

# Razvoj i karakterizacija filmova od kitozana i želatine za jestiva pakiranja

---

**Bošnjak, Dora**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:406046>

*Rights / Prava:* [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-29**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

Dora Bošnjak

1368/PI

**RAZVOJ I KARAKTERIZACIJA  
FILMOVA OD KITOZANA I  
ŽELATINE ZA JESTIVA  
PAKIRANJA**

Rad je izrađen u Laboratoriju za pakiranje hrane na Zavodu za prehrambeno - tehnološko inženjerstvo Prehrambeno - biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Mije Kurek, Prehrambeno - biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

## **ZAHVALA**

*Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici doc.dr.sc. Miji Kurek na nebrojenim savjetima, pomoći kao i cjelokupnoj podršci tijekom pisanja ovog diplomskog rada, bolju mentoricu nisam mogla poželjeti...*

*Hvala svim prijateljima i kolegama za potporu tijekom studentskog života, zbog kojih je ovo razdoblje bilo ispunjeno veseljem i zabavom.*

*Hvala Ani i Marku, što su uskakali kada je trebalo i što su dočekali sestru inženjerku.*

*Najveće hvala mojim roditeljima, što su bili mirna luka i vjetar u leđa tijekom mog školovanja i uvijek bili tu.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Zavod za Prehrambeno – tehnološko inženjerstvo  
Laboratorij za pakiranje hrane

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

### RAZVOJ I KARAKTERIZACIJA FILMOVA OD KITOZANA I ŽELATINE ZA JESTIVA PAKIRANJA

*Dora Bošnjak, 1368/PI*

**Sažetak:** U ovome radu napravljeni su filmovi od kitozana i želatine različitih formulacija: jednostavni filmovi sa jednim polimerom i višekomponentni kitozan - želatina filmovi. Pripremljenim filmovima određena su fizikalno - kemijska (topljivost u vodi, udio vode i boja), barijerna (kisik, vodena para i masnoće) i mehanička (elongacija, vlačna čvrstoća i Youngov modul) svojstva. Svi pripremljeni filmovi bili su transparentni. Boja filmova razlikovala se ovisno o formulaciji, sa oku vidljivom razlikom među uzorcima ( $\Delta E > 3$ ). Najniže vrijednosti propusnosti na kisik izmjerene su za višekomponentni film sastava kitozan - želatina, ukazujući na najbolja barijerna svojstva ovog materijala. Nadalje, isti filmovi sastava kitozan - želatina imali su najviše vrijednosti mehaničkih svojstava vlačne čvrstoće i jačine vara, što su parametri od iznimne važnosti pri određivanju mogućnosti primjene novorazvijenih materijala za pakiranje hrane. Najmanja propusnost na vodenu paru izmjerena je za uzorke filma od kitozana, dok nijedan od pripremljenih filmova nije propustan na masnoće. Filmovi razvijeni u ovom istraživanju ukazuju na potencijal pripremljenih formulacija za pakiranje jestivih ulja.

**Ključne riječi:** kitozan, želatina, jestivi filmovi, barijerna svojstva, biorazgradivo

**Rad sadrži:** 52 stranice, 20 slika, 6 tablica, 158 literaturnih navoda, 1 prilog

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u:** Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

**Mentor:** doc. dr. sc. Mia Kurek

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. doc. dr. sc. Mario Ščetar
2. doc. dr. sc. Mia Kurek
3. doc. dr. sc. Marko Obranović
4. doc. dr. sc. Maja Repajić (zamjena)

**Datum obrane:** 23. rujna 2021.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb  
Faculty of Food Technology and Biotechnology  
Department of Food Engineering  
Laboratory for Food Packaging

**Scientific area:** Biotechnical Sciences

**Scientific field:** Food Technology

### DEVELOPMENT AND CHARACTERISATION OF MATERIALS BASED ON CHITOSAN AND GELATINE AIMED FOR EDIBLE FOOD PACKAGING

*Dora Bošnjak, 1368/PI*

**Abstract:** The aim of this study was to develop packaging films from chitosan and gelatine of various formulations: simple films made from one polymer and multicomponent chitosan - gelatine films. Produced films were characterised for their physico - chemical (water solubility, water content, and colour), barrier (oxygen, water vapour, fats) and mechanical (elongation at break, tensile strength, and Young's modulus) properties. All prepared films were transparent. The film colour changed depending on the film formulation, with eye visible differences between samples ( $\Delta E > 3$ ). The lowest oxygen permeability was measured for composite chitosan - gelatine film, indicating the best barrier properties of this type of material. Moreover, chitosan - gelatine films had the highest tensile and seal strength, that are parameters of great importance for estimating the possibility for application of novel food packaging materials. The lowest water vapour barrier was measured for chitosan film, while all prepared films were not permeable to fats. Thus, films developed in this study showed the potential for use as materials for packaging of edible oils.

**Keywords:** chitosan, gelatine, edible films, barrier properties, biodegradable

**Thesis contains:** 52 pages, 20 figures, 6 tables, 158 references, 1 supplement

**Original in:** Croatian

**Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in:** Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

**Mentor:** *PhD. Mia, Kurek, Assistant professor*

**Reviewers:**

1. PhD. *Mario, Ščetar*, Assistant professor
2. PhD. *Mia, Kurek*, Assistant professor
3. PhD. *Marko, Obranović*, Assistant professor
4. PhD. *Maja, Repajić*, Assistant professor (substitute)

**Thesis defended:** 23 September 2021

## Sadržaj

|         |                                                                                          |    |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.      | UVOD.....                                                                                | 1  |
| 2.      | TEORIJSKI DIO.....                                                                       | 2  |
| 2.1     | PAKIRANJE.....                                                                           | 2  |
| 2.2     | BIOMATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE .....                                                   | 2  |
| 2.3     | JESTIVI MATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE .....                                              | 4  |
| 2.3.1   | Kitozan .....                                                                            | 6  |
| 2.3.2   | Želatina.....                                                                            | 8  |
| 2.4     | BIOPOLIMERNI VIŠESLOJNI I KOMBINIRANI MATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE.....                 | 10 |
| 2.5     | JESTIVI MATERIJALI ZA PAKIRANJE ULJA .....                                               | 11 |
| 2.6     | BARIJERNA SVOJSTVA MATERIJALA .....                                                      | 12 |
| 2.6.1   | Propusnost na kisik .....                                                                | 14 |
| 2.6.2   | Propusnost na vodenu paru (WVP).....                                                     | 15 |
| 2.7     | MEHANIČKA SVOJSTVA MATERIJALA .....                                                      | 15 |
| 2.8     | FIZIKALNO – KEMIJSKA SVOJSTVA MATERIJALA .....                                           | 16 |
| 2.8.1   | Debljina materijala.....                                                                 | 16 |
| 2.8.2   | Topljivost i udio vode .....                                                             | 16 |
| 2.9     | ZAKONSKA REGULATIVA O MATERIJALIMA ZA PAKIRANJE HRANE ....                               | 17 |
| 3       | EKSPERIMENTALNI DIO .....                                                                | 18 |
| 3.1     | MATERIJALI .....                                                                         | 18 |
| 3.2.    | PRIPREMA FILMOVA.....                                                                    | 18 |
| 3.3.    | METODE KARAKTERIZACIJE FILMOVA I FILMOGENIH OTOPINA.....                                 | 19 |
| 3.3.1   | Debljina filmova .....                                                                   | 19 |
| 3.3.2   | Mjerenje propusnosti kisika kroz biopolimerni film .....                                 | 19 |
| 3.3.3   | Mjerenje propusnosti vodene pare kroz biopolimerni film.....                             | 20 |
| 3.3.4   | Mjerenje propusnosti biomaterijala na masnoće .....                                      | 21 |
| 3.3.5   | Određivanje topljivosti filmova u vodi .....                                             | 22 |
| 3.3.6   | Određivanje udjela vode i suhe tvari .....                                               | 22 |
| 3.3.7   | Određivanje boje filma.....                                                              | 23 |
| 3.3.8   | Mjerenje transparentnosti filmova .....                                                  | 24 |
| 3.3.9   | Određivanje mehaničkih svojstava .....                                                   | 24 |
| 3.3.9.1 | Određivanje vlačne čvrstoće, Youngovog modula i deformacije na granici elastičnosti..... | 24 |
| 3.3.9.2 | Priprema vrećica (varenje) i određivanje čvrstoće vara .....                             | 25 |
| 3.3.10  | Određivanje viskoznosti.....                                                             | 26 |
| 3.3.11  | Mjerenje pH vrijednosti otopina polimera .....                                           | 26 |



|     |                                                                                       |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4 | STATISTIČKA OBRADA PODATAKA.....                                                      | 27 |
| 4.  | REZULTATI I RASPRAVA.....                                                             | 28 |
| 4.1 | PARAMETRI BOJE I TRANSPARENTNOST.....                                                 | 28 |
| 4.2 | DEBLJINA FILMOVA I KOEFICIJENT PROPUSNOSTI NA KISIK (OTR).....                        | 29 |
| 4.3 | MEHANIČKA SVOJSTVA FILMOVA.....                                                       | 30 |
| 4.4 | PROPUSNOST NA MASNOĆE.....                                                            | 32 |
| 4.5 | VISKOZNOST I pH OTOPINA BIOPOLIMERA.....                                              | 33 |
| 4.6 | TOPLJIVOST I UDIO VODE U FILMOVIMA.....                                               | 35 |
| 4.7 | PROPUSNOST FILMOVA NA VODENU PARU I BRZINA PRIJENOSA<br>VODENE PARE (WVP I WVTR)..... | 36 |
| 5.  | ZAKLJUČCI.....                                                                        | 39 |
| 6.  | LITERATURA.....                                                                       | 40 |
| 7.  | PRILOZI.....                                                                          | 53 |

# 1. UVOD

Pakiranje je nužan korak u distribuciji robe od proizvođača do potrošača, tijekom skladištenja i transporta (Robertson, 2012). Osim čuvanja proizvoda od oštećenja i kvarenja, ambalažni materijal ima sadržajnu i komunikacijsku ulogu. Međutim u današnje vrijeme, industrija i logistika pakiranja ide i korak dalje, a to je odgovor na pitanje što napraviti za ambalažnim materijalom nakon korištenja. Velike nade se polažu u recikliranje, međutim količina otpada koju čovječanstvo stvara je prevelika za uspješno zbrinjavanje, stoga se sve više industrija okreće obnovljivim izvorima energije i energenata. U industriji pakiranja hrane bi to značilo proizvoditi ambalažne materijale od biomaterijala čije je osnovno svojstvo da se mogu napraviti iz obnovljivih izvora energije, da su podložni biorazgradnji uz prisustvo mikroorganizama (Tokić i sur., 2011) i mogu biti jestivi pa ih čak nije ni potrebno zbrinjavati.

Proučavanjem ambalažnih materijala od biopolimera je utvrđeno da jednokomponentni biopolimeri često nemaju zadovoljavajuća svojstva (barijerna, mehanička i fizikalno - kemijska), te je potrebno izrađivati višeslojne filmove, višekomponentne materijale te one sa dodacima poboljšivača (nanokompoziti, aditivi, plastifikatori, itd.), kako bi se izdizajnirao odnosno procesuirao materijal odgovarajućih svojstava.

Ulje je namirnica koja je zbog svog kemijskog sastava podložna lipidnoj oksidaciji, ako nije adekvatno skladištena ili ako je upakirana u neodgovarajući materijal. Većinski se ulja pakiraju u plastičnu ambalažu koja nema dobra barijerna svojstva na kisik (mogućnost dolaska do lipidne oksidacije) i postoji mogućnost migracije aditiva i/ili ostataka monomera iz plastike u ulju, što predstavlja zdravstveni rizik za potrošače (Fujioka i Shibamoto, 2004). Imajući to na umu, kao i eko koncept i Europsku direktivu o gospodarenju ambalažnim otpadom (EU 2018/852), proizlazi ideja za razvojem novih materijala za pakiranje jestivih ulja (Cho i sur., 2010).

U ovom diplomskom radu, predloženi su slijedeći ciljevi:

- Priprema jestivih, biorazgradivih filmova od dva biopolimera (kitozan i želatina);
- Priprema jednostavnih i višekomponentnih filmova;
- Karakterizacija i usporedba fizikalno-kemijskih, barijernih i mehaničkih svojstava pripremljenih filmova.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 PAKIRANJE HRANE

U današnje vrijeme pakiranje je sveobuhvatno i nužno. Ono okružuje i štiti proizvod koji kupujemo, od proizvodnje preko rukovanja i skladištenja do krajnjeg potrošača (Robertson, 2012). Odgovarajućom metodom i materijalom za pakiranje osigurava se dostava proizvoda krajnjem potrošaču i to tako da taj proizvod bude u najboljem stanju za svoju upotrebu (Lockhart, 1997). Međunarodni institut za pakiranje definira pakiranje kao zatvaranje proizvoda, predmeta ili paketa u zatvorenu vrećicu, torbu, kutiju, šalicu, ladicu, limenku, tubu ili neku drugu formu spremnika, koji bi imao neku od slijedećih uloga: sadržajnu, zaštitnu, komunikacijsku ili uporabnu (Glossary of Packaging Terms, 1988). Marsh i Bugus (2007) spominju tri vrste zaštite koje ambalaža treba osigurati. Kemijska zaštita umanjuje promjenu sastava proizvoda uzrokovanu okolišnim utjecajem, kao što je izloženost plinovima (najčešće kisiku), vlazi (dobivanje ili gubitak) ili svjetlu (vidljivo, infracrveno ili ultraljubičasto). Biološka zaštita omogućuje barijeru mikroorganizmima (patogenima i uzročnicima kvarenja), insektima, glodavcima i drugim životinjama, te time sprječava eventualnu zarazu osobe koja konzumira kontaminiran proizvod kao i kvarenje hrane. Fizička zaštita pruža zaštitu hrani od mehaničkih oštećenja, koja uključuju šokove i vibracije uzrokovane rukovanjem, skladištenjem, transportom i distribucijom.

### 2.2 BIOMATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE

U današnje vrijeme problem zbrinjavanja otpada sve više izlazi na vidjelo, pogotovo plastika koja je teško razgradivi ili nerazgradivi materijal. U 80-im godinama prošlog stoljeća se popularizirao termin biorazgradivi materijali, a zbog klimatskih promjena, biomaterijali su ponovno došli u središte pozornosti kao alternativa plastici. Potpuna zamjena plastike biorazgradivim materijalima je nemoguća, ali očekuje se sve veća upotreba biopolimera u budućnosti (Siracusa i sur., 2008), počevši od činjenice da je od 3. srpnja 2021. (EU 2019/904) u svim članicama Europske unije, uključujući i Hrvatsku, nastupila zabrana plastike za jednokratnu uporabu (npr. štapići za uši, pribor za jelo, slamke, šalice, držači balona).

Biopolimeri se prema načinu dobivanja mogu podijeliti u 4 skupine:

- 1) Biopolimeri ekstrahirani iz biomase (npr. škrob, pektin, kitozan, želatina);
- 2) Biopolimeri ekstrahirani kemijskom sintezom iz biomaterijala;
- 3) Biopolimeri nastali kao produkt aktivnosti mikroorganizama (npr. PHA (polihidroksialkanoat));
- 4) Biopolimeri ekstrahirani kemijskom sintezom iz biomaterijala i monomera nafte (Grujić i sur., 2017).

Prema službenoj stranici europskog društva za bioplastiku *European Bioplastics* (Anonymous 1), bioplastika je velika skupina materijala koja je bazirana na prirodnim materijalima ili je biorazgradiva. Iz prethodno navedene klasifikacije može se zaključiti da sva biorazgradiva plastika nije nužno podrijetlom iz obnovljivih izvora (npr. polikaprolakton).

Biorazgradiv je onaj materijal, koji se razgrađuje uz pomoć mikroorganizama (određene vrste bakterija, gljivica ili algi) (Tokić i sur., 2011). Budući da biomaterijale odlikuje karakteristika biorazgradnje, važno je napomenuti kako ona ovisi o okolišnim čimbenicima (temperatura, vlaga) i vrsti i broju prisutnih mikroorganizama. Tek kada su svi parametri u optimalnim uvjetima, može doći do razgradnje ambalažnog materijala (Siracusa i sur., 2008). U današnje vrijeme biorazgradnja se odvija u industrijskim pogonima, u reaktorima, gdje su strogo kontrolirani uvjeti, pa je ponekad stvarnu (realnu) biorazgradivost materijala teško točno odrediti. Američko društvo za testiranje i materijale (*eng. American Standards for Testing and Materials*, ASTM) biorazgradive polimere definira kao polimerne materijale koji imaju sposobnost raspada u ugljikov dioksid, metan, vodu, anorganske tvari ili biomasu. Enzimaska aktivnost mikroorganizma može se izmjeriti standardiziranim testovima u određenom vremenskom periodu odražavajući dostupno stanje otpada (ASTM standard D996) (ASTM, 2016). Također se u biorazgradnju ubraja i kompostiranje, kao proces biološke razgradnje proizvoda uz nastanak komposta. U aerobnim uvjetima kao krajnji produkt nastaju CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, dok u anaerobnim nastaje CO<sub>2</sub> i metan.

Međutim, u slučaju kompostabilnih materijala potrebno je dokazati da se ne raspadaju samo vizualno nego da zaista i razlažu do gore navedenih tvari i to u mjerilima u kojima je to određeno za kompostabilne materijale (primjerice u usporedbi s celulozom) (ASTM standard D996 i D6400) (ASTM, 2016; ASTM, 2019). Bitno je naglasiti da materijal u potpunosti treba biti razgrađen metabolizmom mikroorganizama, jer bi u suprotnom mogao imati negativan utjecaj na okoliš (Narayan, 2006).

