

بررسی اثر روغن زیتون بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ممانعت کنندگی فیلم خوراکی کازئینات

زهرا امام جمعه^{۱*}، آرزو کرمی مقدم^۲، سیدعلی یاسینی اردکانی^۳

- ۱- استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران
 ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاداسلامی واحد علوم و تحقیقات، یزد، ایران
 ۳- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، یزد، ایران
 (تاریخ دریافت: ۹۱/۸/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۸)

چکیده

این مطالعه به بررسی اثر روغن زیتون بر روی فیلم های مبتنی بر کازئینات می پردازد. فیلم های خوراکی بر پایه کازئینات (۵ W/V) و گلیسرول (۳۰ W/W) با غلظت های مختلف روغن زیتون (۱۰، ۲۰، ۳۰ W/W) با استفاده از روش قالب ریزی تهیه شدند. تاثیر افزودن روغن زیتون به فیلم با بررسی خواص فیزیکی مکانیکی مورد مطالعه قرار گرفت. میکروسکوپ الکترونیرویشی (SEM) نیز به منظور تجزیه و تحلیل ریزساختار فیلم ها استفاده شد.

با افزایش غلظت روغن زیتون تا (۳۰ W/W) مقادیر ضخامت و حلالیت به ترتیب از ۰/۰۵۰ میلی متر و ۹۲/۱۸٪ به ۰/۰۴۲ میلی متر و ۶۱/۸۴٪ کاهش پیدا کرد و موجب مات شدن فیلم ها گردید. همچنین افزودن روغن زیتون به امولسیون کازئینات به طور قابل توجهی باعث بهبود نفوذپذیری (تا 9×10^{-1} (g/s.m.Pa)) به بخار آب گردید، اما خواص مکانیکی کاهش پیدا کرد. نتایج نشان می دهد که ساختار و خواص فیلم های خوراکی کازئینات بوسیله روغن زیتون اصلاح شده و بهبود می یابد.

کلید واژگان: خواص فیزیکی، خواص مکانیکی، روغن زیتون، فیلم خوراکی، کازئینات، نفوذپذیری به بخار آب

* مسئول مکاتبات: emamj@ut.ac.ir

۱- مقدمه

پلاستیک ها با منشا نفتی به شکل گسترده به عنوان مواد بسته بندی کار برد دارند اما این ترکیبات زیست تخریب ناپذیر بوده و سبب آلودگی محیط زیست می گردند [۱]. دفن زباله های ناشی از مواد بسته بندی پلاستیکی در جهان از چالش های مسئله ساز می باشد که می توان با استفاده از روش های مناسب کاهش یابند. از روش های مورد استفاده در این امر استفاده از بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر می باشد که برای محیط اطراف (طبیعت) مضر نیستند [۲]. زیست تخریب پذیر بودن فیلم های خوراکی و نقش موثری که در کاهش آلودگی های زیست محیطی دارند سبب شده که اخیراً بسیاری از محققین به مطالعه ویژگی های فیلم ها و پوشش های خوراکی به عنوان مواد بسته بندی جدید و جایگزین مناسب بسیاری از بسته بندی های پلاستیکی و فیلم های پلیمریستیزی روی آورند [۳، ۴]. مواد اولیه فیلم های خوراکی از پروتئین، پلی ساکاریدها و ترکیبات لیپیدی به طور مرکب یا جداگانه استفاده می شود [۵]. پروتئین های که در ساخت فیلم های خوراکی در بسته بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از: پروتئین غلات مثل گلوتمن گندم، پروتئین حبوبات مثل سویا، پروتئین آب پنیر، کازئین شیر، کلاژن و ژلاتین [۶-۱۰].

پروتئین اصلی شیر کازئین می باشد. تقریباً ۸۰٪ مجموع پروتئین های شیر را کازئین تشکیل می دهد. چهار ترکیب اصلی کازئین α_1 ، α_2 ، β ، κ کازئین و یک ترکیب فرعی γ کازئین شناخته شده اند [۱۱]. از فیلم های خوراکی و پوشش های تهیه شده از پروتئین های شیر خصوصیات کارکردی و کاربردهای بالقوه ای شناخته شده است [۱۱].

فیلم های کازئینی کاملاً در آب محلول می باشند در حالی که آنها دارای محتوای اسید آمینه غیر قطبی بالایی (۳۵-۴۵٪ از کلاسید آمینه) بوده و در دمای بالای ۲۰ درجه سانتی گراد می توانند تهیه شوند. وجود ساختار وترتیب و ترکیب اسید آمینه های کازئینی احتمال ایجاد پیوند هیدروژنی و باندهای الکتروستاتیک و نیروهای آبریز در شکل گیری فیلم های خوراکی تهیه شده از کازئین موثر می باشند [۱۲]. فیلم های کازئینی واضح و شفاف بوده و ممانعت کنندگی بسیار بالایی نسبت به اکسیژن از خود نشان می دهند اما نفوذپذیری به بخار آب آنها زیاد می باشد [۱۳].

فیلم هایی که اساساً از پلی ساکاریدها و پروتئین ها ساخته شده اند خواص مکانیکی و دیداری (نوری) مناسبی دارند اما به رطوبت حساس بوده و خواص ممانعت در مقابل بخار آب ضعیفی از خود نشان می دهند. برعکس فیلم های حاصل از لیپیدها به خاطر طبیعت آبریزشان خواص ممانعت کنندگی خوبی در برابر بخار آب دارند اما معمولاً غیر شفاف هستند. همچنین بدلیل اینکه مواد لیپیدی و رزینیبه صورت پلیمر نیستند فیلم های پیوسته و مستقیماً تولید نمی کنند و کاملاً شکنند و ناپایدار (رنسیدیتی) هستند [۱۴، ۱۵]. بنابراین مهم ترین زمینه کاربرد مواد لیپیدی در تولید مواد بسته بندی استفاده از آنها در تولید فیلم های مرکب می باشد. در واقع علت اصلی افزودن لیپیدها و رزین ها به فیلم ها و پوشش های غذایی افزایش دادن خاصیت آبریزی آنهاست [۱۵، ۱۶]. لیپیدهایی که عمدتاً مورد استفاده قرار می گیرند شامل اسیدهای چرب ۱۸-۱۴ کربنه، مونو، دی و تری استئارین، استئاریل الکل، روغن های گیاهی هیدروژنه و غیر هیدروژنه و واکس ها (موم زنبور عسل، موم کاندلیلا و پارافین) می باشند [۱۵].

