambalaža zamijenila ulogu trgovca u suvremenim maloprodajnim trgovinama ona mora sadržavati sve informacije koje je ranije kupac dobivao od prodavača. Na ambalaži se moraju nalaziti sve potrebne informacije o nazivu proizvoda, proizvođaču, porijeklu, sastavu, roku i načinu uporabe, datumu proizvodnje i načinu čuvanja. Prodajna ambalaža također mora jamčiti kvalitetu i količinu zapakirane robe, odnosno mora jamčiti kupcu da nitko prije njega nije ambalažu otvarao ili oštetio i da se unutra nalazi upravo ona količina robe koja je na ambalaži istaknuta.¹



Slika 5. Sastav i prosječna hranjiva vrijednost prikazana na ambalaži Coca-cole ⁷

Uporabna funkcija

Ambalaža s dobro realiziranom uporabnom funkcijom treba omogućiti lako otvaranje, pripremu robe za uporabu, uzimanje potrebne količine robe bez rasipanja i ponovno zatvaranje ukoliko se roba ne troši odjednom. Ambalažni materijal i oblik ambalaže određuju način na koji će se ambalaža otvarati. Ambalaža od papira, kartona, polimernih i metalnih folija uglavnom se lako otvara kidanjem, deformacijom poklopca ili bez deformacije. Metalna i staklena ambalaža teže se otvara i ponekad otvaranje zahtjeva uporabu specijalnih pomagala koja se u tom slučaju prilažu ambalaži ili takav predmet kupac mora imati. Nakon što je roba iz nje izvađena, ambalaža bi trebala na neki drugi način korisno poslužiti npr. kao povratna ambalaža, ukras ili za čuvanje nekih drugih predmeta.¹



Slika 6. Različite ambalaže s različitim načinom otvaranja ⁸⁻¹¹

Ekološka funkcija

Ekološka funkcija ambalaže nametnula se u posljednjih dvadesetak godina kao posljedica brige za zaštitu okoliša. S obzirom na rastuće količine odbačene ambalaže Republika Hrvatska u skladu s propisima Europske Unije donosi sve veći broj propisa vezanih za gospodarenje ambalažnim otpadom (*NN 97 8.8.2005 Pravilnik o ambalaži i ambalažnom otpadu, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva RH*). Ekološka funkcija ambalaže može se realizirati na različite načine: pakiranjem u ambalažu od recikliranog materijala, uporabom povratne ambalaže, smanjivanjem broja omota oko prodajne jedinice proizvoda, prodajom većeg broja prodajnih jedinica u skupnoj ambalaži, uporabom biorazgradljivih materijala i jestive ambalaže za prehrambene proizvode.¹



Slika 7. Oznaka za povratnu ambalažu ¹²

1.2. Jestivi ambalažni materijali

Jestivo pakiranje čine jestivi filmovi, folije, prevlake (premazi) i vrećice. Jestivi filmovi (254 μm) ili folije ($>254 \mu\text{m}$) su samostalne strukture koje se zasebno proizvode i primjenjuju za potpuno prekrivanje proizvoda ili kao sloj između komponenti hrane. Funkcija jestivog pakiranja je omogućiti selektivnu barijeru prema migriranju plinova i vlage, ulja i masti, otopina; poboljšati mehanički integritet hrane; zadržati hlapljive komponente (miris i okus) hrane; sadržavati aditive (antioksidansi i antimikrobne tvari). Mnoge od navedenih funkcija praktički su identične onima za sintetske (nejestive) ambalažne filmove.^{13,14} Međutim, otpornost jestivih filmova ili prevlaka na migraciju vodene pare smatra se mjerodavnom karakteristikom. Jestivi ambalažni materijali su sami po sebi biorazgradljivi, što se smatra najvećom prednošću, a istovremeno predstavlja i najveće ograničenje u primjeni. Koncept primjene zaštitnih jestivih filmova ili prevlaka za produljenje životnog vijeka hrane nastao je po uzoru na prirodne zaštitne prevlake poput kore voća i povrća. Postupak prevlačenja hrane bilo voskovima ili želatinom patentiran je daleke 1800. godine. Jestive prevlake i filmovi su u biti prirodni polimeri koje ljudi i životinje, bez zdravstvenih rizika, mogu izravno konzumirati. Iako se smatraju dobrom alternativom za sintetske i biorazgradljive polimere, nisu namijenjeni niti će ikada zamijeniti nejestive ambalažne materijale na bazi petrokemikalija. Njihova primjena temelji se na njihovoj ulozi „pomoćnika”, kao dodatak za poboljšanje ukupne kvalitete, sigurnosti, raznolikosti, produljenja roka trajanja i pogodnosti proizvoda za potrošača, smanjenja otpada i povećanja ekonomske učinkovitosti ambalažnog materijala.¹⁴

Prednosti primjene jestivih filmova nad tradicionalnim polimernim ambalažnim materijalima na bazi petrokemikalija su sljedeće:

- Mogu se konzumirati zajedno s pakiranim proizvodom bez otpada;
- Čak i ako se filmovi ne konzumiraju, razgrađuju se lakše nego tradicionalni materijali i tako pridonose smanjenju onečišćenja okoliša, proizvode se isključivo iz obnovljivih izvora;
- Pod uvjetom da su u njih ugrađeni začini, bojila i razni aditivi, poboljšavaju organoleptička svojstva pakirane hrane;
- Mogu nadopuniti hranjivu vrijednost hrane, posebice ako su izrađeni od proteina;

- Mogu se koristiti za pojedinačno pakiranje hrane koja se inače tako ne pakira (grah, grašak, orasi, jagode);
- Mogu se primijeniti kao svojevrsna barijera s ciljem sprječavanja migracije vlage i otopina između slojeva različitih komponenti u heterogenoj hrani kao što je pizza, pite i slatkiši;
- Mogu biti nosači antimikrobnih i antioksidacijskih tvari, a mogu se primijeniti i na površini hrane za kontrolu difuzije konzervansa s površine u unutrašnjost hrane;
- Konačno, mogu se primijeniti u višeslojnim pakiranjima zajedno s nejestivim materijalima, pri čemu će unutarnji sloj (u kontaktu s hranom) biti upravo jestivi film.²



Slika 8. Oblaganje jabuke jestivim voskom ¹⁵

Barijerna svojstva

Slaba barijerna svojstva (osobito u uvjetima visoke vlažnosti) dobro su poznata karakteristika najčešće korištenih biomaterijala (papir, celofan). Stoga ih je nužno presvući (obložiti) sa sintetičkim polimerima kako bi se postigla željena barijerna svojstva nužna za pakiranje hrane. Polisaharidni filmovi su izrazito neotporni na vodenu paru i ostale polarne tvari pri velikoj vlažnosti, dok su pri uvjetima umjerene vlažnosti odlične barijere za kisik i ostale nepolarne tvari (arome i ulja). Brzina prijenosa vodene pare filmova na bazi škroba su 5-6 puta veće u odnosu na konvencionalne filmove izrađene od sintetičkih polimera (nafta). Barijerna svojstva biomaterijala ovise o ambijentalnoj vlažnosti, izuzev PLA (polilaktidna kiselina) i PHA [poli(hidroksialkanoat)]. PHB (poli-3-hidroksibutirat) je bolja barijera na kisik u odnosu na PET [poli(etilen-tereftalat)] i PP (polipropilen).¹⁴

Tablica 1. Propusnost vodene pare kod različitih filmova²

Filmovi	Propusnost vodene pare $\times 10^{12} \text{ mol mm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	Debljina mm	T/°C	RH/%
Škrob	142	1,190	38	100-30
Natrijev kazeinat	24,7	-	25	100-0
Metilceluloza	7,78	0,025	25	52-0
Kukuruzni zein	6,45	0,200	21	85-0
Hidroksipropilme til-celuloza	5,96	0,019	27	85-0
Glicerol monostearat	5,85	1,750	21	100-75
Pšenični gluten – Glicerol	5,08	0,050	30	100-0
Pšenični gluten – Oleinska kiselina	4,15	0,050	30	100-0
Miofibrilni proteini ribe	3,91	0,060	25	100-0
Pšenični gluten – Karnauba vosak	3,90	0,050	30	100-0
Hidroksipropil celuloza	2,89	0,075	30	11-0
Tamna čokolada	0,707	0,610	20	81-0
Polietilen niske gustoće	0,0482	0,025	38	95-0
Polietilen visoke gustoće	0,0122	0,025	38	97-0
Pčelinji vosak	0,0122	0,120	25	87-0
Pšenični gluten – dvosloj pčelinjeg voska	0,0230	0,090	30	100-0

Karnauba vosak	0,0185	0,100	25	100-0
Aluminijska folija	0,000289	0,025	38	95-0

RH/% - Opseg relativne propusnosti vodene pare: 1,5-100%

Mehanička svojstva

Jestivi ambalažni materijali se smatraju dobrom alternativom za neke primjene zbog jedinstvenih svojstava uključujući dobra mehanička svojstva. Omekšavala se dodaju pripravcima za stvaranje filma radi poboljšanja mehaničkih svojstava filma smještanjem u njihovu polimernu mrežu.¹⁷ Primjena bionanokompozitnih materijala za izradu jestivih ambalažnih materijala obećava, a doista i omogućava, poboljšanje barijernih i mehaničkih svojstava.¹⁴ Premaz mora dobro prianjati uz proizvod te ne smije imati ni najmanja mehanička oštećenja. Npr. kod škroba, zbog slabih mehaničkih svojstava, uglavnom krhkosti škroba amorfne regije formirane amilozom, dodaju se omekšavala kako bi se prevladale lomljivosti filmova uzrokovane opsežnim intermolekularnim silama, time poboljšavajući fleksibilnost i proširljivost. S druge strane, alginat formira filmove nakon isparavanja otapala, te dodavanjem kalcija može poboljšati mehanička ali i barijerna svojstva. Polisaharidi tvore mrežu odgovornu za dobra mehanička svojstva, ali imaju slabu prepreku za prijenos vodene pare.¹⁹

1.2.1. Polisaharidi

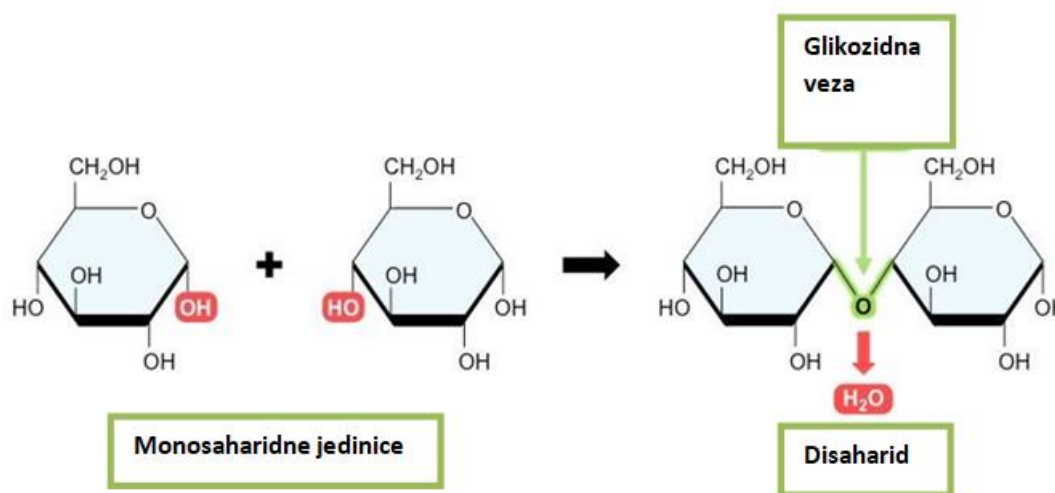
Polisaharidi su složeni ugljikohidrati sastavljeni od monosaharida međusobno spojenih glikozidnim vezama. To su najčešće makromolekule (polimeri) u prirodi koje imaju ključnu ulogu u pohrani energije biljaka (škrob) ili kao temeljni građevni element od kojeg je sačinjen egzoskelet biljaka i životinja (celuloza i hitin).¹⁴

Istraživano je više vrsta polisaharida i njihovih derivata u svrhu možebitne primjene kao jestivog pakiranja:

- široko su rasprostranjeni i lako dostupni u prirodi
- dostupnost i lagana prerada omogućavaju nisku cijenu
- kao rezultat velikog broja –OH skupina (hidroksilnih skupina) i drugih hidrofilnih vrsta u njihovoj strukturi, vodikova (H) veza ima važnu ulogu u formiranju i uporabnim svojstvima jestivih filmova

- polisaharidni filmovi pokazuju dobra mehanička i barijerna svojstva, osobito učinkovita naspram uljima i lipidima, ali zbog hidrofilne prirode predstavljaju vrlo slabu barijeru na vlagu.^{2, 13}

Od polisaharidnih filmova i njihovih derivata najčešće se spominju alginat, pektin, karagenan, škrob, hidrolizati škroba i celulozni derivati. Zbog hidrofilne prirode, ovi polimeri predstavljaju vrlo slabu barijeru na vlagu.²

