

Elintarvikepakkausten minimointi aktiivisilla syötävillä päällysteillä Mahdollisuudet ja haasteet

Päivi Myllärinen

VTT Bio- ja elintarviketekniikka

Pirjo Rantamäki & Jari Latva-Koivisto

MTT Elintarvikkeiden tutkimuslaitos

Raija Ahvenainen

VTT Bio- ja elintarviketekniikka



ISBN 951-38-5123-0 (nid.)
ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 951-38-5124-9 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)
ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)

Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 1997

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Bio- ja elintarviketekniikka, Elintarviketekniikka, Biologinkuja 1, PL 1500, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 455 2103

VTT Bio- och livsmedelsteknik, Livsmedelsteknik, Biologgränden 1, PB 1500, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 455 2103

VTT Biotechnology and Food Research, Food Technology,
Biologinkuja 1, P.O.Box 1500, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 455 2103

VTT Bio- ja elintarviketekniikka, Mikrobiologia ja turvallisuus, Biologinkuja 1, PL 1500, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 455 2103

VTT Bio- och livsmedelsteknik, Mikrobiologi och säkerhet, Biologgränden 1, PB 1500, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 455 2103

VTT Biotechnology and Food Research, Microbiology and Safety,
Biologinkuja 1, P.O.Box 1500, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 455 2103

Tekninen toimitus Kerttu Tirronen

VTT OFFSETPAINO, ESPOO 1997

Myllärinen, Päivi, Rantamäki, Pirjo, Latva-Koivisto, Jari & Ahvenainen, Raija. Elintarvikepakkausten minimointi aktiivisilla syötävillä päällysteillä. Mahdollisuudet ja haasteet [Minimization of food packaging using active edible coatings. Possibilities and challenges]. Espoo 1997, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1840. 68 s.

UDK 579.67:621.798

Avainsanat food packaging, coating materials (cover), edible coatings, edible films, milk proteins, starch

Tiivistelmä

Pakkausten määrän vähentäminen on tärkeä keino pakkausten aiheuttamien ympäristö-
rasitusten vähentämiseksi. Syötävät kalvot ja päällysteet ovat mielenkiintoinen vaihtoehto
suoraan elintarvikekosketukseen tarkoitetuille muoveille. Syötävä kalvo tai päällyste
tarkoittaa kalvoa, joka on osa tuotetta, joka voidaan syödä ja joka samalla parantaa
tuotteen laatua ja säilyvyyttä. Syötävät kalvot ja päällysteet ovat suomalaiselle
elintarviketeollisuudelle varsin uutta teknologiaa, varsinkin pakkausten keventämis-
mielessä. Vuoden 1996 alussa käynnistettiin projekti, jossa asiaa tarkasteltiin
monipuolisesti. Projektissa tehtiin kirjallisuus- ja patenttikatsaus syötävien kalvojen ja
päällysteiden teknologiasta, mahdollisista käyttökohteista ja -mahdollisuuksista sekä
riskeistä elintarvikkeiden säilyttämisessä. TEKESin teollisuussihteerit selvittivät
kaupallista tilannetta Yhdysvalloissa ja Japanissa. Kokeellisessa tutkimuksessa kehitettiin
maitoproteiini- ja tärkkelyspohjaisia kalvoja ja päällysteitä joita sovellettiin kahteen
esimerkkielintarvikkeeseen. Haastatteluin selvitettiin myös elintarviketeollisuuden
asenteita syötäviin kalvoihin ja päällysteisiin ja näkemyksiä niiden mahdollisista
käyttökohteista ja kehitystarpeista.

Syötävillä päällysteillä on käyttömahdollisuuksia sekä elintarvikkeissa että lääke-
valmisteissa. Niillä edistetään säilyvyyttä ja parannetaan elintarvikkeiden aistinvaraisia,
mekaanisia ja ravitsemuksellisia ominaisuuksia. Päällysteet estävät veden haihtumista ja
siirtymistä eri rakenteiden välillä ja kaasujen, lähinnä hapen, hiilidioksidin ja etyleenin,
erittymistä tai siirtymistä tuotteen ja ympäristön välillä. Syötävien kalvojen avulla
haihtuvat aromit pysyvät tuotteessa. Kalvoon voidaan lisätä bakteerien, hiivojen ja
homeiden kasvua estäviä yhdisteitä, antioksidantteja tai värinmuutoksia estäviä aineita.
Niillä voidaan hidastaa tuotteen pintaan lisättävän säilöntäaineen imeytymistä itse
tuotteeseen. Kalvoja voidaan käyttää elintarvikkeen pinnassa, mutta myös hetero-
geenisen tuotteen sisällä muodostamassa rajapintoja eri komponenttien välille.

Syötävien kalvojen toimivuudesta elintarvikkeiden varastoinnissa ja elintarvikkeiden
säilyvyydessä on hyvin vähän kirjallisuutta. Syötävillä kalvoilla päällystettyjen elintar-
vikkeiden pakkausvaatimuksista ei löytynyt lainkaan kirjallisuutta. Projektin kokeelli-

sessä osassa saadut tulokset olivat lupaavia sekä kakun että juuston osalta. Varsinkin kakun säilyvyyden lisääminen ja aistittavan laadun parantaminen jopa kahdeksaan viikkoon ovat lisänneet mielenkiintoa syötävien päällysteiden soveltamisesta erilaisiin elintarvikkeisiin. Elintarvikkeita, joihin syötäviä kalvoja mahdollisesti voidaan soveltaa, ovat pakasteet, leipomo-, maitotalous- ja lihatuotteet.

Myllärinen, Päivi, Rantamäki, Pirjo, Latva-Koivisto, Jari & Ahvenainen, Raija. Elintarvikepakkausten minimointi aktiivisilla syötävillä päällysteillä. Mahdollisuudet ja haasteet [Minimization of food packaging using active edible coatings. Possibilities and challenges]. Espoo 1997, Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1840. 68 p.

UDC 579.67:621.798

Keywords food packaging, coating materials (cover), edible coatings, edible films, milk proteins, starch

Abstract

Reduction of the amount of packaging is an important way of reducing environmental stresses due to packaging. Edible films and coatings are an interesting means of reducing the need for plastics intended for direct contact with foodstuffs. The vision of minimizing food packaging by using edible films or coatings is a new idea for the Finnish food industry. TEKES, VTT and MTT established a joint research project “Active, edible films and coatings” at the beginning of 1996. A literature review of the technology, application and the possibilities and risks of edible films and coatings was undertaken. The commercial situation in Japan and the USA was reported on. An important part of the project was the research work done with starch and milkprotein based film and coatings and applications. The attitudes of the food industry to edible films and coatings and possible applications were investigated.

Edible films and coatings can be used in both foods and medicines. Coatings may increase the shelf-life, retarding migration of moisture, gases, oils and fats. They can also improve the structural integrity or handling properties. Antimicrobials can be added to edible films to retard the growth of yeasts, molds and bacteria; antioxidants or ingredients that prevent color changes can also be added. Films can be coated on food but they can also exist as continuous layers between compartments of the same food product.

Very little scientific or practical information exists on the suitability and possibilities of edible films and coatings in increasing shelf-life. No information on packaging demands exists. In the project, an interesting result was obtained with cakes and cheese. The shelf-life and the sensory properties of a coated cake could be enhanced for up to 8 weeks. Possible applications for edible films and coatings might be frozen foods, bakery, dairy and meat products.

Alkusanat

Syötävät kalvot ja päällysteet ovat suomalaiselle elintarviketeollisuudelle varsin uutta teknologiaa, varsinkin pakkausten keventämismielessä. Aiheeseen perehtymiseksi ja siitä tiedottamiseksi VTT Bio- ja elintarviketekniikka ja MTT:n Elintarvikkeiden tutkimuslaitos käynnistivät yksivuotisen esitutkimushankkeen ”Aktiiviset syötävät päällysteet” vuoden 1996 alussa. Projektia rahoittivat TEKES, VTT ja MTT. Projekti kuului TEKESin pakkausalan teknologiaohjelmaan ja osana myös VTT Bio- ja elintarviketekniikan Elintarvikkeiden Minimal Processing -tutkimusohjelmaan.

Projektin johtoryhmään kuuluivat erikoistutkija Margareta Ollila Tekesistä, pakkauskehityspäällikkö Leo Junkkarinen Valio Oystä, tuotekehityspäällikkö Soile Grönman Fazer Leipomot Oystä, tutkimusprofessori Kaisa Poutanen VTT Bio- ja elintarviketekniikasta ja professori Hannu Korhonen MTT Elintarvikkeiden tutkimuslaitoksesta. Kiitämme lämpimästi TEKESiä projektin rahoittamisesta ja johtoryhmää projektin ohjaamisesta sekä aktiivisesta ja hedelmällisestä keskustelusta. Kiitämme myös erikoistutkija Pirkko Forssellia VTT Bio- ja elintarviketekniikasta kokeellisen osan toteuttamishdotuksista sekä tämän raportin kriittisestä lukemisesta.

Raija Ahvenainen

Projektin vastuullinen johtaja

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	3
Abstract	5
Alkusanat	6
1. Johdanto	9
2. TEKNOLOGIAN NYKYTILANNE	11
2.1 KALVOJEN VALMISTUS	11
2.2 POLYSAKKARIDIKALVOT	12
2.2.1 Selluloosa ja sen johdannaiset	12
2.2.2 Tärkkelys	13
2.2.3 Muut polysakkaridit	16
2.3 MAITOPROTEIINIKALVOT	17
2.3.1 Kaseiini- ja kaseinaattikalvot	18
2.3.2 Heraproteiinikalvot	19
2.3.3 Kalvot kokomaidosta	20
2.3.4 Koostekalvot	20
2.3.5 Maitoproteiinien ja tärkkelyksen seokset	21
2.4 KASVIPROTEIINIKALVOT	21
2.4.1 Vehnäproteiini	21
2.4.2 Maissiproteiini	22
2.4.3 Soijaproteiini	22
2.5 KALVOJEN OMINAISUUDET	23
2.6 KALVOJEN KÄYTTÖSOVELLUKSIA	31
2.6.1 Perinteiset käyttökohteet	31
2.6.2 Tuoreet hedelmä- ja vihannestuotteet	31
2.6.3 Kuivatut hedelmät, vihannekset ja pähkinät	32
2.6.4 Monikomponenttituotteet	33
2.6.5 Tuotteen mikrobiologisen säilyvyyden parantaminen kalvon avulla	35
2.6.6 Kapselointi	36
2.6.7 Sekalaisia käyttökohteita	37
2.6.8 Kaupalliset kalvomateriaalit ja niiden käyttö	38
3. VTT:n ja MTT:n TUTKIMUSTULOKSIA MAITO-PROTEIINI- JA TÄRKKELYS- PÄÄLLYSTEILLÄ	41
3.1 MAITOPROTEIINIKALVOT	41
3.1.1 Kalvojen valmistus	41

3.1.2 Heraproteiini-isolaattikalvojen mekaaniset ja läpäisyominaisuudet	42
3.1.3 Maitoproteiinikalvot esimerkkielintarvikkeissa	45
3.2 TÄRKKELYSKALVOT	47
3.2.1 Kalvojen valmistus	47
3.2.2 Kalvojen ominaisuudet	47
3.2.3 Tärkkelyskalvojen vaikutus juuston säilyvyyteen	49
3.2.4 Tärkkelyskalvojen vaikutus kahvikakun säilyvyyteen	50
4. SYÖTÄVIEN KALVOJEN/PÄÄLLYSTEIDEN POTENTIAALISIA KÄYTTÖ- KOhteita ja kehitystarpeet	52
5. YHTEENVETO	53
KIRJALLISUUS	55

1. Johdanto

Kaikkien markkinoilla olevien elintarvikepakkausten tulee olla EU:n pakkaus- ja pakkausjätedirektiivin (94/62/EY) mukaisia viimeistään vuonna 2001. Pakkaus voidaan saattaa markkinoille ainoastaan silloin, jos se täyttää kaikki tässä direktiivissä ja sen liitteessä II määritellyt perusvaatimukset. Liitteessä II todetaan mm. seuraavaa: pakkaus on valmistettava siten, että sen koko ja paino rajoitetaan mahdollisimman pieniksi, kuitenkin niin, että varmistetaan vaadittava turvallisuuden, hygienian ja hyväksyttävyyden taso sekä pakatun tuotteen että kuluttajan kannalta ja että pakkaus on suunniteltava, valmistettava ja pidettävä kaupan siten, että sen uudelleenkäyttö tai hyödyntäminen, mukaan lukien kierrätys, on mahdollista, ja että sen vaikutukset ympäristöön pakkausjätteiden ja pakkausjätteistä huolehtimiseen liittyvistä toimista syntyvien jäännösten hävittämisen yhteydessä ovat mahdollisimman vähäiset.

Pakkausten määrän vähentäminen on tärkeä keino pakkausten ympäristörasitusten vähentämiseksi. Syötävät päällysteet ovat mielenkiintoinen vaihtoehto suoraan elintarvikekosketukseen tarkoitetuille muoveille. Syötävä kalvo tai päällyste tarkoittaa kalvoa, joka on osa tuotetta ja joka voidaan syödä. Elintarvikkeen säilytyksen aikana se parantaa tuotteen laatua ja säilyvyyttä. Syötävien pakkausmateriaalien valmistukseen käytettävien raaka-aineiden tulee olla elintarvikkeiden valmistukseen soveltuvia, kuten rasvoja, vahoja, monoglyseridejä, proteiineja (kelatiini, kaseiini), selluloosaa, tärkkelyksiä, dekstriinipohjaisia materiaaleja tai lueteltujen aineiden sekoituksia. Materiaalin prosessoinnissa ei saa syntyä myrkyllisiä aineita. Koska syötävät kalvot vastaavat osaa pakkauksen tehtävistä, vaaditaan niiltä periaatteessa samat ominaisuudet kuin synteettisiltä kalvoilta: 1) hyvä vesihöyrytiiviyys, 2) hyvä kaasutiiviyys, 3) hyvät mekaaniset ominaisuudet, 4) hyvä ulkonäkö ja joissain tapauksissa myös 5) hyvä rasva- ja aromitiiviyys. Syötävillä päällysteillä ja kalvoilla voi periaatteessa olla hyvin monenlaisia tehtäviä elintarvikkeessa (taulukko 1).

Yleisesti ajatellaan, että syötävä pakkausmateriaali tai päällyste ei saisi muuttaa pakatun elintarvikkeen makua ja rakennetta. Kun syötävät päällysteet saavat nykyistä suuremman kaupallisen merkityksen, ymmärretään, että syötävän päällysteen on oltava niin olennainen osa tuotetta, ettei sitä mielletä pakkaukseksi. Silloin sillä voi olla myös omia maku- ja rakenneominaisuuksia. Hyvä, jo olemassa oleva kaupallinen esimerkki on eskimojäätelöpuikko, jossa suklaakuorrute suojaa jäätelön pintaa kuivumiselta. Kun tuotteen säilyvyys perustuu syötävään päällysteeseen, tarvitaan uutta lähestymistapaa tuotekehityksessä ja itse asiassa on kehitettävä uusia tuotteita. Parhaimmillaan syötäviin kalvoihin voidaan lisätä mikrobien kasvua estäviä ja elintarvikkeen säilyvyyttä, funktionaalisuutta tai aromia parantavia yhdisteitä (aktiiviset syötävät päällysteet). Tällöin syötävällä päällysteellä käsitelty elintarvike tarvitsisi ympärilleen vain hygieenistä suojaa antavan materiaalin, kuten kartongin tai paperin. Näin välttyttäisiin ylipakkaamiselta ja kaikki pakkauksen osat olisivat biohajoavia.

Syötävät kalvot ja päällysteet ovat suomalaiselle elintarviketeollisuudelle varsin uutta teknologiaa, varsinkin pakkausten keventämismielessä. Vuoden 1996 alussa käynnistettiin projekti, jossa asiaa tarkasteltiin monipuolisesti. Projektissa tehtiin kirjallisuus- ja patenttikatsaus syötävien kalvojen ja päällysteiden teknologiasta, mahdollisista käyttökohteista ja niiden -mahdollisuuksista sekä riskeistä elintarvikkeiden säilyttämisessä. TEKESin teollisuussihteerit selvittivät kaupallista tilannetta Yhdysvalloissa ja Japanissa. Näitten selvitysten tulokset esitetään luvussa 2 ”Teknologian nykytilanne”. Olennainen osa projektia oli kokeellinen tutkimus, jossa kehitettiin maitoproteiini- ja tärkkelyspohjaisia kalvoja ja päällysteitä ja sovellettiin niitä kahdelle esimerkkielintarvikkeelle, kahvikakulle ja edamjuustolle. Nämä tulokset esitetään lyhyesti luvussa 3 ”VTT:n ja MTT:n tutkimustuloksia maitoproteiini- ja tärkkelyspäällysteillä”. Projektissa tutkittiin haastatteluin suomalaisen elintarviketeollisuuden asenteita syötäviin kalvoihin ja päällysteisiin ja näkemyksiä mahdollisista käyttökohteista ja kehitystarpeista. Pääpiirteittäin tulokset esitetään luvussa 4.

Taulukko 1. Syötävien päällysteiden ja kalvojen tehtäviä elintarvikkeissa (Donhowe ja Fennema 1994).

Tehtävä	Kalvotyypit
Veden migraation estäminen	Lipidit ja yhdistelmäkalvot
Kaasujen migraation estäminen	Polysakkaridit, proteiinit, lipidit tai näiden yhdistelmäkalvot
Öljyn ja rasvan migraation estäminen	Polysakkaridit ja proteiinit
Liuottimien migraation estäminen	Polysakkaridit, proteiinit, lipidit tai näiden yhdistelmäkalvot
Tuotteen rakenteen ja käsiteltävyyden parantaminen	Polysakkaridit, proteiinit, lipidit tai näiden yhdistelmäkalvot
Aromien haihtumisen estäminen	Polysakkaridit, proteiinit, lipidit tai näiden yhdistelmäkalvot
Lisäaineiden luovuttaminen	Polysakkaridit, proteiinit, lipidit tai näiden yhdistelmäkalvot

2. TEKNOLOGIAN NYKYTILANNE

2.1 KALVOJEN VALMISTUS

Syötävien kalvojen valmistamiseksi on käytettävissä useita erilaisia tekniikoita. Tavallinen menetelmä on valmistaa kalvoja liuksesta valamalla. Tällä tavoin saadaan "itsenäisiä" kalvoja. Kalvon aineosat sisältävää liuosta levitetään tasaiselle pinnalle, joka kuivataan. Kalvojen laadun pitämiseksi tasaisena kuivausparametrit on määriteltävä tarkasti ja pidettävä samoina. Vanha itämainen menetelmä soijaproteiinikalvojen (yuba) valmistamiseksi on kuumentaa soijamaitoa laakeissa astioissa n. 90 °C:n lämpötilaan ja ottaa kalvo talteen liuksen pinnalta (Wu ja Bates 1972). Polymeeriliuos voidaan myös sivellä tai suihkuttaa tuotteen pinnalle. Suihkutus on helposti teolliseen prosessiin sovellettava tekniikka. Kastaminen on yksinkertainen ja vanha tekniikka. Tämä menetelmä sopii erityisen hyvin epäsäännöllisen muotoisille tuotteille. Melko harvinaisen menetelytapa on vaahdottaminen. Siinä tuotteen pinta käsitellään emulsiomaisella liuksella. Vaahtoava emulsio sisältää hyvin vähän vettä ja kuivuu nopeasti, mutta sitä on vaikea levittää tasaisesti tuotteen pintaan (Grant ja Burns 1994). Peittotekniikassa laskeutuva kalvo päällystää tuotteet. Kalvon komponentit sisältävän liuksen viskositeetti on avainasemassa määrättäessä syntyvän kalvon paksuutta. Ekstruusiotekniikkaa on laajalti käytetty synteettisten polymeerikalvojen valmistukseen. Se saattaa olla sovellettavissa myös syötävien kalvojen valmistukseen. Ekstruusiota voidaan käyttää proteiinien ja tärkkelyksen plastisointiin veden, pehmittimen lämmön ja paineen avulla (Forssell ym. 1996, Feil 1995, Myllymäki ym. 1993, Poutanen ja Forssell 1996, Sala ja Tomka 1993) ja helpottamaan molekyylien välisten sidosten muodostumista.

Kalvoihin lisätään yleensä valmistusvaiheessa niiden ominaisuuksia parantavia komponentteja. Näitä ovat pehmittimet, pinta-aktiiviset aineet ja "voiteluaineet". Pehmittiminä voivat toimia polyalkoholit, mono-, di- ja oligosakkaridit, lipidit ja niiden johdannaiset (Gontard ym. 1993). Yleisimmin käytettyjä pehmittimiä proteiinikalvoissa ovat glyseroli, polyetyleeniglykoli ja sorbitoli. Pehmittimet parantavat kalvojen joustavuutta ja venyvyyttä, mutta lisäävät kalvojen läpäisevyyttä vedelle, kaasulle ja liuottimille sekä heikentävät vetolujuutta, koska ne heikentävät lähellä toisiaan sijaitsevien polymeeriketjujen välisiä voimia (Banker 1966). Pinta-aktiivisten aineiden ja emulgaattorien lisäys vähentää päällystetyn tuotteen pinnasta mitattua veden aktiivisuutta ja kosteuden haihtumisnopeutta. Voiteluaineet estävät päällystettyjä elintarvikkeita tarttumasta toisiinsa ja ympäristöön. Tällaisina voidaan käyttää rasvoja ja öljyjä.

2.2 POLYSAKKARIDIKALVOT

2.2.1 Selluloosa ja sen johdannaiset

Selluloosaa on kaikkialla kasveissa soluseinämien rakenneaineena. Selluloosa on muodostunut glukoosista, jossa yksiköt on kiinnittyneet toisiinsa β -1,4- sidoksin.

Natiivi selluloosa on veteen liukenematonta, sillä polymeerin välissä ovat lujat vety-sidokset. Selluloosa liukenee vain etyleenidiamiiniin tai kuparihydroksiliuokseen. Selluloosapolymeeri voidaan substituoida metyylikloridilla, propyleenillä, oksidi- tai monokloroasetaatilla, jolloin saadaan metyyli-selluloosa (MC), hydroksipropyylimetyyli-selluloosa (HPMC), hydroksipropyyliselluloosa (HPC) ja natriumkarboksimeetyyliselluloosa (CMC). Mikrokiteinen selluloosa (MCC) valmistetaan hallitulla happohydrolyysillä (Nisperos-Carriedo 1994, Baldwin ym. 1995).

MC, HPMC ja HPC ovat ei-ionisia, veteen liukenevia eettereitä, joilla on hyvät kalvonmuodostusominaisuudet. Substituutioaste vaihtelee 0 - 3. Materiaalit liukenevat vain kylmään veteen. MC-, HPMC- ja HPC-liuokset ovat stabiileita pH:ssa 2 - 11. Ne ovat yhteensopivia muiden vesiliukoisten polysakkaridien kanssa. Lisäksi kalvot läpäisevät huonosti öljyjä ja rasvoja. HPC on termoplastista ja siten se voidaan työstää ekstruusiotekniikalla. HPC:n vesiliukoisuutta voidaan parantaa lisäämällä sen joukkoon maissin proteiinia (zein) tai etyyli-selluloosaa. Plastisointiin voidaan käyttää polyglykolia, glyserolia tai propyleeniglykolia (Nisperos-Carriedo 1994).

MC ja HPMC alentavat öljyn sorptiota perunaan paiston aikana (Sanderson 1981). Kuivissa ruoka-aineissa ne estävät öljyjen sorptiota, vähentävät kuivumista, ja parantavat leivityksen tarttuvuutta tuotteeseen (Dziezak 1991). Pähkinöiden ja makeisten vedenkesto on parannettu näillä kalvoilla (Krumel ja Lindsay 1976). MC-kalvo estää tehokkaasti rasvojen migratoitumisen makeisissa (Nelson ja Fennema 1991). Kaksoiskalvojen - HPMC ja mehiläisvaha, parafiini tai steariinihappo - vesihöyrynläpäisevyys oli alhaisempi kuin polyeteenikalvon (Kamper ja Fennema 1985, Nisperos-Carriedo 1994).

Fennema (1986) on kehittänyt vettä hylkivän kalvomateriaalin. Tällainen kalvo valmistettiin polysakkaridista (hydroksipropyylimetyyliselluloosa), proteiinista ja lipidistä (kovetettu soijaöljy tai kovetettu palmuöljy). Kalvo valmistettiin joko kerros- tai emulsio-menetelmällä. Kerrosmenetelmässä valmistettiin ensin polymeerista veden kanssa suspensio, joka valettiin lautaselle. Kalvo kuivattiin. Tämän jälkeen suihkutettiin lipidisuspensio polymeerikalvon pintaan. Kalvo irroitettiin ja elintarvike päällystettiin sillä. Suositeltava lipidipitoisuus kalvolla oli 4 mg/cm^2 ja kalvojen yhteispaksuus oli 0,10 - 0,15 mm. Emulsiomenetelmässä polymeeri, vesi ja lipidi kuumennettiin, kunnes lipidi oli sulanut. Tämän jälkeen seos valettiin lautaselle ja annettiin kuivua, kunnes kalvo oli riittävän paksu (0,035 - 0,045 mm) (Fennema 1986).

