

KATARZYNA SZTUKA, ILONA KOŁODZIEJSKA^{*)}

Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii, Technologii i Biotechnologii Żywności

ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Jadalne folie oraz powłoki powierzchniowe z polimerów naturalnych stosowane do opakowań żywności

Cz. II. MODYFIKACJE^{**)}

Streszczenie — Artykuł jest kontynuacją przeglądu literatury dotyczącego jadalnych opakowań żywności wytwarzanych z polimerów naturalnych (białek lub polisacharydów, por. cz. I. *Polimery*, 53, nr 9). Przedstawiono różne rodzaje modyfikacji na drodze sieciowania (fizycznego, chemicznego i enzymatycznego) folii opakowaniowych uzyskanych z takich materiałów. Sieciowanie jest konieczne w celu ograniczenia rozpuszczalności w wodzie i przepuszczalności pary wodnej (WVP) oraz polepszenia ich właściwości mechanicznych. Scharakteryzowano właściwości użytkowe omawianych folii w zależności od sposobu sieciowania. Opisano również efekty plastyfikacji folii za pomocą rozmaitych substancji plastyfikujących, stosowanej w celu wyeliminowania nadmiernej kruchości materiału i zwiększenia jego rozciągliwości.

Słowa kluczowe: polimery naturalne, białka, polisacharydy, opakowania jadalne, sieciowanie, plastyfikacja, właściwości użytkowe.

EDIBLE FILMS AND SURFACE COATINGS MADE OF NATURAL POLYMERS FOR FOOD PACKAGING. PART II. MODIFICATIONS

Summary — The article is a continuation of the review concerning edible food packaging made of natural polymers (proteins or polysaccharides, see Part I. *Polimery*, 53, No. 9). Various methods of modification (physical, chemical or enzymatic cross-linking) of packaging films made of such materials were presented. Cross-linking is necessary to reduce solubility in water and water vapour permeability (WVP) of films or to improve their mechanical properties. Dependence of changes of the films' functional features on the crosslinking method was characterized. The results of plasticization of the film with various plasticizers, used to reduce the brittleness and to improve flexibility of the material were also described.

Key words: natural polymers, proteins, polysaccharides, edible packaging, crosslinking, plasticization, functional properties.

Jak już wspomniano w cz. I, do wytwarzania folii opakowaniowych do żywności często stosuje się polimery naturalne — białka i polisacharydy.

O właściwościach folii uzyskiwanych z tych materiałów decyduje ich hydrofilowy charakter. Folie takie odznaczają się wprawdzie dobrymi właściwościami barierowymi w stosunku do tlenu, związków aromatycznych i olejów, ale wykazują zbyt dużą rozpuszczalność w wodzie i przepuszczalność pary wodnej (WVP — *Water Vapour Permeability*). Ich właściwości mechaniczne zależą natomiast od pochodzenia polimeru a także od sposobu i warunków formowania folii.

W celu poprawienia niektórych cech użytkowych jadalnych folii modyfikuje się je na drodze fizycznego, chemicznego bądź enzymatycznego sieciowania.

METODY SIECIOWANIA

Sieciowanie fizyczne

Właściwości użytkowe jadalnych folii i powłok można polepszyć wykorzystując działanie czynników fizycznych, takich jak promieniowanie γ , promieniowanie UV lub ogrzewanie.

Pod wpływem promieniowania γ w białkach zachodzą zmiany konformacji, utlenianie niektórych reszt aminokwasowych, tworzenie się wolnych rodników

^{*)} Autor do korespondencji: e-mail: i.kolodziejska@chem.pg.gda.pl

^{**)} Cz. I — por. *Polimery* 2008, 53, nr 9.

oraz rekombinacja i polimeryzacja [1], co w ostatecznym wyniku prowadzi do powstawania struktury usieciowanej. Folie poddane działaniu promieniowania γ charakteryzują się mniejszą rozpuszczalnością niż folie niemodyfikowane, a ich właściwości mechaniczne w dużym stopniu zależą od zastosowanej dawki promieniowania [2].

