

تأثیر میزان اولئیک اسید بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی و مکانیکی فیلم خوراکی زئین ذرت

عبدالحسین آقابابایی^{۱*}، سید علی مرتضوی^۲، حمید توکلی پور^۳

۱- دکتری علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاداسلامی واحد سبزوار، گروه علوم و صنایع غذایی، سبزوار، ایران.

۲- استاد، دانشگاه فردوسی مشهد، گروه علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران.

۳- گروه علوم و صنایع غذایی، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران

(تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۲۷)

چکیده

آلودگی ناشی از استفاده از مواد پلاستیکی سنتزی و مشکلات ناشی از روش‌های کاهش آلودگی موجب نگرانی برای محیط زیست و بطور کلی بشر شده است. مقاومت ضعیف از بسپارهای طبیعی در برابر بخار آب مهمترین نقص آن‌ها می‌باشد. هدف از این مطالعه تأثیر افزایش اولئیک اسید بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب و اکسیژن و خواص مکانیکی می‌باشد. فیلم‌های مختلفی از پروتئین زئین ذرت، گلیسرول، اولئیک اسید به روش مرطوب تهیه شدند. آزمون‌های آماری، تأثیر غلظت‌های اولئیک اسید روی مقاومت کششی (TS)، ازدیاد طول تا نقطه پارگی (% ETB)، مدول الاستیک فیلم-ها (YM)، نفوذپذیری به اکسیژن (OTR) و بخار آب (WVP) معنی‌دار ($P < 0/05$) ارزیابی شدند. مقاومت کششی و مدول الاستیک فیلم‌ها با افزایش غلظت اولئیک اسید تا ۹۰٪ کاهش یافت ولی ازدیاد طول تا نقطه پارگی فیلم‌ها تا غلظت ۶۰-۷۰٪ اولئیک اسید افزایش و از غلظت ۷۰ تا ۹۰٪ اولئیک اسید کاهش یافت. نفوذپذیری به اکسیژن (OTR) با افزایش غلظت اولئیک اسید فیلم‌ها افزایش یافت. مقادیر WVP برای فیلم‌ها حاوی اولئیک اسید ۷۰-۶۰٪ به ترتیب برابر ۶۳۴ و ۵/۶۲٪ نسبت به فیلم حاوی اولئیک اسید ۴۰٪ کاهش یافت. در صورتیکه افزایش غلظت اولئیک اسید بیش از ۷۰٪، مقدار WVP افزایش یافت. مقدار WVP فیلم زئین حاوی ۹۰٪ اولئیک اسید نسبت به فیلم حاوی اولئیک اسید ۴۰٪، ۲۴٪ افزایش یافت.

کلید واژگان: زئین ذرت، اولئیک اسید، نفوذپذیری به بخار آب، خواص مکانیکی، پوشش خوراکی.

*مسئول مکاتبات: H88Hossein@gmail.com

۱- مقدمه

آلودگی ناشی از استفاده از مواد پلاستیکی سنتزی و مشکلات ناشی از روش‌های کاهش آلودگی (مانند دفن کردن، سوزاندن و بازیافت آن‌ها) موجب نگرانی علاقمندان به محیط زیست و بطور کلی بشر شده است [۱، ۲، ۳، ۴]. این مسئله پژوهشگران را ترغیب به تحقیق بر روی امکان استفاده از بسپارهای طبیعی زیست تخریب‌پذیر در تولید مواد بسته‌بندی واداشته است [۱، ۵، ۶، ۷]. با توسعه صنایع غذایی، میزان ضایعات ناشی از فراوری فراورده‌های غذایی نیز افزایش یافته است. استفاده از این ضایعات هم از جنبه‌های اقتصادی و هم از نظر آلودگی‌های زیست محیطی، از دغدغه‌های صنایع غذایی و مراجع قانونی محیط زیست محسوب می‌گردد. استفاده از این پسماند برای تهیه مواد اولیه مورد نیاز در بسته‌بندی‌های زیست سازگار منجر به حل دشواری‌های زیست محیطی و ارتقای ارزش افزوده ضایعات مذکور می‌شود. فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی، به صورت بالقوه، می‌توانند عمر ماندگاری فراورده‌های غذایی را افزایش دهند و باعث بهبود کیفیت سیستم‌های غذایی با کنترل انتقال جرم، رطوبت، نفوذ روغن، نفوذپذیری گازهایی مانند اکسیژن، دی‌اکسید کربن و هم‌چنین از دست رفتن طعم و رایحه شوند [۲، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹]. برای تولید فیلم‌های خوراکی از پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها، چربی‌ها و یا ترکیبی از این مواد استفاده می‌شود [۱، ۲، ۳، ۶، ۷]. فیلم‌های بر پایه پروتئین، ویژگی‌های بسیار جالبی دارند. مواد پروتئینی زیادی مورد آزمایش قرار گرفته‌اند که می‌توان از کلاژن، گلو تن گندم، آوالبومین، دانه سویا، کازئین و غیره را در این زمینه نام برد [۳، ۷، ۱۰]. ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی این فیلم‌ها معمولاً بهتر از فیلم‌های بر پایه پلی ساکارید است که بیانگر این حقیقت است که بر خلاف پلی ساکاریدها که بسپارهای یکنواختی هستند، پروتئین‌ها ساختار ویژه‌ای دارند که ویژگی‌های کاربردی بالقوه بیشتری را ایجاد می‌کنند [۱۱]. بیشتر فیلم‌های بسپاری طبیعی به علت ماهیت قطبی اکثر واحدهای تشکیل دهنده آن‌ها، ماهیت آب‌دوستی داشته و نفوذپذیری بالایی نسبت به بخار آب دارند و هم‌چنین انعطاف‌پذیر پایین دارا می‌باشد. همین امر کاربرد آن‌ها را در استفاده بعنوان ماده بسته بندی محدود می‌سازد. فیلم‌های پروتئینی نیز از این قاعده مستثنی نمی‌باشد و بدلیل خاصیت آب‌دوستی شدید، مقاومت کمی در مقابل نفوذ بخار آب دارد [۲]. به همین دلیل فیلم‌ها و

