

ویژگیهای فیزیکی فیلمهای امولسیونیه تهیه شده از پروتئین گلوبولین کنباله پسته و اسید استئاریک

یونس زاهدی^{۱*}، ناصر صداقت^۲، بابک قنبرزاده^۳

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

۳- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: ۸۸/۷/۱۲ تاریخ پذیرش: ۸۸/۱۰/۲۲)

چکیده

فیلم خوراکی امولسیونی با استفاده از پروتئین گلوبولین پسته (۶ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر)، اسید چرب استئاریک (۲)، ۴ و ۶٪ w/w پروتئین و گلیسرول (یک گرم بر یک گرم پروتئین) و با افزودن امولسیفایر و هموژنیزاسیون تهیه شد تا نفوذپذیری به بخار آب (WVP) و حلالیت در آب فیلم پروتئینی را کاهش دهند. مقدار WVP فیلمهای امولسیونی در نتیجه افزودن اسید چرب ۳۸/۵ الی ۴۲٪ کاهش یافت. حلالیت در آب فیلمهای امولسیونی به مقدار جزئی کاهش پیدا کرد. نفوذپذیری به اکسیژن به صورت غیرمستقیم و با اندازه‌گیری عدد پروکسید روغن تعیین گردید. نفوذپذیری به اکسیژن فیلمهای امولسیونی کمتر از فیلم پروتئینی بوده ولی اختلاف معنی‌داری ($P > 0.05$) در نفوذپذیری به اکسیژن فیلمها وجود نداشت. مقاومت به کشش و افزایش طول فیلم پروتئینی به ترتیب ۹ مگاپاسکال و ۱۰۴٪ بودند. هر دوی مقاومت به کشش و افزایش طول در نتیجه افزودن اسید استئاریک به ترتیب ۱۱ الی ۴۱٪ و ۳۵ الی ۷۰٪ کاهش پیدا کردند. کدورت فیلمهای امولسیونی (ویژگی حسی نامطلوب) به عنوان تابعی از غلظت اسید استئاریک افزایش یافت. دمای انتقال شیشه‌ای فیلمها توسط کالریمتری رویشی افتراقی تعیین شد. دمای انتقال شیشه‌ای فیلم پروتئین گلوبولین پسته $127/19^{\circ}\text{C}$ بود و افزودن اسید استئاریک اثر قابل ملاحظه‌ای روی آن نداشت.

کلیدواژه‌گان: فیلم خوراکی امولسیونی، پروتئین گلوبولین پسته، اسید استئاریک، نفوذپذیری، خواص مکانیکی

۱- مقدمه

فرایند تجزیه آنها می‌باشد که باعث آلودگی محیط زیست می‌گردند. همچنین آلودگی مواد بسته‌بندی پلاستیکی به وسیله ماده غذایی یا مواد بیولوژیکی و مهاجرت از بسته به غذا از مشکلات دیگر این مواد می‌باشند که باعث کاهش امنیت غذایی و تغییر طعم می‌گردند. این مشکلات زمینه ساز توسعه مواد بسته‌بندی زیست تخریب پذیر مانند فیلمهای خوراکی از جنس بیوپلیمرهایی مانند پلی‌ساکاریدها و پروتئینها شده است [۱ و ۳]. افت کیفیت غذا به خاطر تغییرات

مدتهای طولان است که از پلیمرهای سنتزی مانند پلی‌اتیلن ترفتالات، پلی‌وینیل کلرید و پلی‌اتیلن به عنوان مواد بسته‌بندی استفاده می‌شود. دلیل این امر دسترسی فراوان به ماده اولیه، هزینه نسبتاً پائین، ویژگیهای مکانیکی مطلوب بازدارندگی خوب در برابر اکسیژن، دی‌اکسیدکربن و ترکیبات معطر است. بزرگترین بازار مصرف مواد پلاستیکی مربوط به بسته‌بندی است که حدود ۱۲ میلیون تن را در سال شامل می‌شود. مهم‌ترین مشکل مواد بسته‌بندی سنتزی زمانبر بودن

* مسئول مکاتبات: Yuones.zahedi77@gmail.com

در بین اسیدهای کربوکسیلیک، اسیدهای استتاریک و پالمیتیک کمترین نفوذپذیری به بخار آب^۱ را دارند [۱۳و۱۵]. افزودن اسید استتاریک به فیلم هیدروکسی پروپیل متیل سلولز سبب کاهش نفوذپذیری در برابر بخار آب گردید، ولی از غلظت % ۴۶ به بالا نفوذپذیری افزایش یافت. علت این افزایش تشکیل بلورهای درشت چربی بود که باعث ایجاد فضاهای بزرگ در داخل شبکه فیلم گشته و بدین ترتیب انتقال رطوبت تسهیل می شد [۱۶]. آیرانجی و تونج [۱۷] برای بهبود WVP فیلم متیل سلولز اسیدهای چرب لوریک، پالمیتیک و استتاریک را به فرمولاسیون فیلم اضافه کردند. WVP فیلم حاوی % ۵ اسید استتاریک % ۴۰ کاهش یافت. ولی WVP فیلمهای حاوی دو اسید چرب دیگر اختلاف معنی داری با فیلم شاهد نداشتند.

هدف از انجام این پژوهش تهیه فیلم امولسیونی از ترکیب پروتئین گلوبولین پسته و اسید چرب استتاریک و سپس بررسی تاثیر افزودن این اسید چرب روی ویژگیهای نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن، ویژگیهای مکانیکی، دمای انتقال شیشه‌ای، کدورت و حلالیت در آب فیلمهای تهیه شده بود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

کنجاله پسته (رقم اوحدی) از کارخانه روغن‌کشی مانیلا واقع در رفسنجان تهیه شد. کلرید کلسیم بدون آب و سولفات پتاسیم از شرکت فلوکا خریداری شدند. امولسیفایر توئین ۸۰، گلیسرول، اسید چرب استتاریک، آزید سدیم و نیترات کلسیم از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

۲-۲- استخراج پروتئین

استخراج پروتئین از کنجاله پسته با روش شکرانی و اسن [۱۸] انجام شد.