Napromieniowane UV folie białkowe wykazują większą wytrzymałość na zerwanie (σ), lecz mniejsze wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ) w porównaniu z foliami nienapromienianymi. Promienie UV ograniczają rozpuszczalność folii w wodzie, ale nie wpływają na przepuszczalność pary wodnej [3].

Liczne białka, np. białka serwatki, w postaci natywnej mają strukturę globularną, a grupy hydrofobowe i niektóre tiolowe są „ukryte” we wnętrzu globularnej cząsteczki. Denaturacja cieplna takich cząsteczek powoduje zniszczenie struktury trzeciorzędowej i odsłonięcie grup tiolowych ułatwiające powstawanie sieciujących międzycząsteczkowych kowalencyjnych wiązań disiarczkowych [4]. Zmiany w strukturze białek wywołane ich denaturacją wywierają wpływ na niektóre właściwości wytworzonych folii. Mianowicie, ogrzewanie wodnego roztworu białek serwatki w temp. 90 °C w ciągu 30 min spowodowało ok. 5-krotne zmniejszenie rozpuszczalności uzyskanej folii w porównaniu z rozpuszczalnością folii formowanej z nieogrzewanego roztworu [5]. Ciepłota denaturacja białek jaja kurzego i białek serwatki poprawia właściwości mechaniczne utworzonych folii, powodując zwiększenie ich rozciągliwości i wytrzymałości mechanicznej [5, 6]. Stopień tych zmian zależy od czasu ogrzewania roztworu białek.

Sieciowanie chemiczne

Chemiczne czynniki sieciujące białka można podzielić na dwie grupy. Pierwszą grupę stanowią związki, które uczestniczą w tworzeniu mostków sieciujących między znajdującymi się w cząsteczce białka wolnymi grupami ϵ -aminowymi reszt lizyny i hydroksylizyny lub wolnymi grupami karboksylowymi reszt kwasu glutaminowego i asparaginowego. Najczęściej stosowanymi czynnikami sieciującymi tego typu są aldehydy (mrówkowy, glutarowy i glicerylowy), poliepoksydy i izocyjaniiny [7–9].

Sieciowanie białek przy użyciu aldehydów ogranicza rozpuszczalność otrzymanych z nich folii i na ogół zwiększa ich wytrzymałość mechaniczną oraz barierowość w stosunku do wody [10–14].

Aldehydy są efektywnymi czynnikami sieciującymi, mogą jednak powodować denaturację białek, wykazując też działanie toksyczne. Możliwość zanieczyszczenia pozostałością tych substancji materiału opakowaniowego lub uwolnienia ich wskutek hydrolizy ogranicza wykorzystanie aldehydów do modyfikowania właściwości białkowych folii opakowaniowych do żywności. W związku z tym prowadzi się badania nad zastąpieniem

aldehydów innymi nietoksycznymi związkami sieciującymi, takimi jak kwas cytrynowy, genipin {czyli (1-hydroksy-7(hydroksymetylo)-1,4a,5,7a-tetrahydrocyklopenta[c]pirano-4-karboksylan metylu)}, chlorek wapnia bądź cukry redukujące [15, 16]. W porównaniu z aldehydami związki te są jednak mniej skuteczne i nie zapewniają stabilności folii białkowych [3, 17]. W przypadku aldehydu glutarowego warto wspomnieć, że może być on również zastąpiony mniej toksyczną skrobią dialdehydową; wprawdzie mechanizm sieciowania roztworów białek przez tę skrobię jest podobny jak w przypadku innych aldehydów, ale osiągany stopień usieciowania jest mniejszy [13, 18].