پوشش‌های خوراکی‌ای که از ترکیبات مختلف تهیه می‌شوند (فیلم‌های مرکب)، برای بهتر شدن ویژگی‌های کاربردی فیلم-هایی که از یک نوع ترکیب تولید شده و هم‌چنین غلبه بر مشکلات فناوری مربوطه، توسعه یافته‌اند. بیشترین فیلم‌های مرکبی که مورد مطالعه قرار گرفتند، آمیزه‌ای از ترکیب لیپیدی و ساختارهایی بر پایه هیدروکلوئیدها می‌باشند [۱، ۲، ۱۱، ۱۲]. انتقال رطوبت اغلب مهمترین فاکتور برای ایجاد تغییرات در کیفیت غذا در مدت توزیع و انبارداری است. میزان بحرانی فعالیت آبی (aw) در فراورده‌های غذایی بایستی به دلیل کیفیت بهینه فراورده‌ها و سلامت آن‌ها در حد قابل قبول نگهداشته شود. بدیهی است که انتقال رطوبت در محصول نهایی می‌تواند به طور جدی بر کیفیت، پایداری و سلامت غذا در حین انبارداری و توزیع، تأثیر بگذارد. بازدارنده‌های رطوبتی می‌توانند برای کم کردن این مشکل مورد استفاده قرار گیرند. بازدارندگی در مقابل رطوبت بوسیله فیلم‌های خوراکی ساخته شده از چربی و یا دیگر انواع فیلم‌های خوراکی که چربی به صورت امولسیون در آن‌ها به کار رفته است می‌تواند به جلوگیری از خروج رطوبت از غذاهایی با رطوبت پائین و متوسط کمک کند (خروج آب از غذا). فیلم‌های پروتئینی به واسطه طبیعت آب‌دوستی‌شان درمورد جلوگیری از انتقال رطوبت، ضعیف عمل می‌کنند [۱۲، ۱۳]. افزودن چربی می‌تواند نفوذپذیری این فیلم‌ها را به بخار آب از طریق قرار دادن یک لایه چربی روی فیلم آب‌دوست، بهبود بخشد [۱۴، ۱۵] و یا از امولسیون کردن چربی در داخل یک فاز آب‌دوست استفاده شود و سپس از این امولسیون برای ساخت فیلم استفاده گردد [۱۵، ۱۶]. خاصیت بازدارندگی چنین فیلم‌های ترکیبی به طور قابل توجهی به درجه قطبی بودن ترکیبات موجود در آن و نحوه توزیع (یکنواخت و یا پراکنده) ترکیبات آب‌گریز در آن بستگی دارد. هدف از این پژوهش، بررسی امکان تولید فیلم خوراکی بر پایه پروتئین زئین ذرت بود و سپس تأثیر افزایش غلظت اولئیک اسید بر روی خواص مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن فیلم‌های خوراکی تهیه شده از پروتئین زئین ذرت به منظور تعیین بهترین فرمولاسیون و کاهش نفوذپذیری به بخار آب و افزایش انعطاف‌پذیری و کاهش شکنندگی فیلم‌های تهیه شده می‌باشد. این مطالعه برای افزایش زمان ماندگاری فرآورده‌های باغبانی مورد استفاده قرار گیرد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد

پروتئین زئین ذرت (حاوی ۸۵٪ پروتئین خالص) از شرکت (Sigma, USA)، روغن آفتابگردان بدون آنتی اکسیدان از شرکت روغن نباتی (غنچه، ساری، مازندران، ایران)، لایه پلی پروپیلن (پنگوئن، تهران، ایران)، پروتئین مارکر sm0431 از (Fermentas, USA) و بقیه مواد [اولئیک اسید، استیک اسید، گلاسیال، کلروفورم، تیوسولفات سدیم، یدور پتاسیم، آکریل آمید، بیس آکریل آمید، تریس باز، سدیم دو دسیل سولفات (SDS)، گلیسرین، اسید هیدروکلرید، پرسولفات آمونیوم، کوماسی بلو، متانول، تترا متیل اتیلن دیامین (N,N,N,N'- Tetramethylethylenediamine) و گلیسرول] از (Merck, Germany) تهیه شدند.

۲-۲- روش ها

۲-۲-۱- آماده سازی فیلم

در جدول ۱ اجزاء تشکیل دهنده فیلم‌های مورد استفاده نشان داده شده است. فیلم زئین با استفاده از روش کاستینگ (روش مرطوب) تعریف شده توسط Santosa و Padua [۱۷] ساخته شد. ابتدا ۱۰ گرم پروتئین زئین ذرت (CZ) را وزن گردید و سپس به آن مقادیر مختلفی از گلیسرول (G) و اسید اولئیک (OA) که در جدول ۱ آورده را در حلال مناسب (مخلوط ۸۳ ml الکل اتانول ۹۶٪ + ۱۷ ml آب مقطر) حل نموده و آن را به آرامی بر روی یک همزن مغناطیسی همزده و محلول را به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰°C-۷۵ حرارت داده شد و محلول را پس سرد کردند به داخل درون پتری دیش‌های پلی استایرن (قطر ۴/۵ cm) منتقل گردید. محلول‌ها در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. چون فیلم زئین تا غلظت ۴۰٪ اولئیک اسید خیلی ترد و شکننده بود و مقاومت مکانیکی پایین داشت. به همین دلیل در این تحقیق از غلظت های ۴۰ تا ۹۰٪ اولئیک اسید استفاده گردید.

Table 1 The components of films.

Sample	The ratio of components of the film ingredient	
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w)	10:1:4
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w)	10:1:5
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w)	10:1:6
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w)	10:1:7
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w)	10:1:8
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w)	10:1:9

sm0431 را نشان می‌دهد. در این پژوهش برای تعیین وزن مولکولی پروتئین زئین از الکتروفورز به روش SDS-PAGE بر روی ژل آکریل آمید با درصد ژل پایین ۱۴ درصد و ژل بالا ۴ درصد و از پروتئین مارکر sm0431 صورت گرفت.

