مجله مهندسي بيوسيستم ايران (۴۱) ۲, ۱۳۸۹ (۱۹۳-۱۸۵)

بررسي اثر اسيدهاي اولئيک و استئاريک بر ويژگي هاي مکانيکي، نفوذپذيري و ريز ساختاري فيلم کازئينات سديم

عاطفه برومند[۱]*، زهرا امام جمعه[۲] ، منوچهر حامدي[۳] و سيد هادي رضوي[۴]
[۱]، دانشجوي کارشناسي ارشد، [۲]، دانشيار، [۳]، استاد و [۴]، دانشيار
دانشکده مهندسي و فناوري کشاورزي، دانشگاه تهران
(تاريخ دريافت: ۱۳۸۸/۱۰/۱۴- تاريخ تصويب: ۱۳۸۹/۸/۲۵)

چکيده

در اين تحقيق اثر مواد ليپيدي اسيد استئاريک و اسيد اولئيک بر ويژگي هاي مکـانيکي، نفوذپـذيري و ريزسـاختاري فيلم هاي حاصل از کازئينات سديم مورد بررسي قرار گرفت. از امولسيفايرهاي اسپان ۸۰ و ۸۵ به منظور ايجاد امولـسيون مناسب جهت تهيه مخلوط پايه ي فيلم استفاده گرديد. قدرت کشش ، درصد افزايش طول و مدول الاستيک براي فـيلم A (فيلم ها ي شاهد) و فيلمB (امولسيون شده) تعيين و مقايسه شد. نتايج نشان داد که حضور اسيدهاي چرب اولئيـک و استئاريک سبب کاهش قدرت کشش و کاهش مدول الاستيک شده در صورتيکه E% را افزايش مي دهد. همچنين نتـايج حاصل از آزمون نفوذپذيري به بخار آب نشان داد که حضور اسيدهاي چرب اولئيک و استئاريک به ميزان زيـادي (بـيش از ۵۰ درصد) سبب کاهش نفوذ پذيري به بخار آب در فيلم B مي شـود. مطالعـه ريـز سـاختار نيـز حـضور اسـيد چـرب استئاريک را روي سطح داخلي و خارجي فيلم تائيد کرد که اين امر کاهش نفوذ پذيري به بخار آب در فـيلم حـاوي مـواد ليپيدي را توجيه مي کند.

واژه‌هاي کليدي : کازئينات سديم، فيلم خوراکي، اسيد اولئيک، اسيد استئاريک، ويژگي هاي مکانيکي، نفوذ پذيري به بخار آب

مقدمه

پوشش ها و فيلم هاي خوراکي به طور مرسوم براي بهبود ظاهر و حفظ کيفيت غذا استفاده مي شوند، معمول ترين مثال جهت کاربرد آنها، استفاده از موم براي پوشش ميوه جات، شکلات، فرآورده هاي قنادي و فيلم هاي ليپيدي براي حفاظت از فرآورده هاي گوشتي و فيلم هاي ليپوپروتئيني با پايه پروتئين هاي شير و سويا براي بهبود ظاهر و نگهداري غذاهاي ويژه مي باشند (Buonoere et al., 2002; Avena-Bustillos & Krochta, 1993). اين فيلم‌ها، پليمرهاي خوراکي از جنس محصولات کشاورزي نظير پروتئين‌هاي گياهي، حيواني، صمغ ها و ليپيدها هستند که زيست تخريب پذير[1] بوده و بنابراين مشکل آلودگي محيط زيست ايجاد نمي‌کنند. هدف از استفاده از اين گونه بسته بندي ها نه تنها جايگزين کردن آنها با مواد بسته بندي سنتزي بلکه فراهم آوردن فرصت براي توليد فرآورده هاي جديد مي باشد (Banerjee et al., 1996; Buonoere et al., 2002; Khwaldia et al., 2004a; Schou et al., 2004)

فيلم‌هاي خوراکي با قرارگرفتن روي ماده غذايي و محدود کردن مهاجرت رطوبت، مواد چرب، طعم، آروما و رنگ سبب بهبود کيفيت ماده غذايي مي‌شود (Chen, 1995). فيلم‌هاي خوراکي بر پايه کازئين به علت کيفيت بالاي تغذيه اي، خواص بسيار خوب حسي، پتانسيل مناسب جهت محافظت کافي از فرآورده‌هاي غذايي همچنين شفافيت و انعطاف‌پذيري طبيعي، براي استفاده در صنايع غذايي مورد توجه هستند. (Banerjee et al., 1996; Buonoere et al., 2002; Cha & chinnan, 2004; Khwaldia et al., 2004b; Khwaldia et al., 2004a; Schou et al., 2004)

کازئين به علت ساختار مارپيچ کاملا تصادفي و توانايي تشکيل پيوندهاي بين مولکولي هيدروژني، الکترواستاتيک و همچنين آبگريز به راحتي مي توانند از محلول آبي فيلم تشکيل دهد (Chen, 2009; Chick & Ustunol). اين فيلم ها به راحتي در آب محلول هستند. هرچند قرار دادن آنها در محلول بافر در نقطه ايزوالکتريک کازئين سبب نامحلول شدن فيلم توليد شده مي گردد. لازم به ذکر است که خاصيت امولسيون کنندگي طبيعي کازئين اين پروتئين را جهت ساخت و توليد فيلم هاي امولسيونه مناسب مي سازد. (Chen, 1995; Chick & Ustunol, 1998; Guilbert et al, 1996; Khwaldia et al., 2004b)

ترکيب مواد هيدروفوب در فرمولاسيون باعث بهبود خصوصيات ممانعت کنندگي در مقابل بخار آب مي شود. انواع

* نويسنده مسئول: atefe_borumand@ut.ac.ir

1 . Biodegradable

ليپيدها شامل موم ها، اسيدهاي چرب، مونوگليسريد استيله شده، موم زنبور عسل، موم كارنوبا و پارافين آزمايش شده و ميزان اثر گذاري آنها بر بهبود خواص ممانعت كنندگي در مقابل رطوبت فيلم هاي كازئيني بررسي گرديده است. در واقع ليپيدها به دليل آبگريز بودن، به عنوان مانع خوبي در برابر نفوذ بخار آب مورد توجه هستند. (Avena-Bustillos & Krochta, 1993; Chen, 2002; Chick & Ustunol, 1998; Garcia et al., 2004; Chick & Hernandez, 2002; Khwaldia et al., 2004b; Krochta & Mchagh, 1996)

