

بررسی اثر اسید اولئیک بر ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و سدکنندگی فیلم خوراکی ثعلب

محمد اکرامی، زهرا امام‌جمعه* و میلاد محمدی کیا**

* نگارنده مسئول: کرج، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، ص. پ. ۴۱۱۱، تلفن: ۰۲۶)۳۲۲۳۹۴۷۹،

پيام‌نگار: emamj@ut.ac.ir

** به‌ترتیب: دانشجوی کارشناسی ارشد؛ استاد؛ و دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی پردیس کشاورزی و منابع

طبیعی دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۱/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۹۳/۵/۱۸

چکیده

فیلم‌های جدید خوراکی بر پایه ثعلب (که از گیاه ثعلب، *Orchis mascula* به‌دست می‌آید) و اسید اولئیک با نسبت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ (درصد وزنی / وزنی) با استفاده از روش تشکیل امولسیون با هدف بهبود سدکنندگی نسبت به بخار آب و خواص مکانیکی آنها تهیه شدند. با افزایش غلظت اسید اولئیک تا ۳۰ درصد وزنی درصد فیلم‌های تهیه شده از ثعلب، نفوذپذیری به اکسیژن (۲۷ درصد)، ازدیاد طول (۸۶ درصد) و ضخامت (۲ درصد) به طرز معنی‌داری ($P < 0.05$) افزایش یافت، درحالی‌که استحکام کششی (۳۷ درصد)، انحلال‌پذیری (۳۹ درصد)، شفافیت (۱۳ درصد) و نفوذپذیری به بخار آب (۵۴ درصد) کاهش پیدا کرد. با افزایش غلظت اسید اولئیک، رنگ فیلم ثعلب کمی به زرد متمایل شد، اگرچه هنوز هم در ظاهر شفاف به نظر می‌رسید. با توجه به خواص مطلوب سدکنندگی و ضد رطوبتی فیلم ثعلب، می‌توان از آن برای بسته‌بندی آن دسته از مواد غذایی که رطوبت کمی دارند و یا میل ترکیبی چندانی به آب ندارند، استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی

اسید اولئیک، ثعلب، خواص مکانیکی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و گاز

مقدمه

روش‌های جدید می‌توان بخشی از زیاده‌های ناشی از مواد بسته‌بندی را کاهش داد. یکی از این روش‌ها، استفاده از بیوپلیمرهای زیست تخریب‌پذیر برای بسته‌بندی یا پوشش دادن مواد غذایی است (Bourtoom, 2008). فیلم‌های خوراکی لایه‌ای نازک از بیوپلیمرها هستند که برای بهبود ویژگی‌ها و افزایش دوره ماندگاری مواد غذایی بر سطح آنها کشیده می‌شوند و یا بین اجزای ماده غذایی قرار داده می‌شوند. فیلم‌های خوراکی همچنین ممکن است به‌عنوان لایه‌ای از بسته‌بندی چند لایه به‌کار روند. انتقال رطوبت، نفوذ اکسیژن، از دست دادن یا جذب

خاصیت تخریب‌پذیری پلیمرهای مصنوعی از زمان معرفی آنها به‌عنوان محصول تجاری مورد بررسی قرار گرفته است (Tharanathan, 2003). پلاستیک زمانی‌که در برابر نیروهای خارجی مانند پرتو خورشید قرار می‌گیرد به بخش‌های کوچک‌تر شکسته می‌شود اما باز هم به‌عنوان پلاستیک، در هر مقیاسی زیست تخریب‌ناپذیر به‌شمار می‌آید (Rios et al., 2007). به همین دلیل پسماندهای حاصل از این نوع مواد وارد محیط زیست می‌شوند و وجود آنها همواره مشکل زیست محیطی بوده است. با استفاده از

شکل با گلوکومانان کمتر (۱۹/۳ درصد) و نشاسته بیشتر (۶/۸ درصد) وجود دارد (Gerard, 1975; Farhoosh & Riazi, 2007). گلوکومانان‌ها به‌عنوان عامل ژل‌دهنده در دماهای پایین، عامل قوام دهنده و امولسیفایر نیز استفاده می‌شوند (Farhoosh & Riazi, 2007). عمده‌ترین گونه ثعلب که از پیاز آن در ایران برای تولید پودر ثعلب استفاده می‌شود، ثعلب خالدار یا همان ثعلب ارغوانی بهاری است (Zargari, 1990).