۲-۲-۲- تعیین وزن مولکولی پروتئین زئین با روش

SDS-PAGE

وزن مولکولی پروتئین زئین با استفاده از الکتروفورز به روش SDS-PAGE، بر طبق روش [۱۸] انجام شد. شکل ۱ مشخصات باندهای مارکر پروتئین و نوع پروتئین‌های

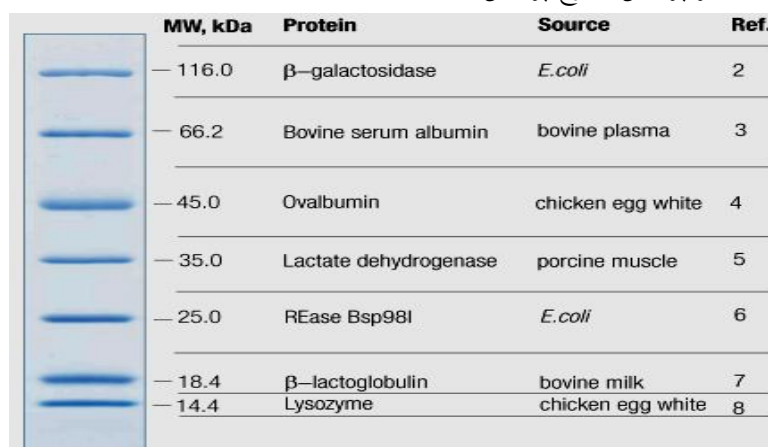


Fig 1 Specifications of protein marker bands and types of proteins of sm0431.

۲-۲-۳- اندازه‌گیری ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر (Helios, Japan) با دقت $10 \mu\text{m}$ استفاده شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس میانگین آن‌ها تعیین شد.

۲-۲-۴- اندازه‌گیری تراوایی به بخار آب^۱

میزان تراوایی به بخار آب براساس روش استاندارد (ASTM^۲, E96) [۱۹] تعیین شد. برای این منظور فنجانک‌های ویژه‌ای طراحی شد. برای این منظور فنجانک‌های ویژه‌ای طراحی شد. ۵ ml آب مقطر درون فنجانک ریخته شد. سطح رویی فنجانک با فیلم‌های تهیه شده پوشانده شد. فیلم به وسیله گیره به قسمت جانبی فنجانک متصل شد تا منفذی بین فنجانک و فیلم وجود نداشته و تنها محل عبور بخار آب از سطح فیلم باشد. رطوبت نسبی داخل فنجانک حاوی آب برابر ۱۰۰٪ (فنجانک حاوی آب بوده و توسط فیلم پوشانده شده و بخار آب در قسمت فوقانی آن جمع شده است. آب و بخار آن در حال تعادل است) می‌باشد. فنجانک‌ها توزین شده و در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل (30°C و رطوبت نسبی ۰٪) قرار داده شدند. رطوبت‌نسبی داخل دسیکاتور نیز توسط رطوبت‌سنج اندازه‌گیری شد (۰-۵٪). فشار بخار آب اشباع دو طرف فیلم در دمای 30°C با استفاده از جدول بخار آب اشباع تعیین شد. توزین ظروف هر ۲۴ ساعت یکبار صورت گرفت. میزان تراوایی به بخار آب و نفوذپذیری به بخار آب با استفاده روابط ۱ و ۲ زیر محاسبه شدند.

$$WVTR = \frac{M}{A \times t} \quad (1)$$

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{P(RH_1 - RH_2)} \quad (2)$$

که X : ضخامت فیلم (m)؛ M : مقدار عبور بخار آب از فیلم (g)؛ t : زمان (S)؛ P : فشار بخار آب اشباع در دمای 30°C (Pa)؛ A : مساحت (m^2)؛ RH_1 : رطوبت‌نسبی در داخل فنجانک (٪)؛ RH_2 : رطوبت‌نسبی درون دسیکاتور (٪)؛ $WVTR$: نرخ تراوایی بخار آب ($\text{g.m}^{-2}.\text{S}^{-1}$)؛ و WVP : نفوذپذیری بخار آب ($\text{g.m.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{S}^{-1}$).

۲-۲-۵- اندازه‌گیری سرعت انتقال اکسیژن (OTR)^۳

اندازه‌گیری سرعت انتقال اکسیژن به طریق غیرمستقیم و با استفاده از روش OTR و همکاران [۲۰] انجام شد. این روش بر اساس اندازه‌گیری مقدار تغییر در عدد پراکسید روغن بدون آنتی‌اکسیدان استوار است. نمونه‌های روغن تازه بدون آنتی‌اکسیدان در فنجانک‌ها ریخته و روی دهانه آن‌ها به وسیله یکی از فیلم موجود پوشانده شد. فنجانک‌ها برای مدت ۲۵ روز در تحت شرایط آزمایشگاه ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ و رطوبت‌نسبی ۵۰٪) نگهداری شدند. در روز اول و پایان زمان نگهداری عدد پراکسید اندازه‌گیری شده و با استفاده از فرمول زیر محاسبه شدند:

$$\text{Peroxide Value} = \frac{V \times N \times 1000}{M} \quad (3)$$

که V : حجم تیوسولفات مصرفی، N : نرمالیت تیوسولفات، M : وزن نمونه.

۲-۲-۶- مطالعه ریز ساختار نمونه توسط میکروسکوپ

الکترونی پوششی (SEM)^۴

میکروسکوپ الکترونی پوششی تحت ولتاژ ۲۰ کیلو ولت جهت مطالعه ریز ساختار نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت (Cambridge-S360, Milton Keynes, UK). آنالیز مذکور در آزمایشگاه ساختارشناسی دانشکده متالورژی و مواد- دانشگاه فنی و مهندسی تهران انجام شد. ابتدا نمونه به ابعاد $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ تهیه و روی پایه‌های آلومینیومی توسط چسب تثبیت گردید. سپس یک لایه طلا توسط دستگاه پوشش دهنده^۵ (Oxford Instrument, UK) روی آن نشانده شد.

۲-۲-۷- آزمون خواص مکانیکی

ویژگی‌های مکانیکی براساس روش استاندارد (ASTM, D882-02) [۲۱] انجام شد. فیلم‌ها به شکل نوارهایی به ابعاد 4×1 سانتی متر بریده شدند. مقاومت کششی^۶، ازدیاد طول تا نقطه پارگی^۷ و مدول الاستیک^۸ فیلم‌ها توسط نیروی کشش حاصل از 6 Kg/load cell دستگاه کشش (Texture Analyzer, Santam, Iran) و با سرعت 10 mm/min در آزمایشگاه تجزیه مواد غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع

3. Oxygen Transmission Rate
4. Scanning Electron Microscopy
5. Sputter Coater
6. Tensile strength
7. Elongation at the break
8. Modulus of Elasticity

1. Water Vapor Transmission Rate
2. American Standard Test Method

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین وزن مولکولی

در شکل ۲-SDS-PAGE پروتئین زئین ذرت مشاهده می-شود. زئین ذرت از دو جزء تشکیل شده است که جزء کوچکتر آن (آلفا زئین) و جزء بزرگتر آن (بتا زئین) که به ترتیب حدود ۸۰٪ و ۲۰٪ از پروتئین را تشکیل می-دهند. توزین وزن مولکولی آن‌ها با استفاده از پروتئین مارکر بین ۱۸/۴ KDa تا ۲۵ KDa تخمین زده شدند.