فیزیکوشیمیایی یا واکنشهای شیمیایی است که عمدتاً در اثر مهاجرت اکسیژن، مواد عطر و طعمی و مخصوصاً آب بین غذا و محیط اطراف و یا در درون بسته‌بندی ماده غذایی صورت می‌گیرد. بسته‌بندی‌های رایج توانایی به تاخیر انداختن افت یا جذب رطوبت بین ماده غذایی و محیط اطراف آن را دارند اما نمی‌توانند از انتقال رطوبت، چربی و سایر ترکیبات بین اجزاء موجود در درون بسته ماده غذایی ممانعت نمایند. فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی می‌توانند این مشکل را برطرف کنند. همچنین ترکیبات فعال افزوده شده به این مواد از فساد غذا جلوگیری کرده و کیفیت آن را در طول حمل و نقل و انبارداری حفظ می‌کنند. بعد از وارد شدن فیلم‌ها و پوشش‌ها به طبیعت در کوتاه مدت به آب، دی‌اکسیدکربن و ترکیبات غیرآلی بدون هیچ بازمانده سمی تجزیه شده و مشکل زیست محیطی ایجاد نمی‌کنند [۴و۵]. فیلمهای خوراکی تهیه شده از پروتئین‌ها ویژگی‌های مکانیکی مناسب داشته ولی تراوایی زیادی در مقابل رطوبت دارند. در مقابل، فیلم‌های حاصل از ترکیبات لیپیدی تراوایی پائینی به رطوبت داشته ولی ویژگی‌های مکانیکی ضعیفی دارا می‌باشند. با آمیختن این دو نوع ماده، فیلم مرکب حاصله از ویژگی مطلوبی برخوردار خواهد بود [۶]. فیلم‌های مرکب به دو صورت لایه‌ای و امولسیونی تهیه می‌شوند. فیلم‌های مرکب لایه‌ای بازدارندگی بهتری در برابر بخار آب دارند ولی به دلیل مشکل بودن فرایند تهیه آنها، فیلم‌های امولسیونی ترجیح داده می‌شوند [۷].

مغز پسته حاوی مقدار زیادی چربی و پروتئین می‌باشد. مقدار پروتئین و روغن پسته رقم اوحدی به ترتیب در محدوده % ۲۰/۸ - ۱۹/۴۱ و % ۵۸/۳ - ۵۶/۵ قرار دارد [۸و۹و۱۰]. قسمت عمده پسته تولیدی به مصرف آجیل رسیده و مقداری نیز روغن‌کشی می‌شود. پس از استخراج روغن، کنجاله حاصله با دارا بودن حدود % ۴۰ پروتئین منبع با ارزشی از پروتئین می‌باشد. افزودن پروتئین پسته رقم *Terebinthus* به فیلم خوراکی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز باعث افزایش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها گردید. دلیل این امر ماهیت آبدوست پروتئین و زیاد بودن مقدار اسیدهای آمینه آبدوست به خصوص اسید آسپارتیک، اسید گلوتامیک و آرژنین بود [۱۱]. آقای [۱۲] موفق به تهیه فیلم خوراکی از پروتئین پسته رقم اوحدی گردید.

۲-۳- تهیه فیلم خوراکی از پروتئین پسته و

اسید چرب

محلول پروتئینی w/v % ۶ از پودر پروتئین پسته و آب مقطر تهیه شده و با سود یک نرمال pH آن روی ۱۱ تنظیم گردید. محلول روی هیتر مجهز به همزن مغناطیسی تا درجه حرارت °C ۸۰ و تحت همزدن با دور ۱۰۰۰ دور بر دقیقه حرارت داده شد. پس از رسیدن به این دما گلیسرول، به عنوان پلاستی سائزر، به مقدار w/w % ۱۰۰ پروتئین به محلول اضافه شده و به مدت ۲۵ دقیقه در درجه حرارت °C ۸۰±۲ و همزدن حرارت دهی ادامه یافت. برای تهیه فیلم خوراکی امولسیون، اسید استئاریک (در غلظتهای ۲، ۴ و w/w % ۶ پروتئین) به همراه امولسیفایر توئین ۸۰ (به مقدار w/w % ۱۰ اسید چرب) به محلول اضافه شده و به مدت یک دقیقه تحت همان شرایط حرارت دید. سپس به مدت یک دقیقه دیگر توسط هموژنایزر Ultra-Turrax (Germany) با دور ۱۰۰۰ rpm هموژن گردید. محلول توسط توری پارچه‌ای صاف شده و قالب گیری شد. قالبهای حاوی

محلول فیلم پروتئین و محلول فیلم امولسیونی به ترتیب به مدت ۴۰ و ۴۸ ساعت در شرایط آزمایشگاه (درجه حرارت °C ۲۲ و رطوبت نسبی حدود % ۳۲) قرار داده شدند تا رطوبتشان تبخیر شده و فیلم خوراکی تشکیل گردد. فیلمهای سالم، بدون حباب و ترک برای انجام آزمونها انتخاب شدند.

۲-۴- مشروط کردن و اندازه‌گیری ضخامت فیلم خوراکی

قبل از انجام آزمون‌ها فیلم‌های خوراکی توسط دستگاه رطوبت ساز در درجه حرارت °C ۲۵ و رطوبت نسبی % ۵۵ به مدت ۴۸ ساعت مشروط شدند. همچنین ضخامت فیلم‌ها توسط میکرومتر QLR دیجیتالی (digit-IP54, China) و قبل از انجام آزمون‌ها تعیین شد. برای فیلم‌هایی که به منظور تعیین نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن تهیه شده بودند ضخامت در ۵ نقطه (۴ نقطه در پیرامون و یک نقطه در مرکز فیلم) اندازه‌گیری و میانگین گرفته شد. برای فیلم‌های آماده شده به منظور تعیین خواص مکانیکی و کدورت‌سنجی، ضخامت به ترتیب در ۸ و ۵ نقطه در امتداد فیلم اندازه‌گیری گردید و نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ میانگین ضخامت ± انحراف معیار (میکرومتر) فیلم‌های خوراکی استفاده شده در آزمایشهای مختلف