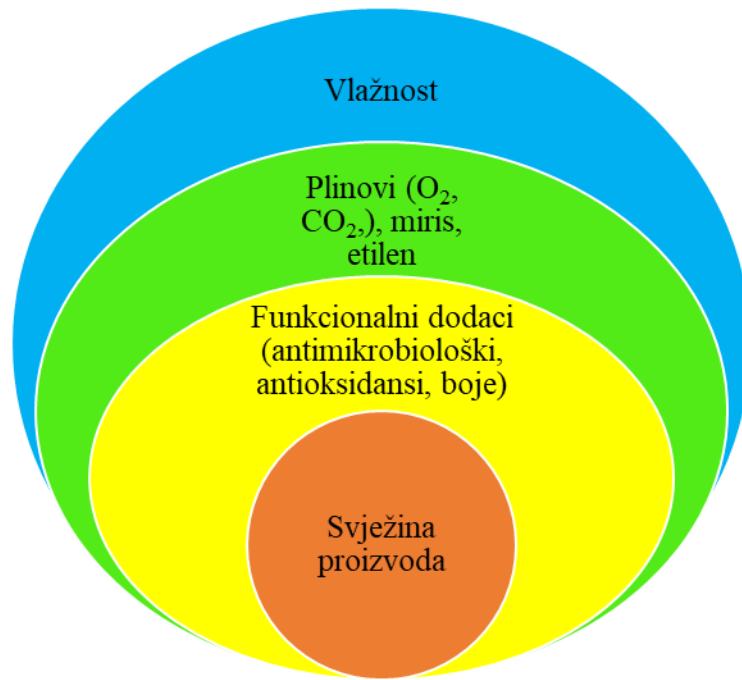
Biomaterijali se navode da imaju veliki potencijal za budućnost, jer se proizvode iz održivih i obnovljivih izvora i imaju mogućnost biorazgradnje, čime se smanjuje količina otpada (Tokić i sur., 2011), ali bitno je napomenuti da je jednokomponentne biomaterijale često potrebno kombinirati sa drugim biopolimerima kako bi osigurali odgovarajuća barijerna i mehanička svojstva potrebna za pakiranje prehrambenih proizvoda.

### 2.3 JESTIVI MATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE

Svakim danom se sve više spoznaje važnost očuvanja okoliša, na način da se maksimalno smanji količina otpada. Što se tiče pakiranja hrane, pokušavaju se naći nove metode pakiranja hrane, kao i nove vrste ambalažnih materijala. U najvećoj količini to su ekološki prihvatljivi materijali i to prvenstveno biorazgradivi i jestivi materijali, kojima bi se smanjila količina štetnog utjecaja na okoliš, ali i poboljšala svojstva namirnica. Postoji nekoliko oblika jestive ambalaže, kao što su premazi, jednoslojni, dvoslojni ili višeslojni filmovi, te se ovisno o vrsti i svrsi razlikuju načini pripreme i sastav. Premazi se razmazuju direktno na proizvod i tako se formiraju, dok su filmovi strukture, koje se zasebno izrade i tek onda se proizvod pakira u njih. Mogu biti nanoseni na površinu namirnice ili služiti kao razdjelnici između slojeva hrane (Gontard i Guilbert, 1994). U potrazi za materijalima alternativnim plastici, znanstvenici su stavili naglasak na biopolimere. Da bi se mogli koristiti u prehrambenoj industriji, ti materijali ne smiju biti toksični, a moraju imati odgovarajuća procesuirajuća svojstva, te poželjno biti pripremljeni iz obnovljivih izvora. Biopolimerni filmovi moraju biti otporni, ne smiju se ljuštiti, te ne smiju omogućavati izmjenu plinova i vodene pare između hrane i atmosfere (Motelica i sur., 2020). U tablici 1 su prikazani materijali/biopolimeri na kojima se provode ispitivanja u svrhu korištenja u prehrambenoj industriji.

Tablica 1. Pregled znanstvenih istraživanja primjene biopolimera za pakiranja hrane

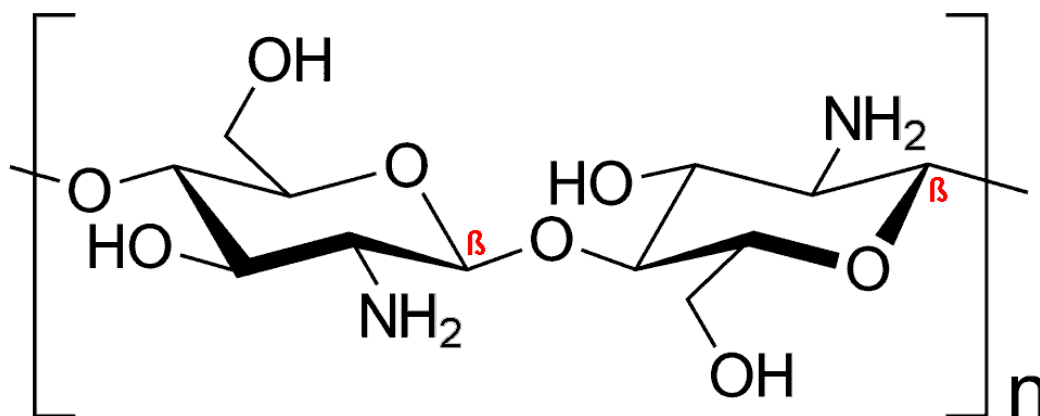
| <b>Izvor biopolimera</b> | <b>Biopolimer</b>              | <b>Referenca</b>                                     |
|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------|
| <b>Polisaharidi</b>      | Agaroz                         | Hu i sur., 2016<br>Kusznierewicz i sur., 2020        |
|                          | Alginati                       | Fabra i sur., 2018<br>Aziz i sur., 2018              |
|                          | Celuloza                       | Khezrian i sur., 2018<br>Zhao i sur., 2018           |
|                          | Glukomanan                     | Lei i sur., 2017<br>Wu i sur., 2020                  |
|                          | Hemiceluloza                   | Tedeschi i sur., 2020<br>Nechita i Roman, 2020       |
|                          | Kitozan                        | Kaya i sur., 2018<br>Sun i sur., 2018                |
|                          | Pululan                        | Li i sur., 2020<br>Hassan i Cutler, 2020             |
|                          | Škrob                          | Issa i sur., 2018                                    |
|                          | Kazein                         | Abdollahzadeh i sur., 2018<br>Chevalier i sur., 2018 |
|                          | Kolagen                        | Ahmad i sur., 2016<br>Ocak, 2018                     |
| <b>Proteini</b>          | Proteini sirutke               | Aziz i sur., 2018<br>Kouravand i sur., 2018          |
|                          | Proteini soje                  | Echeverria i sur., 2018<br>da Silva i sur., 2018     |
|                          | Zein                           | da Silva i sur., 2018<br>Altan i sur., 2018          |
|                          | Želatina                       | Figueroa – Lopez i sur., 2018<br>Kim i sur., 2018    |
| <b>Lipidi i voskovi</b>  | Biljno ulje i životinjska mast | Akyuz i sur., 2018<br>Tonyali i sur., 2020           |
|                          | Voskovi                        | Saurabh i sur., 2018<br>Zhang i sur., 2016           |



Slika 1. Shematski prikaz funkcija jestivog pakiranja (Aguirre - Joya i sur., 2018)

### 2.3.1 Kitozan

Kitozan je polisaharid, koji se sastoji od N - acetil - D - glukoaminskih jedinica međusobno povezanih  $\beta$  - (1,4) vezom (slika 2) (Aguirre - Joya i sur., 2018). Prisutnost aaminskih skupina (u deacetiliranom obliku) u kitozanu omogućuje topljivost pod određenim uvjetima. Uglavnom se dobiva iz ljuštura rakova (Motelica i sur., 2020). Kao jedan od najučestalijih prirodnih biopolimera, kao i zbog njegove jedinstvene polikationske prirode, kitozan ima širok spektar upotrebe. Kitozan se koristi u biomedicinske svrhe, za pročišćavanje voda, za stvaranje koacervatnih struktura, kao i u agronomskoj industriji za prevlačenje sjemena za poboljšani prinos (Fei Lin i sur., 2000).



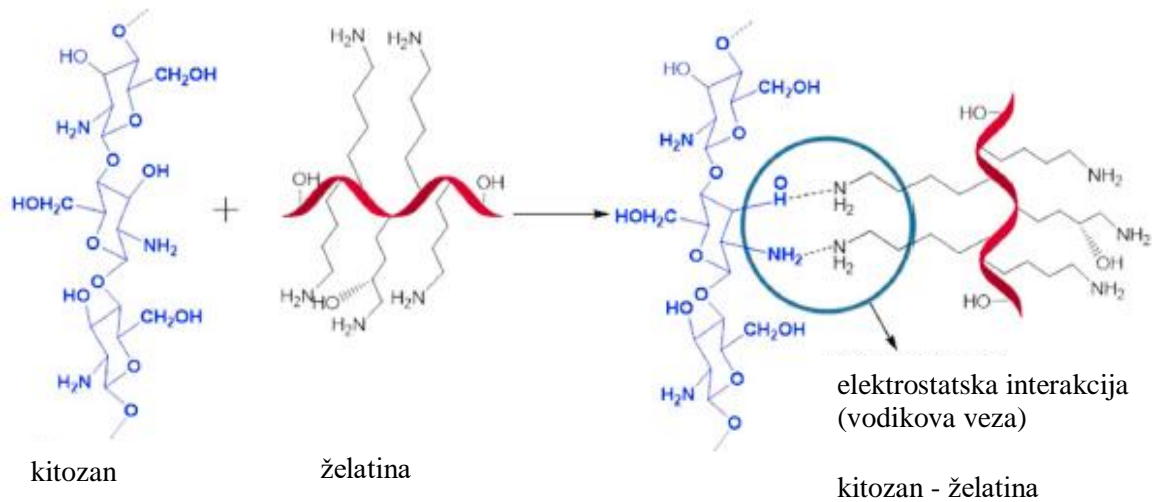
Slika 2. Kemijska struktura kitozana (Anonymous 2)

Kitozan nastaje slijedećim postupkom: hitin, dobiven iz oklopa i ljuštura rakova podliježe deacetilaciji, te ovisno o stupnju deacetilacije se nastali produkt naziva hitin ili kitozan. Ako je stupanj acetilacije niži od 50 %, onda je produkt kitozan. Međutim za industrijske potrebe, kitozan se najčešće proizvodi alkalnim tretmanom hitina, budući da je ta metoda financijski prihvatljiva i pogodna za proizvodnju većih razmjera. Novija istraživanja su pokazala da bi se nastanak kitozana mogao ubrzati djelovanjem mikrovalova (Tien i Liu, 2020).

Kitozan je prema literaturi vjerojatno jedini prirodni polisaharid, koji pokazuje antimikrobiološku aktivnost protiv bakterija, gljivica i plijesni. Istraživanja provedena s ciljem razvoja kitozanskih filmova za pakiranje hrane su mnogobrojna (prema WoS više od 2000 znanstvenih radova) (Anonymous 3). Filmovi se većinom proizvode izlijevanjem iz otopina, na način da se kitozan u prahu otopi pri pH nižem od 4,6, odnosno u kiselj otopini, kao što su vodena otopina octene ili limunske kiseline, te se pripremljena otopina izlijeva na određene podloge, uglavnom staklene Petrijeve zdjelice i suši točno određeni vremenski period. Nakon sušenja, filmovi se odvajaju od podloge te koriste za produženje trajnosti raznih namirnica kao što su voće, povrće, meso i mesne prerađevine, riblji proizvodi i riba (Priyadarshi i Rhim, 2020). Kitozanski filmovi se mogu koristiti kao samostalni filmovi (jednokomponentni), u kombinaciji sa drugim polimerima (poboljšana svojstva), kao premaz ili unutarnji sloj u višeslojnim ambalažnim materijalima. Uloga kitozanskih filmova u prehrambenoj kao i ostalim industrijama bila je tema mnogih radova i istraživanja. Primjerice, Manigandan i sur. (2018), u knjizi navode razne uporabe kitozanskih filmova, a najviše se ističu antimikrobiološka i antioksidativna svojstva. Nasution i sur. (2013) su proučavali kitozanske filmove kao senzore koncentracije acetona u dahu dijabetičara. Dodatkom raznih tvari se poboljšavaju svojstva



kitozanskog filma. Plastifikatori kao što su glicerol i sorbitol dodaju se s ciljem poboljšanja fleksibilnosti filma, pokretljivost lanaca i čvrstoće (Gol i sur., 2013). Dodatkom želatine, poboljšavaju se mehanička svojstva, barijera na vlagu i barijera na UV zračenje (Prateepchanachai i sur., 2019).

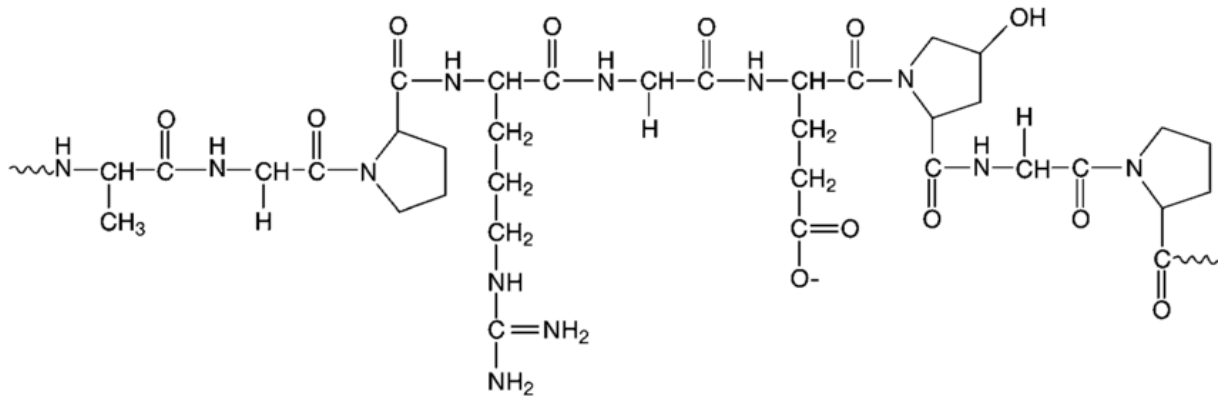


Slika 3. Prikaz povezivanja kitozana i želatine vodikovom vezom (Yadav i sur., 2020)

### 2.3.2 Želatina

Želatina je proizvod dobiven djelomičnom hidrolizom kolagena dobivenog iz životinjskih tkiva kao što su vezivna tkiva i to ponajviše koža i kosti. Građevna molekula se sastoji od 50,5 % ugljika, 6,8 % vodika, 17 % dušika i 25,2 % kisika (Nur Hanami i sur., 2014). Na slici 4 prikazana je struktura želatine: Ala - Gly - Pro - Arg - Gy - Glu - 4Hyp - Gly - Pro -. Želatina se može dobiti na dva načina: 1) kiselom obradom sirovog kolagenskog materijala, čime se dobiva tip A, sa izoelektričnom točkom na pH 8 - 9; te 2) baznom obradom kojom se dobiva tip B sa izoelektričnom točkom na pH 4 - 5. Budući se tip B dobiva alkalnim prekursorom, koji promijeni asparagin i glutamin u njihove kiselinske ostatke, ovaj tip ima veću viskoznost. Pod tip A pripada želatina dobivena iz svinjske kože, dok pod tip B spada ona dobivena iz kravlje kože ili svinjskih kostiju (Ramos i sur., 2016). Želatina se počinje razgrađivati pri temperaturama višim od 100 °C, iako su za potpunu razgradnju potrebne značajno više temperature (> 500 °C). Stabilnost matriksa ovisi o pH medija i smanjuje se s povećanjem temperature jer dolazi do hidrolize. Topljiva je u vodi i u vodenim otopinama polialkohola, npr. glicerol ili propilen - glikol, kao i u vrlo polarnim otapalima s izraženom

tendencijom stvaranja vodikovih veza (npr. octena kiselina, trifluoretanol, formamid i dušična kiselina).



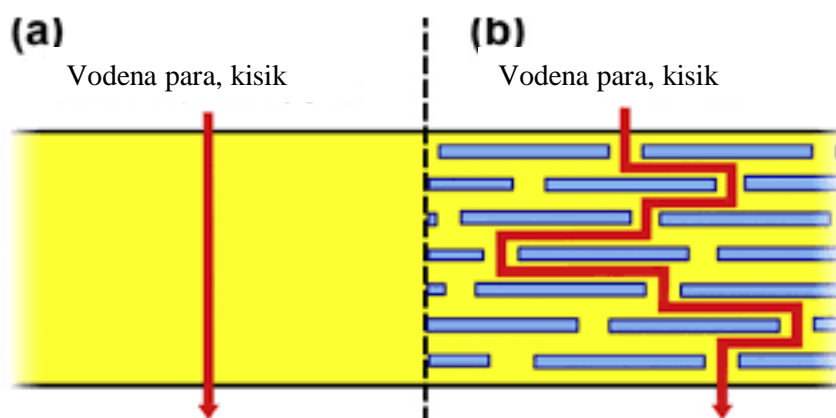
Slika 4. Kemijska struktura želatine (Kommareddy i sur., 2007)

Želatina je široko rasprostranjena u mnogim industrijama, primjerice u prehrambenoj industriji se koristi za želiranje, stabilizaciju ili emulgiranje u pekarstvu, mliječnoj i industriji pića. U farmaceutskoj industriji se koristi za proizvodnju tvrdih i mekih kapsula i emulzija. Također se može koristiti u izradi fotografija kao završni premaz ili premaz protiv boranja slika (Nur Hanami i sur., 2014). Zadnjih 20-ak godina brojna su znanstvena istraživanja (prema WoS više od 800) (Anonymous 4) izrađena s ciljem razvoja biorazgradivih filmova od želatine za pakiranje hrane. Općenito želatinski filmovi pokazuju dobra mehanička svojstva, visoku elastičnost kao i nisku propusnost na vodenu paru (Rao, 2007). Budući da je želatina topiva u vodenim otopinama, kao materijal bi se za dugoročnu upotrebu trebala umrežiti sa još nekim biopolimerom kako bi se dodatno popravila termička i mehanička stabilnost (Bigi i sur., 2001). Ispitivane su razne kombinacije biopolimera sa želatinom, ali od najvećeg interesa za ovaj rad je dakako kombinacija s kitozonom. U radu Zunying i sur. (2012), pokazano je da je kombinacija kitozana i želatine, dovela do boljih mehaničkih svojstava (veća vlačna čvrstoća i elongacija) i smanjila se propusnost filmova na vodenu paru. Također su Benbettaieb i sur. (2014), uočili pozitivne karakteristike kompozitnog filma kitozan - želatina. Budući da se želatina i kitozan povezuju snažnim vodikovim vezama (prikazano na slici 3), to dovodi do kompaktnije strukture sa boljim svojstvima. Uz povećanje vlačne čvrstoće i Youngovog modula, dolazi do smanjenja propusnosti na kisik i na vodenu paru, kao i topljivosti. Ove

činjenice daju naznake da bi se ova vrsta materijala za pakiranje mogla idućih godina češće koristiti.

