

Jestiva ambalaža u prehrambenoj industriji

Edible films in the food industry

Kata Galić

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Jestivi filmovi nalaze se u uporabi već niz godina (želatina, kapsule, ovitci za kobasice, prevlake od čokolade, šećera i od voska). Od suvremenih zaštitnih filmova zahtijeva se: (i) dobra barijera prema vlazi; (ii) dobra barijera na kisik; i (iii) dobra mehanička i organoleptička svojstva. Aditivi hrane poput antimikotičnih tvari ili antioksidansi također se mogu dodati u jestive filmove u cilju poboljšanja njihovih zaštitnih svojstava koji ipak imaju slabija svojstva u odnosu na nejestive materijale. Primjena jestivih filmova je ogromna: 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). Svrha jestivih filmova nije u zamjeni za nejestive-sintetičke ambalažne materijale. Njihova primjena očituje se u tome da djeluju na sveukupno poboljšanje kvalitete hrane, povećaju njenu trajnost i/ili smanje udio upotrijebljene ambalaže.

Ključne riječi: Jestivi filmovi, svojstva, primjene

Summary

Edible food films have been used for many years (gelatine, capsules, sausage casings, chocolate or sugar coatings, wax coatings). Modern edible protective films require: (i) good moisture barrier properties; (ii) good oxygen barrier properties; and (iii) good mechanical and organoleptic properties. Food additives such as antimicrobial agents or antioxidant agents could be added to these films, to improve their protective effect which is generally poor compared to that of non-edible materials. Potential applications of edible films are numerous: individual protection (ex. candies, dry fruits, cheeses, fish, meat pieces, frozen foods etc.) control of internal moisture or solute transfers in products such as pies, cakes, pizzas (frozen or fresh). Food companies are looking to edible films and coatings to add value to their products, increase shelf-life and/or reduce packaging.

Key words: edible films, characteristics, applications

Uvod

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. U nekim slučajevima dolazi do stvaranja zaštitnog sloja na površini proizvoda tijekom sušenja. Industrijska primjena jestive ambalaže može se svesti na svega nekoliko primjera budući da nejestivi materijali predstavljaju znatno bolju zaštitu proizvoda u odnosu na jestive. Primjeri industrijske proizvodnje jestive ambalaže je primjena prirodnih ovitaka (kobasice i drugi mesni proizvodi) čokoladnih ili šećernih glazura (lješnjak, badem, voće, bomboni, kolači), voskova (voće). Šećerne i čokoladne glazure su ugodnog okusa ali im je nedostatak ljepljivost ili masna površina koje dolaze još više do izražaja dužim čuvanjem takvih proizvoda. Kolagen, koji se koristi u izradi ovitaka za kobasice ili druge mesne proizvode, nije topiv u vodi i ne baš prihvatljiv za konzumiranje. Ti nedostaci tradicionalnih ovitaka uvjetovali su razvoj novih tipova zaštitnih materijala na osnovi polimernih filmova (prevlaka) koji se najviše koriste u farmaceutskoj industriji (od 1954. godine) pri izradi tableta.

Prednosti primjene jestivih zaštitnih filmova u odnosu na nejestive filmove su: (i) jestivi film se konzumira (ii) troškovi su relativno niski, (iii) njihovom upotrebom smanjuje se udio otpadnog materijala čime se doprinosi zaštiti okoliša, (iv) mogu poboljšati ne samo organoleptička svojstva hrane, već i mehanička ili nutritivna svojstva, (v) pružaju zaštitu pojedinačnim manjim



Slika 1. Konditorski proizvod a) bez prevlake b) s prevlakom izolata proteina sirutke

Figure 1. Chocolate confections a) without coating b) coated with edible whey-protein isolate

porcijama hrane (vi) mogu se koristiti unutar heterogene hrane budući da, zbog prisutnog zaštitnog filma, čine barijeru između komponenti hrane.

Jestivi zaštitni filmovi mogu se definirati kao tanki sloj materijala koji potrošač može konzumirati, a koji osigurava barijeru prema plinovima i vodenoj pari (Robertson 2006; Lee i sur. 2008; Gennadios i sur. 1994a, 1994b; Greener i Fennema 1989; Gennadios i sur.1993; Laohakunjit i Noomhorm 2004; Park i Chinnan 1995). Takav film može potpuno prekriti proizvod ili se može primijeniti kao sloj između komponenti hrane. Od takvih materijala se može zahtijevati da posjeduju dobra jestiva svojstva ili da budu topivi u vodenom ili uljnom mediju. Također mora

Corresponding author: kgalic@pbf.hr



posjedovati dobra fleksibilna svojstva, tj. ne smije pucati tijekom prerade ili skladištenja. Da bi mu se poboljšala mehanička, organoleptička ili zaštitna svojstva moguće je provesti dodatak

konačnog proizvoda željenih svojstava. Sile kohezije i adhezije ovise o strukturi i kemijskoj građi polimera (molekulska masa, pravilnost lančane strukture, razgranatost strukture, polarnost i raspodjela polarnih skupina

uzduž polimernog lanca). Krutost i kohezivnost filma je poboljšana ukoliko je i stupanj uređenosti polimernog lanca veći. Polarne skupine smanjuju difuznost molekula, ali i olakšavaju nastajanje bočno razmještenih lanaca.