آزمایش				
ترکیب فیلم خوراکی	نفوذپذیری به بخار آب	نفوذپذیری به اکسیژن	خواص مکانیکی	کدورت
پروتئین	۲۵۴±۲۴	۲۱۶±۳۲	۲۵۵±۳۶	۲۷۵±۳۱
پروتئین + ۲٪ اسید استئاریک	۲۵۴±۲۳	۲۴۱±۱۱	۲۹۵±۳۸	۲۹۲±۱۸
پروتئین + ۴٪ اسید استئاریک	۲۳۹±۲۰	۲۷۰±۴	۲۵۰±۲۳	۲۵۸±۷
پروتئین + ۶٪ اسید استئاریک	۲۳۸±۱۶	۲۳۳±۹	۲۷۹±۲۰	۳۰۰±۱۵

۲-۵- اندازه‌گیری نفوذپذیری به بخار آب

نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های خوراکی طبق استاندارد ASTM E 96-00 [۱۹] و با روش دسیکانت^۲ اندازه‌گیری شد. در این روش کلرید کلسیم بدون آب به عنوان یک ماده جاذب رطوبت داخل فنجانکهای شیشه‌ای ریخته شد. فیلم خوراکی در دهانه فنجانک قرار داده شد. برای فنجانکها داخل محفظه‌ای قرار گرفتند که رطوبت نسبی داخل

آن توسط محلول اشباع سولفات پتاسیم به % ۹۷±۱ رسیده بود. منحنی تغییرات وزن در برابر زمان رسم شده و شیب خط در

قسمت خطی منحنی محاسبه گردید. نفوذپذیری به بخار آب توسط فرمول ۱ به دست آمد:

$$WVP = \frac{\text{Slope} \times x}{A \times S(R_1 - R_2)} \quad (1)$$

WVP، نفوذپذیری به بخار آب، A، مساحت دهانه فنجانک بر حسب مترمربع، X میانگین ضخامت فیلم بر حسب میلیمتر، S، فشار بخار اشباع در دمای آزمایش بر

2. Desiccant method

تا 200°C افزایش داده شد. آهنگ تغییرات دمایی در هنگام کاهش و افزایش دما یکسان و برابر $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بود. نقطه تغییر شیب منحنی (نقطه عطف) در نمودار "جریان گرمایی - دما" به عنوان دمای انتقال شیشه‌ای در نظر گرفته شد.

۹-۲- اندازه‌گیری کدورت

مقدار کدورت فیلمهای خوراکی طبق روش گونتراد و همکاران [۲۳] تعیین گردید. فیلم‌ها به ابعاد مناسب بریده شده و داخل سل اسپکتروفوتومتر Shimadzu UV-Vis (160A) قرار گرفتند. مقدار جذب فیلم در دامنه طول موج ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و طیف جذبی آن رسم شد. مساحت زیر منحنی "طول موج - جذب" توسط دستگاه مساحت سنج LI-3100C تعیین شد و به عنوان کدورت فیلم بیان گردید.

۱۰-۲- اندازه‌گیری حلالیت در آب

حلالیت در آب فیلمهای خوراکی توسط روش گونتراد و همکاران [۲۴] تعیین گردید. فیلم‌ها به ابعاد تقریبی 2×2 سانتیمتر مربع بریده و توزین شدند. یک قطعه به عنوان نمونه شاهد به مدت ۲۴ ساعت در درجه حرارت $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ آون گذاری شد. قطعه دیگر با وزنی برابر شاهد داخل ظرفی که حاوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر بود، انداخته شد. مقدار $\% \text{w/v}$ 0.02 سدیم آزید برای جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها، به آب مقطر اضافه گردید. سپس ظرف حاوی نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و داخل شیکر مکانیکی با دور ملایم قرار داده شد. بعد از این مدت نمونه‌ها از داخل آب مقطر خارج شده و آب سطح آنها تا حد امکان خشک شد و به مدت ۲۴ ساعت در درجه حرارت $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ آون گذاری گردیدند. نمونه‌ها بعد از سرد کردن داخل دسیکاتور توزین شدند. درصد حلالیت با رابطه ۲ تعیین گردید:

$$\% \text{solubility} = \frac{M_d - M_s}{M_d} \times 100 \quad (2)$$

که M_d ، ماده خشک فیلم بعد از آون گذاری و M_s ، ماده خشک فیلم بعد از حل کردن و آون گذاری است.

۱۱-۲- تجزیه و تحلیل آماری

آزمایشها در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. آزمایش تعیین دمای انتقال شیشه‌ای بدون تکرار، آزمون کدورت سنجی در ۵ تکرار و بقیه آزمایش‌ها در ۳ تکرار انجام شد. آنالیز واریانس نتایج به دست آمده با استفاده از نرم افزار MSTAT-C نسخه

حسب پاسکال، R_1 ، رطوبت نسبی موجود در محیط اندازه-گیری و R_2 ، رطوبت نسبی در داخل فنجانک است.

۶-۲- اندازه‌گیری نفوذپذیری به اکسیژن

نفوذپذیری به اکسیژن به صورت مقایسه‌ای و طبق روش او و همکاران [۲۰]، که بر اساس اندازه‌گیری مقدار تغییر در عدد پروکسید روغن بدون آنتی‌اکسیدان می‌باشد، تعیین شد. در این آزمون مقدار ۱۰ میلی لیتر روغن تازه و حساس به اکسیداسیون آفتابگردان داخل ظروف شیشه‌ای ریخته شد. در دهانه این ظروف فیلم خوراکی قرار گرفت و به مدت ۴۵ روز در محیطی با رطوبت نسبی 55% و درجه حرارت $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ نگهداری شدند. برای تامین رطوبت نسبی از محلول اشباع نیترات کلسیم استفاده شد. بعد از این مدت عدد پروکسید روغن با روش شانتا و دکر [۲۱] اندازه‌گیری شد.