## 2.4 BIOPOLIMERNI VIŠESLOJNI I KOMBINIRANI MATERIJALI ZA PAKIRANJE HRANE

Biopolimerni materijali, pripremljeni kao jednostavni jednokomponentni filmovi, nemaju barijerna i mehanička svojstva koja odgovaraju zahtjevima materijala za pakiranje. Stoga se često, s ciljem poboljšanja svojstava ovih materijala oni kemijski modificiraju, kombiniraju sa drugim materijalima, proizvode kao višeslojni materijali, kao kompoziti, s dodatkom nanokompozita i dr. Također, materijalima se može dodati i neki funkcionalni sastojak, drugim riječima dodatna funkcija u odnosu na osnovnu zaštitnu funkciju proizvoda. Funkcionalnost biopolimera se može poboljšati dodatkom arome, antimikrobnih tvari ili antioksidanasa (Galić, 2009). U razvoju višeslojnih materijala koriste se vrste molekula supstrata, dopuštajući integraciju velikih biomolekula u matriks. Poželjne karakteristike novorazvijenih filmova (barijerne, fizikalno - kemijske i mehaničke), se lako dobiju poznavanjem primjenjenih polimera (Neto i sur., 2016). Slika 5. shematski prikazuje koncept poboljšanja barijernih svojstava materijala dodatkom nanokompozitnih sastojaka u polimerni matriks. Naime, dodatkom kompozita (b) put koji molekula kisika ili vodene pare treba prijeći je mnogo zahtjevniji u odnosu na isti polimer bez kompozita (a) te se stoga barijerna svojstva modificiranog polimera (b) poboljšavaju u odnosu na (a).



Slika 5. Prikaz prolaska vodene pare kroz polimer (a) i kroz kompozitni film (b)  
(Giannakas i Leontion, 2018)

Jestivi filmovi, čija se proizvodnja bazira na polarnim biopolimerima (polisaharidi i proteini) pokazuju relativno dobra mehanička svojstva pri niskoj relativnoj vlazi, ali imaju slabu barijeru na vodenu paru i loša mehanička svojstva u uvjetima visoke vlage. S druge strane hidrofobni lipidi su učinkoviti kod propusnosti na vlagu, ali im mehanička svojstva nisu na razini polarnih zbog njihove strukture. Prema literaturnim navodima, kod većine kompozitnih materijala polarne biomolekule se kombiniraju sa lipidima. U takvom matriksu, lipidi bi bili zaduženi za smanjenje propusnosti na vlagu, a polarne komponente za čvrstoću filma i mehanička svojstva (Janjarasskul i Krochta, 2020).

## 2.5 JESTIVI MATERIJALI ZA PAKIRANJE ULJA

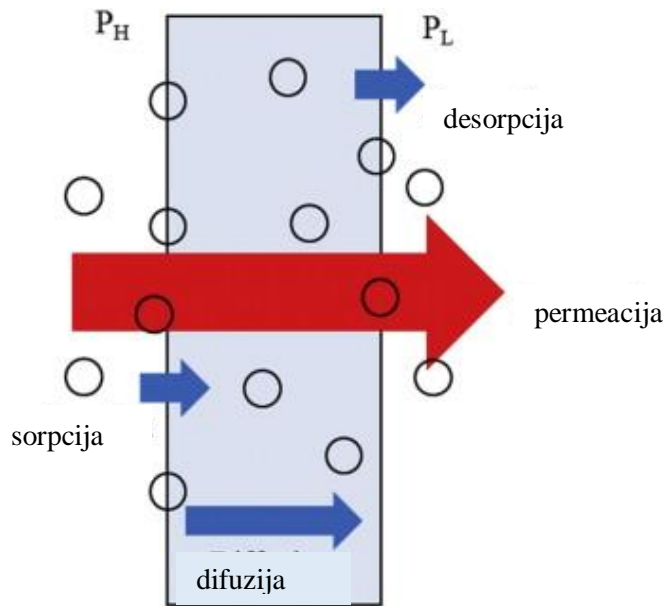
Jestiva ulja se pretežno pakiraju u plastične, staklene ili metalne ambalažne materijale. Stakleni ambalažni materijali su nezgodni zbog toga što se lako mogu razbiti, metalni se izbjegavaju radi mogućnosti od korozije, pa se većina jestivih ulja pakira u plastične ambalažne materijale. Često se dolazi do spoznaja da kod dugotrajnog skladištenja u plastičnoj ambalaži dolazi do lipidne oksidacije ulja, što je neželjena pojava. Lipidna oksidacija uzrokuje neugodan okus, ali još opasnije, kao nusprodukti mogu nastati toksični spojevi, opasni za ljudsko zdravlje (glioksal, malonaldehid) (Fujioka i Shibamoto, 2004). Također, ako se direktan kontakt između plastike i ulja odvija određeno vrijeme, moguće je da dođe do povišenih migracija tvari male molekulske mase iz materijala u ulje, čineći proizvod nepogodnim za konzumaciju (Cho i sur., 2010). Budući da je količina otpadne plastike jedan od najvećih ekoloških problema na globalnoj razini, u znanstvenim krugovima se radi na osmišljavanju novih materijala za pakiranje jestivih ulja. Da bi se dobila željena svojstva materijala, znanstvenici najčešće kombiniraju više biopolimera ili stavljaju dodatke u filmove. U radu Ramu - Ganescu i sur. (2019), spominje se kompozitni film od karagenana i konjac glukomanana kao mogućnost ambalažnog materijala za pakiranje ulja, dok su Cho i sur. (2010) i Carpine i sur. (2015) više okrenuti proteinskoj osnovi za film pa je u prvom provedeno istraživanje na filmovima od proteina soje i kukuruznog zeina, dok su u drugom također proteini soje, ali sa dodatkom kokosovog ulja. Ramu - Ganescu i sur. (2019) su zaključili kako kompozitni film iz njihovog istraživanja pokazuje odgovarajuće mehanička svojstva, ponajviše vlačnu čvrstoću i deformaciju na granici elastičnosti. Filmovi iz istraživanja Cho i sur. (2010) imaju dobru sposobnost varenja i nisku propusnost na vodenu paru, dok su Carpine i sur. (2015) utvrdili da kokosovo ulje ne utječe na propusnost vodene pare, ali da su filmovi fleksibilniji.

## 2.6 BARIJERNA SVOJSTVA MATERIJALA

Određivanje barijernih svojstava polimera je od presudne važnosti za procjenu i predviđanje trajnosti određenog proizvoda. Sustav ambalaža/hrana/okolina se sastoji od hrane, materijala za pakiranje i okoline, čime je materijal granica između dva sustava. Na toj granici sustava je moguće da dolazi do fenomena prijenosa (plinova, vodene pare, svjetla, tvari arome). U tom kontekstu, važno je razlikovati i definirati tri pojma: permeacija, sorpcija i migracija. Permeacija se definira kao prijenos tvari kroz jediničnu površinu materijala, jedinične debljine, a do nje dolazi radi razlike tlakova između okoline i hrane, te se može odvijati u oba smjera (Vujković i sur., 2007). Propusnost materijala ovisi o njegovoj kemijskoj strukturi, debljini, atmosferskim uvjetima i sl. Najčešće proučavani parametri su propusnost na vodenu paru i kisik, te se u zadnje vrijeme istražuje i CO<sub>2</sub>, kao čimbenik modificirane atmosfere (Siracusa i sur., 2008). Kod sorpcije je bitno razlikovati dva pojma; apsorpciju i adsorpciju. Apsorpcija je fizikalno – kemijski proces pri kojem atomi, molekule ili ioni ulaze u određeni plin, tekućinu ili čvrsti materijal i prodiru u unutrašnjost matice, odnosno upijaju se. Za razliku od apsorpcije, adsorpcija je sposobnost čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže molekule plina ili otopljene tvari iz otopina i uključena je u proces permeacije. Proces migracije tvari može ići u dva smjera: prijenos tvari iz okoline i ambalaže u hranu i prijenos tvari iz hrane u okolinu i ambalažu. Migracije mogu biti fizikalne (bez kemijske reakcije) i interakcija (uz kemijsku reakciju). Pod pojmom fizikalne migracije se najčešće podrazumijeva difuzija (plinova i vodene pare), a uzrokovana je razlikom u tlaku i/ili koncentraciji. Migracija uz kemijsku reakciju predstavlja puno veći rizik jer dolazi do promjene u hrani i/ili ambalažnom materijalu.

Na slici 6 je prikazana shema što se događa na granici faza nekog sustava ambalaža/hrana/okolina, odnosno prikazan je proces permeacije ili propusnosti. Permeacija se odvija u 3 koraka:

- 1) Adsorpcija permeata na površinu materijala;
- 2) Difuzija permeata kroz materijal uzrokovana koncentracijskim gradijentom (prijelaz iz područja više u područje niže koncentracije);
- 3) Desorpcija permeata na suprotnoj površini materijala.



Slika 6. Shema procesa permeacije kroz ambalažni materijal (Yeo i sur., 2014)

Također je bitno definirati i pojmove permeat i permeabilnost; permeat je plin ( $O_2$  i  $CO_2$ ) ili tekućina koja migrira kroz ambalažni materijal, dok permeabilnost definira permeaciju i računa se prema slijedećem izrazu [1]:

$$P = D \times S \quad [1]$$

gdje je;

$P$  = koeficijent propusnosti ( $cm^3 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ );

$D$  = koeficijent difuzije permeata ( $cm^2 \text{ s}^{-1}$ );

$S$  = koeficijent topljivosti permeata ( $mL \text{ cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$ ).

Transport permeata je, dakle, karakteriziran koeficijentom difuzije ( $D$ ) i sorpcijom, koja je definirana koeficijentom topljivosti ( $S$ ) odnosno količinom permeata apsorbiranog od strane polimera iz kontaktne faze (Galić i sur., 2018). Uz koeficijent propusnosti materijala često spominjemo i pojam propusnosti. Glavna razlika je što propusnost ( $q$ ) ne uzima u obzir debljinu ambalažnog materijala, već se računa prema slijedećem izrazu [2]:

$$q = 9,89 \cdot 10^8 \cdot \frac{V}{T(29N - t_L)} \quad (cm^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}) \quad [2]$$

gdje je  $V$  mjerni volumen u gornjem dijelu ćelije ( $\text{m}^3$ ),  $T$  je temperatura (K),  $N$  je nagib pravca, a  $t_L$  predstavlja time-lag vrijednost (s). Upravo je to vrijednost koja se često mjeri instrumentalnim metodama (manometrijskom metodom).

### 2.6.1 Propusnost na kisik

Količina kisika u pakiranju je za neke namirnice potrebna, dok je kod drugih izrazito nepoželjna (Bonilla i sur., 2012). Kisik je odgovoran za mnoge degradacijske procese u hrani, kao što je oksidacija masti, rast mikroorganizama (anaerobne bakterije) i gubitak vitamina (Ayranci i Tunc, 2003). Oksidacija masti dovodi do manjkavosti u okusu, boji i gubitku nutrijenata, dok oksidativni procesi na proteinima mesa ograničavaju rok trajanja proizvoda (Liu i sur., 2010, Hong i Krochta, 2006). Namirnica kojoj je potreban kisik je svakako svježije zapakirano meso, kojem je kisik potreban za održavanje poželjne crvene boje, jer u uvjetima bez kisika meso poprimi smeđu boju, koja potrošačima nije poželjna. Ulje je namirnica za koju je nepoželjno da dolazi u kontakt sa kisikom i svjetlosti radi degradacijskih procesa koji će se zato dogoditi (Kanavouras, 2019).

Proučavajući propusnost kisika određenih materijala, utvrđeno je da propusnost u velikoj mjeri ovisi o strukturi filma, dok u puno manjoj mjeri ovisi o kemijskom sastavu (Gruniger i sur., 2006). Razna hrana zahtjeva specifične atmosferske uvjete kako bi zadržala svježinu i cjelokupnu kvalitetu tijekom skladištenja. Pakiranje hrane u određenoj smjesi plinova se zove pakiranje u modificiranoj atmosferi, te to pojedinim namirnicama može pomoći u održavanju kvalitete (Lacroix, 2009). Osim miješanja dva ili više biopolimera sa ciljem poboljšavanja svojstava, moguće je to postići i nanošenjem više slojeva filmova.

Koeficijent propusnosti kisika za kitozanske i želatinske filmove su bile predmet istraživanja mnogih znanstvenika. Vrijednosti propusnosti se razlikuju od rada do rada, jer ovo svojstvo ovisi o načinu pripreme filma kao i o dodatku aditiva. Također, usporedbu rezultata otežava činjenica da se autori često ne koriste jedinicama SI sustava te je rezultate teško uspoređivati. Zhang i sur. (2021) su za kitozanski film dobili vrijednost koeficijenta permeacije jednaku  $4,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , a Srinivasa i sur. (2007) značajno viši koeficijent koji je iznosio  $1,41 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Želatinski filmovi imaju znatno veće vrijednosti propusnosti na kisik. U radu Lee i Song (2017), dobivena vrijednost koeficijenta propusnosti na kisik želatinskog filma je bila  $2,37 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , no za taj rad je specifično da je želatina izolirana iz biljnog materijala.

## 2.6.2 Propusnost na vodenu paru (WVP)

Kod mjerenja propusnosti materijala na vodenu paru, mjeri se porast mase uzorka s vremenom. Na propusnost na vodenu paru utječu mnogi faktori kao što su debljina filma, udio slobodne vode, vlažnost i sastav komponenti filma (Gutierrez i sur., 2015). Biopolimeri sa hidrofilnim karakterom (proteini i polisaharidi), imaju lošu barijeru na vodenu paru, a prema Henrique i sur. (2007), propusnost na vodenu paru može biti direktno povezana sa količinom -OH skupina u molekuli. Također i vremenski uvjeti jako utječu na WVP; primjerice, visoka relativna vlažnost i niska temperatura skladištenja, smanjuju propusnost na vodenu paru. Interakcije između polimera i vode su ključne za proučavanje WVP, a one se obično odvijaju na hidrofilnom dijelu filma (Sangaj i Malshe, 2004). Aktivnost vode se definira kao omjer parcijalnog tlaka vodene pare u proizvodu i parcijalnog tlaka u čistoj vodi. U radu Souza i sur. (2009) rečeno je da su spojevi sa više vodikovih veza podložniji prolasku vodene pare. Kako bi se poboljšala barijera na vodenu paru, potrebno je dodati hidrofobne ili hidrofilne dodatke, jer će doći do promjene strukture, što rezultira smanjenjem ili povećanjem propusnosti. WVP ovisi o pokretljivosti molekulskih lanaca polimera, kao i o prisutnosti plastifikatora. Dodatkom plastifikatora (manja molekula), dolazi do viših vrijednosti propusnosti na vodenu paru, jer ulazi u interakciju sa polimerom, čime se dobiva na mobilnosti i tako se olakšava molekulama vode da prolaze kroz materijal. Također voda je poznati plastifikator biopolimernih filmova pa su oni hidrofilnog karaktera značajnije propusni u odnosu na hidrofobne filmove. Jestivi filmovi imaju lošije karakteristike propusnosti na vodenu paru od konvencionalnih; plastičnih materijala, te njihove vrijednosti jako osciliraju obzirom od kojeg biopolimera su napravljeni. Primjerice, WVP jestivog filma koji je napravljen od proteina iz graška iznosi  $1,19 \times 10^{-3} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (Choi i Han, 2001), dok je od onoga napravljenog iz proteina ribe  $9,5 \times 10^{-9} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (Tanaka i sur., 2001).

## 2.7 MEHANIČKA SVOJSTVA MATERIJALA

Mehanička svojstva filmova moraju se ispitati kako bi se procijenila održivost i trajnost filma tijekom procesa obrade i samog rukovanja (Debeaufort i sur., 1998). Mehanička svojstva filmova čine tri parametra: vlačna čvrstoća, Young-ov modul, te elongacija (postotak produljenja prije pucanja) (Skurtys i sur., 2010). Vlačna čvrstoća označava maksimalno istezanje koje film može podnijeti, Youngov modul prikazuje ukočenost filma, dok elongacija daje informaciju, koliko se film maksimalno može istegnuti prije pucanja (Pereda i sur., 2012). U usporedbi sa sintetičkim, jestivi filmovi imaju slabija mehanička svojstva (Han i sur., 2015).



Dodatkom plastifikatora, dolazi do smanjenja molekulske sile između polimernih lanaca, čime se povećava njihova pokretljivost i dolazi do povećanja elastičnosti i čvrstoće materijala (Aguirre - Joya i sur., 2018). U radu Fama i sur. (2005) dokazano je da u filmu bez plastifikatora deformacija na granici elastičnosti iznosi 30,5 %, dok sa dodatkom plastifikatora ta vrijednost iznosi > 80 %. Slične podatke dobili su i drugi znanstvenici (Wan i sur., 2006 i Tanaka i sur., 2001), gdje stoji da porastom koncentracije plastifikatora u jestivim filmovima raste vrijednost deformacije na granici elastičnosti i vlačna čvrstoća.