CMC, jonka substituutioaste on 0,7, on tavallisin elintarvikekäyttöön tarkoitettu anioninen selluloosa. CMC-liuos on stabiili pH:ssa 7 - 9. CMC on yhteensopiva proteiinin, sokereiden ja tärkkelyksen kanssa. Se sitoo vettä, antaa viskositeettia ja stabiloi samalla muita raaka-aineita ja estää synereesiä. CMC-kalvo on vahva ja kestää rasvoja. Veteen liukenematon kalvo valmistetaan silloittamalla se melamiini-formaldehydillä, urea-formaldehydillä ja polyamidiepikloorihydriinillä (Nisperos-Carriedo 1994, Baldwin ym. 1995).

2.2.2 Tärkkelys

Natiivi tärkkelys

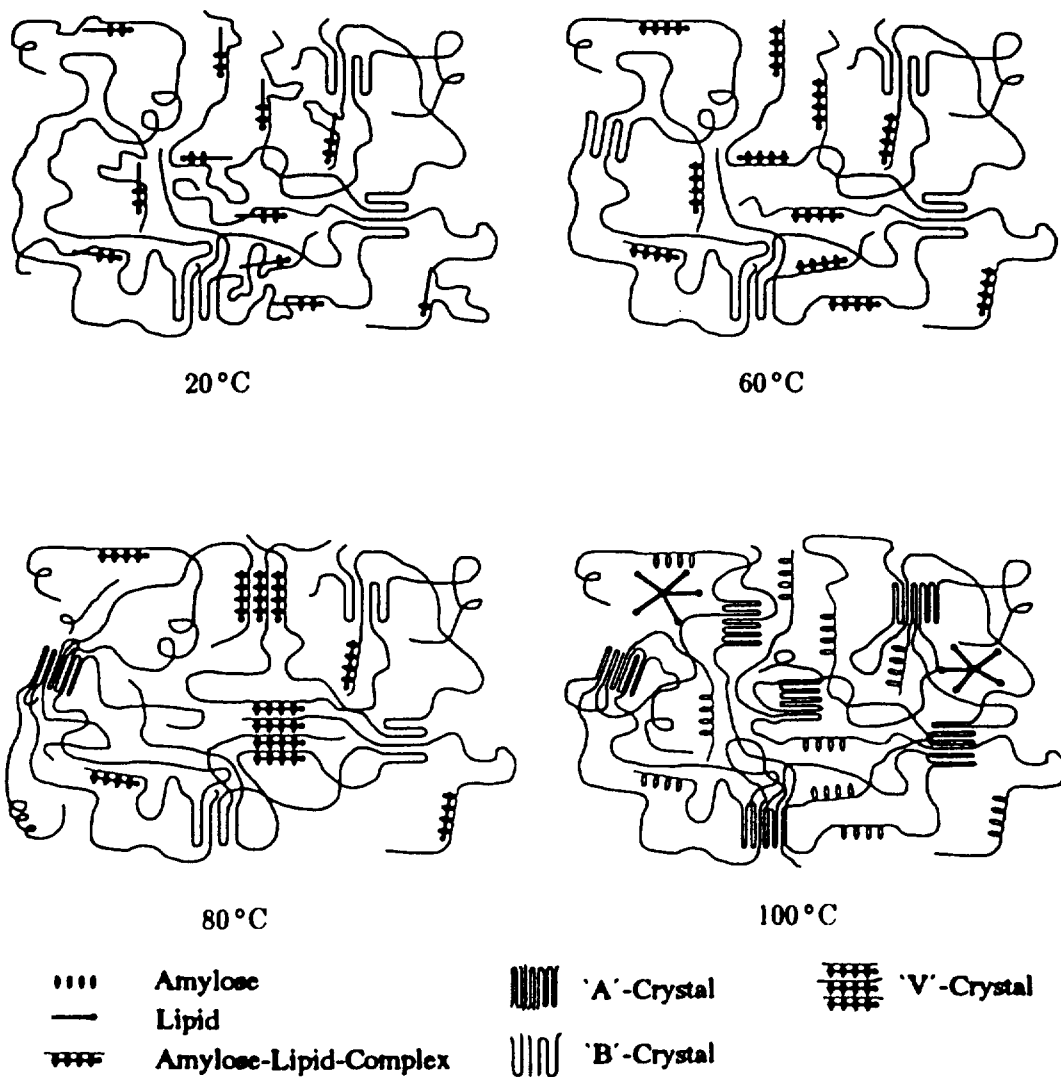
Tärkkelys on kasvien varastopolysakkaridi, joka on muodostunut kahdesta erilaisesta glukoosin polymeeristä, amyloosista ja amylopektiinistä. Lineaarinen amyloosi on molekyyli, jossa glukoosit ovat liittyneet toisiinsa α -1,4-sidoksin. Amylopektiinimolekyylissä glukoosiyksiköt ovat kiinnittyneet α -1,4-sidoksin ja haaroittuneet α -1,6-sidoksilla. Tavanomaisen tärkkelyksen amyloosipitoisuus on 25 % ja amylopektiinipitoisuus 75 %. Maissista on kehitetty lajikkeita, joiden amyloosipitoisuus vaihtelee 0 - 85 % (Jokay ym. 1967, Kester ja Fennema 1986).

Amylopektiinimaissitärkkelys (100 % amylopektiiniä) hydratoituu helposti, turpoo nopeasti, menettää viskositeetin ja tuottaa heikon ja hyvin sitkeän pastan. Amyloosista valmistettu kalvo on isotrooppinen, mauton, väritön, ei-toksinen ja biologisesti hajoava. Amyloosikalvot ovat vahvoja ja joustavia (Hullinger ym. 1973). Amyloosista on vaikea valmistaa kalvoja, sillä se ei liukene helposti. Toisaalta sillä on taipumus kiteytyä uudestaan ja geeliytyä heti jäähtyessään.

Bader ja Göritz (1994a) selvittivät amyloosikalvojen veden sorptiota. Natiivi ja rasvaton amyloosimaissitärkkelys (55 % amyloosia) liisteröitiin autoklaavissa 2 %:n liuoksena. Amyloositärkkelyksen liisteröimiseen tarvittiin vähintään 155 °C:n lämpötila. Kalvojen paksuus oli 100 - 200 μ m. Kalvoja säilytettiin 10, 20, 40, 60, 80 ja 95 %:n kosteuksissa. Kalvoihin absorboitui vesi tiukasti alhaisissa kosteuksissa ja korkeissa kosteuksissa ilmeni myös vapaata vettä. Työssä sovellettiin B.E.T (Brunauer, Emmet ja Teller) -sorptiomallia rasvattomaan amyloosimaissitärkkelykseen, kun taas natiivin maissitärkkelyksen veden sorptiota ei voitu ennustaa mallin avulla.

Kuivauslämpötilan todettiin vaikuttavan amyloosimaissitärkkelyksestä valmistettujen kalvojen rakenteeseen ja samalla kalvon vetolujuuksiin. Siten kun amyloosilipidikompleksien muodostuminen oli vähäisempää alhaisessa lämpötilassa (20 °C), olivat kalvot venyvämpiä kuin 80 °C:n lämpötilassa kuivatut kalvot (Bader ja Göritz 1994b). Kalvojen rakenne oli kuivauslämpötilan mukaan seuraava: 20 - 60 °C:n lämpötilassa muo-

dostui kiteitä, joiden röntgen-diffraktiospektrit olivat B-tyyppiä ja joiden amyloosi-lipidikompleksit olivat tasaisesti jakautuneena (kuva 1). Yli 60 °C:n lämpötilassa muodostui A-tyypin kiteitä ja amyloosilipidikompleksit olivat ns. V-muodossa (kuva 1). Lämpötilassa 100 °C muodostui pelkästään A-tyypin kiteitä ja amyloosi-lipidikompleksit olivat epästabiileja (kuva 1) (Bader ja Göritz 1994b).



Kuva 1. Oletettu amyloositärkkelyskalvon mikrorakenne kuivattuna 20, 60, 80 ja 100 °C:n lämpötiloissa (Bader ja Göritz 1994b).

Tärkkelysseoskalvot

Hullingerin (1965) mukaan Japanissa on kehitetty menetelmä valmistaa kalvoja riisi-tärkkelyksen ja kasvikumin seoksesta (Oblate). Kalvot, joissa ei ollut pehmitintä, olivat ohuita ja niiden lujuus oli 14 - 28 MPa. Kyseistä kalvomateriaalia käytettiin lääkeaineiden kapselointiin.

Coffin ja Fishman (1993) valmistivat kalvoja sekoittamalla pektiini- ja tärkkelysliuosta toisiinsa. Plastisointiaineena oli glyseroli, urea tai polyetyleeniglykoli (20 % painosta). Pektiniiliuos valmistettiin sekoittamalla 1 g pektiiniä/20 ml vettä (1 - 2 h). Plastisointiaine lisättiin pektiiniliuokseen. Tärkkelys (70 % amyloosia tai 100 % amylopektiiniä) liuotettiin veteen (0,05 - 0,67 g/10 ml vettä) kuumentamalla mikroaaltouunissa (700 W) 3 min:n ajan ja 50 %:n teholla. Kalvot valettiin LEXAN-levylle Microm-kalvo-laitteella. Sen jälkeen kalvojen annettiin kuivua yön yli huoneen lämpötilassa. Ilmakui-vauksen jälkeen näytteet kuivattiin vakuuissa 30 min:n huoneen lämpötilassa.

Pelkät pektiinikalvot ilman pehmitintä olivat liian hauraita mitattaviksi. Samoin amylo-pektiinikalvot olivat hauraita ilman pehmitintä. Tärkkelys vähensi pektiinikalvojen tah- maisuutta. Glyserolin lisääminen lisäsi kalvon venyvyyttä. Kalvojen kovuus kasvoi tärkkelyspitoisuuden kasvaessa. Tärkkelystä sisältävien kalvojen mikrorakenne oli kak- sifaasinen. Varsinkin amyloosimaissi näytti toimivan kuin toinen polymeerikomponent- ti, päinvastoin kuin amylopektiini, joka vaikutti olevan enemmän täyteaineena. Glyseroli ja urea plastisointiaineina toimivat polymeerien liuottimina, ja aiheuttivat siten sula- mistyyppisiä siirtymisiä alhaisissa lämpötiloissa. Lasisiirtymälämpötilan (-60°C) todet- tiin olevan glyserolin aiheuttama (Coffin ja Fishman 1993).

Muunnetut tärkkelykset

The National Starch and Chemical Co:lla on useita tärkkelysmodifikaatteja, joista voi- daan valmistaa kalvoja ja päällyksiä leivonnaisiin, mikroaaltouuniruokiin ja ranskanpe- runoihin. Modifiointi katkoo tärkkelyksen polymeeriketjuja. Tärkkelyksen liisteröity- mislämpötila alenee ja uskiteytyminen vähenee. Jäähtyessään nämä tärkkelykset muo- dostavat samean ja vahvan geelin (kalvon). Silloittamalla tärkkelyspolymeerit saadaan tärkkelysjyväsien rakenne stabiloitua. Kuumennettaessa silloitetut tärkkelykset eivät tur- poa ja ne kestävät siten paremmin kuumennusta ja leikkausvoimia (Nisperos-Carriedo 1994).

Tärkkelyksestä voidaan valmistaa myös estereitä kuten asetaatteja, fosfaatteja ja eette- reitä kuten hydroksipropyylia. Tärkkelyksen liisteröitymislämpötila alenee ja geelin pakkaskestävyys paranee. Eetterisidos on kestävämpi alhaisissa pH-arvoissa kuin esterisidos. Hydroksipropyloitu (1,1 %) tärkkelyskalvo (71 % amyloosia) on kirkas ja kalvon

hapenläpäisy on alhainen. Kalvon lujuus on heikompi kuin natiivista tärkkelyksestä tehdyn, mutta venyvyyttä on enemmän. Hydroksipropyloidusta tärkkelyksestä tehtyä kalvoa on käytetty karamelleihin, rusinoidiin, pähkinöihin ja papuihin vähentämään lipidien hapettumista (Jokay ym. 1967, Nisperos-Carriedo 1994, Baldwin ym. 1995).

Esiliisteröidyt tärkkelykset valmistetaan keittämällä tärkkelys höyrykeittimessä tai ekstruuderissa ja kuivaamalla spraykuivaimella. Esiliisteröity tärkkelys liukenee kylmään veteen ja sitä voidaan käyttää paksunnosaineena kylmiin jälkiruokiin (Nisperos-Carriedo 1994). Tärkkelysdekstriinit valmistetaan tärkkelyksestä happokäsittelyn avulla. Dekstriiniliuosten viskositeetti on alhainen, joten niitä voidaan käyttää hyvin suurina pitoisuuksina ja haihdutettavan veden määrä vähenee.

2.2.3 Muut polysakkaridit

Pektiini

Pektiinikalvojen valmistukseen käytetään yleensä metyloitua pektiiniä (2 - 20 %). Pektiinin lisäksi tarvitaan kalsiumkloridia, pehmitintä ja orgaanista happoa (Kester ja Fennema 1986, Baldwin ym. 1995). Tutkimuksissa pektiinikalvon vesihöyrynläpäisevyydeksi on saatu 1400 - 4300 g/m² d (25 °C:n lämpötilassa ja 31/81 % RH:ssa). Pektiinikalvoja on kokeiltu mantelin, pähkinöiden ja taatelin suojana hapettumista ja kuivumista vastaan (Baldwin ym. 1995).

Karrageeni

Karrageeni on D-galaktoosin ja 3,6-D-galaktoosin seos. Jäähdyessään karrageenipolymerit kietoutuvat kaksoiskierteiksi ja kolmiulotteinen rakenne muodostuu (Kester ja Fennema 1986). Karrageenia on perinteisesti käytetty maitopohjaisten geelien ja emulsioiden stabilointiaineena (Baldwin ym. 1995). Karrageenikalvo elintarvikkeen pinnalla estää veden haihtumisen tuotteesta ja tuote säilyy mehukkaana. Juuston pinnalla karrageeni-agar-sorbiinihappokalvo ehkäisee mikrobien kasvua (Kester ja Fennema 1986). Greipin puolikkaat, joissa oli karrageenikalvo säilyivät 4 °C:n lämpötilassa kahden viikon ajan kutistumatta ja eikä muutoksia maussa havaittu (Nisperos-Carriedo 1994).

Alginaatti

Alginaatti muodostaa geelin, kun kalsiumia on läsnä (Kester ja Fennema 1986). Alginaattigeelillä on päällystetty lihatuotteita sumuttamalla alginaattiliuos lihan pintaan ja sen jälkeen kalsiumliuosta alginaatin pintaan. Liha säilyy mehukkaana, kun veden

haihtumista ei tapahdu (Kester ja Fennema 1986, Nisperos-Carriedo 1994). Alginaattikalvo friteeratuissa tuotteissa (liha, kala, hedelmät, vihannekset ja sipulirenkaat) parantaa leivityksen ja tuotteen välistä adheesiota (Kester ja Fennema 1986). Esikypsennettyjen lihapalojen hapettuminen ja makumuutokset voidaan ehkäistä alginaattikalvolla (Kester ja Fennema 1986). Alginaatin on todettu tunkeutuvan valkosipulin kuoren pintaan kolmella tavalla: suoraan kuoren läpi, kuoren epäjatkuvista kohdista ja juurista (Hershko ym. 1996)

Arabikumi

Akasiapuun tuottamaa polysakkaridia käytetään makeisteollisuudessa estämään makeisissa sokerin kiteytymistä (Nisperos-Carriedo 1994). Arabikumi liukenee sekä kylmään että kuumaan veteen ja jopa 50 %:n vesiliuos on mahdollinen. Etanoliin ja muihin orgaanisiin liuottimiin ei arabikumi liukene. Arabikumi on sopiva proteiinien ja tärkkelyksen kanssa. Pekaanipähkinän pintaan valetun arabikumin on todettu ehkäisevän pähkinän kuivumista ja rasvan hapettumista. Kaupalliset Spraygum- ja Sealgum-valmisteet sisältävät arabikumia ja arabikumia ja gelatiinia. Niitä on käytetty suklaan, pähkinöiden, juuston pinnalla. Näitä tuotteita on käytetty myös ehkäisemään keitettyjä perunoita tummumiselta (Nisperos-Carriedo 1994).

2.3 MAITOPROTEIINIKALVOT

Maitoproteiinit soveltuvat hyvin syötävien päällysteiden valmistusaineeksi suuren ravintoarvonsa, vesiliukoisuutensa ja hyvien emulgointiominaisuuksiensa vuoksi (McHugh ja Krochta 1994a). Maitoproteiinikalvot ovat muiden proteiinikalvojen tavoin erinomaisia hapen ja hiilidioksidin salpaajia, mutta niiden vesihöyrynläpäisevyys on korkea. Ne kiinnittyvät muiden proteiinikalvojen tavoin helposti hydrofiilisille pinoille. Oikealla materiaalinvalinnalla ja valmistusprosessia säätelällä voidaan valmistaa joko vesiliukoisia tai veteen liukenemattomia kalvoja. Kaseiinin, heraproteiinien ja maidon kokonaisproteiinin kalvonmuodostusta ja kalvojen ominaisuuksia on alettu intensiivisemmin tutkia 1980-luvulla. Eräänä syynä tutkimuksen lisääntymiseen on ollut tarve löytää käyttöä heran proteiineille. Yksittäisten heraproteiinien kalvonmuodostusominaisuuksia ei kuitenkaan tunneta vielä perusteellisesti, koska heraproteiineja on pystytty erottamaan toisistaan suuremmassa mitassa vasta viime vuosina. Heraproteiinien lämpödenaturaatio on oleellista kalvonmuodostukselle, koska se vaikuttaa kalvon läpäisevyysominaisuuksiin ja mekaaniseen kestävyYTEEN.

Maitoproteiineista valmistetut kalvot ovat viskoelastisia materiaaleja, joilla on sekä kiinteiden aineiden että nesteiden ominaisuuksia. Proteiinimolekyylien vuorovaikutuksesta muodostuva kolmiulotteinen rakenne todennäköisesti vaikuttaa eniten kalvojen

mekaanisiin ominaisuuksiin. Myös vuorovaikutus proteiinien ja pienimolekyyllisten yhdisteiden kuten veden, pehmittimien ja lipidien välillä on merkittävä.

2.3.1 Kaseiini- ja kaseinaattikalvot

Kaseiinista on identifioitu neljä pääkomponenttia, α_{s1} -, α_{s2} -, β - ja κ -kaseiinit ja yksi vähäisempi komponentti, γ -kaseiini. α -kaseiineissa on paljon varattuja ryhmiä, vähän hydrofiilisiä alueita, ja niiden proliinipitoisuus on matala. Näiden ominaisuuksien perusteella α -fraktioiden voidaan odottaa muodostavan taipuisia kalvoja, joiden vesihöyryn läpäisevyys on korkea ja kaasujen läpäisevyys matala (Gennadios ym. 1994). β -kaseiinifraktio on voimakkaasti hydrofobinen. Tällä perusteella β -kaseinikalvoilla olisi matala vesihöyryn läpäisevyys (Gennadios ym. 1994). Renniini-entsyymi on tärkeä κ -kaseiinin toiminnallisuudelle. Renniini pilkkoo kaseiinin liukoiseksi glykopeptidiksi ja liukenemattomaksi para- κ -kaseiiniksi. Para- κ -kaseiinin muodostuminen aiheuttaa kaseiinimisellien aggregoitumisen hydrofobisten vuorovaikutusten takia.

Prosessi on tärkeä juustonmuodostuksessa, mutta sitä voitaisiin hyödyntää myös syötävien kalvojen valmistuksessa. κ -kaseiinin voidaan olettaa muodostavan kalvoja, joilla on α - ja β -fraktioiden keskivaiheilla oleva veden läpäisevyys, koska sen hydrofobisuus on keskitasoa (Gennadios ym. 1994). κ - ja α_{s2} -kaseiinifraktioita voidaan polymeroida disulfididistosten avulla (Dagleish 1982). β - ja κ -kaseiineilla on hyviä mahdollisuuksia emulsiokalvojen muodostajina niiden amfiifiilisen luonteen vuoksi. Yksittäisillä kaseiinifraktioilla on tehty vasta vähän tutkimusta korkeiden valmistuskustannusten takia. Sen sijaan kaupallisia kaseiineja ja kaseinaatteja on tutkittu.

Kaseinaateista saadaan vesiliuoksesta valamalla ja kuivaamalla miedonmakuisia, läpinäkyviä ja taipuisia kalvoja (Avena-Bustillos ja Krochta 1993, Gennadios ym 1994). Kaseinaattikalvoissa ei välttämättä tarvita pehmittimiä. Kaseinaatit ovat molekyyli-muodoltaan pitkiä kierteitä ja muodostavat kalvon ilman proteiinimolekyylien denaturaatiota. Nämä kalvot liukenevat helposti veteen. Käsittelemällä kalvoja puskurilla kaseiinin isoelektrisessä pisteessä ne saadaan veteen liukenemattomiksi (Krochta ym. 1990). Molekyylien väliset sidokset ovat luonteeltaan hydrofobisia, elektrostaattisia ja vetysidoksia (Krochta 1995).

Kaseiineja voidaan polymeroida myös entsyymaattisesti (Ikura ym. 1980). Motoki ym. (1987) valmistivat kalvoja α_{s1} -kaseiinista katalysoimalla transglutaminaasin avulla kovalenttisten ϵ -(γ -glutamyl)lysyl-sidosten muodostumista. Muodostuneet kalvot kestivät vettä, 2-merkaptotetanolia, ureaa, SDS:a ja guanidiini-HCl:a, mutta hajosivat ky-motrypsiinikäsittelyssä, joten niitä voitiin vielä pitää syötävinä kalvoina. Galazka ja Dickinson (1995) ovat tutkineet liuosten pintakalvoja, jotka olivat muodostuneet gelaatiinin ja α_{s1} -kaseiinin, β -kaseiinin, κ -kaseiinin tai Na-kaseinaatin seoksista.

2.3.2 Heraproteiinikalvot

Tärkeimmät heraproteiinit ovat α -laktalbumiini, β -laktoglobuliini, seerumin albumiini (BSA), immunoglobuliinit ja proteoosipeptonit. Teoriassa eri fraktioiden suhteelliset osuudet lehmänmaidosta valmistetussa herassa %:ina ovat 20, 52, 7, 12 ja 9 (Walstra ja Jenness 1984). Käytännössä heran koostumus ja sen proteiinien toiminnalliset ominaisuudet vaihtelevat suuresti juustonvalmistuksen sivutuotteena saadussa herassa. Heraproteiinit ovat rakenteeltaan globulaarisia ja liukoisia pH 4.6:ssa. Kystiiniryhmien lukumäärä α -laktalbumiinissa on 4, β -laktoglobuliinissa 2, BSA:ssa 17 ja immunoglobuliineissa 32. β -laktoglobuliini ja BSA sisältävät myös kumpikin vapaan tioliryhmän (Kinsella ja Whitehead 1989). Lämpödenaturaatiolla on heraproteiineilla erityinen merkitys kalvonmuodostukselle. Lämpödenaturaatio voi aiheuttaa vapaiden sulfhydryyliryhmien hapettumista ja disulfididosten katkeamista ja uusien muodostumista molekyylien välille, mikä johtaa polymerisaatioon (Shimada ja Cheftel 1989). Näitä reaktioita voidaan käyttää kalvojen valmistamiseen (McHugh ym.1994b). Yksittäisistä heraproteiinifraktioista valmistettuja syötäviä kalvoja ei ole vielä perusteellisesti tutkittu fraktioiden eristämisestä aiheutuvien korkeiden kustannusten takia. Eniten tutkimuksia on tehty β -laktoglobuliinikalvoista.

Heraproteiinkonsentraatteja (WPC) valmistetaan nykyään laajalti kaupallisesti käyttäen ultrasuodatusta ja diasuodatusta, joilla pystytään poistamaan juustoherasta mineraalit, laktoosi ja muut pienimolekyyliset yhdisteet. Tällä tekniikalla päästään konsentraatteihin, jotka sisältävät proteiinia 80 %:iin asti (Morr 1989). Heraproteiini-isolaatteja (WPI; proteiinia > 90 %) valmistetaan kaupallisesti pääasiassa ioninvaihtokromatografiapylväitä käyttämällä. Tekniikka on kuitenkin tehoton ja paljon kalliimpi kuin WPC:n tuottamiseen tarvittava. Äskettäin on kehitetty ioninvaihtomembraanitekniikka (Zietlaw ja Etzel 1995), jolla nykyisen menetelmän rajoituksia voidaan vähentää. Uudella tekniikalla pystytään mahdollisesti myös tuottamaan heraproteiinifraktioita kohtuullisin kustannuksin.