Primjenom aditiva, koji dovode do denaturacije i umrežavanja, povećava se kristalnost i uređenost molekula. Funkcionalnost polimera također ovisi o karakteristikama otapala. Maksimalno prevlačenje, solvacija otapala i produženje polimernog lanca omogućuju nastajanje izrazito učinkovitih filmova. Dobar pokazatelj adekvatne solvacije i produljenja polimernog lanca je visoka viskoznost pripremljenog sola. Međutim, odabir otapala za izradu prehrambenih filmova ograničen je na vodu (s različitim pH vrijednosti) i etanol.

Tablica 1. Materijali za izradu jestivih filmova i prevlaka (Hun i Gennadios 2005)

Table 1. Edible film and coating materials (Hun i Gennadios 2005)

Funkcionalni sastav	Materijali	
Materijali za izradu filmova	Proteini	Kolagen, želatina, kazein, proteini sirutke, zein, pšenični gluten, proteini bjelanjka
	Polisaharidi	Škrob, modificirani škrob, modificirana celuloza (CMC, MC, HPC, HPMC) *, alginat, karagenan, pektin, pululan, hitozan, gelan guma, ksantan guma
	Voskovi, lipidi	Voskovi (pčelinji vosak, parafin, karnauba vosak), smole (šelak), acetogliceridi
Plastifikatori (omekšavala)		Glicerol, propilen glikol, sorbitol, saharoza, polietilen glikol, kukuruzni sirup, voda
Funkcionalni aditivi		Antioksidansi, antimikrobne tvari, nutrijenti, nutraceutici, tvari okusa i boje
Ostali aditivi		Emulgatori (lecitin), tekuće emulzije (jestivi voskovi, masne kiseline)

*CMC – karboksimetil celuloza, MC – metil-celuloza, HPC – hidroksipropil celuloza, HPMC – hidroksipropilmetil-celuloza

* CMC-Carboxy methylcellulose; MC-methylcellulose; HPC-hydroxy propylcellulose; HPMC-hydroxy propyl-methylcellulose;

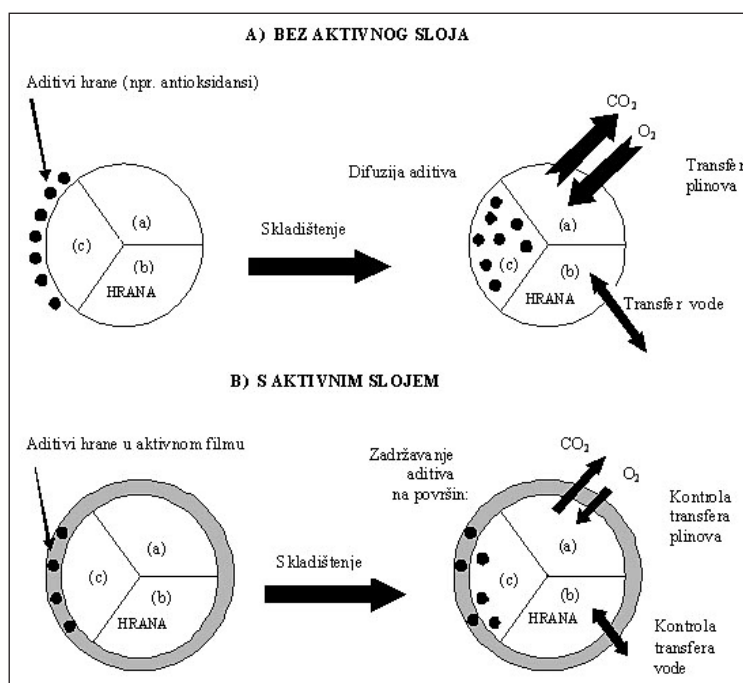
sredstava poput plastifikatora (omekšavala), arome, antimikotnih tvari ili antioksidansa.

Skupine materijala koje se mogu koristiti za izradu jestivih filmova prikazani su u tablici 1.

Oblikovanje filmova

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). Stupanj kohezije uvjetovat će svojstva filma poput gustoće, kompaktnosti, poroznosti, permeabilnosti, fleksibilnosti i žilavosti. Procesni čimbenici djeluju na sile kohezije i adhezije - najčešće se preporuča primjena tople otopine filma. Međutim, primjena previsoke temperature ili previsoke brzine evaporacije otapala rezultira nekohezivnim filmovima zbog prebrze imobilizacije polimernih molekula što može dovesti bilo do ljuštenja ili nastajanja rupičaste strukture filma. Uočeno je da se jačina kohezivnog filma povećava s debljinom filma do određene vrijednosti nakon čega jakost filma ostaje konstantna.

Primjena otopina za prevlačenje, srednjih koncentracija, općenito rezultiraju visokom kohezivnom snagom. Te koncentracije predstavljaju kompromis između optimalne viskoznosti i solvacije polimera. Proizlazi da je definiranje parametara od presudne važnosti u dobivanju



Slika 2. Shematski prikaz zaštite hrane u prisutnosti i bez prisutnosti zaštitnog jestivog filma ili prevlaka, kao aktivnog sloja, pri prvoj pojavi kvarenja uzrokovanog (a) respiracijom; (b) dehidracijom ili vezanjem vode (c) razvojem mikroorganizama ili procesa oksidacije na površini hrane (Guilbert i sur. 1997).

Figure 2. Schematic representation of food preservation with or without edible films or coatings, as active layers, when the first mode of deterioration results from (a) respiration; (b) dehydration or moisture uptake; (c) surface microbial development or oxidation (Guilbert i sur. 1997).