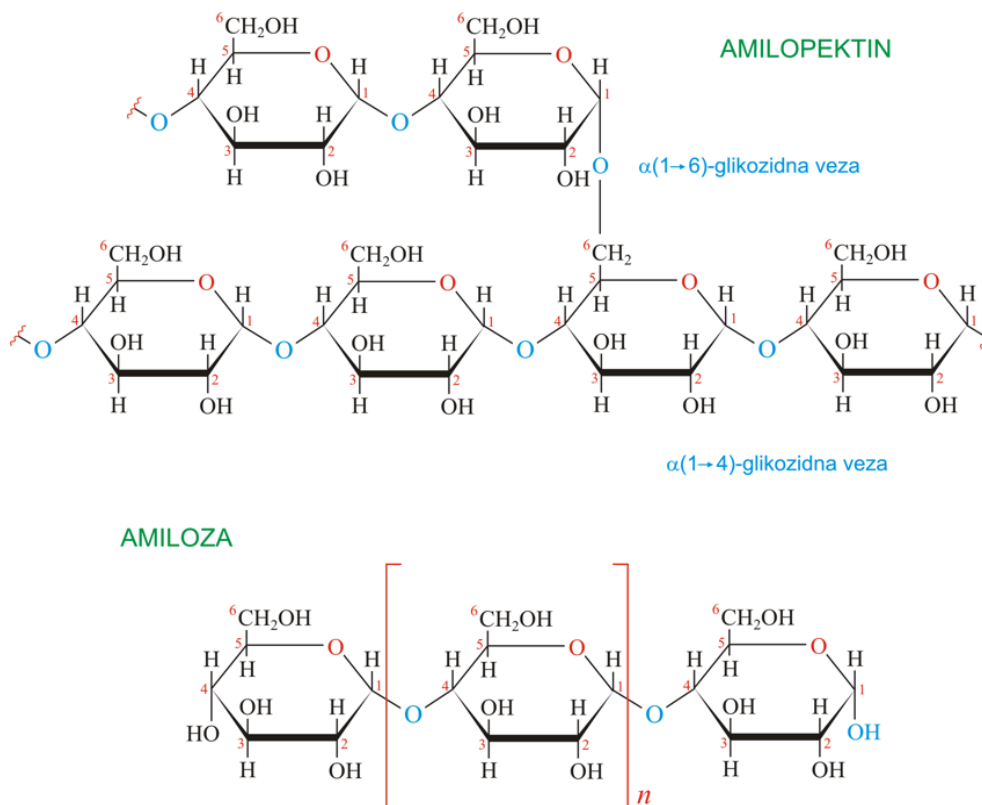


Slika 9. Nastajanje polisaharida (disaharida) od više monosaharida ¹⁶

1.2.1.1. Škrob

Škrob je polisaharid koji biljke koriste za skladištenje molekula glukoze (pohrana energije). Nakuplja se u plodovima, sjemenkama, gomoljima i korijenju. Škrob je smjesa dvaju različitih polimera, amiloze (oko 20%) i amilopektina (oko 90%). Amiloza je linearni polimer koji se sastoji od nekoliko stotina ostataka glukoze međusobno povezanih $\alpha(1\rightarrow4)$ glikozidnim vezama. Amilopektin je razgranati polimer sastavljen od dugog lanca, od nekoliko tisuća, ostataka glukoze međusobno povezanih $\alpha(1\rightarrow4)$ -glikozidnim vezama i bočnih lanaca koji su s njima povezani $\alpha(1\rightarrow6)$ -glikozidnim vezama (prosječno na svakih 25 ostataka glukoze).¹⁴ Izvorne molekule škroba raspoređuju se u obliku škrobnih granula u kojima se amiloza i amilopektin strukturiraju H-vezanjem na izmjenični način izmjenjivanja u smjesama amorfnih prstenova.¹⁷ Da bi se poboljšala topljivost u vodi, može se provesti djelomična eterifikacija škroba (s visokim udjelom amiloze) s propilen oksidom, čime se dobivaju hidroksipropilirani derivati. Amiloza, škrob s visokim udjelom amiloze i hidroksipropilirani derivati škroba primjenjuju se kao zaštitne jestive prevlake prehrambenih proizvoda; predstavljaju

kisikovu i lipidnu barijeru, poboljšavaju izgled, teksturu i olakšavaju rukovanje. Najčešće se koriste za pekarske proizvode, konditorske proizvode, tijesta i mesne proizvode.¹⁴

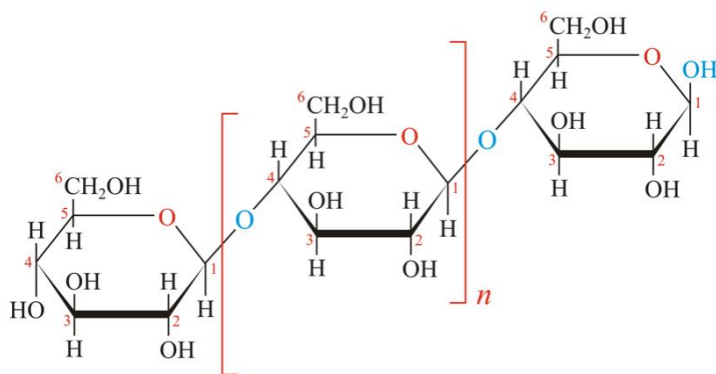


Slika 10. Kemijska struktura amilopektina i amiloze ¹⁸

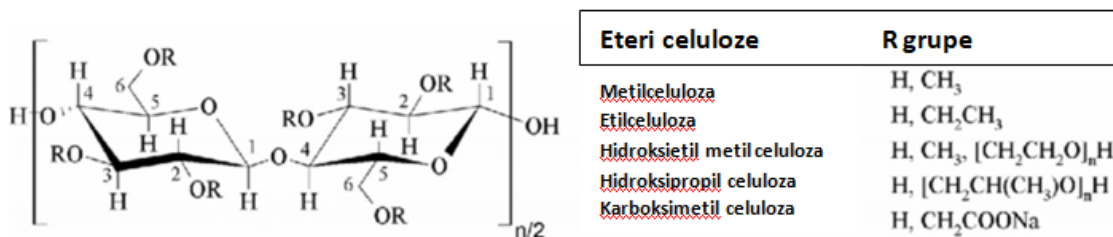
Filmovi na bazi škroba imaju neke nedostatke u usporedbi s konvencionalnim sintetskim polimerima. Vlačna čvrstoća je relativno visoka, ali postotak rastezanja je nizak što rezultira lošim mehaničkim svojstvima. Iako su ti filmovi hidrofilni materijali, škrobni filmovi s uređenom kristalnom strukturom manje su osjetljivi na vlagu i na relativnu vlažnost okoliša. Još jedna alternativa za poboljšanje ovih svojstava je miješanje škroba s drugim biopolimerima ili sintetskim polimerima, poput poli(vinil-alkohola) (PVAL), koji omogućuje održavanje njegove biorazgradljivosti i poboljšava mehanička svojstva.¹⁹ Hidroksipropilirani amilozni škrobni filmovi su fleksibilni, transparentni, otporni na masnoće, termozataljivi i relativno nepropusni za plin. Međutim, ti filmovi su osjetljivi na vodu.²

1.2.1.2. Celuloza

Celuloza je bijela vlaknasta tvar, bez okusa i mirisa. Predstavlja najbogatiji obnovljivi izvor polimera dostupan u prirodi, te je najčešće korištena sirovina za biorazgradljive filmove zbog svoje obnovljivosti, niske cijene, netoksičnosti, biokompatibilnosti i biorazgradljivosti te kemijske stabilnosti. Celuloza se može izolirati iz drva, pamuka, konoplje i biljnih materijala. Ove karakteristike čine celulozna vlakna najboljim općim izborom za prirodna punila plastičnih materijala.¹⁹ Celuloza se sastoji od linearnih lanaca povezanih (1→4)-β-glikozidnom vezom. Netopljiva je u vodi zahvaljujući čvrsto upakiranim polimernim lancima i visokokristalnoj strukturi koja joj je dodijeljena pravilnom strukturom i nizom hidroksilnih skupina. Topljivost u vodi može se povećati eterifikacijom da bi se dobili celulozni derivati.¹⁷



Slika 11. Kemijska struktura celuloze²⁰



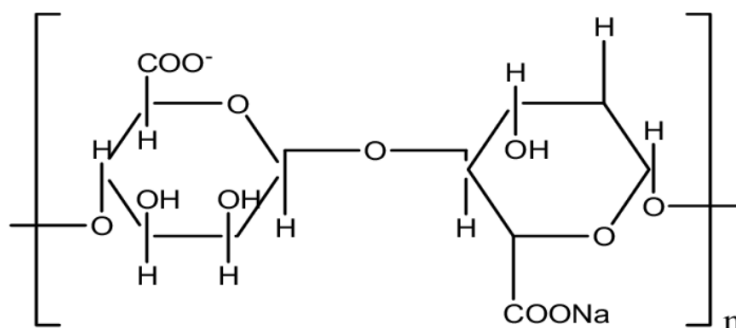
Slika 12. Kemijska struktura derivata celuloznih etera²¹

Brojne OH skupine u strukturi celuloze rezultiraju nastankom jakih vodikovih veza koje čine celulozu netopljivom i povezuju skupine celuloznih lanaca u fibrile.¹⁴ Derivati celuloze su izvedeni tako da tvore jestive filmove. Međutim, kada se celuloza tretira pomoću alkalija (za bubrenje) i nakon toga kemijskom reakcijom (s propilen oksidom, metil kloridom ili klorooctenom kiselinom), tvori vodotopljive filmove (karboksimetil celuloza, metil celuloza ili hidroksipropilceluloza). Od njih je samo hidroksipropil

celuloza jedini jestivi polimer koji je termoplastičan, i stoga se može prerađivati ekstrudiranjem i injekcijskim prešanjem. Film karboksimetil celuloze pokazuje dobru otpornost na kisik, ugljični dioksid i lipide; ali pokazuje lošu otpornost na vodenu paru. Filmovi na bazi derivata celuloze potpuno su bez mirisa, prozirni, žilavi, elastični, slabo otporni na vodu, ali vrlo otporni na masti i ulja.² Najčešći celulozni eteri su metil celuloza (MC), hidroksipropil celuloza (HPC), hidroksipropil metilceluloza (HPMC) i karboksimetilceluloza (CMC) i svi imaju dobra svojstva stvaranja filma. MC ima izvrsna svojstva stvaranja filмова, kao i visoku topljivost i učinkovita svojstva kisikove i lipidne barijere. Vodotopljive, jestive vrećice MC-a i HPMC-a komercijalno se koriste za isporuku prethodno vaganih sastojaka suhe hrane.¹⁴

1.2.1.3. Alginati

Alginati su soli alginatne kiseline ekstrahirane iz smeđih morskih trava, odnosno izrazito anionski polimeri koji, u reakciji s dvovalentnim ili trovalentnim kationima, imaju sposobnost trenutnog geliranja. Najčešće se primjenjuje Na-alginat.¹⁴



Slika 13. Kemijska struktura molekule natrijevog alginata ²²

Jestivi gelovi nastaju interakcijama kalcijevih iona i poliguluronata. Jestivi gelovi su nepovratni, osim ako se tretiraju jakim kelatnim agensima pri alkalnom pH. Kad se vrući gelovi ohlade, dolazi do slabe povezanosti Ca^{2+} alginata. Sporo oslobađanje kalcijevih iona pokazuje čvršću umreženu strukturu. Alginatni filmovi su slabo propusni za vodenu paru, ali dodatak kalcija smanjuje propusnost vodene pare što ih čini netopljivima u vodi. Alginat je sposoban stvoriti jak gel ili netopljivi polimer u reakciji s polivalentnim metalnim kationima (poput kalcija).²³ Alginat brzo upija vodu i koristi se kao sastojak u raznim proizvodnim industrijama poput papira, tekstila, farmacije,

stomatologije, protetike i različitih vrsta medicinskih proizvoda.¹³ Poznato je da alginatna ambalaža posjeduje specifične karakteristike poput dobre vlačne čvrstoće, elastičnosti, otpornosti na kidanje, krutosti, mehaničke otpornosti, otpornosti na ulje, sjaj i da je bez okusa i mirisa. Alginat je vjerojatno najrašireniji esencijalni biopolimer u novije vrijeme.²⁴ Stvaranje alginatnog gela prilično je složen proces. Udio i duljina bloka guluronske kiseline (G-blokovi) u polimernom lancu, sposobnost vezanja broja divalentnih iona, vrsta želirajućih iona i uvjeti želiranja snažno utječu na hidrogelska svojstva alginata. Veća količina G-blokova stvorit će krute i guste gelove, dok će veća količina M-blokova (ostatak manuronske kiseline) izgraditi fleksibilne, porozne gelove. Stoga je difuzijska rezistencija gelova koji sadrže pretežno visok sadržaj poliguluronskog alginata prema spojevima visoke molekulske mase veća.²⁵



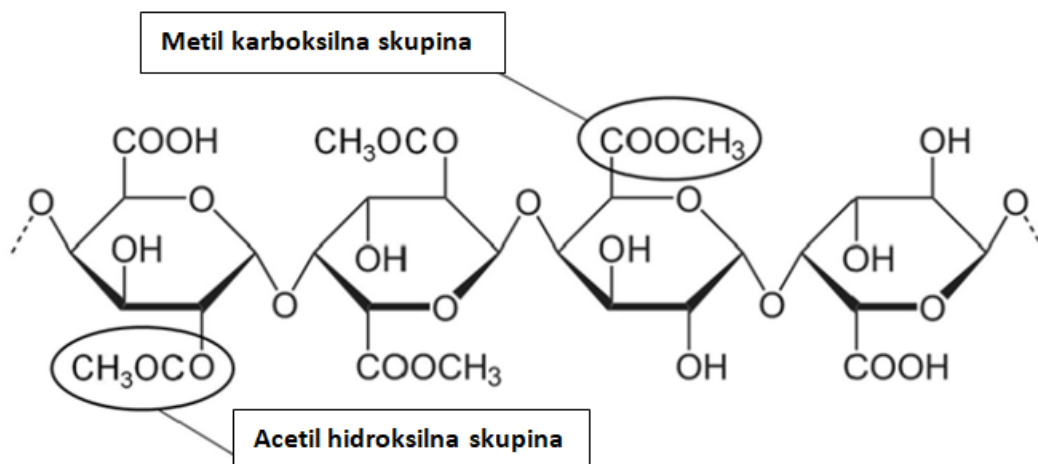
Slika 14. Na-alginat u prehrambenoj industriji primjenjuje se kod proizvodnje gumenih bombona²⁶