Wu ja Bates (1973) kokeilivat jo 1970-luvulla kalvojen valmistusta heraproteiineista ottamalla proteiinikalvon talteen liuoksen pinnasta, joskin laihoin tuloksien, sillä kyseinen tekniikka ei näytä soveltuvan heraproteiineille. McHugh ym. (1994) ovat tutkineet mahdollisuuksia valmistaa kalvoja kaupallisesta WPI:stä. Parhaiksi todetut olosuhteet kalvonmuodostuksen kannalta olivat neutraali pH, 10 % (w/w) proteiiniliuos ja 30 minuutin kuumennus 90 °C:ssa. Elektronimikroskopia osoitti vakuumin käytön tehokkaaksi kalvon huokoskoon minimoinnissa. Banerjee ja Chen (1995) ovat valmistaneet kalvoja WPC:stä ja verranneet niitä muista maitoproteiineista valmistettuihin kalvoihin. Heraproteiineista saadaan läpinäkyviä ja maultaan neutraaleja kalvoja, mutta ne vaativat aina pehmittimien käyttöä murtuvuutensa takia. Pehmittiminä on yleisimmin käytetty glyserolia, polyetyleeniglykolia ja sorbitolia. Myös sakkaroosia on kokeiltu.

Fairley ym. (1996) kokeilivat pinta-aktiivisen aineen Na-dodekyylisulfaatin käyttöä pehmittimenä WPI:lle. Se ei toiminut yksinään, mutta oli tehokas yhdessä sorbitolin tai glyserolin kanssa. Heraproteiineja voidaan polymeroida myös entsyymaattisesti. Mahmoud ja Savello (1992, 1993) valmistivat kalvoja α -laktalbumiinista, β -laktoglobuliinista ja niiden seoksesta polymeroimalla ne transglutaminaasin avulla. Pehmittimenä käytettiin glyserolia ja reaktio tapahtui Ca^{++} -ionien läsnäollessa. Transglutaminaasin korkea hinta on kuitenkin rajoittanut sen laajempaa käyttöä.

2.3.3 Kalvot kokomaidosta

Wu ja Bates (1973) tutkivat jo 1970-luvulla maidon soveltuvuutta kalvojen valmistukseen. He käyttivät kalvojen valmistuksessa itämaista soijakalvojen (yuba) valmistustekniikkaa, jossa kalvo otetaan talteen liuoksen pinnalta. Rasvattomasta maitojauheliuoksesta valmistetut kalvot osoittautuivat lujemmiksi puhkaisutestissä kuin soijaproteiini-kalvot. Parhaat olosuhteet proteiinien valmistamiseksi olivat proteiinipitoisuus 4 - 5 %, kokonaiskiintoaine lipidit ja hiilihydraatit mukaanluettuina alle 9 % ja pH 8 - 9,5. Lämpö- tai happokäsittelyllä tuotetusta maidon kokonaisproteiinista voidaan valmistaa kalvoja valamalla ja kuivaamalla vesiliuoksesta (Maynes ja Krochta 1994). Saatavat kalvot ovat läpinäkyviä ja maultaan mietoja, mutta vaativat pehmittimien käyttöä murtuvuutensa takia. Laktoosin läsnäolo aiheuttaa ongelmia, koska se kiteytyy kalvonmuodostuksen aikana. Tämä aiheuttaa epähomogeenisuutta kalvoihin ja päällystetyn tuotteen takertuvuutta.

2.3.4 Koostekalvot

Koostekalvoissa eli emulsiokalvoissa proteiinit ja lipidit muodostavat yhteisen kalvorakenteen. Kaseinaattien hyvien emulgoimisominaisuuksien takia on mahdollista valmistaa kaseinaatti-lipidi-koostekalvoja. Lipidiosana on käytetty asetyloituja monoglyseridejä, stearaattia tai mehiläisvahaa. Tällaisissa kalvoissa lipidit estävät veden liikumisen, kun taas kaseiini pitää kalvon koossa, sitoo sen kosteaan pintaan ja vähentää vahamaista tuntua. Krochta ym. (1988) valmistivat kaseiini-lipidikalvon, jossa kiinteän kalvon aikaansaamiseksi pH säädettiin isoelektriseen pisteeseen. Tällöin kaseiinin ja lipidin emulsio muodosti saostuman, jossa lipidiosan arvioitiin kiinnittyneen proteiinin sisälle. On myös kokeiltu kaseinaattipohjaista kalvoa, jossa on ionisen sitoutumisen mahdollistavia funktionaalisia ryhmiä. Tällöin kalvon lähtömateriaalina oli kaseinaatti-asetyloitu monoglyseridi-alginaatti-emulsio (Wong ym. 1994). Alginiinihappo on polysakkaridipolymeeri, joka koostuu mannosyluronihaposta ja glukosyluronihaposta. Lisättäessä kalsiumioneja alginaattipolymeerit sitoutuvat kolmiulotteiseksi rakenteeksi, joka sisältää kaseiinimolekyylit. Monoglyseridi on dispergoituneena verkkorakenteen

välitilaan. Tällainen päällyste muodostaa sidoksia myös hedelmien ja vihannesten oman pektiinin kanssa, jos niiden leikkauspinnat kastetaan ensin kalsiumliuokseen.

2.3.5 Maitoproteiinien ja tärkkelyksen seokset

Tärkkelys ja proteiinit yhdessä muodostavat viljatuotteiden parhaat ominaisuudet. Maitoproteiinien ja tärkkelyksen seoskalvoista ei ole kirjallisuutta, sen sijaan geeleissä heraproteiineja ja kassavatärkkelystä on yhdistetty (Aguilera ja Rojas 1996). Elektronimikroskooppitutkimuksissa havaittiin geelissä muodostuvan jatkuva faasi, johon osallistuvat WPI-aggregaattiketjut ja itsenäinen tärkkelysfaasi.

2.4 KASVIPROTEIINIKALVOT

Kasviproteiinit, joiden soveltuvuutta päällysmateriaaleiksi on laajemmin tutkittu, ovat peräisin maissista, vehnästä ja soijasta. Myös muiden kasvien - kuten palkokasvien (pavut ja herneet), maapähkinän, puuvillasiemenen, jopa perunankin - proteiinit ovat jossain määrin tarkasteltavina. Pääosa käytettävissä olevaa tutkimusaineistoa käsittelee kolmen ensinnä mainitun kasvin proteiinin soveltuvuutta pakkaus- ja kalvomateriaaleiksi. Kasviproteiinien käyttö tärkkelystä korvaavina sidonta-aineina on myös kasvava sovellutusalue.

2.4.1 Vehnäproteiini

Vehnäjauhojen proteiinipitoisuus vaihtelee 7,5 - 15 %. Vehnän proteiineista kiinnostavin on veteen liukenematon pääkomponentti gluteeni, jota on 80 - 85 % vehnäjauhon proteiineista. Gluteeni voidaan erottaa kahdeksi fraktioksi: 70 % etanoliin liukenevaa gliadiinia ja siihen liukenematonta fraktiota, gluteniinia (Gennadios ja Weller 1990, Herald ym. 1995). Gluteenin aminohappokoostumus määrää sen ominaisuudet. Poolittomien aminohapporyhmien ja runsaasti esiintyvän glutamiinin yhteinen vaikutus tekee gluteenista liukenemattoman. Kysteiinin taipumus muodostaa molekyylinsisäisiä disulfididoksia on merkittävä kalvonmuodostuksessa. Kalvon muodostusta varten gluteeni dispergoidaan pelkistävässä olosuhteissa ja alkaalisissa ympäristössä, jolloin disulfidiryhmät pelkistyvät ja sidokset katkeavat. Hapettavissa olosuhteissa dispergoitunut gluteeni muodostaa jälleen S-S-sidoksia edistäen kalvon syntymistä. Gluteenikalvot ovat sellaisinaan hauraita. Kalvon mekaanisiin ja läpäisyominaisuuksiin vaikuttaa käytetyn plastisointiaineen määrä (Gennadios ja Weller 1990, Gontard ym. 1992, Gontard ym. 1993, Gontard ja Ring 1996). Ilman pehmitintä kalvot ovat kovia ja hauraita. Kestävän ja notkean gluteenikalvon ja päällysteen valmistusmenetelmä on patentoitu (Anker ym. 1972).

2.4.2 Maissiproteiini

Maissijauhon proteiinipitoisuus on alhaisempi kuin vehnäjauhojen eli n. 7 %. Maissin proteiinit jaetaan neljään ryhmään: vesiliukoisiin albumiineihin, suolaliukoisiin globuliineihin, laimeaan alkaliin liukenevaan gluteliiniin ja 70 %:n etanoliin liukenevaan prolamiiniin, jota kutsutaan zein-proteiiniksi. Näistä kaupallisesti on hyödynnetty ainoastaan viimeksi mainittua, jolla on hyvä kalvonmuodostuskyky (Gennadios ja Weller 1990). Sen osuus maissin proteiinista on noin puolet.

Tyypillistä zein-proteiinille on sitkeän, kiiltävän, kovan ja rasvaa läpäisemättömän kalvon muodostuminen, kun vesipitoinen alkoholi haihdutetaan. Myös vettä läpäisemättömiä kalvomodifiointeja on kehitetty. Kuten gluteenin myös zein-proteiinin liukenemattomuuteen on syynä poolittomien hydrofobisten aminohappojen (leusiini,alaniini ja proliini) runsaus. Tällä hetkellä zein-proteiinia käytetään tableteissa ja makeistuotteissa (päähkinät, kuivatut hedelmät, hyytelöpavut). Zein-proteiini on saanut 1985 GRAS-hyväksynnän FDA:lta (Gennadios ja Weller 1990).

2.4.3 Soijaproteiini

Soijan kaupalliset proteiinilähteet ovat soijaisolaatti, soijakonsentraatti ja soijajauho. Soijajauhon proteiinipitoisuus on 56 %, 34 % on hiilihydraatteja. Soijaisolaatti sisältää yli 90 % proteiinia ja soijakonsentraatti yli 70 %. Yli 90 %:a soijan proteiineista on dehydratoituja varastoproteiineja, joiden pääkomponentit ovat konglysiini (35 %) ja glysiini (52 %) (Paetau ym. 1994).

Kaukoidässä soijaproteiineista on muodostettu perinteisesti kalvoja kuumentamalla soijamaitoa avoimessa astiassa lähes kiehumapisteeseen, jolloin pintaan muodostuva kalvo voidaan sopivin välein nostaa pois. Samantapaista käytäntöä voidaan soveltaa kalvonmuodostusta tutkittaessa. Kuivattu soijaproteiinikalvo sisältää 55 % proteiinia, 26 % neutraalirasvaa, 2 % fosfolipidejä ja 12 % hiilihydraatteja. Kalvon muodostuminen perustuu samaan kuin gluteeni- ja zeinkalvojen muodostuminen, nimittäin molekyyllinsisäiseen disulfidisidosten ja hydrofobisten sidosten syntymiseen. Kuten muilla kasviproteiinikalvoilla myös soijaproteiinikalvoilla plastisoivien aineiden käyttö on tarpeen antamaan kalvolle joustoa (Gennadios ja Weller 1991). Brandenburg ym. (1993) valmistivat kalvoja kaupallisesta soijasta eristetyistä proteiinista.

Tutkimuksessa testattiin alkalikäsitellyn ja käsittelemättömän soijaproteiinin kalvonmuodostusta eri pH:ssa (6, 8, 10 ja 12). Todettiin, että pH:ssa 8 saatiin parhaimmat kalvot, kun ammoniumhydroksidia käytettiin pH:n säätöön. Tällöin proteiinimolekyylit liukenivat ja silloittuminen mahdollistui.

2.5 KALVOJEN OMINAISUUDET

Koska syötävät päällysteet on tarkoitettu osittain korvaamaan pakkausta, on niillä oltava samoja ominaisuuksia eli vesihöyrytiiviyyttä, happi- ja kaasutiiviyyttä sekä riittävät mekaaniset ominaisuudet. Lisäksi niiden aistittavien ominaisuuksien (hajun, maun, ulkonäön ja rakenteen) on oltava hyvät. Tuotteeseen valettuun kalvoon vaikuttaa kaksi voimaa: kalvon sisäiset koheesiovoimat sekä kalvon ja tuotteen välinen voima (adheesio). Koheesiovoima vaikuttaa kalvon joustavuuteen ja läpäisevyysominaisuuksiin. Liian voimakas koheesio alentaa kalvon joustavuutta sekä kaasun ja liuosten läpäisevyyttä. Kalvoilla, joissa polymeeriketjut ovat tiukasti järjestäytyneet, on hyvin voimakkaat koheesiovoimat (McHugh ja Krochta 1994b).

Kalvojen kemiallinen koostumus vaikuttaa kalvon läpäisevyysominaisuuksiin. Polaariset materiaalit (proteiinit, polysakkaridit), joissa on runsaasti vetysidoksia, läpäisevät kaasuja huonosti alhaisissa kosteuspitoisuuksissa. Vastaavasti polaariset materiaalit, joissa on runsaasti OH-ryhmiä, kestävät heikosti vettä. Toisaalta ei-polaariset lipidit ovat hydrofobisia, mutta läpäisevät happea helposti. Polymeerissa olevat kaksoissidokset kasvattavat kalvon läpäisevyttä sekä kaasuille että vesihöyrylle. Polymeerin joukkoon lisätyt pehmittimet lisäävät kalvon läpäisevyttä (McHugh ja Krochta 1994b, Park ja Chinnan 1995). Yleensä vesihöyrynläpäisevyysmittaukset on tehty olosuhteissa, joissa on 100 - 0:n % kosteusgradientti, joka ei vastaa yleisesti elintarvikkeiden olosuhteita säilytyksen aikana.

Kalvon polymeeriketjun rakenne vaikuttaa kalvon läpäisevyyteen merkittävästi. Yksinkertaiset polymeeriketjut pakkautuvat kiinteästi ja läpäisevyys on vähäistä. Lisäksi polymeerin kiteisyys vaikuttaa merkitsevästi kalvon läpäisevyyteen. Mitä kiteisempi polymeeri, sitä pienemmät läpäisevyysarvot (McHugh ja Krochta 1994b). Riisi- ja perunatärkkelyskalvojen kaasujen diffuusioon ja läpäisyyn vaikuttivat kalvojen vesipitoisuus ja kiteisyys (Arvanitoyannis ym. 1994). Mitä enemmän kalvossa oli vettä, sitä suurempi oli kaasujen diffuusio. Kalvon kiteisyys lisääntyi kosteissa olosuhteissa. Mitä kiteisempi kalvo oli, sitä pienempi oli kaasujen diffuusio.

Kalvon polymeerin fysikaalinen tila vaikuttaa läpäisevyyteen. Lasiutumislämpötilan (T_g) yläpuolella polymeerit liikkuvat ja läpäisevät helpommin kaasuja ja vesihöyryä. Lasitilassa polymeerin liikkuvuus on miltei olematonta ja läpäisevyys vähäistä. Polymeerin orientaation tiedetään vähentävän synteettisten materiaalien läpäisevyttä. Orientaation vaikutusta syötävien kalvojen läpäisyominaisuuksiin ei ole tutkittu (McHugh ja Krochta 1994b).

Kalvon paksuuden mukaan maissin proteiini- (zein) ja vehnägluteiinikalvon kaasunläpäisevyys kasvaa kalvon ohentuessa ja vesihöyrynläpäisevyys puolestaan kalvon paksuntuessa (Park ja Chinnan 1995). Selluloosapohjaisten kalvojen läpäisevyyteen ei

kalvon paksuudella ole merkitsevää vaikutusta (Park ym. 1993). Molekyyliseen vaikutukseen eri materiaaleista valmistettujen kalvojen läpäisevyyteen ei ole vielä paljon tutkittu. Selluloosapohjaisten kalvojen hapen- ja vesihöyrynläpäisevyyden on todettu kasvavan molekyyliseen suurentuessa (Park ym. 1993).

Rankinin ym. (1958) mukaan amyloosikalvojen vesihöyry- ja kaasujenläpäisevyyteen vaikuttavat kalvon paksuus ja kosteuspitoisuus ja kalvon rakenne (funktionaaliset ryhmät). Mitä paksumpi kalvo, sitä alhaisempia läpäisevyysarvot ovat. Kosteuspitoisuuden kasvaessa amyloosikalvon vesihöyry- ja kaasujenpidätyskyky heikkenee.

Yleensä proteiinikalvojen katsotaan pidättävän hyvin happea ja hiilidioksidia, mutta läpäisevän vettä ja olevan kosteudelle herkkiä hydrofiilisen luonteensa takia (Park ja Chinnan 1990). Elintarvikkeiden pinnassa olevat proteolyttiset entsyymit saattavat vähentää kalvon stabiilisuutta (Mahmoud and Savello 1993). Liukoisuus veteen tai lipideihin on tärkeä joissakin tuotesovelluksissa (Gontard ja Guilbert 1992). Vedensalpausominaisuuksia voidaan parantaa lisäämällä erityyppisiä lipidejä, mutta liian suuri lipidi-lisäys vähentää kalvon mekaanista kestävyttä.

Kerroskalvoissa eli laminaattikalvoissa käytetään hyväksi lipidien hyvää vedensalpauskykyä ja proteiinikalvon vahvaa rakennetta ja kaasujenpidätysominaisuuksia. Cole (1969) valmisti kerroskalvoja, joissa proteiinikalvon muodosti soijaproteiini tai zeini ja lipidiosana toimi rasvahapon amyloosiesteri. Tällä päällysteellä pakastettujen herneiden kosteushäviö voitiin vähentää kolmannekseen.

Chinnan (1994) on tutkinut proteiinikalvojen (maissin zeinproteiini) ja selluloosapohjaisten kalvojen läpäisevyysominaisuuksia verrattuna synteettisiin kalvoihin. Tulosten pohjalta päädyttiin seuraaviin päätelmiin:

- * proteiinikalvo pidatti kaasuja (O_2 ja CO_2) paremmin kuin polyvinyylidikloridikalvo tai polyetyleenikalvo
- * selluloosakalvo pidatti happea paremmin kuin polyeteeni, mutta heikommin kuin polyvinyylidikloridi- ja polyesterikalvo
- * selluloosakalvo pidatti huonosti hiilidioksidia
- * hiilidioksidin tai hapen läpäisyosuus oli alhaisempi synteettisillä kalvoilla
- * syötävät kalvot läpäisivät vettä helposti ja niiden vesihöyrynläpäisevyys oli paljon suurempi kuin synteettisten muovikalvojen
- * proteiinikalvojen hapen- ja hiilidioksidinläpäisevyys kasvoi kalvon paksuuden kasvaessa
- * proteiinikalvojen vesihöyrynläpäisevyys väheni kalvon paksuuden kasvaessa

Vesihöyrynläpäisevyys

Vesihöyrynläpäisevyys on yksi tärkeimpiä syötävien kalvojen ominaisuuksia. McHugh ja Krochtan (1994b) keräämien tulosten mukaan erilaisten proteiini- ja polysakkaridikalvojen vesihöyrynläpäisevyys on melko korkea. Proteiinikalvojen, joiden paksuus oli 40 - 420 μm , vesihöyrynläpäisevyys vaihteli 4,84 - 119,8 $\text{g mm/m}^2 \text{ d kPa}$. Erot kalvojen läpäisevyyksissä johtuivat kalvojen koostumuksesta ja olosuhteista mittaushetkellä. Mitä kosteammassa olosuhteissa mittaus tehtiin, sitä korkeammat olivat läpäisevyysarvot. Vastaavasti polysakkaridikalvojen, joiden paksuudet olivat 20 - 56 μm , vesihöyrynläpäisevydet olivat 0,026 - 9,12 $\text{g mm/m}^2 \text{ d kPa}$. Synteettisten muovikalvojen vesihöyrynläpäisevydet olivat 0,0086 - 7,27 $\text{g mm/m}^2 \text{ d kPa}$ (paksuutta ei mainittu). Lipidikalvot kestivät hyvin vettä ja läpäisevydet olivat synteettisten muovikalvojen luokkaa (0,0152-5,36 $\text{g mm/m}^2 \text{ d kPa}$) (McHugh ja Krochta 1994b). Steariinihappokalvo kesti hyvin vettä eri kosteusolosuhteissa. Läpäisevyys oli 0,53 - 0,89 $\text{g mm/m}^2 \text{ d mmHg}$ (Koelsch ja Labuza 1992). Veden siirtyminen lipidikalvon läpi kasvaa sitä enemmän, mitä lyhyempi on rasvahapon hiiliketju (Park ym. 1994b).

Rankinin ym. (1958) tutkimuksissa, joissa kosteusgradientti oli 1/53 % amyloosimais-sitärkkelyskalvon (paksuus 0,026-0,032 mm) vesihöyrynläpäisevyys oli 230 $\text{g/m}^2 \text{ d}$ ja 1/100 %:ssa, saatiin vesihöyrynläpäisevyydeksi 3100 $\text{g/m}^2 \text{ d}$.

Natriumkaseinaattikalvojen vesihöyrynläpäisevyys oli n. 13 $\text{g mm/m}^2 \text{ h kPa}$ kosteudgradientin ollessa 55/72 (Banerjee ja Chen 1995). Käsittely maitohapolla tai tanniinihapolla (tannic acid) parantaa vedenpidätyskykyä (Guilbert 1986). Kalsiumkaseinaattikalvojen vesihöyrynläpäisevyys, n. 8 $\text{g mm/m}^2 \text{ h kPa}$, on pienempi kuin natriumkaseinaattikalvon (Banerjee ja Chen 1995, Avena-Bustillos ja Krochta 1993). Kaseinaattikalvoilla on yhtä hyvä vedenpidätyskyky kuin soijaproteiinikalvoilla, mutta heikompi kuin maissin zeiniä ja vehnän gluteiinista valmistetuilla kalvoilla. Vedensalpausominaisuuksia on kyetty parantamaan säätämällä pH isoelektriseen pisteeseen (pH 4,6), muodostamalla kalsiumoksidia tai käyttämällä kalsiumaskorbaattipuskuria (pH 4,6).

Kaseinaattien hyvän emulgoitavuuden vuoksi voidaan valmistaa kaseinaatti-lipidikoostekalvoja. Tällaisissa koostekalvoissa lipidit estävät veden liikkumisen, kun taas kaseiini pitää kalvon koossa, sitoo sen monoglyseridejä, mehiläisvahaa ja steariinihappoa. Kaseinaatti-mehiläisvahakalvolla (n. 0,5 $\text{g mm/m}^2 \text{ h kPa}$) ovat vedensalpausominaisuudet paremmat kuin gluteiini- (53 $\text{g mm/m}^2 \text{ d kPa}$) tai zeinifilmillä (Park ja Chinnan 1990, Avena-Bustillos ja Krochta 1993).

Heraproteiini-isolaateista valmistetuilla kalvoilla on myös korkea kosteudenläpäisyarvo n. 12 $\text{g mm/m}^2 \text{ h kPa}$ (Banerjee ja Chen 1995). Suhteellinen kosteus lisää eksponentiaalisesti kalvojen vedenläpäisykykyä ja pehmittimet vaikuttavat eri tavoin (McHugh ym. 1994e). Vedenläpäisykyky laskee oleellisesti, kun heraproteiinikalvojen hydrofiilistä

luonnetta vähennetään lisäämällä lipidejä (McHugh ja Krochta 1994c). Mehiläisvaha ja rasvahapot ovat tehokkaampia kuin rasva-alkoholit. Kun kalvojen lipidipitoisuus kasvaa, vedenläpäisykyky laskee merkittävästi. Samalla tavalla vaikuttaa rasvahappojen ja rasva-alkoholien ketjun pituuden lisäys.

Heraproteiinipohjaiset kalvot olivat vertailevan tutkimuksen perusteella hieman heikompi kosteuden pidättäjiä kuin kaseinaattikalvot. Banerjee ja Chen (1995) totesivat, että heraproteiinkonsentraattikalvolla (n. 11 g mm/m² h kPa) oli paremmat vedensalpausominaisuudet kuin natriumkaseinaatti- (n. 13 g mm/m² h kPa), kaliumkaseinaatti- (n. 13 g mm/m² h kPa) ja heraproteiini-isolaattikalvoilla (n. 12 g mm/m² h kPa). Heraproteiinkonsentraatista valmistetulla koostekalvolla oli parhaat vedensalpausominaisuudet kaikista maitoproteiineista (n. 4 g mm/m² h kPa). Transmissioelektronimikroskopia osoitti, että heraproteiinkonsentraattikalvoissa oli maitorasvaa proteiiniainekseen sekoittuneena. Maidon kokonaisproteiinikalvoilla kosteudenläpäisyominaisuudet ovat samanlaiset kuin kaseinaattikalvoilla. Mehiläisvahan lisäyksellä on saatu kosteudenläpäisytaipumusta huomattavasti vähennettyä (Krochta 1995).