۷-۲- اندازه‌گیری ویژگیهای مکانیکی

مقاومت به کشش و افزایش طول تا نقطه پارگی بر اساس استاندارد ASTM D882-02 [۲۲] و به وسیله دستگاه بافت سنج QTS (CNS Farnell, Essex, UK) اندازه-گیری گردید. فیلم‌ها به ابعاد 2×14 سانتیمتر مربع بریده شدند. سپس به اندازه ۲ سانتیمتر از هر دو انتهای فیلم بین فک‌ها قرار گرفته و سفت شدند. فاصله بین دو فک ۱۰ سانتیمتر، سرعت حرکت فک‌ها 50 mm/min و Load cell ۲۵ کیلوگرم بود. مقاومت به کشش از طریق تقسیم بیشینه نیروی وارد شده به فیلم (بر حسب نیوتن) بر کمترین سطح مقطع عرضی اولیه فیلم (بر حسب متر مربع) و درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی از تقسیم مقدار اتساع فیلم تا لحظه پارگی بر فاصله اولیه بین دو فک و ضرب کردن عدد حاصله در ۱۰۰ به دست آمدند.

۸-۲- اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای^۳

تعیین دمای انتقال شیشه‌ای با دستگاه کالریمتری روبشی افتراقی^۴ مدل Shimadzu DSC-60، انجام شد. حدود ۲ میلی گرم از هر نمونه برای آزمون استفاده شد. آزمون در محدوده دمایی 200°C - 100°C و با آهنگ تغییرات دمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام گردید. برای کاهش درجه حرارت از دمای محیط تا 100°C از ازت مایع استفاده شد. ابتدا دما از درجه حرارت محیط تا 100°C کاهش داده شد. سپس از این دما

3. Glass transition temperature (T_g)

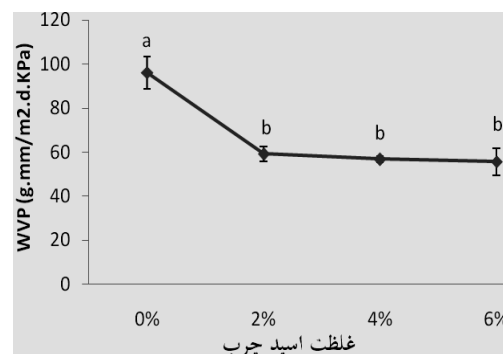
4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

۱/۴۲ صورت گرفت. مقایسه میانگین ها بوسیله آزمون LSD^5 و در سطح احتمال ۵٪ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نفوذپذیری به بخار آب (WVP)

افزودن اسید استتاریک باعث ایجاد اختلاف معنی داری بین WVP فیلم پروتئین گلوبولین پسته و فیلم های امولسیون گردید و WVP ۳۸/۵ الی ۴۲٪ کاهش یافت. WVP فیلم های امولسیون هیچ اختلاف معنی داری با هم نداشتند. ولی با افزایش غلظت اسید چرب، به دلیل افزایش سهم ترکیبات آبگریز در فیلم WVP کاهش پیدا کرد (شکل ۱).



شکل ۱ تاثیر غلظت اسید استتاریک روی نفوذپذیری به بخار آب فیلم های خوراکی تهیه شده از پروتئین گلوبولین پسته

نتایج مشابهی برای فیلم های خوراکی امولسیون تهیه شده از پروتئین آب پنیر و اسید استتاریک [۲۵]، هیدروکسی پروپیل متیل سلولز و اسید استتاریک [۲۶]، پروتئین ماهی و اسید چرب [۲۷] و آرد حاصل از *Amaranthus cruentus* و اسید استتاریک [۲۸] گزارش شد. کارایی بازدارندگی در برابر رطوبت الک های چرب و اسیدهای چرب با افزایش تعداد کربن از ۱۴ تا ۱۸، به علت بزرگ شدن قسمت غیرقطبی، افزایش می یابد [۲۹]. در بین اسیدهای چرب اشباع و غیراشباع اسید استتاریک بیشترین تاثیر را روی کاهش WVP دارد. زیرا طول زنجیر هیدروکربنی آن (قسمت آبگریز اسید چرب) در مقایسه با اسیدهای چرب کوتاهتر از خود، بیشتر است. از طرف دیگر، هنگامی که طول زنجیر کربنی بیشتر از ۱۸ (اسیدهای آراشیدونیک و بهینیک) می شود، نفوذپذیری افزایش می یابد زیرا زنجیرهای خیلی بلند باعث ناهمگن شدن ساختمان شبکه پلیمری می شوند [۱۴]. همچنین با افزایش

طول زنجیر تحرک زنجیر کمتر می شود و هرچه تحرک کمتر باشد فضاهای آزاد کمتری در شبکه ایجاد شده و نفوذ آب کمتر می گردد. نفوذپذیری به بخار آب فیلم های خوراکی با پایه بیوپلیمرهای آبدوست (پروتئین و پلی ساکارید) خیلی بیشتر از فیلم های سنتزی متداول در بسته بندی مواد غذایی مانند پلی اتیلن با دانسیته بالا ($0.0207 \text{ g.mm/m}^2.\text{day.KPa}$)، پلی وینیل کلرید ($0.0004 \text{ g.mm/m}^2.\text{day.KPa}$) و پلی پروپیلن ($0.0423 \text{ g.mm/m}^2.\text{day.KPa}$) می باشد. ولی نفوذپذیری به بخار آب پوششهای تهیه شده از ترکیبات آبگریزی نظیر مومها نزدیک و یا قابل مقایسه با فیلمهای سنتزی می باشد.

۳-۲- نفوذپذیری به اکسیژن

عدد پروکسید فیلم های حاوی ۰، ۲، ۴ و ۶ اسید استتاریک به ترتیب ۲۳/۳۴۲، ۲۲/۹۷۳، ۲۳/۲۹۲ و ۲۳/۲۱۱ میلی اکسی والان گرم اکسیژن بر کیلوگرم روغن بود و هیچ اختلاف معنی داری بین آنها وجود نداشت ($P>0.05$). قطبیت زیاد پروتئین ها باعث افزایش انرژی پیوند و کاهش حجم آزاد می گردد در نتیجه سرعت نفوذ گازها کاهش می یابد [۳۰]. هر چه تعداد گروههای قطبی و نسبت برهم کنشهای قطبی - یونی به برهم کنشهای غیرقطبی پلیمر بیشتر باشد فیلم بازدارندگی بیشتری در برابر اکسیژن از خود نشان می دهد زیرا اکسیژن یک مولکول غیرقطبی است [۳۱]. نفوذپذیری به اکسیژن فیلم های با پایه کیتوزان و آرد حاصل از *Amaranthus cruentus* در نتیجه افزودن اسید استتاریک کاهش یافت [۳۲ و ۲۸]. اضافه کردن اسیدهای چرب اشباع پالمیتیک و استتاریک به فیلم تهیه شده از ژلاتین سبب افزایش نفوذپذیری به اکسیژن گردید. علت این افزایش به تشکیل حفرات میکروسکوپی در پیکره فیلم ارتباط داده شد [۳۳]. افزودن چربی شیر باعث کاهش نفوذپذیری به اکسیژن شد. ولی از غلظت ۲۰٪ به بالا نفوذپذیری اندکی افزایش یافت. زیرا در غلظتهای بالا توزیع ناهمگن گلبولهای چربی درشت باعث کاهش پیوستگی ساختاری فیلم می شود [۳۴].