اسیدهای چرب و روغن های خوراکی مانند روغن زیتون، از مشتقات لیپیدی بوده که به طور بالقوه می توانند به بهبود خواص ممانعت کنندگی در مقابل رطوبت فیلم های خوراکی هیدروفیل کمک کنند. روغن زیتون در دمای اتاق مایع است، از اینرو به راحتی قابل اختلاط با بیوپلیمرها بدون نیاز به حرارت است. علاوه بر این به دلیل داشتن ترکیبات پلی فنلی و آنتی اکسیدانی نسبت به اکسیداسیون که باعث کاهش ایمنی مواد غذایی می شود، مقاومت بالایی دارد [۱۷، ۱۸].

تاکنون هیچ تحقیقی درباره اثر روغن زیتون بر روی فیلم حاصل از سدیم کازئینات گزارش نشده است بنابراین هدف از انجام این تحقیق، بررسی تاثیر روغن زیتون به عنوان بخش آبریز روی خصوصیات فیلم کازئینات سدیم است که در قالب ویژگی های نفوذ پذیری در برابر بخار آب، فیزیکی، مکانیکی و تغییرات ریز ساختار مورد بررسی قرار گرفته است. این نتایج برای ارزیابی کاربردی های ممکن به عنوان ماده بسته بندی فیلم تولیدی در آینده حائز اهمیت می باشد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

شدند و با یک سل خالی (طول موج ۵۶۰ نانومتر) دستگاه کالیبره شد. سپس نمونه‌های فیلم را روی سل چسبانده و داخل دستگاه قرار داده شد و عدد قرائت گردید. حداقل پنج تکرار برای این آزمون از هر فیلم در نظر گرفته شد.

۲-۳- حلالیت در آب

ابتدا قطعاتی از فیلم (۳×۳ سانتی متر مربع) در آون با دمای ۱۰۵°C به مدت ۳ تا ۵ ساعت برای رسیدن به یک وزن ثابت خشک شدند. نمونه‌های خشک شده در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر با دمای ۲۵°C به مدت چهار ساعت تحت همزدن قرار داده شدند. بعد از این مدت قطعات فیلم را بوسیله کاغذ صافی از آب جدا کرده و پس از خشک کردن در آون ۱۰۵°C به مدت ۳ تا ۵ ساعت، توزین شدند. میزان حلالیت در آب فیلم‌ها از تغییرات وزن فیلم بعد از غوطه‌وری در آب نسبت به وزن اولیه فیلم محاسبه شد. این آزمون پنج مرتبه تکرار شد و میانگین حسابی داده‌های بدست آمده به عنوان درصد حلالیت فیلم‌ها گزارش شد.

۲-۳-۱- اندازه گیری رنگ

جهت تعیین رنگ فیلم‌ها از یک رنگ سنج (Minolta CR 300 Series, Minolta, Japan) استفاده گردید. قبل از اندازه گیری رنگ فیلم‌ها دستگاه با استفاده از یک صفحه سفید استاندارد تنظیم گردید و پارامترهای استاندارد رنگ به صورت $(L=84/62, a=+1/15, b=-2/93)$ بدست آمد. نمونه‌ها روی صفحه سفید استاندارد قرار داده شده و اندازه گیری‌ها انجام پذیرفت. پارامترهایی که دستگاه نمایش می‌دهد عبارتند از: وضوح یا L (سفید=۱۰۰ و سیاه=۰) و پارامترهای رنگی a (سبزی=۶۰- تا قرمزی=۶۰+) و b (آبی=۶۰- تا زردی=۶۰+). این آزمون ۵ مرتبه تکرار شد و در مورد هر فیلم سه نقطه به صورت تصادفی انتخاب شد و میانگین این سه نقطه گزارش گردید.

۲-۳-۲- مقاومت کششی و درصد افزایش طول

اندازه گیری میزان مقاومت کششی (TS) و درصد افزایش طول (E%) فیلم‌ها بر طبق روش استاندارد ASTM ۸۸۲ (D-20) با استفاده از دستگاه بافت سنج (Testometric Machine M-CT, England) ارزیابی شد. نمونه‌ها قبل از آزمون با ۱۰ میلی متر عرض و ۱۰۰ میلی متر طول بریده شده و در دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم (برای ایجاد رطوبت نسبی ۵۳٪) قرار داده شدند و در دمای ۲۵°C به مدت ۴۸ ساعت

پودر کازئینات سدیم (مرک-آلمان) با درجه غذایی خریداری شد. ترکیب کازئینات ۸۳/۴ درصد پروتئین، ۱/۶ درصد چربی و ۱/۹ درصد خاکستر بود. گلیسرول (آکروز-انگلستان) به عنوان نرم کننده برای بهبود خواص مکانیکی فیلم کازئینات سدیم مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- آماده سازی محلول فیلم‌ها

جهت تهیه فیلم از روش برومند و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۷] استفاده گردید. ابتدا در یک بشر مقدار معین از روغن زیتون (w/w) ۳۰، ۲۰ و ۱۰٪ توزین گردیده و به میزان ۳۰ درصد وزن روغن از امولسیفایر توئین ۸۰ به مخلوط اضافه شد و جهت مخلوط شدن روغن با امولسیفایر هم زنی ملایمی انجام گرفت. محلول پایه فیلم (w/w) ۰.۵٪ حاوی (w/w) ۳۰٪ گلیسرول در دمای ۵۰°C به مخلوط امولسیفایرها و اسیدهای چرب اضافه گردید و جهت بهبود عمل تداخل فازها همزنی اولیه توسط همزن حرارتی با دور ۵۵۰ (دور بر دقیقه) به مدت ۵ دقیقه انجام گرفت. مخلوط تهیه شده سپس به مدت ۳ دقیقه دیگر در ۱۳۰۰۰ (دور بر دقیقه) توسط میکسر هموزنایزر هموزن گردید. در مرحله ی بعد مخلوط هموزن شده جهت خروج حباب های هوا، با استفاده از یک دسیکاتور و پمپ خلاء هواگیری شد. سپس مقدار معین از امولسیون (۴۵ میلی لیتر) در قالب های تفلونی ریخته و سپس در دمای ۳۰°C به مدت ۳۴ ساعت خشک گردید.