Kaasujen läpäisevyys

McHughin ja Krochtan (1994b) mukaan syötävien proteiini- ja hiilihydraattikalvojen hapenläpäisevyydet ovat hyvin alhaiset verrattuna synteettisten muovikalvojen läpäisevyyksiin alhaisissa kosteuspitoisuuksissa. Kollageenikalvojen hapenläpäisyarvot olivat 1,2 - 890 cm³ μm/m² d kPa (paksuutta ei ole mainittu) mittaushetken kosteuspitoisuuden mukaan. Mitä kosteammassa mittaus tehtiin, sitä suurempi oli läpäisevyys (Guilbert ym. 1996). Gluteeni- soija- ja heraproteiinikalvojen hapenläpäisy oli 1 - 145 cm³ μm/m² d kPa (paksuudet olivat 0,018 - 0,42 mm). Hiilihydraattikalvojen, joiden paksuudet vaihtelivat 0,04 - 0,15 mm, hapenläpäisyarvot olivat 149 - 13000 cm³ μm/m² d kPa. Amyloosimaissitärkkelyskalvon (paksuutta ei mainittu) läpäisevyudeksi mitattiin 1480 cm³ μm/m² d kPa 25 °C:n lämpötilassa. Tosin kosteuspitoisuutta mittaushetkellä ei ilmoitettu. Vastaavasti LD-polyeteenin (paksuutta ei mainittu) hapenläpäisy 50 %:n kosteudessa ja 23 °C:n lämpötilassa oli 1870 cm³ μm/m² d kPa ja HD-polyeteenin 427 cm³ μm/m² d kPa (McHugh ja Krochta 1994b). Lipidikalvojen (paksuus 4 - 5 μm) hapenläpäisy oli 54 - 1540 cm³ μm/m² d kPa. Läpäisyarvot oli mitattu 0 %:n kosteudessa. Shellac-materiaalilla oli pienin ja mikrokiteisellä vahalla suurin läpäisyarvo (McHugh ja Krochta 1994b).

Rankinin ym. (1958) tutkimuksissa amyloosikalvon ilman-, typen- ja hapenläpäisevyydet olivat 0, hiilidioksidin 240, ammoniakkin 100000 ja rikkidioksidin 71000 ml/m²d. Todettiin, että kalvon funktionaaliset ryhmät (polaarinen, pooliton) määräävät, minkälainen on kalvon läpäisevyys. Polaariset molekyylit, kuten ammoniakki ja rikkidioksidi, liukenevat helposti polaariseen amyloosikalvoon (Rankin ym. 1958). Amyloositärke-

lyskalvo, jossa oli glyserolia 16 %, ei läpäissyt happea kosteudessa 0 - 100 % (Mark ym. 1966). Amyloosi- ja amylopektiinikalvojen hapenläpäisy on vähäistä 5 - 25 °C:n lämpötilassa aina 100 %:n kosteuteen saakka (Jokay ym. 1967). Pektiini-amyloosi-maissitärkkelyskalvot läpäisevät happea hyvin huonosti, 1,7 - 3,7 ml/m²/24 h. Mitä enemmän kalvossa on tärkkelystä, sitä alhaisempi on hapenläpäisy. Toisaalta glyserolipitoisuuden kasvaessa hapenläpäisy kasvaa (Coffin ja Fishman 1994).

Kalvojen mekaaniset ominaisuudet

Syötävien kalvojen mekaaniset ominaisuudet ovat yhtä tärkeitä kuin läpäisevyysominaisuudet. Useimmin käytetty testi tässä yhteydessä on vetolujuuden mittaaminen. Tästä mittauksesta voidaan laskea vetolujuus (tensile strength), venymä (elongation), myötövoima (yield strength) ja elastinen moduuli (modulus of elasticity).

Muita tärkeitä mekaanisia ominaisuuksia kalvoilla ovat lävistyslujuus (puncture strength), puhkaisulujuus (burst strength), iskulujuus (impact strength) ja väsyminen (fatigue), repimislujuus (tear strength), joustavuus (flexibility), taivutuskestävyys (flex resistance), kitkakerroin (coefficient of friction) ja tarttuvuus (clinging). Näitä kaikkia ominaisuuksia ei ole vielä tutkittu syötävillä kalvoilla. Chen ym. (1995) on julkaissut metodologian ohuiden kalvojen lävistyslujuuden mittaamiseksi. Joidenkin maitoproteiinien, vehnän gluteenin ja metyyliiselluloosakalvojen lävistyslujuutta (puncture resistance) on mitattu (Banerjee ym. 1994a, Banerjee ym. 1994b, Banerjee 1994c, Chen ym. 1995, Chen ym. 1993, Chen & Wang 1994, Chen ja Zhang 1994). Greener ja Fennema (1989) ovat kehittäneet iskutestin (surface impact test) ja muovautuvuustestin (surface deformation test) mittaamaan syötävien kalvojen kykyä kestää toistuvia pintaan kohdistuvia iskuja ja epätasaisen pinnan aiheuttamaa räsitystä.

Eri materiaaleista valmistetut kalvot käyttäytyvät eri tavoin vetolujuustestissä. Chen (1995) vertasi metyyliiselluloosasta, vehnän gluteenista ja natriumkaseinaatista valmistettuja kalvoja keskenään. Metyyliiselluloosakalvoilla oli suuri vetolujuus ja pieni venyvyys, kun taas proteiinikalvoilla oli heikompi vetolujuus ja suuri venyvyys. Natriumkaseinaattikalvon vetolujuus oli korkeampi kuin gluteenikalvon. Metyyliiselluloosakalvo on luonteeltaan kova ja hauras ja proteiinikalvo taas pehmeä ja sitkeä. Erot perustuvat erilaiseen molekyyliarakenteeseen. Chenin (1995) mukaan proteiinikalvot ovat yleensä vahvoja ja sitkeitä, niillä on suuri vetolujuus ja kohtalainen venymä. Joillakin proteiineilla vetolujuus on samalla tasolla kuin synteettisillä kalvoilla. Proteiinit muodostavat hyvän perusrakenteen syötävissä koostekalvoissa.

Proteiinikalvojen mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä ovat ympäristön kosteus, proteiinien yhdistäminen lipidien kanssa koostekalvoiksi ja pehmittimen määrä ja laatu, heraproteiineilla myös lämpökäsittelyn voimakkuus (Gennadios ym. 1994).

Gennadioksen ym. (1994) mukaan erilaisten proteiinikalvojen vetolujuus vaihteli 0,01 - 10,7 MPa venyvyyden ollessa murtohetkellä 25 - 276 %. Kollageenikalvot olivat vahvimpia ja vehnän gluteenikalvot heikoimpia. Vastaavasti gluteenikalvot venyivät eniten. Synteettisten kalvojen lujuus vaihteli 8,6 - 175 MPa ja venyvyys 20 - 800 %. Polyesteri (PET) oli vahvin ja polyeteeni (LDPE) heikoin. Synteettisistä muoveista venyvin oli etyleenin ja vinyylisetaatin kopolymeeri (EVA).

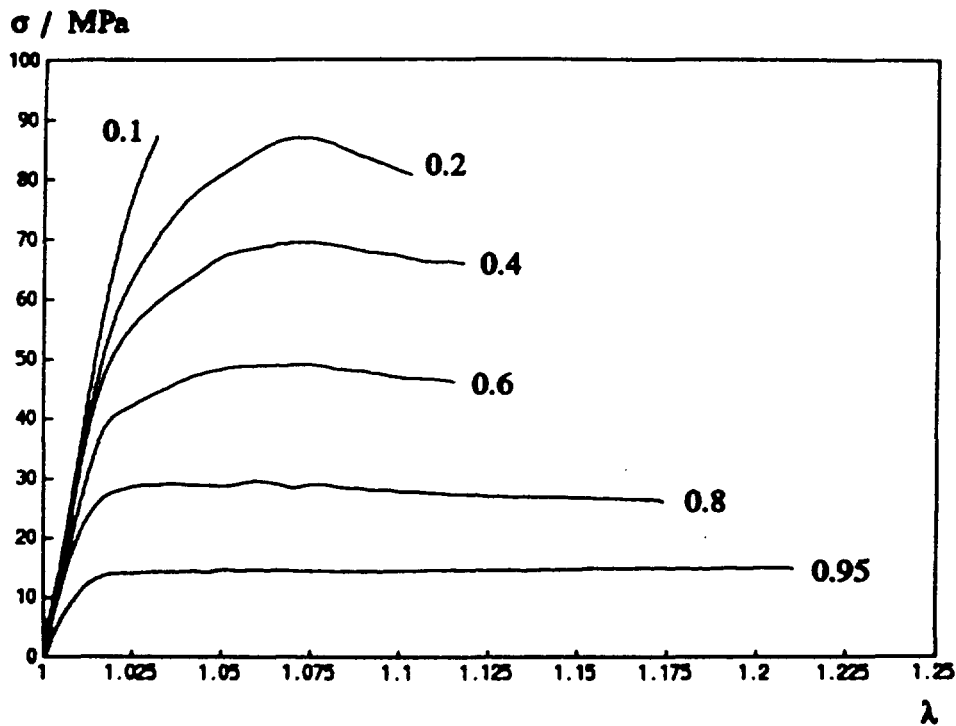
Chen (1995) osoitti, että heraproteiinkonsentraatin (WPC) ja lipidien muodostamissa emulsiokalvoissa lipidien korkeampi sulamispiste lisäsi mekaanista lujuutta. Pehmittimien lisäys proteiiniainekseen muuttaa kalvoa muodostavien polymeerien kolmiulotteista rakennetta muokkaamalla järjestystä ja sitoutuneen energian määrää. Proteiinikalvojen mekaaninen vahvuus heikkenee pehmittimien läsnäollessa. Kun proteiinien suhde pehmittimen määrään kasvaa, kalvon mekaaninen vahvuus kasvaa (Chen 1995). Myös pehmittimen laatu on tärkeä. McHugh ja Krochta (1994d) totesivat sorbitolilisäyksen tekevän heraproteiini-isolaattikalvoista jähkempiä ja murtuvampia kuin glyserolin.

Maitoproteiinikalvojen mekaanista kestävyyttä voidaan kalvojen valmistusvaiheessa parantaa mikrofluidisaatiolla (Banerjee ym. 1994b, Chen ym. 1993). Mikrofluidisaatio-prosessiin sisältyy voimakasta mekaanista muokkausta, nimittäin leikkausta (shearing), molekyylien rakenteenmuutoksia (cavitation) ja yhteentörmäyksiä. Nämä helpottavat molekyylien vuorovaikutusta vahvemman kalvon muodostamiseksi. Ultraääntä on myös kokeiltu maitoproteiinikalvojen valmistuksessa korvaamaan tavanomaista mekaanista homogenointia (Banerjee ym. 1994c, Chen ym. 1995). Tulokset olivat lupaavia sekä vedenkestävyyden että kalvojen mekaanisen kestävyuden parantamisessa.

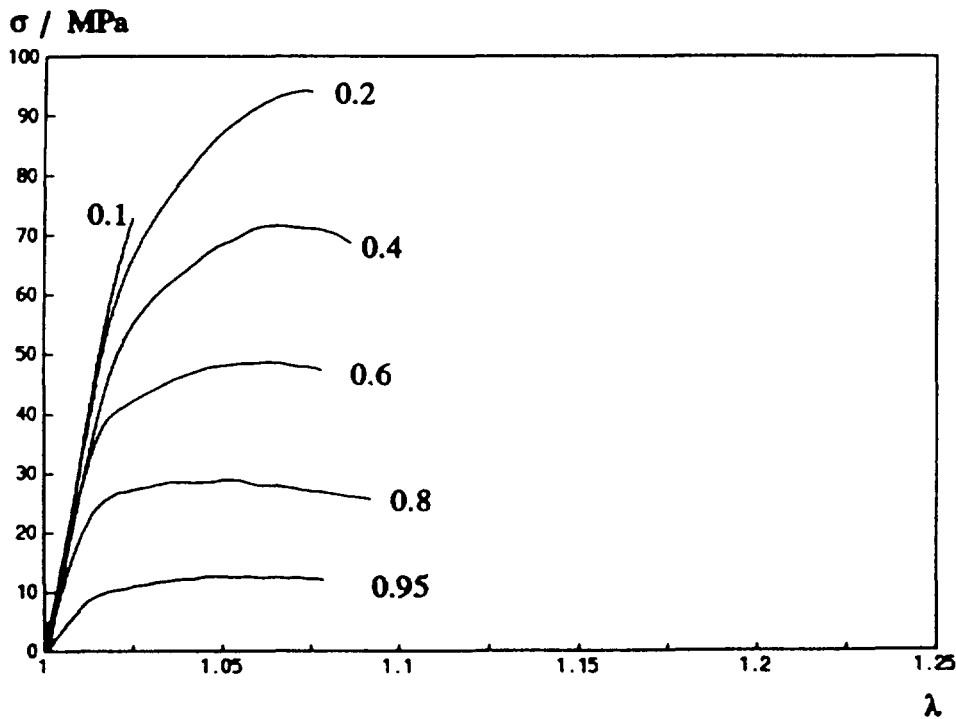
Bader ja Göritz (1994b) selvittivät amyloosimaissitärkkelyskalvojen lujuuksia eri kosteuksissa 20 °C:n lämpötilassa. Kalvot valmistettiin rasvattomasta ja tavanomaisesta amyloosimaissitärkkelyksestä (kuivattu 60 °C:n lämpötilassa) ja varastoitettiin sen jälkeen eri kosteuksissa. Kalvot, jotka oli säilytetty 10 %:n RH:ssa, olivat hauraita ja lasimaisia kuvat 2 ja 3). Suuremmissa kosteuksissa kalvojen lujuus väheni. Rasvattomasta amyloosimaissitärkkelyksestä valmistettu kalvo oli venyvä yli 80 %:n kosteudessa (kuva 2). Tavanomaisesta, rasvapitoisesta amyloosimaissitärkkelyksestä valmistetun kalvon venyvyys ei poikennut eri kosteuksissa. Tämän selitettiin johtuvan amyloosilipidikomplekseista.

Fishmanin ym. (1996) mukaan pektiini-amyloosimaissitärkkelyskalvojen (100/0, 90/10, 70/30 tai 55/45) lujuus oli korkeimmillaan, kun glyserolipitoisuus oli 30 %. Kalvon lujuus heikkeni, mitä suurempi oli pektiinipitoisuus. Kalvon venyvyyden todettiin lisääntyvän selvästi yli 30 %:n glyserolipitoisuuksilla. Kalvon lujuuteen vaikutti myös kalvon kosteuspitoisuus. Kalvon lujuus oli n. 30 MPa, kun glyserolipitoisuus oli 30 % ja kosteus 0 %. Kosteudessa 57 % oli kalvon (30 % glyserolia) lujuus alle 20 MPa. Vastaavasti kalvon venyvyys kasvoi kosteuden kasvaessa. Pektiniin ja tärkkelyksen todettiin

sekoittuvan hyvin toisiinsa (Fishman ym. 1996). Coffin ja Fishman (1993) mukaan pek-
tiini-tärkkelyskalvojen lujuus oli 30 MPa ja venyvyys 1 - 3 %.



Kuva 2. Rasvattoman amyloositärkkelyskalvon vetolujuus (MPa) ja venymä (λ) eri ympäristön kosteusolosuhteissa (%) (Bader ja Göritz 1994b).



Kuva 3. Tavanomaisen amyloositärkkelyskalvon vetolujuus (MPa) ja venymä (λ) eri kosteusolosuhteissa (Bader ja Göritz 1994b).

Kalvojen aistinvaraiset ominaisuudet

Syötävien kalvojen tulisi olla hajuttomia, mauttomia ja joustavia sekä läpinäkyviä tai läpikuultavia kalvossa käytettyjen aineiden ja niiden puhtauden mukaan. Joissakin tapauksissa on mahdollista parantaa elintarvikkeiden ulkonäköä, esim. lisätä kiiltoa kalvon avulla. Tavoitteena voi olla myös tahmeuden vähentäminen. Morr (1989) havaitsi heraproteiinikonsentraatilla (WPC) olevan ongelmana pilaantuneen hajun muodostuminen varastoinnin aikana. Syyksi hän mainitsee WPC:hen jääneen rasvan ja ei-entsymaattisen ruskettumisen. Joissakin tapauksissa pieni määrä voiöljyä on eduksi kalvojen ominaisuuksille. Se lisää kalvojen vedensalpauskykyä.

Syötävien kalvojen sulavuus

Syötävien kalvojen sulavuudesta ihmisen elimistössä on vain vähän tutkimuksia. On tärkeää, että kalvorakenteet hajoavat ruoansulatuselimistössä tai poistuvat aiheuttamatta terveydellistä haittaa. Garcia-Rodenas ym. (1994) vertasivat in vitro -kokeissa kaseiinin ja gluteiinin trypsiinin katalysoimaa proteolyysiä kalvoissa ja käsittelemättömissä proteiineissa. Kaseiinilla eroja ei havaittu. Gluteiinilla ei saatu yksiselitteisiä tuloksia: käsittelemättömissä näytteissä reaktion nopeusvakio oli suurempi kuin kalvoissa, mutta kalvonäytteissä katkenneiden peptidisidosten määrä oli suurempi. Tulos johtui todennäköisesti gluteiinin rakenteellisista ominaisuuksista. Mahmoud ja Savello (1993) totesivat transglutaminaasientsyymien avulla valmistettujen α -laktalbumiini- ja β -laktoglobuliinikalvojen hajoavan proteolyyttisten entsyymien, trypsiinin ja α -kymotrypsiinin vaikutuksesta. Myös Motoki ym. (1987) osoittivat valmistamiensa α_{s1} -kaseinaattikalvojen hydrolysoituvan kymotrypsiinillä.

Allergiat

Valmistettaessa syötäviä kalvoja on syytä muistaa, että proteiiniallergiaa (vilja- ja maitoproteiinit) ja laktoosi-intoleranssia esiintyy väestössä. Maitoproteiineista sekä kaseiini- että heraproteiinit sisältävät allergeeneja. Monet prosessiin liittyvät tekijät vaikuttavat maitoproteiinien allergiseen vasteeseen. Lämpökäsittely vähentää niiden antigeenisyyttä. Tosin lämpökäsittelyn on silloin oltava suuritehoinen. Toinen antigeenisyyttä vähentävä tekijä on entsyymaattinen hydrolyysi. Käytettäessä elintarvikkeissa maitoproteiineista valmistettuja syötäviä kalvoja allergiamahdollisuus on otettava huomioon ja tuoteselosteiden täytyy sisältää tiedot näiden proteiinien käytöstä.

2.6 KALVOJEN KÄYTTÖSOVELLUKSIA

2.6.1 Perinteiset käyttökohteet

Elintarvikkeen suojaaminen syötävällä päällyksellä ei ole uusi idea. Syötäviä kalvoja on perinteisesti käytetty parantamaan elintarvikkeen ulkonäköä ja säilyvyyttä. Jo useita satoja vuosia sitten kiinalaiset päällystivät vihannekset ja hedelmät syötävällä vahalla ja menetelmää käytetään vieläkin. Vahaa on perinteisesti käytetty omenoiden (Fisher ja Britton 1940), sitrushedelmien, kurkun ja vihreän tomaatin pinnalla estämään tuotteen kuivumista varastoinnin aikana (Baldwin 1994). Britit sulkiivat pilaantuvat elintarvikkeet rasvan sisään (silavointi) jo 1500-luvulla. Suklaapäällykset makeisissa, lipidikalvot lihan pinnalla ja soijaproteiinin käyttö Aasian maissa tiettyjen ruokien säilyvyyden parantamiseen ovat myös ennestään tuttua teknologiaa. Yleisesti käytetyt gelatiini, kapselit, makkaran kuoret, suklaa-, sokeri- ja vahapäällystyksset ovat syötäviä filmejä. Kalvojen suojaava vaikutus perustuu siihen, että ne läpäisevät heikosti kaasuja ja vesihöyryä tai että niillä on antimikrobinen vaikutus (Kester ja Fennema 1986, Baldwin ym. 1995, Donhowe ja Fennema 1994). Kuivattujen rusinoiden säilyvyyttä ja rakenteellisia muutoksia, kuten tahmautumista, on estetty päällystämällä rusinat mineraaliöljyllä (Kochhar ja Rossell 1982).

Lihan säilyvyyttä on lisätty erilaisilla polysakkaridikalvoilla. Käytettyjä polysakkarideja ovat mm. alginaatti, karrageeni, selluloosaeetterit, pektiini ja muunnetut tärkkelykset. Kuitenkin nämä kalvot kestävät heikosti vettä. Tosin kosteina ne suojaavat tuotetta kuivumiselta. Alginaattia ja tärkkelystä on käytetty pihvien, sianlihan ja kanan päällysteenä antamaan tuotteeseen mehukkuutta. Pakastettujen katkarapujen, kalan ja makkaran säilyvyyttä on parannettu alginaattikalvolla (Baker ym. 1994, Kester ja Fennema 1986).

2.6.2 Tuoreet hedelmä- ja vihannestuotteet

Pakkaamisen muunneltuun ilmaan on todettu pidentävän hedelmien säilytysaikoja. Kuitenkin olosuhteissa, jolloin happipitoisuus on minimoitu, saattaa anaerobisten mikrobin kasvu lisääntyä. Tämän vuoksi suuntauksena onkin löytää ns. älykkäitä ja aktiivisia kalvo- ja pakkausmateriaaleja ja tekniikoita (Labuza 1996). Hedelmien ja kasvien pintaan valetut syötävät kalvot voivat toimia ns. älykkäänä pakkauskalvona toimien kaasujen, kuten happi, hiilidioksidi ja eteeni, sekä kosteuden säätelijänä (Ben-Yehoshua ym. 1994). Avena-Bustillos ja Krochta (1993) ovat arvioineet, että kaseiinikalvot voisivat olla vihanneksilla ja hedelmillä vaihtoehto muunnetun ilmakehän pakkaamiselle.

Kuoritut, pilkotut ja viipaloidut vihannekset ja hedelmät säilyvät biologisesti aktiivisina ja soluhengitys jatkuu. Käsittelyn vaikutuksesta esim. kasvien soluseinämät vaurioituvat ja kasvista koossapitävä turgoripaine alenee, jolloin säilyvyys huononee. Kalvojen

avulla voidaan parantaa tuotteen säilyvyyttä (Wong ym. 1994, Baldwin 1994, Baldwin ym. 1995). Natriumkaseinaatin ja steariinihapon emulsiopäällyksen on todettu lisäävän kuorittujen porkkanoiden säilyvyyttä ja vähentävän niiden kuivumista (Cuq ym. 1995, Wong ym. 1994). Kaseinaatti-lipidi-emulsiopäällysteiden on todettu selvästi vähentävän kuorittujen porkkanoiden ja kesäkurpitsan kuivumista (Avena-Bustillos ym. 1994a, 1994b).

Tomaatin pintaan valetun proteiinikalvon on todettu hidastavan tomaatin kypsymistä ja värin muuttumista vaaleanpunaisesta punaiseksi. Maissin zein-proteiinikalvolla päällystettyjen tomaattien hyllykää onnistuttiin pidentämään kuusi vuorokautta (Park ym. 1994). Howard ja Dewi (1995) valoivat selluloosapohjaisen (Nature Seal™) kalvon kuorittujen porkkanoiden päälle. Päällystetyt porkkanat pakattiin polyeteenipussiin, joka kuumasaumattiin kiinni. Näytteet säilytettiin 1,7 °C:n lämpötilassa viiden viikon ajan. Pakkauksista määritettiin happi-, hiilidioksidi-, etanoli- ja asetaldehydipitoisuudet. Porkkanoiden väri sekä aistinvarainen ja mikrobiologinen laatu määritettiin. Kalvo porkkanan pinnalla esti värin häviämisen verrattuna vertailuporkkanaan. Lisäksi päällystetyt porkkanat arvioitiin paremmiksi aistittavilta ominaisuuksiltaan. Pakkauksen kaasupitoisuudet ja mikrobiologinen laatu eivät poikenneet vertailunäytteestä. Toisaalta Howardin ja Dewin (1996) jatkotutkimukset osoittivat, että kuorittujen porkkanoiden, päällystettynä Nature Seal™ materiaalilla, terpenoidi- ja karotenoidipitoisuuksien laskua varastoinnin aikana ei voitu ehkäistä (Howard ja Dewi 1996).

2.6.3 Kuivatut hedelmät, vihannekset ja pähkinät

Kuivattuja hedelmiä ja vihanneksia on suojattu kaseiinia sisältävillä laminaattipäällysteillä kosteudelta ja hapettumiselta (Cole 1965). Dekstriinillä päällystettyjen omenaviipaleiden tummuminen oli vähäisempää kuin päällystämättömien (Nisperos-Carriedo 1994). Tärkkelyshydrolysaatteja on käytetty parantamaan mantelin ja omenaviipaleiden rakennetta sekä kuivatun aprikoosin aromi on saatu säilymään paremmin (Nisperos-Carriedo 1994). Heraproteiinikalvojen erinomaista kykyä pidättää happea on käytetty estämään pähkinöiden härskiintymistä (Mate ja Krochta 1995). Munan albumiinilla ja soijaproteiinilla on kyetty merkittävästi vähentämään kosteuden haihtumista rusinoista (Bolin 1976).

Moore ja Robinson (1968) kehittivät amyloosipohjaisen päällystysmateriaalin kuivaetuille hedelmille. Kuivattujen hedelmien rakenne muuttuu varsinkin silloin, kun niitä säilytetään kosteissa olosuhteissa. Tällöin hedelmät tarttuvat toisiinsa. Amyloosista valmistetut kalvot olivat hauraita ellei plastisointiainetta käytetty. Plastisointiaineet, joita ehdotettiin käytettäväksi olivat glyseroli, lesitiini, maissisiirappi, sorbitoli, mannitoli, asetyloity glyseroli ja pitkäketjuiset rasvahapot. Paras plastisointiaineen ja amylo-

sin suhde oli valittavissa 20:80 - 60:40:een sen mukaan, mitä plastisointiainetta käytettiin. Rusinat päällystettiin reseptin 1 mukaan seuraavasti:

Resepti 1

Maissin amyloosi	40 g
Vesi	360 g
Asetyloity monoglyseroli	40 g
Polyoksietyleeni sorbitaanimonostearaatti	2 g

Vesi ja amyloosi kuumennettiin höyrykeittimessä 146 °C:n lämpötilaan 30 s:n ajaksi. Muut valmistusaineet liuotettiin 158 g:aan kuumaa vettä ja yhdistettiin amyloosiliuokseen. Liuos sumutettiin rusinoiden päälle ja jäädytettiin, kunnes geeli oli muodostunut. Tämän jälkeen rusinoita kuivattiin 50 °C:n lämpötilassa 30 min:n ajan. Viikon säilytyksen jälkeen kalvo rusinoiden pinnalla oli kirkas ja ehjä. Lisäksi rusinat olivat pysyneet irrallaan.