Ovdje je natrijev alginat izvrsno sredstvo za geliranje i djelotvoran zgušnjivač. Zbog tih svojstava, široko se koristi u proizvodnji delicija kao što su marmelada, žele i sladoled. Alginat može biti prisutan i u umacima, konzerviranom mesu i ribljim proizvodima, u raznim prehrambenim koncentratima i proizvodima od svježeg sira.²⁶

1.2.1.4. Pektin

Pektin je heterogeni polisaharid, uglavnom pripremljen od komine jabuke i kore citrusa, modificira se akrilamidom cijepljenjem, nakon čega slijedi umrežavanje s glutaraldehidom. Akril modificirani pektin hidrogel pokazao je bolja svojstva geliranja i stvaranja polimera u odnosu na matični polimer.²⁷ Pektin je kompleksna skupina

strukturnih polisaharida biljnog porijekla, koju uglavnom čini polimer D-galakturonske kiseline različitog stupnja esterifikacije s metilom. Kako ovaj film karakterizira visoka propusnost na vodenu paru, za povećanu primjenu suhog pektinskog filma ovaj nedostatak se može riješiti prevlačenjem lipidima.²



Slika 15. Pojednostavljena shema molekule pektina s mogućim priloženim skupinama metila i acetila²⁸

Prehrambena industrija često koristi pektin za pripremu slatkiša, deserta, voćnih punjenja, želea, mliječnih proizvoda, majoneze i kečapa ako je potrebno. Polisaharid jabuke ima veću vrijednost u konditorskoj industriji. Za proizvodnju konzerviranih proizvoda ili mliječnih proizvoda uglavnom se koristi polisaharid citrusa, odnosno citrusni pektin.²⁹



Slika 16. Jabučni i citrusni pektin²⁹

Pektini su kiseli i topljivi u vodi, a uglavnom se upotrebljavaju kao sredstvo za geliranje u proizvodnji džemova, voćnih sokova i pekarskih punila te kao stabilizirajuća sredstva u mlijeku, piću i jogurtu. Zbog svojstava geliranja, upotreba pektina kao sirovine za pripremu jestivih filmova istraživana je posljednjih godina. Filmovi na bazi pektina imaju dobre rezultate kod svojstava propusnosti plinova, ali i slaba svojstva barijere

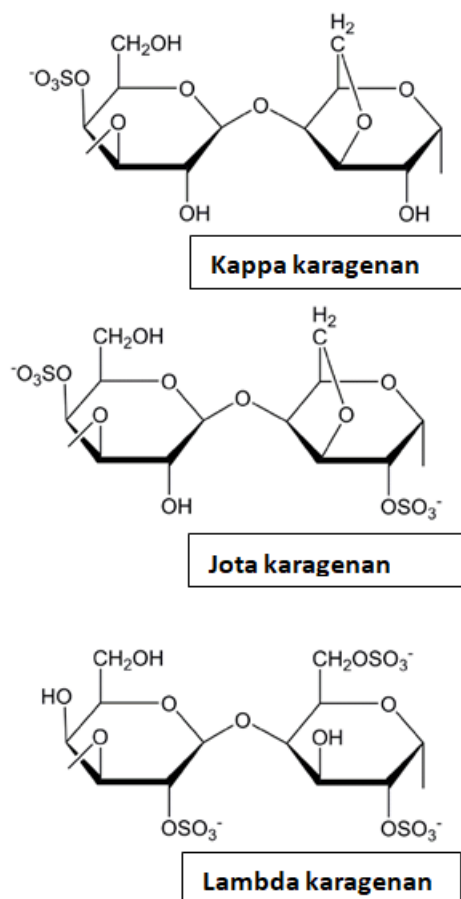
vode iako se ti filmovi koriste za usporavanje gubitka vlage i migracije lipida. Pektin nema antimikrobnih svojstava. Filmovi izrađeni s čistim pektinom promoviraju mikrobni rast jer je pektin izvor ugljika za rast gljivica i bakterija.¹⁹ Utvrđeno je da je hidrogel na bazi pektina / želatine citokompatibilan sa stanicama B16 melanoma. Dodavanje glicina pomaže u procesu zacjeljivanja pa takvi hidrogelovi mogu djelovati kao dobar materijal za zacjeljivanje rana.²⁷ Jestivi film pektina može nastati isparavanjem vode iz pektinskog gela. Pektinske prevlake istražene su zbog njihove sposobnosti da usporavaju gubitak vlage i migraciju lipida te poboljšavaju rukovanje i izgled hrane.¹⁷

1.2.1.5. Karagenan

Karagenani su sulfatni polisaharidi dobiveni iz stjenki stanica crvene morske trave. Oni se prema sadržaju sulfata kategoriziraju u tri vrste: κ (20%), ι (33%) i λ (41%).²³ Karagenan je složena smjesa od najmanje pet različitih polimera na bazi galaktoze.¹⁴ Uglavnom su sastavljeni od jedinica šećera D-galaktoze i 3,6-anhidro-D-galaktoze sa sulfatom kao glavnim supstituentima, zajedno s nekim metilnim eterima.²⁷ Karagenan proizvodi termoreverzibilne gelove u vodenoj otopini. Korištenje jestivih filmova od karagenana pronašlo je primjenu u pakiranju mesa, peradi i ribe za sprečavanje površinske dehidracije, crijeva za kobasice, suhe, krute i masne hrane.²³



Slika 17. Jestivi film od karagenana u crijevima za kobasice ³⁰

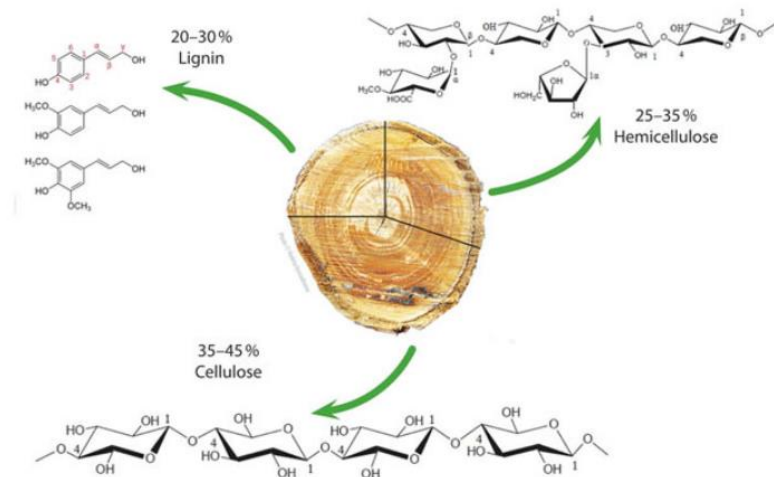


Slika 18. Kemijska struktura κ , ι i λ karagenana ³¹

Karagenan se primjenjuje u raznim namirnicama kako bi zadržale antimikrobne tvari te za smanjenje gubitka vlage, oksidaciju, dezintegraciju, a proučavan je i za formiranje kapsulacije.³² Glavne primjene karagenana su u prehrambenoj industriji, posebno u mliječnim proizvodima. Učinkovitost i primjenu u prehrambenoj industriji karagenan može zahvaliti svojstvima zgušnjavanja, želiranja i stabiliziranja. Geliranje se može dalje poboljšati upotrebom odgovarajućih iona soli (Ca i K). Jota karagenani stvaraju mekane elastične gelove i u vrućoj i u hladnoj vodi, dok se karagenan tipa κ otapa tek zagrijavanjem tvoreći čvrste i lomljive gelove. κ karagenan modificiran je različitim postupcima poput dodavanja sredstava za stvaranje pora, nanočestica i prirodnih umreživača kako bi prilagodio svoja fizikalna i kemijska svojstva povećavajući njegovu primjenjivost u raznim biomedicinskim poljima i područjima pakiranja hrane.²⁷

1.2.1.6. Hemiceluloza

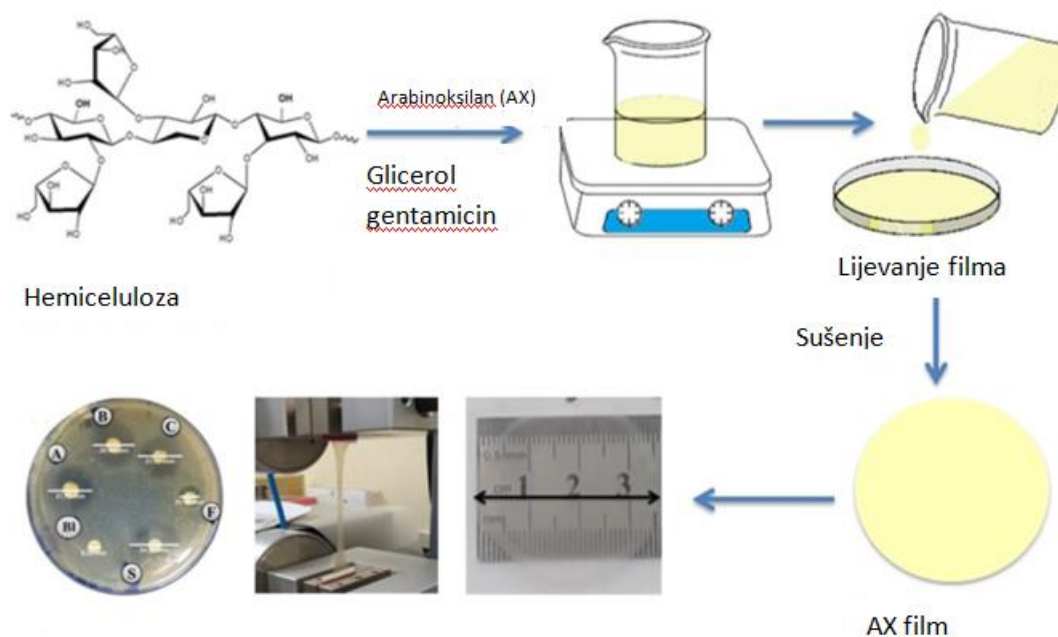
Hemiceluloza je polisaharid niske molekulske mase koji se sastoji od jedne ili više sljedećih molekula: ksiloze, arabinoze, galaktoze i uronske kiseline. Glavni lanac polioza može sadržavati samo jednu jedinicu (ksilani), ili dvije ili više jedinica (glukomanani). Četiri glavne skupine hemiceluloza mogu se definirati prema njihovoj primarnoj strukturi: ksiloglikani (ksilani), manoglikani (manani), β -glukani i ksiloglukani. Podgrupe su dalje definirane unutar glavnih skupina. U tijeku su istraživanja upotrebe hemiceluloze kao materijala za pakiranje hrane na biološkoj osnovi, koristeći glukuronoksilan (primarna hemiceluloza u tvrdom drvetu) i arabinoksilan (primarna hemiceluloza u jednogodišnjim biljkama, poput ječma).¹⁴



Slika 19. Sastav drva³³

Ksilani čine sastavni dio u tvrdom drvu, a mogu se pronaći i u drugim biljkama kao što su trave, žitarice i bilje. Hemiceluloze predstavljaju perspektivni obnovljivi polimerni resurs za biopolimere, kemikalije i bioenergiju. Od celuloze se razlikuju po tome što su sastavljeni od različitih jedinica šećera, nižom molekulskom masom i razgranatošću. Hemiceluloze imaju stupanj polimerizacije 80–200. Hemiceluloze se kiselinama prilično lako hidroliziraju u svoje monomerne komponente. Vjeruje se da hemiceluloze također štite vlakna od mehaničkih oštećenja u pulpi i stoga su neophodni za postizanje visoke kvalitete celuloznih vlakana i prinosa u kemikalijama za proizvodnju celuloze. U literaturi su zabilježene razne mogućnosti kemijske modifikacije hemiceluloze, poput esterifikacije, eterifikacije (npr. alkoksilacija, kationizacija ili karboksimetilacija) i metakrilacije. Eterifikacija izvedena pomoću takozvanih glicidilnih reagensa - poput