۲-۲-۱- ضخامت فیلم

ضخامت فیلم‌ها با استفاده از یک کولیس دیجیتال (Mitutoyo, Japan) در پنج نقطه مختلف از فیلم‌ها که به صورت تصادفی انتخاب شد، تعیین گردید. میانگین این نقاط برای تعیین دیگر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها استفاده شد.

۲-۲-۲- شفافیت

شفافیت با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (CECIL instruments, England) با روش استاندارد ۱۷۴۶ ASTM D-19 [۱۹] اندازه گرفته شد. نمونه‌های فیلم مستطیل شکل (۴×۲ سانتی متر مربع) از قبل در داخل دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم (رطوبت نسبی ۵۳٪) در دمای محیط قرار داده

۲-۴- مطالعه ریزساختار (مورفولوژی) توسط

میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی تاثیر افزایش ماده خشک فیلم بر روی ریز ساختار فیلم‌های تولید شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و مقطع عرضی فیلم‌ها تهیه گردید. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30, Philips) (The Netherlands) برای مطالعه ریزساختار فیلم‌های تولید شده استفاده شد. قبل از عکسبرداری از نمونه‌ها، فیلم‌ها در اندازه‌های ۱mm×۵mm بریده شدند و با لایه‌ای از طلا پوشانده شدند.

ضخامت لایه طلای تشکیل شده را می‌توان با زمان نشانیدن طلا کنترل کرد. لایه نشانده شده آنقدر نازک است که تأثیری روی میکروساختار ندارد.

۲-۵- آنالیزهای آماری

اختلاف بین تیمارهای مختلف، براساس طرح آماری فاکتوریل کاملاً تصادفی با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) در سطح احتمال ۵٪ تعیین شد. مقایسه میانگین داده‌ها براساس آزمون دانکنبا استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۱۹ و EXCEL نسخه (2013 Chicago, USA) انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص فیزیکی

در جدول ۱ تغییرات شفافیت، حلالیت و ضخامت فیلم‌های آبگریز کازینات سدیم مشاهده می‌شود. مقدار ماده‌ی خشک موجود در واحد سطح فیلم، به طور مستقیم متناسب با ضخامت ظاهری فیلم‌های تهیه شده از کازینات سدیم می‌باشد. با افزایش غلظت روغن زیتون، ضخامت به طرز معنی داری کاهش یافت ($P < 0.05$) البته تغییر در غلظت روغن زیتون، تأثیر معنی داری بر روی ضخامت از خود نشان نداد. همچنین فیلم‌های حاصل از کازینات سدیم از شفافیت و حلالیت بالایی برخوردار بودند. با افزودن روغن زیتون به محلول تشکیل دهنده‌ی فیلم، شاهد کاهش معنی دار ($P < 0.05$) هر دو پارامتر حلالیت و شفافیت بودیم.

بر خلاف گلیسرول و سایر نرم کننده‌ها که با جذب آب موجب تورم ماتریس پروتئینی می‌شوند، روغن زیتون که یکی

نگهداری شدند. فاصله فک‌های اصلی از یکدیگر ۵۰ میلی متر و سرعت فک‌ها ۱۰ میلی متر بر ثانیه بود. مقادیر E و TS از روی منحنی‌های تنش - کرنش بدست آمدند و به ترتیب برحسب مگا پاسکال و میزان افزایش طول تقسیم بر طول اولیه برحسب درصد گزارش شدند. حداقل ۵ تکرار برای هر فیلم در نظر گرفته شد.

۲-۳- نفوذ پذیری به بخار آب

برای محاسبه نفوذپذیری به بخار آب از استاندارد مصوب ۹۶ ASTM E- [۲۱] که توسط حسینی و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۲۲] اصلاح شده است استفاده گردید. نمونه‌ها قبل از آزمون در دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم (برای ایجاد رطوبت نسبی ۵۳٪) قرار داده گرفته و در دمای $25^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. ابتدا درون ظروف شیشه‌ای (با مساحت دهانه‌ی ۰/۰۰۱۹۶۲۵ متر مربع) کلرید کلسیم بدون آب ریخته و سطح ظروف به وسیله فیلم‌های بدون چروکیدگی و سوراخ پوشانده شده و سپس با استفاده از پارافیلیم و به کمک پارافین مذاب درب بندی شدند. برای حفظ گرادیان رطوبت نسبی ۷۵٪ عبوری از فیلم‌ها، از محلول اشباع کلرید سدیم (رطوبت نسبی ۷۵٪) در داخل دسیکاتور استفاده شد. اختلاف رطوبت نسبی در دو سمت فیلم در دمای $25^{\circ}C$ ، فشار بخاری معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال ایجاد می‌کند. بدین ترتیب تغییرات وزن ظرف‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت ± 0.0001 گرم اندازه گیری شد، منحنی تغییرات رسم و شیب هر خط رسم شده به وسیله رگرسیون خط ($R^2 = 0.999$) محاسبه گردید. نرخ انتقال بخار آب (WVTR) از تقسیم شیب خط کشیده شده (Slope) بر سطح فیلم (A) بدست می‌آید:

$$WVTR = \frac{Slope}{A} \quad (1) \text{ معادله ۱}$$

با توجه به معادله ۲ با ضرب کردن ضخامت فیلم (X) و تقسیم بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون سلول‌ها و رطوبت نسبی دسیکاتور ($P\Delta$)، نفوذ پذیری به بخار آب (WVP) بدست می‌آید:

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P} \quad (2) \text{ معادله ۲}$$

از ایزوله پروتئینی آب پنیر بررسی کرده و دریافتند که در هر سطحی از گلیسرول، افزایش مقدار روغن منجر به افزایش قابل ملاحظه ای در کدورت فیلم می گردد [۲۳].