## 2.8 FIZIKALNO - KEMIJSKA SVOJSTVA MATERIJALA

### 2.8.1 Debljina materijala

Debljina filma je važan parametar kod proučavanja ambalažnih materijala, posebno jestivih filmova jer utječe na barijerna i mehanička svojstva. Debljina materijala u prvom redu najviše ovisi o načinu pripreme otopine, kao i njenom viskozitetu (što je otopina viskozija, to se teže razlijeva po Petrijevoj posudi i time je deblja). Debljina se najčešće mjeri mikrometrom, na način da se film umetne između dvije hvataljke mikrometra i očita se debljina. Mjerenje mikrometrom spada u kontaktne metode, koje bi se trebale izbjegavati, obzirom da može doći do oštećenja uzorka, ali i netočnih očitavanja (rukama se na film nanese nečistoće, film se nedovoljno jako stisne između hvataljki). Da je debljina filma važan parametar koji utječe na barijerna svojstva dokazao je Debeaufort (2000) za dvoslojne filmove načinjene od metilceluloze i lipidne mješavine, kao i Park i sur. (1993) za celulozne filmove.

### 2.8.2 Topljivost i udio vode

Topljivost filma daje podatak o tome kako će s film ponašati u doticaju sa vodom. Drugim riječima, topljivost u vodi je mjera hidrofilnosti filma (Kim i Ustunol, 2001). U nekim slučajevima je poželjno da film bude topljiv u vodi, dok bi u drugima to narušavalo kvalitetu proizvoda (Nazan Turhan i Sahbaz, 2004). Proizvodi kod kojih se to izbjegava su oni koji će biti izloženi uvjetima povišene vlažnosti, a udio vode samog proizvoda je nizak. Način na koji se može smanjiti topljivost u vodi je kombiniranje hidrofilne (u vodi jače topljive komponente) sa hidrofobnom ili lipidnom komponentom, koje će smanjiti topljivost i tako zaštititi proizvod.

Udio vode u filmu je svojstvo, koje daje informaciju o ukupnom volumenu vode umrežene u polimernoj rešetki (Pereda i sur., 2011).

## 2.9 ZAKONSKA REGULATIVA O MATERIJALIMA ZA PAKIRANJE HRANE

Kako bi zaštitila svoje građane, Europska Unija, čija je Hrvatska ravnopravna članica, izdala je nekoliko uredbi, kojima bi se kontrolirali predmeti koji dolaze u izravan doticaj sa hranom i tako spriječio rast mikroorganizama. Korištenje ambalaže za pakiranje je u stalnom porastu radi povećanja udaljenosti između mjesta proizvodnje i mjesta potrošnje, te zbog više faza prerade kao i dužeg roka trajanja proizvoda (Tkalec i sur., 2018). Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom (NN 125/2009), materijalima se smatraju: metali i njihove slitine, emajl, cement, keramika i porculan, staklo, polimerni materijali (plastika uključujući lakove, premaze i prevlake, celuloza i elastomeri) drvo uključujući i pluto te tekstil.

U istom Pravilniku se opisuje što se smatra pod aktivnim i inteligentnim materijalima; aktivni materijali su oni čija namjena povećava trajnost ili poboljšava uvjete zapakirane hrane, a sadržava komponente koje se oslobađaju u hranu, dok se za inteligentne materijale smatraju oni koji registriraju uvjete u pakovanju ili okolini koja okružuje hranu.

Zakonska regulativa za neke sastojke jestivih filmova je određena europskim propisima o aditivima (EK 1331/2008, EU 234/2011), gdje se definira da se aditivi korišteni u jestivim filmovima moraju nalaziti na popisu dozvoljenih sastojaka Europske Komisije. Bitno je obavijestiti potrošača o prednostima i korisnim stranama tog aditiva. Također je navedeno da aditivi moraju opravdavati svrhu dodatka (da je navedeno zašto se nijednim drugim konvencionalnim načinom ne može postići isti učinak), ne smiju biti toksične i imati određen dozvoljen dnevni unos.

S obzirom na problem gomilanja otpada, potrebno je donijeti pravilnike i uredbi koji bi davali savjete kako smanjiti taj problem. Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži (NN 88/2015) donesen je 2015. godine, u kojem stoji da je potrebno reciklirati 55 do 80 % otpadne ambalaže. Budući da su takve brojke teško ostvarive, uvedena je i povratna naknada za određene ambalažne materijale kako bi se potaknulo potrošače na savjesno postupanje. Također od 1. srpnja 2021. godine na snazi je odluka na razini Europske unije (Direktiva EU 2019/904) da se ukine prodaja jednokratne plastike, te se smatra kako bi i ta mjera pomogla boljem gospodarenju otpadom i smanjila količinu otpadnog ambalažnog materijala.

### 3 EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 MATERIJALI

U ovom radu za izradu filmova su korišteni: kitozan (kitozan tip 652, molekulske mase 165 kDa, stupanj deacetiliranja iznad 85 %, France Chitin, Marseille, Francuska) i želatina (Kemika, Hrvatska). Kao plastifikator se koristio prirodni glicerol (minimalne čistoće 99,5 %, E422, Dekorativna točka d.o.o, Hrvatska), a kao otapala destilirana voda i vodena otopina octene kiseline (ledena octena kiselina 100 %, Merck, Njemačka). Magnezijev nitrat ( $Mg(NO_3)_2$ , Sigma - Aldrich, SAD) korišten je za pripremu zasićene otopine za održavanje relativne vlažnosti atmosfere u eksikatoru od 53 % RH. Rodamin B ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , Sigma - Aldrich, SAD) i etanol (KEFO, Hrvatska) korišteni su za pripremu obojene alkoholne otopine za ispitivanje propusnosti na masnoće.

#### 3.2. PRIPREMA FILMOVA

Otopina kitozana (CS) je dobivena otapanjem 2 g praha kitozana u 1 % (v/v) vodenoj otopini octene kiseline, kako bi se dobila 2 % (m/v) otopina za formiranje filma. Otopina kitozana se miješala na magnetskoj miješalici 4 h kako bi se polimer u potpunosti otopio. Otopina želatine (GEL) je dobivena otapanjem 5 g praha želatine u destiliranoj vodi, kako bi se dobila 5 % (m/v) otopina za formiranje filma. Nakon pripreme otopine, ona se zagrijavala na 70 °C tijekom 30 minuta kako bi došlo do denaturacije lanca. Za pripremu otopine mješavine kitozana i želatine (CS - GEL) pripremi se odvojeno 2 % (m/v) otopina kitozana i 1 % (m/v) otopina želatine. Potom se otopine miješaju i ostave na magnetskoj miješalici (1200 rpm) tijekom 1 h. U sve otopine dodan je glicerol, koji je imao funkciju plastifikatora. U otopinu kitozana je dodan u količini od 30 % (m/v), u želatinu 20 % (m/v), a u kombinaciju kitozana i želatine 30 % (m/v). Točno određena količina pripremljene otopine se izlije u Petrijeve zdjelice (određenih dimenzija); i to tako da se kitozan i kombinacija kitozan/želatina izlijevaju u staklene Petrijeve zdjelice, a želatina u plastične Petrijeve zdjelice. Sušenje se provodilo u ventiliranoj klima komori (HPP110, Memmert, Njemačka, slika 7) pri kontroliranim uvjetima temperature od 30 °C i relativne vlažnosti 40 % tijekom 24 sata. Nakon sušenja filmovi su odlijepljeni sa Petrijevih zdjelica i čuvani su u eksikatoru, koji je bio napunjen  $Mg(NO_3)_2$ , kako bi relativna vlažnost bila RH 53 % i pri  $23 \pm 2$  °C.



Slika 7. Ventilirana klima komora (Anonymous 5, Memmert, Njemačka)

### 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE FILMOVA I FILMOGENIH OTOPINA

#### 3.3.1 Debljina filmova

Debljina filmova određena se digitalnim mikrometrom sa preciznošću do 0,001 mm (Digimet, HP, Helios Preisser, Njemačka) (slika 8). Na svakom filmu se debljina odredila na 5 mjesta, a kao rezultat se uzela srednja vrijednost uz pripadajuću standardnu devijaciju ( $\mu\text{m}$ ).



Slika 8. Digitalni mikrometar HP 25 - 50 (Anonymous 6, Helios Preisser, Njemačka, MM DIGI - met)

#### 3.3.2 Mjerenje propusnosti kisika kroz biopolimerni film

Određivanje propusnosti plina je provedeno pomoću manometrijske metode na uređaju Brugger, GDP - C (Brugger Feinmechanik GmbH, Njemačka) (slika 9). Prije mjerenja uzorci se čuvaju u eksikatoru pri kontroliranim uvjetima vlage (53 % RH). Prvo se provede vakuumiranje (evakuacija) mjernog volumena pomoću vakuum pumpe, a potom se kroz jednu stranu uzorka propušta ispitivani plin (u ovom slučaju kisik) pod atmosferskim tlakom. Budući da je prisutna razlika tlakova, plin difundira kroz ispitivani uzorak (film), te se na računaru vidi

da dolazi do postepenog porasta tlaka. Podaci su zabilježeni u računalnom programu i očituju se kao vrijednost permeacije ( $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ). Koeficijent propusnosti kisika (OTR) se dobije kao aritmetički produkt permeacije i debljine filma, a izražava se u  $\text{cm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . OTR se računa po sljedećoj jednadžbi [3]:

$$OTR = q * d \quad [3]$$

gdje je:

$q$  = permeacija ( $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ );

$d$  = debljina filma ( $\mu\text{m}$ ).



Slika 9. Instrument za mjerenje propusnosti plinova (Anonymus 7, GDP-C Brugger, Njemačka)

### 3.3.3 Mjerenje propusnosti vodene pare kroz biopolimerni film

Propusnost filmova na vodenu paru određena je gravimetrijski pomoću modificirane ASTM E96 - 80 (1980) standardne metode, koja je prilagođena za jestive materijale (Debeaufort i sur., 1993). Prije mjerenja, uzorci se čuvaju u eksikatoru pri kontroliranim uvjetima vlage (53 % RH). Za mjerenje se koristi posuda za mjerenje propusnosti (slika 10). Uzorci filma su postavljeni i učvršćeni između dva teflonska prstena na vrhu staklene čašice, u koju se ulije 20 mL destilirane vode (100 % RH). Uzorci se čuvaju 10 dana u ventiliranoj klima komori (Memmert HPP110, Memmert, Njemačka) pri točno definiranim uvjetima: temperatura 23 °C i relativna vlažnost 30% RH.

Propusnost na vodenu paru WVP ( $\text{g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ) izračunata je iz promjene mase posude u odnosu na vrijeme u stacionarnom stanju, koristeći sljedeću jednadžbu [4]:

$$WVP = \frac{\Delta m}{\Delta t * A * \Delta p} * \chi \quad [4]$$

gdje je:

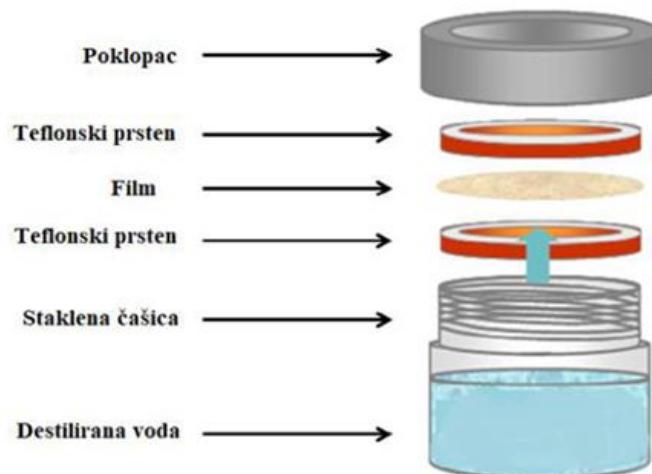
$\Delta m/\Delta t$  – maseni gubitak vlage po jedinici vremena ( $\text{g s}^{-1}$ );

$A$  – površina filma izložena prijenosu vlage ( $9.08 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ );

$x$  – debljina filma (m);

$\Delta p$  – razlika tlaka vodene pare između dvije strana filma (Pa).

Za svaki uzorak mjerenje je ponovljeno pet puta.



Slika 10. Čašica sa sastavnim dijelovima za mjerenje propusnosti materijala na vodenu paru (Kurek, 2012)

### 3.3.4 Mjerenje propusnosti biomaterijala na masnoće

Propusnost na masnoće određuje se određivanjem proboja obojene masne komponente kroz ispitivani materijal prema DIN53 (1977). Svježe pripremljeni uzorci filmova pričvršćeni su samoljepljivom trakom na bijeli filter papir na ravnoj podlozi. Uzorak je premazan alkoholnom otopinom rodamina B i ostavljen 5 minuta. Nakon uklanjanja uzorka analiziraju se promjene na papirnoj podlozi, a rezultat izražava opisno kao pojava točkastih ili drugih neobičnih oštećenja na uzorku određenih dimenzija.

### 3.3.5 Određivanje topljivosti filmova u vodi

Topljivost filmova, definirana kao količina suhe tvari otopljene u destiliranoj vodi nakon uranjanja tijekom 24 h se određuje prema Gontard i sur. (1996). Prije mjerenja, uzorci se čuvaju u eksikatoru pri kontroliranim uvjetima vlage (53 % RH). Filmovi se izrežu na dimenzije 2 x 2 cm, osuše u sušioniku (Mettler, Njemačka) na 105 °C, te im se odredi masa na analitičkoj vagi. Potom se filmovi stave u 30 mL destilirane vode, sobne temperature (23 ± 2 °C) i ostave tijekom 24 h. Nakon isteka vremena, filmovi se ponovno suše u sušioniku (Mettler, Njemačka) na 105 °C do konstantne mase. Za svaki uzorak provedeno je po 4 mjerenja.

Topljivost filma (FS, %) izračunata je prema izrazu [5]:

$$FS (\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} * 100 \quad [5]$$

gdje je:

$FS$  – topljivost filma (%);

$W_i$  – početni sadržaj suhe tvari (g);

$W_f$  – masa suhe tvari neotopljene u vodi (g).

### 3.3.6 Određivanje udjela vode i suhe tvari

Udio vode i suhe tvari u filmovima se odredio u vlagomjeru PMB 53 Adam Equipment (Nova Tech International Inc. SAD, slika 11). Uzorak mase  $0,50 \pm 0,05$  g filma se zagrijava do konstantne promjene u masi, te se automatski očitava vrijednost udjela vode i suhe tvari na zaslonu uređaja. Za svaki film su se provela 3 mjerenja.



Slika 11. Vlagomjer PMB 53 Adam Equipment (Anonymous 8, Nova Tech International Inc., SAD)

### 3.3.7 Određivanje boje filma

Boja filmova je određena pomoću kolorimetra (CM - 3500 d, Konica Minolta, Japan). Kolorimetar radi na principu CIE  $L^*a^*b$  prostornog modela (slika 12), što je trodimenzionalni sustav boja, koji se sastoji od koordinata, koje se temelje na Heringtovoj teoriji suprotnih parova boja, koje su ujedno i osi sustava. Os  $a$  označava raspon boja crveno - zeleno, os  $b$  žuto - plavo, a  $L$  os raspon crna (0 %) - bijelo (100 %) (Petrović i sur., 2013). Uređaj se kalibrira i uzorak se stavi ispod otvora. Za svaki film je mjerenje provedeno na 10 mjesta, a rezultati su izraženi kao srednja vrijednost. Kolorimetrijska razlika ( $\Delta E$ ) pokazuje odstupanje reprodukcije od originala, a računa se po metodi Ghorpad i sur. (1995).

$\Delta E$ , odnosno odstupanje od referentne boje se računa prema izrazu [6]:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L_2 + \Delta a_2 + \Delta b_2} [6]$$

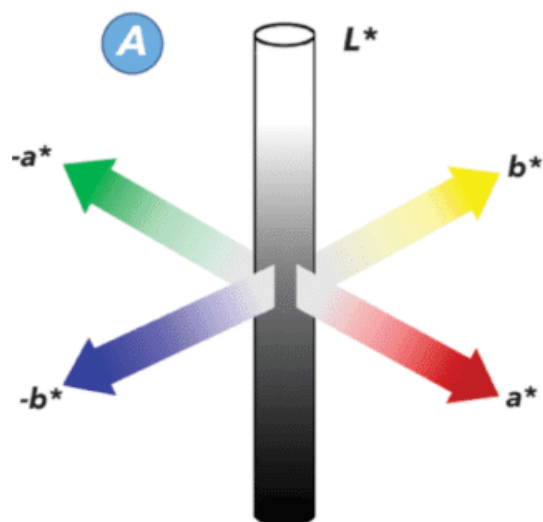
sa  $\Delta L = L_0 - L_1$ ,  $\Delta a = a_0 - a_1$ ,  $\Delta b = b_0 - b_1$

i gdje su:

$L_0, a_0, b_0$ - vrijednosti referentne boje prema kojoj se mjeri odstupanje;

$L_1, a_1, b_1$ - vrijednosti ispitivanoga uzorka boje (Petrović i sur., 2013).





Slika 12. CIE  $L^*a^*b^*$  prostor boja (Delazio i sur., 2017)

### 3.3.8 Mjerenje transparentnosti filmova

Mjerenje transparentnosti se provelo na UV/VIS spektrometru (Perkin Elmer Lambda 25, SAD), mjerenjem apsorbancije uzoraka pri valnoj duljini od 600 nm, prema Peng i sur. (2013). Iz podatka o apsorbanciji se izračuna transparentnost filma prema slijedećoj jednadžbi [7]:

$$T = \frac{Abs_{600}}{l} \quad [7]$$

gdje su:

$T$  – transparentnost;

$Abs_{600}$  – apsorbancija pri 600 nm;

$l$  - debljina filma (mm).