۳-۳- ویژگی های مکانیکی

۳-۳-۱- مقاومت به کشش

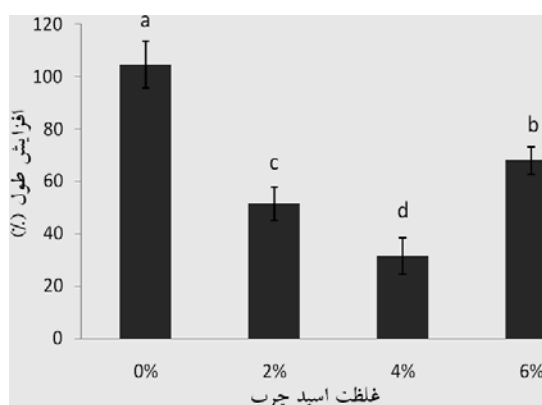
اضافه کردن اسید استتاریک به فیلم پروتئینی باعث شد مقاومت به کشش فیلم های حاصله ۱۱ الی ۴۱٪ کاهش یابد و

5. Least Significant Difference

که فیلم خوراکی نقش اصلی حفاظت فیزیکی از ماده غذایی در برابر تنشهای خارجی مانند سائیدگی را بر عهده دارد (مانند پوشش میوه‌ها)، ویژگیهای مکانیکی فیلم باید بالا باشد. ولی در مواردی که فیلم خوراکی به عنوان بسته‌بندی ثانویه مطرح است ویژگیهای مکانیکی متوسط یا نسبتاً پائین نیز جوابگو خواهد بود.

۳-۲-۳- افزایش طول

کشش‌پذیری فیلمهای امولسیونیه در نتیجه افزودن اسید استئاریک ۳۵ الی ۷۰٪ کاهش یافت (شکل ۳) و کاهش ایجاد شده معنی‌دار بود ($P < 0.05$).

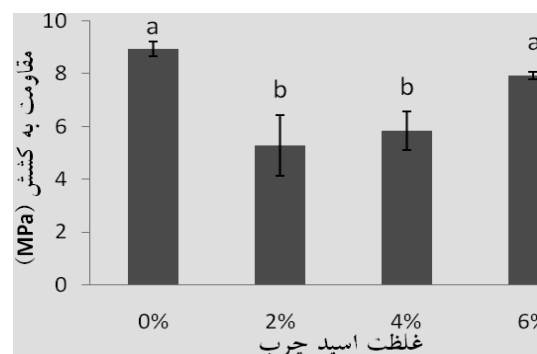


شکل ۳ تاثیر غلظت اسید استئاریک روی ازدیاد طول فیلم های

خوراکی تهیه شده از پروتئین گلوبولین پسته

با افزودن اسید استئاریک به محلول فیلم، این اسید چرب در ماتریکس فیلم پخش شده و با پروتئین‌ها برهم‌کنش می‌دهد. به دلیل ماهیت غیرقطبی این اسید چرب، پیوندهایی که با پروتئین ایجاد می‌کند در مقایسه با پیوندهایی که بین مولکولهای پروتئین وجود دارد، ضعیف‌تر بوده و در نتیجه قابلیت کشش-پذیری فیلم کاهش یافته و فیلم سریعتر پاره می‌شود. تاناکا و همکاران [۲۷] گزارش کردند ترکیبات لیپیدی تاثیرات متفاوتی روی افزایش طول فیلم تهیه شده از پروتئین ماهی ایجاد کردند. اسید پالمیتیک و استئاریک افزایش طول را کاهش داده ولی موم زنبر و اسید لوریک افزایش طول را افزایش دادند. افزایش طول فیلم کازئینات سدیم در نتیجه افزودن چربی شیر کاهش یافت. زیرا حضور گلوبولهای چربی سبب کاهش پیوستگی شبکه پروتئین می‌گردد [۳۴]. کشش‌پذیری فیلم‌های بر پایه پروتئین پسته بیشتر از فیلم‌های پلیمری سنتزی مانند سلوفان (۲۰٪)، پلی‌استایرن (۱٪) و غیر قابل مقایسه با فیلم پلی‌اتیلن با دانسیته پائین (۵۰۰٪) است.

اختلاف ایجاد شده معنی‌دار بود ($P < 0.05$). پروتئین‌ها ماهیت پلیمری داشته و انواع پیوندهای قطبی شامل الکترواستاتیک، هیدروژنی و دی‌سولفیدی باعث ایجاد یک شبکه قوی می‌شوند. با افزودن اسید استئاریک، به دلیل تفاوت در قطبیت، برهم‌کنش ضعیفی بین این اسید چرب و پروتئین ایجاد شده و فیلم مقاومت کمتری در برابر کشش از خود نشان می‌دهد (شکل ۲).