تحقيقات زيادي در زمينه توليد فيلم هاي آبگريز انجام گرفته است، از جمله اينكه Avena- bustilles & Krochtaدر سال ۱۹۹۳ تأثير pH، اتصالات عرضي كلسيم و محتواي ليپيد را بر نفوذ پذيري به بخار آب (WVP[1]) فيلم هاي با پايه كازئين مورد بررسي قرار دادند. آنها از موم زنبور عسل و اسيد استئاريك به عنوان ماده چرب در فيلم ها استفاده كردند. نفوذ پذيري به بخار آب فيلم در دماي ۲۵°C اندازه‌گيري شد. متعادل كردن pH در ۴/۶ (pH ايزوالكتريك كازئين)، استفاده از اتصالات عرضي يون هاي كلسيم و همچنين بافر كلسيم اسكوربات در pH = ۴/۶ به ترتيب سبب كاهش نفوذ پذيري به بخار آب فيلم هاي كازئينات سديم به ميزان ۳۶، ۴۲ و ۴۳ درصد شد. نفوذپذيري به بخار آب فيلم امولسيونه، حاصل از كازئينات كلسيم و موم زنبور عسل تا حدود ۹۰ درصد كمتر از فيلم حاصل از سديم كازئينات امولسيون نشده بود. آنها دريافتند كه موم زنبور عسل در بهبود توانايي ممانعت كنندگي بخار آب نسبت به اسيد استئاريك يا مونوگلسريد استيليه شده موثرتر است (Broumand, 2008). Langares et al. (2003) خواص فيزيكي فيلم تركيبي[2] نازك حاوي كازئينات سديم و پروتئن هاي سرم خالص شده (WPI) مورد بررسي قرار دادند. مقاومت كشش (TS) و خواص سد كنندگي در مقابل بخار آب فيلم تهيه شده از اين محلول، مشابه فيلم تهيه شده از كازئينات سديم و گليسرول بود. فيلم حاصل از پروتئن هاي سرم خالص شده و گليسرول حداكثر نيرو[3] و مدول الاستيك بالاتري نسبت به فيلم تركيبي داشت(Longares et al., 2005). ويژگي هاي فيزيكي، حرارتي و سدكنندگي فيلم‌هاي خوراكي كازئيني حاوي موم توسط Chick & Hernandez (2002) مورد بررسي قرار گرفت. طي اين پژوهش اثر موم هاي كارنوبا[4] و كانديلا[5] مورد مطالعه قرار گرفت. بررسي ريز ساختار فيلم هاي توليدي، دو فاز مجزاي پروتئين و موم را در فيلم تشكيل شده نشان داد. آنها به اين نتيجه رسيدند كه نفوذ پذيري به بخار آب با افزايش مقدار موم در فيلم كاهش مي يابد، همچنين رطوبت نسبي نيز از ۷۰ درصد به ۵۰ درصد كاهش پيدا كرد. هر چند فيلم هاي حاوي موم كانديلا نفوذپذيري به آب كمتري نسبت به انواع فيلم هاي داراي كارنوبا داشتند (Chick & Hernandez, 2002) .

هدف از اين تحقيق بررسي امكان توليد فيلم هاي خوراكي كازئيني است كه با استفاده از كاربرد مواد چرب در ساختار آن خصوصيات آبگريزي فيلم مورد نظر بهبود يافته است. در نهايت خصوصيات كششي، مقاومتي و نفوذ پذيري فيلم ها نيز مورد ارزيابي قرار گرفت. نتايج حاصل از اين پژوهش مي تواند دريچه ي جديدي به سوي استفاده از بسته بندي هاي فعال زيست تخريب پذير در صنايع غذايي به عنوان بسته بندي ثانويه جهت بهبود كيفيت، ايمني و كاهش زباله هاي حاصل از غذا بگشايد.

مواد و روش ها

مواد

پودر كازئينات سديم درجه غذايي از بازار تهيه گرديد. امولسيون كننده ها (اسپان ۸۰ و ۸۵) و اسيدهاي چرب اولئيک و استئاريک و گليسرول ساخت شركت مرک آلمان بودند.

روش تهيه فيلم ها

تهيه فيلم شاهد

به منظور تهيه فيلمA (فيلم شاهد) ۵ گرم كازئينات سديم (حاوي ۸۳/۳ درصد پروتئين ۱/۲ درصد چربي و ۱/۸درصد خاكستر) به ۱۰۰ گرم آب مقطر حاوي۱/۵ گرم گليسرول (نسبت گليسرول به پروتئين Gly/pro=0.36) در دماي ۶۵±۵°C و تحت همزني (۵۵۰ دور در دقيقه) اضافه گرديد، پس از اينكه كازئينات سديم به طور كامل حل شد، دما تا C °۸۵±۵ افزايش داده شد (افزايش دما سبب تشكيل بيشتر پيوندهاي دي سولفيد در ساختار كازئين شده ودر نتيجه خواص مكانيكي فيلم توليد شده بهبود مي يابد). مخلوط به مدت ۱ ساعت در اين دما و شرايط ۵۵۰ دور در دقيقه نگهداري شد. در مرحله ي بعد هواگيري انجام گرفت و در نهايت محلول تشكيل دهنده فيلم در قالب هاي سيكلوني ريخته(۳۵ ميلي ليتر) و در دماي ۴۲±۲°C به مدت ۱۳/۵ ساعت خشك گرديد. زمان هاي

1 . Water Vapor Permeability
2 . Composite
3 . Maximum Load
4 . Carnauba
5 . Candelilla

خشک کردن کمتر و بیشتر از این مقدار آزمایش گردید وقتي زمان کمتر از ۱۳/۵ بود فیلم به خوبي خشک نشده و به قالب مي‌چسبید، زمان هاي بیشتر از ۱۳/۵ ساعت باعث خشک شدن بیش از حد فیلم‌ها و شکننده شدن آن مي‌شد، هدف خشک کردن در کمترین در زمان با توجه به شرایط مد نظر بود و بنابراین ۱۳/۵ ساعت به عنوان زمان مناسب انتخاب گردید زیرا بعد از این مدت فیلم کاملا خشک شده و به راحتي از سطح قالب برداشته مي شد (لازم به ذکر است که قبل از انجام آزمون هاي مختلف ابتدا فیلم‌ها به مدت ۲۴ ساعت در شرایط استاندارد آزمایش قرار داده شد (Broumand, 2008).