بر هم کنش های بین مولکولی با چگالی زیاد و به ویژه حضور پیوندهای کووالانسی بین مولکولی یا گروه های فیزیکی (پیچیدگی زنجیر)، مسئول غیر محلول بودن فیلم های پروتئینی محسوب می شوند. این رفتار نامحلول بودن را نمی توان تعمیم داد و باید دانست که حلالیت فیلم موضوعی است که به فاکتورهای مختلفی بستگی دارد [۲۴]. میزان حلالیت در آب فیلم های آبگریز کازئینات سدیم برخلاف فیلم های شاهد که تنها حاوی گلیسرول بودند کاهش پیدا کرد. این تغییر ناشی از ماهیت هیدروفوب روغن زیتون است که در آب کاملا نامحلول می باشد. تحقیقات زیادی بر روی دیگر فیلم های حاوی ترکیبات لیپیدی انجام شده است، مثلا تافی و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۲۵] به بررسی اثر اسید اولئیک و روغن زیتون بر روی فیلم آلبومین (سفیده تخم مرغ) پرداختند که نتایج مشابه با این پژوهش بدست آوردند.

از مشتقات چربی ها محسوب می شود، به دلیل ماهیت آب گریزی که دارد، باعث کاهش مقدار رطوبت موجود در فیلم، کاهش تورم پلیمر و ضخامت می شود و توانایی تشکیل پیوندهای موثر در افزایش ضخامت شبکه ی پروتئینی را ندارد. بنابراین با افزودن روغن زیتون از تعداد پیوندهای موثری که بین زنجیره های شبکه ی پروتئینی تشکیل می شود کاسته شده و ضخامت به طور معنی داری از ۰/۰۵۴ میلی متر در فیلم شاهد، به ۰/۰۴۲ میلی متر کاهش می یابد.

فیلم های حاصل از کازئینات سدیم از شفافیت بالا و قابل قبولی برخوردار هستند به طوری که میزان شفافیت فیلم (w/w) ۰/۵ کازئینات سدیم برابر با ۸۵/۳۱٪ می باشد و با افزودن روغن زیتون به محلول تشکیل دهنده ی فیلم شاهد شفافیت نمونه ها کاهش می یابد. البته این کاهش شفافیت با توجه به ماهیت زرد رنگ و کدر روغن زیتون و تغییراتی که بر روی فاکتورهای رنگ ایجاد می کند و همچنین با توجه به ایجاد محلول شیری رنگ بعد از هموژنیزاسیون، دور از انتظار نمی باشد. در تحقیقاتی مشابه شاو و همکاران در سال ۲۰۰۲ تاثیر روغن سویا و گلیسرول را بر خواص فیلم های حاصل

جدول ۱ شفافیت، ضخامت و حلالیت فیلم های آبگریز کازئینات سدیم

غلظت پروتئین (درصد)	غلظت روغن زیتون (درصد وزنی/وزنی)	شفافیت (درصد)	حلالیت (درصد)	ضخامت (میلی متر)
۵	۰	۸۵/۳۱±۱/۰۵ ^a	۹۲/۱۸±۰/۹۵ ^a	۰/۰۵±۰/۰۰۵ ^a
۵	۱۰	۵۲/۸۶±۱/۲۶ ^b	۷۵/۵۹±۱/۲۲ ^b	۰/۰۴۳±۰/۰۰۱ ^b
۵	۲۰	۴۴/۷۷±۱/۳۲ ^c	۷۰/۰۷±۱/۵۴ ^c	۰/۰۴۲±۰/۰۰۱ ^b
۵	۳۰	۳۹/۴۹±۱/۶۷ ^d	۶۱/۸۴±۰/۴۷ ^d	۰/۰۴۲±۰/۰۰۱ ^b

*میانگین ها در هر ستون با حروف انگلیسی متفاوت دارای اختلاف معنی دار با هم هستند (P<0/05)

**داده ها عبارتند از میانگین ± انحراف معیار

۳-۲- تغییرات رنگ

رنگ فیلم های خوراکی، نقش مهمی در ظاهر و مقبولیت آنها دارد [۲۶]. جدول ۲ پارامترهای رنگی ها نترب فیلم های کازئینات سدیم با درصدهای مختلف روغن زیتون را نشان می دهد.

با افزایش میزان روغن زیتون، پارامترهای رنگ a و b از خود افزایش نشان می دهند و پارامتر L کاهش می یابد. به عبارت دیگر با افزایش میزان روغن زیتون، میزان زردی، قرمزی و تیرگی فیلم ها افزایش می یابد که این تغییرات با توجه به ماهیت رنگی روغن زیتون قابل انتظار می باشد. با توجه به

میزان بسیار کم افزایش فاکتور a و کاهش فاکتور L و از آنجایی که حد نهایی رنگ قرمز ۶۰ و حد نهایی رنگ سفید ۱۰۰ می باشد، بنابراین نباید انتظار داشت که ظاهر نمونه ها به طور واضح تیرگی رنگ و افزایش قرمزی ناشی از افزایش فاکتور a را نشان دهند.

این نکته قابل ذکر است که به طور کلی فیلم های خوراکی بهتر است بی رنگ و شبیه پلیمرهای سنتزی باشند اما روغن زیتون باعث تضعیف این ویژگی در فیلم های کازئینات سدیم می شود.

جدول ۲ اثر غلظت روغن زیتون بر شاخص‌های رنگ شامل L ، a ، b فیلم‌های آبریز کازئینات سدیم

b	a	L	غلظت روغن زیتون	
			(درصد وزنی/وزنی)	(درصد وزنی/حجمی)
۱/۲۳±۰/۰۴ ^c	۰/۶۴±۰/۰۲ ^b	۷۲/۸۳±۱/۳۴ ^a	۰	۵
۴۷/۹۳±۱/۰۷ ^b	۶/۹۵±۰/۷۷ ^a	۶۵/۹۵±۰/۲۸ ^b	۱۰	۵
۶۲/۸۶±۰/۳۹ ^a	۶/۵۳±۰/۸۰ ^a	۶۰/۲۶±۱/۰۹ ^c	۲۰	۵
۶۳/۵۵±۰/۹۲ ^a	۷/۵۵±۰/۲۸ ^a	۵۹/۱۷±۱/۴۱ ^c	۳۰	۵

* میانگین‌ها در هر ستون با حروف انگلیسی متفاوت دارای اختلاف معنی دار با هم هستند (P<0/05)