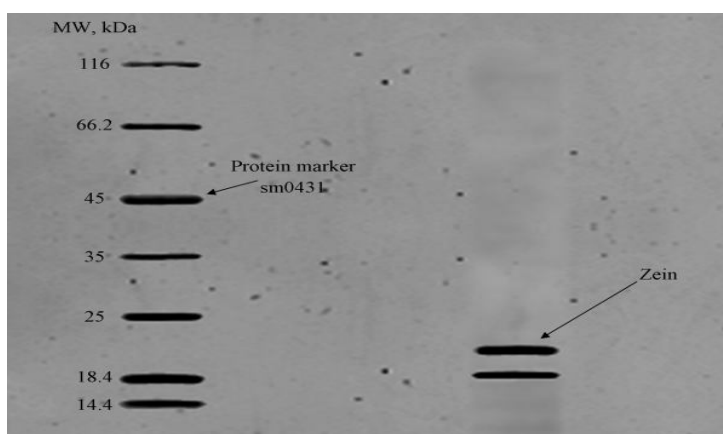


Fig 2 SDS-PAGE for corn zein protein. (The shows left side of reference proteins and the right side of zein proteins.)

تا ۶۰-۷۰٪ موجب افزایش تحریک مولکولی و ازدیاد طول تا نقطه پارگی گردید. در حالیکه با افزایش درصد آن بیش از ۷۰٪ انعطاف‌پذیری را به خاطر جدائی فازها کاهش داد. مدول الاستیک نیز مانند مقاومت کششی با افزایش میزان اسید چرب کاهش یافت که این نتیجه با نتایج *Padua* و *Santosa* [۱۷] بدست آمده از اثر اسیدهای چرب (اشباع پالمیتیک و غیر اشباع لینولئیک اسید) بر روی زئین مطابقت داشت. همچنین با نتایج *Lai* و همکاران [۲۴] بدست آمده از اثر استناریک اسید و پالمیتیک اسید (۱۰۰-۲۵٪) بر روی فیلم‌های زئین مطابقت داشت. تغییرات غلظت نرم کننده از ۲۵ تا ۱۰۰٪ زئین استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که فیلم‌های زئینی بدون نرم کننده، کمترین مقاومت کششی را داشتند و با افزودن غلظت پالمیتیک اسید تا ۵۰٪ و استناریک اسید تا ۲۵٪ به زئین، به حداکثر مقاومت کششی و ازدیاد طول تا نقطه پارگی رسیدند و سپس با افزایش بیشتر مقادیر آن‌ها پارامترهای فوق دوباره کاهش یافتند. که دلیل این رفتار نرم کننده‌ها، رفتار آنتی پلاستیزاسیون (افزایش بر هم کنش‌های بین بسپار و نرم کننده) می‌باشد.

طبیعی ساری تعیین گردید. آزمایشات سه بار تکرار شده و میانگین آن‌ها تعیین شد.

۲-۲-۸- آنالیز آماری

آزمون‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شدند. تعداد کل تیمارها ۶۰ و نرم‌کننده (اولئیک اسید) متغیر غیر-مستقل در نظر گرفته شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از نرم افزار آماری SPSS-18 در سطح احتمال ۵٪ و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

با توجه به اینکه خواص مختلف لایه‌های نازک بسپارها از جمله خواص مکانیکی، مقاومت در مقابل رطوبت و اکسیژن بستگی به وزن مولکولی بسپارها دارد. با افزایش وزن مولکولی بسپار نفوذپذیری کاهش می‌یابد [۶، ۲۲، ۲۳]. وزن مولکولی زئین تخمین زده شد.

۳-۲- خواص مکانیکی

آزمون‌های آماری، تأثیر غلظت‌های اولئیک اسید روی مقاومت کششی (TS)، ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%ETB) و مدول الاستیک فیلم‌ها (YM) معنی‌دار ($P < 0.05$) ارزیابی شدند (شکل ۳). افزودن ۴۰ تا ۹۰٪ اولئیک اسید باعث کاهش مقاومت کششی (TS) به ترتیب از ۱۱/۶۷ MPa به ۳/۶۰ MPa گردید، که این اثر به دلیل خاصیت نرم‌کنندگی اولئیک اسید است. افزودن اسید اولئیک در محدوده ۶۰-۷۰٪ موجب حداکثر ازدیاد طول تا نقطه پارگی (۱۴۰/۴۷-۱۷۵/۴۹) گردید، در حالیکه افزودن مقادیر بیش از ۷۰٪ منجر به کاهش ازدیاد طول در مقایسه با ۶۰-۷۰٪ گردید. ازدیاد طول تا نقطه پارگی تحت تأثیر تحرک زنجیره‌های بسپار است. افزایش اسید چرب