Prevlačenje filmovima od materijala koji nije topiv u vodi (voskovi, lipidi ili njihovi derivati) postiže se oblikovanim stabilnih emulzija ili mikro-emulzija s vodom ili izravnom primjenom filma dok je još u rastaljenom stanju. Na slici 2 dat je shematski prikaz zaštite hrane jestivim filmovima ili prevlakama kao "aktivnim slojevima", i to u uvjetima početka kvarenja proizvoda kao rezultat respiracije, dehidracije ili vezanja vlage, odnosno razvoja mikroorganizama i pojava procesa oksidacije na površini hrane (Guilbert 1986; Guilbert i sur. 1997).

Plastifikatori

Dodatak plastifikatora provodi se s ciljem da se smanji krhkost i poveća fleksibilnost, žilavost i otpornost na pucanje (lom). Plastifikatori smanjuju intermolekulske sile uzduž polimernog lanca što dovodi do smanjenja sile kohezije, rastezne čvrstoće (tensile strength) i temperature staklastog prijelaza (*glass transition temperature*).

Plastifikatori moraju biti kompatibilni s polimerom (tj. moraju se miješati) i, ukoliko je to moguće, i lako topivi u otapalu (da bi se izbjeglo preuranjena separacija tijekom sušenja filma). Za proizvodnju topivih prevlaka koriste se plastifikatori topivi u vodi, odnosno za dobivanje netopivih prevlaka koriste se netopivi disperzni materijali. Od plastifikatora koji se koriste u prehrambene svrhe dolaze u obzir: (i) mono-, di- i oligo-saharidi (najčešće glukoza ili fruktozno-glukozni sirup, med); (ii) poliolli (sorbitol, glicerol, gliceril derivati, i polietilen glikol); (iii) lipidi i njihovi derivati (masne kiseline, monogliceridi i derivati estera, fosfolipidi, površinski aktivne tvari). Ovisno o čvrstoći polimera količina upotrijebljenog plastifikatora iznosi od 10 do 60 % (na suhu osnovu). Učinkovitost plastifikatora određuje se iskustvenim testovima.

Svojstva

Od mehaničkih svojstava filma od velike važnosti su: savojna žilavost (*impact strength*), savojna čvrstoća (*flexural strength*), čvrstoća na odljepljivanje (*peel strength*), fleksibilnost (*flexibility*), stabilnost na temperaturne promjene te otpornost na utjecaj čimbenika iz okoline i na fizičke stresove (Gennadios i

sur. 1996; Cherian i sur. 1995; Kester i Fennema 1986; Cisneros-Zevallos i Krochta 2003a; 2003b; Dangaran i Krochta 2003). Također je potrebno poznavati permeabilnost jestivih filmova na vodenu paru i plinove (uglavnom kisik), kao i sorpciju vode i vodene pare. Permeabilnost vodene pare ovisi o relativnoj polarnosti polimera, dok je propusnost plinova proporcionalna volumnom udjelu amorfne faze u strukturi filma.

Prisutnost plastifikatora u filmu utjecat će kako na mehanička tako i na barijerna svojstva filma. Budući da plastifikatori povećavaju, razrjeđuju i omekšavaju strukturu polimera, povećava se i mobilnost polimera kao i koeficijent difuzije plina ili vode.

Ispitivanje mehaničkih i barijernih svojstava jestivih filmova provodi se istim metodama kao i za nejestive filmove.

Tablica 2. Sastav i svojstva filmova (Guilbert i sur. 1997)

Table 2. Formulas and characteristics of films (Guilbert i sur. 1997)

Sastav komponenti		Topivost u vodi		Barijera na vodu	Napomena
I. faza	II. faza	Hladna	Topla		
CMC ^a 1-3 %; voda		+	-	Prilično dobra	
Malto-Dekstrin (DE:3) 3-10%; voda		+	+	Slaba	Fleksibilan, glatki,
Gumi arabikum 20-30%; glicerol 5-10%; voda		+	+	Slaba	transparentan, bez okusa i mirisa
Natrijev alginat 2%; glicerol 20%; voda	CaCl ₂ 4%; voda	-		Slaba	
Natrijev alginat 2-5%; voda	CaCl ₂ 5%; voda	-		Slaba	
Alginat 5%; glukozni sirup 41%; voda	CMC 1% CaCl ₂ 6%; voda	-		Prilično dobra	Kao i gore, ali slatkog okusa
Složeni film: A ^b (20%) u B ^c (80%) emulziji		(+)	(+)	Dobra	Slabo fleksibilan, glatki, mutni, svjetložuti, mirisa i okusa po vosku
A (20%) u B (80%) emulziji	Mliječna kis. 30%; voda	-	-		Kao i gore, ali kiselog okusa
A (20%) u B (80%) emulziji	Mliječna kis. 30%; taninska kis. 20%; voda	-	-		Kao i gore, ali gorkog okusa

^a CMC = karboksi metil celuloza; b A: karnauba vosak 20 %; palmitinska i stearinska kiselina 40%

^c B: kazein 10%; NaOH (pH 8); glicerol 5-7%; voda ili želatina 20%; glicerol 5-7%; voda

^a CMC = Carboxy methylcellulose; b A: Carnauba wax 20 %; palmitic and stearic acid 40%