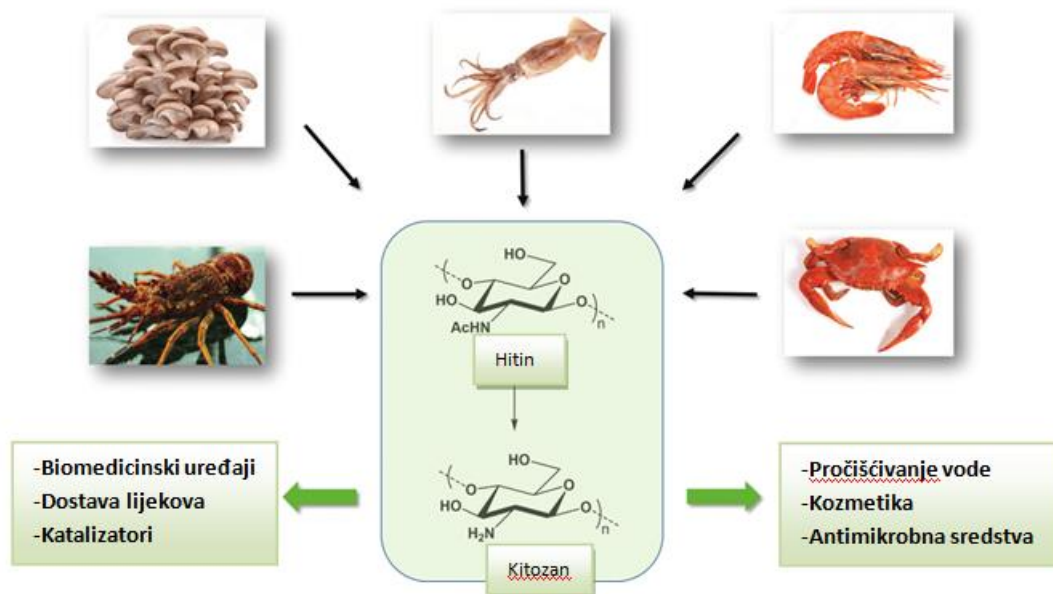
propilenoksida s epoksidnom funkcionalnošću - uvijek stvara novu slobodnu hidroksilnu skupinu kao rezultat otvaranja epoksidnog prstena. Ostali primjeri mogućnosti modifikacije su oksidacija položaja C₆ u karboksilnu kiselinu (npr. TEMPO oksidacija) ili derivatizacija u azid, koji se dalje mogu pretvoriti u amino skupine ili se koristiti za takozvanu "klik" kemiju. Hemiceluloze se koriste kao aditivi u proizvodnji papira, npr. za nanošenje barijera, aditivi za hranu, zgušnjivači, hidrogel, emulgatori, komponenta boje premaza itd.³⁴



Slika 20. Razvoj i karakterizacija filmova temeljenih na hemicelulozi³⁵

1.2.1.7. Hitin

Hitin je drugi najzastupljeniji polisaharid (pored celuloze) koji se nalazi u egzoskeletu beskralješnjaka i sadrži ponavljajuće jedinice (1,4) povezane 2-deoksi-2-acetamido-b-D-glukoze.²³ Kitozan je derivat hitina, dobiven djelomičnom deacetilacijom hitina u krutom stanju pri alkalnim uvjetima (NaOH) ili enzimskom hidrolizom (hitin deacetilaza).³⁶ Nalazi se u staničnim stijenkama gljiva, egzoskeletima člankonožaca, insekata, mekušaca i glavonožaca.³⁷ Učinkovitost kitozana varira i ovisi o vrsti mikroorganizama. Antimikrobno djelovanje kitozana povezano je s oslobađanjem ili pozitivnom migracijom protoniranih frakcija glukozamina iz biopolimera u hranu.¹⁴



Slika 21. Izvori i uporaba hitina i kitozana ³⁸

Zbog svojih funkcijskih svojstava, antimikrobnog i antioksidacijskog djelovanja, sposobnosti stvaranja filma i svojstava vezivanja, široko je korišten kao premaz. Kitozan kao premaz ima različite uloge na povrću; može usporiti rast određenih gljivica, uključujući *Colletotrichum musae*, *Lasiodiplodia theobromae* i *Fusarium spp.* i *Botrytis cinerea*. U proizvodima obloženim kitozanom uočeno je usporeno sazrijevanje, smanjena proizvodnja etilena, odgođene promjene pH vrijednosti boje i titrabilne kiselosti.³⁹ Viskoznost otopina kitozana može se razlikovati s vrstom otapala koje se koriste, što utječe na svojstva filma. Amino skupine kitozana omogućavaju kemijsku modifikaciju, jer kationske skupine mogu reagirati s bilo kojim negativno nabijenim tvarima, npr. mastima, kolesterolom, osnovnim ionima i proteinima.¹⁷ Iz hitina i kitozana mogu se ekstrudiranjem dobiti filmovi za izradu ambalaže za pakiranje hrane. Međutim, njihova temeljna svrha je u obliku jestive prevlake produljiti rok trajanja svježeg voća i povrća.¹⁴ Jestivi su filmovi za oblaganje koji kontrolirano oslobađaju antimikrobne supstance, antioksidanse i arome. Reduciraju parcijalni tlak kisika, te kontroliraju brzinu respiracije. Antimikrobna su baktericidna i fungicidna pakiranja koja mjere kontaminaciju plijesnima u prehrambenoj proizvodnji. Primjerice, premazivanje jagoda, malina i grožđa s kitozanom reducira pojavu patogenih mikroorganizama tijekom 18 dana čuvanja na 4 °C.¹⁹



Slika 22. Premazivanje jagoda kitozanom kao zaštita od truljenja ⁴⁰

1.2.2. *Lipidi*

Lipidi su masne kiseline s atomima ugljika (u rasponu od 14 do 18) dobivene iz biljnih ulja i voskova. Lipidi pokazuju nisku propusnost vodene pare zbog svoje hidrofobne prirode. Međutim, propusnost hidrokoloida za vodenu paru može se poboljšati dodavanjem lipida, stvarajući jestive kompozite koji imaju i hidrofilna i hidrofobna svojstva.²³ Lipidi su skupina prirodnih spojeva netopljivih u vodi. Mogu se dobiti iz prirodnih voskova (kandelila, karnauba, pčelinji i vosak od rižinih mekinja), voskova na bazi nafte (parafin i polietilenski vosak), ulja (parafinsko, mineralno, biljno), acetoglicerida i oleinske kiseline.¹⁴ Lipidi su najprikladniji za primjene u kojima gubitak vode i dehidracija trebaju biti minimalni. Prevlake lipida korisne su za smanjenje površinskih oštećenja pri rukovanju voćem i povrćem.²³



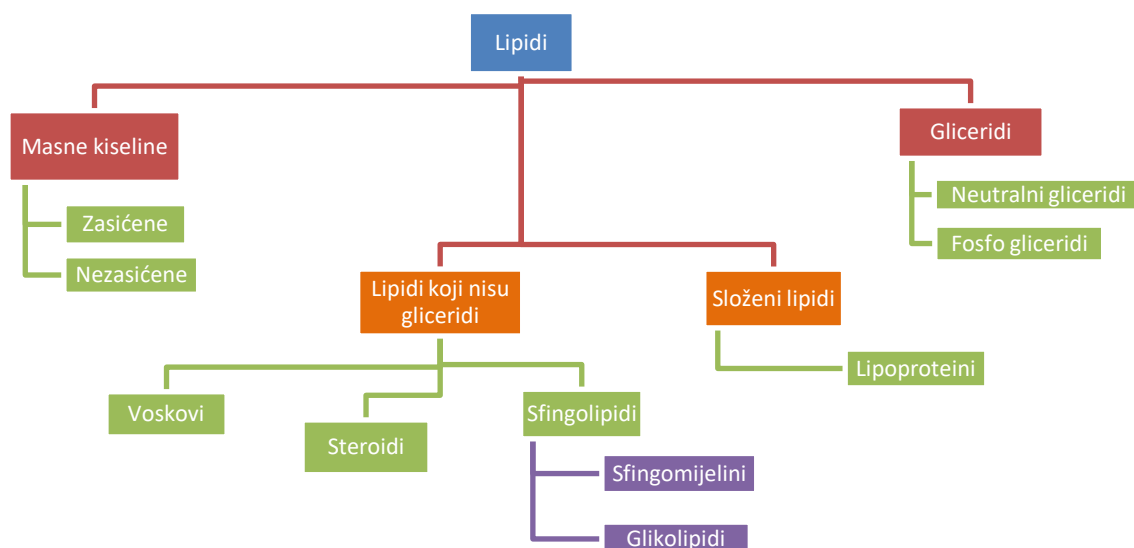
Slika 23. Prirodni izvori lipida ⁴¹

Za razliku od polisaharida i proteina, lipidi nemaju veliki broj ponavljajućih jedinica, ne tvore velike makromolekule, odnosno nisu biopolimeri. Zbog toga ne mogu formirati jednolike samostalne (samostojeće) film strukture. Pokazuju određene nedostatke kao što su voštani okus i tekstura, užeglost i masna površina. Lipidni filmovi su vrlo kruti (lomljivi), neprozirni i osjetljivi na oksidaciju.¹⁴

Prema njihovu podrijetlu dijele se u dvije skupine:

- lipidi životinjskog podrijetla; nalaze se u svim vrstama mesa, u ribi, maslacu, siru, vrhnju, itd.
- lipidi biljnog podrijetla; nalaze se u biljnim uljima, margarinu, itd.

Uloga lipida u prehrani vrlo je važna. Oni sadrže određene vitamine (A, D, E, K), esencijalne masne kiseline (linolnu i linolensku kiselinu), sudjeluju u sintezi različitih hormona, itd.



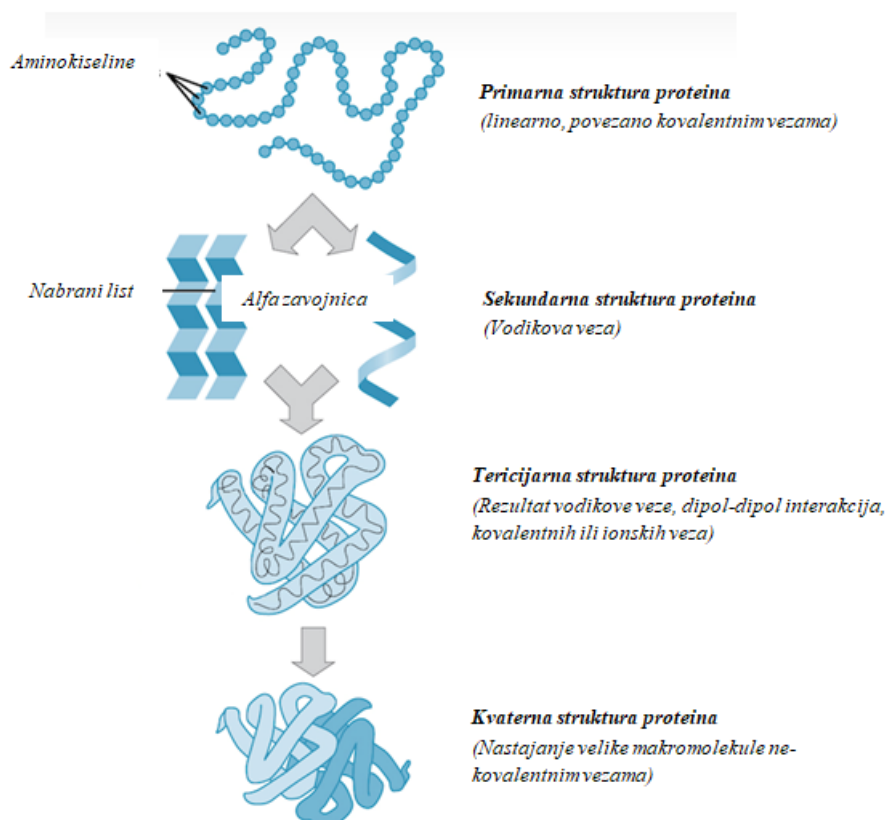
Slika 24. Klasifikacija lipida ⁴²

Neki lipidi zahtijevaju otapala ili visoke temperature za lijevanje ako su čvrsti pri sobnoj temperaturi, što otežava primjenu. Svojstva masnih kiselina i lipida izvedenih iz njih izrazito ovise o njihovom fizikalnom stanju, duljini lanca i stupnju zasićenja. Općenito, talište i hidrofobnost ovih skupina povećavaju se duljinom lanca i smanjuju s brojem dvostrukih veza.²³ Lipidi i smole su jestivi, biorazgradljivi i kohezivni biomaterijali. Većina lipida i jestivih smola su meke krutine pri sobnoj temperaturi. Mogu se izraditi u bilo kojem obliku sustavima za lijevanje i oblikovanje nakon

toplinske obrade.⁴³ Kvarenje hrane uglavnom je posljedica oksidacije lipida i sastojaka hrane, promjene boje mioglobina u rezovima svježeg mesa ili enzimskog truljenja svježeg rezanog proizvoda. Mnogi jestivi lipidni materijali koriste se i za dodavanje sjaja.¹⁷

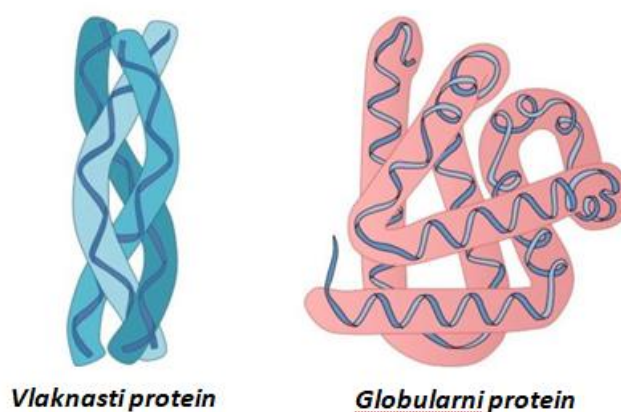
1.2.3. Proteini

Proteini ili bjelančevine su heteropolimeri izgrađeni od više stotina aminokiselina (monomera) međusobno povezanih peptidnim vezama. Svaka od ovih aminokiselina sadrži centralni C atom vezan na H, -COOH, -NH₂ i R skupinu.¹⁴ Struktura bjelančevina kategorizirana je u četiri grupe: primarne (linearni raspored aminokiselina povezanih kovalentnom vezom), sekundarne (aminokiseline se savijaju tvoreći oblik zavojnice ili sloja vodikovom vezom), tercijarne (trodimenzionalna struktura kao rezultat vodikove veze, interakcije dipol-dipol, kovalentne veze ili ionske veze) i kvaterne (vezanje višestrukih polipeptida da bi se stvorila velika makromolekula nekovalentnim vezama).²³