### 3.3.9 Određivanje mehaničkih svojstava

#### 3.3.9.1 Određivanje vlačne čvrstoće, Youngovog modula i deformacije na granici elastičnosti

Mehanička svojstva polimernih filmova su određena na analizatoru teksture (Texture analyzer, TA. HDplus, Stable Micro Systems, UK), korištenjem vlačnog ispitivanja (slika 13).

Prije mjerenja, uzorci se čuvaju u eksikatoru pri kontroliranim uvjetima vlage (53 % RH). Uzorci, dimenzija 1 x 5 cm, učvrste se hvataljkama (A/HDG, Stable Micro Systems, UK), uz pomoć čeličnih čeljusti hrapave površine i širine 30 mm. Ispitivanje je provedeno kao razvlačenje filмова brzinom 50 mm min<sup>-1</sup>. Test se provodio do točke pucanja. Iz dobivenih podataka, određene su slijedeće vrijednosti za jednostavne filmove (kitozan i želatina): parametar vlačne čvrstoće (TS, u MPa), Youngov modul (YM, u MPa) i deformacija na granici elastičnosti (E, u %) po ASTM standardnoj metodi D882 (ASTM, 1992).

TS, YM i E su izračunati iz krivulja naprezanja, prema slijedećim izrazima:

$$TS = \frac{F_{max}}{A_i} \text{ (MPa) [8]}$$

$$E \text{ (\%)} = \frac{l_f - l_i}{l_i} * 100 \text{ (MPa) [9]}$$

$$YM = \frac{TS}{\text{maksimalna deformacija}} \text{ (MPa) [10]}$$

Za svaki film provedeno je po 5 ponavljanja.



Slika 13. Analizator teksture TA.HDPlus (Anonymous 9, Stable Mycro System, UK)

### 3.3.9.2 Priprema vrećica (varenje) i određivanje čvrstoće vara

Varenje je provedeno uz pomoć ručne varilice (Type 412 SK – 2, Audion Elektro, UK), opremljene sa varnom niti debljine 1 cm. Svježe osušeni filmovi su izrezani na točno određene

dimenzije 10 cm x 10 cm, preklopljeni i zavareni. Napravljene su slijedeće kombinacije: kitozan/kitozan (CS/CS), želatina/želatina (GEL/GEL) i kitozan - želatina/kitozan - želatina (CS - GEL/CS - GEL). Čvrstoća vara mjerena je istom metodom kao i vlačna čvrstoća. Završno naprezanje računa se kao produženje uzorka do točke pucanja ( $F_{\max}$ ). Za svaki zavareni uzorak provedeno je ispitivanje na 5 paralela.

### 3.3.10 Određivanje viskoznosti

Viskoznost biopolimernih otopina određena je na viskozimetru (Lamy Rheology RM 100 Plus, Francuska, slika 14). Za svako mjerenje su pripremljene sveže otopine biopolimera. Viskoznost se mjerila pri dvije brzine smicanja;  $100 \text{ s}^{-1}$  i  $1290 \text{ s}^{-1}$ . Dobivene su vrijednosti viskoznosti ( $\text{Pa s}$ ) i obrtne sile ( $\text{mNm}$ ). Za svaki uzorak su provedena po 3 mjerenja pri obje brzine smicanja.



Slika 14. Viskozimetar (Anonymous 10, Lamy Rheology RM 100 Plus, Francuska)

### 3.3.11 Mjerenje pH vrijednosti otopina polimera

pH vrijednost je određena pomoću uređaja pH metra FiveGO (Mettler Toledo, Švicarska, slika 15). Nakon pripreme otopina, izmjerila se pH vrijednost za svaki uzorak 3 puta i uzeta je srednja vrijednost. Za mjerenje su korištene svježe pripremljene otopine, te su provedena po 3 ispitivanja po uzorku.



Slika 15. pH metar (Anonymous 11, Five Go, Mettler Toledo, Švicarska)

### 3.4 STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

Statistička analiza podataka provedena je analizom varijance (ANOVA) pomoću Xlstat - Pro 7.5.3. (Addinsoft, SAD). Podaci su rangirani i statističke razlike su ocijenjene u redovima s jednosmjernom analizom varijance (ANOVA) i Tukey - ovim višestrukim usporednim testovima. U svim slučajevima vrijednost  $p < 0,05$  se smatra statistički značajnom.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu su proizvedena tri jestiva biorazgradiva filma; na bazi kitozana, na bazi želatine i jedan kompozitni film, koji je dobiven miješanjem kitozana i želatine. Određivani su fizikalno - kemijski, barijerni i mehanički parametri kako bi se spoznale karakteristike pripremljenih filmova te mogućnost daljnje primjene za pakiranje prehrambenih proizvoda. Svi dobiveni rezultati su prikazani tablično i grafički.

### 4.1 PARAMETRI BOJE I TRANSPARENTNOST

U tablici 2 dani su parametri boje ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ ), indeks bjeline ( $WI$ ), ukupna razlika u obojenosti ( $\Delta E$ ), te izmjerene vrijednosti transparentnosti ( $T$ ) u svježe pripremljenim filmovima od kitozana i želatine.

Tablica 2. Parametri boje ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ ,  $WI$ ,  $\Delta E$ ) u različitim filmovima i njihova transparentnost

| Uzorak      | $L^*$                    | $a^*$                   | $b^*$                  | $WI$                    | $\Delta E$             | $T$                    |
|-------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| CS          | 87,45±1,81 <sup>ab</sup> | -1,46±0,30 <sup>a</sup> | 7,43±1,39 <sup>a</sup> | 85,29±1,90 <sup>b</sup> | 0,00±0,00 <sup>b</sup> | 0,17±0,03 <sup>a</sup> |
| CS -<br>GEL | 86,66±2,36 <sup>b</sup>  | -1,50±0,48 <sup>a</sup> | 7,40±1,87 <sup>a</sup> | 84,53±2,19 <sup>b</sup> | 2,61±1,64 <sup>a</sup> | 0,12±0,01 <sup>b</sup> |
| GEL         | 89,10±1,77 <sup>a</sup>  | -1,21±0,42 <sup>a</sup> | 5,51±1,96 <sup>b</sup> | 87,63±2,15 <sup>a</sup> | 3,43±1,21 <sup>a</sup> | 0,05±0,01 <sup>c</sup> |

CS - kitozan, GEL - želatina, CS - GEL - film od kitozana i želatine

Različiti eksponenti (<sup>a-c</sup>) unutar stupca ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima ( $p < 0,05$ )

Gledajući golim okom, svi filmovi su bili prozirni i bez vidljivih nepravilnosti na površini. Također, iz instrumentalnih rezultata (tablica 2), uočeno je da se  $L^*$  vrijednost, koja označava svjetlinu uzorka, kreće u rasponu između 80 i 90, čime se svi uzorci smatraju svijetlima s najvišim vrijednostima za GEL te bez statistički značajne razlike između CS i CS - GEL uzorke. Vrijednosti parametra  $a^*$  kod svih filmova pokazuju negativne vrijednosti, bez statistički značajnije razlike među uzorcima, a ukazujući na prisutnost zelenog spektra. Vrijednosti parametra  $b^*$  su pozitivne u svim uzorcima, ukazujući na prisutnost žute boje. Budući da prema literaturi filmovi od kitozana ukazuju na žuti ton (Siripatrawan i Harte, 2010), ne čudi da je  $b^*$  vrijednost CS i CS - GEL uzorka viša nego GEL. Svi izmjereni parametri boje za CS u skladu su sa literaturnim navodima (Siripatrawan i Harte, 2010; Kurek i sur., 2018).

Ukupna razlika u obojenosti je izražena kao  $\Delta E$  vrijednost, a izmjerena u odnosu na CS film. Da bi se utvrdile uočene razlike u boji za (ne)iskusnog promatrača, vrijednost  $\Delta E$  između dva ambalažna materijala se mogu klasificirati u nekoliko skupina:  $0 < \Delta E < 1$  neprimjetno;  $1 < \Delta E < 2$  primjetno za iskusnog promatrača;  $2 < \Delta E < 3,5$  primjetno i za neiskusnog promatrača;  $3,5 < \Delta E < 5$  značajno primjetno;  $5 < \Delta E$  dojam da je riječ o dvije potpuno različite boje (Hawthorne i sur., 2020). Budući su vrijednosti  $\Delta E$  u ovom radu u rasponu od 1 do 3,5, onda je razlika boja između izmjerenih uzoraka vidljiva ljudskim okom. CS - GEL i GEL statistički su značajno različiti od jednokomponentnog CS filma.

U tablici 2 dane su i vrijednosti za transparentnost uzorka. Prema literaturi, što je manja vrijednost transparentnosti, to je uzorak transparentniji (Jridi i sur., 2014). Budući da su vrijednosti transparentnosti za sve filmove proizvedene u ovom istraživanju male, to znači da su oni izrazito transparentni, što je u skladu sa očekivanjima.

#### 4.2 DEBLJINA FILMOVA I KOEFICIJENT PROPUSNOSTI NA KISIK (OTR)

U tablici 3 prikazane su vrijednosti debljine filmova kao i koeficijent propusnosti na kisik.

Tablica 3. Debljina filmova i koeficijent propusnosti na kisik (OTR)

| Uzorak filma | Debljina ( $\mu\text{m}$ ) | OTR ( $\text{cm}^3 \text{m}^{-1} \text{d}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ) |
|--------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------|
| CS           | 42,47±12,79 <sup>b</sup>   | 78,42±4,68 <sup>b</sup>                                          |
| CS - GEL     | 69,27±13,96 <sup>b</sup>   | 48,03±17,83 <sup>b</sup>                                         |
| GEL          | 121,13±78,05 <sup>a</sup>  | 436,47±8,93 <sup>a</sup>                                         |

CS - kitozan, GEL - želatina, CS - GEL - film od kitozana i želatine

Različiti eksponenti (<sup>a-b</sup>) unutar stupca ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima ( $p < 0,05$ )

Film od želatine pokazao se gotovo dva puta debljim od kitozana i kitozan – želatine. Izmjerene vrijednosti su slične onima iz literature (Jridi i sur., 2014). Debljina filma važna je za njegovu primjenu, te o njoj često ovise i ostala barijerna i mehanička svojstva ambalažnih materijala.

Propusnost na kisik je važno svojstvo kod materijala za pakiranje hrane jer uvelike utječe na trajnost hrane, posebno kod hrane bogate mastima (lipidna oksidacija), te je vrlo često

potrebno poboljšati svojstva propusnosti na plinove kod prirodnih biomaterijala (Benbettaieb i sur., 2014). Kvaliteta upakiranog proizvoda ovisi prvenstveno o mikrobiološkim i organoleptičkim svojstvima, a kako bi se ona očuvala i produžila joj trajnost, važno je poznavati barijerna svojstva materijala koji će se koristiti za pakiranje određenog proizvoda. Kod mnogih prehrambenih proizvoda je poželjno eliminirati kisik iz pakovine, kako ne bi došlo do oksidacijskih promjena. Prema literaturi kitozanski filmovi u pravilu imaju nižu propusnost na kisik zbog svoje strukture i rasporeda polimernih lanaca (Kurek i sur., 2018). Također na propusnost kisika utječe i dodatak plastifikatora (kao što je u ovom istraživanju glicerol), jer oni povećavaju mobilnost strukture, te se stvara više slobodnog prostora kroz koji kisik može prolaziti. Prema rezultatima izmjerenima u ovom istraživanju, najveću propusnost na kisik ima želatinski film, što se može pripisati njegovoj poroznoj strukturi (tablica 3). Dodatkom kitozana statistički se značajno smanjuje propusnost želatine na kisik. Rezultati dobiveni u ovom istraživanju za filmove kitozana značajno su više nego u istraživanju provedenom od Kurek i sur. (2018), a odstupanje u rezultatima pripisuje se različitoj vrsti i koncentraciji plastifikatora. OTR vrijednost želatinskog filma je najviša od proučavanih, što je u skladu sa znanstvenom literaturom, gdje je njena vrijednost također odskakala. Primjerice u radu Lim i sur. (1999), propusnost želatinskog filma je iznosila  $150 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , što je manje nego u ovom istraživanju, ali svejedno puno više od kitozanskog i kitozan - želatina filma.

#### 4.3 MEHANIČKA SVOJSTVA FILMOVA

Mehanička svojstva filmova izražena kao vlačna čvrstoća, elongacija, odnosno maksimalni zatezni stres koji film može podnijeti, Youngov modul, koji označava mjeru krutosti filma i jačina vara dani su u tablici 4.

Tablica 4. Mehanička svojstva filmova

| Uzorak filma | TS (MPa)                | E (%)                    | YM (MPa)                | SS (Nm <sup>-1</sup> )     |
|--------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| CS           | 10,69±2,96 <sup>a</sup> | 22,31±5,56 <sup>b</sup>  | 47,66±3,17 <sup>a</sup> | 594,54±260,20 <sup>a</sup> |
| CS - GEL     | 17,29±5,26 <sup>a</sup> | 49,52±19,08 <sup>b</sup> | 36,41±7,00 <sup>b</sup> | 539,76±185,13 <sup>a</sup> |
| GEL          | 2,50±0,36 <sup>b</sup>  | 82,73±13,84 <sup>a</sup> | 3,06±0,53 <sup>c</sup>  | 831,75±234,75 <sup>a</sup> |

CS - kitozan, GEL - želatina, CS - GEL - film od kitozana i želatine

Različiti eksponenti (<sup>a-c</sup>) unutar stupca ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima ( $p < 0,05$ )

Mehanička svojstva filmova utječu na sposobnost filma da sačuva fizičke značajke hrane (Martins i sur., 2012).

Vlačna čvrstoća (TS, *eng. tensile strenght*) predstavlja naprezanje pri najvećoj sili kod statičkoga vlačnog pokusa (Anonymus 12). Bitan je parametar mehaničkog svojstva nekog materijala za pakiranje, budući da je izrazito bitno da ambalaža bude otporna na djelovanje raznih sila. Rezultati vlačne čvrstoće za kitozan ( $10,69 \pm 2,96$  MPa) u skladu su sa rezultatima znanstvene literature. Primjerice, Vargas i sur. (2009) su dobili TS vrijednost od  $12 \pm 8$  MPa, a Souza i sur. (2010) vrijednost od 13 MPa. TS vrijednosti za želatinu u znanstvenoj literaturi su različite, pa primjerice u radu Jridi i sur. (2014) su dobili 2 puta više TS vrijednosti, dok su iste vrijednosti slične sa istraživanjem Limpisophona i Schleinga (2018). Odstupanja u rezultatima se pripisuju različitoj kvaliteti želatine korištene za izradu filmova. TS vrijednosti za filmove CS - GEL, više su od onih dobivenih za GEL, no niže od CS filma. Dobivene vrijednosti razlikuju se od onih iz znanstvene literature (Jridi i sur., 2014), jer su u ovom istraživanju ispale čak tri puta niže.

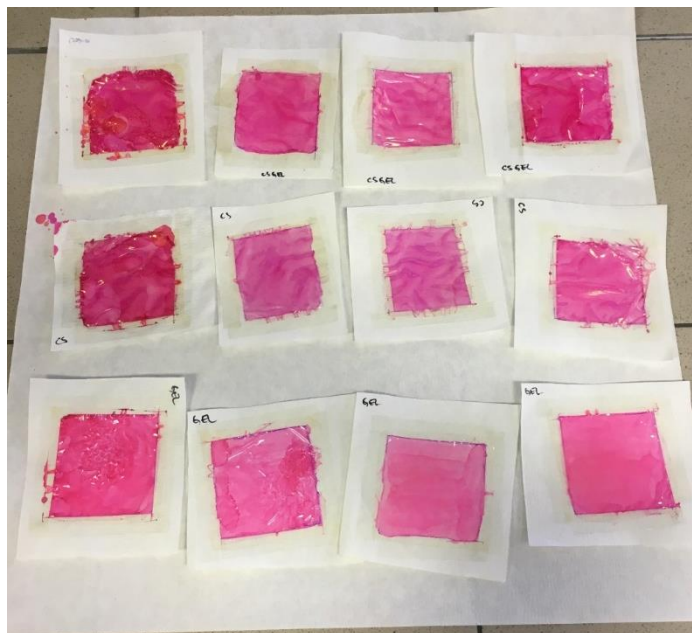
Elongacija je prema definiciji postupak rastezanja filmova, te vrlo važno svojstvo koje ukazuje na mogućnost korištenja filma za oblaganje određenog proizvoda. Kitozanski film je pokazao najmanje vrijednosti postotka elongacije, što znači da je najmanje rastezljiv. Rezultati se poklapaju sa znanstvenom literaturom Rubilar i sur. (2013) su dobili vrijednost  $E = 28,04$  %, Vargas i sur. (2009)  $E = 17 \pm 8$  %, a Martinez - Camacho i sur. (2010)  $E = 16$  %. Najveću vrijednost elongacije pokazuje želatinski film, dok se dodatkom kitozana kod uzorka CS - GEL elongacija smanjuje i približava vrijednostima CS filma. U usporedbi sa znanstvenom literaturom, rezultati iz ovog istraživanja za filmove od želatine, u skladu su sa radom Limpisophon i Schleining (2018), ali su različiti od Chion i sur. (2008) i Rattaya i sur. (2009). Različite vrijednosti se mogu pripisati vrsti i koncentraciji plastifikatora, kao i razlikama u korištenoj želatini za izradu filmova.

Youngov modul je fizikalna veličina, koja opisuje koliko se izduljena elastična tijela skraćuju ili produljuju pod djelovanjem sile ovisno o materijalu od kojega su načinjena. Računa se kao omjer naprezanja pod djelovanjem vlačne sile i relativne promjene duljine (Anonymus 13). Kitozanski film ima najvišu vrijednost Youngovog modula, čak 47,66 MPa, a slično je prethodno objavljeno u radu Velasquez - Cock i sur. (2014). Vrijednost YM za želatinski film je također u skladu sa znanstvenom literaturom (Bigi i sur., 2004; Gioffre i sur., 2012). Dodatkom kitozana dolazi do povećanja YM, te je stoga YM kod CS - GEL statistički značajno viši od vrijednosti za GEL, ali niža od vrijednosti CS filma, što je i očekivano, budući da je kompozitni sloj stvaran kako bi imao najbolje karakteristike od oba polimera.