تهیه فیلم امولسیونه ي حاوي کازئینات سدیم و اسید چرب

محلول تهیه فیلم مطابق با روش تهیه فیلم شاهد تهیه گردید. در یك بشر مقدار معین از اسیدهاي چرب اولئیك و استئاریك (نسبت پروتیئن به لیپید برابر با ۰۵/۱، ۱۷ درصد اسید استئاریك و۸۳ درصد اسید اولئیك) توزین گردید. به میزان ۴۰ درصد وزن روغن از دو امولسیون کننده ي اسپان ۸۰ و اسپان ۸۵ (ساخت شرکت مرک آلمان) با نسبت معین (۸ درصد اسپان ۸۰ و ۹۲ درصد اسپان۸۵) جهت به دست آوردن HLB[1](تعادل آبدوستي آبگریزي) مناسب به مخلوط اضافه شد. به علت اینکه اسید استئاریك در دماي محیط جامد است قبل از اضافه کردن امولسیون کننده ها دماي ظرف حاوي اسید چرب تا ۴۵±۵°C افزایش داده شد، سپس مخلوط امولسیون کننده ها به مخلوط اسیدهاي چرب اضافه گردید و جهت مخلوط شدن روغن با امولسیون کننده ها همزني ملایمي انجام گرفت. محلول پایه فیلم (بخش پروتئیني) در دماي ۵۰°C به مخلوط امولسیون کننده ها و اسیدهاي چرب اضافه گردید و جهت بهبود عمل تداخل فازها همزني اولیه توسط همزن مغناطیسي (IKA® RCT basic، ساخت آلمان) با ۵۵۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه انجام گرفت. مخلوط تهیه شده سپس به مدت ۳ دقیقه دیگر در ۲۰۰۰۰ دور در دقیقه توسط مخلوط کن همگون ساز (IKA T25-digital ultra turax) همگون گردید. در مرحله ي بعد مخلوط همگون شده جهت خروج حباب هاي هوا، با استفاده از یک دسیکاتور و پمپ خلاء هواگیري شد. سپس مقدار معین از امولسیون (۳۵ ml) در قالب هاي سیلیکوني ریخته (۲۳×۸/۵) و در یك آون در دماي ۴۲±۲°C (جهت جلوگیري از جدا شدن اسید استئاریك و شکستن امولسیون) به مدت ۵/۱۳ساعت (از زمان هاي مختلف براي خشک کردن استفاده شد و بهترین کیفیت فیلم از لحاظ فیزیکي و مکانیکي طي خشک کردن در این زمان به دست آمد) خشك گردید (فیلمB) (Broumand, 2008) .

بررسي ریز ساختار فیلم ها

ریز ساختار فیلم ها با میکروسکوپ الکتروني پویشي[2] (scanning electron microscope (SEM)) بررسي شد.

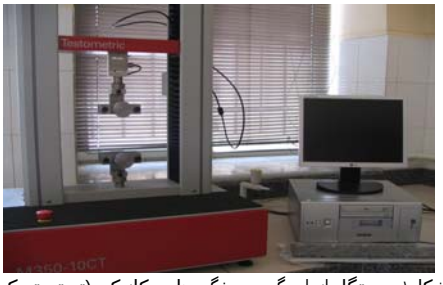
مقاومت کششي[3] و افزایش طول[4]

آزمون کششي مي تواند چندین پارامتر مهم مکانیکي فیلم نظیر مقاومت کششي (TS)، افزایش طول تا نقطه شکست[5] (E) و مدول یانگ[6] (YM) را اندازه گیري کند. مقاوت کششي، مقاومت فیلم به تنش را نشان مي‌دهد. درصد افزایش طول کشش پذیري فیلم را اندازه‌گیري مي‌کند و مدول یانگ (الاستیک) سختي و سفتي مواد را نشان مي‌دهد. قدرت کشش (TS) برابر است با ماکزیمم نیرویي که در طي تنش سبب گسیختگي[7] مي شود، تقسیم بر سطح مقطع نمونه (Longares et al., 2005).

مقاومت کششي (TS) و افزایش طول (E) فیلم ها طبق روش استاندارد(ASTM-D-882-3) با استفاده از دستگاه Testo metric, M350-10CT- SER NO : 2344 - ROCHDALE.ENGLAND ارزیابي شد(شکل۱). آزمون هاي اندازه گیري درصد افزایش طول و مقاومت کششي در دماي ۲۱±۱°C و مقدار رطوبت تعادلي (رطوبت نسبي) ۵۰±۵ درصد با استفاده از یك بار سل ۵۰ Kg انجام شد. نمونه ها داراي ۲۵mm پهنا و۸۰ mm درازا در نظر گرفته شدند. فاصله فك هاي اصلي از یکدیگر ۵۰mm و سرعت فك ها ۱۰mm/s بود. دو سر نمونه ها از یک طرف به فک ثابت و از طرف دیگر به فک متحرک دستگاه محکم شد. مقادیر مقاومت کششي و درصد افزایش طول به ترتیب به پاسکال و درصدي از افزایش طول تقسیم بر طول اولیه گزارش شده است. حداقل۱۰ تکرار براي هر فیلم در نظر گرفته شد مقدار رطوبت نسبي بر مقاومت کششي فیلم هاي پروتئیني تاثیر دارد. بنابراین فیلم ها به مدت ۲۴ ساعت قبل از آزمون در یك شرایط تعریف شده‌ي ۵۵-۵۰ درصد رطوبت نسبي (با استفاده از نیترات منیزیوم اشباع در دماي۲۰±۲°C) نگهداري شدند (Avena-Bustillos & Krochta, 1993; Chick & Hernandez, 2002; Schou et al., 2004).

1 . Hydrophilic Lipophilic Balance

2. Scanning Electron Microscope (SEM)
3 . Tensile Strength (TS)
4 . Elongation (E)
5 . Elongation at Break
6 . Young's Modulus
7 . Rupture



شکل۱- دستگاه اندازه گيري ويژگي هاي مکانيکي (تستومتريک)

ضخامت فيلم

ضخامت فيلم با استفاده از يک ميکرومتر (Mitutoyo, LIC. NO. 689037-Japan) ساخت کشور ژاپن اندازه گيري شد.