Slika 25. Strukturne kategorije proteina ⁴⁴

Temeljna razlika između proteina i polisaharida je što se proteini sastoje od barem 20 aminokiselina (heteropolimer), a polisaharidi od jednog monomera, najčešće glukoze (homopolimer).¹⁴ Mehanička svojstva proteinskih filmova bolja su od svojstava polisaharida zbog njegove jedinstvene strukture. Međutim, propusnost vodene pare proteinskih filmova je veća, a mehanička čvrstoća manja u usporedbi sa sintetskim polimerima. Proteini postoje u dva oblika: vlaknasti i globularni (micele). Vlaknasti proteini (kolagen) općenito su topivi u vodi, dok su globularni proteini (sojini proteini, albumin iz jaja i pšenični gliadin) topljivi u vodi i trebali bi biti denaturirani prije stvaranja filma.²³



Slika 26. Vlaknasti i globularni oblici proteina ⁴⁵

Mnogi proteini pokazuju termoplastično ponašanje, npr. kolagen, želatina, pšenični gluten, kazein, sirutka, sojine bjelancevine i miofibrilarni protein. Glavni mehanizam stvaranja proteina uključuje denaturaciju bjelancevina iniciranih toplinom, otapalima ili promjenom pH. Filmovi na bazi bjelancevina uglavnom imaju dobra mehanička i optička svojstva. Dobra su prepreka za transport kisika, ugljikovog dioksida, arome i lipida, ali imaju visoku propusnost vodene pare.¹⁷ Kada se koriste kao premazi na mesu, proteinski materijali osjetljivi su na proteolitičke enzime prisutne u tim namirnicama. Također, s obzirom na sve veći broj stanovnika koji su alergični na određene proteinske frakcije mlijeka, bjelanjaka, kikirikija, pšenice, soje itd., uporaba proteinskih filmova i premaza mora biti jasno naznačena na ambalaži. Crijeva od kolagenskih kobasica izrađena su od regeneriranog sloja goveđe kože; želatina je dobivena djelomičnom

hidrolizom kolagena. Filmovi na bazi kolagena predloženi su za prerađeno meso kako bi se smanjio gubitak skupljanja, te povećala sočnost.¹⁴



Slika 27. Kolagenska crijeva za kobasice ⁴⁶

1.2.4. Kompozitni materijali

Proizvodnjom dvokomponentnih ili višekomponentnih filmova moguće je ukloniti negativna svojstva pojedinačnih materijala. Provedena su istraživanja svojstava jestivih dvokomponentnih filmova načinjenih od različitih lipidnih materijala i hidroksipropil-metil celuloznog filma. Uočeno je da filmovi, debljine $2,5 \times 10^{-3}$ mm, koji sadrže čvrste lipide poput pčelinjeg voska, parafina, hydrogeniranog palminog ulja ili stearinske kiseline pokazuju propusnost vodene pare (pri 25 °C) od svega $0,2 \text{ gm}^{-2}\text{dan}^{-1}\text{mm Hg}^{-1}$ što je niže od propusnosti u slučaju polietilena niske gustoće (PE-LD). Preporuka znanstvenika je da se, za smrznute proizvode poput pizze i smrznutih pita, koriste dvokomponentni filmovi (sačinjeni od stearinske i palmitinske kiseline kao jednog sloja i hidroksipropil-metilceluloze kao drugog sloja) koji otežavaju prijenos vode između slojeva različitog sadržaja vlage. S povećanjem gradijenta relativne vlage ili temperature povećava se i prijenos vlage kroz dvokomponentni sloj.²



Slika 28. Smrznuti proizvod pakiran u ambalažni materijal izrađen od dvokomponentnog filma ⁴⁷

Jestivi filmovi na bazi polarnih biopolimera, tj. polisaharidi i proteini, općenito su djelotvorne plinske barijere i imaju umjereno dobra mehanička svojstva pri niskoj relativnoj vlažnosti. Međutim, bjelančevine i polisaharidi daju filmove osjetljive na vodu s lošim učincima propusnosti vode i izrazito smanjenog učinka plinske barijere i mehaničkim svojstvima pri visokoj vlažnosti. Suprotno tome, hidrofobni lipidi djelotvorni su protiv migracije vlage, ali njihova su mehanička svojstva znatno bolja od svojstava hidrokoloidnih filmova zbog svoje nepolimerne prirode. Većina do danas proučenih kompozitnih filmova uključuje kombiniranje lipidnih spojeva sa strukturnom matricom na bazi hidrokoloida. Lipidne komponente u formulaciji smanjuju propuštanje vode, dok hidrokoloidne komponente služe kao selektivne plinske barijere i pružaju čvrstoću i strukturnu cjelovitost. Općenito, kompozitni filmovi mogu se proizvesti ili kao hidrokoloidno-lipidni dvosloj ili kao stabilna lipidna emulzija u hidrokoloidnoj matrici. Dvoslojne kompozitne folije imaju zaseban drugi sloj načinjen od lipidne komponente preko filma na bazi hidrokoloida. U emulgiranim lipidnim kompozitnim filmovima lipidne kuglice se ravnomjerno raspršuju, ponekad uz pomoć emulgatora, i uvlače u cijelu osušenu kontinuiranu potpurnu matricu hidrokoloidnih komponenata. Dvoslojni film može se oblikovati pomoću dvije različite tehnike: tehnika premazivanja i tehnika emulzije. Tehnika premazivanja uključuje lijevanje ili kaširanje rastopljene otopine lipida ili lipida koji stvara film na osušeni, prethodno oblikovani polisaharid ili protein za pripremu dvoslojnih filmova, sličnih dvoslojnim kompozitnim plastičnim filmovima. Tehnika emulzije uključuje dodatak lipida u otopinu (filma) prije izlijevanja

i stvaranja emulzijskog filma. Dvoslojni film nastaje kasnije tijekom postupka sušenja od faze razdvajanja, jer otopina koja stvara film stvara nestabilnu emulziju.¹⁷

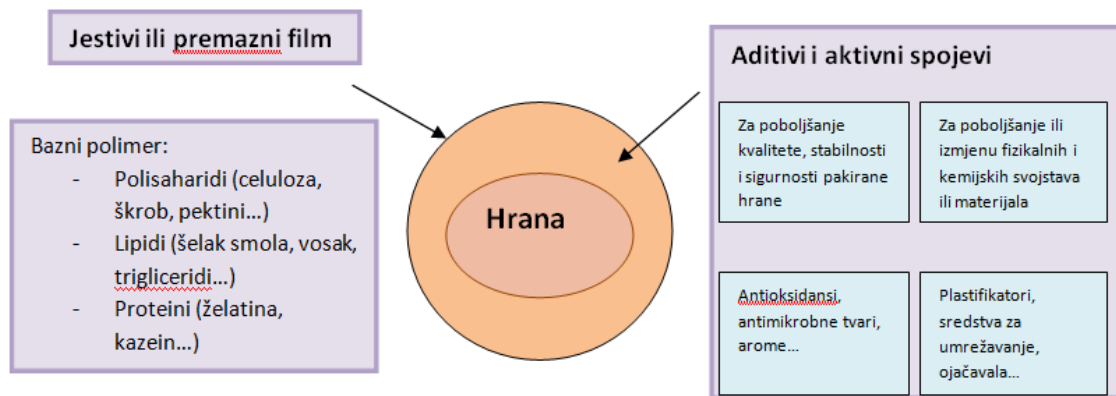


Slika 29. Temeljne tehnike oblikovanja dvoslojnih filmova ⁴⁸

Korištenje bionanokompozitnih materijala za jestivu ambalažu obećava poboljšanje zaštitnih i mehaničkih svojstava izvan onoga što bi se moglo postići uporabom makroskopskih ojačavajućih komponenata. Ujednačena disperzija nanočestica dovodi do vrlo velikog međufaznog područja matrice/punilo, što mijenja nanostrukturu, molekularnu pokretljivost, relaksacijsko ponašanje i posljedična toplinska i mehanička svojstva materijala. Nadalje, očekuje se da će nanokomponente poboljšati barijerna svojstva povećavajući promjenjivost puta kojim voda, plinovi ili spojevi niske molekulske mase prolaze kroz film.¹⁷

1.3. Dodatci jestivim filmovima

Dodatci ili aditivi filmovima su svi oni (drugi) materijali (ne materijali od kojih je film izrađen) čija je svrha poboljšati strukturalna i mehanička svojstva, te olakšati rukovanje navedenim filmovima.¹⁴



Slika 30. Jestivi filmovi i premazi ⁴⁹

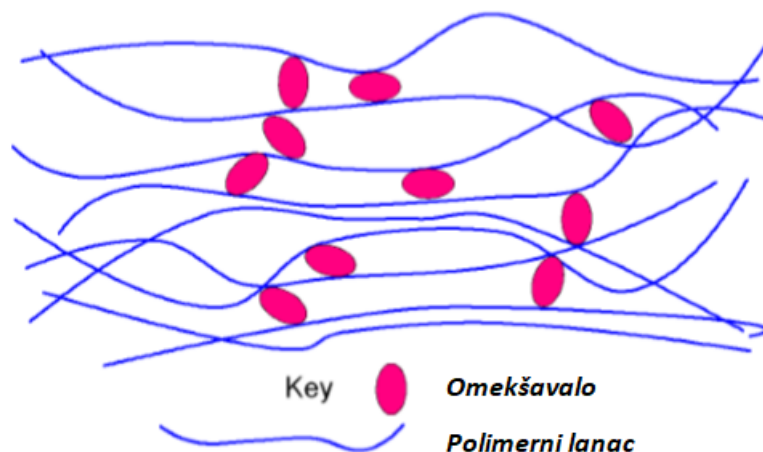
Kao dodatci filmovima najčešće se koriste omekšavala, emulgatori, antimikrobne tvari, antioksidansi, te bionanokompoziti. Brojni materijali se dodaju filmovima kako bi poboljšali svojstva, olakšali rukovanje ili poboljšali samu funkcionalnost.¹⁴ Oni pružaju dodatne aktivne funkcije jestivim filmovima i sustavima premaza za zaštitu prehrambenih proizvoda od oksidacije i kvarenja, što rezultira poboljšanjem kvalitete i povećanjem sigurnosti.⁴³

1.3.1. Omekšavala

Omekšavala su niskomolekulske hidrofilne tvari koje se općenito dodaju (10-60%) sa svrhom da se smanji krtost i poveća elastičnost, žilavost i otpornost na pucanje (lom). Oni smanjuju intermolekulske sile uzduž polimernog lanca što dovodi do smanjenja sile kohezije, rastezne čvrstoće (engl. *tensile strength*) i temperature staklastog prijelaza (engl. *glass transition temperature*).^{2,14}

U prehrambene svrhe najčešće se koriste:

- mono-, di- ili oligosaharidi (glukoza, fruktozno-glukozni sirup, sukroza);
- polioli (glicerol, sorbitol, derivati glicerola i poli(etilen-glikol));
- lipidi i njihovi derivati (fosfolipidi, masne kiseline i površinski aktivne tvari);
- voda (polisaharidni i proteinski filmovi).¹⁴



Slika 31. Kemijska struktura polimera s omekšavalom ⁵⁰

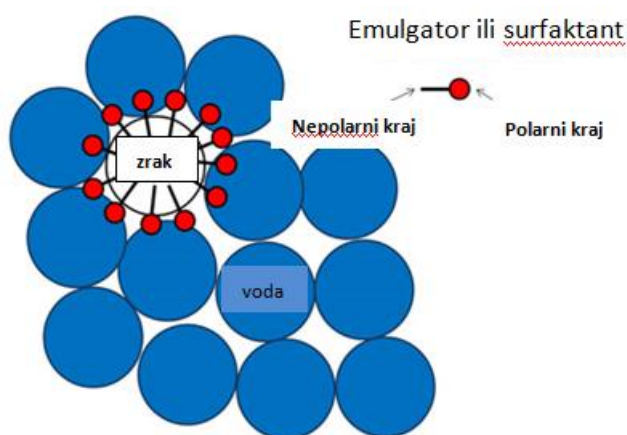
Omekšavala mijenjaju barijerna svojstva filmova povećavanjem propusnosti plina ili smanjenjem vlačne čvrstoće.¹⁷ Dodatkom omekšavala može se poboljšati elastičnost biopolimera smanjenjem temperature taljenja (T_m), viskoznosti taljevine, Youngova modula (YM) i staklišta (T_g).²⁴ Omekšavala bi trebala imati ista svojstva topljivosti kao i polimer u sustavu otapala (kako bi se spriječilo odvajanje omekšavala ili polimera tijekom nanošenja filma / premaza), imati visoko vrelište i trebali bi biti u stanju promijeniti fizikalna i mehanička svojstva tvari kada se ugrade u formulaciju. Voda je najčešće i najučinkovitije omekšavalo. Ipak, učinak omekšavanja vode u hidrofilnim biopolimerima otežan je zbog ovisnosti uvjeta okoliša kao što su relativna vlažnost i temperatura.²⁵

Dvije su glavne vrste omekšavala:

- sredstva sposobna za stvaranje vodikovih veza mogu biti u interakciji s polimerima prekidajući vezu polimer-polimer i održavajući veću udaljenost između polimernih lanaca
- sredstva sposobna za interakciju s velikim količinama vode kako bi zadržala više molekula vode mogu rezultirati većim sadržajem vlage i većim hidrodinamičkim radijusom.⁴³