^c B: casein 10%; NaOH (pH 8); glycerol 5-7%; water or gelatin 20%; glycerol 5-7%; water



Tablica 3. Propusnost kisika i ugljikova dioksida kod različitih filmova (Guilbert i sur. 1997)
Table 3. Oxygen and carbon dioxide permeabilities of various films (Guilbert i sur. 1997)

Filmovi	Propusnost $\times 10^{18} \text{ mol mm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$		T / °C	a_w
	O ₂	CO ₂		
Polietilen niske gustoće	1003	4220	23	0
Polietilen visoke gustoće	285	972	23	0
Poliester	12	38	23	0
Etilen/vinil-alkohol	0.2	-	23	0
Metilceluloza	522	29900	30	0
Pčelinji vosak	480	-	25	0
Hidroksipropil celuloza	470	28900	30	0
Karnauba vosak	81	-	5	0
Kukuruzni zein	35	216	38	0
Proteini pšeničnog glutena	3	-	38	0
Proteini soje	2	-	23	0
Pšenični gluten	1	7	25	0
Miofibrilni proteini ribe	1	9	25	0
Hitozan	0.6	-	25	0
Celofan	130	-	23	0.95
Pektin	1340	21300	25	0.96
Škrob	1085	-	25	1

Jestivi filmovi, na osnovi polarnih skupina u polimeru, su osjetljivi na promjenu relativne vlage. Pri niskoj vrijednosti relativne vlage filmovi pucaju, dok pri visokoj dolazi do bubrenja polimera što dovodi do značajnog gubitka barijernih svojstava filma. U tom slučaju, jedno od rješenja je primjena dodatnog - vanjskog ambalažnog omota. Alternativa je primjena jestivih filmova nepolarnog karaktera (npr. vosak) ili kombinacija polarnog polimera i nepolarnog materijala (npr. želatina i derivati masnih kiselina). Skupine materijala koje se mogu koristiti za izradu jestivih filmova (tablica 1) su: (i) proteini, (ii) celuloza, škrob, dekstrin i derivati; (iii) biljni hidrokoloidi; (iv) voskovi, produkti masti, monogliceridi i derivati; (v) smjese različitih materijala. Karakteristike nekih jestivih filmova navedene su u tablici 2 (Hun i Gennadios 2005; Guilbert 1986; Guilbert i sur. 1997).

Barijerna svojstva istog ambalažnog filma pokazuju razlike s obzirom na permeabilnost vodene pare i plinova (CO₂ i O₂). Materijali odgovarajućih barijernih svojstava na kisik (smanjenje užeglosti i gubitak vitamina) koriste se za pakiranje hrane osjetljive na oksidaciju, dok se određena propusnost na O₂ i CO₂ zahtijeva kod materijala namijenjenih pakiranju svježeg voća i povrća.

Propusnost nekih biopolimernih i sintetskih filmova na O₂ i CO₂ kao i na vodenu paru navedene su u tablicama 3 i 4.

Filmovi na osnovi hidrokoloida posjeduju značajna barijerna svojstva na plinove (naročito na O₂) ukoliko su u suhom

stanju. U prisutnosti vlage makromolekulski lanac postaje mobilniji što dovodi do porasta propusnosti kisika i ugljikova dioksida (Guilbert i sur. 1997).

Proteinski filmovi

Ovitci načinjeni od kolagena već duže vrijeme se primjenjuju u mesnoj industriji (kobasice i mesni proizvodi). Iako je taj materijal jestiv, ne pripada skupini materijala topivih u vodi pa ih je potrebno ukloniti prije konzumiranja. Želatina posjeduje dobra svojstva prevlačenja te nema ograničenja u primjeni na području prehrambene industrije. Tipični sastav želatinskog filma čine: želatina 20-30%, plastifikatori 10-30% i voda 40-70%. Film se dobije nakon sušenja želatinskog gela. Želatinske filmove odlikuju čvrstoća i prozirnost, ali su vrlo slaba barijera za vodu. Mogu se koristiti za pojedinačna pakiranja suhe hrane kao što su praškasti proizvodi (sa želatinskom kapsulom), orašasti plodovi ili bomboni pri čemu zahtijevaju dodatni vanjski omot.

Zein (proteinska frakcija kukuruza topiva u alkoholu) je jedan od najčešće proučavanih materijala. Ti filmovi su otporni na vodu, ali posjeduju karakterističan okus i miris. Dobra svojstva zeinskih filmova su još poboljšana dodatkom neacetiliranih glicerida i podvrgavanjem zeina posebnim postupcima izbjeljivanja.

Dobri rezultati su dobiveni primjenom zeinske prevlake na voće, orahe, liofilizirane proizvode kao i na komprimirane proizvode veličine jednog zalogaja.