Drugą grupę czynników sieciujących stanowią substancje powodujące tworzenie wiązań sieciujących, ale nie wchodzące w skład powstałego wiązania. Przedstawicielami tej grupy są azydki acylowe oraz karbodiimidy. Najczęściej wykorzystywany jest 1-etylo-3(3-dimetyloaminopropyl)karbodiimid (EDC). Reakcja sieciowania białek przy użyciu EDC przebiega dwuetapowo. Na pierwszym etapie EDC reaguje z grupami karboksylowymi reszt kwasu glutaminowego i asparaginowego, w wyniku czego powstaje reaktywny ester *O*-acylo-izomocznikowy. Drugi etap to utworzenie wiązań amidowych między wolnymi grupami aminowymi reszt lizyny lub hydroksylizyny i atomem węgla grupy funkcyjnej reaktywnego estru. EDC, po podstawieniu przez nukleofilowe grupy aminowe, jest uwalniany w postaci rozpuszczonych pochodnych mocznika [19–22]. Ponadto, w obecności EDC, oprócz wiązań amidowych, mogą powstawać wiązania pomiędzy grupami aminowymi lub karboksylowymi białka i grupami hydroksylowymi polisacharydu [23, 24]. Sieciowanie żelatyny rybnej, kolagenu, a także mieszanin żelatyny i chitozanu oraz kolagenu i karagenu za pomocą tego czynnika sieciującego skutecznie ogranicza rozpuszczalność folii w środowisku o zróżnicowanym pH [25–27].

Folie sieciowane przy użyciu EDC są uważane za nietoksyczne ze względu na to, że związek ten nie włącza się w powstające wiązania sieciujące, a ponadto jest przekształcany w nietoksyczne pochodne mocznika. W materiale może jednak pozostać pewna ilość EDC uczestniczącego w reakcji, co ogranicza stosowanie tego związku w modyfikacji jadalnych folii i powłok.

Sieciowania enzymatyczne

Enzymatyczna modyfikacja składników żywności w celu polepszenia ich właściwości funkcjonalnych jest już często wykorzystywana w wielu gałęziach przemysłu spożywczego. Enzymy, w przeciwieństwie do syntetycznych związków chemicznych, są substancjami pochodzenia naturalnego, podobnie jak białka i polisacharydy stanowiące podstawę omawianych tu folii. Stosowanie enzymów jest korzystne również ze względu na możliwość przeprowadzania procesu modyfikacji w łagodnych warunkach, ich dużą specyficzność, użycie

ilości jedynie katalitycznych oraz brak toksycznych produktów ubocznych.

Spośród znanych powszechnie enzymów duże zainteresowanie budzi transglutaminaza (TG). Jest to transferaza (EC 2.3.2.13), występująca w tkankach zwierzęcych i roślinnych a także wytwarzana przez mikroorganizmy [28]. Odkrycie taniego źródła, jakim są mikroorganizmy, umożliwiło szersze, praktyczne zastosowanie tego enzymu. Transglutaminaza katalizuje reakcję tworzenia wiązań sieciujących między grupą γ -karboksamidową reszty glutaminy a pierwszorzędowymi grupami aminowymi różnych związków, np. białek (ϵ -aminowe grupy reszt lizyny). Konsekwencją sieciowania są nowe właściwości polimeru — sieciowanie folii białkowych przy użyciu transglutaminazy powoduje, na przykład, ograniczenie ich rozpuszczalności w wodzie [12, 25, 26, 29, 30]. Uzyskane tą metodą folie nie rozpuszczają się także w roztworach substancji denaturujących, takich jak dodecylsulfan sodu, mocznik lub chlorowodorek guanidyny [29, 30]. Piotrowska i in. [25] wykazała, że jest możliwe prawie całkowite ograniczenie rozpuszczalności folii żelatynowej ze skór dorsza w wyniku reakcji enzymatycznej prowadzonej w obecności środka redukującego — ditiotretolu (DTT). DTT jednak to związek toksyczny, co uniemożliwia wykorzystanie go do produkcji foliowych opakowań do żywności. Stwierdzono, że również inne reduktory, np. cysteina i glutation, zwiększając szybkość sieciowania żelatyny rybnej przez transglutaminazę przyczyniają się do efektywnego ograniczenia rozpuszczalności folii żelatynowych i chitozanowo-żelatynowych [25]. Ponadto, substancje te nie są szkodliwe dla zdrowia człowieka i mogą zastąpić DTT, co stwarza możliwość zastosowania tak wytworzonych folii do opakowań mających kontakt z żywnością.

Enzymatyczne modyfikowanie folii białkowych wpływa na ich mechaniczne i barierowe właściwości, a kierunek tych zmian zależy od rodzaju białka, źródła jego pochodzenia, składu mieszaniny błonotwórczej, warunków reakcji sieciowania i metody formowania folii [12, 25, 29—31].