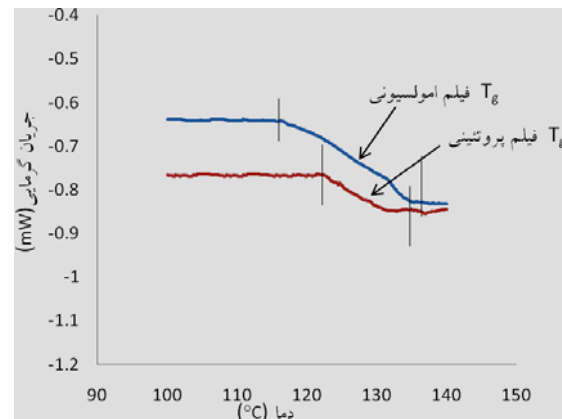
شکل ۲ تاثیر غلظت اسید استئاریک روی مقاومت به کشش

فیلم های خوراکی تهیه شده از پروتئین گلوبولین پسته

با افزایش غلظت مقاومت به کشش فیلم‌ها افزایش پیدا کرد. دلیل احتمالی افزایش مقاومت به کشش، جامد بودن این اسید چرب در دمای اتاق می‌باشد. در نتیجه با افزایش نسبت اسید چرب به پروتئین سفتی فیلم و مقاومت به کشش افزایش خواهد یافت. مشابه چنین رفتاری توسط ریم و همکارانش [۳۵] گزارش گردید. آنها مشاهده کردند مقاومت به کشش فیلم پروتئین سویا - اسید چرب با افزایش غلظت تا ۲۰٪، به دلیل برهم‌کنش ضعیف بین اسید چرب و پروتئین، کاهش یافت ولی در ادامه با افزایش غلظت مقاومت به کشش افزایش پیدا کرد. آنها به این نتیجه رسیدند به دلیل جامد بودن اسیدهای چرب مورد استفاده در دمای اتاق، افزایش در نسبت اسید چرب به پروتئین منجر به افزایش سفتی فیلم و افزایش مقاومت به کشش می‌گردد. افزودن اسید استئاریک مقاومت به کشش فیلم‌های خوراکی امولسیونیه تهیه شده از پروتئین آب‌پنیر [۲۵] و هیدروکسی‌پروپیل متیل سلولز [۲۶] را کاهش داد. در رابطه با اثر ضخامت فیلم روی مقاومت به کشش هیچ رابطه‌ای بین این دو در بین نمونه‌ها مشاهده نشد (جدول ۱). مقاومت به کشش فیلم‌های خوراکی بر پایه پروتئین گلوبولین پسته کمتر از فیلم‌های بسته‌بندی سنتزی مانند پلی‌اتیلن با دانسیته پائین (۱۷-۹ مگاپاسکال)، پلی‌استایرن (۵۵-۳۵ مگاپاسکال) و سلوفان (۱۱۴ مگاپاسکال) می‌باشد. در مواردی

۳-۴- دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)

مقدار T_g فیلم پروتئینی $127/19^\circ\text{C}$ بود. با افزودن ۶٪ اسید استتاریک T_g فیلم به $125/01^\circ\text{C}$ کاهش یافت که قابل ملاحظه نبود (شکل ۴).

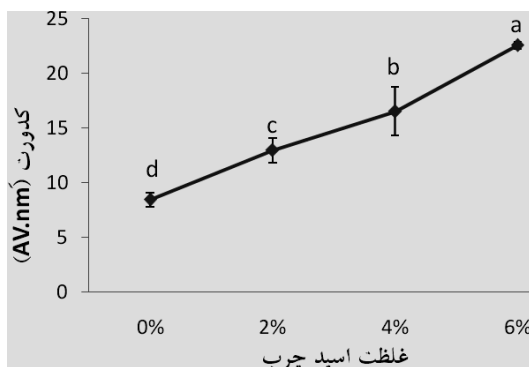


شکل ۴ دمای انتقال شیشه‌ای فیلم پروتئین گلوبولین پسته و فیلم امولسیون حاوی ۶ درصد اسید استتاریک

پیوندهایی که اسید استتاریک با پروتئین ایجاد می‌کند در مقایسه با پیوندهایی که بین مولکولهای پروتئین وجود دارد سست‌تر بوده در نتیجه افزایش تحرک در دمای پائین‌تری اتفاق می‌افتد. دمای انتقال شیشه‌ای دمایی است که در دماهای بالاتر از آن، مواد پلیمری نرم و لاستیکی و در دماهای پایین‌تر از آن به صورت شیشه‌ای و سفت می‌باشند. هر چقدر T_g فیلم خوراکی بالاتر باشد در محدوده دمایی وسیع‌تری به عنوان بازدارنده خوب عمل می‌کند [۳۶ و ۳۷]. اگر بیوپلیمر و پلاستی-سایزر غیر قابل امتزاج باشند مخلوط دو T_g خواهد داشت که مشابه T_g هر دو ماده به صورت خالص است. ظاهر شدن یک T_g برای فیلم‌های پروتئینی و امولسیون مؤید این مطلب است که مواد استفاده شده در فرمولاسیون فیلم خوراکی به صورت همگن در پیکره فیلم پخش شده‌اند. درجه حرارتی که در آن انتقال فاز اتفاق می‌افتد به ماهیت شیمیایی پلیمر، حضور یا عدم حضور پلاستی‌سایزر و ویژگیهای فیزیکی مولکول مانند وزن مولکولی، درجه انشعاب و وجود اتصالات عرضی بستگی دارد [۳۸]. افزودن پلاستی‌سایزهای قندی (گالاکتوز، فروکتوز و گلوکز) به فیلم زیننی باعث کاهش T_g گردید و با افزایش مقدار پلاستی‌سایزر T_g روندی کاهشی داشت [۳۹].

۳-۵- کدورت

رنگ، جلا و کدورت جزء ویژگیهای ارگانولپتیکی فیلم‌های خوراکی بوده و می‌تواند بازارپسندی محصول را افزایش دهد. حضور اسید استتاریک در فرمولاسیون فیلم پروتئین گلوبولین پسته منجر به کدر شدن فیلم گردید و با افزایش غلظت کدورت به صورت خطی و بطور معنی‌داری افزایش پیدا کرد ($P < 0.05$) (شکل ۵).



شکل ۵ تاثیر غلظت اسید استتاریک روی کدورت فیلم های

خوراکی تهیه شده از پروتئین گلوبولین پسته
علت مات شدن فیلم‌های امولسیونی در اثر افزودن اسید استتاریک مربوط به نقطه ذوب بالای این اسید چرب ($69/6^\circ\text{C}$) می‌باشد. در حالی که روغن مایع تاثیر کمی روی کدورت دارد. از طرف دیگر افزودن اسید چرب و امولسیفایر به محلول پروتئینی باعث ایجاد امولسیون شده و هموژنیزاسیون نیز باعث کاهش اندازه ذرات امولسیون می‌شود. هر چه اندازه ذرات امولسیون کوچکتر باشد نور را بیشتر پراکنده کرده و رنگ فیلم مات‌تر می‌گردد. افزودن ترکیبات لیپیدی نتایج مشابهی روی فیلم‌های تهیه شده از گلوتن گندم [۲۴]، متیل سلولز [۴۰] و ژلاتین ماهی [۴۱] ایجاد کرد.