نفوذپذيري به بخار آب[1]

آزمون اندازه گيري نفوذ پذيري به بخار آب با استفاده از روش اصلاح شده ي ASTM(1995-method E96) انجام گرفت. به اين ترتيب که ابتدا هر نمونه فيلم بر روي ظروف شيشه اي (بشرهاي شيشه اي) با مساحت دهانه ي ۰/۰۰۷۵ m^2 به طور کامل در بندي شده و در داخل دسيکاتور در دماي ۲۵°C نگهداري شدند. براي حفظ گراديان رطوبت نسبي ۷۵ درصد عبوري از فيلم ها، از کلريد کلسيم بدون آب (RH=0%) در داخل بشرهاي شيشه اي و محلول اشباع کلريد سديم (رطوبت نسبي ۷۵ درصد) در داخل دسيکاتور استفاده شد. رطوبت نسبي در داخل بشرها هميشه بيشتر از محيط خارج بود ميزان انتقال بخار آب[2] از طريق توزين ظروف شيشه اي حاوي کلريد کلسيم تعيين گرديد (شکل ۲).

تغيير در وزن بشرها با استفاده از يک ترازوي ديجيتال با دقت ثبت شد و نمودار آن به صورت تابعي از زمان رسم گرديد. شيب هر خط رسم شده به وسيله ي رگرسيون خطي (۰/۹۹ <r^2>) محاسبه گرديد و نرخ انتقال بخار آب (WVTR)[3] از تقسيم شيب خط کشيده شده($g\ s^{-1}$) بر سطح فيلم هاي مورد آزمون (m^2) به دست آمد. بعد از انجام آزمون نفوذ پذيري ضخامت فيلم ها اندازه گيري شد و نفوذ پذيري به بخار آب (g $Pa^{-1}\ s^{-1}\ m^{-1}$) از رابطه ي زير محاسبه گرديد:

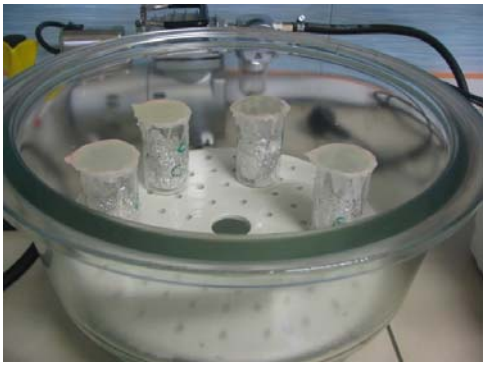
$$WVP = [WVTR/S\ (R1-R2)]\ d \qquad (۱)$$

که در آن S فشار بخار آب اشباع (Pa) در دماي آزمايش (۲۵°C)،R1 رطوبت نسبي دسيکاتور، R2 رطوبت نسبي درون بشرها و d ضخامت فيلم (m) مي باشد(Garcia et al., 2004) .

نتايج و بحث

فيلم آبگريز توليد شده داراي نسبت پروتئين به ليپيد برابر با ۰/۵/۱ (بهترين نسبتي طي آزمون هاي زياد بر اساس پايداري امولسيون و تعادل آبدوستي آبگريزي (HLB) به دست آمد) بود که از مقدار کل ليپيد اضافه شده ۱۷درصد را اسيد استئاريک و ۸۳ درصد باقيمانده را اسيد اولئيک تشکيل مي داد. علت استفاده از دو اسيد چرب افزايش و بهبود خاصيت آبگريزي بود. اسيد استئاريک يک اسيد چرب اشباع شده است و داراي خاصيت آبگريزي به مراتب بيشتري از اسيد اولئيک است. حضور يک پيوند سيس در ساختار اسيد اولئيک (در مقايسه با اسيد استئاريک) در عين آبگريزي باعث ايجاد حالت کمي قطبي در اين اسيد چرب شده است. همچنين استفاده از دو اسيد چرب در مخلوط تهيه فيلم اثر هم افزايي ايجاد مي کند. براي به دست آوردن درصد مناسب اسيد استئاريک مقدارهاي مختلف آن در تهيه فيلم مورد آزمون قرار گرفت، هدف به دست آوردن بالاترين درصد اسيد استئاريک بود بدون اينکه در حين خشک شدن باعث شکستن امولسيون شود(جدول۱). براي به دست آوردن HLB مناسب از امولسيون کننده ذکر شده با نسبت هاي معين استفاده گرديد تا در نهايت بهترين نسبت انتخاب شود. طي اين آزمون ها مقدار ۱۷ درصد اسيد استئاريک و ۸۳ درصد اسيد اولئيک با نسبت هاي ذکر شده امولسيون کننده اسپان ۸۰ و اسپان ۸۵ مورد استفاده قرار گرفت (Broumand, 2008).

1 . Water Vapor Permeability (WVP)
2 . Water Vapor Transport
3 . Water Vapor Transmission Rate (WVTR)



شکل۲- روش اندازه گيري نفوذپذيري به بخار آب

جدول۱- نمونه هاي توليد شده با درصدهاي مختلف اسيد استئاريك در دماي C ۴۲±۲° (در سه تكرار)

شماره نمونه	درصد اولئيك	درصد استئاريك	پايداري امولسيون	دماي خشك كردن	شفافيت	توضيحات
۱	۹۵	۵	پايدار	۴۲±۲°C	شفاف كمي حالت ابري	سطح فيلم صاف
۲	۹۰	۱۰	پايدار	۴۲±۲°C	شفاف	سطح فيلم صاف
۳	۸۵	۱۵	پايدار	۴۲±۲°C	شفاف و كمي ابري	سطح فيلم صاف
۴	۸۳	۱۷	پايدار	۴۲±۲°C	مات	سطح فيلم صاف
۵	۸۰	۲۰	استئاريك جدا شده	۴۲±۲°C	كاملا مات	سطح فيلم ناصاف و ترك خورده

فيلم تشكيل شده با استفاده از كازئينات سديم و گليسرول(فيلم A) داراي ظاهري شفاف و سطح صاف و نسبتا انعطاف پذير بود. اضافه كردن مواد چرب (اسيد استئاريك و اسيد اولئيك) به فيلم توليدي سبب ايجاد ظاهري ابري و مات در آن شد، در حاليكه انعطاف پذيري آن را به ميزان زيادي افزايش داد. فيلم آبگريز توليد شده به علت وجود مواد چرب از لحاظ ديداري داراي ظاهري مات تر از فيلم شاهد بود كه ناشي از افزايش پراكنش نور به علت تاثير گذاري اسيدهاي چرب در ساختار فيلمB بود (شكل۳). فيلم ها به روش قالب گيري تهيه شدند و ضخامت فيلم بدون ليپيد و فيلم آبگريز شده به ترتيب برابر با ۰/۱۴ و ۰/۲ بود. علت اختلاف در ضخامت اين است كه از يک حجم ثابت (۳۵mL) براي هر دو نوع فيلم استفاده شد و چون مواد جامد تشكيل دهنده ي فيلم B بيشتر از فيلم A بود (حضور اسيدهاي چرب اولئيک و استئاريک و به خصوص كريستاله شدن اسيد استئاريک)، بنابراين ضخامت فيلم B افزايش پيدا كرد (Avena- Bustillos & Krochta, 1993; Chen, 2002).