فیلم‌های بر پایه پلی‌ساکاریدها معمولاً ویژگی‌های مکانیکی و نوری مناسبی دارند اما به رطوبت حساس‌اند و ممانعت در مقابل بخار آب در آنها ضعیف است. برعکس، فیلم‌های حاصل از لیپیدها به‌خاطر طبیعت آبگریزشان خواص ممانعتی خوبی در برابر بخار آب دارند اما معمولاً غیرشفاف هستند (Callegarin *et al.*, 1997; Guilbert *et al.*, 1997). بنابراین، مهم‌ترین زمینه کاربرد مواد لیپیدی در تولید مواد بسته‌بندی، استفاده همزمان از آنها در تولید فیلم‌های مرکب است (Callegarin *et al.*, 1997; Bourtoom, 2008). فیلم‌های مرکب به دو صورت لایه‌ای و امولسیون‌ی تهیه می‌شوند (Donhowe & Fennema, 1993). لیپیدهایی مورد استفاده عمدتاً شامل اسیدهای چرب ۱۴-۱۸ کربنه، مونو، دی و تری استئارین، استئاریل الکل، روغن‌های گیاهی هیدروژنه و غیر هیدروژنه و واکس‌ها (موم زنبور عسل، موم کاندلیلا و پارافین) هستند (Callegarin *et al.*, 1997).

اسیدهای چرب مانند اسید اولئیک، از مشتقات لیپیدی هستند که می‌توانند به بهبود اثر سدکنندگی فیلم‌های خوراکی آبدوست در برابر رطوبت کمک کنند و همچنین باعث نرمی فیلم‌های کربوهیدراتی شوند که اغلب شکننده‌اند. اسید اولئیک در دمای اتاق مایع است، از این‌رو به راحتی و بدون نیاز به حرارت اضافی قابل اختلاط با بیوپلیمرها است. به‌علاوه، این اسید نسبت به

عطر و بو و یا چربی نمونه‌هایی است از مشکلاتی که ماده غذایی می‌تواند به هنگام بسته‌بندی و نگهداری با آنها مواجه شود. با استفاده از فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی می‌توان تا حدی این مشکلات را برطرف کرد و موجب بهبود پایداری، بافت، طعم و آرومای مواد غذایی شد (Nisperos-Carriedo, 1994; Debeaufort *et al.*, 1998). بیوپلی‌مرهای مورد استفاده در بسته‌بندی را می‌توان براساس ساختار شیمیایی به چهار دسته تقسیم کرد: پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، لیپیدها و پلی‌استرها. این مواد را به تنهایی یا در ترکیب با هم به‌کار می‌برند (Bourtoom, 2008). پلی‌ساکاریدهای رایج مورد استفاده در تهیه فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی شامل آلزینات، مشتقات سلولز، کیتوزان، آگار، نشاسته، صمغ‌ها و فیبرها هستند (Cha & Chinnon, 2004; Mikkonen *et al.*, 2007).

صمغ‌ها، پلی‌ساکاریدها و بیوپلی‌مرهایی هستند آب دوست و انحلال‌پذیر در آب با وزن مولکولی بالا که به‌دلیل ماهیت پلی‌مری، وزن مولکولی بالا و برهم کنش‌هایی که بین زنجیره‌هایشان در محلول رخ می‌دهد، باعث افزایش گرانروی می‌شوند (Dickinson, 2009). یکی از انواع هیدروکلوئیدها، صمغ ثعلب است. ثعلب گرد آسیاب شده به‌دست آمده از غده‌های زمینی گیاهان ارکیده است و سال‌هاست که به‌عنوان ماده غذایی و دارویی شناخته می‌شود (Kaya & Tekin, 2001; Kayacier & Dogan, 2006) و می‌توان از آن به‌عنوان منبعی جدید برای تولید فیلم‌های خوراکی پلی‌ساکاریدی استفاده کرد (Ekrami & Emam-Djomeh, 2013). گونه‌های مختلف جنس ثعلب (*Orchis spp*) مانند ثعلب خزری و ثعلب خالدار (یا ثعلب ارغوانی بهاری) عموماً در شمال و شمال غرب کشور می‌رویند و محصول آنها عمدتاً به دو صورت ثعلب پنجه‌ای شکل با گلوکومانان بیشتر (۴۷/۵ درصد) و نشاسته کمتر (۲/۳ درصد) و ثعلب پیازی

دقیقه استفاده شد و سپس، مخلوط حاصل به وسیله همزن دور بالا (IKA T25 Ultra-Turrax, Germany) با دور ۷۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه همگن شد. سرانجام با سانتریفوژ کردن با سرعت $3000 \times g$ به مدت ۱۰ دقیقه بخش محلول ثعلب از بخش حل نشده آن جدا و جهت تهیه فیلم به کار گرفته شد.