Do enzymatycznych modyfikacji folii z naturalnych polimerów wykorzystuje się przede wszystkim transglutaminazę, ale do tego celu można by wykorzystać lakkazę i tyrozynazę również powodujące sieciowanie białek i polisacharydów.

Lakkaza (EC 1.10.3.2) to oksydoreduktaza występująca w tkankach zwierząt, roślin, grzybów, a także w komórkach bakterii. Katalizuje ona utlenianie wielu różnych związków organicznych i nieorganicznych, przede wszystkim tych, które zawierają układy aromatyczne, np. fenoli i ich pochodnych, aniliny bądź tyrozyny. Lakkaza dodana do roztworów białkowych lub polisacharydowych przyspiesza ich żelowanie i zwiększa stopień polimeryzacji, jednakże mechanizm reakcji katalizowanych przez ten enzym w naturalnych polimerach nie jest dokładnie poznany [32, 33]. Według [34] lakkaza powo-

duje powstawanie rodników hydroksylowych w pierścieniu reszt tyrozyny znajdujących się w peptydach o krótkich łańcuchach. Reakcje następcze zachodzące pomiędzy dwoma rodnikami prowadzą do tworzenia się wiązań sieciujących. W przypadku polisacharydów oraz długich łańcuchów polipeptydowych w układzie jest konieczna obecność małowcząsteczkowego związku zawierającego grupę fenolową, np. kwasu 4-hydroksy-3-metoksycynamonowego, ułatwiającego przemianę rodnikowe i zwiększającego wydajność polimeryzacji [32, 35].

Tyrozynaza (EC 1.14.18.1), podobnie jak lakkaza, należy do grupy oksydoreduktaz. Występuje w organizmach zarówno roślinnych, jak i zwierzęcych, gdzie jest odpowiedzialna m.in. za syntezę melaniny oraz sklerotyzację chitynowego pancerza u owadów i skorupiaków. Typowymi substratami dla tyrozynazy są monofenole oraz *o*-difenole, ulegające enzymatycznemu utlenieniu do *o*-chinonów. Mechanizm reakcji zachodzącej pod wpływem tego enzymu w roztworach naturalnych polimerów, podobnie jak w przypadku lakkazy, nie jest dokładnie poznany. Thalmann i Lötzbeier [36] wykazali, że sieciowanie roztworu α -laktoglobuliny ma miejsce zarówno w warunkach braku małowcząsteczkowego związku fenolowego (kwasu kofeinowego), jak i w jego obecności. Na szybkość sieciowania α -laktoglobuliny znaczny wpływ wywierały parametry procesu, takie jak pH, temperatura, aktywność enzymu oraz stężenie wspomnianego kwasu.

Tyrozynaza katalizuje także powstawanie wiązań sieciujących między cząsteczkami polisacharydów lub polisacharydów i białek. Aberg i in. [37, 38] wykazali, że enzym ten powoduje żelowanie roztworu chitozanu, jednakże tylko w obecności małowcząsteczkowego związku fenolowego, np. arbutyny. Sieciowanie natomiast roztworów żelatynowo-chitozanowych przy użyciu tyrozynazy przebiegało bez dodatku związku fenolowego i prowadziło do uzyskania trwałych żeli, aczkolwiek żelatyna jest „uboga” w reszty tyrozyny.

W dostępnej literaturze brak jest danych dotyczących wykorzystania lakkazy do modyfikacji folii polisacharydowych lub białkowych, tyrozynazę zaś wykorzystano do sieciowania folii chitozanowych w obecności fenolu i *para*-podstawionych fenoli [39]. Autorzy nie scharakteryzowali jednak właściwości użytkowych otrzymanych materiałów.

PLASTYFIKACJA

Folie białkowe i polisacharydowe — zarówno niesieciowane, jak i usieciowane są na ogół bardzo kruche i mało rozciągliwe [39—44]. Te mechaniczne właściwości folii można polepszyć w wyniku dodatku do układu substancji plastyfikujących, mianowicie hydrofilowych związków małowcząsteczkowych, zmniejszających międzycząsteczkowe oddziaływania w sieci polimeru [41]; prowadzi to do zwiększenia ruchliwości tworzących ją łańcuchów, a w konsekwencji — do wzrostu rozciągli-

wości materiału. Obecność w folii plastyfikatora powoduje jednak zazwyczaj zmniejszenie jej wytrzymałości na zerwanie oraz barierowości w stosunku do pary wodnej.