شكل۳- مقايسه شكل ظاهري فيلم هاي شاهد (فيلم **A**) و آبگريز شده (فيلم**B**)

ويژگي‌هاي كششي[1]

تعيين خواص مكانيكي فيلم هاي خوراكي اهميت زيادي دارد. اطلاعات كمي پارامترهاي مكانيكي فيلم‌هاي خوراكي جهت طراحي فرآيند بسته بندي بسيار مهم است. مقاومت كششي در واقع بيشترين تنش كششي[2] است كه فيلم مي‌تواند تحمل كند. مقاومت نقطه تسليم[3]، استرس كششي است كه در آن اولين تغيير شكل غيرالاستيك رخ مي دهد و يك پارامتر بحراني در بر هم كنش بين ماشين بسته بندي و فيلم است هنگامي كه گير كردن فيلم لابه لاي ماشين بسته بندي ممكن است باعث ايجاد تخريب دائمي در ماشين شود. در فيلم هاي پروتئيني تنش حداكثر[4] غالباً زودتر از شكست و پارگي فيلم رخ مي دهد(Chen, 1995; Mohsenin, 1986).

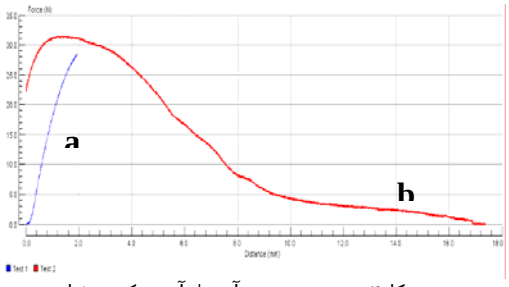
خط a در هر دو شكل ۴ و ۵ مقاومت نقطه تسليم را نشان مي دهد. همانطور كه مشاهده مي شود اين نقطه براي فيلم A در حدود ۲۸ نيوتن اتفاق مي افتد در حالي كه براي فيلم B در ۱۱ نيوتن مشاهده مي شود اين نشان مي دهد حضوراسيدهاي چرب در فيلم B باعث از هم گسيختگي ساختار فيلم آبگريز شده و در نتيجه مقاومت مكانيكي فيلم B نسبت به فيلم A كاهش پيدا كرده است. اين نقطه در واقع جائيست كه اولين پارگي ريزساختاري(ترک هاي ميكروسكوپي) و غير قابل مشاهده اتفاق مي افتد در كمي بالاتر از اين نقطه براي فيلم A نيرو شروع به كاهش مي كند و پارگي قابل مشاهده اتفاق مي افتد تا در نهايت فيلم كاملا پاره مي شود(خط b در شكل ۴). در مورد فيلم B مشاهده مي شود كه بعد از حداكثر نيرو، نيروي وارده ثابت مي ماند(به صورت خط افقي با شيب صفر) تا فيلم كاملا پاره شود كه در اين لحظه ناگهان نيرو صفر مي شود(خط b در شكل ۵)، حضور اسيد هاي چرب در ساختار فيلم B باعث مي شود كه زنجيره هاي پروئيني روي يكديگر بلغزند، بنابراين قبل از اين كه پارگي كامل رخ دهد اين فيلم به كشيده شدن مقاومت نشان مي دهد و در نهايت به يكباره پاره مي شود (Chen, 1995). مقايسه ي دو شكل۴ و ۵ ا اين موضوع را كاملا نشان مي دهد.

ويژگي‌هاي مكانيكي فيلم هاي خوراكي به شرايط ساخت فيلم (نوع فرآيند و پارامترهاي تاثيرگذار)، شرايط آزمايش، نوع نرم كننده[5]، ماده آبگريز مورد استفاده و ... وابسته است. در

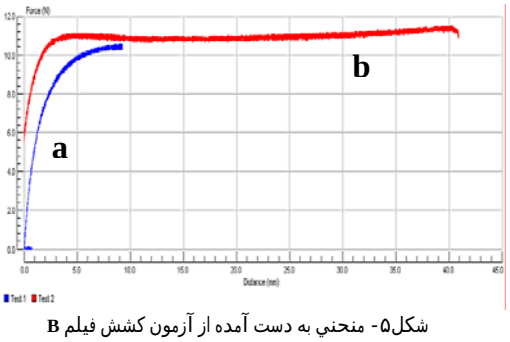
1 . Tensile Properties
2 . Tensile Stress

3 . Yield strength
4 . Maximum Stress
5 . Plasticizer

مقايسه با فيلم هاي متيل سلولزي فيلم هاي پروتئيني داراي مقاومت كششي كمتر و درصد افزايش طول بيشتري هستند (Chen, 1995, Chen, 2002).