** داده‌ها عبارتند از میانگین ± انحراف معیار

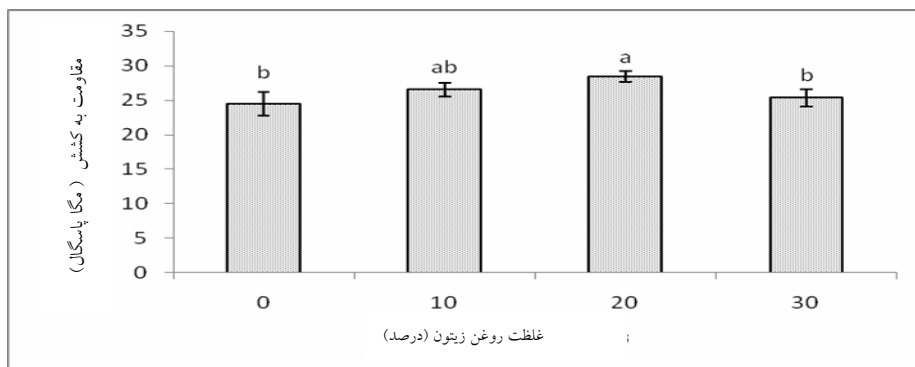
۳-۳- خواص مکانیکی

بر اساس نتایج، با افزایش غلظت روغن زیتون تا ۲۰(w/w)% مقاومت به کشش نمونه‌ها از ۲۴/۴۹MPa تا ۲۸/۴۵MPa به طرز معنی داری (P<۰/۰۵) افزایش می‌یابد. اما با افزایش غلظت روغن زیتون تا ۳۰(w/w)% مقاومت به کشش نمونه‌ها تا ۲۵/۳۲MPa به طرز معنی داری (P<۰/۰۵) کاهش می‌یابد (شکل ۱).

خصوصیات مکانیکی فیلم‌ها بستگی به توانایی مواد سازنده فیلم برای برقراری پیوندهای قوی و یا سایر پیوندهای گوناگون بین زنجیره‌ها دارد. همانطور که اشاره شد با افزایش غلظت روغن زیتون تا ۲۰(w/w)% مقاومت به کشش نمونه‌ها افزایش می‌یابد. با توجه به ماهیت هیدروفوب و ساختار ویژه روغن زیتون، امکان تشکیل یک امولسیون یکنواخت وجود ندارد که این امر موجب تجمع زنجیره‌های پروتئینی و افزایش پیوندهای پروتئین-پروتئینی گردد [۲۷]. همچنین با توجه به تحقیقات لویز و همکاران در سال ۲۰۰۶ [۲۸] می‌توان گفت حضور آنتی اکسیدان‌های مختلف مانند پلی فنل‌ها در غلظت‌های پایین در روغن زیتون می‌تواند منجر به افزایش پیوندهای عرضی بین زنجیره‌های پروتئین گردند. این پیوندهای عرضی منجر به کاهش فضاهای خالی بین زنجیره‌ای و افزایش ویسکوزیته محلول می‌گردند

[۲۹, ۳۰]. این افزایش مقاومت به کشش به دلیل افزودن روغن زیتون در تحقیقات مشابه نیز بررسی شده است مانند تحقیق تانگ و همکاران در سال ۲۰۱۲ بر روی کامپوزیت ژلاتین و روغن زیتون یا تحقیق پرادا و همکاران در سال ۲۰۱۲ بر روی فیلم امولسیون کیتوزان و روغن زیتون [۲۷, ۳۰] که به نتایج مشابهی دست یافتند.

افزودن بیش از حد لیپید از طریق کاهش پیوستگی شبکه فیلم ممکن است باعث پارگی فیلم مرکب گردد که این پارگی می‌تواند به دلیل قابلیت کم اسیدهای چرب غیر اشباع در غلظت‌های بالا، در تولید فیلم‌های پیوسته باشد به همین دلیل در اینجا شاهد خاصیت نرم کنندگی لیپیدها می‌باشیم که از طریق تضعیف نیروهای بین مولکولی بین زنجیره‌های مجاور مقاومت مکانیکی را کاهش می‌دهند. توانایی نرم کنندگی لیپیدها که منجر به کاهش مقاومت مکانیکی فیلم‌های خوراکی می‌گردد توسط دیگر محققان نیز بررسی شده است مانند فابرا و همکاران در سال ۲۰۰۸ که خواص کامپوزیت کازئینات سدیم و مخلوط اسید اولئیک و موم را مورد بررسی قرار دادند یا وارگاس و همکاران که در سال ۲۰۰۹ خواص کامپوزیت کیتوزان را تحت تاثیر اسید اولئیک مورد مطالعه قرار دادند [۳۱, ۳۲] که نتایج این پژوهش را تایید می‌کنند.

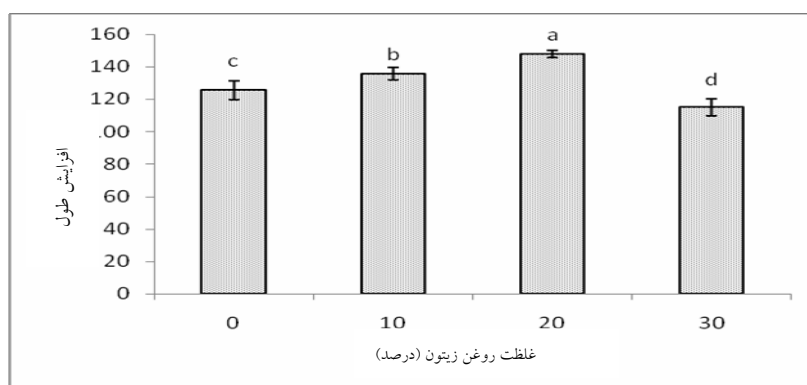


شکل ۱ اثر غلظت‌های مختلف روغن زیتون بر مقاومت به کشش فیلم‌های آب‌گریز کازئینات سدیم

سر خوردن زنجیره‌های پروتئینی در کنار یکدیگر شود که این می‌تواند دلیلی برای افزایش طول فیلم‌های آب‌گریز نسبت به فیلم شاهد باشد. لیپیدها به عنوان روان ساز عمل کرده و باعث لغزیدن زنجیره‌ها در کنار یکدیگر می‌شوند. اما با افزایش غلظت روغن زیتون تا 30% (w/w) افزایش طول نمونه‌ها کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزودن بیش از حد لیپید و کاهش پیوستگی شبکه فیلم باشد و منجر به پارگی فیلم مرکب می‌گردد. البته وارگاس و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۳۱] دلیل کم شدن مقدار کشش پذیری فیلم کیتوزان-اسید اولئیک را بر اثر اتصالات بین زنجیره‌های جانبی بین ماده چرب و ماتریکس فیلم بیان کرده‌اند.