Ovoalbumini i serum albumini se koriste za pripremu filmova iako posjeduju slaba mehanička i barijerna svojstva. Kazeinski filmovi se dobivaju nakon neutralizacije alkalne otopine kazeina prije samog postupka sušenja. Kazeinski filmovi su mekani i ljepljivi; topivi su u alkalijama i relativno su otporni na vodu. Filmovi proteina soje, koji se stvaraju na površini zagrijanog sojinog mlijeka, uklanjaju se ručno i ostavljaju se da se suše na zraku. Film je otporan na vodu i fleksibilan ukoliko mu se dodaju plastifikatori. Najčešće se koristi kao omotni film ili kao dodatak u pripravi različitih jela. Dobiveni filmovi proteina soje izravno iz sojinih izolata posjeduju dobra mehanička svojstva, ali im je otpornost na vodu slaba. U pokušajima da se poboljšaju barijerna svojstva na vodu korišteni su denaturirani, umreženi agensi ili agensi za štavljenje (organske kiseline, taninske kiseline, tri- ili divalentni kationi, toplina i dr.). Denaturirani proteinski filmovi, iako boljih barijernih svojstava, pokazuju slabiju fleksibilnost i transparentnost. Količina i koncentracija sredstva za denaturaciju pažljivo se kontrolira da bi se izbjegao nepoželjni kiseli ili gorki okus. Štavljenje prevlake može se postići dimljenjem. Primjenom proteinskih prevlaka, prije samog dimljenja, u proizvodnji dimljenih mesnih proizvoda značajno im se poboljšava organoleptička i mikrobiološka kvaliteta tijekom



skladištenja (Hun i Gennadios 2005; Guilbert 1986; Guilbert i sur. 1997; Kester i Fennema 1986). Mehanička svojstva (fleksibilnost) te barijerna svojstva na vlagu kazeinskih filmova značajno se poboljšavaju dodatkom voskova (Sohail i sur. 2006).

Polisaharidni filmovi

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

Natrijev alginat je sol alginatne kiseline ekstrahirane iz smeđih morskih trava. Oblikovanje filma, koji može ali i ne mora uključiti fazu želiranja, postiže se evaporacijom, umrežavanjem elektrolita ili injektiranjem u vodi topivih otapala (koji ne otapaju alginat). Čvrstoća i propusnost filmova može se modificirati dodatkom kalcijevih soli (klorida, acetata, laktata, tartarata, glukonata, sulfata, citrata). Želatinozne prevlake alginata nalaze čestu primjenu u mesnoj industriji.

Pektin je kompleksna skupina strukturalnih 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.

Natrijeva karboksilmetil celuloza, hidroksipropil-metil celuloza, hidroksipropil celuloza i drugi celulozni esteri koriste se za izradu filmova. Filmovi se pripremaju evaporacijom iz vodenih otopina. Postupkom ekstruzije ili oblikovanjem u kalupima mogu se dobiti ploče ili proizvodi različitih dimenzija. Izravno prevlačenje hrane provodi se potapanjem u otopinu prevlake. Dobiveni filmovi su čvrsti, prozirni, relativno otporni na vodu, masti, ulja i većinu nepolarnih organskih otapala. Značajna karakteristika filmova na osnovi celuloze je usko područje topivosti u vodi. Većina ih je netopiva u vodi iznad 55°C. Primjenom odgovarajućeg plastifikatora moguće je proizvesti i termozataljivi film hidroksipropil-metil celuloze. Škrobni filmovi se tradicionalno koriste za zaštitu "nougat" proizvoda. Hidroksipropilirani amilozni škrobni filmovi su fleksibilni, transparentni, otporni na masnoće, termozataljivi i relativno nepropusni za plin. Međutim, ti filmovi su osjetljivi na vodu.

Za zaštitu voća i orašastih proizvoda preporuča se korištenje dekstrinskih filmova (niske DE vrijednosti). Fleksibilni i čvrsti

Tablica 4. Propusnost vodene pare kod različitih filmova (Guilbert i sur. 1997)

Table 4. Water vapour permeability of various films (Guilbert i sur. 1997)

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
Hidroksipropilmetil-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

filmovi dobiju se evaporacijom 5-15% vodene otopine maltodekstrina (DE:3). Otpornost na vodu im je slaba. Kukuruzni sirupi s niskom DE vrijednošću (DE 28-38) smanjuju brzinu prijelaza vodene pare celuloznog acetata.

Biljni hidrokoloidi najčešće se upotrebljavaju kao stabilizatori i ugušćivači, i sve češće kao sredstva za dobivanje jestivih filmova.

Agar i karagenan se koriste kao materijali za prevlačenje hrane s ciljem suzbijanja rasta mikroba (kod mesa) i gubitka vlage (perad). Održivost brzo smrznute ribe i mesa može se značajno produžiti ukoliko se proizvodi zaštite filmom kalcijeva alginata. Oblikovanje filma se provodi potapanjem mesa ili ribe (prije smrzavanja) prvo u otopinu natrijeva alginata, koji sadrži dekstrozu, a zatim u otopinu kalcijeva klorida. Stvorena prevlaka je čvrsta, stabilna na promjenu temperature, sprječava penetraciju kisika i razvoj oksidativne užeglosti. Allen i sur. (1963) su ispitivali kvalitetu mesa čija je površina bila zaštićena uranjanjem prvo u otopinu natrijeva alginata (ili alginat-škrob otopinu) pri 88 °C, a zatim u 5M otopinu kalcijeva klorida kroz 1-2 sekunde. Isušivanje mesa značajno je bilo usporeno, a poboljšanja su se očitovala u boljoj sočnosti mesa, teksturi i boji, dok je gorki okus proizvoda posljedica obrade s CaCl₂. Jedan od poznatijih



komercijalnih filmova (Flavor-Tex®), dobiven želiranjem malto-dekstrinske otopine natrijeva alginata s otopinom kalcijeve klorida - karboksimetil celuloze (Guilbert 1986), koristi se za zaštitu niza prehrambenih proizvoda. Ispitivanja su pokazala da se primjenom te prevlake značajno smanjuje gubitak mase svježeg mesa (1.5%) tijekom 24 sata u odnosu na kontrolno-nezaštićeno meso (2.8%), dok je ukupni broj mikroorganizama na površini zaštićenog mesa bio nešto niži.