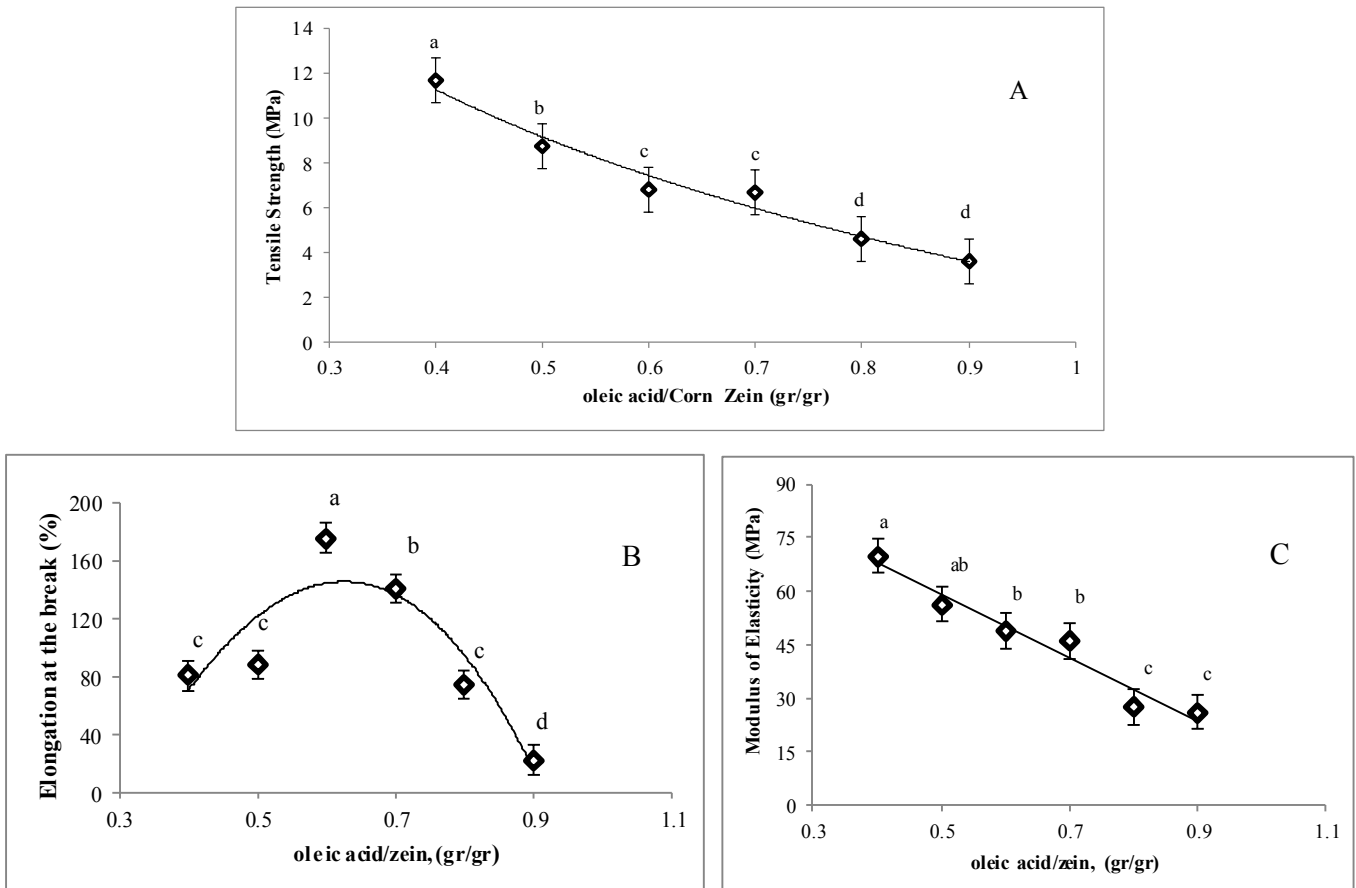


Fig 3 Effect of oleic acid on tensile strength (A), Percentage of elongation at break (B) and elastic modulus (C) of zein films. (Dissimilar letters indicate the difference in level is 95%)

اسید می‌باشد و بیشترین مقدار عبور بخار آب در فیلم زئین حاوی ۹۰٪ اولئیک اسید مشاهده شدند. افزودن اولئیک اسید تا ۷۰٪ موجب کاهش نیروی‌های بین مولکولی زئین-زئین، افزایش تحرک مولکول‌های زئین، افزایش فضای بین مولکول‌ها و افزایش پیوندهای هیدروفوبیک-هیدروفوبیک و نهایتاً منجر به کاهش عبور آب می‌شود. افزایش بیشتر اولئیک اسید باعث جدایی فازها شده و نقش نرم‌کنندگی خود را از دست می‌دهد.

۳-۳- نفوذپذیری به بخار آب

تغییرات وزن فنجانک‌های حاوی آب و فیلم‌های زئین-گلیسرول حاوی مقادیر مختلف اولئیک اسید بر حسب زمان در شکل ۴ نشان داده شده است (۳۸۴ ساعت، RH=صفر). با گذشت زمان مقدار عبور بخار آب از لایه‌های نازک زئین حاوی درصدهای مختلف اولئیک اسید افزایش یافت. کمترین عبور بخار آب در فیلم‌های حاوی ۷۰-۵۰٪ اولئیک

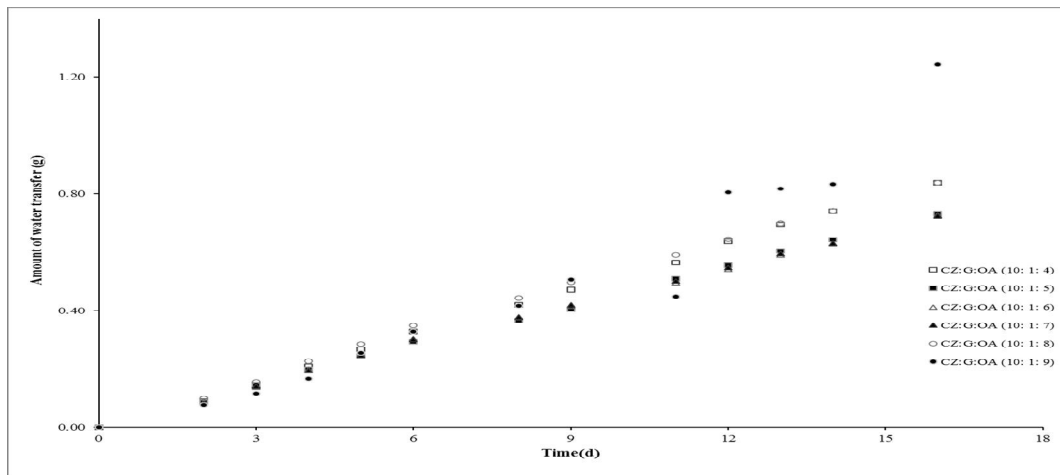


Fig 4 Weight change in vial containing zein film of due to water transfer over 16 days of maintenance. (Rh_{in} = 100 %, Rh_{out} = 0 %, Film thickness = 270 μm)

نتایج حاصل از تعیین میزان نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های تهیه شده از زئین ذرت با غلظت‌های مختلف اولئیک اسید نشان داده شده است (شکل ۵).