Jako substancje plastyfikujące najczęściej stosuje się glicerol, glikol propylenowy, glikol polioksyetylenowy o różnym ciężarze cząsteczkowym oraz sorbitol i sacharozę [41, 45, 46]. Właściwości plastyfikowanych folii zależą od rodzaju plastyfikującego związku (jego hydrofilowości, ciężaru cząsteczkowego oraz zdolności do oddziaływań z substancją błonotwórczą) a także od jego udziału w układzie [41]. Zwiększanie zawartości plastyfikatora powoduje wzrost wydłużenia przy zerwaniu, ale jednocześnie zmniejszanie wytrzymałości [47–49]. Jongjareonrak i in. stwierdzili, że wytrzymałość mechaniczna folii z żelatyny rybnej z dodatkiem 75 % mas. glicerolu była około pięciokrotnie mniejsza, a wydłużenie prawie dwudziestokrotnie większe niż folii z dodatkiem tylko 25 % mas. glicerolu [44].

Rozciągliwość omawianych folii jest tym mniejsza, im większy jest ciężar cząsteczkowy plastyfikatora (M). Taką zależność stwierdzono m.in. w przypadku folii z β -laktoglobuliny plastyfikowanych glikolem polioksyetylenowym (PEOX) [41, 50]. Również według autorów publikacji [51] oraz [42], większa efektywność plastyfikacji glicerolem niż sorbitolem wynika z mniejszego ciężaru cząsteczkowego tego pierwszego związku. Rozciągliwość folii zwiększa się także wraz ze wzrostem polarności substancji plastyfikującej.

Wpływ plastyfikatora na właściwości folii stanowi zatem wypadkową jego ciężaru cząsteczkowego i polarności. Na przykład, glicerol, którego nie tylko ciężar cząsteczkowy, lecz i polarność są większe niż glikoli etylenowego i propylenowego bardziej niż one poprawia rozciągliwość folii [41, 52]. Ponadto, z polarnością glicerolu wiąże się jego hydrofilowość; jej większa wartość powoduje wzmożoną sorpcję wody z otoczenia, co także wpływa na polepszenie rozciągliwości plastyfikowanych folii [42, 53].

Niejednoznaczny jest wpływ wartości M użytego plastyfikatora na wytrzymałość mechaniczną folii. Z danych przedstawionych w [46] wynika, że wytrzymałość folii plastyfikowanej PEOX 400 lub PEOX 8000 nie zależy od ciężaru cząsteczkowego tego dodatku, natomiast autorzy publikacji [41] oraz [50] stwierdzili zmniejszenie wytrzymałości towarzyszące wzrostowi M plastyfikującego glikolu polioksyetylenowego.

Właściwości mechaniczne plastyfikowanych folii białkowych, nawet w przypadku takiego samego białka, mogą być odmienne w zależności od źródła jego pozyskania. Dodatek do folii glicerolu w ilości 50 % mas. spowodował, że wytrzymałość żelatynowej folii ze skór rybich *Lutjanus vitta* zmniejszyła się o 50 % a ze skór *Lutjanus lutjanus* zmalała o 73 %, natomiast rozciągliwość zwiększyła się odpowiednio ośmio- i siedmiokrotnie w stosunku do rozciągliwości folii nieplastyfikowanych [44].