شكل۴- منحني به دست آمده از آزمون كشش فيلم



شكل۵- منحني به دست آمده از آزمون كشش فيلم **B**

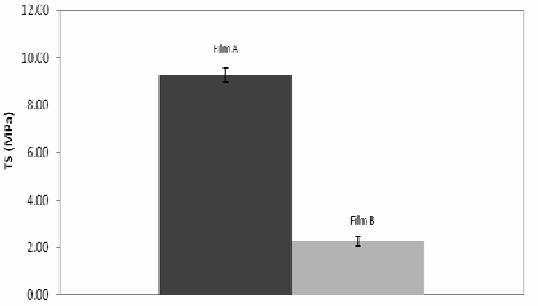
فيلم‌هاي متيل سلولزي حالتي خشک و شكننده دارند در حاليكه فيلم هاي پروتئيني داراي حالتي نرم[1] و محكم[2] هستند (در عين اينكه نرم و انعطاف پذيرند قابليت كشش بالايي دارند). اين تفاوت ها ممكن است به اختلاف در ساختار مولكولي اين دو با هم نسبت داده شود (Chen, 1995). لازم به ذكر است كه مولكول هاي آب مي توانند به عنوان نرم كننده عمل كرده و سبب كاهش مقاومت كششي و درصد افزايش طول شوند. به همين دليل ذكر رطوبت نسبي در هنگام گزارش داده هاي حاصل از آزمون هاي كششي فيلم هاي خوراكي الزامي است (Chen, 2002). در مقايسه با مقادير به دست آمده براي مقاومت كششي و درصد افزايش طول بين فيلمA (متشكل از كازئينات سديم و گليسرول) و فيلم B (فيلم آبگريز شده، حاوي مواد تشكيل دهنده ي فيلم شاهد و اسيدهاي چرب استئاريك و اولئيك) فيلم A به طور قابل توجهي داراي مقاومت كششي بالاتر و درصد افزايش طول كمتري بود (شكل۶ و ۷). در واقع حداكثر نيروي[3] لازم براي ايجاد اولين پارگي در فيلم شاهد بيشتر است، اين نشان مي دهد كه حضور اسيد هاي چرب در ساختار فيلم بر همكنش هاي موثر در مقاومت فيلم را كاهش داده است. در واقع فيلم هاي پروتئيني ساده در مقايسه با فيلم‌هاي تركيبي[4] حاوي مواد چرب، قوي تر هستند. مقدار مواد چرب به صورت خطي با كاهش مقاومت كشش در ارتباط است. لازم به ذكر است، فيلم هاي تركيبي كه با مواد چرب با نقطه ذوب بالاتر تهيه مي شوند داراي خواص مكانيكي بهتري نسبت به آنهايي هستند كه با ليپيدهاي با نقطه ذوب پايين تر تهيه مي شوند (Chen, 1995).

برهم‌كنش بين پروتئين و مولكول هاي كوچك از قبيل آب، نرم كننده (از قبيل گليسرول، سوربيتول و ...)، مواد چرب و ديگر افزودني ها كه در ماتريكس پروتئيني حضور دارند بر خواص مكانيكي فيلم تاثير مي گذارند مثلاً حضور نرم كننده به دليل اينكه سبب كاهش بر هم كنش بين زنجيره هاي پروتيئني با يكديگر مي شود مي تواند باعث تضعيف خواص مكانيكي فيلم گردد (Chen, 2002; Khwaldia et al., 2004; Krochta & Mchagh, 1996). همانطور كه از نتايج به دست آمده در اين تحقيق نيز بر مي آيد حضور ليپيد سبب تضعيف خواص مكانيكي فيلم كازئينات سديم شده است. احتمالاً مولكول هاي ليپيد با قرار گرفتن بين زنجيره هاي پروتئيني سبب كاهش برهمكنش بين پروتئين- پروتئين شده، همچنين مي تواند سبب سر خوردن زنجيره هاي پروتئيني در كنار يكديگر شود و اين مي تواند دليلي براي بالا رفتن مقدار درصد افزايش طول (E%) نسبت به فيلم شاهد گردد و در ضمن با تضعيف استحكام ساختار فيلم باعث كاهش مقاومت كشش در فيلم آبگريز شده گردد، همچنين مدول يانگ (مدول الاستيسيته) نيز كاهش مي يابد (Chen, 2002; Chick & Hernandez, 2002). شكل ۷ نيز نشان مي دهد كه با حضور اسيد هاي چرب در ساختار فيلم E% افزايش مي يابد، حضور اسيد هاي چرب باعث افزايش انعطاف پذيري فيلم مي شود (سر خوردن زنجيره هاي پروتئين در كنار يكديگر). در اينجا اسيدهاي چرب به عنوان روان ساز[5] عمل كرده و باعث لغزيد ن زنجيره ها در كنار يكديگر مي شوند. به طور كلي اضافه كردن مواد ليپيدي در مخلوط تهيه فيلم سبب تضعيف خواص مكانيكي فيلم مي شود (Chick & Hernandez, 2002; Chen, 1995; Avena-Butillos & Krochta, 1993) پارامتر ديگري كه از لحاظ مكانيكي داراي اهميت است مدول يانگ يا الاستيک است و واحد آن همان واحد فشار است (نيوتن بر متر مربع). مدول يانگ (YM) نسبت

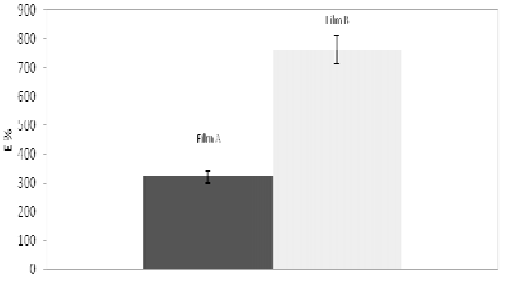
1 . Smooth
2 . Tough
3 . Maximum force

4 . Composite Films
5 . Lubricant

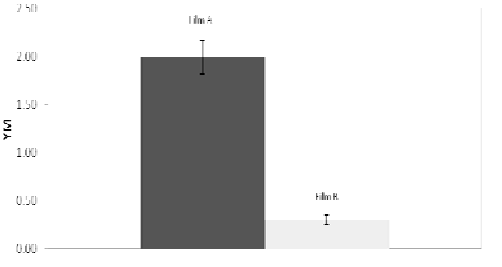
تنش به کرنش خطي است و همانطور که ذکر شد سفتي[1] فيلم را اندازه گيري مي کند (Mohsenin, 1986). مقدار مدول يانگ در فيلم A به مقدار زيادي بيشتر از فيلم B است که اين انعطاف پذيري کم فيلم A را نشان مي دهد که اين مسئله به ويژه در دستگاه هاي بسته بندي مشکل ايجاد مي کند (Cha & Chinnan, 2004).