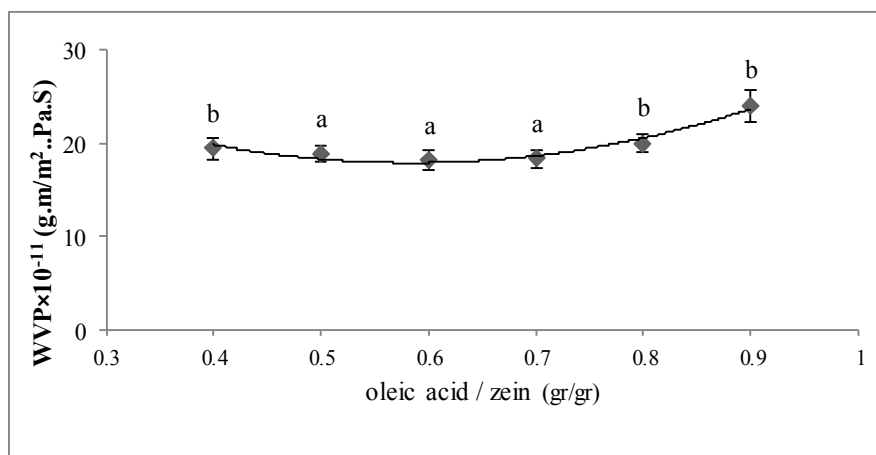


Fig 5 The effect of oleic acid content on water vapor permeability of zein films. (Dissimilar letters indicate the difference in level is 95%)

مقدار معینی تجاوز کند نفوذپذیری افزایش می‌یابد که این پدیده را می‌توان به خاصیت نرم‌کنندگی اولئیک اسید نسبت داد (Lai و Padua، [۲۴]؛ Park و همکاران، [۲۸]). این افزایش نفوذپذیری باعث افزایش تحرک زنجیره ای ماکرومولکولی می‌شود و در نتیجه هر چند که خاصیت آب‌گریزی فیلم بیشتر می‌شود اما به دلیل افزایش فضای آزاد و نفوذپذیری نسبت به بخار آب افزایش می‌یابد.

۳-۴- مطالعه ریز ساختار توسط SEM

میکروگراف‌های الکترونی از سطح فیلم‌های زئین-گلیسرول، ۵۰۰X و X تأثیر اولئیک اسید اضافه شده را در دو بزرگنمای ۲۰۰۰ نشان می‌دهد (شکل ۶).

فیلم‌های بدون اولئیک اسید سطوح صاف و یکنواختی را نشان می‌دهد (شکل‌های B و D). حباب‌های هوا یا قطرات در فیلم‌های زئین بدون اولئیک اسید مشاهده نمی‌شود. در حالیکه حباب‌هایی بر روی میکروگراف الکترونی فیلم‌های حاوی اولئیک اسید مشاهده می‌شوند که مربوط به مولکول‌های اولئیک اسید موجود در سطح فیلم می‌باشد (شکل‌های A و C). نتایج مشابهی توسط محققان دیگر از جمله Vargas و همکاران [۲۵] و [۲۵] و Pereda و همکاران [۱۵] و Su و همکاران [۲۹] به دست آمده است

فیلم‌های زئین ذرت با درصد‌های مختلف اولئیک اسید از نظر میزان نفوذپذیری به بخار آب اختلاف معنی‌دار ($P < 0.05$) دارند. افزودن ۷۰-۴۰٪ (w/w) اولئیک اسید به فیلم‌های زئین-گلیسرول باعث کاهش نفوذپذیری به بخار آب شد. WVP برای فیلم زئین حاوی ۴۰٪ اولئیک اسید برابر $19/41 \times 10^{-11}$ (gr.m/m².Pa.S) اندازه‌گیری شد. با افزایش درصد اولئیک اسید تا ۷۰-۶۰٪ باعث کاهش نفوذپذیری در فیلم‌های زئین شد. مقادیر WVP برای فیلم‌ها حاوی اولئیک اسید ۷۰-۶۰٪ به ترتیب برابر $18/18$ و $18/32 \times 10^{-11}$ (gr.m/m².Pa.S) به دست آمدند. در صورتی که مقدار اولئیک اسید بیش از ۷۰٪ باشد مقدار WVP افزایش می‌یابد. در فیلم زئین حاوی ۹۰٪ اولئیک اسید مقادیر WVP برابر با $24/07 \times 10^{-11}$ (gr.m/m².Pa.S) می‌باشد که نتایج مشابهی برای فیلم‌های مرکب حاصل از سایر بسپارهای زیستی نظیر متیل سلولز-گلیسرول-اولئیک اسید و متیل سلولز-سوربیتول-اولئیک اسید (آقابابایی و کسایی، [۱])، کربوکسی متیل سلولز-اولئیک اسید (قنبرزاده و همکاران، [۲])، کیتوزان-اولئیک اسید (Vargas و همکاران، [۲۵]) و سدیم کازئینات-اولئیک اسید (Fabra و همکاران، [۲۶]) گزارش شدند. اگر چه با افزایش غلظت اولئیک اسید در فیلم، نفوذپذیری به بخار آب کاهش می‌یابد که دلیل آن خاصیت آب‌گریزی اولئیک اسید می‌باشد ولی چنانچه این میزان، از