۳-۶- حلالیت در آب

حلالیت در آب فیلم پروتئین گلوبولین پسته ۴۴/۸٪ بود و افزودن ۲، ۴ و ۶٪ اسید استتاریک باعث کاهش حلالیت به ۴۱/۷، ۳۹/۲ و ۴۲/۵٪ گردید ولی این کاهش معنی‌دار نبود ($P > 0.05$). حضور مواد آبریز در پیکره فیلم سبب کاهش نفوذ آب به آن و در نتیجه کاهش خروج مواد محلول در آب فیلم می‌گردد. مشاهده گردید ساختار فیلم‌های خوراکی در طول ۲۴ ساعت همزدن در داخل آب متلاشی نشده و

- Trends in Food Science & Technology. 19:634-643.
- [4] Haugaard, V. K., Udsen, A. M., Mortensen, G. Hoegh, L., Petersen, K., and Monahan, F. 2001. Potential Food Applications of Biobased Materials. An EU-Concerted Action Project. Starch. 53:189-200.
- [5] Petersen, K., Nielsen, P. V., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M. B., Nilsson, N. H., and Mortensen, G. 1999. Potential of biobased materials for food packaging. Trends in Food Science and Technology. 10:52-68.
- [6] Callegarin, F., Quezada Gallo, J. A., Debeaufort, F., and Voilley, A. 1997. Lipids and Biopackaging. Journal of American Oil Chemistry Society. 74:10.1183-1193.
- [7] Debeaufort, F., and Voilley, A. 1995. Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. International Journal of Food Science and Technology. 30:183-190.
- [8] Daneshrad, A. 1971. Study of pistachio oil (*Pistacia vera* L.). Journal of American Oil Chemistry Society. 22:146-153.
- [9] Shokraii, E. H. 1977. Chemical composition of the pistachio nuts (*Pistacia vera* L.) of Kerman, Iran. Journal of food science. 42:244-245.
- [10] Watt, R. F., and Merrill, A.D. 1963. USDA Handbook No. 8 Washington, D. C.
- [11] Ayranci, E., and Çetin, E. 1995. The Effect of Protein Isolate of *Pistacia terebinthus* L. on Moisture Transfer Properties of Cellulose-Based Edible Films. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie. 28:241-244.
- [12] Aghaei, F. 1387. Preparation of edible film from Pistachio protein and evaluation of its physicochemical properties. MSc thesis, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.
- [13] Hagenmaier, R. D., and Baker, R. A. 1997. Edible coatings from morpholine-free wax microemulsions. Journal of agriculture and food chemistry. 45:349-352.
- [14] Koelsch, C. M., and Labuza, T. P. 1992. Functional, physical and morphological properties of methyl cellulose and fatty acid-based edible barriers. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie. 25:404-411.
- [15] Park, J. W., Testin, R. F., Park, H. J., Vergano, P. J., and Weller, C. L. 1994. Fatty یکپارچگی آنها حفظ شد. یکی از ویژگیهای مهم فیلمهای خوراکی مقاومت آنها در برابر آب می باشد. در مواردی که فعالیت آبی ماده غذایی بالا بوده یا هنگامی که ماده غذایی پوشش دهی شده برای فراوری در تماس با آب قرار می گیرد مانند آگیری اسمزی، حلالیت در آب فیلم یا پوشش باید پائین باشد تا بتواند یکپارچگی خود را حفظ نماید و از تراوش مواد جامد محلول از مواد غذایی تازه یا منجمد شده ممانعت کند [24]. یوشیدا و آنتونس [25] گزارش کردند افزایش غلظت اسید استئاریک باعث کاهش حلالیت پروتئین در فیلم امولسیونی پروتئین آب پنیر گردید. دلیل این کاهش مربوط به تثبیت جزئی پروتئین ها در سطح بین پروتئین و لیپید بود. با افزایش غلظت مواد آگریز، حلالیت در آب فیلم های خوراکی ژلاتین و روغن آفتابگردان کاسته شد. دلیل این کاهش به برهم کش بین مواد لیپیدی و پروتئین و در نتیجه کاهش حلالیت پروتئین ارتباط داده شد [41].
- #### ۴- نتیجه گیری کلی
- نفوذپذیری به بخار آب فیلم های خوراکی تهیه شده از پروتئین گلوبولین پسته و اسید استئاریک در مقایسه با فیلم های تهیه شده از پروتئین گلوبولین پسته بطور قابل ملاحظه ای کاهش یافت. همچنین حلالیت در آب و نفوذپذیری به اکسیژن نیز به مقدار جزئی کاهش پیدا کرد. وارد شدن یک ترکیب غیرقطبی به ماتریکس پروتئینی سبب جایگزینی پیوندهای قوی با ضعیف و تضعیف ویژگیهای مکانیکی فیلم های امولسیونی گردید. فیلم های امولسیونی کدرتر از انواع بدون اسید استئاریک بودند.
- #### ۵- منابع
- [1] Mannheim, C. H., and Passy, N. 1990. Interaction Between Packaging Materials and Food. Packaging Technology and Science. 3:127-132.
- [2] Rhim, J. W. 2007. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 47:411-433.
- [3] Siracusa, V., Rocculi, P., RomanI, S., and Dalla Rosa, M. 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review.