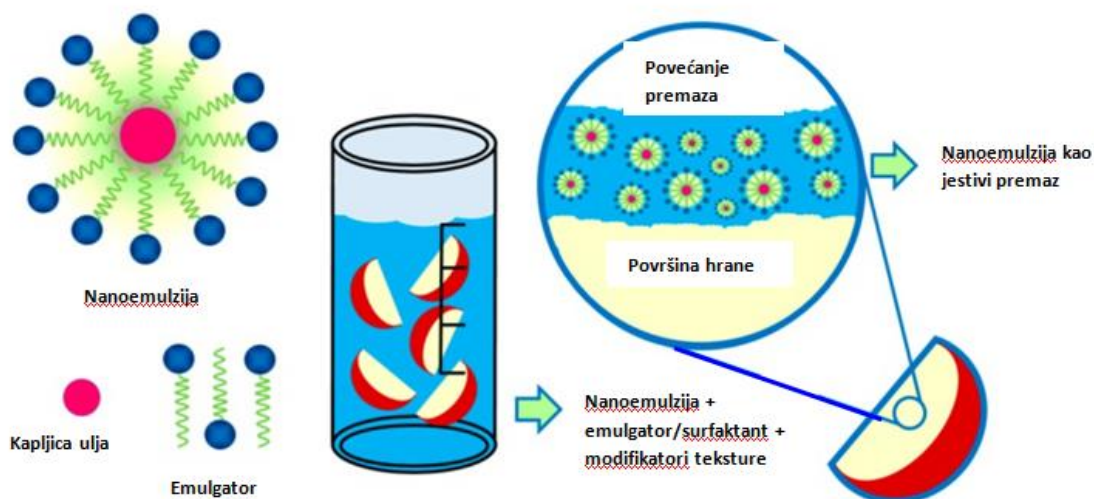
1.3.2. Emulgatori

Emulgatori su površinski aktivne tvari amfifilne prirode koja su sposobna smanjiti površinsku napetost na površini voda-lipid ili površine voda-zrak. Oni modificiraju površinsku energiju kako bi kontrolirali prijanjanje i kvašenje površine filma. Iako mnogi biopolimeri posjeduju određenu razinu sposobnosti emulgiranja, emulgatore je potrebno ugraditi u otopine za stvaranje filmova kako bi se proizveli lipidni emulzijski filmovi. U slučaju proteinskih filmova, neki proteini koji tvore film imaju dovoljnu sposobnost emulgiranja zbog svoje amfifilne strukture.⁴³



Slika 32. Djelovanje emulgatora na međupovršini voda-zrak ⁵¹

Dodaju se otopinama za premazivanje radi poboljšanja vlažnosti i nanošenja jednolike prevlake.¹⁷ Najčešće korišteni emulgatori su acetilirani monoglicerid, lecitin, glicerol monopalmitat, glicerol monostearat, polisorbitat 60, 65 i 80, Na-lauril-sulfat, sorbitan monooleat i sorbitan monostearat.¹⁴ Monogliceridi se koriste u jestivim filmovima kao emulgator za stabiliziranje emulgiranog filma. Acetilirani monogliceridi, koji su emulgatori u kojima je octena kiselina vezana za monogliceride, često se koriste u jestivim filmskim formulacijama za presvlačenje smrznute hrane zbog njihovih karakteristika.⁵²

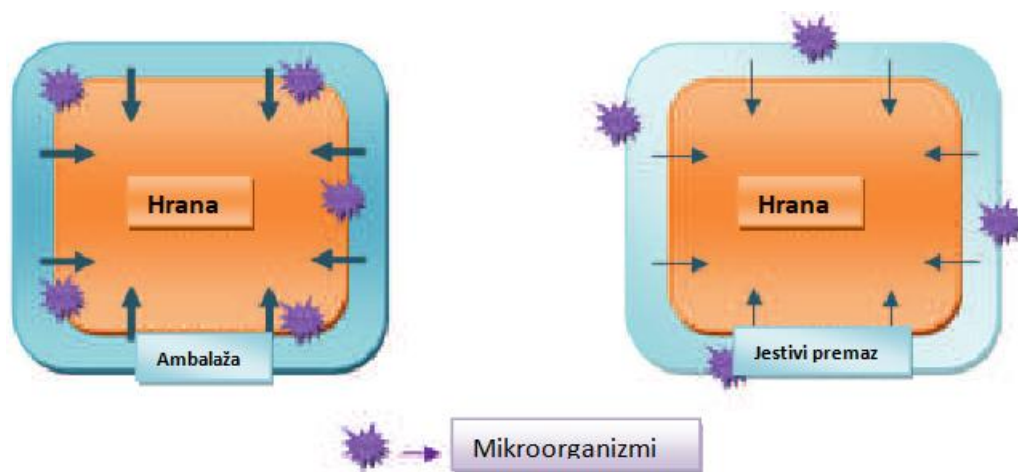


Slika 33. Nanoemulzija u jestivim oblogama, interakcija s hranom ⁵³

1.3.3. Antimikrobne tvari

Antimikrobna sredstva mogu se izravno dodati u formulaciju proizvoda, obložiti na njegovoj površini ili ugraditi u materijal za pakiranje. Izravni dodatak ovih spojeva može rezultirati pretjeranim količinama, što može promijeniti okus hrane.³² Pažljivo dizajniran antimikrobni materijal za pakiranje poboljšava, ne samo sigurnost pakirane hrane inhibiranjem patogenih bakterija, već i produljuje njihov vijek trajanja kontrolirajući kvarenje koristeći minimalne količine aktivnih spojeva. Međutim, mnogi su čimbenici važni za učinkovitost razvijenih antimikrobnih filmova u hrani. Neki od tih čimbenika uključuju odabir prikladnog antimikrobnog sredstva, prisutnost dovoljnih količina slobodnog topljivog antimikrobnog sredstva unutar filmova, brzinu otpuštanja antimikrobnog sredstva iz filma na površinu hrane, brzinu difuzije antimikrobnog agensa s površine hrane u unutrašnjost hrane, mikrobiološko opterećenje hrane i njezinu osjetljivost na mikrobiološko oštećenje, razinu onečišćenja površine hrane kritičnim bakterijskim patogenima, i prisutnost potpornih prepreka (hlađenje, modificirana atmosfera ili očuvanje vakuumske ambalaže, zaštitne kulture). Međutim, odabir prikladnog antimikrobnog agensa jedan je od najkritičnijih koraka u studijama aktivnog razvoja filma. Odabrano antimikrobno sredstvo trebalo bi biti dokazano antimikrobno sredstvo protiv glavnih ključnih patogena u različitim uvjetima (pH i temperatura

skladištenja) i trebalo bi biti stabilno u filmu i hrani na komercijalnim temperaturama (~ 4 °C) i u kućnim temperaturama hladnjaka između 4 i 10 °C.⁵⁴

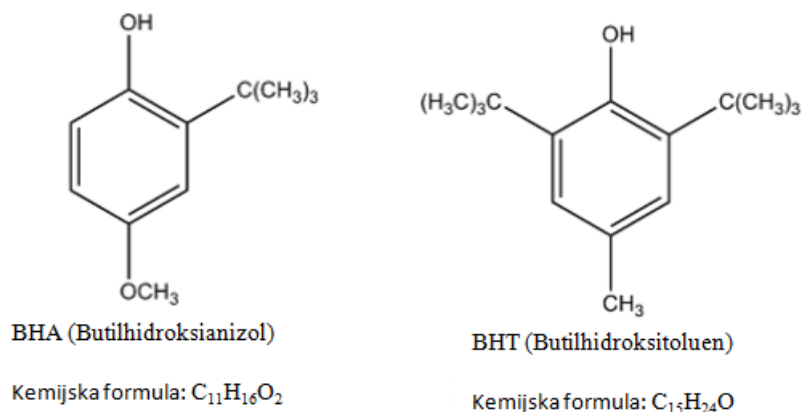


Slika 34. Antimikrobno pakiranje i jestivi premazni sustavi ⁵⁵

Antimikrobna sredstva koja se najčešće koriste su organske kiseline, kitozan, nisin, sustav laktoperoksidaze i neki biljni ekstrakti i njihova esencijalna ulja. Upotreba prirodnih aminokiselina dobivenih iz biljaka i esencijalnih ulja široko je proučavana; koncept uključuje upotrebu hlapljivih sastojaka iz ovih spojeva za pružanje AM (antimikrobnog) djelovanja. Iako AM sredstva kao što su esencijalna ulja i/ili njihove glavne komponente mogu pokazivati aktivnost AM protiv različitih mikroorganizama kada se ugrađuju u ambalažne materijale, svaka promjena u organoleptičkim svojstvima pakirane hrane mora biti uzeta u obzir i često je ograničavajući faktor.¹⁴

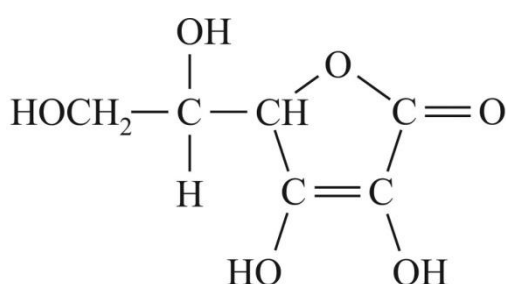
1.3.4. Antioksidansi

Antioksidansi su kemijski spojevi koji odgađaju početak ili usporavaju brzinu reakcije oksidacije. Antioksidansi se prema mehanizmu djelovanja široko klasificiraju kao primarni i sekundarni antioksidansi.¹⁷ Primarni antioksidansi („razbijači lanaca”) su primatelji (akceptori) slobodnih radikala koji odgađaju inicijaciju ili propagaciju autooksidacije; BHT (Butilhidroksitoluen) i BHA (Butilhidroksianizol).



Slika 35. Kemijska struktura BHA ($C_{11}H_{16}O_2$) i BHT ($C_{15}H_{24}O$) ⁵⁶

Sekundarni antioksidansi (preventivni) usporavaju oksidaciju deaktiviranjem kisika, apsorpcijom UV zračenja, apsorpcijom kisika ili promicanjem antioksidacijske aktivnosti primarnih antioksidansa; koriste se limunska kiselina, askorbinska kiselina, vinska kiselina. Askorbinska kiselina se opsežno koristi za izbjegavanje enzimskog truljenja voća ili povrća.⁵⁶



Slika 36. Askorbinska kiselina - strukturna formula i pakiranje askorbinske kiseline (vitamin C u prahu) kao proizvoda za slobodnu upotrebu ^{58,59}

Također, mnogobrojne biljke identificirane su kao izvor prirodnih fenolnih spojeva s antioksidacijskim djelovanjem; ekstrakti ružmarina, kadulje i timijana, te čajni katehini.⁸ Fenolni antioksidansi, koji su često ugrađeni u obloge i filmove na bazi alginata, ne djeluju kao apsorberi kisika, već sprječavaju stvaranje radikala bez masnih kiselina i, prema tome, njihovu apsorpciju kisika u autoksidaciji.²⁵ Antioksidansi su

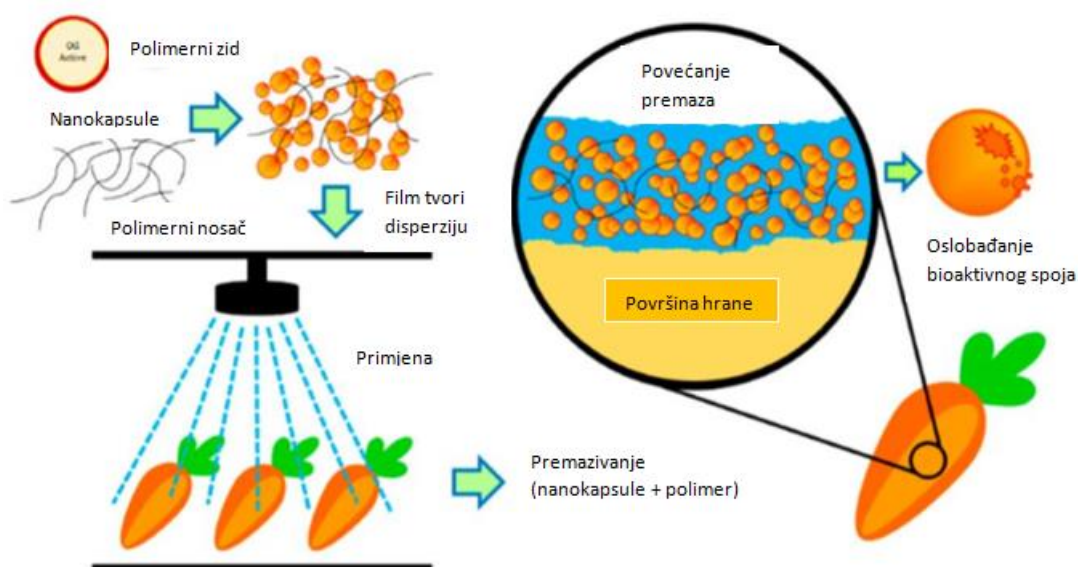
ugrađeni u plastične folije (posebno poliolefini) kako bi stabilizirali polimer i zaštitili ga od oksidacijske razgradnje. Potencijal evaporacije i migracije antioksidansa iz plastične ambalaže u hranu poznat je već dugi niz godina. Izazov leži u usklađivanju brzine difuzije s potrebama hrane.¹⁴

1.4. Bionanokompoziti

Bionanokompoziti su smjesa biopolimera s anorganskim ili organskim punilima nano veličina s određenim svojstvima veličine, geometrije i kemije površine.¹⁴ Primjena bionanokompozitnih materijala za izradu jestivih ambalažnih materijala obećava, a doista i omogućava, poboljšanje barijernih i mehaničkih svojstava. Nanokompoziti, posebice koncept polimernih nanokompozita zabilježio je ogroman uspjeh, s tim da su istraživanja na tom polju i dalje izrazito aktivna. Potaknuti tom idejom i primjerom, mnogobrojni istraživači odlučili su krenuti u istom smjeru i s jestivim biopolimerima. Dodatak anorganskih nanopunila u jestivi materijal poboljšava:

- zadržavanje okusa, kiselina, šećera, teksture i boje;
- stabilnost tijekom transporta i skladištenja;
- izgled pakiranja i reducira kvarenje hrane.