Ponieważ folie białkowe i polisacharydowe mają charakter hydrofilowy, na ich właściwości mechaniczne

znaczny wpływ wywiera obecność wody. Zawartość wody w foliach rośnie wraz ze zwiększającą się wilgotnością względną (RH) środowiska, powodując zmiany wytrzymałości i rozciągliwości folii [39, 42, 54–56]. Wykazano, że wytrzymałość folii skrobiowej z 20 % mas. dodatkiem glicerolu wynosi ok. 20 MPa jeżeli $RH = 35\%$, a tylko 3 MPa w warunkach $RH = 75\%$ [56]. Zmniejszenie wytrzymałości wraz ze wzrostem RH stwierdzono także w przypadku innych rodzajów folii białkowych plastyfikowanych glicerolem lub glikolami: etylenowym, dietylenowym bądź trietylenowym [14, 40, 49]. Natomiast rozciągliwość tych folii z reguły zwiększała się ze wzrostem RH do wartości 55 %, a następnie malała. Jedynie glikol etylenowy nie spowodował poprawnej rozciągliwości folii nawet wówczas, gdy wartość RH osiągnęła ok. 85 % [14].

Plastyfikatory, „rozluźniając” strukturę polimeru, ułatwiają wnikanie wilgoci do jej wnętrza, co na ogół powoduje zmniejszenie barierowości względem pary wodnej. Pogarsza się ona wraz ze zwiększającym się udziałem plastyfikatora [49, 52, 53, 57, 58]. Tak więc stwierdzono ponad dwukrotny wzrost WVP folii żelatynowej po dodaniu do niej 75 % mas. glicerolu [44].

Dodatek plastyfikatorów do folii z białek lub polisacharydów zmniejsza także ich barierowość w stosunku do tlenu [47, 53, 56, 59–61]. Ustalono [60], że przepuszczalność tlenu folii skrobiowej z dodatkiem 5 % mas. glicerolu zwiększyła się 15-krotnie w stosunku do przepuszczalności folii nieplastyfikowanej. Podwojenie udziału sorbitolu w foliach ze skrobi (z 15 do 30 % mas.) spowodował aż 650-krotny wzrost przepuszczalności tlenu [53].

Właściwości barierowe wobec tlenu omawianych folii zależą nie tylko od udziału, lecz również od ciężaru cząsteczkowego i polarności substancji plastyfikującej, jednakże wyniki uzyskane przez różnych autorów nie są jednoznaczne. Autorzy publikacji [51] i [61] wykazali, że przepuszczalność tlenu folii białkowych plastyfikowanych sorbitolem jest mniejsza niż folii z dodatkiem glicerolu bądź glikolu propylenowego. Na tej podstawie stwierdzili, że wzrost ciężaru cząsteczkowego plastyfikatora polepsza barierowość folii. Natomiast według [53], przepuszczalność tlenu folii ze skrobi z 5-proc. (mas.) dodatkiem glicerolu była trzykrotnie mniejsza niż folii plastyfikowanych odpowiednią ilością sorbitolu. Podobny charakter zależności uzyskano w przypadku folii skrobiowych oraz żelatynowo-skrobiowych [59, 60].

W interpretacji przedstawionych powyżej wyników badania właściwości barierowych wobec tlenu należy uwzględnić nie tylko ciężar cząsteczkowy, polarność i udział plastyfikatora, ale prawdopodobnie także rodzaj plastyfikowanej folii.

PODSUMOWANIE

Większość znanych materiałów z naturalnych polimerów wykorzystywanych do wytwarzania jadalnych

folii wykazuje niektóre niekorzystne właściwości, np. zbyt dużą rozpuszczalność w środowisku wodnym. Może ona być jednak ograniczona w wyniku sieciowania folii metodami fizycznymi, chemicznymi lub enzymatycznymi. Zwłaszcza korzystne jest używanie do tego celu enzymu — transglutaminazy. Taki sposób sieciowania może stanowić alternatywę modyfikacji z zastosowaniem substancji chemicznych. Ponadto, enzymatycznie usieciowane folie są nierozpuszczalne nawet w warunkach kwaśnego środowiska i wysokiej temperatury.

Zarówno niesieciowane, jak i sieciowane folie ze względu na ich niedostateczną rozciągliwość muszą być plastyfikowane. Plastyfikatory ograniczają wprawdzie kruchość i polepszają rozciągliwość folii, pogarszają jednak wytrzymałość i zwiększają przepuszczalność pary wodnej oraz tlenu. W celu uzyskania jadalnych materiałów opakowaniowych o pożądanym właściwościach mechanicznych i barierowych, należy zatem odpowiednio dobrać plastyfikator lub mieszaninę plastyfikatorów oraz ich udziały w układzie z folią.