Jačina vara (*SS, eng, seal strenght*), označava maksimalnu silu, koja je potrebna za razdvajanje dva zavarena filma pod određenim uvjetima (ASTM, 2015). Izmjerena jačina vara za sva tri filma sličnih je vrijednosti, što ukazuje da proizvedene kombinacije imaju dobru mogućnost zavarivanja i da je taj var otporan na razna mehanička rastezanja. Ovo svojstvo ukazuje na mogućnost primjene proizvedenih filmova za izradu biopolimernih jestivih vrećica za pakiranje određenih prehrambenih proizvoda. Razlog dobre jačine vara kitozanskog filma je ostvariv zbog intermolekulskih veza, ponajviše vodikovih veza, koje nastaju između kitozanskog i glicerolnog lanca, što dovodi do boljeg taljenja i boljeg prijanjanja vara (Prateepchanachai i sur., 2019). Vrijednosti jačine vara za želatinske filmove su u skladu sa literaturom (Voon i sur., 2012; Liu i sur., 2020). Kod svih vrijednosti jačine vara se može primijetiti visoka standardna devijacija, koja ukazuje na to da možda ipak nisu svi varovi bili jednako jako stisnuti dok su se varili.

#### 4.4 PROPUSNOST NA MASNOĆE






Slika 16. Prikaz filmova tijekom tretiranja alkoholnom otopinom rodamina A (test propusnosti na masnoće) (vlastita fotografija)

Otpornost materijala na propusnost na masnoće određivana je kako bi se provjerila mogućnost korištenja proizvedenih filmova kao materijala za pakiranje proizvoda s povećanim udjelom masti i ulja, odnosno da bi se spriječila migracija masnoća iz upakiranog sadržaja kroz ambalažni materijal. Osiguravanjem odgovarajuće nepropusnosti na masnoće može se spriječiti

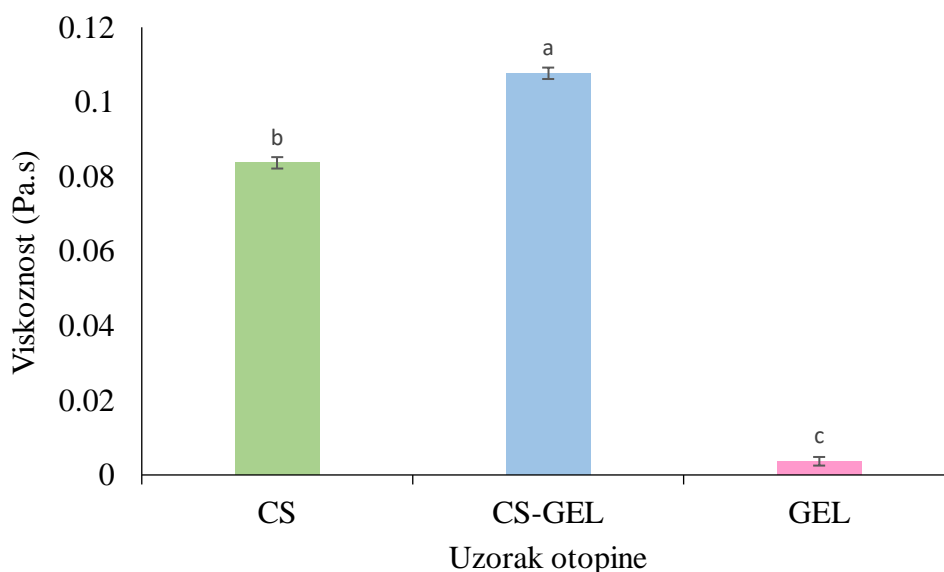
neželjena promjena kvalitete upakiranog proizvoda (Galić i sur., 2000). Propusnost se određuje vizualnim zapažanjem i opisom. Slike materijala tijekom testiranja, slike podloge nakon testiranja te vizualno zapažanje da li je došlo ili nije do propuštanja dane su na slici 16 i u tablici 5. Svi pripremljeni materijali, CS, GEL i CS - GEL su se pokazali kao dobra barijera na masnoće. Stoga se može zaključiti da se mogu upotrebljavati za izradu vrećica za pakiranje proizvoda s visokim udjelom masti i jestivih ulja.

Tablica 5. Rezultati propusnosti na masnoće filmova

|                                                              | <b>Kitozan</b>                                                                    | <b>Kitozan - želatina</b>                                                          | <b>Želatina</b>                                                                     |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Slike podloge nakon testa propusnosti (vlastite fotografije) |  |  |  |
| <i>Propusnost</i>                                            | <i>ne</i>                                                                         | <i>ne</i>                                                                          | <i>ne</i>                                                                           |

#### 4.5 VISKOZNOST I pH OTOPINA BIOPOLIMERA

Viskoznost biopolimernih otopina je prikazana na slici 17. Najniža izmjerena vrijednost je za otopinu želatine, dok se viskoznost povisuje dodatkom kitozana. Izmjerene vrijednosti viskoznosti u ovom radu su u skladu sa znanstvenom literaturom (Wang i sur., 2011; Ebrahim i sur., 2019).



Slika 17. Viskoznost biopolimernih otopina mjerena pri brzini smicanja od  $1290 \text{ s}^{-1}$   
(CS - kitozan, GEL - želatina, CS - GEL- kitozan - želatina)

Tablica 6. pH vrijednosti otopina biopolimera

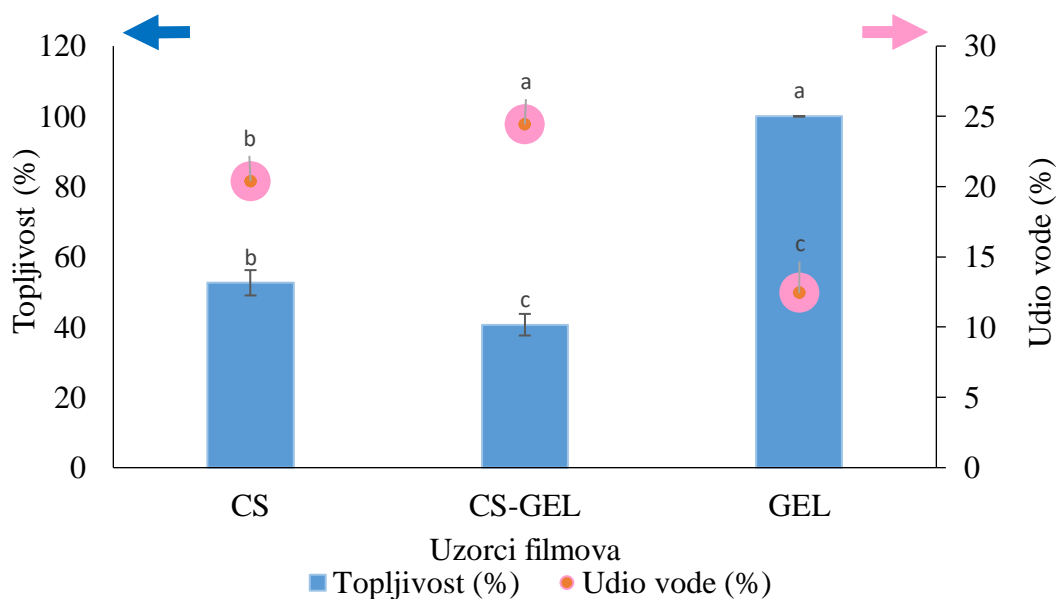
| Uzorak otopine | pH                |
|----------------|-------------------|
| CS             | $4,62 \pm 0^b$    |
| CS - GEL       | $4,71 \pm 0,02^b$ |
| GEL            | $5,04 \pm 0,01^a$ |

CS - kitozan, GEL - želatina, CS - GEL - film od kitozana i želatine

Različiti eksponenti (<sup>a-b</sup>) unutar stupca ukazuju na statistički značajne razlike među uzorcima ( $p < 0,05$ )

Izmjerene pH vrijednosti dane su u tablici 6. pH je parametar pomoću kojega možemo procijeniti topljivost polimera za pripremu filmogenih otopina. Kitozan se otapa pri pH nižem od 4,6, dok kod želatine ovisi o tipu (A ili B tip), s izoelektričnim točkama pri pH 8 - 9 (tip A) ili pri 4 - 5 (tip B). U mješanim otopinama od CS i GEL, dodatkom želatine pH vrijednost raste. Bandeira i sur. (2015) su proučavali djelovanje pH na mehanička i barijerna svojstva želatinskog filma. Navedeni autori su zaključili da je želatinski filmovi pokazuju najbolje karakteristike kada su pripremljeni pri pH = 4.

#### 4.6 TOPLJIVOST I UDIO VODE U FILMOVIMA



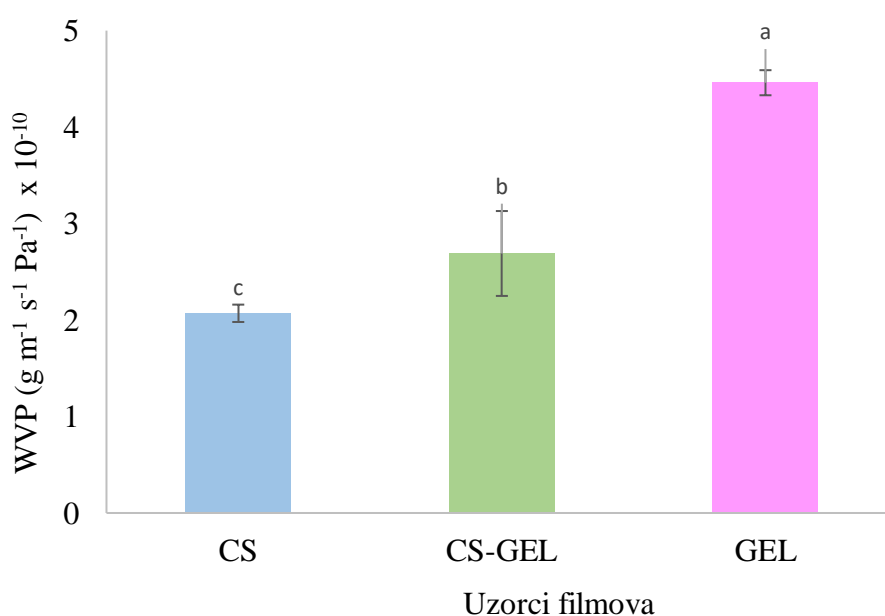
Slika 18. Grafički prikaz topljivosti filmova i postotka udjela vode kitozana (CS), želatine (GEL) i kitozan - želatine (CS - GEL)

Topljivost u vodi je važno svojstvo jestivih filmova, koji imaju hidrofilni afinitet (Bourbon i sur., 2011), što je posebno bitno za skladištenje prehrambenih proizvoda sa visokim udjelom vode (Singh i sur., 2015). Želatinski filmovi su 100 % topljivi u vodi, što je i očekivano, budući da je sama želatina topljiva u vodi (slika 18). Topljivost kitozanskih filmova je u skladu sa literaturom (Jridi i sur., 2014). Najniža vrijednost topljivosti u vodi izmjerena je za kompozitni CS - GEL film, ukazujući na značajno modificiranu strukturu matriksa u odnosu na GEL film te povezivanje lanaca kitozana i želatine u kompaktnu strukturu. Slično navedenom Pereda i sur. (2011), su zaključili da se topljivost kompozita smanjila zbog interakcija (elektrostatske sile, vodikove veze) između kitozana i želatine.

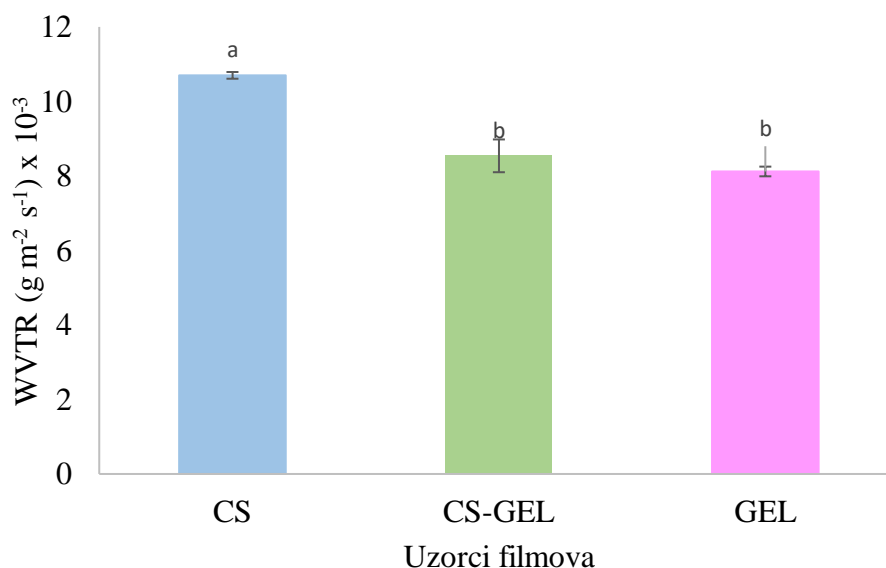
Rezultati za udio vode u filmovima dani su na slici 18 za sve filmove je izmjeren udio vode manji od 25 %. Udio vode u filmovima je indikator hidrofilnosti/hidrofobnosti filmova, s obzirom da hidrofilni filmovi imaju veći udio vlage (Bourbon i sur., 2011). Kitozanski film ima najviši udio vode (20,38 %), što se pripisuje slobodnim -OH i -NH<sub>2</sub> grupama, koje mogu imati interakcije sa vodom (Ahmed i Ikram, 2016). Udio vode u kompozitnim filmovima opada dodatkom želatine. Iako je udio vode CS - GEL filmu najviši, začuđujuće je da je topljivost tog filma najmanja. Daljnja istraživanja su potrebna kako bi se utvrdio uzrok ovog ponašanja.

#### 4.7 PROPUSNOST FILMOVA NA VODENU PARU I BRZINA PRIJENOSA VODENE PARE (WVP I WVTR)

Na slikama 19 i 20 su prikazana barijerna svojstva na vodenu paru. Pri pakiranju prehrambenih proizvoda je poželjno da je propusnost vodene pare niska, kako bi se spriječio prijenos vlage između proizvoda i atmosfere što može utjecati na smanjenje kvalitete zapakiranog proizvoda (Bourbon i sur., 2011). Propusnost na vodenu paru ovisi o slijedećim faktorima: strukturalna i kemijska svojstva polimera, hidrofobne interakcije unutar filma, kao i koncentracija i vrsta aditiva (Aguirre – Loredo i sur., 2016).



Slika 19. Grafički prikaz propusnosti filmova od kitozana (CS), želatine (GEL) i kitozan – želatine (CS - GEL) na vodenu paru



Slika 20. Grafički prikaz brzine prijenosa vodene pare u filmovima od kitozana (CS), želatine (GEL) i kitozan - želatine (CS - GEL)

Propusnost na vodenu paru kitozanskog filma iznosi  $2,1 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , što se poklapa sa rezultatom kojeg su dobili Park i sur. (2020) i Samsalee i Sothornvit (2020), ali odstupa za nekoliko redova veličine od rezultata u radu Rubilar i sur. (2013) koji su izmjerili vrijednosti od  $2,17 \times 10^{-7} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , te u radu Leceta i sur. (2013) koji su izmjerili vrijednosti od  $8,76 \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Ta odstupanja se objašnjavaju zbog različite koncentracije plastifikatora i debljine filma. Propusnost želatinskog filma je najviša ( $4,5 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ), te su vrijednosti u skladu sa literaturom (Park i sur., 2008 i Rattaya i sur., 2009). Prijenos vodene pare obično se javlja kroz hidrofilni dio filma i vjeruje se da ovisi o broju raspoloživih polarnih (-OH) skupina koje sadrži polimer (Bourbon i sur., 2011). Propusnost kompozitnog filma CS - GEL je slična CS filmu bez statistički značajne razlike među uzorcima.

Najveću brzinu prijenosa vodene pare je imao kitozanski film, dok su vrijednosti za želatinski i kompozitni film bile približno jednake. Brzina prijenosa vodene pare za kitozanski film slična je već dobivenima u radovima Ashori i Bahrami (2014) i Shahbazi (2017). Također izmjerene vrijednosti za želatinski film, u skladu su sa znanstvenom literaturom (Jeya i sur., 2012; Shahbazi, 2017). Iako kompozitni film ima nisku brzinu prijenosa vodene pare, ipak je ta vrijednost nešto viša od želatinskog filma zbog dodatka kitozana. Naime, film od kitozana ima uređeniju strukturu, otežavajući prolazak molekula vodene pare kroz polimerni matriks

(Jeya i sur., 2012; Akhavan - Kharazian i Izadi - Vasafi, 2019). Sva manja odstupanja se pripisuju mogućim mikropukotinama na površini filma.

## 5. ZAKLJUČCI

U ovom istraživanju su uspješno proizvedeni kitozanski, želatinski i višekomponentni kitozan – želatina filmovi.