Kuivatut taatelit päällystettiin reseptin 2 mukaan seuraavasti:

Resepti 2

Maissin amyloosi	680 g
Maissisiirappi (DE42)	1,1 kg
Vesi	9 kg

Raaka-aineet sekoitettiin ja kuumennettiin höyrykeittimissä 149 °C:n lämpötilaan 30 s:n ajaksi. Taatelit kastettiin yksitellen liuokseen. Kastetut taatelit asetettiin vahatun paperin päälle huoneen lämpötilaan, kunnes päällys oli geeliytynyt. Päällys oli viikon säilytyksen jälkeen kirkas ja tasainen (Moore ja Robinson 1968).

2.6.4 Monikomponenttituotteet

Useista komponenteista ja osista koostettujen elintarvikkeiden ongelmana on veden siirtyminen eri komponenttien kesken. Samalla saattavat väriaineet siirtyä komponentista toiseen. Rusinat, makeiset ja suklaapäällysteiset tuotteet, kuivat keksit, pitsan kuori ja täytetyt leivonnaiset voivat muuttua rakenteellisesti kosteuden vaikutuksesta. Veden siirtymisen hallinta monikomponenttielintarvikkeissa on tärkeää niiden säilyvyydelle ja laadulle. Kosteuden siirtymistä voidaan vähentää pienentämällä vesihöyrynpainetta komponenttien välillä suolan, sokereiden tai polyolien avulla. Kaikissa tapauksissa tämä ei kuitenkaan ole mahdollista, sillä tuotteen aistinvarainen laatu saattaa muuttua huonommaksi (Cuq ym. 1995, Baker ym. 1994). Syötävät päällysteet ja kalvot ovat myös

yksi mahdollisuus estää kosteuden siirtymistä eri komponenttien ja osien välillä (Guilbert 1986, Cuq ym. 1995, Baker ym. 1994).

Esimerkiksi kuiva viljamysli, jossa on rusinoita, muuttuu säilytyksen aikana tahmaiseksi ja paakkuseksi. Rusinoiden kosteus on 13 - 18 % ja kuivan viljan 2 - 3 %. Kuiva tärkkelyspitoinen materiaali pehmenee ja muuttuu rakenteeltaan epämiellyttäväksi, kun sen a_w on 0,35 - 0,5. Rusinat kuivuvat, kun niiden kosteuspitoisuus putoaa alle 13 %:n. Rusinoiden päällystäminen mehiläisvahalla tai mehiläisvahan ja rasvan seoksella parantaa tuotteen säilyvyyttä, kun kosteus ei pääse siirtymään komponenttien kesken (Lowe ym. 1962, Watters ja Brekke 1959, Baker ym. 1994). Kakkumassoihin käytettäviä kuivattuja hedelmiä on päällystetty asetyloidulla monoglyseridillä, kookosrasvalla tai konditoriarasvalla (Shea 1970, Baker ym. 1994).

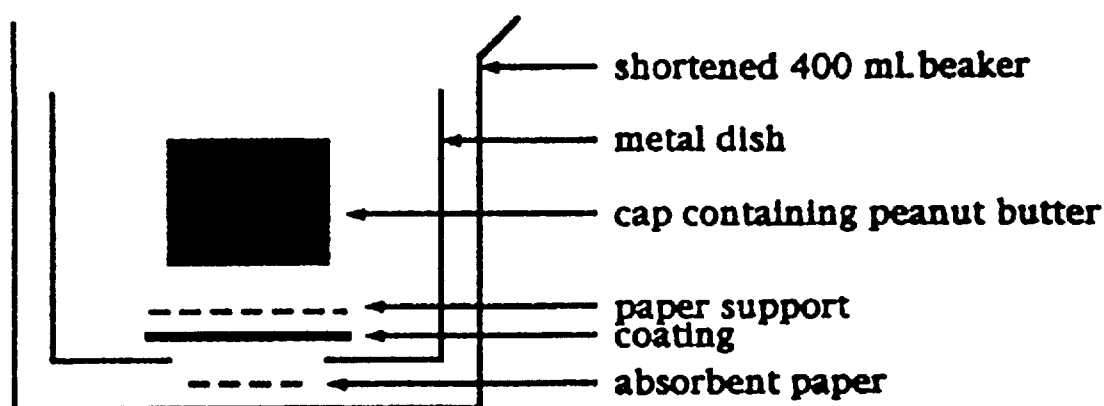
Pakastepitsoihin ja täytettyjen piirakoiden kuoren ja täyteen väliin valettu lipidikalvo estää veden siirtymisen komponenttien välillä. Metyyliselluloosan (MC) ja mehiläisvahakalvon vedenkesto on todettu yhtä hyväksi kuin kaupallisten synteettisten kalvojen. Näitä kalvoja on sovellettu kakkuihin. Metyyliselluloosa ja hydroksipropyloity metyyli-selluloosa (HPMC) yhdistettynä tyydyttyneisiin rasvahappoihin (C16 ja C18) kestää hyvin korkeita kosteuspitoisuuksia (a_w 0.97) alhaisissa lämpötiloissa (Kester ja Fennema 1989a, 1989b, Baker ym. 1994).

Maltodekstriinikalvo (DE 10) jäätelön ja suklaakuorrutteen välissä esti suklaan murenemisen jäätelöä syötäessä (Youcheff ja Perkins 1991). Maltodekstriini (33 % kuiva-aine) sumutettiin jäätelön pintaan (0,07 g/mm²), minkä jälkeen se kuorutettiin suklaalla. Kalvon paksuus oli 0,1 - 0,2 mm. Kalvo ei vaikuttanut jäätelön aistittavaan laatuun, kun päällystettyä jäätelöä verrattiin jäätelöön, jossa ei ollut kalvoa (Youcheff ja Perkins 1991).

Brake ja Fennema (1993) tutkivat lipidien migraation vähentämistä konditoriatuotteissa pektiini- ja amyloositärkkelyskalvojen avulla. Lipidien migratoituminen suklaatuotteissa, joissa on pähkinöitä, tai kekseissä, joissa on suklaapaloja, on ongelma. Kalvomateriaaleina käytettiin korkeasti metyloitua pektiiniä ja esiliisteröityä, hydroksipropyloitua (5 %) amyloosia (50 %). Makeutusaineita olivat dekstroosi, fruktoosi, korkeafruktoosisiirappi ja sakkaroosi. Massa valmistettiin sekoittamalla raaka-aineet toisiinsa välttämällä paakkujen muodostumista. Sen jälkeen massa keitettiin sekoittaen kunnes a_w 0,5 saavutettiin (n. 115 °C). Paras tärkkelysseos saatiin reseptillä (% painosta): 2,4 tärkkelystä, 14,6 sakkaroosia, 14,6 fruktoosia, 14,6 dekstroosia, 34,1 korkea fruktoosisiirappi ja 19,5 vettä. Paras pektiiniseos saatiin reseptillä (% painosta), jossa oli 1,0 "rapid set" pektiiniä, arabikumia 0,2, sakkaroosia 14,8, fruktoosia 14,8, dekstroosia 14,8, korkea fruktoosisiirappia 34,7 ja vettä 19,8. Jäiset pähkinävoipallot kastettiin 60 °C:seen päällystemateriaaliin ja pallot asetettiin suodatinpaperille ja säi-

lytettiin 21 °C:n lämpötilassa neljän kuukauden ajan. Öljyn migraatioitumista ja näytteen kiteytymistä seurattiin visuaalisesti.

Lipidin migraatioitumista konditoriatuotteista tutkittiin erityisellä gravitaatioon perustuvalla menetelmällä läpäisykammiossa (kuva 4). Testiä varten päällystysaine sumutettiin suodatinpaperin pintaan (0,5 mm:n paksuus). Näyte jäähdytettiin huoneen lämpötilaan. Näyte asetettiin metalliseen pidikkeeseen, jossa oli halkaisijaltaan 4,2 cm:n aukko (koutauuspinta alaspäin). Pähkinävoikuutionäyte asetettiin päällysmateriaalin päälle. Migraoitua öljyä valui kalvoon ja siitä edelleen alla olevaan absorboivaan paperiin.



Kuva 4. Braken ja Fenneman (1993) lipidien migraatiotutkimuksessa käytetyn läpäisykammion poikkileikkaus.

Läpäisevyyskammio asetettiin suljettuun lasikammioon, joissa oli vedellistä glyserolia kosteuden vakioimiseksi. Varastointia varten kammio asetettiin vesihauteeseen 30 °C:n lämpötilaan. Migraoitunut öljy erotettiin suodatinpaperista heksaanilla ja määritettiin linoleenihappo. Vertailunäytteet määritettiin gravimetrisesti. Päällysmateriaali valettiin suklaan ja pähkinävoin väliin ja näyte arvioitiin aistinvaraisesti. Näytteistä arvioitiin pureskeltavuus, kumimaisuus ja ulkoiset ominaisuudet. Parhaat suoja-ominaisuudet saatiin hydroksipropyloidulla tärkkelyksellä ja metyloidulla pektiinillä. Lipidin migraatioituminen kalvojen läpi oli olematonta näillä kalvoilla. Aistinvaraisen arvioinnin mukaan paras kiinnittyminen, geelimäisyys ja viskositeetti saatiin korkeasti metyloidulla pektiinillä.

2.6.5 Tuotteen mikrobiologisen säilyvyyden parantaminen kalvon avulla

Kalvo tuotteen pinnassa voi toimia aktiivisena säilyvyyden edistäjänä luovuttaen esimerkiksi säilöntäaineita tuotteeseen tai se voi alentaa tuotteen pinnan pH:n siten, ettei mikrobien kasvua voi tapahtua (Cuppett 1994). Esimerkiksi Cuqin ym. (1995) keräämän

kirjallisuuden mukaan kalsiumalginaattikalvo ehkäisee mikrobien kasvua lihan pinnalla. Tämän on arvioitu johtuvan kalsiumkloridista (Cuq ym. 1995). Myös kitosaanikalvo ehkäisi mikrobien lisääntymistä. Kitosaanimolekyyli todennäköisesti ehkäisee mikrobien kasvua. Maissin zein-proteiinikalvo kananmunan pinnassa estää mikrobien pääsyn munan sisäosiin (Cuq ym. 1995).

Säilöntäaineen diffuusio kalvon läpi tuotteeseen riippuu useasta tekijästä: kalvomateriaalista, elintarvikkeen luonteesta (mm. a_w , pH) ja säilytysolosuhteista (lämpötila, säilytysaika) (Cuq ym. 1995). Maitohapon lisääminen proteiinikalvoon alentaa tuotteen pinnan pH:ta, jolloin tuotteen säilyvyys paranee. Agar- ja karrageenikalvot alentavat pinnan pH:ta noin 0,5 yksikköä (Cuq ym. 1995).

Synteettiseen muoviin pakatut keskikosteat elintarvikkeet pilaantuvat helposti. Tällöin tuotteen pinnan kosteuspitoisuus saattaa kasvaa, jolloin se muodostuu hyväksi kasvualustaksi mikrobeille. Antimikrobisia aineita on lisätty kalvoon estämään hiivojen, sienten ja bakteerien kasvua säilytyksen aikana. Tavallisimmin käytettäviä antimikrobisia aineita ovat bentsoehappo, natriumbentsoaatti, sorbiinihappo, kaliumsorbaatti ja propiionihappo (Cuppert 1994). Kalvoihin voidaan myös yhdistää mikrobien tuottamia bakteriosideja, kuten *Lactococcus lactis* -mikrobin tuottamaa nisiiniä estämään *Listeria monocytogenesin* kasvua (Guilbert ym. 1996). Chinnan ja Beuchat (1996) kehittivät hydroksipropyylimetyyliselluloosa-kalvon, johon lisättiin *Salmonellaa* tuhoavaa orgaanista happoa. Antimikrobinen kalvo ei ainoastaan tuhonnut *Salmonellaa* vaan lisäsi myös tomaatin säilyvyyttä.

Leivonnaiset, joiden vesipitoisuus on korkea (piirakat, juustokakut, tätekakut), ovat herkkiä mikrobiologiselle pilaantumiselle (*Staphylococcus aureus*). Myös näiden tuotteiden mikrobiologista säilyvyyttä on mahdollista parantaa aktiivisilla syötävillä päällysteillä. Cha ym. (1993) valoivat kappakarrageenista, tärkkelyksestä ja sorbiinihapon seoksesta päällyksen kurpitsapiirakan pintaan. Kurpitsapiirakan todettiin säilyvän mikrobiologisesti moitteettomana seitsemän vuorokautta huoneenlämpötilassa (Cha ym. 1993).

2.6.6 Kapselointi

Makuaineiden kapselointi (Godshall ja Solms 1992) ja maun vapautuminen hitaasti tuotteeseen on haluttu ominaisuus useissa elintarvikkeissa, makeisissa (purukumi) ja mikroaaltouunileivonnaisissa. Käytössä olevat kapselointimenetelmät perustuvat spraykuivaukseen ja ekstruusiotekniikkaan (Godshall ja Solms 1992, Reineccius 1994) sekä jet-keitimen käyttöön (lipidien mikrokapselointi) (Eskins ym. 1996).

Tällä hetkellä 90 % kapseloinnista tehdään spraykuivaus-tekniikalla. Kapseli suojaa makuainetta hajoamiselta ja haihtumiselta säilytyksen aikana. Spraykuivauksessa kapselointiaineina on käytetty maltodekstriinejä, maissisiirappia, modifioituja tärkkelyksiä ja arabikumia (Reineccius 1994).

Ekstruuderissa kapselointimateriaali sulatetaan käyttäen vain vähän vettä (15 %). Kapseloitava aine (10 - 20 % kuiva-aineesta) lisätään ekstruuderiin, jolloin muodostuu emulsio. Tämän jälkeen massa ekstrudoidaan suulakkeen läpi. Ekstrudoidut palat jäädytetään kylmässä isopropanoliliuoksessa, jolloin muodostuu amorfinen lasimainen rakenne. Kapselointiaineena on käytetty arabikumia, modifioituja tärkkelyksiä, maltodekstriiniä ja maissisiirappia (Reineccius 1994).

Modifioidun tärkkelyksen (oktenyyilisukkinaatti), jonka substituutioaste on 0,02, on todettu hyväksi kapselointimateriaaliksi. Maltodekstriinistä valmistettu kapseli toimii puolestaan hyvin hapen sulkijana. Kuitenkin näiden materiaalien haittana on heikko vedenkesto (Reineccius 1994).

2.6.7 Sekalaisia käyttökohteita

Proteiinikalvoilla on odotettavissa monentyypisiä sovelluksia elintarviketeollisuudessa. Ne soveltuvat hyvin pienten yksittäisten kappaleiden kuten herneiden, papujen, pähkinöiden ja marjojen päällystämiseen (Gennadios ja Weller 1990). Feeney ym. (1993) kehittivät proteiinipäällysteen, jolla elintarvikkeet voidaan käsitellä ennen öljyssä tapahtuvaa kypsytyä. Proteiinikalvo vähentää öljyn tunkeutumista tuotteeseen valmistuksen aikana. Mikroaaltouunissa kypsennettävissä tuotteissa syötävä kalvo tuotteen pinnassa saattaa parantaa mikroaaltojen tehoa (Huang ja Simon 1990). Mes (1986) käytti syötävää päällystettä juustopohjaisten tuotteiden suojaamiseen pakastuksen ja sitä seuraavan kuumennuksen aikana. Myös van Arem ja Hup (1994) ja Kolster ym. (1994) ovat kehittäneet juustolle sopivan proteiinia sisältävän syötävän päällysteen. Likovic ja Vallat (1994) ovat kehittäneet juusto-, liha- ja suklaavalmisteille syötävän päällyskalvon, jota käytetään tuotteen koristeluun. Kalvon kiinnitysaineena on hera. Maser (1987) on osoittanut, että kollageenia ja gluteenia sisältävää päällystettä voidaan käyttää makkarassa. Useita patenteja on haettu tietyn koostumuksen omaavalle syötävälle päällykselle ja päällystämiseen käytettäville laitteille (Kennedy ja Kennedy 1982, Kaufman ym. 1985, Rizzotti ja Tilly 1988, Ishii ym. 1985, Porter ja Woznicki 1985, Porter ja Woznicki 1987, Lechte ja Meising 1987, Nagai ym. 1995). Kaseiinin käyttöä vesiliukoisten ”taskujen” valmistuksessa on myös tutkittu (Georgevits 1967).

Asetyloity monoglyseridikalvo pakastetun lohien pinnalla vähensi veden haihtumista ja jääpoltteen muodostumista. Lisäksi kalan rasvojen hapettuminen väheni (Stuchell ja Krochta 1995). Vihreän espanjanpippurin kosteuden haihtuminen varastoinnin aikana

väheni selvästi, kun pippuri oli päällystetty mineraaliöljypohjaisella PacRite^RDurafresh -materiaalilla (Lerdthanankul ja Krochta 1996). Kalkkunan rintapalojen heksanaalipitoisuudet olivat alhaisemmat, kun ne oli päällystetty maissin zeinproteiinikalvolla, johon oli yhdistetty antioksidanttia (BHA) ja emulgointiaineita (monoglyseridi), kuin polyvinylikloridikalvoon (PVDC) pakattuna. Zein-proteiinikalvosta migratoitunut antioksidantti todennäköisesti esti kalkkunan rasvoja hapettumasta (Herald ym.1996).

2.6.8 Kaupalliset kalvomateriaalit ja niiden käyttö

Tällä hetkellä erityisesti japanilaiset, amerikkalaiset ja australialaiset ovat kiinnostuneita syötävistä pakkausmateriaaleista. Mitsubishi Rayon Co. Ltd on kehittänyt syötäväksi kelpaavia pakkaus- ja päällystysmateriaaleja (Anon 1991). Soafil-kalvot, Soaperl-kapselit ja Soaace-pinnoitteet on valmistettu vesiliukoisista polysakkarideista. Valmistajan mukaan Soafil-kalvot soveltuvat tahmeiden ruokien, mikroaaltouuniruokien ja kuppikkeittojen tai makaroniruokien öljyisten tai jauhemaisten mausteseosten annospussien pakkauksiksi. Kalvot liukenevat lisäämällä vettä tai keittämisen aikana. Kalvot sopivat koneelliseen pakkaamiseen, ja ne ovat kuumasaumattavia ja painettavia. Soaperl-kapselit liukenevat kuumaan veteen. Niihin voidaan pakata aromi- ja väriaineita ja öljyisiä mausteita. Soaace on valmistettu karrageenipohjaisesta vesiliukoisesta polysakkaridista. Se on adhesiivinen, pidättää vettä ja muodostaa kalvoja. Se säilyttää pakasteiden tuoreuden ja estää leivityksen irtoamisen pakastekalasta. Katkaravut ja makrillit voidaan upottaa ennen pakastusta minuutiksi Soaaceen, jolloin tuotteen painohäviöt varastoinnin aikana ovat pienemmät sekä ulkonäkö ja maku paremmat sulatuksen jälkeen.

Chris Craft Industrial Products on kehittänyt täysin veteen liukenevan MonoSol LXP-1832 -kalvomateriaalin, joka on selluloosapohjainen. Kalvoa voidaan työstää perinteisillä muovin työstöön tarkoitetuilla laitteilla. Kalvoon voidaan pakata esim. entsyymejä tai muita pölyäviä ja hankalasti annosteltavia ruoka-aineita helpottamaan tuotantoprosessia (Chris Craft Industrial Products 1995a, 1995b, 1995c, 1996).

Japanissa on jo markkinoilla ja käytössä useita hiilihydraattipohjaisia syötäviä kalvomateriaaleja (taulukko 2). Käyttökohteita ovat esim. lääkkeet, makeiset, upporasvassa paistettavat tuotteet, sushi, keksit, purukumi ja katkarapujen kuivumisen estäminen jääkaappilämpötilassa. Syötävien kalvomateriaalien käyttöä Japanissa rajoittaa osaksi niiden korkea hinta verrattuna synteettisiin muovimateriaaleihin.

Taulukko 2. Japanilaisia hiilihydraattipohjaisia syötäviä kalvomateriaaleja ja niiden käyttökohteita sekä valmistajia (Tanaka 1996).

Kauppanimi	Materiaali	Käyttökohde	Valmistaja(t)
Shellac	Hyönteisen erittämä polysakkaridi	Lääkkeet	Showa Sangyo
Oblate	Perunatärkkelys	Lääkkeet, makeiset, upporasvassa paistettavat tuotteet, Sushi, keksit ja purukumi	Yamamoto Oblate Kokko Oblate Kyokko Oblate Kowa Shokuhin Ii-Kagaku
Pullulan	Fermentoitu tärkkelyksestä (<i>Aureobasidium pullulans</i>)	Maku- ja väriaineiden kantajana, suunraikastajakalvot	Osaka Chemical & Alloy Hyashibara, Co., Ltd
Soyafibe	Soijapavusta eristetty liukoinen polysakkaridi	Lääkkeiden kapselointi	Fuji Oil
Sorfil	Karrageeni	Kalvo: keittojauhepusi, pakkauskalvo mikroaaltoruoille	MRC Polysaccharide
Sorpearl	Karrageeni	Kapseli öljypitoisille aineille	MRC Polysaccharide

Proteiinipohjaisia kalvomateriaaleja ovat Yuba, Soyafil, maissin zein ja kollageeni (Tanaka 1996). Yuba kuuluu Japanissa päivittäiseen ruokailuun. Valmistusaineena on soijamaito. Kuumennettaessa soijamaitoa proteiini denaturoituu ja kalvo muodostuu rajapintaan. Kalvo nostetaan pinnalta ja annetaan kuivua. Kaupallisesti soijaproteiini-kalvoa myydään kauppanimellä Soyafil. Maissin zein-proteiinista saadaan vettä kestäviä kalvoja. Erityisesti ns. tablettimaiset terveystuotteet päällystetään zein-kalvolla. Tuotteen hapettuminen, kuivuminen, kastuminen ja tarttuminen vähenee sekä kalvo estää epämiellyttävien hajujen ja aromien vapautumista tuotteesta (valkosipulikonsentraatti). Myös ns. täsmälääkkeitä on päällystetty zein-proteiinilla, jolloin lääke vapautuu vasta haluttuna aikana tai halutussa paikassa. Zein-proteiinista valmistetaan lisäksi erillisiä kalvoja, joihin on yhdistetty esim. mauste- ja väriaineita. Sitä on myös käytetty lipidien ja väriaineiden kapselointimateriaalina. Zein-proteiini toimii hyvin myös antioksidanttina estäen monitydyttämättömien rasvahappojen hapettumista kaloissa (Tanaka 1996). Spray-kuivattua kalaöljyjauhetta on valmistettu käyttäen zein-proteiinia. Paahdettujen mantelien hapettumista estettiin zein-proteiinikalvolla (Tanaka 1996).

Australiassa on kehitetty syötäviä kuppeja ranskanperunoille käytettäväksi pikaruoka-paikoissa. Erityisesti lapset ovat pitäneet tästä uudesta ”maukkaasta” pakkaustavasta.

Tavoitteena on tehdä samalla tekniikalla myös hampurilaiskoteloita, liha-alustoja ja munakoteloita (Anon 1992).

Yhdysvalloissa on muutamia yrityksiä, jotka valmistavat syötäviä kalvomateriaaleja. Kuitenkaan varsinaisia kalvoja tai tuotteita, joissa olisi kalvo sellaisenaan, ei ole markkinoilla. Tähän on vaikuttanut kalvojen kalleus (Saarelainen 1996). Toisaalta kuluttajat eivät halua syödä selvästi näkyvää filmiä. Gelatiinia käytetään makkaran kuorimateriaalina ja lihavalmisteiden päällystämiseen (Brecht 1996). GOFFI on kollageenipohjainen materiaali, jota käytetään esikypsennetyissä tuotteissa, kuten kalavalmisteissa, hot dogeissa, kana- ja kalkkunavalmisteissa ja lihavalmisteissa. Tuotteet kypsennetään Cof-fiin käärittynä (Brecht 1996).

Sol-u-Pack on hydroksipropyli-metyyli-selluloosasta valmistettu veteen liukeneva pakkausmateriaali esim. mausteiden annosteluun (Watson Foods Co. 1996). Lisäksi on kehitetty kasviproteiinipohjainen pakkausmateriaali kuivien tuotteiden ja pitsojen pakkaamiseen (Watson Foods Co. 1996). Muita kalvoja valmistavia yrityksiä ovat: Polymer Films Inc. (1996) sekä Chris-Craft Industrial Products (South Holland, IL) (Saarelainen 1996). Molemmat kehittävät parhaillaan metyyli-hydroksyylipropyyli-selluloosaa ja ksantaanikumipohjaista materiaalia. Näitä käytetään myös tuotteiden päällystämiseen.