- emulsion films. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 21:2.247-252.
- [26] Hagenmaier, R. D., and Shaw, P. E. 1990. Moisture Permeability of Edible Films Made with Fatty Acid and (Hydroxy propyl) methylcellulose. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 38:1799-1803.
- [27] Tanaka, M., Ishizaki, S., Suzuki, T., and Takai, R. 2001. Water Vapor Permeability of Edible Films Prepared from Fish Water Soluble Proteins as Affected by Lipid Type. *Journal of Tokyo University of Fisheries*. 87:31-37.
- [28] Colla, E., Doamaral Sobral, P. J., and Menegalli, F. C. 2006. *Amaranthus cruentus* Flour Edible Films: Influence of Stearic Acid Addition, Plasticizer Concentration, and Emulsion Stirring Speed on Water Vapor Permeability and Mechanical Properties. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 54:6645-6653.
- [29] McHugh T. H., and Krochta J. M. 1994. Milk-protein-based edible films and coatings. *Food Technology*, 48:1.97-103.
- [30] Miller, K. S., and Krochta, J. M. 1997. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. *Trends in Food Science and Technology*. 8:228-237.
- [31] Ashley, R J. 1985. Permeability and Plastics Packaging. In: *Polymer Permeability*. ed by Comyn, J. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London, UK.
- [32] Srinivasa, P. C., Ramesh, M. N., and Tharanathan, R. N. 2007. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids*. 21:1113-1122.
- [33] Bertan, L. C., Tanada-Palmu, P. S., Siani, A. C., and Grosso, C. R. F. 2005. Effect of fatty acids and 'Brazilian elemi' on composite films based on gelatin. *Food Hydrocolloids*. 19:73-82.
- [34] Khwaldia, K., Banon, S., Desobry, S., and Hardy, J. 2004. Mechanical and barrier properties of sodium caseinate-anhydrous milk fat edible films. *International Journal of Food Science and Technology*. 39:403-411.
- [35] Rhim, J. W., Wu, Y., Weller, C. L., and Scenepf, M. 1999. Physical characteristics of emulsified soy protein-fatty acid composite films. *Science des aliments*. 19:57-71.
- acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films. *Journal of Food Science*. 59:916-919.
- [16] Sapru, V., and Labuza, T. P. 1994. Dispersed phase concentration effects on water vapor permeability in composite Methyl cellulose-stearic acid edible films. *Journal of Food Processing and Preservation*. 18:359-368.
- [17] Ayranci, E., and Tunc, S. 2001. The effect of fatty acid content on water vapor and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. *Food Chemistry*. 72:231-236.
- [18] Shokraii, E. H., and Esen, A. 1988. Composition, solubility, and electrophoretic patterns of proteins isolated from Kerman pistachio nuts (*Pistachio Vera L.*). *Journal of agriculture and food chemistry*. 36:425-429.
- [19] ASTM, Designation E96-00. 2000. Standard method for water Vapor transmission of materials. In *Annual Book of ASTM Standards*. American Society for Testing and Materials.
- [20] Ou, S., Wang, Y., Tang, S., Huang, C., and Jackson M. G. 2005. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Engineering*. 70:205-210.
- [21] Shantha, N. C., and Decker E. A. 1994. Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of American Oil Chemistry Society*. 77:21-424.
- [22] ASTM, Designation D882-02. 2002. Standard method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. In *Annual Book of ASTM Standards*. American Society for Testing and Materials.
- [23] Gontard, N., Guilbert, S., and Cuq, J. L. 1992. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties Using Response Surface Methodology. *Journal of Food Science*. 57:190-199.
- [24] Gontard, N., Ducheze, C., Cuq, B., and Guilbert, S. 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Food Science and Technology*. 29:39-50.
- [25] Yoshida, C. M. P., and Antunes, A. J. 2004. Characterization of whey protein

- [39] Ghanbarzadeh, B., Oromiehie, A. R., Musavi, M., Emam D-Jomeh, Z., Razmi Rad, E., and Milani, J. 2006. Effect of plasticizing sugars on rheological and thermal properties of zein resins and mechanical properties of zein films. *Food Research International*. 39:882–890.
- [40] Quezada Gallo, J. A., Debeaufort, F., Callegarin, F., and Voilley, A. 2000. Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based edible films. *Journal of Membrane Science*. 180:37–46.
- [41] Perez-Mateos, M., Montero, P., and Gomez-Guillen, M. C. 2009. Formulation and stability of biodegradable films made from cod gelatin and sunflower oil blends. *Food Hydrocolloids*. 23:53–61.
- [36] Madeka, H., and Kokini, J. L. 1996. Effect of glass transition and cross linking on rheological properties of zein: development of a preliminary state diagram. *Cereal Chemistry*. 73:4.433-438.
- [37] Magoshi, J., Nakamura, S., and Murakamiki, K. I. 1992. Structure and physical properties of seed proteins, Glass transition and crystallization of zein protein from corn. *Journal of Applied polymer Science*. 45:11.2043-2048.
- [38] Hernandez-Munoz, P., Kanavouras, A., Villalobos, R., and Chiralt, A. 2004. Characterization of Biodegradable Films Obtained from Cysteine-Mediated Polymerized Gliadins. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 52:7897-7904.

Physical properties of edible emulsified films from pistachio oil cake globulin protein and stearic acid

Zahedi, Y.¹*, Sedaghat, N.², Ghanbarzadeh, B.³

1-Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

2-Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

3-Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

(Received:88/7/12 Accepted: 88/10/22)

Edible emulsified films were made from pistachio globulin protein (PGP) (6 g/100ml), stearic fatty acid (SA) (2, 4 and 6% w/w protein), glycerol (1g/1g of protein), and emulsifier by emulsification method in order to improve water vapor permeability (WVP) and reduce water solubility of protein film. WVP of films reduced 38.5 to 42% by fatty acid addition and water solubility decreased slightly, too. Effect of SA on the oxygen permeability (OP) of emulsified films was determined indirectly by oil peroxide value measurements. OP values of the emulsified films were lower than that of PGP film, but the differences were not significant ($P>0.05$). Tensile strength (TS) and elongation at break (E) of PGP film were 9 Mega Pascal and 104%, respectively. TS and E of emulsified films were diminished 11 to 41% and 35 to 70%, respectively as a result of SA addition. Opacity of emulsified films (unfavorable sensory attribute) increased as function of SA concentration. Glass transition temperature (T_g) of films was measured by differential scanning calorimetry. T_g of PGP film was at 127.19 °C and was not affected considerably by the SA addition.

Keywords: Edible emulsified film, Pistachio globulin protein, Stearic acid, Permeability, Mechanical properties

* Corresponding Author E-Mail Address: yuones.zahedi77@gmail.com