همچنین حضور ماده چرب باعث افزایش انعطاف پذیری فیلم‌های خوراکی می‌گردد. با افزایش غلظت روغن زیتون تا 20% (w/w) افزایش طول نمونه‌ها از $125/52\%$ تا $147/95\%$ به طرز معنی داری ($P < 0/05$) افزایش می‌یابد اما با افزایش غلظت روغن زیتون تا 30% (w/w) کشش پذیری نمونه‌ها تا $114/93\%$ به طرز معنی داری ($P < 0/05$) کاهش می‌یابد.

میزان افزایش طول تا نقطه‌ی شکست بیوپلیمرها تحت تاثیر تحرک زنجیره‌های پلیمر است. روغن‌ها و نرم‌کننده‌های دیگر باعث افزایش تحرک مولکول‌های می‌شوند. احتمالاً مولکول‌های لیپید با قرار گرفتن بین زنجیره‌های پروتئینی سبب کاهش برهم کنش بین پروتئین-پروتئین شده، همچنین می‌تواند سبب



شکل ۲ اثر غلظت‌های مختلف روغن زیتون بر روی درصد افزایش طول فیلم‌های آب‌گریز کازئینات سدیم

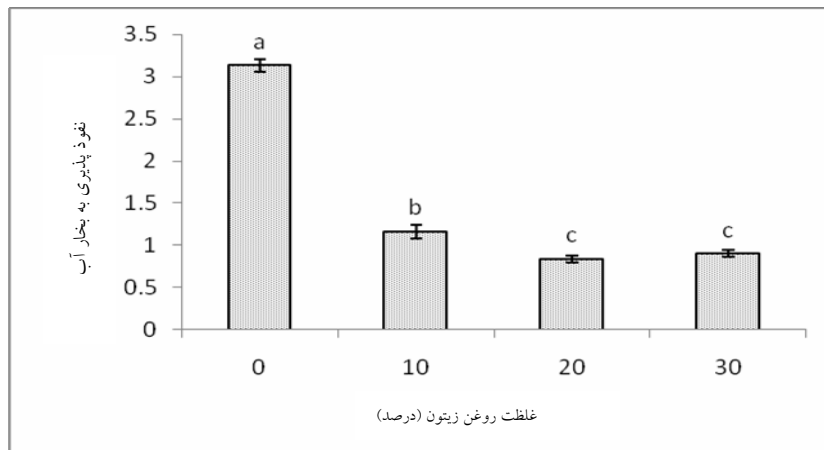
زیتون خاصیت آب دوستی فیلم‌های کازئینات سدیم کاهش یافته و سرعت انتقال بخار آب از آن کمتر می‌شود. این پدیده را می‌توان به خاصیت نرم‌کنندگی روغن زیتون نسبت داد. در ادامه وقتی میزان روغن زیتون تا 30% (w/w) افزایش می‌یابد، اثر نرم‌کنندگی آن نمود بیشتری پیدا کرده و باعث افزایش تحرک زنجیره‌های ماکرومولکول می‌شود. در نتیجه هر چند که خاصیت آب‌گریزی فیلم بیشتر می‌شود، اما به دلیل افزایش فضای آزاد زیاد بین زنجیره‌ها، کارایی آن در کاهش نفوذ پذیری نسبت به بخار آب کمتر خواهد بود به همین دلیل تاثیر معنی داری بر روی نفوذپذیری به بخار آب ندارد. بنابراین توانایی محدود کردن نفوذ پذیری به بخار آب توسط روغن زیتون کاملاً محدود است. کاهش نفوذپذیری به بخار آب در اثر افزودن روغن زیتون و دیگر ترکیبات هیدروفوب بوسیله سایر محققان نیز بررسی شده است که به نتایج مشابهی دست یافتند [۲۵، ۲۷، ۳۰، ۳۴].

۳-۴- نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های آب‌گریز

کازئینات سدیم

به طور کلی به علت بالا بودن گروه‌های آب دوست در زنجیره‌های پلیمری فیلم‌های خوراکی کربوهیدراتی و پروتئینی، آن‌ها بازدارندگی کمی در برابر بخار آب دارند. فیلم‌های خوراکی نسبت به فیلم‌های پلیمرهای سنتزی، بازدارندگی کمتری در برابر رطوبت دارند و بازدارندگی آن‌ها در برابر رطوبت، بیشتر برای نگهداری کوتاه مدت میوه‌های خشک مناسب است. تولید فیلم امولسیون با افزودن ترکیبات لیپیدی به محلول تشکیل دهنده فیلم، یکی از روش‌هایی است که می‌تواند بازدارندگی این نوع فیلم‌ها را تا حدودی بهبود بخشد [۳۳].

با افزایش میزان روغن زیتون در فیلم‌ها، نفوذپذیری به بخار آب به طرز معنی داری ($P < 0/05$) کاهش می‌یابد که دلیل آن، خاصیت آب‌گریزی روغن زیتون می‌باشد. با افزودن روغن



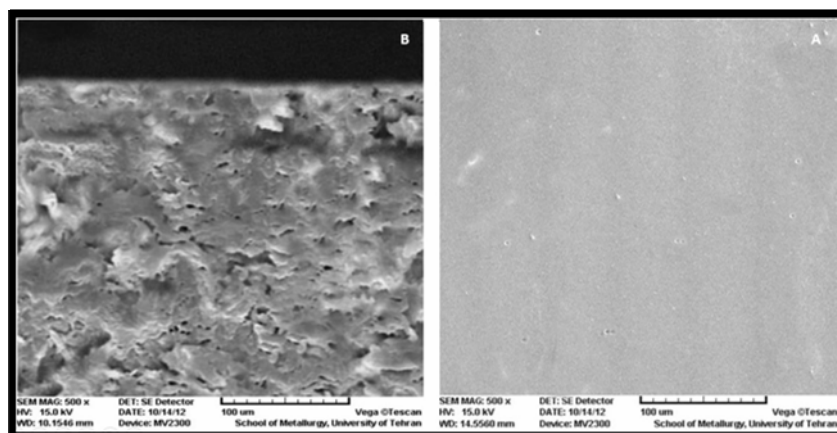
شکل ۳ اثر غلظت‌های مختلف روغن زیتون بر روی نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های آبگریز کازئینات سدیم