- Svi pripremljeni filmovi su bili transparentni, bez vidljivih nepravilnosti na površini, uz razliku u boji vidljivu ljudskom oku
- Najbolju barijeru na kisik je imao kitozanski film, dok je dodatkom želatine ta barijera slabila
- Kod ispitivanja mehaničkih svojstava se najviše istaknuo višekomponentni kitozan - želatina film, jer je imao najpoželjnije vrijednosti vlačne čvrstoće i jačine vara, a zatim slijede kitozanski pa želatinski film
- Nijedan od ispitivanih filmova nije bio propustan na masnoće, što daje mogućnost pakiranju ulja u ovakve filmove
- Želatinski film se pokazao u potpunosti topljiv u vodi
- Najmanju propusnost na vodenu paru izmjerena je za film od kitozana, a slijede ga kitozan - želatina i želatinski film



## 6. LITERATURA

- Abdollahzadeh, E., Ojagh, S.M., Fooladi, A.A.I., Shabanpour, B., Gharrahei, M. (2018) Effects of probiotic cells on the mechanical and antibacterial properties of sodium-caseinate films. *App. Food Biotechnol.* **5**, 155 – 162.
- Aguirre – Joya, J. A., De Leon – Zapata, M. A., Alvarez-Perez, O. B., Torres-León, C., Nieto – Oropeza, D. E., Ventura – Sobrevilla, J. M., Aguilar, M. A., Ruelas – Chacón, X., Rojas, R., Ramos – Aguiñaga, M. A., Aguilar, C. N. (2018) Basic and Applied Concepts of Edible Packaging for Foods. U: Food Packaging and Preservation, (Grumezescu A., Holban A.M., ured.), Elsevier, London, str. 1 – 61.
- Aguirre – Loredó, R.Y., Rodríguez – Hernández, A.I., Morales – Sánchez E., Gómez – Aldapa C.A., Velazquez G. (2016) Effect of equilibrium moisture content on barrier, mechanical and thermal properties of chitosan films. *Food Chem.* **196**, 560 - 566.
- Ahmad, M., Nirmal, N.P., Danish, M., Chuprom, J., Jafarzedeh, S. (2016) Characterisation of composite films fabricated from collagen/chitosan and collagen/soy protein isolate for food packaging applications. *RSC Adv.* **6**, 82191 – 82204.
- Ahmed, S. i Ikram, S. (2016) Chitosan and gelatin based biodegradable packaging films with UV – light protection. *J. Photoch. Photobio. B.* **163**, 115 – 124.
- Akhavan – Kharazian, N. i Izadi – Vasafi, H. (2019) Preparation and characterization of chitosan/gelatin/nanocrystalline cellulose/calcium peroxide films for potential wound dressing applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **133**, 881 – 891.
- Akyuz, L., Kaya, M., Ilk, S., Cakmak, Y.S., Salaberria, A.M., Labidi, J., Yilmaz, B.A., Sargin, I. (2018) Effect of different animal fat and plant oil additives on physicochemical, mechanical, antimicrobial and antioxidant properties of chitosan films. *Int. J. Biol. Macromol.* **111**, 475 – 484.
- Altan, A., Aytac, Z., Uyar, T. (2018) Carvacrol loaded electrospun fibrous films from zein and poly(lactic acid) for active food packaging. *Food Hydrocolloid.* **81**, 48 – 59.
- Anonymous 1, <https://www.european-bioplastics.org/> Pristupljeno 14.7.2021.
- Anonymous 2, <https://en.wikipedia.org/wiki/Chitosan> Pristupljeno 5.7.2021.
- Anonymous 3, <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/a5296f4e-a398-4eb8-b27a-b7e6677bb560-003cc3a0/relevance/1> Pristupljeno 11.7.2021.
- Anonymous 4, <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/b4634426-a61d-4c86-b0fa-88e528ffe565-00ee4891/relevance/1> Pristupljeno 11.7.2021.

- Anonymous 5, <https://www.memmert.com/products/climate-chambers/constant-climate-chamber/HPP110eco/pdf/> Pristupljeno 14.7.2021.
- Anonymous 6, <https://www.megashop.hr/digitalni-mikrometar-helios-preisser-0912502-mjerno-podru-je-25---50-mm-o-itavanje-0001-mm-1234451> Pristupljeno 15.7.2021.
- Anonymous 7, [https://www.brugger-feinmechanik.com/fileadmin/user\\_upload/Datenblaetter/P\\_GDP-C\\_gb.pdf](https://www.brugger-feinmechanik.com/fileadmin/user_upload/Datenblaetter/P_GDP-C_gb.pdf) Pristupljeno 15.7.2021.
- Anonymous 8, <https://www.adamequipment.com/pmb-53> Pristupljeno 15.7.2021.
- Anonymous 9, <https://texturetechnologies.com/press-room> Pristupljeno 15.7.2021.
- Anonymous 10, <https://www.lamyrrheology.com/EN/produits/rm-100-plus/> Pristupljeno 15.7.2021.
- Anonymous 11, [https://www.mt.com/hr/hr/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/pH-meter/portable-pH-meter/fivego/F2-Field-Kit.html](https://www.mt.com/hr/hr/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/pH-meter/portable-pH-meter/fivego/F2-Field-Kit.html) Pristupljeno 15.7.2021.
- Anonymous 12, Čvrstoća. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021 <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=13558> Pristupljeno 24.6.2021.
- Anonymous 13, Modul elastičnosti. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=69647> Pristupljeno 25.6.2021.
- Ashori, A. i Bahrami, R. (2014) Modification of physico – mechanical properties of chitosan – tapioca starch blend films using nanographene. *Polymer – Plastics Technol. Eng.* **53** (3), 312 – 318.
- ASTM Standard Test Method D882 – 02, Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting (2002)
- ASTM Standard Test Method E96 – 80, Water Vapor Transmission of Materials (2016)
- ASTM Standard Test Method F88 / F88M – 15, Seal Strength of Flexible Barrier Materials (2015)
- ASTM Standard Test Method A996 / A996M Standard Specification for Rail-Steel and Axle - Steel Deformed Bars for Concrete Reinforcement (2016)
- ASTM D6400 Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities (2019)
- Ayranci, E., Tunc, S. (2003) A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. *Food Chem.* **80**, 423 – 431.

- Aziz M.S.A., Salama H.E., Sabaa M.W. (2018) Biobased alginate/castor oil edible films for active food packaging. *LWT - Food Sci. Technol.* **96**, 455 – 460.
- Aziz, S.G.G. i Almasi, H. (2018) physical characteristics, release properties, and antioxidant and antimicrobial activities of whey protein isolate films incorporated with thyme (*Thymus vulgaris L.*) extract - loaded nanoliposomes. *Food Bioprocess Tech.* **11**, 1552 – 1565.
- Bandeira, S.F., da Silva, R. de S.G., de Moura, J.M., de Almeida Pinto, L.A. (2015) Modified gelatin films from croaker skins: Effects of pH and addition of glycerol and chitosan. *J. Food Process Eng.* **38 (6)**, 613 – 620.
- Benbettaieb, N., Kurek, M., Bornaz, S., Debeaufort, F. (2014) Barrier, structural and mechanical properties of bovine gelatin – chitosan blend films related to biopolymer interactions. *J. Sci. Food Agr.* **94 (12)**, 2409 – 2419.
- Bigi, A., Cojazzi, G., Panzavolta, S., Rubini, K., Roveri, N. (2001) Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. *Biomaterials* **22**, 763 – 768.
- Bigi, A., Panzavolta, S., Rubibi, K. (2004) Relationship between triple – helix content and mechanical properties of gelatin films. *Biomaterials* **25**, 5675 – 5680.
- Bonilla, J., Atares, L., Vargas, M., Chiralt, A. (2012) Edible films and coatings to prevent the detrimental effect of oxygen on food quality: Possibilities and limitations. *J. Food Eng.* **110 (2)**, 208 – 213.
- Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Cerqueira, M. A., Rocha, C. M. R., Avides, M. C., Quintas, M. A. C., Vicente, A. A. (2011) Physico-chemical characterization of chitosan-based edible films incorporating bioactive compounds of different molecular weight. *J. Food Eng.* **106 (2)**, 111 – 118.
- Carpine, D., Dagostin, J.L.A., Bertan, L.C., Mafra, M.R. (2015) Development and characterization of soy protein isolate emulsion – based edible films with added coconut oil for olive oil packaging: Barrier, mechanical and thermal properties. *Food Bioprocess. Tech.* **8 (8)**, 1811 – 1823.
- Chevalier, E., Assezat, G., Prochazka, F., Oulahal, N. (2018) Development and characterization of a novel edible extruded sheet based on different casein sources and influence of the glycerol concentration. *Food Hydrocolloid.* **75**, 182 – 191.
- Chion, B.S., Arena – Bustillos, R.J., Bechtel, P.J., Jafri, H., Narayan, R., Imam, S.H., Glenn, G.M., Orts, W.J. (2008) Cold water fish gelatin films: Effects of cross – linking on thermal, mechanical, barrier and biodegradation properties. *Eur. Polym. J.* **44**, 3748 – 3753.

- Cho, S.Y., Lee, S.Y., Rhee, C. (2010) Edible oxygen barrier bilayer film pouches from corn zein and soy protein isolate for olive oil packaging. *LWT – Food Sci. Technol.* **43** (8), 1234 – 1239.
- Choi, W. – S. i Han, J.H. (2001) Physical and mechanical properties of pea – protein – based edible films. *J. Food Sci.* **66** (2), 319 – 322.
- da Silva, F.T., da Cunha, K.F., Fonseca, L.M., Antunes, M.D., El Halal, S.L.M., Fiorentini, A.M., Zavareze, E.D., Dias, A.R.G. (2018) Action of ginger essential oil (*Zingiber officinale*) encapsulated in proteins ultrafine fibers on the antimicrobial control in situ. *Int. J. Biol. Macromol.* **118**, 107 – 115.
- Debeaufort, F. (2000) Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films. *J. Membrane Sci.* **180** (1), 47 – 55.
- Debeaufort, F., Martin-Polo, M., Voilley, A. (1993) Polarity and structure affect water vapor permeability of model edible films. *J. Food Sci.* **58**, 428 – 434.
- Debeaufort, F., Quezada – Gallo, J. A., Voilley, A. (1998) Edible films and coatings: tomorrow's packagings: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **38** (4), 299 – 313.
- Delazio, A., Israr, A., Klatzky, R.L. (2017) Cross – modal correspondence between vibrations and colors, IEEE World Haptics Conference (WHC), Munich, str. 219 – 224.
- DIN 53 116 (1977) Bestimmung der Fettdurchlässigkeit Prüfung von Papier.
- Direktiva (EU) 2018/852 Europskog parlamenta i Vijeća od 30. svibnja 2018. o izmjeni Direktive 94/62/EZ o ambalaži i ambalažnom otpadu
- Direktiva (EU) 2019/904 Europskog parlamenta i Vijeća od 5. lipnja 2019. o smanjenju utjecaja određenih plastičnih proizvoda na okoliš
- Ebrahim, S., Fathi, M., Kadivar, M. (2019) Production and characterization of chitosan – gelatin nanofibers by nozzle – less electrospinning and their application to enhance edible film's properties. *Food Pack. Shelf Life* **22**, 100387.
- Echeverria, I., Lopez – Caballero, M.E., Gomez – Guillen, M.C., Mauri, A.N., Montero, M.P. (2018) Active nanocomposite films based on soy proteins – montmorillonite - clove essential oil for the preservation of refrigerated bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) fillets. *Int. J. Food Microbiol.*, **266**, 142 – 149.
- Fabra, M.J., Falco, I., Randazzo, W., Sanchez, G., Lopez – Rubio, A. (2018) Antiviral and antioxidant properties of active alginate edible films containing phenolic extracts. *Food Hydrocolloid.* **81**, 96 – 103.
- Fama, L., Rojas, A.M., Goyanes, S., Gerschenson, L. (2005) Mechanical properties of tapioca – starch edible films containing sorbates. *LWT – Food Sci. Technol.* **38** (6), 631 – 639.

- Fei Lin, X., Lin Guan, Y., Zhi Yang, D., Li, Z., De Yao, K. (2000) Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* **79** (7), 1324 – 1335.
- Figueroa – Lopez, K.J., Castro – Mayorga, J.L., Andrade – Mahecha, M.M., Cabedo, L., Lagaron, J.M. (2018) antibacterial and barrier properties of gelatin coated by electrospun polycaprolactone ultrathin fibers containing black pepper oleoresin of interest in active food biopackaging applications. *Nanomaterials - Basel* **8**, 199.
- Fujioka, K., Shibamoto, T. (2004). Formation of genotoxic dicarbonyl compounds in dietary oils upon oxidation. *Lipids* **39** (5), 481 – 486.
- Galić, K. (2009) Jestiva ambalaža u prehrambenoj industriji, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam*, **4** (1-2), 23-31.
- Galić, K., Ciković, N., Berković, K. (2000) Analiza ambalažnog materijala, Hinus, Zagreb.
- Ghorpade, V.M., Li, H., Gennadios, A., Hanna, M.A. (1995) Chemically modified soy protein films. *T. ASAE* **38**, 1805–1808.
- Giannakas A.E. i Leontion A.A. (2018) Montmorillonite composite materials and food packaging. U: *Composite materials for food packaging* (Cirillo i sur., ured.), John Wiley & Sons, SAD, 1 – 123 str.
- Gioffre, M., Torricelli, P., Paanzavolta, S., Rubini, K., Bigi, A. (2012) Role of pH on stability and mechanical properties of gelatin films. *J. Bioact. Compat. Pol.* **27** (1), 67 – 77.
- Glossary of Packaging Terms (1988) The Packaging International, Stanford, CT
- Gol, N. B., Patel, P. R., Rao, T. V. R., (2013) Improvement of quality and shelf - life of strawberries with edible coatings enriched with chitosan. *Postharvest Biol. Tec.* **85**, 185 – 195.
- Gontard, N. i Guilbert, S. (1994) Bio – packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. U: *Food Packaging and Preservation* (Mathlouthi M., ured.) Springer, Boston, str. 159 – 181.
- Gontard, N., Thibault, R., Cuq, B., Guilbert, S. (1996) Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films. *J. Agr. Food Chem.* **44**, 1064–1069.
- Grujić R., Vujadinović D., Savanović D. (2017) Biopolymers as food packaging materials. U: *Advances in applications of industrial biomaterials* (Pellicer E. i sur., ured.), Springer, Cham, 139 – 161 str.
- Gruniger, A., Bieder, A., Sonnernfeld, A., von Rohr, P.R., Muller, U., Hauert, R. (2006) Influence of film structure and composition on diffusion barrier performance of SiO<sub>x</sub> thin films deposited by PECVD. *Surf. Coat. Tech.* **200** (14 – 15), 4564 – 4571.

- Gutierrez, T.J., Tapia, M.S., Perez, E., Fama, L. (2015) Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush – cush yam and cassava starch. *Food Hydrocolloid*. **45**, 211 – 217.
- Han, J., Shin, S. H., Park, K. M., Kim, K. M. (2015) Characterization of physical, mechanical, and antioxidant properties of soy protein-based bioplastic films containing carboxymethylcellulose and catechin. *Food Sci. Biotechnol.* **24 (3)**, 939 – 945.
- Hassan, A.H.A., Cutter, C.N. (2020) Development and evaluation of pullulan-based composite antimicrobial films (CAF) incorporated with nisin, thymol and lauric arginate to reduce foodborne pathogens associated with muscle foods. *Int. J. Food Microbiol.* **320**, 108519.
- Hawthorne, L. M., Beganović, A., Schwarz, M., Noordanus, A. W., Prem, M., Zapf, L., Scheibel, S., Margreiter, G., Huck, C. W., Bach, K. (2020). Suitability of biodegradable materials in comparison with conventional packaging materials for the storage of fresh pork products over extended shelf - life periods. *Foods (Basel, Switzerland)* **9(12)**, 1802.
- Henrique, C.M., Teófilo, R.F., Sabino, L., Ferreira, M.M.C., Cereda, M.P. (2007) Classification of cassava starch films by physicochemical properties and water vapor permeability quantification by FT-IR and PLS. *J. Food Sci.* **72 (4)** , 184 – 189.
- Hong, S.I., Krochta, J.M. (2006) Oxygen barrier performance of whey – protein - coated plastic films as affected by temperature, relative humidity, base film and protein type. *J. Food Eng.* **77**, 739 – 745.
- Hu, Z., Hong, P.Z., Liao, M.N., Kong, S.Z., Huang, N., Ou, C.Y., Li, S.D. (2016) Preparation and Characterization of Chitosan-Agarose Composite Films. *Materials* **9**, 816.
- Issa, A.T., Schimmel, K.A., Worku, M., Shahbazi, A., Ibrahim, S.A., Tahergorabi, R. (2018) Sweet potato starch - based nanocomposites: development, characterization, and biodegradability. *Starch – Starke* **7 – 8**.
- Janjarasskul, T., Krochta, J.M. (2020) Edible packaging materials. *Annu. Rev. Food Sci. T.* **1 (1)**, 415 – 448.
- Jeya Shakila, R., Jeevithan, E., Varatharajakumar, A., Jeyasekaran, G., Sukumar, D. (2012) Comparison of the properties of multi – composite fish gelatin films with that of mammalian gelatin films. *Food Chem.* **135**, 2260 – 2267.
- Jridi, M., Hajji, S., Ayed, H.B., Lassoued, I., Mbarek, A., Kammoun, M., Souissi, N., Nasri, M. (2014) Physical, structural, antioxidant and antimicrobial properties od gelatin – chitosan composite edible films. *Int. J. Biol. Macromol.* **67**, 373 – 379.
- Kanavouras, A. (2019) Alternations of PET material physical properties during storage of olive oil. *Food Pack. Shelf Life* **21**, 100336.