LITERATURA

- [1] Outtara B., Canh L. T., Vachon C., Mateescu M. A., Lacroix M.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, **63**, 821. [2] Jo C., Kang H., Young Lee N., Kwon J. H., Woo Byun M.: *Radiat. Phys. Chem.* 2005, **72**, 745. [3] Park S. K., Hettiarachchy N. S., Ju Z. Y., Gennadios A.: „Protein-based films and coatings.”, CRC Press LLC Boca Raton 2002, str. 123—137. [4] Shimada K., Cheftel J. C.: *J. Agric. Food Chem.* 1989, **37**, 161. [5] Pérez-Gago M. B., Nadaud P., Krochta J. M.: *J. Food Sci.* 1999, **64**, 1034. [6] Handa A., Gennadios A., Froning G. W., Kuroda N., Hanna M. A.: *J. Food Sci.* 1999, **64**, 82. [7] Miyata T., Taira T., Noishiki Y.: *Clin. Mater.* 1992, **9**, 139. [8] Tu R., Shen S. H., Lin D., Hata C., Thyagarajan K., Noishiki Y., Quijano R. C. J.: *Biomed. Mater. Res.* 1994, **28**, 677. [9] Tang Z., Yue Y.: *ASAIO J.* 1995, **41**, 72. [10] Ghorpade V. M., Gennadios M. A., Hanna M. A., Weller C. L.: *Cereal Chem.* 1995, **72**, 559.
- [11] Sheu M. T., Huang J. C., Yeh G. C., Ho H. O.: *Biomaterials* 2001, **22**, 1713. [12] Carvalho R. A., Grosso C. R. F.: *Food Hydrocol.* 2004, **18**, 717. [13] Ustunol Z., Mert B.: *J. Food Sci.* 2004, **69**, 129. [14] Audic J. L., Chaufer B.: *Eur. Pol. J.* 2005, **41**, 1934. [15] Remuñán-López C., Bodmeier R.: *J. Control. Rel.* 1997, **44**, 215. [16] Ulubayram K., Aksu E., Gurhan S. I. D., Serbetci K., Hasirci N.: *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2002, **13**, 1203. [17] Bigi A., Cojazzi G., Panazavolta S., Rubini K., Roveri N.: *Biomaterials* 2001, **22**, 163. [18] Coma V., Sebti I., Pardon P., Pichavant F. H., Deschamps A.: *Carbohydr. Polym.* 2003, **51**, 265. [19] Lee H. G., Lanier T. C., Hamann D. D.: *J. Food Sci.* 1997, **62**, 29. [20] Kuijpers A. J., Engbers G. H. M., Krijgsveld J., Zaat S. A. J., Dankert J., Feijen J.: *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2000, **11**, 225.
- [21] Wissink M. J. B., Beernink R., Pieper J. S., Poot A. A., Engbers G. H. M., Beugeling T., Aken W. G., Feijen J.: *Biomaterials* 2000, **22**, 151. [22] Kim S., Sessa D. J., Lawton J. W.: *Ind. Crop. Prod.* 2004, **20**, 291. [23] Wang X. H., Li D. P., Wang W. J., Feng Q. L., Ciu F. Z., Xu Y. X., Song X. H.: *Int. J. Biol. Macromol.* 2003, **33**, 95. [24] Chiou S., Wu W.: *Biomaterials* 2004, **25**, 197. [25] Piotrowska B., Sztuka K., Kołodziejska K., Dobrosielska E.: *Food Hydrocol.*, 2008, **22**, 1362. [26] Kołodziejska I., Piotrowska B., Bulge M., Tylingo R.: *Carbohydr. Polym.* 2006, **65**, 404. [27] Tylingo R.: „Modyfikacje kolagenu skór dorsza bałtyckiego (*Gadus morhua*) poprzez tworzenie kompleksów z κ -karagenem i sieciowanie a funkcjonalne właściwości błon”. Rozprawa doktorska, maszynopis, Politechnika Gdańska 2006. [28] Nielsen P. M.: *Food Biotechnol.* 1995, **9**, 119. [29] Motoki M., Aso H., Seguro K., Nio N.: *Agric. Biol. Chem.* 1987, **51**, 993. [30] Yildirim M., Hettiarachchy N. S.: *J. Food Sci.* 1998, **63**, 248.