Također, nanočestice mogu poslužiti i kao nosači antimikrobnih tvari i aditiva. Ujednačena disperzija nano punila dovodi do vrlo velikog međupovršinskog područja matrice / punila, što mijenja molekulsku pokretljivost i posljedična toplinska i mehanička svojstva materijala. Najviše proučavani bionanokompoziti temelje se na nanoklavi i polisaharidima (škrob i njegovi derivati, celuloza, kitozan i pektin); ti nanokompozitni filmovi pokazuju poboljšana mehanička svojstva. Škrob je najviše proučavan polisaharid u bionanokompozitnim sustavima, uglavnom u njegovom plastificiranom stanju, ali i kao mješavina s PLA (polilaktidnom kiseinom), PCL (polikaprolaktonom), PBS (poli(butadien-stirenom), PHBV (kopolimer poli(3-hidroksibutirat- i 3-hidroksivalerat)) i PVOH (PVAL poli(vinil-alkohol)) ili s kemijski modificiranim (npr. acetiliranim) matricama škroba. Različiti parametri kao što su način razrade, afinitet polimera / gline i sadržaj gline mogu utjecati na strukturu i svojstva bionanokompozita koji se, prema tome, mogu precizno prilagoditi kontrolom prethodno spomenutih parametara.¹⁴



Slika 37. Nanočestice u jestivim prevlakama ⁵³

1.5. Tehnologija pripreme jestivih filmova

Metode pripreme filma i uvjeti postupaka premazivanja imaju važan utjecaj na fizikalna svojstva formiranog filma. Ujednačeno i bez oštećenja, tj. bez mjehurića i mehaničkih oštećenja, stvaranje filmova vrlo je važno za optimizaciju njegove funkcionalnosti.

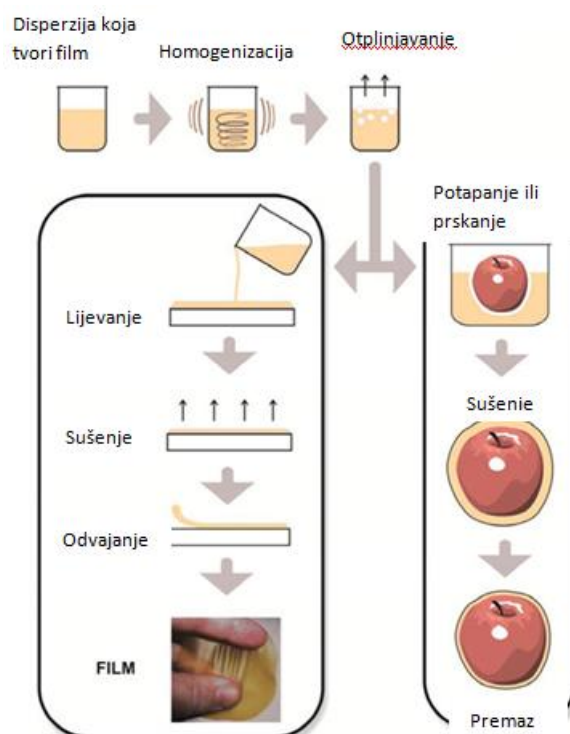
Mehanizmi nastanka jestivog filma navedeni su u nastavku:

- Jednostavna koacervacija: Taloženje ili fazna promjena hidrokoloida, koji je raspršen u vodi, postiže se slijedeći postupak isparavanja otapala (tj. sušenje); ugradnju hidrotopljivog neelektrolita (u kojem hidrokoloid nije topljiv, npr. etanol); podešavanje pH s dodatkom elektrolita koji potiče umrežavanje.
- Složena koacervacija: Taloženje polimernog kompleksa postiže se miješanjem dviju hidrokoloidnih otopina koje imaju suprotne naboje elektrona.
- Želiranje ili termička koagulacija: Taloženje ili geliranje postiže se zagrijavanjem makromolekule što uzrokuje njezinu razgradnju (npr: proteini poput ovalbumina) ili hlađenjem hidrokoloidne disperzije (npr: agar, želatina).

Principi proizvodnje tehnika filmova, iako su uvjeti različiti, slični su onima kod termoplastičnih filmova: lijevanje i ekstruzija. Način nanošenja i sposobnost premaza da prijanja na površinu hrane dvije su važne karakteristike jestivih premaza.²⁵

Tehnike u proizvodnji jestivih prevlaka moraju se prilagoditi samim karakteristikama materijala. Općenito se preporuča korištenje relativno velikih koncentracija bilo vodenih otopina, koloidnih disperzija ili emulzija za izradu filmova. Primjena i raspodjela materijala u tekućem obliku može se postići:

- ručnim premazivanjem pomoću četke
- prskanjem (sprej)
- samoomotavanjem spuštenog filma
- potapanjem i cijedenjem filma
- raspodjelom u posudi koja rotira
- prevlačenjem u fluidiziranom sloju ili zračnim četkanjem



Slika 38. Shematski prikaz proizvodnje filmova i premaza ⁶⁰

Dobivanje samostojećih filmova, kod nekih materijala, može se provesti na klasičnoj opremi za dobivanje polimernih materijala (nejestivih). To su najčešće metode ekstruzije i kalandriranja, oblikovanja u kalupima ili namatanja u obliku kalema (role). U tablici 2 prikazane su prednosti primjene jestivih filmova i prevlaka u prehrambenoj industriji. Većina tih filmova ne mogu se koristiti za prehrambene proizvode s visokom površinskom aktivnošću vode (tj. $a_w \geq 0,94$) budući da podliježu razgradnji, otapanju ili bubrenju u dodiru s vlagom što ima za posljedicu gubitak barijernih svojstava.

Međutim, primjena tih filmova moguća je u slučajevima kada se zahtijeva kratkoročna zaštita hrane ili se tako zaštićena hrana smrzava neposredno nakon nanošenja zaštitnog filma. Općenito se može reći da su jestivi filmovi osjetljiviji na dodir vlažnih ruku kao i na promjene okolnih uvjeta (naročito promjene relativne vlage zraka).²

Tablica 2. Primjena jestivih filmova²

Svrha	Željena kvaliteta	Primjene
Zaštita od vlage i kisika	Dobra svojstva prevlačenja, niska propusnost na vodenu paru i kisik (mogući dodatak antioksidansa)	Svježa riba, meso, mesni proizvodi; Hrana srednjeg sadržaja vlage; suha hrana, orasi, suhi pekarski proizvodi; snack – hrana (grickalice)
Usporavanje mikrobnog kvarenja izvana	Dodatak antimikrobnih agensa	Hrana srednjeg sadržaja vlage
Kontrola ravnotežne vlage unutar heterogenih proizvoda	Dobra barijerna svojstva na vodu	Heterogeni proizvodi (pite, pizze, kolači), sendviči, heterogeni smrznuti proizvodi
Kontrola migracije otopine, boja, arome unutar heterogenih proizvoda	Dobra barijerna svojstva na vodu i otapala	Heterogeni proizvodi (pite, pizze, kolači), sendviči, heterogeni smrznuti proizvodi
Sprječavanje penetracije salamure u hranu	Dobra barijerna svojstva na vodu i otapala	Usalamureni smrznuti proizvodi (škampi, rakovi i sl.)
Poboljšanje mehaničkih svojstava tijekom rukovanja	Dobra adhezivna i kohezivna svojstva	Kikiriki, škampe, rakovi, snack-hrana i dr.
Osiguranje strukturalnog integriteta; pojačanje strukture hrane	Dobra adhezivna i kohezivna svojstva	Restrukturirani mesni i riblji proizvodi, mehanički otkošteno meso; liofilizirane porcije hrane

		ili porcije suhe hrane
Osiguranje adhezivnosti smjese za paniranje tijekom prženja	Dobra adhezivnost	Panirana hrana, smrznuta hrana (riblji fileti, hamburgeri, narezani luk i dr.)
Sprečavanje migracije vlage pri nanošenju prevlake maslaca i krušnih mrvica u procesu paniranja	Dobra adhezivnost i niska propusnost na vodu	Panirana hrana, smrznuta hrana (riblji fileti, hamburgeri, narezani luk i dr.)
Zaštita većeg broja manjih komada hrane (pakiranih u vrećice ili šalice)	Niska propusnost vode; ne smije biti ljepljiv	Sir, procesirane kockice sira, voće srednjeg sadržaja vlage, smrznuta hrana, sladoled, proizvodi veličine jednog zalogaja
Osiguranje neljepljive i nemasne površine	Ne smije biti ljepljiv	Kockice sira, suho voće, konditorski proizvodi, snack-proizvodi, smrznuti proizvodi (da bi se eliminirala upotreba masnog papira između hamburgera)
Poboljšanje izgleda površine hrane	Glatka, sjajna, staklasta površina	Pekarski proizvodi (šećerna i druge glazure); slastice, orasi, voće srednjeg sadržaja vlage, snack-hrana
Pojačanje boje, arome i okusa hrane (dekorativni efekt)	Dodatak bojila, arome, začina	Različita hrana
Da sadržavaju prethodno odmjerene porcije koje se otapaju u vodi ili toploj hrani	Sposobnost stvaranja kapsula topljivih u vodi	Dehidrirane juhe, instant čajevi ili kava, praškasti napitci, začini, zaslađivači

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Pregled znanstvene literature

Pregledom dostupne znanstvene i stručne literature, posljednjih godina može se uočiti povećani interes za jestivom ambalažom, odnosno jestivim ambalažnim materijalima. Jestivi premazi i biorazgradljivi filmovi na bazi proteina i polisaharida, prije svega zahvaljujući svojim antimikrobnim i antioksidacijskim svojstvima, sve se više primjenjuju za pakiranje hrane. Većina istraživanja utvrdila je mnogobrojne koristi povezane s upotrebom jestivih filmova i premaza za pakiranje hrane, prije svega pozitivne učinke jestivih filmova na rok trajanja svježih ili kvarljivih proizvoda i na kvalitetu prerađene hrane. Najčešći oblik primjene jestive ambalaže je jestivi film, čija je primjena vrlo velika: pojedinačna zaštita proizvoda (npr. bombona, suhog voća, sireva, ribe, dijelova mesa, smrznute hrane itd.), kontrola unutarnje vlage ili transporta sokova, npr. kod proizvoda poput pita, pizza (smrznutih ili svježih proizvoda). Također se koriste za pekarske proizvode, konditorske proizvode, tijesta i mesne proizvode, marmelada, žele, sladoled.¹⁴ Može biti prisutan i u umacima, konzerviranom mesu i ribljim proizvodima, u raznim prehrambenim koncentratima i proizvodima od svježeg sira.²⁶ Primjenjuje se i u pakiranju mesa, peradi i ribe, crijeva za kobasice, suhe krute i masne hrane.²³ Njihova primjena očituje se u tome da djeluju na sveukupno poboljšanje kvalitete hrane, povećavaju njenu trajnost i/ili smanjenje upotrijebljenih ambalažnih materijala. U nekim slučajevima dolazi do stvaranja zaštitnog sloja na površini proizvoda tijekom sušenja. U svakom postupku prevlačenja hrane zaštitnim filmom, gdje se koristi polimerni film, prisutne su sile kohezije (između polimernih molekula koje čine film) i adhezije (između filma i supstrata-hrane). Prevlačenje filmovima od materijala koji nije topiv u vodi (voskovi, lipidi ili njihovi derivati) postiže se oblikovanjem stabilnih emulzija ili mikro-emulzija s vodom ili izravnom primjenom filma dok je još u rastaljenom stanju.²