- Kaya, M., Khadem, S., Cakmak, Y.S., Mujtaba, M., Ilk, S., Akyuz, L., Salaberria, A.M., Labidi, J., Abdulqadir, A.H., Deligoz, E. (2018) Antioxidative and antimicrobial edible chitosan films blended with stem, leaf and seed extracts of *Pistacia terebinthus* for active food packaging. *RSC Adv.* **8**, 3941 – 3950.
- Khezrian, A. i Shahbazi, Y. (2018) Application of nanocompostie chitosan and carboxymethyl cellulose films containing natural preservative compounds in minced camel's meat. *Int. J. Biol. Macromol.* **106**, 1146 – 1158.
- Kim H., Beakm S.E., Songm K.B. (2018) Development of a hagfish skin gelatin film containing cinnamon bark essential oil. *LWT - Food Sci. Technol.* **96**, 583 – 588.
- Kim, S.J., Ustunol, Z. (2001) Solubility and moisture sorption isotherms of whey – protein – based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation. *J. Agr. Food Chem.* **49 (9)**, 4388 – 4391.
- Kommareddy S., Shenoy D., Amijim M. (2007) Gelatin nanoparticles and their biofunctionalization. U: *Nanotechnologies for the Life Sciences* (Kumar C.S.S.R., ured.), Wiley – VCH, 330 – 352.
- Kouravand F., Jooyandehm H., Barzegar, H., Hojjati, M. (2018) Characterization of cross-linked whey protein isolate - based films containing Satureja Khuzistanica Jamzad essential oil. *J. Food Process. Pres.* **42 (3)**, e13557.
- Kurek, M. (2012) Comprehensive study of the effects of formulation and processing parameters on structural and functional properties of active bio-based packaging films. Doktorska disertacija.
- Kurek, M., Garofulić, I.E., Bakić, M.T., Ščetar, M., Uzelac, V.D., Galić, K. (2018) Development and evaluation of a novel antioxidant and pH indicator film based on chitosan and food waste sources of antioxidants. *Food Hydrocolloid.* **84**, 238 – 246.
- Kusznierewicz, B., Staroszczyk, H., Malinowska – Panczyk, E., Parchem, K., Bartoszek, A. (2020) Novel ABTS – dot - blot method for the assessment of antioxidant properties of food packaging. *Food Pack. Shelf Life* **24**, 100478.
- Lacroix, M. (2009) Mechanical and permeability properties of edible films and coatings for food and pharmaceutical applications. U: *Edible films and coatings for food applications* (Huber K. i Embuscado M., ured.), Springer, New York, 347 – 366.
- Leceta, I., Guerrero, P., de la Caba, K. (2013) Functional properties of chitosan – based films. *Carbohydr. Polym.* **93 (1)**, 339 – 346.

- Lee, K.Y. i Song, K.B. (2017) Preparation and characterization on an olive flounder (*Paralichthys olivacens*) skin gelatin and polyactic acid bilayer. *J. Food Sci.* **82** (3), 706 – 710.
- Lei, J., Zhou, L., Tang, Y.J., Luo, Y., Duan, T., Zhu, W.K. (2017) High - strength konjac glucomannan/silver nanowires composite films with antibacterial properties. *Materials* **10**, 524.
- Li, S.B., Yi, J.J., Yu, X.M., Wang, Z.Y., Wang, L. (2020) Preparation and characterization of pullulan derivative/chitosan composite film for potential antimicrobial applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **148**, 258 – 264.
- Lim, L.T., Mine, Y., Tung, M.A. (1999) Barrier and tensile properties of transglutaminase cross – linked gelatin films as affected by relative humidity, temperature and glycerol content. *J. Food Sci.* **64** (4), 616 – 622.
- Limpisophon, K. I Schleining, G. (2018) Addition of gallic acid to enhance antioxidative and physical properties of fish gelatin films for edible oil pouch. *Ital. J. Food Sci.* **82**(1), 80-89.
- Liu, C., Huang, J., Zheng, X., Liu, S., Lu, K., Tang, K., Liu, J. (2020) Heat sealable soluble soybean polysaccharide/gelatin blend edible films for food packaging applications. *Food Pack. Shelf Life* **24**, 100485.
- Liu, F., Dai, R., Zhu, J., Li, X. (2010) Optimizing color and lipid stability of beef patties with a mixture design incorporating with tea catechins, carnosine and atocopherol. *J. Food Eng.* **98**, 170 – 177.
- Lockhart, H.E. (1997) A paradigm for packaging. *Packag. Technol. Sci.* **10**, 237 – 252.
- Manigandan V., Karturk R., Ramachandran S., Rajagopal S. (2018) Chitosan applications in food industry. U: Handbook of food bioengineering, Biopolymers for food design (Grumezescu A.M. i Holban A.M., ured.), Academic Press, str. 469 – 491.
- Marsh, K. i Bugusu, B. (2007) Food packaging – roles, materials and environmental issues. *J. Food Sci.* **72** (3), 39 – 55.
- Martínez – Camacho, A.P., Cortez – Rocha, M.O., Ezquerra – Brauer, J.M., Graciano – Verdugo, A.Z., Rodriguez – Félix, F., Castillo – Ortega, M.M., Yépez – Gómez, M.S., Plascencia – Jatomea, M. (2010) Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. *Carbohyd. Polym.* **82** (2), 305 – 315.
- Martins, J.T., Cerqueira, M.A., Vicente, A.A. (2012) Influence of a - tocopherol on physicochemical properties of chitosan - based films. *Food Hydrocolloid.* **27** (1), 220 – 227.
- Motelica, L., Fikai, D., Fikai, A., Oprea, O.C., Kaya, D.A., Andronescu, E. (2020) Biodegradable antimicrobial food packaging: Trends and perspectives. *Foods* **9** (10), 1438.



- Nasution, T.I., Nainggolan, I., Hutagalung, S.D., Ahmad, K.R., Ahmad, Z.A. (2013) The sensing mechanism and detection of low concentration acetone using chitosan – based sensors. *Sensor. Actuat B – Chem.* **177**, 522 – 528.
- Nazan Turhan, K., Sahbaz, F. (2004) Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose – based edible films. *J. Food Eng.* **61 (3)**, 459 – 466.
- Nechita, P., Roman, M. (2020) Review on polysaccharides used in coatings for food packaging papers. *Coatings* **10**, 566.
- Neto, A.I., Vasconcelos, N.L., Oliveira, S.M., Ruiz – Molina, D., Mano, J.F. (2016) High – throughput topographic, mechanical and biological screening of multilayer films containing mussel – inspired biopolymers. *Adv. Funct. Mater.* **26 (16)**, 2745 – 2755.
- Nur Hanami, Z.A., Roos, Y.H., Kerry, J.P. (2014) Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. *Int. J. Biol. Macromol.* **71**, 94 – 102.
- Ocak B. (2018) Film - forming ability of collagen hydrolysate extracted from leather solid wastes with chitosan. *Environ. Sci. Pollut. R.* **25**, 4643 – 4655.
- Park, H.J., Weller, C.L., Vergano, P.J., Testu, R.F. (1993) Permeability and mechanical properties of cellulose – based edible films. *J. Food Sci.* **58 (6)**, 1361 – 1364.
- Park, J.W., Whiteside, S., Cho, S.Y. (2008) Mechanical and water vapor barrier properties of extruded and heat – pressed gelatin films. *LWT – Food Sci. Technol.* **41 (4)**, 692 – 700.
- Park, S.Y., Marsh, K.S., Rhim, J.W. (2020) Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents. *J. Food Sci.* **67 (1)**, 194 – 197.
- Peng, Y., Wu, Y., Li, Y. (2013) Development of tea extracts and chitosan composite films for active packaging materials. *Int. J. Biol. Macromol.* **59**, 282 - 289.
- Pereda, M., Amica, G., Marcovich, N.E. (2012) Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. *Carbohydr. Polym.* **87 (2)**, 1318 – 1325.
- Pereda, M., Ponce, A.G., Marcovich, N.E., Ruseckaite, R.A., Martucci, J.F. (2011) Chitosan – gelatin composites and bi – layer films with potential antimicrobial activity. *Food hydrocolloid.* **25 (5)**, 1372 – 1381.
- Petrović, V., Milković, M., Valdec, D. (2013) Komparacija karakteristika ink-jet otisaka dobivenih vodenim, solventnim i UV bojilima. *Tehnički glasnik* **7**, 191 – 197.
- Prateepchanachai, S., Thakhiew, W., Devahastin, S., Soponronnarit, S. (2019) Improvement of mechanical and heat – sealing properties of edible chitosan films via addition of gelatin and CO<sub>2</sub> treatment of film – forming solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* **131**, 589 – 600.
- Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži (2015) *Narodne novine* **88**, Zagreb

- Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom (2009) *Narodne novine* **125**, Zagreb
- Priyadarshi, R., i Rhim, J.W. (2020) Chitosan - based biodegradable functional films for food packaging applications. *Innov. Food Sci. Emerg.* **62**, 102346.
- Ramos, M., Valdes, A., Beltran A., Garrigos, M.C. (2016) Gelatin – based films and coatings for food packaging applications. *Coatings* **6 (4)**, 41.
- Ramu – Ganescu, A., Shanmugam, M., Bhat, R. (2019) Composite film for edible oil packaging from carrageenan derivative and konjac glucomannan: Application and quality evaluation. *Polym. Test.* 105936.
- Rao Y. (2007) Gelatin – day nanocomposites of improved properties. *Polymer* **48 (18)**, 5369 – 5375.
- Rattaya, S., Benjakul, S., Prodpran, T. (2009) Properties of fish skin gelatin films incorporated with seaweed extract. *J. Food Eng.* **95**, 151 – 157.
- Robertson G.L. (2012) *Food Packaging Principles and Practice*, 3. izd, Taylor & Francis, Boca Raton
- Rubilar J.F., Cruz, R.M.S, Silva, H.D., Vicente, A.A., Khmelinskii, I., Viera, M.C. (2013) Physico – mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract. *J. Food Eng.* **115**, 466 – 474.
- Samsalee, N., Sothornvit, R. (2020) Characterization of food application and quality of porcine plasma protein – based films incorporated with chitosan or encapsulated turmeric oil. *Food Bioprocess Tech.* **22 (5)**, 100406.
- Sangaj, S., Malshe, V.C. (2004) Permeability of polymers in protective organic coatings. *Progress in Organic Coatings* **50**, 28 - 39.
- Saurabh, C.K., Gupta, S., Variyar, P.S. (2018) Development of guar gum based active packaging films using grape pomace. *J. Food Sci. Tech.* **55**, 1982 – 1992.
- Shahbazi, Y. (2017) The properties of chitosan and gelatin films incorporated with ethanolic red grape seed extract and *Ziziphora dinopodioides* essential oil as biodegradable materials for active food packaging. *Int. J. Biol. Macrom.* **99**, 746 – 753.
- Singh, T. P., Chatli, M. K., Sahoo, J. (2015) Development of chitosan based edible films: process optimization using response surface methodology. *J. Food Sci. Tech.* **52 (5)**, 2530 – 2543.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Dalla Rosa, M. (2008) Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Sci. Tech.* **19**, 634 – 643.

- Siripatrawan, U., Harte, B. R. (2010) Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloid*. **24** (8), 770 – 775.
- Skurtys, O., Acevedo, C., Pedreschi, F., Enrione, J., Osorio, F., Aguilera, J. M. (2010) Food hydrocolloid edible films and coatings. U: *Food Hydrocolloids: Characteristics, Properties and Structures* (Hollingworth, C. S., ured.), Nova Science Publishers, Inc., New York, str. 41 – 80.
- Souza, B.W.S, Cerqueira, M.A., Martins, J.T., Casariego, A., Terxeira, J.A., Vincente, A.A. (2010) Influence of electric fields on the structure of chitosan edible coatings. *Food Hydrocolloid*. **24**, 330 – 335.
- Srinivasa, P.C., Ramesh, M.N., Tharanathan, R.N. (2007) Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloid*. **21** (7), 1113 – 1122.
- Sun, L.J., Sun, J.J., Liu, D.J., Fu, M.H., Yang, X., Guo, Y.R. (2018) The preservative effects of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols on the quality of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during cold storage: Correlation between the preservative effects and the active properties of the film. *Food Packag. Shelf Life* , **17**, 1–10.
- Tanaka, M., Iwata, K., Sanguandeeikul, R., Handa, A., Ishizak, S. (2001) Influence of plasticizers on the properties of edible films prepared from fish water – soluble proteins. *Fisheries Sci.* **67** (2), 346 – 351.
- Tedeschi, G., Guzman – Puyol, S., Ceseracciu, L., Paul, U.C., Picone, P., Di Carlo, M., Athanassiou, A., Heredia-Guerrero, J.A. (2020) multifunctional bioplastics inspired by wood composition: effect of hydrolyzed lignin addition to xylan - cellulose matrices. *Biomacromolecules* **21**, 910 – 920.
- Tien, B., Liu, Y. (2020) Chitosan – based biomaterials: From discovery to food application. *Polym. Adv. Technol.* **31** (11), 2408 – 2421.
- Tkalec, K., Lozačinski, L., Cvrtila, Ž. (2018) Ambalaža za pakiranje hrane životinjskog podrijetla, *Meso: Prvi hrvatski časopis o mesu* **20** (1), 66 – 72.
- Tokić, I., Fruk, G., Jemrić, T. (2011) Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda: materijali, svojstva i učinak na kakvoću. *J. Cent. Eur. Agric.* **12**, 226 – 238.
- Tonyali, B., McDaniel, A., Amamcharla, J., Trinetta, V., Yucel, U. (2020) Release kinetics of cinnamaldehyde, eugenol, and thymol from sustainable and biodegradable active packaging films. *Food Pack. Shelf Life* **24**, 100484.

- Uredba Komisije (EU) br. 234/2011 od 10. ožujka 2011. o provedbi Uredbe (EZ) br. 1331/2008 Europskog parlamenta i Vijeća o utvrđivanju zajedničkog postupka odobravanja prehrambenih aditiva, prehrambenih enzima i prehrambenih aroma
- Uredba (EZ) br. 1331/2008 Europskog parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2008. o uspostavi zajedničkog postupka odobravanja prehrambenih aditiva, prehrambenih enzima i prehrambenih aroma
- Vargas, M., Albors, A., Chiralt, A., Gonzales – Martinez, C. (2009) Characterization of chitosan – oleic acid composite films. *Food Hydrocolloid*. **23** (2), 536 – 547.
- Velasquez – Cock, J., Ramorez, E., Betancourt, S., Ganán, P., Zuluaga, R. (2014) Influence of the acid type in the production of chitosan films reinforced with bacterial nanocellulose. *Int. J. Biol. Macromol.* **69**, 208 – 213.
- Voon, H.C., Bhat, R., Easa, A.M., Liong, M.T., Karim, A.A. (2012) Effect of addition of halloysite nanoclay and SiO<sub>2</sub> nanoparticles on barrier and mechanical properties of bovine gelatin films. *Food Bioprocess Tech.* **5** (5), 1766 – 1774.
- Vujković, I., Galić, K., Vereš, M. (2007) Ambalaža za pakiranje namirnica, Sveučilišni udžbenik, Tectus, Zagreb
- Wan, C.H., Kim, M.S., Lee, S.Y. (2006) Water vapor permeability and mechanical properties of soy protein isolate edible films composed of different plasticizers combinations. *J. Food Sci.* **70** (6), 387 – 391.
- Wang, A.N., Wu, L.G., Li, X.L., Sun, Y.D., Wang, J., Wang, S.W., Jia, A.X., Wang, C., Zhang, Y.Y., Fu, Q.Q., Xu, X.Y. (2011) Study on the blend film prepared by chitosan and gelatin. *Adv. Mat. Res.* **201 – 203**, 2866 – 2869.
- Wu, C.H., Li, Y.L., Sun, J.S., Lu, Y.Z., Tong, C.L., Wang, L., Yan, Z.M., Pang, J. (2020) Novel konjac glucomannan films with oxidized chitin nanocrystals immobilized red cabbage anthocyanins for intelligent food packaging. *Food Hydrocolloid*. **98**, 105245.
- Yadav, S., Mehrotra, G.K., Bhartiya, P., Singh, A., Dutta, P.K. (2020) Preparation, physicochemical and biological evaluation of quercetin based chitosan – gelatin film for food packaging. *Carbohydr. Polym.* **227**, 115348.
- Yeo, I., Jung, H., Song, T.H., (2014) Gas permeation characteristics through heat – sealed flanges of vacuum insulation panels. *Vacuum* **104**, 70 – 76.
- Zhang, D., Yu, G.H., Long, Z., Xiao, H.N., Qian, L.Y. (2016) Bio - wax latex-modified paper as antimicrobial and water – vapor - resistant packaging material. *J. Wood Chem. Technol.* **36**, 182 – 191.


- Zhang, X., Li, Y., Guo, M., Jin, T.Z., Arabi, S.A., He, Q., Ismail, B.B., Hu, Y., Liu, D. (2021) Antimicrobial and UV blocking properties of composite chitosan films with curcumin grafted cellulose nanofiber. *Food Hydrocolloid*. **112**, 106337.
- Zhao, S.W., Guo, C.R., Hu, Y.Z., Guo, Y.R., Pan, Q.J. (2018) The preparation and antibacterial activity of cellulose/ZnO composite: A review. *Open Chem*. **16**, 9 – 20.
- Zunying, L., Xiaojun, G., Yuan, L., Shiyan, D., Yuanhui, Z., Mingyong, Z. (2012) Effects of chitosan molecular weight and degree of deacetylation on the properties of gelatine – based films. *Food Hydrocolloid*. **26 (1)**, 311 – 317.

## 7. PRILOZI

| <b>KRATICA</b>                                                | <b>KAZALO</b>                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ala - Gly - Pro - Arg - Gly - Glu - 4Hyp - Gly - Pro -</b> | alanin - glicin - prolin - arganin - glicin - glutaminska kiselina - hidroksiprolin - glicin - prolin - |
| <b>CS</b>                                                     | kitozan                                                                                                 |
| <b>CS - GEL</b>                                               | kitozan - želatina                                                                                      |
| <b>E</b>                                                      | elongacija, deformacija na granici elastičnosti                                                         |
| <b>GEL</b>                                                    | želatina                                                                                                |
| <b>OTR</b>                                                    | <i>eng. oxygen transmission rate</i> , propusnost kisika                                                |
| <b>SS</b>                                                     | <i>eng. seal strength</i> , jačina vara                                                                 |
| <b>TS</b>                                                     | <i>eng. tensile strength</i> , vlačna čvrstoća                                                          |
| <b>WVP</b>                                                    | <i>eng. water vapor permeability</i> , propusnost na vodenu paru                                        |
| <b>WVTR</b>                                                   | <i>eng. water vapor transmission rate</i> , koeficijent propusnosti na vodenu paru                      |
| <b>YM</b>                                                     | Youngov modul                                                                                           |

## IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

  
Dora Bošnjak