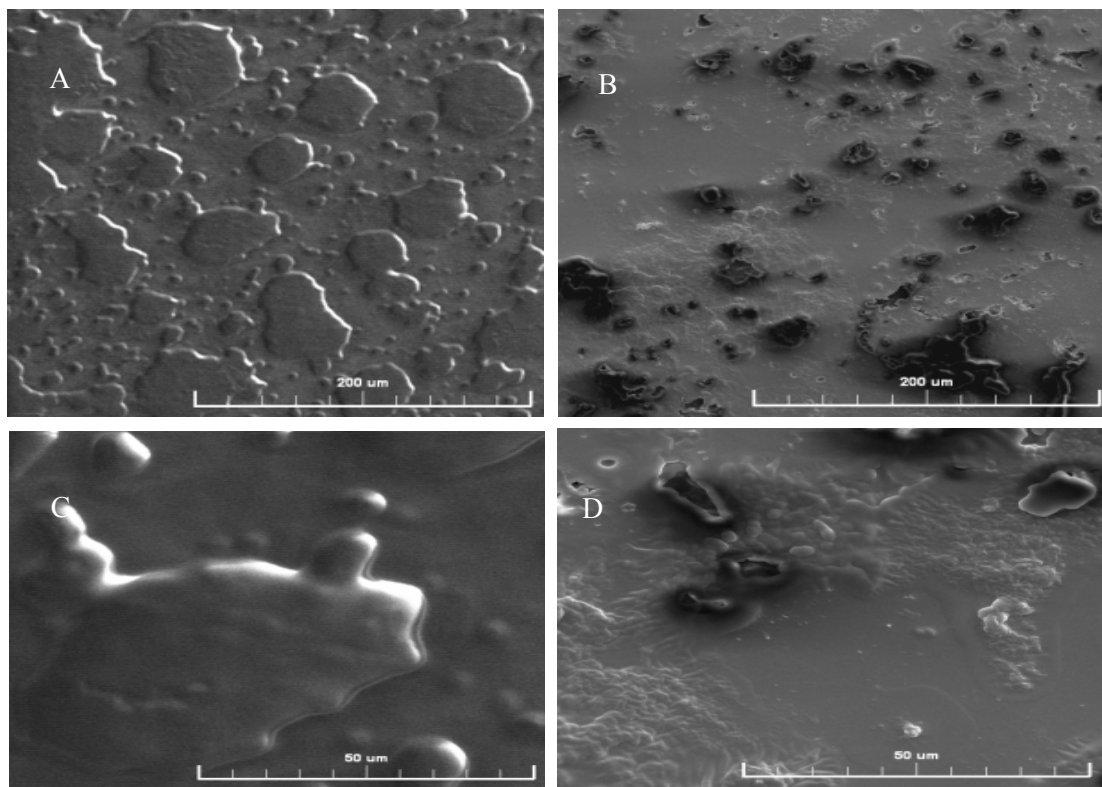


Fig 6 Scanning electron micrographs of zein films prepared from resins: B and D= Zein + Glycerol (500X and 2000X) and A and C= Zein + Glycerol + Oleic acid (500X and 2000X).

در جدول ۲ تأثیر افزودن اولئیک اسید بر سرعت انتقال اکسیژن پوشش‌های زئین با استفاده از روغن آفتابگردان تازه بدون آنتی‌اکسیدان، با ارزیابی تغییر عدد پراکسید طی ۲۵ روز مشاهده می‌شود. از طریق اندازه‌گیری عدد پراکسید می‌توان به بطور غیرمستقیم سرعت انتقال اکسیژن در فیلم را توضیح داد. مطابق جدول ۲، اختلاف معنی‌دار در بین فیلم‌های دارای مقادیر مختلف اولئیک اسید متفاوت مشاهده می‌گردد ($P < 0.05$). مقدار عدد پراکسید فیلم برای زئین-گلیسرول-اولئیک اسید ۴۰٪ (w/w/w) (۱۰:۱:۴) برابر ۱۷/۴۳ در طی ۲۵ روز نگهداری و اکسیژن می‌باشد.

۳-۵- اندازه‌گیری عدد پراکسید

در جدول ۲ تأثیر افزودن اولئیک اسید بر سرعت انتقال اکسیژن پوشش‌های زئین با استفاده از روغن آفتابگردان تازه بدون آنتی‌اکسیدان، با ارزیابی تغییر عدد پراکسید طی ۲۵ روز مشاهده می‌شود. از طریق اندازه‌گیری عدد پراکسید می‌توان به بطور غیرمستقیم سرعت انتقال اکسیژن در فیلم را توضیح داد. مطابق جدول ۲، اختلاف معنی‌دار در بین فیلم‌های دارای مقادیر مختلف اولئیک اسید متفاوت مشاهده می‌گردد ($P < 0.05$). مقدار عدد پراکسید فیلم برای زئین-گلیسرول-اولئیک اسید ۴۰٪ (w/w/w) (۱۰:۱:۴) برابر ۱۷/۴۳ در طی ۲۵ روز نگهداری و اکسیژن می‌باشد.

Table 2 Effect of oleic acid concentration on prevention capacity against oxidation of oil without antioxidant of zein film (Time of storage=25 d, Average film thickness= 270 μ m).

Film	The amount of oleic acid per gram of corn zein (gr/gr corn)	PV (meq O ₂ / kg oil)
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w) 10:1:4	17.43 \pm 0.11 ^a
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w) 10:1:5	17.88 \pm 0.18 ^b
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w) 10:1:6	18.59 \pm 0.23 ^c
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w) 10:1:7	21.28 \pm 0.56 ^d
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w) 10:1:8	23.37 \pm 0.43 ^e
Corn zein/ Glycerol/Oleic acid	CZ : G : OA (w/w/w) 10:1:9	24.45 \pm 0.35 ^f
Polypropylene ** (PP)	-	43.56 \pm 0.68 ^g

Values (means \pm SD, n = 3) with different letters within a column are significantly different at 5% level.

**The peroxide value of polypropylene was measured at 15 days and thickness 10 μ m.

- [5] Fishman, M.L. 1997. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*, 5(2), 60-74.
- [6] Guilbert, S. 1986. Technology and application of edible protective films. *Journal of Food Engineering*, 44, 371-394.
- [7] Robertson, G.L. 2006. *Food packaging: Principle and Practice*. 2nd Ed., BocaRaton: Taylor & Francis Group, pp. 43-54.
- [8] McHugh T.H., Krochta, J.M. 1994a. Milk protein based edible films and coatings. *Food Technology* 97, 97-103.
- [9] Turhan, K.N., Sahbas, F. 2004. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *Journal of Food Engineering*, 61, 459-466.
- [10] Coles R, MCDowell D. 2003. *Food packaging technology*. 1st ed. Oxford: Black well Publishing Ltd, UK; p. 346.
- [11] Gennadios A. 2004. *Protein-Based Films and Coatings*. 1sted. Boca Raton: CRC Press. p. 617.
- [12] McHugh, T.H., Krochta J.M. 1994c. Water vapour permeability properties of edible whey protein –lipid emulsion films. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 71 (3), 307-312.
- [13] Miller, K.S. Chiang, M.T., Krochta J.M. 1997. Heat curing of whey protein films. *Journal of Food Science*, 62(6), 1189-1193.
- [14] Debeaufort F., Martin-Polo, M.O., Voilley A. 1993. Polarity, Homogeneity and structure affect water vapor permeability of model edible films. *Journal of Food Science*. 58, 429-434.
- [15] Pereda, M., Aranguren, M.I., Marcovich, N.E. 2010. Caseinate films modified with Tung oil. *Food Hydrocolloids*, 24, 800-808.
- [16] Embuscado, M.E., Huber, K.C. 2009. *Edible films and coatings for food applications*. 1st ed. Springer Science. p. 430.
- [17] Santosa, F. X., Padua, G. W. 2000. Thermal behavior of zein sheets plasticized with oleic acid. *Cereal Chemistry*, 77(4), 459-462.
- [18] laemml, U. K. 1970. Cleavage of structural proteins during the assembly of bacteria phage T4. *Nature*. 227(5259), 680-685.
- [19] ASTM International. 2007b. *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*, E 96 – 00. Annual Book of ASTM Standards, 14.02, United States.