Mikrobne gume također imaju veliki potencijal primjene u izradi filmova. Dekstran se upotrebljava kao konzervans protiv gubitka vlage kod proizvoda kao što su škampi, meso, suho voće, sir, maslac i smrznuta hrana. Pululan karakterizira dobra čvrstoća i elastičnost stvorenog filma.

Voskovi, lipidi

Poznata je upotreba voskova kao zaštitnih prevlaka za sirove koje se uklanja prije konzumacije. Ukoliko se koriste male količine tog filma postaje jestiva te pripada u skupinu jestive ambalaže (npr. prevlake voska na jabukama ili bombonima). Od svih jestivih filmova prevlake voska pružaju najbolju zaštitu od utjecaja vlage. Tako npr. navodi se da je permeacija vode kroz film od pčelinjeg voska deset puta manja u odnosu na permeaciju vode kroz lecitinske ili acetostearinske filmove, odnosno 25 puta manja u odnosu na uljne i 100 - 200 puta manja od propusnosti kroz kazeinske ili pektinske filmove. Nedostatak masnih prevlaka je sklonost užeglosti i masna površina. Povećanjem udjela tekuće masti u masnom filmu značajno se povećava i propusnost na vodu. Nadalje, transformacijom masti u polimorfni oblik više temperature taljenja (tj. stvaranje gušće i bolje orijentirane kristalne strukture) rezultira smanjenjem propusnosti filmova na vodenu paru (Kester i Fennema 1986).

Površinski aktivne tvari su dobri inhibitori isparavanja i to naročito vrijedi za više alkohole (C₁₆-C₁₈) i estere poput monoglicerida ili zasićenih masnih kiselina (palmitinska i stearinska). Ispitivanja su pokazala da aceto gliceridi (ili acetilirani tri- ili di-gliceridi) stvaraju fleksibilne, rastezljive filmove relativno nepropusne na vlagu i kisik. Ta svojstva se pripisuju sposobnosti aceto-glicerida prema skrućivanju u relativno stabilni, nemasni, voštano - kristalni α -polimorfni oblik. Permeabilnost vode u tom slučaju je neznatno veća u odnosu na filmove poput poliamida, etilceluloze i polistirena i značajno veća od one kod celofana i parafinskog voska. Također je poznato da polistiren i etilceluloza imaju znatno veću propusnost kisika od aceto-glicerida. Nedostatak im je što mogu biti kiselog ili gorkog okusa. Postoje preporuke da se aceto-gliceridi, kao zaštitni filmovi, koriste za prehrambene proizvode poput mesnih proizvoda, sireva, groždica, bombona, čokoladnih proizvoda.

Proizvodi se mogu zaštititi rastaljenim voskom ili masnim materijalom izravnim potapanjem u pripremljenu prevlaku. Međutim, iskustva su pokazala da tako nanese prevlake nisu ujednačene debljine i homogenosti (prisutnost napuklina i rupica) i nisu prihvatljiva za konzumiranje zbog voštanog okusa i same krhkosti prevlake. Bolja homogenost prevlake se postiže ukoliko se proizvod, prije nanošenja rastaljene prevlake,

napraši škrobom. Druga mogućnost je primjena emulzija tipa voda u ulju ili ulje u vodi nakon čega slijedi sušenje. Također se preporuča upotreba parafinskih mikroemulzija radi prihvatljive termodinamičke stabilnosti tijekom vremena. Karnaubosak, mikroemulzija tipa ulje u vodi, upotrebljava se kao tekućina visokog staklastog sjaja. Kod izrade prevlaka novih formulacija važno je koristiti zakonom dozvoljene komponente za prehrambene proizvode (Guilbert 1986; Cherian i sur. 1995).

Složeni filmovi

Proizvodnjom dvokomponentnih ili višekomponentnih filmova moguće je ukloniti negativna svojstva pojedinačnih materijala. Od prvih ispitivanih kombinacija spominju se škrob i alginati, gume i škrob, pektin i želatina, dekstrin i polisaharidne želirajuće tvari. Lipidne prevlake, iako vrlo učinkovite barijere na vodu, zbog problema vezanih uz primjenu, mehanička i organoleptička svojstva, najčešće dolaze u kombinaciji s polarnim polimerima koji daje strukturu složenoj prevlaci, dok lipidni dio predstavlja barijeru za vlagu. Provedena su istraživanja svojstava jestivih dvokomponentnih filmova načinjenih od različitih lipidnih materijala i hidroksipropil-metil celuloznog filma (Kester i Fennema 1986). Uočeno je da filmovi, debljine 2.5×10^{-3} mm, koji sadrže čvrste lipide poput pčelinjeg voska, parafina, hidrogeniranog palminog ulja ili stearinske kiseline pokazuju propusnost vodene pare (pri 25 °C) od svega $0.2 \text{ g m}^{-2} \text{ dan}^{-1} \text{ mm Hg}^{-1}$ što je niže od propusnosti u slučaju polietilenske 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.