Vahoista ja hartseista käytetyimpiä ovat shellac, carnauba ja candelilla. Etenkin hedelmiä ja vihanneksia päällystetään näillä materiaaleilla (Saarelainen 1996). MBZ Group valmistaa erityisiä Crystalac-kiilloitteita (makeispinnoitteet, kumit ja shellac) makeisten, lääkkeiden, leivonnaisten, hedelmien, pähkinöiden ja siementen päällystämiseen (Mantrose, Bradshaw, Zinsser Group 1996).

Ksantaani- ja gellankumeja valmistaa Kelco (Kelco 1996). Näitä kumeja käytetään hedelmien, vihannesten, mausteiden ja snack food -elintarvikkeiden päällysteinä ja upporasvassa paistettavien perunoiden pinnassa estämään rasvan imeytymistä tuotteeseen. Alginaattia käytetään vihannesten päällystämiseen.

Freeman Industries valmistaa maissin zein-proteiinia, jota käytetään lääkkeiden, mausteiden ja öljyjen kapselointiin (Saarelainen 1996). Garuda Internationalin Zumbroksikkö valmistaa tuotetta Cozeen, zein-pitoista kuivaseosta, joka alkoholiin sekoitettuna muodostaa kalvon. Tätä materiaalia käytetään pähkinöiden päällystämiseen (Garuda International 1996).

MPZ-groupin Semperfresh -sokerialkoholeja käytetään erilaisten hedelmien päällysteinä suojaamaan ja pidentämään hyllyikää (Saarelainen 1996). Grain Processing Corp. (1996) valmistaa maissitärkkelystä, jota käytetään maapähkinöiden päällyksenä. Kitoosanin, maidon heraproteiinin ja kananmunan valkuaisen soveltuvuutta syötäväksi kalvoksi on paljon tutkittu. Tosin markkinoilla ei näitä materiaaleja vielä ole (Saarelainen 1996).

3. VTT:n ja MTT:n TUTKIMUSTULOKSIA MAITO- PROTEIINI- JA TÄRKKELYSPÄÄLLYSTEILLÄ

3.1 MAITOPROTEIINIKALVOT

3.1.1 Kalvojen valmistus

Heraproteiinien osuus maidon proteiineista on noin 20 %. Heraproteiinien pääfraktiot ovat β -laktoglobuliini, α -laktalbumiini, seerumialbumiini, immunoglobuliinit ja proteosi-peptonit. Heraproteiinit soveltuvat hyvin syötäviksi päällysteiksi vesiliukoisuuden, hyvien emulgointiominaisuuksien ja korkean ravintopitoisuutensa takia. Kalvoja valmistettaessa täytyy proteiinimolekyyli ensin lämpödenaturoida, jolloin sen rakenne avautuu, disulfididokset katkeavat ja muodostuu uusia molekyylien välisiä disulfididoksia ja hydrofobisia sidoksia. Kalvoja valmistettiin kaupallisista heraproteiinijauheista ja MTT:n Elintarvikkeiden tutkimuslaitoksen tuottamista omista jauheista. Kokeissa käytettiin heraproteiinikonsentraattia, -isolaattia ja β -laktoglobuliinia.

Heraproteiinikonsentraattikalvot valmistettiin heraproteiinikonsentraatista, jonka proteiinipitoisuus oli 72 %. Kalvojen tekoon tarvittava jauhe liuotettiin veteen, johon oli lisätty pehmitin (glyseroli). Liuotuksen jälkeen seos lämpökäsiteltiin 75°C:ssa 30 minuuttia. Denaturoitunut liuos jäähdytettiin ja liuosta pipetoitiin valumuottiin (6,6 ml). Kalvojen annettiin kuivua huoneen lämpötilassa noin vuorokauden, minkä jälkeen ne irrotettiin muoteista ja siirrettiin eksikkaattoriin. Kalvoista tuli sitä elastisempia, mitä enemmän pehmitintä käytettiin. Väriltään kalvot olivat vaalean ruskeita.

Heraproteiini-isolaattikalvot valmistettiin samalla tekniikalla kuin heraproteiinikonsentraattikalvot. Isolaattijauheen proteiinipitoisuus oli 84 %. Kalvot olivat hyvin venyviä ja elastisia, kun pehmittimen ja proteiinin määrät olivat yhtä suuret (1:1). Isolaattikalvot olivat läpikuultavia ja värittömiä.

β -laktoglobuliinin proteiinipitoisuus oli 97,4 %. β -LG soveltui erittäin hyvin kalvojen valmistukseen. Sen käyttöä teollisessa mittakaavassa voi vähentää vielä heikko saataavuus ja kalleus. Kalvoista tuli läpikuultavia ja elastisia.

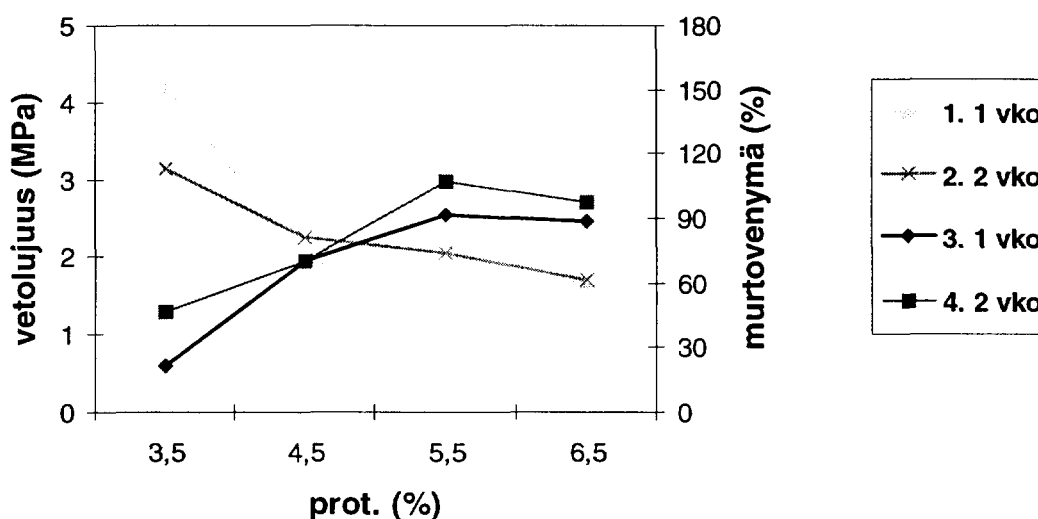
Na-, K- ja Ca-kaseinaattikalvot valmistettiin kuten heraproteiinikalvot. Kalvoista tuli hyvin homogeenisia, elastisia ja värittömiä.

3.1.2 Heraproteiini-isolaattikalvojen mekaaniset ja läpäisyominaisuudet

Heraproteiini-isolaattikalvoista mitattiin paksuus, puhkaisulujuus, vetolujuus ja vesihöyrynläpäisevyys. Mekaaniset mittaukset tehtiin yhden ja kahden viikon ikäisistä kalvoista, joita oli säilytetty eksikkaattorissa 54 - 55 % suhteellisessa kosteudessa. Kokeissa tutkittiin proteiinikonsentraation vaikutusta mainittuihin ominaisuuksiin.

Vetolujuus

Kalvojen vetolujuus (MPa) määritettiin Lloyd 1000R -testauslaitteella ISO 1184-1983 (E) -menetelmän mukaan "koiranluun" muotoisista koekappaleista. Määrittämiä tehtiin viisi rinnakkaista. Kalvon paksuus mitattiin ennen vetoa. Vetolujuuden yhteydessä laskettiin myös murtovenymä (%).



Kuva 5. Heraproteiini-isolaatista valmistettujen kalvojen vetolujuus (1,2) ja murtovenymä (3,4) yhden ja kahden viikon säilytyksen jälkeen eri proteiinikonsentraatioilla.

Isolaattikalvojen vetolujuus suureni ja murtovenymä pieneni proteiinikonsentraation kasvaessa. Kahden viikon ikäisten kalvojen murtovenymät ja vetolujuudet olivat yleisesti suuremmat kuin viikon vanhojen kalvojen (kuva 5).

Puhkaisulujuus

Kalvojen puhkaisulujuus (MPa) määritettiin myös Lloyd 1000R -testauslaitteella. Kalvon puhkaisuun käytettiin pallopäistä karaa, jonka halkaisija oli 12,7 mm. Kalvo puhkaistiin 102 mm/min nopeudella. Määrittämiä tehtiin viisi rinnakkaista. Kalvon paksuus mitattiin ennen koetta. Suurimmat puhkaisulujuudet mitattiin β -laktoglobuliinikalvoista (4,3 - 4,4 MPa) ja alhaisimmat heraproteiinikonsentraatikalvoista (1,1 - 1,4 MPa).

Vesihöyrynläpäisevyys

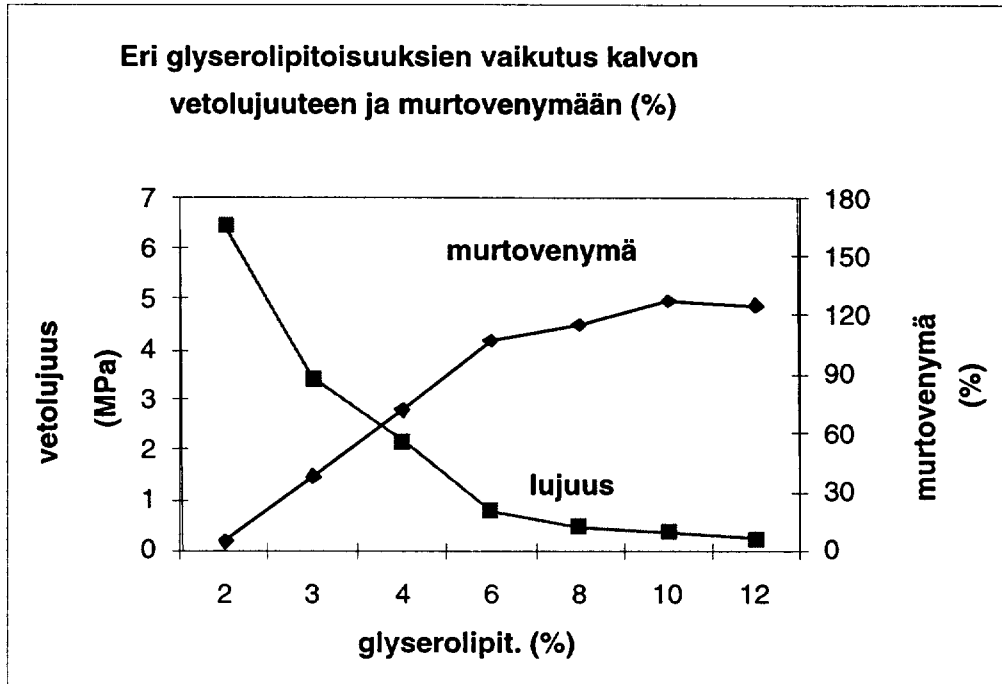
Maitoproteiinikalvoista määritettiin vesihöyrynläpäisevyys VTT Bio- ja elintarviketekniikan tutkimusyksikössä muunnetulla Korput-menetelmällä. Korkkiporalla leikattiin näyte (1 cm \varnothing), joka kiinnitettiin mittausastiaan suljettavalla alumiinirengaalla (kolme rinnakkaismäärittystä). Näyteastian ja näytteen alkupaino punnittiin. Astia punnittiin päivittäin, ensimmäinen punnitus tapahtui vuorokausi mittauksen alkuhetkestä. Kun kolmen viimeisen mittauskerran tulos pysyi samana, laskettiin saaduista painon muutoksista näytteen vesihöyrynläpäisevyys. Läpäisykerrointa laskettaessa huomioitiin näytteen paksuus. Proteiinikonsentraation alentuessa kaikkien tutkittujen maitoproteiinikalvojen vesihöyrynläpäisykerroin pieneni. Alhaisin vesihöyrynläpäisykerroin oli heraproteiini-isolaattikalvolla, 126 g mm/m² 24h ollen kuitenkin moninkertaisesti suurempi kuin esim. vastaavan paksuisen PE-kalvojen.

Pehmentimen vaikutus maitoproteiinikalvon mekaanisiin ja läpäisevyysominaisuuksiin

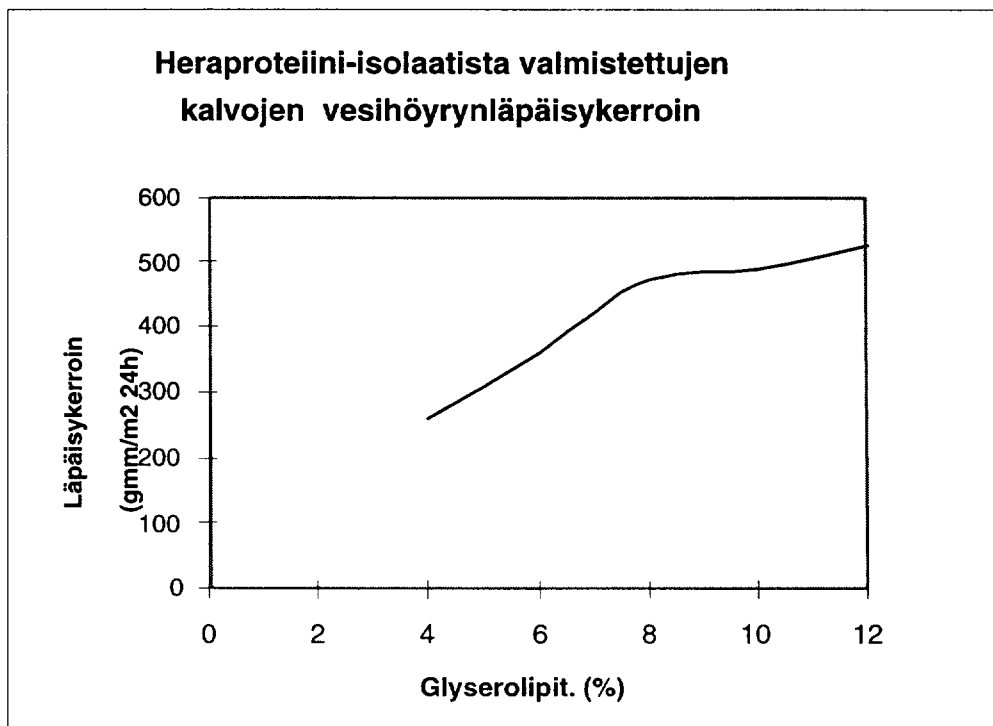
Esikokeessa tutkittiin, miten glyserolipitoisuus vaikuttaa kalvon mekaanisiin ominaisuuksiin ja vesihöyrynläpäisevyyteen. Kokeet tehtiin heraproteiini-isolaattikalvolle. Liuoksen, josta kalvo valettiin, heraproteiini-isolaattipitoisuus oli 6 %. Glyserolipitoisuus oli 0 - 12 %:a.

Kalvojen venyvyys kasvoi ja lujuus pieneni, mitä enemmän oli glyserolia. Alle 2 %:n glyserolipitoisuudella kalvosta tuli hauras ja yli 12 %:n glyserolipitoisuuksilla kalvot olivat hyvin tarttuvia eivätkä ne kuivuneet (kuva 6).

Heraproteiini-isolaatista valmistetun kalvon vesihöyrynläpäisykerroin pieneni, mitä alhaisempi oli glyserolipitoisuus. Glyserolipitoisuudella, 4 %, läpäisykerroin oli 260 g mm/m² 24 h (kuva 7).



Kuva 6. Heraproteiini-isolaatista valmistettujen kalvojen vetolujuus ja murtovenymä 2 - 12 %:n glyserolipitoisuuksilla.



Kuva 7. Heraproteiini-isolaatista valmistettujen kalvojen vesihöyrynläpäisykerroin 0 - 12 %:n glyserolipitoisuuksilla.

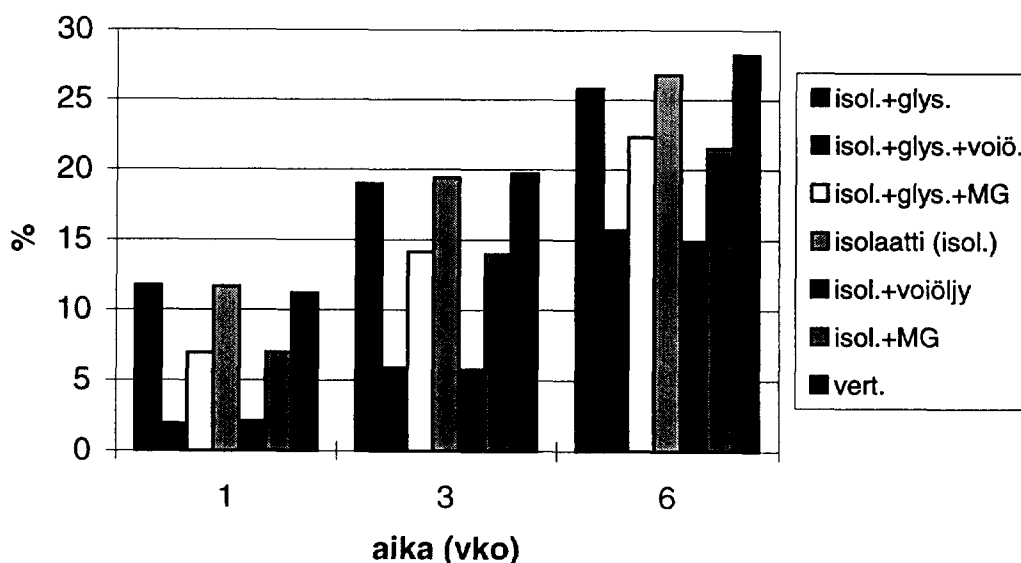
3.1.3 Maitoproteiinikalvot esimerkkielintarvikkeissa

Juustokokeet

Juustokokeissa käytettiin MTT:n Elintarvikkeiden tutkimuslaitoksen edamjuustoa (5 kg). Juusto leikattiin noin 90 gramman paloiksi. Koe- ja vertailujuustoja säilytettiin juustokellarissa +4 °C:n lämpötilassa. Säilytyksen aikana tarkkailtiin painoa.

Liukset valmistettiin heraproteiini-isolaatista, β -laktoglobuliinista ja heraproteiini-konsentraatista. Lisäksi kokeiltiin rasvan lisäämisen vaikutusta proteiinikalvolla päällystetyn juuston säilyvyyteen. Vertailunäytteinä oli juusto, jossa ei ollut päällystettä ja juusto, joka oli päällystetty parafiinilla. Koe- ja vertailujuustojen painoa tarkkailtiin kuusi viikkoa.

Pelkällä proteiinikalvolla päällystetyn juuston paino aleni vain n. 2 % vähemmän kuin päällystämättömän vertailujuuston. Eri proteiinifraktioista tehdyillä päällysteillä painon aleneminen oli samansuuntaista. Isolaatti-glyserolikalvolla ja voiöljyllä päällystetyn juuston paino putosi kuuden viikon aikana vähiten. Paino aleni 14,9 %, kun päällystämättömän vertailujuuston paino putosi 28,2 % (kuva 8). Parafiinilla päällystettyjen juustojen paino ei pudonnut juuri lainkaan varastoinnin aikana.



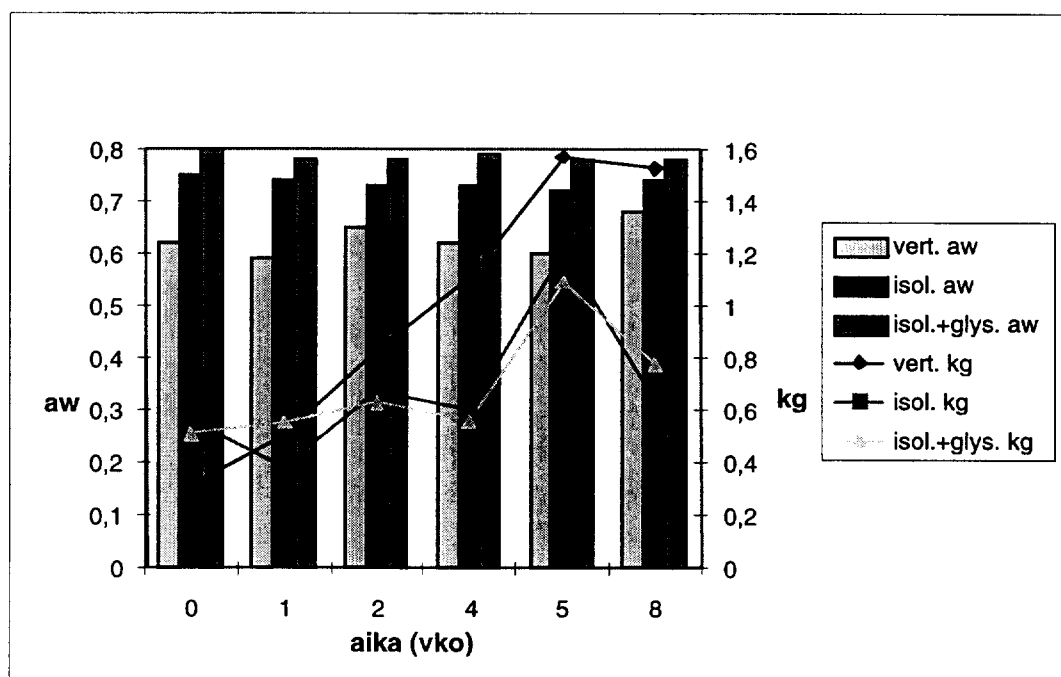
Kuva 8. Heraproteiini-isolaatti- tai isolaattiglyseroli- ja heraproteiini-isolaatti -rasvakalvolla päällystettyjen juustojen painon vähentyminen säilytyksen aikana (MG = monoglyseridi).

Kakkukokeet

Koekakut valmistettiin perinteisen murokakuohjeen mukaisesti. Kakut päällystettiin heraproteiini-isolaatilla (0 tai 15 % glyserolia). Vertailukakkuna oli kakku ilman päällystettä. Proteiiniliuos siveltiin kakkujen päälle ja kuivattiin tuulettimen avulla neljä tuntia. Vertailukakkua jäähdytettiin n. yksi h ennen pakkaamista. Vertailu- ja koekakut pakattiin polypropeenikalvoon ja säilytettiin huoneenlämpötilassa. Kakuista mitattiin paino, kovuus (kg) ja veden aktiivisuus (a_w). Kakuista tehtiin myös aistinvarainen arviointi 1, 2, 5 ja 8 viikon säilytyksen jälkeen.

Vertailukakkujen a_w :t olivat alemmat kuin koekakkujen. Koekakulla, joka oli päällystetty isolaatti-glyserolikalvolla, a_w oli suurempi kuin isolaattikalvolla päällystetyllä kakkulla. Kakkujen a_w :t pysyivät melko samalla tasolla koko säilytyksen ajan (kuva 9).

Päällystetyt kakut kovenivat vähemmän kuin vertailukakut säilytyksen aikana. Isolaattikalvolla päällystetty kakku näytti kokeiden perusteella kovenevan lähes samoin kuin isolaatti-glyserolikalvolla päällystetty kakku (kuva 12).



Kuva 9. Vertailukakkujen (vert.), isolaattikalvolla (isol.) ja isolaatti-glyserolikalvolla (isol.+glys.) päällystettyjen kakkujen kovuus ja vedenaktiivisuus.

Aistinvaraisen arvioinnin mukaan vertailukakut murenivat erittäin voimakkaasti, kun taas isolaattikalvolla ja isolaatti-glyserolikalvolla päällystetyt kakut eivät murentuneet juuri ollenkaan. Molemmat isolaattikalvolla (glyserolilla ja ilman) päällystetyt kakut

arvioitiin ulkonäöltään paremmiksi koko säilytyksen ajan kuin vertailukakut. Isolaattikalvolla päällystetyn kakun rakenne arvioitiin huomattavasti paremmaksi kuin vertailukakun. Isolaatti-glyserolikalvolla päällystetyssä kakussa aistittiin tahmeutta, jonka vuoksi se arvioitiin koko säilytyksen ajan vain hiukan paremmaksi kuin vertailukakku. Vertailukakussa aistittiin viiden viikon säilytyksen jälkeen vanhaa makua ja hajua, joita ei havaittu päällystetyissä kakuissa edes kahdeksan viikon säilytyksen jälkeen.

3.2 TÄRKKELYSKALVOT

3.2.1 Kalvojen valmistus

Tärkkelyskalvojen valmistusaineet olivat ohra- (Primalco), amyloosi- (National Starch) ja amylopektiinimaissitärkkelys (National Starch), perunasta eristetty amyloosi (SIGMA) ja glyseroli (vedetön, MERCK 1.04093).