دلیل توانایی کمتر روغن زیتون به اختلاط با ماتریس پروتئینی بر می‌گردد. با توجه به عکس مقطع عرضی فیلم آبگریز، حضور روغن زیتون سبب می‌شود که فیلم‌های آب‌گریز نسبت به فیلم شاهد ساختار فشرده تری پیدا کند. البته علت این امر حضور بخش لیپیدی به صورت فیزیکی در بین ماتریس‌پلیمری است که می‌تواند فضاهای خالی را پر کرده و در نتیجه فشرده‌گی بیشتری به ساختار می‌دهد. البته گاهی هم به دلیل برهمکنش نامناسب بین بخش چرب و ماتریکس فیلم و عدم تولید امولسیون یکنواخت، ممکن است شاهد لخته، قطرات روغن یا حفراتی در فیلم باشیم [۳۱] که در اینجا سطح صاف و یکنواخت فیلم گواه از یک امولسیون اولیه پایدار را می‌دهد. حضور روغن زیتون بر روی سطح و همچنین در ماتریکس پروتئینی، تاثیر بسیار زیادی بر روی نفوذ پذیری به بخار آب فیلم آبگریز دارد که کاهش نفوذپذیری به بخار آب ناشی از افزودن ماده لیپیدی این موضوع را تایید می‌کند.

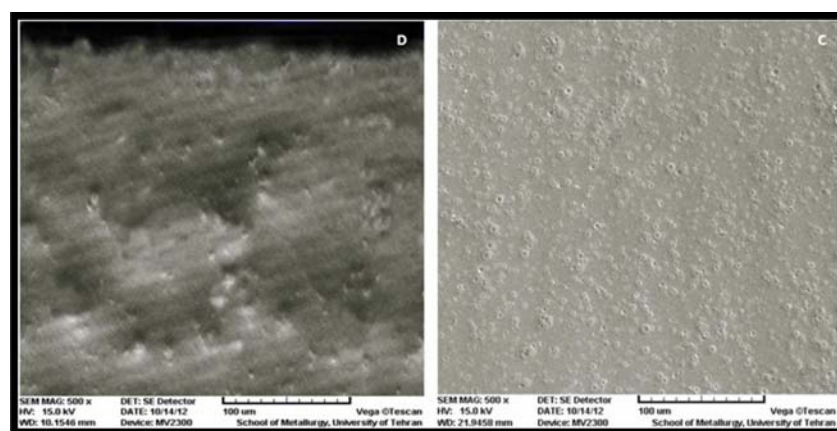
۳-۵- بررسی و مقایسه ریزساختار (مورفولوژی) فیلم‌های کازئینات سدیم شاهد و آبگریز

به منظور بررسی خصوصیات میکروساختار بیو پلیمر های تولید شده از سطح و مقطع عرضی فیلم‌ها تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونیرو بشی عکس برداری گردید. بزرگنمایی مورد استفاده برای تمامی عکس‌ها $\times 5000$ می‌باشد. شکل ۴ مربوط به تصویر سطح (A) و مقطع عرضی (B) فیلم شاهد $0.5(w/v)$ کازئینات سدیم می‌باشد. سپس به منظور بررسی اثر روغن زیتون بر روی فیلم کازئینات سدیم از سطح (C) و مقطع عرضی (D) فیلم آبگریز کازئینات سدیم حاوی $0.20(w/w)$ روغن زیتون عکس برداری شد که در شکل ۵ نمایش داده شده است.

همانطور که از نمونه‌های فیلم آبگریز انتظار می‌رفت، با افزودن روغن زیتون به نمونه‌ها، فیلم‌ها سطح ناصاف تری به خود گرفته و افزودن روغن زیتون سبب ایجاد حالت فرورفتگی در سطح فیلم‌ها می‌شود که این غیر یکنواختی به



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح (A) و مقطع عرضی (B) فیلم شاهد کازینات سدیم



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح (C) و مقطع عرضی (D) فیلم آبگریز کازینات سدیم

ضمن رسیدن به این اهداف، نفوذپذیری به بخار آب را نیز کاهش داده باشیم.

۴- نتیجه گیری

افزودن روغن زیتون به فرمولاسیون فیلم خوراکی کازینات سدیم سبب ایجاد تغییراتی در ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و سد کنندگی این فیلم گردید که بر آن اساس کاربرد فیلم امولسیون به فیلم شاهد ترجیح داده می‌شود. براساس یافته‌های این تحقیق، زمانیکه ماده غذایی حساسیت زیادی در برابر رطوبت داشته باشد بهتراست از فیلم امولسیونی حاوی روغن زیتون در غلظت‌های بالا استفاده گردد. زیرا این فیلم‌ها کمترین نفوذپذیری به بخار آب را داشته ضمن اینکه از حلالیت در آب کمتری نیز برخوردار هستند. اما زمانیکه حفظ یکپارچگی (خواص مکانیکی) و ویژگی‌های ظاهری فیلم خوراکی در طول تولید تا مصرف ماده غذایی از اهمیت بیشتری برخوردار است ترجیح داده می‌شود از غلظت‌های کمتر روغن زیتون استفاده گردد تا

۵- منابع

- [1] Tharanathan, R., Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. Trends in Food Science & Technology, 2003. 14(3): p. 71-78.
- [2] Tian, H., Tang, Z., Zhuang, X., Chen, X., Jing, X., Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. Progress in Polymer Science, 2012. 37(2): p. 237-280.
- [3] Lee, K.Y., Shim, J., Lee, H.G., Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. Carbohydrate Polymers, 2004. 56(2): p. 251-254.
- [4] Dainelli, D., Gontard, N., Spyropoulos, D., Zondervan-van den Beuken, E., Tobback, P., Active and intelligent food