شکل۶- مقايسه مقاومت کششي(**TS**) فيلم**A** (فيلم هاي شاهد) و فيلم**B** (آبگريز شده)



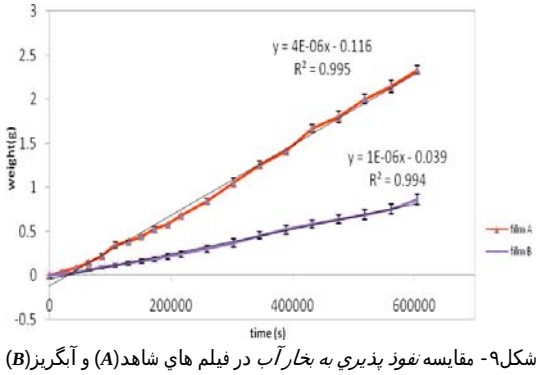
شکل۷- مقايسه درصد افزايش طول (**E%**) فيلم**A** (فيلم هاي شاهد) و فيلم**B** (آبگريز شده)



شکل۸- مقايسه مدول الاستسيته(**YM**) فيلم**A** (فيلم هاي شاهد) و فيلم**B** (آبگريز شده)

نفوذپذيري به بخار آب

مقايسه نفوذ پذيري به بخار آب در فيلم B (فيلم آبگريز شده) و فيلم A (فيلم شاهد) کاهش قابل توجه نفوذپذيري به بخار آب در فيلم آبگريز شده را نشان داد (شکل۹). حضور اسيد هاي چرب اولئيک و استئاريک سبب کاهش نفوذ پذيري به بخار آب شده و در نتيجه فيلم در مقابل رطوبت مقاومت بهتري از خود نشان داد. Avena-Bustillos & Krochta (1993) اثر مواد چرب را بر ويژگي نفوذپذيري به بخار آب فيلم هاي کازئيني مورد مطالعه قرار داده و کاهش نفوذپذيري به بخار آب را مشاهده کردند (Banerjee et al., 1996). Chick & Hernandez (2002) نيز به نتايج مشابهي در اين زمينه دست يافتند. اين محققين از موم هاي کارنوبا و کانديلا به عنوان ماده چرب استفاده کردند و به اين نتيجه رسيدند که مقدار نفوذ پذيري به بخار آب به ميزان قابل توجهي کاهش پيدا کرد(Chick & Hernandez, 2002). بررسي ريز ساختار نيز که در قسمت بعدي توضيح داده شده است نيز نشان مي دهد که در فيلم آبگريز شده بخش اعظم اسيد استئاريک در سطح فيلم قرار گرفته است - گرچه مقداري از آن نيز در داخل ماتريکس پروتئيني گير افتاده- و اين به افزايش خصوصيت آبگريزي سطحي کمک مي کند (Banerjee et al., 1996; Chen, 1995; Krochta & Mchagh, 1996). بنابراين همانطور که مشاهده مي شود حضور اسيدهاي چرب مي تواند نفوذپذيري به بخار آب فيلم هاي کازئيني را تا حدود بيش از ۵۰ درصد کاهش دهد. کازئين امولسيفاير خوبي است و بنابراين قادر به تشکيل پيوند با مواد چرب است به نظر مي رسد اين امر مي تواند در کاهش نفوذپذيري به بخار آب تاثير زيادي داشته باشد.



شکل۹- مقايسه *نفوذ پذيري به بخار آب* در فيلم هاي شاهد(***A***) و آبگريز(***B***)

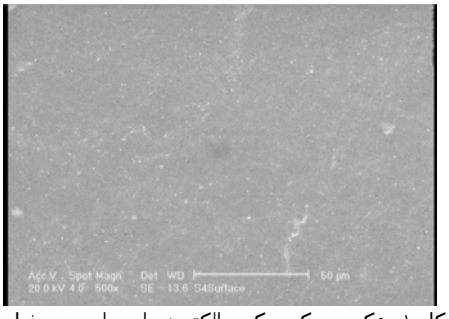
بررسي ريز ساختار

فيلم شاهد

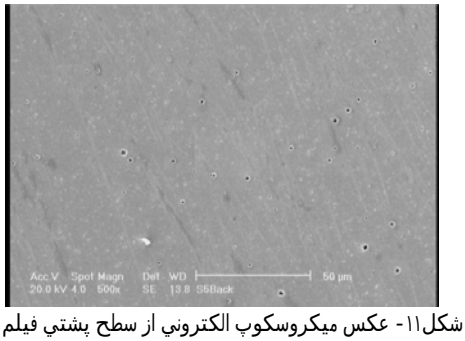
سطح رويي و پشتي (با بزرگ نمايي۵۰۰) (سطحي که به قالب‌ها چسبيده بود) و همچنين مقطع عرضي (با بزرگ نمايي۸۴۰) فيلم‌هاي توليد شده مورد بررسي قرار گرفت. عکس هاي ميکروسکوپ الکتروني از سطح رويي فيلم A نشان داده که فيلم داراي ريز ساختاري کاملاً يکنواخت است ساختار سه بعدي

1 . Stiffness

خاصي روي سطح مشاهده نشد (شكل۱۰). سوراخ هاي ريزي روي سطح فيلم در عكس هاي ميكروسكوپ الكتروني (SEM) مشخص بود كه حضور اين سوراخ‌ها نفوذپذيرتر بودن فيلم شاهد را به بخار آب توجيه مي كند. سطح پشتي فيلم نيز كاملاً يكنواخت و داراي سوراخ هاي ريز بود (شكل۱۱) در مقطع عرضي فيلم حالت توخالي و اسفنجي مشاهده شد (شكل۱۲).



شكل۱۰- عكس ميكروسكوپ الكتروني از سطح رويي فيلم **A**



شكل۱۱- عكس ميكروسكوپ الكتروني از سطح پشتي فيلم **A**

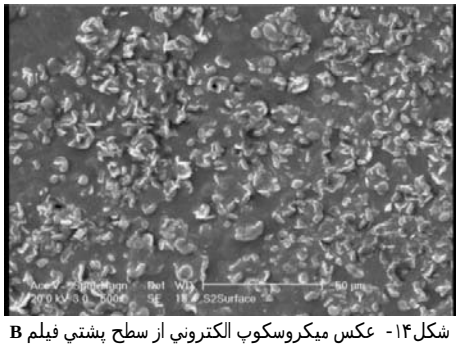
شكل۱۲- عكس ميكروسكوپ الكتروني از مقطع عرض فيلم **A**

فيلم هيدروفوب (**B**)