Ispitivanja su također provedena i na prevlakama načinjenim iz vodenih ili disperznih vodenih otopina proteina topivih u vodi i hidrofobnih komponenti (masti ili voskovi) stabiliziranih dodatkom emulgatora. Također se preporuča i kombinacija acetiliranih monoglicerida i etil celuloze kao i kombinacija acetiliranih monoglicerida i dekstrina ili acetiliranih monoglicerida i zeina (Guilbert 1986).

Aditivi

Postoji čitav niz aditiva koji se mogu koristiti u izradi jestivih filmova u svrhu poboljšanja zaštitnih, nutritivnih i organoleptičkih svojstava materijala. Zaštitna svojstva se mogu poboljšati dodatkom antimikrobnih agensa poput organskih kiselina, ili antioksidansa kao što je tokoferol ili askorbil palmitat. Korištenjem vanjskog sloja prevlake s visokom koncentracijom antimikotičkih ili antioksidativnih agensa moguće je održati izvorni integritet hrane ili, kao alternativa, moguće je koristiti manje količine aditiva (u odnosu na ukupnu masu proizvoda) kao dodatak hrani. U tablici 5 su navedene kombinacije u izradi jestivih filmova koji sadržavaju sorbinsku kiselinu ili antioksidans.



Tablica 5. Sastav filmova koji sadrže antimikrobna ili antioksidativna sredstva (Guilbert 1986)
Table 5. Composition of films containing an antimicrobial or antioxidant agent (Guilbert 1986)

Komponente	Udio u suhoj osnovi % (w/w)	Napomena
Kazein	60	Denaturacija kazeinskog filma
Glicerol	39.10	
Sorbinska kiselina	0.90	
Kazein	55	postiže se pulverizacijom otopine mliječne kiseline 30 % (w/w)
Glicerol	39	
Tokoferol ili askorbil palmitat	6	
Želatina	75	
Glicerol	24.4	Denaturacija želatinskog filma
Sorbinska kiselina	0.60	
Želatina	76	
Glicerol	19	taninske kiseline 30 % (w/w)
Tokoferol ili askorbil palmitat	5	

Također su učinjeni i naponi u razvijanju materijala koji će spriječiti mikrobno kvarenje većih komada mesa upotrebom limunske kiseline i otopine natrijeva klorida u obliku spreja pri čemu se podešava aktivitet vode (a_w) i pH vrijednost površine mesa. Poboljšanje nutritivne vrijednosti hrane može se postići prevlačenjem hrane odgovarajućim nutritivnim aditivima. Dodatkom bojila, zaslađivala, kiselina ili soli u jestive filmove značajno se mogu poboljšati ne samo organoleptička svojstva hrane, već se čak mogu ukloniti neugodni mirisi kod nekih jestivih filmova.

Tehnologija i moguće primjene

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 razdioba materijala u tekućem obliku može se postići:

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

U nekim slučajevima (npr. kod filmova kalcijeva alginata) potrebno je provesti i drugu fazu obrade kroz otopinu za umrežavanje.

Stabilizacija prevlake ili filma postiže se bilo sušenjem ili hlađenjem ovisno o vrsti materijala. Iako se s industrijskog

stajališta želi postići što brža proizvodnja filma od velike je važnosti izvesti dobru regulaciju temperature hlađenja ili uvjeta sušenja tako da se dobiveni film čvrsto oblikuje. Ukoliko se stabilizacija provodi prebrzo, dolazi do nejednolikog pucanja prevlake koja poprima rupičasti izgled. U većini slučajeva, za izradu dobrog filma, od presudnog značaja su vještina, iskustvo i dobra prosudba radnika u pogonu.

Dobivanje samostojećih filmova, kod nekih materijala, može se provesti na klasičnoj opremi za dobivanje polimernih materijala (nejestivih). To su najčešće metode ekstruzije, oblikovanja u kalupima ili namatanja u obliku svitka (role).

U tablici 6 dat je prikaz 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 degradaciji, 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. U posljednjem slučaju hrana postiže aktivitet vode koji odgovara temperaturi smrzavanja ($a_w = 0.825$ pri -20°C). U navedenom slučaju primjena filmova boljih barijernih svojstava na vodu ne predstavlja alternativu budući da takvi filmovi nisu jestivog karaktera. Primjena jestivih filmova uglavnom je ograničena na prehrambene proizvode s niskim ili srednjim udjelom vlage, kao i na smrznute proizvode. Međutim, općenito se može reći da su jestivi filmovi osjetljiviji na dodir vlažnih ruku kao i na promjene okolnih uvjeta (naročito promjene relativne vlage zraka). Kod pakiranja u jestivu ambalažu također se preporuča primjena i dodatnog ambalažnog omota koji ne samo da će očuvati jestivi zaštitni film već i kvalitetu takvog pakiranja. Razvoj jestive ambalaže motiviran je s više aspekata: (i) nutritivni (smanjuje se transfer vlage kod heterogenih proizvoda); (ii) ekonomski (smanjuju se ukupni troškovi pakiranja); (iii) marketinški (stvaraju se novi proizvodi - "različiti" od drugih) (Hun i Gennadios 2005).