3. REZULTATI I RASPRAVA

Razvoj jestive ambalaže motiviran je s više aspekata: nutritivni (smanjuje se transfer vlage kod heterogenih proizvoda); ekonomski (smanjuju se ukupni troškovi pakiranja); marketinški (stvaraju se novi proizvodi - "različiti" od drugih); te ekološki faktor koji je ujedno i najveća njihova prednost (biorazgradljivost).^{2,13} Jestivi filmovi i premazi su ujedno i biorazgradljivi. Kako bi se održala njihova jestivost, odnosno biorazgradljivost, sve komponente filma (biopolimeri, plastifikatori i drugi aditivi) trebaju biti razgradljive i ekološki sigurne, a svi procesni uređaji i oprema trebaju biti prihvatljivi za preradu hrane.⁴³ Brojni čimbenici, uključujući političke i zakonodavne promjene, kao i globalna potražnja za hranom i energetskim resursima, utjecat će na razvoj i uspjeh ambalažnih materijala na biološkoj osnovi. Međutim, nema sumnje da će se upotreba materijala za pakiranje hrane na biološkoj osnovi u budućnosti zasigurno povećati. Veliki lanci supermarketa već prednjače potičući svoje dobavljače da koriste ambalažne materijale na biološkoj osnovi, a ovaj će se trend vjerojatno i ubrzati. Troškovi su nesumnjivo najveća prepreka primjeni materijala za pakiranje na biološkoj osnovi, ali kako se proizvodni kapacitet povećava, troškovi će padati. Jedna od prepreka smanjenju troškova je povećanje proizvodnje biogoriva, koje se u mnogim slučajevima natječu za iste sirovine (poljoprivredni proizvodi i otpad) kao i ambalaža na biološkoj osnovi, što izravno utječe na cijenu sirovina.¹⁴ Među prirodnim polimerima škrob se smatra jednim od najperspektivnijih kandidata za proizvodnju jestive ambalaže, prvenstveno zbog atraktivne kombinacije dostupnosti, cijene i svojstava. Mnoge se komponente mogu dodati u matricu radi poboljšanja svojstava filma. Kada se uvjeti optimiziraju, dobiveni filmovi su prozirni, bez mirisa, okusa i bezbojni, s dobrim mehaničkim, barijernim i optičkim svojstvima. Da bi se dobili stabilniji materijali s poboljšanim svojstvima, koriste se aditivi, poput lipida, drugih hidrokoloida ili ojačavajućih sredstava. Drugi pristupi poboljšanju svojstava škrobnih slojeva su dodavanje funkcionalnih spojeva i na taj način škrobni slojevi ili obloge mogu djelovati kao primjer aktivne ambalaže. Povećana potražnja potrošača za sigurnom, visokokvalitetnom hranom s dugim vijekom trajanja, povezana s ekološkom sviješću i zahtjevima za biorazgradljivim plastičnim materijalima, stvorila je škrob kao dobru alternativu za pomoć u smanjenju upotrebe ambalaže na bazi petrokemikalija (nafta i prirodni plin). Raznolikost primjene ovih filmova i pozitivni rezultati potvrdili su kako je škrob izuzetno atraktivna alternativa za prehrambenu industriju. Međutim, većina studija provedena je metodama lijevanja s

vrlo ograničenom industrijskom primjenom, ali upotreba kontinuiranog postupka lijevanja može omogućiti upotrebu škroba i drugih polisaharida u dobivanju ambalaže ili jestivih filmova. Ipak, toplinske metode superiornije su u odnosu na druge metode za proizvodnju filmova zbog veće izvedivosti industrijskog procesa. Na tržištu je još uvijek malo mogućnosti ove vrste pakiranja; stoga je potrebno provesti dodatna istraživanja s ciljem optimizacije formulacije filmova i premaza na bazi škroba kako bi njihova proizvodnja započela u komercijalnim razmjerima.³⁶ Osnovna korist zaštitnih filmova ili premaza mogla bi se poboljšati poboljšanjem svojstava premaza pripremom nanorazmjernih emulzija za proizvodnju nanokompozitnih filmova koji pokazuju bolja zaštitna, mehanička i funkcionalna svojstva i na taj način održavati kvalitetu svježeg proizvoda dulje vrijeme. Emulgirani filmovi pokazuju niz prednosti, posebno ograničavanjem gubitka vlage obloženog voća i povrća. Treba analizirati nove formulacije u vezi s ugradnjom funkcionalnih spojeva kako bi se stvorili višekomponentni filmovi s kombiniranim svojstvima. Svakako, svojstva emulgiranih filmova treba kontrolirati. Proteini i polisaharidi uglavnom tvore filmove dobrih mehaničkih svojstava, ali slabih barijernih svojstava zbog svoje hidrofilne prirode. Suprotno tome, lipidi imaju dobra barijerna svojstva. Nove lipide s visokom stabilnošću, kao i nove hidrokoloide iz nekonvencionalnih izvora, treba istražiti kao potencijalne sastojke emulgiranih prevlaka. Uz to je važan aspekt prilagodba tehnologije premazivanja industrijskoj opremi i mogućnostima. Emulziju za stvaranje filma s lipidima visoke temperature taljenja potrebno je pripremiti pod određenim uvjetima koji mogu generirati nove troškove za proizvođače i moraju se uzeti u obzir. Nadalje, kako bi se procijenila konačna kvaliteta obloženih proizvoda i procijenila stvarna učinkovitost emulgiranih filmova i prevlaka, tijekom skladištenja potrebno je provesti dodatna istraživanja vezano uz senzornu analizu kako bi se procijenilo kako premaz (ne) utječe na okus i miris zapakiranog proizvoda. Ipak, mala veličina lipidnih čestica u nanoemulzijama poboljšavaju fizikalno-kemijska svojstva filma i mogu poboljšati biološku aktivnost lipofilnih spojeva povećanjem površine po jedinici mase, što posljedično dovodi do nižih doza aktivnih spojeva. U tom smislu, nanoemulzije se mogu koristiti za izradu jestivih filmova i pripravaka za oblaganje kao nova generacija aktivne ambalaže.⁵⁷

4. ZAKLJUČCI

- Jestivi ambalažni materijali predstavljaju tanki sloj materijala koji potrošač može konzumirati. Takav film može potpuno prekriti proizvod ili se može primijeniti kao sloj između komponenti hrane.
- Danas se najčešće primjenjuju tri vrste jestivih ambalažnih materijala i to polisaharidi, lipidi i proteini te njihove kombinacije u obliku kompozitnih materijala.
- Područje primjene se očituje u tome da djeluju na sveukupno poboljšanje kvalitete hrane, povećavaju njenu trajnost i/ili smanjuju udio upotrijebljene ambalaže.
- U budućnosti se očekuje povećanje primjene jestivih materijala, njihov razvoj, te poboljšanje svojstava.

5. LITERATURA

1. N. S. Vrandečić, Ambalaža, predavanje, Sveučilište u Splitu, (2010) 6-12
2. K. Galić, Jestiva ambalaža u prehrambenoj industriji, Stručni rad, Sveučilište u Zagrebu (2009) 23-30
3. URL: <https://blog.dnevnik.hr/plasticno-je-fantasticno/2015/01/index.html> (05.03.2021.)
4. URL: <https://vrtic-kapljica.hr/aktivnosti-za-djecu-od-4-do-7-godine-za-razdoblje-od-27-travnja-do-1-svibnja-2020/reciklaza/> (05.03.2021.)
5. URL: <https://www.svetnauke.org/18037-opismeni-se-nauci-da-citas-oznake-na-ambalazi-proizvodima> (05.03.2021.)
6. URL: <https://www.gavroprom.hr/web/otkup-euro-paleta/202> (05.03.2021.)
7. URL: <https://www.konzum.hr/web/products/coca-cola-1-5-l> (05.03.2021.)
8. URL: <https://novi.ba/clanak/145006/otkrivena-najveca-tajna-kinder-jaja-kako-to-nismo-ranije-shvatili-foto> (05.03.2021.)
9. URL: <https://www.konzum.hr/web/products/podravka-kukuruz-secerac-140-g> (05.03.2021.)
10. URL: https://keples.com/Plasti%C4%8Dne%20boce/boce-za-vodu-sokove?product_id=605 (05.03.2021.)
11. URL: <https://plavakamenica.hr/2018/06/17/ne-preporucujemo-ribani-sirevi-iz-vrecica-imaju-grozan-kiseli-okus-i-jos-goru-teksturu/> (05.03.2021.)
12. URL: <https://zeleni-val.com/oznake-na-ambalazi/> (05.03.2021.)
13. H. Hamedi, M. Kargozari, P.M. Shotorbani, N.B. Mogadam, M. Fahimdanesh, A novel bioactive edible coating based on sodium alginate and galbanum gum incorporated with essential oil of *Ziziphora persica*: The antioxidant and antimicrobial activity, and application in food model, Food Hydrocoll. 72 (2017) 35-37
14. Gordon L. Robertson, Principles and Practice, Food Packaging, CRC Press, New York (2013) 2-153
15. URL: <https://aura.ba/video-saznajte-jesu-li-jabuke-koje-jedete-prekrivene-kancerogenim-voskom/> (25.03.2021.)
16. URL: <https://ib.bioninja.com.au/standard-level/topic-2-molecular-biology/23-carbohydrates-and-lipids/sugar-subunits.html> (25.03.2021.)

17. *J. Theeranun*, Edible Packaging Materials, *Annu. Rev. of Food Sci. and Tech.* 1 (2010) 429-440
18. URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=%C5%A1krob>
(26.03.2021.)
19. *M. Koren*, Primjena zaštitnih folija u pakiranju voća, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu (2017) 20-25
20. URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=celuloza> (26.03.2021.)
21. URL: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-cellulose-ether-derivatives_fig2_264972171 (26.03.2021.)
22. URL: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-the-sodium-alginate-molecule_fig2_228632739 (26.03.2021.)
23. *J. Jeevahan, R.B. Durairaj, M. Govindaraj, Dr. M. Chandrasekaran*, A Brief Review on Edible Food Packaging Materials, *J. of Gl. Eng. Probl. & Soln.* 1 (1), (2017) 10-15
24. *R. Theagarajan, J.A. Moses, S. Dutta, A. Chinnaswamy*, Alginates for Food Packaging Applications, Alginates 205-232, Scrivener Publishing LLC, Thanjavur, India (2019) 209-223
25. *T. S. Parreidt, K. Muller, M. Schmid*, Alginate-Based Edible Films and Coatings for Food Packaging Applications, *Foods* 7 (10) (2018) 5-14
26. URL: <https://hr.puntomarino.com/sodium-alginate-a-description-of/>
(26.03.2021.)
27. *A. Ali, S. Ahmed*, Recent Advances in Edible Polymer Based Hydrogels as a Sustainable Alternative to Conventional Polymers, *J. Agric. Food. Chem* 66 (27) (2018) 6945-6952
28. URL: https://www.researchgate.net/figure/Simplified-scheme-of-a-pectin-molecule-with-possible-attached-methyl-and-acetyl-groups_fig1_270818200
(29.03.2021.)
29. URL: <https://hr2.farmlux.biz/yabloko/pektin/> (29.03.2021.)
30. URL: <https://www.agroklub.com/stocarstvo/pripravljanje-kobasica-u-kucanstvu/2562/> (29.03.2021.)
31. URL: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-kappacarrageenan-KC-iota-carrageenan-IC-and-lambda_fig1_272090529
(29.03.2021.)

32. J. Theeranun, J.M. Krochta, Edible Packaging Materials, *Annu. Rev. of Food Sci. and Tech.* 1 (2010) 433-439
33. URL: <https://www.asiapapermarkets.com/researchers-make-breakthrough-in-biobased-materials/> (29.03.2021.)
34. R. A. Talja, J. Sievanen, H. Setälä, A. Harlin, M. Vaha-Nissi, J. Hartman, K. Poppius-Levlin, S. Hyvärinen, Wood-based hemicelluloses for packaging materials, *Ind. Crop. and Prod.* 44 (2013) 692- 693
35. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/3/548/htm> (30.03.2021.)
36. F. M. Pelissari, D.C. Ferreira, L.B. Louzada, F. dos Santos, A.C. Correa, F.K.V. Moreira, L.H. Mattoso, Starch-Based Edible Films and Coatings: An Eco-friendly Alternative for Food Packaging, *Starches for Food Application* 10, Elsevier Inc., Diamantina, Sao Carlos, Brazil (2019) 361-405
37. J. Lopez-Garcia, M. Lehotky, P. Humpolíček, P. Saha, HaCaT Keratinocytes Response on Antimicrobial Atelocollagen Extent of Cytotoxicity, Cell Viability and Proliferation, *J. Funct. Biomater.* 5 (2) (2014) 45-52
38. URL: https://www.researchgate.net/figure/Chitin-and-chitosan-sources-and-reported-uses_fig1_320845033 (30.03.2021.)
39. P. Sharma, P. Vyas, V.P. Shehin, N. Kaur, Application of edible coatings on fresh and minimally review, *Intl. J. Veg. Sci.* 25 (3) (2018) 5-10
40. URL: <https://owlcation.com/stem/EdibleFilms-WhyUnwrapTheFoodWhenYouCanEatThem> (30.03.2021.)
41. URL: <http://www.prakticanzivot.com/nemasna-hrana-7670> (30.03.2021.)
42. URL: <https://microbenotes.com/lipids-properties-structure-classification-and-functions> (30.03.2021.)
43. J. H. Han, Edible Films and Coatings: A Review, *Innov. Food Pkg. (Second Edition)* 9, (2014) 216-235
44. URL: http://bio.academany.org/2017/labs/BioRiiDL_2017/sreejith/week5.html (30.03.2021.)
45. URL: https://www.agropuringredients.com/protein-in-rtd-beverages/fibrous-vs-globular-protein_med/ (30.03.2021.)
46. URL: <https://hr.clearancesale2021.ru/category?name=kolageno%20crijevo%20za%20krvavice> (30.03.2021.)

47. URL: <https://www.konzum.hr/web/products/jami-pita-sirnica-900g>
(30.03.2021.)
48. URL:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123946010000138>
(30.03.2021.)
49. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/83612099.pdf> (30.03.2021.)
50. URL: <https://www.gcsescience.com/o59.htm> (30.03.2021.)
51. URL: <http://www.molecularrecipes.com/culinary-foams-class/> (30.03.2021.)
52. *F. Aydin, M. Ardic, H.I. Kahve*, Lipid-based edible films, *J. sci. eng. res.* 4 (9) (2017) 88
53. *M. L. Zambrano-Zaragoza*, Nanosystems in Edible Coatings: A Novel Strategy for Food Preservation, *Int. J. Mol. Sci.* 19 (2018) 705
54. *I. Arcan, D. Boyacı, A. Yemenicioglu*, The use of zein and its Edible films for the Development of Food packaging materials, Reference Module in Food Science, Elsevier Inc., Istanbul, Izmir, Turkey (2017) 7
55. URL: https://www.researchgate.net/figure/Antimicrobial-packaging-and-edible-coating-systems_fig3_293171606 (10.04.2021.)
56. URL: <https://www.toppr.com/ask/question/write-the-molecular-and-structural-formula-of-bha-and-bht/> (10.04.2021.)
57. *S. Galus, J. Kadzińska*, Food applications of emulsion-based edible films and coatings, *Trends Food Sci. Technol.* 45 (2) (2015), 26
58. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=4211> (10.04.2021.)
59. URL: <https://www.medopip.hr/askorbinska-kiselina-100g.html> (10.04.2021.)
60. URL: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-production-of-films-and-coatings_fig1_318160682 (10.04.2021.)