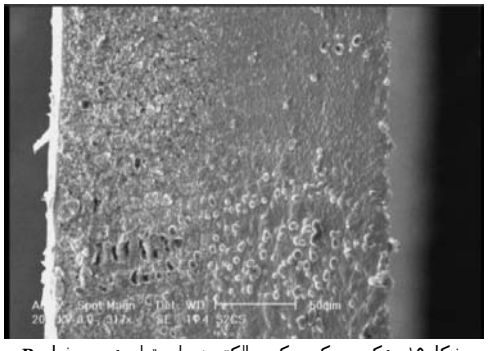
عكس ميكروسكوپ الكتروني حاصل از سطح رويي از فيلم هيدروفوب ساختاري ناصاف برآمده و سه بعدي را در روي سطح فيلم نشان داد. در واقع روي سطح فيلم برجستگي هاي تپه مانندي مشاهده مي شوند كه نشان دهنده‌ي حضور اسيد استئاريك در سطح فيلم بودند (شكل۱۳). اين نشان مي دهد در طي خشك شدن، اسيد استئاريك به سطح فيلم آمده و روي سطح قرار مي گيرد(Chick & Hernandez, 2002; Avena-Bustillos, 1993).

عكس حاصل از سطح پشتي فيلم B نيز حضور اسيد استئاريك را تاييد مي كند اما در اين بخش چون اسيد استئاريك در تماس با سطح صاف قالب‌ها قرار داشته حالتي سه بعدي جزيره اي را روي سطح پشتي تشكيل داده است و اين نشان مي دهد كه سطح پشتي كاملاً با اسيد استئاريك پوشيده نشده است (شكل۱۴). عكس حاصل از مقطع عرضي نيز سه بخش كاملاً مجزا را نشان مي دهد بخش پروتئيني در وسط و دو بخش ليپيدي در دو طرف آن قرار گرفته است. همانطور كه مشاهده مي شود، بخش ليپيدي قرار گرفته بر سطح روئي داراي ضخامت بيشتري مي باشد و بخش پروتئيني حالتي فشرده تر نسبت به فيلم شاهد دارد كه احتمالاً به دليل حضور اسيد استئاريك و اسيد اولئيک در ساختار بخش پروتئين است (شكل۱۵).

شكل۱۳- عكس ميكروسكوپ الكتروني از سطح رويي فيلم



شكل۱۴- عكس ميكروسكوپ الكتروني از سطح پشتي فيلم **B**



شكل۱۵- عكس ميكروسكوپ الكتروني از مقطع عرضي فيلم **B**

نتيجه گيري كلي

نتايج به دست آمده نشان مي دهد كه حضور اسيدهاي چرب در ساختار فيلم سبب ايجاد تغييرات عمده در ويژگي هاي ساختاري، مكانيكي و نفوذپذيري فيلم امولسيونه حاصل از كازئينات سديم در مقايسه با فيلم شاهد مي شود. اين تغييرات دربخش مربوط به نفوذ پذيري در جهت مثبت بوده به اين معني كه سبب كاهش نفوذپذيري به بخار آب شده است. در بخش مكانيكي حضور اسيدهاي چرب سبب كاهش مقاومت كششي (TS) و بالا رفتن مقدار افزايش طول (E%) مي‌شود با اينكه استحكام فيلم را كاهش مي دهد ولي سبب افزايش انعطاف پذيري آن مي شود. حضور اسيد هاي چرب همچنين باعث افزايش فشردگي ريزساختار فيلم توليدي مي شود.

REFERENCES

Broumand, A. (2008). Study of production of antimicrobial sodium caseinate films. MSc, University of Tehran

Avena- Bustillos, R.J., & Krochta, J.M. (1993). Water vapor permeability of casein at based edible films as affected by pH, calcium cross linking and lipid content. Journal of Food Science. 58(4), 904-907.

Banerjee, R., Chen, H. & Wu, J. (1996). Milk protein-Based edible film mechanical strength changes due to ultrasound process. *Journal of Food Science*. 61(4), 824-828.

Buonoeore, G.G., Del Nobile, M. A., Dimartino, C. Gambacorta, G., La Nott, E., & Nicoluis, L. (2002). Modeling the water transport properties of casein- based edible coating. *Journal of Food Engineering*. 60, 99-106.

Cha, D. S. & Chinnan, M. S. (2004). Biopolymer-Based Antimicrobial Packaging: A Review. *Food Science and Nutrition*. 44, 223-237.

Chen, H. (1995). Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of Dairy Science*, 78, 2563-2585.

Chen, H. 2002. Formation and Properties of Casein Film and Coating, ch7. In: Protein based edible film & coating, Gennadios, A., (Ed). CRC Press. N. Y.

Chick, J., & Ustunol, Z. (1998). Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet precipitated casein-based edible films. *Journal of Food Science*. 63(6), 1024-1027.

Garcia, M. A., Pinotti, A. Martino, M. N. and Zaritzky, N. E. (2004). Characterization of composite hydro colloid films. *J. Carbohydrate Polymers*, 56, 339-345.

Chick, J., & Hernandez, R. J. (2002). Physical, thermal, and barrier characterization of casein- wax- based edible films. *Journal of Food Science*. 67, 1073-1079.

Guilbert, S., Gonard, N., & Gorris, L. G. M. (1996). Prolongation of the shelf- life of perishable food product using biodegradable film and coating. *LWT*. 29, 10-17.

Khwaldia, K., Banon, S., Perez, C., & Desobry, S. (2004). Properties of sodium caseinate film-forming dispersions and films. *Journal of Dairy Science*. 87, 2011-2016.

Khwaldia, K., Perez, C., Banon, S., Desobry, S., & Hardy, J. (2004). Milk proteins for edible film and coatings. *Food Science and Nutrition.* 44, 239-251

Krochta, J. M. & Mchagh, T. H. (1996). Water-insoluble protein- based edible barrier coatings and films. US patent, No. 261472.

Longares, A., Monahan, F.J., O'Riordan, E.D., & O'sullivan, M. (2005). Physical properties of edible films made from mixtures of sodium casein ate and WPI. *International Dairy Journal*. 15, 1255-1260.

Mohsenin, N. N. (1986). *Physical properties of plant and animal materials*. 2nd ed.Gordon and Breach science Publishers

Schou, M., Longares, A., Montesinos- Herrero, C., Monahan, F.J., O'Riordan, Dl, & O'sullivan, M. (2004). Properties of edible sodium casein ate film and their application as food wrapping. *LWT*. 38, 605-610.