- [31] Mariniello L., Di Pierro P., Esposito C., Sorrentino A., Masi P., Porta R.: *J. Biotech.* 2003, **102**, 191. [32] Kuuva T., Lantto R., Reinikainen T., Buchert J., Autio K.: *Food Hydrocol.* 2003, **17**, 679. [33] Lantto R., Puolanne E., Kalkkinen N., Buchert J., Autio K.: *J. Agric. Food Chem.* 2005, **53**, 9231. [34] Mattinen M., Kruus K., Buchert J., Nielsen J. H., Andersen H. J., Steffensen Ch. L.: *FEBS J.* 2005, **272**, 3640. [35] Carvajal-Millan E., Guigliarelli B., Belle V., Rouau X., Micard V.: *Carbohydr. Polym.* 2005, **59**, 181. [36] Thalmann C. R., Lötz-beyer T.: *Eur. Food Res. Technol.* 2002, **214**, 276. [37] Aberg C. M., Chen T., Payne G.: *J. Polym. Environ.* 2002, **10**, 77. [38] Payne G. F., Chaubal M. V.: *Polymer* 1996, **37**, 4643. [39] Coupland J. N., Shaw N. B., Monahan F. J., O’Riordan E. D., O’Sullivan M.: *J. Food Eng.* 2000, **43**, 25. [40] Repka M. A., McGinity J. W.: *Biomaterials* 2000, **21**, 1509.
- [41] Sothornvit R., Krochta J. M.: *J. Food Eng.* 2001, **50**, 149. [42] Mali S., Sakanaka L. S., Yamashita F., Grossmann M. V. E.: *Carbohydr. Polym.* 2005, **60**, 283. [43] Jongjareonrak A., Benjakul S., Visessanguan W., Prodpran T., Tanaka M.: *Food Hydrocol.* 2006, **20**, 492. [44] Jongjareonrak A., Benjakul S., Visessanguan W., Tanaka M.: *Eur. Food Res. Technol.* 2006, **222**, 229. [45] Parra D. F., Tadini C. C., Ponce P., Lugão A. B.: *Carbohydr. Polym.* 2004, **58**, 474. [46] Turhan K. N., Şahbaz F.: *J. Food Eng.* 2004, **61**, 459. [47] Sothornvit R., Krochta J. M.: *J. Agric. Food Chem.* 2000, **48**, 3913. [48] Cao J. M., Chang K. C.: *J. Food Sci.* 2001, **67**, 1449. [49] Irissin-Mangata J., Bauduin G., Boutevin B., Gontard N.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 1533. [50] Rosa D. S., Guedes C. G. F., Casarin F., Bragança F. C.: *Polym. Test.* 2005, **24**, 542.
- [51] McHugh T. H., Aujard J. F., Krochta J. M.: *J. Food Sci.* 1994, **59**, 416. [52] Yang L., Paulson A. T.: *Food Res. Int.* 2000, **33**, 571. [53] Arvanitoyannis I., Biliaderis C. G.: *Carbohydr. Polym.* 1999, **38**, 47. [54] Chang Y. P., Karim A. A., Seow C. C.: *Food Hydrocol.* 2006, **20**, 1. [55] Martelli S. M., Moore G., Paes S. S., Gandolfo C., Laurindo J. B.: *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 2006, **39**, 292. [56] Mali S., Grossmann M. V. E., Garcia M. A., Martino M. N., Zaritzky N. E.: *Carbohydr. Polym.* 2004, **56**, 129. [57] Aydinli M., Tutas M.: *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 2000, **33**, 63. [58] Orliac O., Rouilly A., Silvestre F., Rigal L.: *Ind. Crop. Prod.* 2003, **18**, 91. [59] Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Nakayama A.: *Carbohydr. Polym.* 1996, **31**, 179. [60] Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Nakayama A., Aiba S., Yamamoto N.: *Food Chem.*: 1997, **60**, 593.
- [61] Sothornvit R., Krochta J. M.: *J. Agric. Food Chem.* 2000, **48**, 3913.