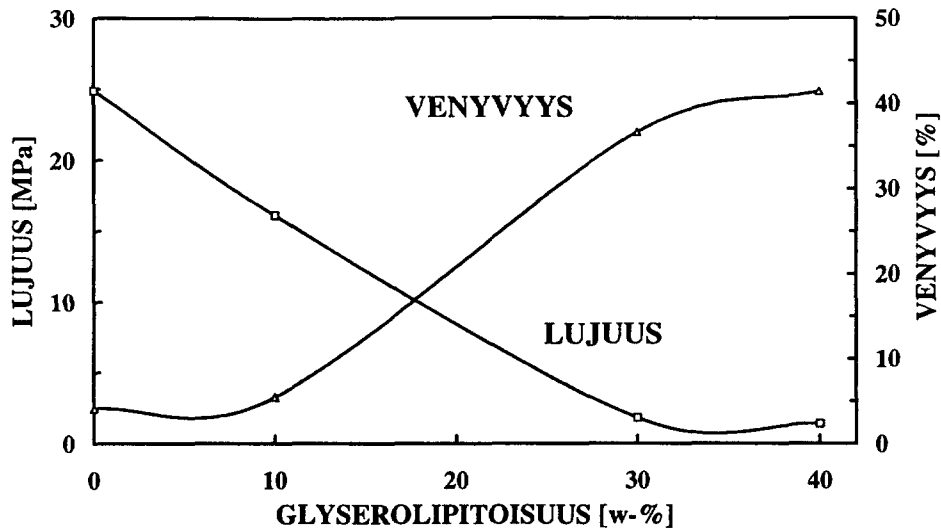
Ohra- (25 % amyloosia), amyloosimaissi- (70 % amyloosia) ja vahamaissitärkkelyksestä (100 % amylopektiiniä) ja perunan amyloosista valmistettiin valukalvoja liuottamalla tärkkelys kuumaan 100 - 170 °C:seen veteen (Koskinen ym. 1996). Lisättiin glyserolia (0, 10, 15, 20, 30 ja 40 %) kuiva-aineesta. Seos annosteltiin teflonmuotteihin ja kuivattiin lämpimässä. Kuivat kalvot säilytettiin 20 °C:n lämpötilassa ja 50 %:n kosteudessa.

3.2.2 Kalvojen ominaisuudet

Vetolujuus

Kalvojen vetolujuus määritettiin ISO 1184-1983 (E) standardin mukaan Micro Systems Texture Analyzer TA.XT2. -aineenkoetuslaitteella suorakaiteen (9 x 2 cm) muotoisista koekappaleista.

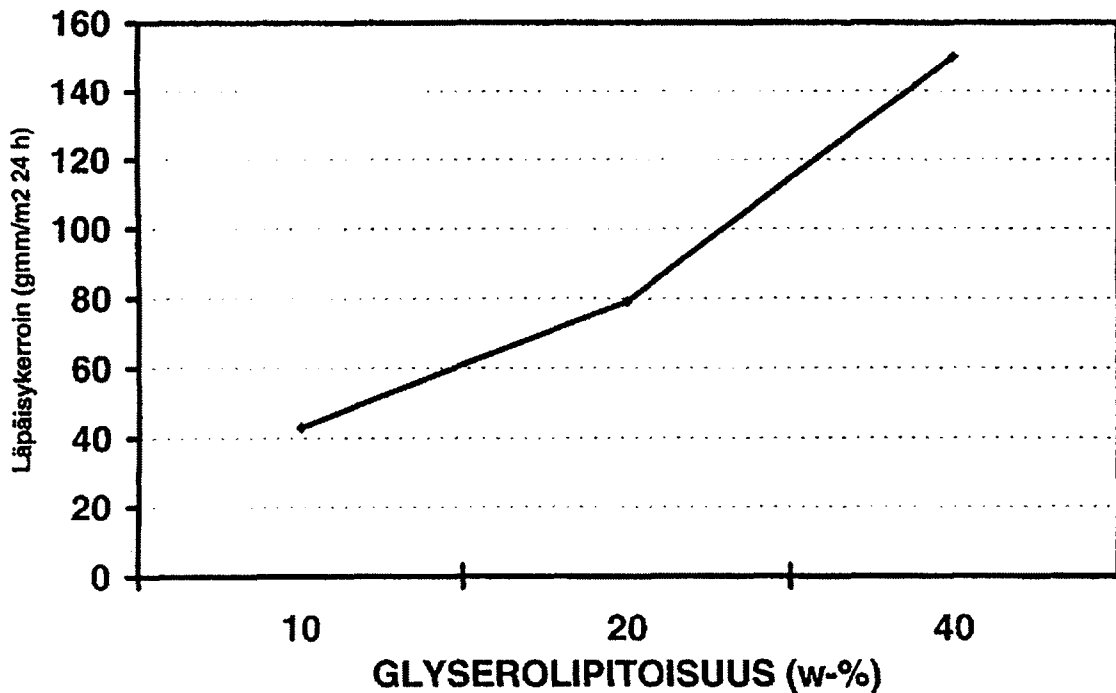
Kalvojen vetolujuus väheni ja venymä lisääntyi glyserolipitoisuuden lisääntyessä (kuva 10). Kalvot, joissa ei ollut glyserolia, olivat hauraita ja kovia. Kalvon ominaisuudet muuttuivat kovasta joustavaksi venyvyyden lisääntyessä. Amyloosimaissitärkkelykseen voitiin lisätä pehmitintä jopa 40 % kokonaiskuiva-aineesta, kun taas amylopektiiniin glyserolia voitiin lisätä korkeintaan 20 %.



Kuva 10. Peruna-amyloosikalvon vetolujuus ja venymä glyserolipitoisuuden suhteen.

Vesihöyrynläpäisevyys

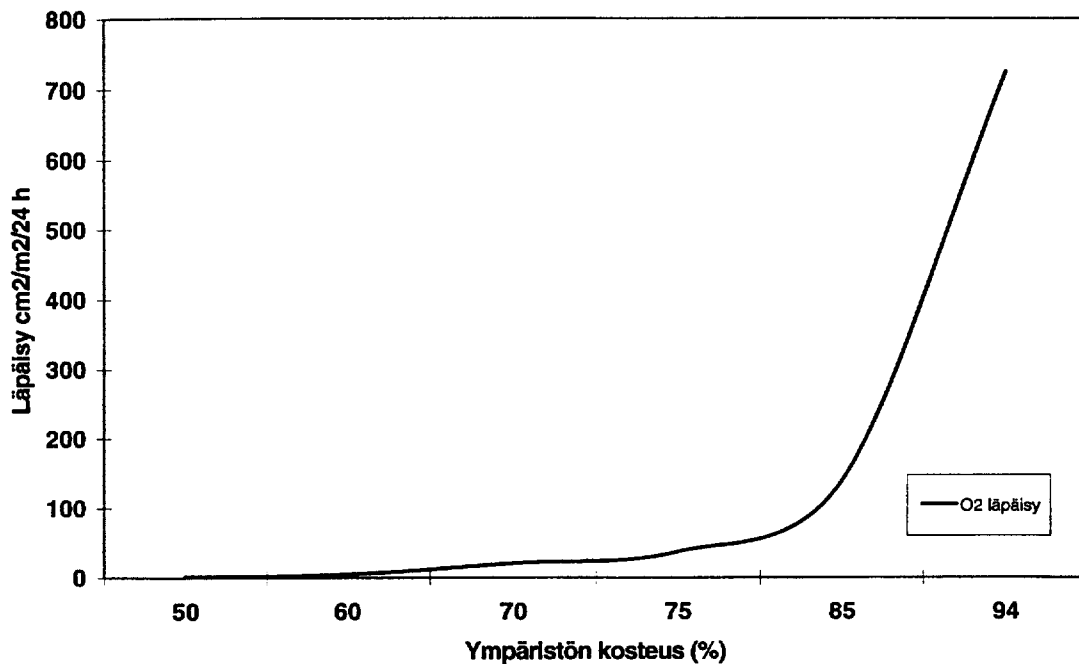
Tärbkelyskalvojen vesihöyrynläpäisevyys määritettiin muunnetulla KORPUT-menetelmällä kosteusgradientin ollessa 0/100 % RH. Tärbkelyskalvojen vesihöyrynläpäisevyys muuttui glyserolipitoisuuden funktiona. Mitä enemmän oli pehmitintä, sitä suuremmat olivat läpäisevyysarvot (kuva 11). Pienin läpäisykerroin ($40 \text{ g mm/m}^2 \text{ 24 h}$) oli amyloosi-maissitärkkelyksestä valmistetulla kalvolla, jossa oli pehmitintä 10 % kuiva-aineesta.



Kuva 11. Glyserolipitoisuuden vaikutus amyloosi-maissitärkkelyskalvon vesihöyrynläpäisykerroimeen.

Hapenläpäisevyys

Kalvojen hapenläpäisevyys määritettiin Moconin (MOCON) 2/20 -laitteella 50 - 95 %:n suhteellisissa kosteuksissa. Amylopektiinimaissitärkkelyskalvon, jossa oli 10 % glyserolia kuiva-aineesta, hapenläpäisevyys oli hyvin pieni aina 65 %:n kosteuteen saakka. Korkeammassa kosteudessa hapenläpäisevyys kasvoi eksponentiaalisesti (kuva 12).



Kuva 12. Ympäristön kosteuden vaikutus amylopektiinimaissitärkkelyskalvon (10 % glyserolia) hapenläpäisevyyteen.

3.2.3 Tärkkelyskalvojen vaikutus juuston säilyvyyteen

Edamjuustosta (MTT/ETT) paloiteltiin n. 5 x 5 x 5 cm paloja. Palat kastettiin kuumaan tärkkelysliuokseen, jossa oli glyserolia 0 tai 15 %. Juustot kuivattiin puhaltimen avulla. Juustot säilytettiin +4 °C:n lämpötilassa. Vertailujuustona oli juusto ilman päällystettä. Juustojen painot mitattiin viikon välein. Päällystetyn ja vertailujuuston painot putosivat n. 11 % jo viikon säilytyksen aikana.

Juustojen kääriminen erilliseen tärkkelyskalvoon onnistui hyvin. Tosin juustojen painot putosivat kuten päällystämättömien vertailujuustojen. Todennäköisesti erillistä kalvoa voisi soveltaa erottamaan juusto- tms. viipaleita toisistaan pakkauksessa.

3.2.4 Tärkkelyskalvojen vaikutus kahvikakun säilyvyyteen

Kahvikakku päällystettynä ohratärkkelyskalvolla

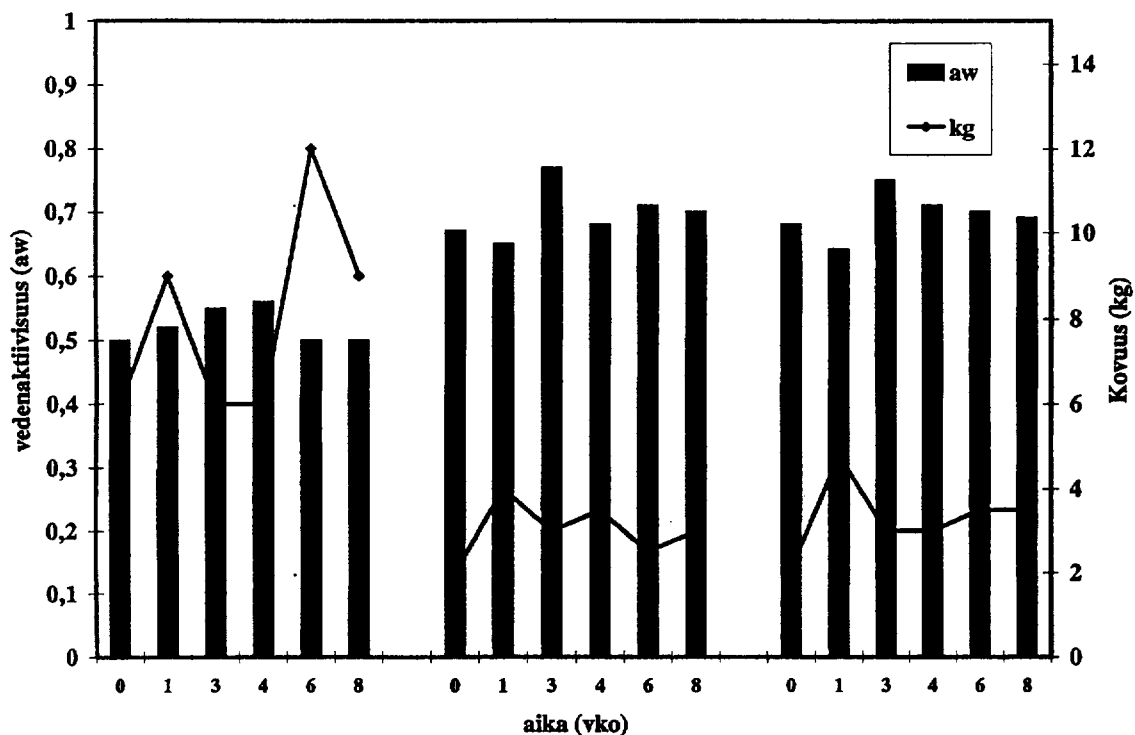
Kahvikakun pintaan valettiin kastamalla kuuma ohratärkkelysliuos (3 %), jossa tärkkelys-glyserolisuhde oli 70/30. Kakut kuivattiin tuulettajan avulla (n. 2 h). Säilytettiin vertailukakku ja päällystetty kakku sellaisenaan 20 °C:n lämpötilassa ja 50 % RH:ssa. Vertailukakku oli jo vuorokauden varastoinnin jälkeen kova. Viikon säilytyksen jälkeen tärkkelyskalvolla päällystetty kakku oli vielä hyvä aistinvaraisesti arvioituna.

Kahvikakku päällystettynä amyloosimaissitärkkelyskalvolla

Amyloosimaissitärkkelysliuos kuumennettiin 170 °C:n lämpötilaan erityisessä keittopommissa. Kuumaan amyloosiliuokseen lisättiin glyserolia 0 tai 15 %. Liuos valettiin kahvikakun pintaan. Kakut kuivattiin tuulettajan avulla (n. 2 h). Vertailukakku ja päällystetty kakku pakattiin polypropeenikalvoon. Kakut säilytettiin 20 °C:n lämpötilassa ja 50 % :n RH:ssa. Kakuista mitattiin kovuus, a_w ja aistinvarainen laatu tuoreena, 1, 3, 4, 6 ja 8 viikon varastoinnin aikana.

Tärkkelyksellä päällystetyt kakut olivat koko säilytyksen ajan vertailukakkua pehmeämpiä (kuva 13). Päällystettyjen kakkujen kovuus, n. 4 kg, ei muuttunut varastoinnin aikana. Vertailukakun kovuus lisääntyi varastoinnin aikana n. 6 kg:sta 12 kg:aan (kuva 13). Tärkkelyskalvolla päällystettyjen kakkujen, joissa oli glyserolia 0 tai 15 %, kovuudet eivät poikenneet toisistaan. Tärkkelyskalvolla päällystetyt kakut olivat kosteampia kuin vertailukakku koko varastoinnin ajan (kuva 13).

Aistinvaraisen arvioinnin mukaan vertailukakku maistui viikon säilytyksen jälkeen vanhalta rasvalta. Päällystetyt kakut arvioitiin eilen leivotuiksi. Kaikkien kakkujen aistinvarainen laatu heikkeni varastoinnin aikana. Kuitenkin päällystetyt kakut arvioitiin 8 viikon varastoinnin jälkeen vielä syötäviksi.



Kuva 13. Vertailukakun (a), amyloosimaissitärkkelyksellä (0 % glyserolia) päällystetyn kakun (b) ja amyloosimaissitärkkelyksellä (15 % glyserolia kuiva-ainesta) päällystetyn kakun pakattuna polypropeenikalvoon kovuus (kg) ja vedenaktiivisuus (a_w) varastoinnin aikana. Varastointilämpötila oli 20 °C ja kosteus (RH) 50 % ja kaikki kakkunäytteet oli pakattu polypropeenikalvoon.

4. SYÖTÄVIEN KALVOJEN/PÄÄLLYSTEIDEN POTENTIALIALISIA KÄYTTÖKOHTEITA JA KEHITYSTARPEET

Suomalaiset elintarvikeyritykset ovat kiinnostuneita sekä uusista pakkausmateriaaleista että pakkaustekniikoista. Syötävien kalvojen tai päällysteiden soveltaminen tuotteisiin on koettu haastavana ja mielenkiintoisena lisänä nykyisiin pakkaustekniikoihin. Tosin syötävät kalvot saattavat teollisuuden mukaan herättää kuluttajien vastustusta tai epäilyjä. Siksi tiedottaminen on tärkeää. Syötävät kalvot eivät saa aiheuttaa kuluttajille terveysriskejä, esim. allergioita. Tuotteita, joihin mahdollisesti syötäviä kalvoja voidaan soveltaa ovat pakasteet, leipomo-, maitotalous- ja lihatuotteet. Myös useista erilaisista ruoka-aineista koostuvien tuotteiden laatua ja säilyvyyttä voidaan parantaa syötävällä kalvolla.

Tavoitteena on kehittää teolliseen tuotantoon käyttökelpoisia syötäviä kalvoja ja päällysteitä, jotka parantavat tuoreiden ja pakastettujen elintarvikkeiden säilyvyyttä, helpottavat niiden käyttöä, estävät veden ja rasvan liikkumista elintarvikkeen komponenttien välillä ja pitävät yllä elintarvikkeen värin ja ulkomuodon. Parhaimmillaan syötävä päällyste on kiinteä osa itse elintarviketta siten, ettei kuluttaja huomaa päällystä. Mielenkiintoisia sovelluskohteita kalvoille löytyy avaruudessa (Conca ja Yang 1993). Syötäviä ruskistavia päällystysmateriaaleja mikroalutuunissa kypsennettäviin ruokiin on myös kehitetty (General Mills Inc of Minneapolis 1995). Syötävien päällysteiden kykyä säädellä elintarvikkeiden ”kaasu ympäristöä” tunnetaan vasta puutteellisesti. On mahdollista, että tuotteen pinnalle kehittyy anaerobinen tila. Tällaisissa olosuhteissa *Clostridium botulinum* -bakteerin esiintymisriski on otettava huomioon. Tämän patogeenin kasvun estävää bakteriosidia saatetaan joutua lisäämään kalvoihin (Baldwin ym. 1995). Erikoistuotteina voitaisiin pyrkiä päällysteisiin, jotka esim. parantavat henkistä ja fyysistä suoristuskykyä (functional foods). Nämä tavoitteet edellyttävät tutkimuksen edistymistä seuraavilla alueilla:

1. Kalvojen erilaisten valmistustekniikoiden kehittäminen (valaminen, kastaminen, spray-tekniikka).
2. Kalvojen vedensalpausominaisuuksien parantaminen.
3. Antimikrobisten yhdisteiden, väriaineiden, makuun vaikuttavien yhdisteiden ym. liittäminen päällysteeseen.
4. Kapseloitujen yhdisteiden liittäminen päällysteisiin (esim. entsyymit, vesi).
5. Kalvojen tai päällysteiden säilyvyyttä parantavan vaikutuksen toimivuus käyttökohteissa.

5. YHTEENVETO

Syötävä kalvo tai päällyste tarkoittaa kalvoa, joka on osa tuotetta, joka voidaan syödä ja joka samalla parantaa tuotteen laatua ja säilyvyyttä. Syötävä kalvo voi jopa korvata pakkauksen (Selke 1996). Kalvomateriaalin tulee olla elintarvikelaatua (Gorris 1994, Guilbert 1986). Kalvon valmistamiseen tarvitaan vähintään yksi polymeeri, joka voi muodostaa jatkuvan ja tarttuvan matriksin. Tällaisia luontaisia polymeerejä ovat mm. tärkkelys, proteiinit, kasvikumit, mikrobiologiset kumit, lipidit ja kasvivahat.

Kalvojen valmistusta varten materiaali sulatetaan tai liuotetaan veteen, etanoliin tai orgaaniseen happoon. Suoraan tuotteen pintaan kalvo voidaan työstää suihkuttamalla, maalaamalla, kastamalla tai kierittämällä pannussa (pan coating). Kun valetaan hydrofobista kalvomateriaalia hydrofiiliseen (tai päinvastoin) materiaaliin, kalvomateriaali täytyy valaa kuumana kuumaan tuotteeseen tai käyttää tarttuvuutta lisääviä aineita. Amorfinen tai kiteinen termoplastinen (lämpömuovattava) materiaali kuten vahat, lipidit, plastisoitu tärkkelys ja proteiini voidaan muotoilla kalvoksi käyttäen ekstruusiotekniikkaa ja valaa tuotteeseen, kun materiaali on vielä kuumaa (Kester ja Fennema 1986, Donhowe ja Fennema 1994, Baldwin ym. 1995, Cuq ym. 1995, Strub 1987).

Syötävillä päällysteillä on käyttömahdollisuuksia sekä elintarvikkeissa että lääkevalmisteissa. Syötävillä päällysteillä pystytään edistämään elintarvikkeiden säilyvyyttä ja parantamaan niiden aistinvaraisia, mekaanisia ja ravitsemuksellisia ominaisuuksia. Tällaisilla päällysteillä pystytään suojaamaan myös pienistä yksittäisistä osasista koostuvat elintarvikkeet. Tarkemmin eriteltyinä päällysteet estävät veden haihtumista ja siirtymistä eri rakenteiden välillä ja kaasujen, lähinnä hapen, hiilidioksidin ja etyleenin erittymistä tai siirtymistä tuotteen ja ympäristön välillä. Syötävien kalvojen avulla voidaan myös saada haihtuvat aromit säilymään tuotteessa. Kalvoon voidaan lisätä bakteerien, hiivojen ja homeiden kasvua estäviä yhdisteitä, antioksidanteja tai värinmuutoksia estäviä aineita. Kalvoilla voidaan myös hidastaa tuotteen pintaan lisättävän säilöntäaineen imeytymistä itse tuotteeseen (Kester ja Fennema 1986, Baldwin ym. 1995). Kalvoja voidaan käyttää elintarvikkeen pinnassa, mutta myöskin heterogeenisen tuotteen sisällä muodostamassa rajapintoja eri komponenttien välille.

Koska useimmat syötävät kalvot joko hajoavat, liukenevat tai paisuvat kosteuden vaikutuksesta ja menettävät siten tiiviysominaisuutensa, sopivat tähän mennessä kehitetyt ratkaisut parhaiten kuiville tai puolikosteille elintarvikkeille, joiden vedenaktiivisuus on $a_w < 0,94$. Kosteille elintarvikkeille syötäviä materiaaleja voidaan käyttää vain lyhytaikaisessa kosketuksessa tai jos elintarvike välittömästi pakastetaan, jolloin elintarvike nopeasti saavuttaa pakkaslämpötilaa vastaavan veden aktiivisuuden ($a_w = 0,825$ lämpötilassa -20 °C). Hyvän vedenkeston omaavien syötävien filmien kehittäminen on vaikeaa. Tämäkin vahvistaa jo johdannossa esitettyä käsitystä siitä, että onnistuessaan

syötävän päällysteen on oltava 'erottamaton', olennainen osa tuotetta, jolloin ehkä osittain vältytään edellä esitetyltä ongelmalta.

Syötävien kalvojen toimivuudesta elintarvikkeiden varastoinnissa ja elintarvikkeiden säilyvyydestä suojattuna syötävillä kalvoilla on olemassa hyvin vähän kirjallisuutta. Myöskään syötävillä kalvoilla päällystettyjen elintarvikkeiden pakkausvaatimuksista ei löydy kirjallisuutta. VTT Bio- ja elintarviketekniikan ja MTT:n Elintarvikkeiden tutkimuslaitoksen yhteistyöprojektissa ”Aktiiviset syötävät päällysteet” saadut tulokset olivat lupaavia sekä kakun että juuston osalta. Varsinkin kakun säilyvyyden lisääminen ja aistittavan laadun paraneminen jopa kahdeksaan viikkoon ovat lisänneet mielenkiintoa syötävien päällysteiden soveltamisesta erilaisiin elintarvikkeisiin. Kuitenkaan ei vielä tiedetä, miten kalvot toimivat tuotteiden pinnassa. Kalvojen lujuus- ja läpäisyominaisuuksiin vaikuttavat kalvomateriaali, pehmentimen määrä ja laatu, säilytyslämpötila ja -kosteus. Sovelluskohteissa tuotteen pinnan laatu (rasvainen, kostea, karhea, sileä, lämpötila) vaikuttaa sekä kalvon muodostumiseen että ominaisuuksiin. Todennäköisesti tuotteen koko ja muoto voivat olla myös vaikuttavia tekijöitä. Kalvon soveltuvuus kullekin käyttökohteelle tuleekin selvittää erikseen.

KIRJALLISUUS

Aguilera, J.M. & Rojas, E. 1996. Rheological, thermal and microstructural properties of whey protein-cassava starch gels. *J. Food Sci.* 61:962-966.

Anker, C.A., Foster, G.A. & Loader, M.A. 1972. Method of preparing gluten containing films and coatings. U.S. Patent 3,653,925. Viite: Gennadios, A. & Weller, C.L. 1990. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Techn.* 44(10):63-69.

Anon. 1991. New edible packaging materials. *Trends Food Sci. Technol.* 2(9), s. 233.

Anon 1992. You've eaten the chips...now eat the pot. *Food Manufacture International.* May/June. s. 29.

Arem, E.J.F. van & Hup, G. 1994. Edible emulsion for coating foodstuffs. *European Patent Application* 0,594,258,A1.