- [15] Callegarin, F., Gallo, J.-A.Q., Debeaufort, F., Voilley, A., Lipids and biopackaging. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1997. 74(10): p. 1183-1192.
- [16] Bourtoom, T., Edible films and coatings: characteristics and properties. *International Food Research Journal*, 2008. 15(3).
- [17] Baldioli, M., Servili, M., Perretti, G., Montedoro, G., Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1996. 73(11): p. 1589-1593.
- [18] Servili, M., Esposto, S., Fabiani, R., Urbani, S., Taticchi, A., Mariucci, F., Selvaggini, R., Montedoro, G., Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure. *Inflammopharmacology*, 2009. 17(2): p. 76-84.
- [19] ASTM, D1746 - 09, Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1997.
- [20] ASTM, D882-12, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2001.
- [21] ASTM, E96 M, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials American Society for Testing and Materials, Philadelphia. 2012
- [22] Hosseini, M., S. Razavi, and M. Mousavi, Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2009. 33(6): p. 727-743.
- [23] Shaw, N., Monahan, F., O'Riordan, E., O'sullivan, M., Effect of soya oil and glycerol on physical properties of composite WPI films. *Journal of Food Engineering*, 2002. 51(4): p. 299-304.
- [24] Gontard, N., Guilbert, S., CUQ, J.L., Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 1992. 57(1): p. 190-195.
- [25] Taqi, A., Askar, K.A., Nagy, K., Mutihac, L., Stamatini, I., Effect of different concentrations of olive oil and oleic acid on the mechanical properties of albumen (egg packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends in Food Science & Technology*, 2008. 19: p. S103-S112.
- [5] Gennadios, A., Yada, R., Edible films and coatings from proteins. *Proteins in food processing*, 2004: p. 442-467.
- [6] Gennadios, A., Hanna, M.A., Kurth, L.B., Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: a review. *LWT-Food Science and Technology*, 1997. 30(4): p. 337-350.
- [7] Broumand, A., Emam-Djomeh, Z., Hamed, M., Razavi, S.H., Antimicrobial, water vapour permeability, mechanical and thermal properties of casein based Zataria multiflora Boiss. Extract containing film. *LWT-Food Science and Technology*, 2011. 44(10): p. 2316-2323.
- [8] Cuq, B., Gontard, N., Cuq, J.-L., Guilbert, S., Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997. 45(3): p. 622-626.
- [9] Seydim, A., Sarikus, G., Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils. *Food research international*, 2006, p. 639-644.
- [10] Chen, H., Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of dairy science*, 1995. 78(11): p. 2563-2583.
- [11] Kristo, E., Biliaderis, C.G., Water sorption and thermo-mechanical properties of water/sorbitol-plasticized composite biopolymer films: Caseinate-pullulan bilayers and blends. *Food hydrocolloids*, 2006. 20(7): p. 1057-1071.
- [12] Avena-Bustillos, R., Krochta, J., Water Vapor Permeability of Caseinate-Based Edible Films as Affected by pH, Calcium Crosslinking and Lipid Content. *Journal of food science*, 1993. 58(4): p. 904-907.
- [13] Chick, J., Ustunol, Z., Mechanical and Barrier Properties of Lactic Acid and Rennet Precipitated Casein-Based Edible Films. *Journal of Food Science*, 1998. (6)63 :p. 1024-1027.
- [14] Guilbert, S., Cuq, B., Gontard, N., Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. *Food Additives & Contaminants*, 1997. 14(6-7): p. 741-751.

- Carbohydrate Polymers, 2012. 87(2): p. 1318-1325.
- [31] Vargas, M., Albors, A., Chiralt, A., González-Martínez, C., Characterization of chitosan-oleic acid composite films. Food Hydrocolloids, 2009. 23(2): p. 536-547.
- [32] Fabra, M.J., Talens, P., Chiralt, A., Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. Journal of Food Engineering, 2008. 85(3): p. 393-400.
- [33] Parris, N., Coffin, D.R., Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic zein films. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997. 45(5): p. 1596-1599.
- [34] Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., Oromiehie, A., Yarmand, M.S., Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based onkefiran and oleic acid. International Journal of Biological Macromolecules, 2011. 49(3): p. 378-384.
- white) edible films. African Journal of Biotechnology, 2011. 10(60): p. 12963-12972.
- [26] Ekrami, M., Emam-Djomeh, Z., Water Vapor Permeability, Optical and Mechanical Properties of Salep-Based Edible Film. Journal of Food Processing and Preservation, 2013.
- [27] Ma, W., Tang, C.-H., Yin, S.-W., Yang, X.-Q., Qi, J.-R., Xia, N., Effect of homogenization conditions on properties of gelatin-olive oil composite films. Journal of Food Engineering, 2012. 113(1): p. 136-142.
- [28] Lopez-Miranda, J., Perez-Martínez, P., Perez-Jiménez, F., Williams, C., Buttriss, J., Health benefits of monounsaturated fatty acids. Improving the fat content of foods , 2006 :p. 71-106.
- [29] Vargas, M., Albors, A., Chiralt, A., González-Martínez, C., Quality of cold-stored strawberries as affected by chitosan-oleic acid edible coatings. Postharvest Biology and Technology, 2006. 41(2): p. 164-171.
- [30] Pereda, M., Amica, G., Marcovich, N.E., Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films.

Effects of olive oil on physial, mechanical and moisture barrier properties of caseinate – based edible film

Emam-Jomeh, Z. ^{1*}, Karami Moghadam, A. ², Yasini Ardakani, S, A. ³

1. Prof, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University of Tehran

2. M.Sc. Student, Department of Food Science and Technology, College of agriculture, Yazd Science and Reserch Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran.

3. Assistant Professor of Food Science and Technology Department, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran

(Received: 91/8/20 Accepted: 92/4/8)

This study investigates the effect of olive oil on the caseinate-based films. Edible films based on caseinate (5% (w/v)) and glycerol (30% (w/w)) by varying olive oil concentrations (0, 10, 20 and 30% (w/w)), were prepared by casting method films. The impact of the incorporation of olive oil into the film matrix was studied by investigating the physical and mechanical properties of films. Scanning electron microscopy (SEM) was also used in order to analyse films microstructure. Increasing the olive oil concentration up to 30% (w/w) decreased values for thickness and solubility from 0.050mm and 92.18% to 0.042mm and 61.84% respectively and caused the films to become opaque. Also addition of olive oil to caseinate emulsion significantly improved the WVP (upto 9×10^{-10} g/s.m.pa) of prepared films, but lowered the mechanical properties. The results indicate that the structure and properties of caseinate edible films were modified and improved by the olive oil.

Keywords: Caseinate; Edible film; Mechanical properties; Olive oil; Physical properties; Water vapor permeability

* Corresponding Author E-Mail Address: emamj@ut.ac.ir