عدد پراکسید فیلم پلی‌پروپیلن در مدت ۱۵ روز (۴۳/۵۶) حدوداً دو برابر فیلم‌های زئین-اولئیک اسید (۷:۱۰، w/w) می‌باشد (جدول ۲). در نتیجه فیلم‌های زئینی مقاومت بسیار خوبی در برابر نفوذ اکسیژن نسبت به فیلم‌های سنتزی دارند.

۴- نتیجه گیری

اولئیک اسید می‌تواند بطور موثری خواص آب‌گریزی فیلم زئین را افزایش دهد. همچنین آن‌ها خواص نرم‌کنندگی مناسبی بر روی زئین نشان می‌دهند. اولئیک اسید خواص نرم‌کنندگی خوبی داشته و فیلم‌های حاوی آن دارای انعطاف پذیری مناسبی بودند. زمانی که غلظت اسید چرب تا حدودی افزایش می‌یابد نفوذپذیری به بخار آب مقدار زیادی کاهش می‌یابد ولی اگر از حدی تجاوز کند نفوذپذیری افزایش می‌یابد که این پدیده را می‌توان به خاصیت نرم‌کنندگی اولئیک اسید نسبت داد. که باعث افزایش تحرک زنجیرهای ماکرومولکولی می‌شود و در نتیجه هر چند که خاصیت آب‌گریزی فیلم بیشتر می‌شود. اما دلیل افزایش فضای آزاد و زیاد بین زنجیره‌ها، کارایی اسید اولئیک در کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب کمتر خواهد بود.

۵- منابع

- [1] Aghababaei, A.H., Kassai, M.R. 1391. Effects of glycerol, sorbitol and oleic acid on mechanical properties and permeability to water vapor and oxygen vapor in thin films prepared from methylcellulose, *Electronic Journal of Food Processing and Preservation*, Volume 3, Number 1, 1-14. (in Persian)
- [2] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. 1388. The effect of oleic acid and glycerol on the contact angle and oral appearance of carboxymethylcellulose, *Journal of Food Research*, Volume 19, Number 1, 35-42. (in Persian)
- [3] Laohakunjit, N., Noomhorm, A. 2004. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch/Starke*, 56, 348-356.
- [4] Park, S. K., Hettiarachchy, N. S., Were, L. 2000. Degradation Behavior of Soy Protein Wheat Gluten Film in Simulated Soil Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 3027-3031.

- [26] Fabra, M., Talens, P., Chiralt, A. 2008. Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Journal of Food Engineering*. 85, 393-400.
- [27] Park, H. J., Weller, C. L., Vergano, P. J., Testin, R. F. 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *Journal of Food Science*. 58, 1361-1364.
- [28] Su, J.F., Huang, Z., Yuan, X.Y., Wang, X.Y., Li, M. 2010. Structure and properties of carboxyl methyl cellulose/soy protein isolate blend edible films cross-linked by Mallard reactions. *Carbohydrate Polymers*, 79, 145-153.
- [29] Park, H. J., Chinnan, M. S. 1995. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *Journal of Food Engineering*. 25, 497-507.
- [30] Yamada, K., Takahashi, H. and Noguchi, A. 1995. Improved water resistance in edible zein films and composites for biodegradable food packaging. *International Journal of Food Science & Technology*. 30, 599-608.
- [20] Ou, S., wang, Y., Tang, S., Huang, C., Jackson, M.,G .2005. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Engineering* 70, 205-210.
- [21] ASTM International. 2007a. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, D 882 - 02. Annual Book of ASTM Standards, 14.02, United States.
- [22] Anker, M., Stading, M., Hermansson, A. M. 2000. Relationship between the microstructure and the mechanical and barrier properties of whey protein-films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48, 3806-3816.
- [23] Sothornvit, R., Krochta, J. M. 2000. Oxygen permeability and mechanical properties of from hydrolyzed whey protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48, 3913-3916.
- [24] Lai, H. M., Padua, G. W., Wei, S. L. 1997. Properties and microstructure of zein sheets plasticized with palmitic and stearic acids. *Cereal Chemistry*, 74(1), 83-90.
- [25] Vargas M, Albors A, Chiralt A and Lez-Martinez Ch. 2009. Characterization of chitosan-oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids*, 23: 536-547

Effect of level oleic acid on physiochemical and mechanical properties of edible film Corn Zein

Aghababaei, A. ^{1*}, Mortazavi, S. A. ², Tavakolipour, H. ³

1. PhD of Food Science & Technology, Department of Food Science & Technology, Sabzevar Branch, Islamic Azad University, Sabzevar, Iran

2. Professor, Department of Food Science & Technology, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

3. PhD, Associate Professor, Department of Food Engineering, Azad University

(Received: 2017/03/15 Accepted:2017/06/17)

Pollution caused by the use of synthetic plastic materials and problems caused by methods to reduce it has led to significant concerns for environment and generally human beings. Low resistance to water vapor is the most important flaw in plastic materials. Purpose of this paper is to study the effect of oleic acid on film permeability to water vapor and oxygen and determine mechanical properties of such films. Various films of Zein of corn protein, glycerol and oleic acid have been produced using Casting method. Statistical analysis showed that the effect of oleic acid concentration on Tensile strength (TS), Elongation to break (ETB) %, Young modulus (YM), water vapor and oxygen permeabilities were significant ($P < 0/05$). TS and YM of films decreased by increase in oleic acid concentration up to 90%. Film elongation at break increased up to 60-70% of oleic acid and it reduced as the oleic acid concentration increased 70 to 90%. Oxygen transmission rate (OTR) increased with increasing oleic acid concentrations of films. WVP values for films containing 60-70% oleic acid than 40% oleic acid reduced were 6/34 and 5/62% respectively. If the oleic acid is more than 70%, WVP will increase. WVP amount of zein film containing 90% oleic acid than film containing 40% oleic acid increased was 24%.

Key words: Corn Zein protein, Oleic acid, Water vapor permeability, Mechanical properties, Edible coating.

* Corresponding Author E-Mail Address: H88Hossein@gmail.com