Arvanitoyannis, I., Kalichevsky, M. & Blanshard, J.M.V. 1994. Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn films made from potato and rice starch conditioned at different relative humidities. *Carbohydrate Polymers* 24(1):1-15.

Avena-Bustillos, R.J. & Krochta, J.M. 1993. Water vapor permeability of caseinate-based edible films affected by pH, calcium crosslinking and lipid content. *J. Food Sci.* 58(4):904-907.

Avena-Bustillos, R.J., Cisneros-Zevallos, L.A., Krochta, J.M. & Saltveit, M.E. 1994a. Application of casein-lipid edible film emulsions to reduce white blush on minimally processed carrots. *Postharvest Biology and Technology* 4(4):319-329.

Avena-Bustillos, R.J., Krochta, J.M., Saltveit, M.E., Rojas-Vilegas R.J. & Saudeca-Perez, J.A. 1994b. Optimization of edible coating formulations on zucchini to reduce water loss. *J. Food Enginer.* 21:197-214.

Bader, H.G. & Göritz, D. 1994a. Investigations on high amylose corn starch films. II. Water vapor sorption. *Satrch/Stärke.* 46(7):249-252.

Bader, H.G. & Göritz, D. 1994b. Investigations on high amylose corn starch films. Part 3: Stress strain behaviour. *Starch/Stärke* 11:435-439.

Baker, R.A., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. 1994. Edible coatings and films for processed foods. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Lancaster, Pennsylvania, Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 89-104.

Baldwin, E.A. 1994. Edible coatings for fresh fruits and vegetables: past, present, and future. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 25-64.

Baldwin, E.A., Nisperos-Carriedo, M.O. & Baker, R.A. 1995. Use of edible coatings to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 35(6):509-524.

Banerjee, R. & Chen, H. 1995. Functional properties of edible films using whey protein concentrate. *J. Dairy Sci.* 78:1673-1683.

Banerjee, R., Chen, H., Hendricks, G. & Levis, J.E. 1994a. Functional properties of edible films from whey protein concentrate. *J. Dairy Sci.* 77 (Suppl. 1):7. Tiivistelmä. Viite: Chen, H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Banerjee, R., Chen, H., Hendricks, G. & Levis, J.E. 1994b. Impact of microfluidization on mechanical and water vapor barrier properties of milk protein based edible films. *J. Dairy Sci.* 77 (Suppl. 1):24. Tiivistelmä. Viite: Chen, H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Banerjee, R., Chen, H. & Wu, J. 1994c. Mechanical strengths of milk protein based edible films affected by ultrasound treatment. *J. Dairy Sci.* 77(Suppl. 1):24. Tiivistelmä. Viite: Chen, H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Banker, G.S. 1966. Film coating theory and practice. *J. Pharm. Sci.* 55:81. Tiivistelmä. Viite: Chen, H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Ben-Yehoshua, S., Fishman, S., Fang, D. & Rodov, V. 1994. New developments in modified atmosphere packaging and surface coatings for fruits. *ACIAR Proceedings-Australian Centre For International. Agriculture Research.* 50:250-260.

Bolin, H.R. 1976. Texture and crystallization control in raisins. *J. Food Sci.* 41:1316.

Brake, N.C. & Fennema, O.R. 1993. Edible coating to inhibit lipid migration in a confectionery product. *J. Food Science* 58(6):1422-1425.

Brandenburg, A.H., Weller, C.L. & Testin, R.F. 1993. Edible films and coatings from soy protein. *J. Food Sci.* 58(5):1086-1089.

Brechtel. 1996. The COFFI System. Chesterfield, MI. USA. Esite.

Cha, A.S., Povall, W.H. & Pinteno, F.J. 1993. Surface-coating for producing microbially-stable baked goods. U.S. Patent US 5 225 222.

Chen, H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Chen, H., Banerjee, R. & Wu, J. 1993. Strengths of thin films derived from whey proteins. Paper No. 93-6528. Am. Soc. Agric. Eng., St. Joseph, MI. Viite: Chen, H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Chen, H. & Wang, W. 1994. Physical properties of milk protein emulsion films as affected by different melting-point lipids. *J. Dairy Sci.* 77(Suppl. 1):8. Tiivistelmä. Viite: Chen, H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Chen, H. & Zhang, S. 1994. Effects of protein-lipid and protein-plasticizer ratios on functional properties of sodium caseinate-acetylated monoglyceride films. *J. Dairy Sci.* 77(Suppl. 1):8. Tiivistelmä. Viite: Chen, H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Chen, H., Banerjee, R. & Limoge, E.J. 1995. Testing mechanical strengths of edible films. *Proc. Food Pres. 2000: Integrating Processing, Packagig, and Consumer Research. Sci. Technol. Corp., Hampton, VA.* Viite: Chen, H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Chinnan, M.S. 1994. Modified atmosphere packaging of fresh produce using plastic films and edible coatings. Kirjassa: (Brody, A.L. ed). *Modified Atmosphere Food Packaging. Institue of Packaging Professionals.* s. 71-84.

Chinnan, M. & Beuchat, L. 1996. Edible film kills *Salmonella* pathogens on tomatoes. <http://solar.griffin.peachnet.edu/statreport/feb96/feb2.html>

Chris Craft Industrial Products. 1996. Ingredients in edible packages. Food Engineering INT/L. September. S. 22.

Chris Craft Industrial Products. 1995a. Edible water-soluble films. Food Technology 49 (4):286

Chris Craft Industrial Products. 1995b. Edible water-soluble films launched in USA. Food, Cosmetics & Drug Packaging. February. S. 2-3.

Chris Craft Industrial Products. 1995c. Kylmään veteen liukenevaa syötävää. Pakkaus 6. s. 33.

Coffin, D.R. & Fishman, M.L. 1993. Viscoelastic properties of pectin/starch films. J. Agric. Food. Chem. 41:1192-1197.

Coffin, D.R. & Fishman, M.L. 1994. Physical and mechanical properties of highly plasticized pectin/starch films. J. Appl. Polymer Sci. 54:1311-1320.

Cole, M.S. 1969. Method for coating dehydrated food. U.S. Patent 3,479,191 November 18, 1969.

Conca, K.R. & Yang, T.C.S. 1993. Edible food barrier. Kirjassa: (Ching, C., Kaplan, D. & Thomas, E. ed.). Biodegradable Polymers and Packaging. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 357-370.

Cuppert, S.L. 1994. Edible coatings as carriers of food additives, fungicides and natural antagonists. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 121-138.

Cuq, B., Gontard, N. & Guilpert, S. 1995. Edible films and coatings as active layers. Kirjassa: (Rooney, M.L. ed.) Active Food Packaging. Blackie Academic & Professional. London. Glasgow. Weinheim. New York. Tokyo. Melbourne. Madras. S.111-142.

Dalgleish, D.G. 1982. Milk proteins - chemistry and physics. Kirjassa: (Fox, P.F. ja Condon, J.J.ed.). Food Proteins. Appl. Sci. Publ., London, England. S. 155-178.

Donhowe, G. & Fennema, O. 1994. Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 1-24.

Dziezak, J.D. 1991. Special report: a focus on gums. *Food Techn.* 45(3):116-132. Viite: Nisperos-Carriedo, M.O. 1994. Edible coatings and films based on polysaccharides. Kirjassa: (Krocha, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M. ed.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 305-336.

Eskins, K., Fanta, G.F., Felker, F.C. & Baker, F.L. 1996. Ultrastructural studies on microencapsulated oil droplets in aqueous gels and dried films of a new starch-oil composite. *Carbohydrate Polymers* 29:233-239.

Fairley, P., Monahan, F.J., German, J.B. & Krochta, J.M. 1996. Mechanical properties and water vapor permeability of edible films from whey protein isolate and sodium dodecyl sulfate. *J. Agric. Food Chem.* 44:438-443.

Feeney, R.D., Haralampu, S.G. & Gross, A. 1993. Potato and other food products coated with edible oil barrier films. U.S. Patent 5,217,736.

Feil, H. 1995. Biodegradable plastics from vegetable raw materials. *Agro Food Industry Hi-Tech*. July/August. S. 25-32.

Fennema, O. 1986. Edible pre-formed film barrier materials. International Patent A23L 1/00.

Fisher, D.V. & Britton, J.E. 1940. "Apple Waxing Experiment". *Sci. Agric.* 21:70-79. Viite: Baldwin, E.A. 1994. Edible coatings for fresh fruits and vegetables: past, present, and future. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M. ed.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, Inc. USA.

Fishman, M.L., Coffin, D.R., Unruh, J.J. & Ly, T. 1996. Pectin/starch/glycerol films: blends or composites? *Pure Appl. Chem.* 639-654.

Forssell, P., Mikkilä, J., Suortti, T., Seppälä, J. & Poutanen, K. 1996. Plasticization of barley starch with glycerol and water. *J.M.S. - Pure Appl. Chem.* A33(5): 703-715.

Galazka, V.B. & Dickinson, E. 1995. Surface properties of protein layers adsorbed from mixtures of gelatin with various caseins. *J. Texture Studies* 26:401-409.

Garcia-Rodenas, C.L., Cuq, J.L. & Aymard, Ch. 1994. Comparison of in-vitro proteolysis of casein and gluten as edible films or as untreated proteins. *Food Chemistry*. 51:275-280.

Garuda International. 1996. Natural products from Garuda International, Inc. Cozeen^R dry mix. Santa Cruz, CA. USA. Esite.

General Mills Inc of Minneapolis. 1995. Edible microwave susceptor. US Patent, US 5 362 504. Food, Cosmetics & Drug Packaging. September. S. 2.

Gennadios, A. & Weller, C.L. 1990. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. Food Techn. 44(10):63-69.

Gennadios, A. & Weller, C.L. 1991. Edible films and coatings from soymilk and soy protein. Cereal Foods World 36:1004-1009.

Gennadios, A., McHugh, T.H, Weller, C.L. & Krochta, J.M. 1994. Edible coatings and films based on proteins. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 201-277.

Georgevits, L.E. 1967. U.S. Patent 3,310,446.

Godshall, M.A. & Solms, J. 1992. Flavor and sweetener interactions with starch. Food Technology 6:140-145.

Gontard, N. & Guilbert, S. 1992. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or bidegradable material of agricultural origin. IFTEC 92.

Gontard, N., Guilbert, S. & Cuq, J.-L. 1992. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. J. Food Sci. 57(1):190-195.

Gontard, N., Guilbert, S. & Cuq, J.-L. 1993. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. J. Food Sci. 58(1):206-211.

Gontard, N. & Ring, S. 1996. Edible wheat gluten film: influence of water content on glass transition temperature. J. Agric. Food Chem. (44):3474-3478.

Gorris, L. 1994. Coating foods to prolong shelf life. F-FE 116/94. "Consumer Angle" Agrotechnological Research Institute, Wageningen, The Netherlands. 1 s.

Grain Processing Corporation (GPC). 1996. Ingredients for the food industry. Pure-Gel, Pure-Set ja Pure-Bind Food Starches. Muscatine, IA. USA. Esite.

Grant, L.A. & Burns, J. 1994. Application of coatings. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 189.

Greener, I. & Fennema, O. 1989. Evaluation of edible, bilayer films for use as moisture barriers for foods. *J. Food Sci.* 54:1400-1406.

Guilbert, S. 1986. Technology and application of edible protective films. Kirjassa: (Mathlouthi, M. ed.). Food Packaging and Preservation - Theory and Practice. Elsevier Applied Science Publishers. New York. s. 371-394.

Guilbert, S., Gontard, N. & Gorris, L.G.M. 1996. Prolonging of the self-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* (29):10-17.

Herald, T.J., Gnanasambandam, R., Mcguire, B.H. & Hachmeister, K.A. 1995. Degradable wheat gluten films: preparation, properties and applications. *J. Food Sci.* 60(5):1147-1150.

Herald, T.J., Hachmeister, K.A., Huang, S. & Bowers, J.R. 1996. Corn zein packaging materials for cooked turkey. *J. Food Sci.* 61(2):415-421.

Hershko, V., Klein, E. & Nussinovitch, A. 1996. Relationship between edible coatings and garlic skin. *J. Food Sci.* 61(4):769-777.

Howard, L.R. & Dewi, T. 1995. Sensory, microbiological and chemical quality of mini-peeled carrots as affected by edible coating treatment. *J. Food Sci.* 60(1):142-144.

Howard, L.R. & Dewi, T. 1996. Minimal processing end edible coating effects on composition and sensory quality of mini-peeled carrots. *J. Food Sci.* 61(3):643-645.

Huang, H.F. & Simon, F.E. 1990. Microwave oven preparation of waffle. U.S. Patent 4,935,252.

Hullinger, C.H. Starch film & coating. 1965. *Cereal Science Today.* 10(9):508 - 510.

Hullinger, C.H., Van Patten, E. & Freck, J.A. 1973. Food applications of high amylose starches. *Food Technology.* March. 22-24.

Ikura, K., Kometani, T., Yoshikawa, M., Sasaki, R. & Chiba, H. 1980. Crosslinking of casein components by transglutaminase. *Agric. Biol. Chem.* 44:1567. Viite: Chen, J. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Ishii, M., Ijyama, K. & Yazaki, T. 1985. Pasty mass of a processed tuber and an edible outer cover and method for making the same. U.S. Patent 4,520,034.

Jokay, L., Nelson, G.E. & Powell, E.L. 1967. Development of edible amylaceous coatings for foods. *Food Technology* 21:12-14.

Kamper, S.L. & Fennema, O.R. 1985. Use of edible film to maintain water vapor gradients in foods. *J. Food Sci.* 50:382-384. Viite: Nisperos-Carriedo, M.O. 1994. Edible coatings and films based on polysaccharides. Kirjassa: (Krocha, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 305-336.

Kaufman, H.B. Jr., McCarthy, J.P., Entner, B.J. & Wallenfels, K. 1985. Method of fixing an edible coating to a food product. U.S. Patent 4,556,572.

Kelco Company. 1996. The Nutra Sweet. A unit of Monsanto Company. San Diego, CA. USA. Esite.

Kennedy, A.T. & Kennedy, D.L. 1982. Coated edible products and processes for their preparation. UK Patent Application 2,097,646 A.

Kester, J.J. & Fennema, O. 1986. Edible films and coatings: A review. *Food Technology*. December. 47-59.

Kester, J.J. & Fennema, O. 1989a. An edible film of lipids and cellulose ethers: barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. *J. Food Sci.* 54:1383.

Kester, J.J. & Fennema, O. 1989b. An edible film of lipids and cellulose ethers: performance in a model frozen-food system. *J. Food Technol.* 17:661.

Kinsella, J.E. & Whitehead, D.M. 1989. Proteins in whey: chemical, physical, and functional properties. *Adv. Food Nutr. Res.* 33:343. Viite: Chen, J. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.* 78:2563-2583.

Kochhar, S.P. & Rossell, J.B. 1982. A vegetable oiling agent for dried fruits. *J. Food Techn.* 17:661.

Koelsch, C.M. & Labuza, T.P. 1992. Functional, physical and morphological properties of methyl cellulose and fatty acid-based edible barriers. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 25:404-411.

Kolster, P., Kuiper, H.J., Tigelaar, H. & Vereijken, J.M. 1994. Method of preparing a foil or coating on the basis of water insoluble proteins. *European Patent Application* 0,593,123, A1.

Koskinen, M., Suortti, T., Autio, K., Myllärinen, P. & Poutanen, K. 1996. Effect of pretreatment on the film forming properties on potato and barley starch dispersions. *Industrial Crops and Products.* 5:23-34.

Krochta, J.M. 1995. Milk-protein-based edible films and coatings. *New Self-Life Technologies and Safety Assessments (Kirjassa: VTT Symposium 148).* S. 61-73.

Krochta, J.M., Hudson, J.S., Camirand, W.M. & Pavlath, A.E. 1988. Edible films for lightly processed fruits and vegetables. *Am. Soc. Agric. Eng. Paper No.* 88-6523.

Krochta, J. M., Pavlath, A. E. & Goodman, N. 1990. Edible films from casein-lipid emulsions for lightly-processed fruits and vegetables. *Engineering and Food. Vol. 2. Preservation Processes and Related Techniques.* Spiess and Schubert, ed. Elsevier Appl. Sci., London, England. S. 329-340.

Krumel, K.L. & Lindsay, T.A. 1976. Nonionic cellulose ethers. *Food Technol.* 30(4):36-43. Viite: Nisperos-Carriedo, M.O. 1994. Edible coatings and films based on polysaccharides. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality.* Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 305-336.

Labuza, P. 1996. An introduction to active packaging for foods. *Food Technology* 4:68-71.

Lechte, H.D. & Meising, W. 1987. Method and device for manufacture of foods with an edible covering. *German Federal Republic Patent Application* 36,09,522,A1.

Lerdthanangkul, S. & Krochta, J.M. 1996. Edible coating effects on postharvest quality of green bell peppers. *J. Food Sci.* 61(1):176-179.

Likovic, J.P. & Vallat, I. 1994. Device and process for positioning a coating layer of an edible product. French Patent Application 2,695,542,A1.

Lowe, E., Durkee, E.L. & Hamilton, W.E. 1962. US Patent 3,046,143. Viite: Baker, R.A., Baldwin, E.H. & Nisperos-Carriedo, O. 1994. Edible coatings and films for processed foods. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M. ed.). Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 89-104.

Mahmoud, R. & Savello, P.A. 1992. Mechanical properties of and water vapour transferability through whey protein films. *J. Dairy Sci.* 75:942-946.

Mahmoud, R. & Savello, P.A. 1993. Solubility and hydrolyzability of films produced by transglutaminase catalytic crosslinking of whey protein. *J. Dairy Sci.* 76:29-35.

Mantrose, Bradshaw, Zinsser Group. 1996. Natural Edible Coatings. Westport, CT. USA. Esite.

Mark, A.M., Roth, W.B., Mehlretter, C.L & Rist. C.E. 1966. Oxygen permeability of amylo maize starch films. *Food Technology.* 20(1):75-76.

Maser, F. 1987. European Patent Application 0,244,661,A2.

Mate, J.L. & Krochta, J.M. 1995. Effect of whey protein coatings on the oxygen uptake of dry roasted peanuts. *Trans. ASAE (valmisteilla).*

Maynes, J.R. & Krochta, J.M. 1994. Properties of edible films from total milk protein. *J. Food Sci.* 59:909-911.

McHugh, T.H. & Krochta, J.M. 1994a. Milk-protein-based edible films and coatings. *Food Technology.* 48(1):97-103.

McHugh, T.H. & Krochta, J.M. 1994b. Permeability properties of edible films. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 139-188.

McHugh, T.H. & Krochta, J.M. 1994c. Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion films. *JAOCs* 71:307-312.

- McHugh, T.H. & Krochta, J.M. 1994d. Sorbitol- vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J. Agric. Food Chem.* 42(4):841-845.
- McHugh, T.H., Aujard, J.-F. & Krochta, J.M. 1994e. Plasticized whey protein edible films: water vapour permeability properties. *J. Food Sci.* 59(2):416-423.
- Mes, P.J.M. 1986. A method of preparing an article of food on the basis of cheese. *European Patent Application* 48:97-108.
- Moore, C.O. & Robinson, J.W. 1968. Method for coating fruits. *U.S. Patent* 3,368,909.
- Morr, C.V. 1989. Whey proteins: Manufacture. Kirjassa: (Fox, P.F. ed.). *Developments in Dairy Chemistry - 4*. Elsevier Applied Science, London. S. 245-284.
- Motoki, M., Aso, H., Seguro, K. & Nio, N. 1987. α 1-casein film preparation using transglutaminase. *Agric. Biol. Chem.* 51:993-996.
- Myllymäki, O., Ahvenainen, R., Sipiläinen-Malm, T. & Poutanen, K. 1993. Tärkkelys biohajoavien elintarvikepakkausmateriaalien raaka-aineena. Espoo, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita 1466. 61 s.
- Nagai, M., Kirihara, S., Tokugawa, Y., Tsuda, F., Saito, T. & Hirotsuka, M. 1995. Process for producing edible proteinaceous film and apparatus therefor. *European Patent Application* 0,646,318,A1.
- Nelson, K.L. & Fennema, O.R. 1991. Methycellulose films to prevent lipid migration in confectionary products. *J. Food Sci.* 56(2):504-509.
- Nisperos-Carriedo, M.O. 1994. Edible coatings and films based on polysaccharides. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 305-336.
- Paetau, I., Chen, C.-Z. & Jane, J.-I. 1994. Biodegradable plastic made from soybean products. I. Effects of preparation and processing on mechanical properties and water adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33:1821-1827.
- Park, H.J. & Chinnan, M.S. 1990. Properties of edible coatings for fruits and vegetables. *Am. Soc. Agric. Eng. Paper No.* 90-6510.

Park, H.J. & Chinnan, M.S. 1995. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *J. Food Engineering*. 25:497-507.

Park, H.J., Chinnan, M.S. & Shewfelt, R.L. 1994a. Edible coating effects on storage life and quality of tomatoes. *J. Food Sci.* 59(3):568-570.

Park, J.W., Testi, R.F., Park, H.J., Vergano, P.J. & Weller, C.L. 1994b. Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films. *J. Food Sci.* 59(4):916-919.

Park, H.J., Weller, C.L., Vergano, P.J. & Testin, R.F. 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J. Food Sci.* 58(6):1361-1364.

Polymer Films Inc. 1996. Custom Water-Soluble Edible Films. Rockville, CT. USA. Esite.

Porter, S.C. & Woznicki, E.J. 1987. Dry edible film coating composition, method and coating form. U.S. Patent. 4,543,370.

Porter, S.C. & Woznicki, E.J. 1985. Dry edible film coating composition, method and coating form. U.S. Patent 4,683,256.

Poutanen, K. & Forssell, P. 1996. Modification of starch properties with plasticizers. *TRIP* 4(4):128-132.

Rankin, J.C., Wolff, H.A., Davis, H.A. & Rist, C.E. 1958. Permeability of amylose film to moisture vapor, selected organic vapors, and the common gases. *Ind. Eng. Chem., Chem. Eng. Data Ser.* 3(1):120-123.

Reineccius, G.A. 1994. Flavor encapsulation. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M. ed.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 105-120.

Rizzotti, R. & Tilly, G. 1988. Edible glaze, process for covering foods and its use for preserving foods. French Patent Application 2,608,901,A1.

Saarelainen, R. 1996. TEKES, Los Angeles, CA. Raportti: Edible films and coatings in USA. 4 s.

Sala, R. & Tomka, I. 1993. Permeation von Gasen in Polymermembranen aus thermoplastischer Stärke. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 204:161-175.

- Sanderson, G.R. 1981. Polysaccharides in foods. *Food Technol.* 35(7):50-57, 83.
- Selke, S. 1996. Edible packaging. Kirjassa: (Selke, S. ed.) *Biodegradation and Packaging*. Pira International. Surrey. UK. S. 37-38.
- Shea, R.A. 1970. US Patent 3,516,836. Viite: Baker, R.A., Baldwin, E.H. & Nisperos-Carriedo, O. 1994. Edible coatings and films for processed foods. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M. ed.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 89-104.
- Shimada, K. & Cheftel, J.C. 1989. Sulfhydryl group/disulfide bond interchange reactions during heat-induced gelation of whey protein isolate. *J. Agric. Food Chem.* 37:161-168.
- Strub, R.T. 1987. Film coating technology. *The Manufacturing Confectioner*. November. 55-58.
- Stuchell, Y.M. & Krochta, J.M. 1995. Edible coatings on frozen king salmon: effect of whey protein isolate and acetylated monoglycerides on moisture loss and lipid oxidation. *J. Food Sci.* 60(1):28-31.
- Tanaka, T. 1996. TEKES, Tokio. Raportti: Edible films and coatings. 11 s. + liitt. 31 s.
- Walstra, P. & Jenness, R. 1984. *Proteins*. Kirjassa: *Dairy Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, New York. S. 98-122.
- Watson Foods Co., Inc. 1996. Product Information. EG1000 ja EM1100. West Haven, CT. USA. Esite.
- Watters, G.G. & Brekke, J.E. 1959. US Patent 2,909,435. Viite: Baker, R.A., Baldwin, E.H. & Nisperos-Carriedo, O. 1994. Edible coatings and films for processed foods. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 89-104.
- Wong, D.W.S., Camirand, W.M. & Pavlath, A.E. 1994. Development of edible coatings for minimally processed fruits and vegetables. Kirjassa: (Krochta, J.M., Baldwin, E.A. & Nisperos-Carriedo, M.O. ed.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, Inc. USA. S. 65-88.
- Wu, L.C. & Bates, R.P. 1972. Soy protein-lipid films. 1. Studies on the film formation phenomenon. *J. Food Sci.* 37:36-39.

Wu, L.C. & Bates, R.P. 1973. Influence of ingredients upon edible protein-lipid film characteristics. *J. Food Sci.* 38:783-787.

Youcheff, G.G. & Perkins, D.W. 1991. Composition and method for improving adherence of fat-based coatings to frozen fat based confections. International Patent. A23G 3/00, 9/00.

Zietlow, M.F. & Etzel, M.R. 1995. Evaluation of sulfopropyl ion-exchange membrane cartridges for isolation of proteins from bovine whey. *J. Liq. Chromatogr.* 18:1001-1018.