Zakonodavstvo

Budući da jestivi filmovi i prevlake čine sastavni dio jestive komponente proizvoda na njih se primjenjuju isti zakonski propisi kao i na prehrambene proizvode. Sa zakonodavnog stajališta jestivi filmovi i prevlake mogli bi se klasificirati kao: prehrambeni proizvod, dodatak hrani, sastojci hrane, tvari u dodiru s hranom ili materijali u dodiru s hranom. Postoji pre-

**Tablica 6.** Primjene jestivih filmova (Guilbert 1986)**Table 6.** Applications of edible films (Guilbert 1986)

Svrha	Željena kvaliteta	Primjene
Zaštita od vlage i kisika	Dobra svojstva prevlačenja, niska propusnost na vodenu paru i kisik (mogući dodatak antioksidanta)	Svježa riba, sir, 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 otkoštено 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

poruka da dobavljači jestivih filmova i prevlaka osiguraju od nadležnih tijela certifikat za uporabu takvih filmova i prevlaka kao sastavnih dijelova hrane uz obavezno razmatranje i adekvatnog označavanja koji bi uključio i informaciju o nutritivnoj vrijednosti i eventualnom alergenom svojstvu proizvoda.

Zaključci

Jestivi filmovi i prevlake predstavljaju daljnju mogućnost poboljšanja kvalitete hrane, njene trajnosti, sigurnosti i funkcionalnosti. Mogu se koristiti kao pojedinačni ambalažni materijali, prevlake za hranu, nosioci aktivnih sastojaka ili mogu



imati funkciju odjeljivanja heterogenih sastojaka unutar prehrambenog proizvoda. Učinkovitost i funkcionalnost jestivih filmova i prevlaka ovisi o njihovim svojstvima, bilo da se radi o biopolimerima (proteini, ugljikohidrati i masti), plastifikatorima ili drugim aditivima. Da bi se proizveli filmovi optimalnih svojstava potrebno je provesti i adekvatna istraživanja u cilju utvrđivanja mehanizma nastajanja filma. Nadalje, potrebno je i provesti studiju izvodljivosti kako bi se utvrdila komercijalna vrijednost i uporaba takvih filmova i prevlaka (istraživanje novih procesa, sigurnost dobivenog proizvoda, usklađenost sa zakonskim propisima, anketiranje potrošača itd.).

Literatura:

- Allen L., Nelson A.I., Steinberg M.P., McGill J.N., (1963) Edible corn-carbohydrate food coatings. I Development and physical testing of a starch-algin coating. *Food Techn.*, 17, 1437-1442.
- Cherian G, Gennadios A., Weller C., Chinachoti P., (1995) Thermomechanical Behavior of Wheat Gluten Films: Effect of Sucrose, Glycerin and Sorbitol, *Cereal Chem.*, 72 (1) 1-6.
- Cisneros-Zevallos L., Krochta J. M., (2003b) Dependence of coating thickness on viscosity of coating solution applied to fruits and vegetables by dipping method, *J. Food Sci.*, 68 (2) 503-510.
- Cisneros-Zevallos L., Krochta J. M., (2003a) Whey protein coatings for fresh fruits and relative humidity effects, *J. Food Sci.*, 68 (1) 176-181.
- Dangaran K. L., Krochta J. M., (2003) Aqueous whey protein coatings for panned products, *The Manufacturing Confectioner*, 83 (1) 61-65.
- Dong Sun Lee, Kit L. Yam, Piergiovanni L. (2008), *Food Packaging Science and Technology*, CRC Press.
- Gennadios A., Brandenburg A.H., Park J.W., Weller C.L., Testin R.F., (1994a) Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolate films, *Industrial Crops and Products*, 2, 189-195.
- Gennadios A., Weller C.L., Gooding C.H., (1994b) Measurement Errors in Water Vapor Permeability of Highly Permeable, Hydrophilic Edible Films, *J. Food Eng.*, 21, 395-409.
- Gennadios A., Weller C.L., Hanna M. A., Froning G. W., (1996) Mechanical and Barrier Properties of Egg Albumen Films, *J. Food Sci.*, 61 (3) 585-589.
- Gennadios A., Weller C.L., Testin R.F., (1993) Temperature Effect on Oxygen Permeability of Edible Protein-based Films, *J. Food Sci.*, 58 (1) 212-214, 219.
- Greener I.K., Fennema O., (1989) Barrier properties and surface characteristics of edible bilayer films, *J. Food Sci.*, 54 (6) 1393-1399.
- Guilbert S., (1986) Technology and application of edible protective films. In: Mathalouthi M. (ed.), *Food packaging and preservation*. Elsevier Applied Science publishers Ltd, London, str. 371-394.
- Guilbert S., Cuq B., Gontard N., (1997) Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials, *Food Additives and Contaminants*, 14, (6-7) 741-751.
- Hun J.H., Gennadios G. (2005) Edible films and coatings: a review, u: *Innovations in Food Packaging*, (Hun J.H. ed) Elsevier Ltd.
- Kester J.J., Fennema O.R., (1986) Edible films and coatings: A Review, *Food Techn.*, 40 (12) 47-59.
- Laohakunjit N., Noomhorm A., (2004) Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film, *Starch/ Stärke*, 56, 348-356.
- Park H.J., Chinnan M.S., (1995) Gas and Water Vapor Barrier Properties of Edible Films from Protein and Cellulosic Material, *J. Food Eng.* 25, 497-507.
- Robertson G. L. (2006) *Food Packaging Principles and Practice* (2nd edition), CRC Press.
- Sohail S.S., Wang B., Biswas M.A.S., Oh Jun-Hyun (2006) Physical, Morphological, and Barrier Properties of Edible Casein Film with Wax Application, *J. Food Sci.*, 71 (4) 255-259.

Autor / Author

Prof.dr.sc. Kata Galić
Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Pierottijeva 6