تهیه فیلم ثعلب

محلول فیلم شاهد ثعلب ۲ درصد وزنی/حجمی با افزودن گلیسرول ۲۵ درصد وزنی/حجمی به عنوان نرم‌کننده در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و به مدت ۱۵ دقیقه تحت شرایط همزنی با سرعت ثابت ۵۵۰ دور در دقیقه آماده شد. پس از آن در یک بشر، مقادیری از اسید اولئیک (۳۰، ۲۰، ۱۰ درصد وزنی/حجمی) توزین و به میزان ۲۰ درصد وزن اسید چرب از امولسیفایر توئین ۸۰ برای به دست آوردن HLB مناسب به مخلوط اضافه شد. برای مخلوط شدن روغن با امولسیفایر همزنی به صورت ملایم انجام گرفت. محلول شاهد فیلم (بخش ثعلب) در دمای ۳۰ درجه سلسیوس به مخلوط امولسیفایر و اسید اولئیک اضافه و برای بهبود تداخل فازها، همزنی اولیه با همزن مغناطیسی با سرعت ۵۵۰ (دور بر دقیقه) به مدت ۵ دقیقه انجام گرفت. مخلوط تهیه شده سپس به مدت سه دقیقه دیگر در سرعت ۱۳۰۰۰ (دور بر دقیقه) با همزن دور بالا همگن شد. در مرحله بعد مخلوط همگن شده برای خروج حباب‌های هوا، با استفاده از پمپ خلا هواگیری شد. پس از آن مقداری معین از امولسیون (۴۵ میلی‌لیتر) در قالب‌های تفلونی به ابعاد 10×8 سانتی‌متر ریخته و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

ضخامت فیلم

ضخامت فیلم‌ها با استفاده از یک ریزسنج دیجیتالی (Mitutoyo, Japan) در پنج نقطه مختلف که به صورت تصادفی انتخاب شده بودند، اندازه‌گیری شد. میانگین

اکسیداسیون، که باعث کاهش ایمنی مواد غذایی می‌شود، حساس نیست (Ghasemlou et al., 2011).

هدف از این تحقیق بررسی امکان بهبود خواص آبریزی فیلم خوراکی ثعلب، با استفاده از اسید اولئیک به عنوان ماده چرب در ساختار آن است. در این تحقیق همچنین تغییرات خصوصیات فیزیکی، مکانیکی و نفوذپذیری فیلم‌ها نیز ارزیابی شده است. نتایج حاصل از این پژوهش می‌تواند در صنایع غذایی دریچه‌ای جدید به سوی استفاده از بسته‌بندی‌های زیست تخریب‌پذیر در صنایع غذایی به عنوان بسته‌بندی ثانویه بگشاید تا از این راه کیفیت، ایمنی و کاهش پسماندهای غذایی بهبود یابد.

مواد و روش‌ها

پیاز ثعلب از یک بازار محلی در استان کردستان ایران خریداری شد. گلیسرول از شرکت Acros انگلستان و توئین ۸۰ و اسید اولئیک از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. از محلول اشباع نیترات منیزیم (Prolabo, France) برای ایجاد رطوبت نسبی ۵۳ درصد و محلول اشباع کلرید سدیم (Merck, Germany) برای ایجاد رطوبت نسبی ۷۵ درصد در دمای ۲۵ درجه سلسیوس استفاده شد.

آماده‌سازی محلول تشکیل‌دهنده فیلم ثعلب

محلول تهیه فیلم ثعلب با روش شرح داده شده در پژوهش پیشین آماده شد (Ekrami & Emam-Djomeh, 2013). به‌طور مختصر، پیازهای پنجه‌ای ثعلب ابتدا شسته و بعداً خشک و آسیاب شدند تا پودر زرد رنگ متمایل به سفید برای مصارف بعدی حاصل شود. با حل کردن آرد ثعلب در آب مقطر، تحت شرایط همزنی ثابت با سرعت ثابت ۵۰۰ دور در دقیقه به مدت یک ساعت، مخلوط اولیه فیلم ثعلب آماده شد. به دلیل تشکیل مخلوطی با ویسکوزیته بالا و ادامه نیافتن انحلال، از یک مخلوط‌کن (Sunny, Model SFP-820) با توان ۸۲۰ وات به مدت ۲

تعیین شدند. همچنین، تغییرات رنگ (ΔE)، شاخص سفیدی (WI) و شاخص زردی (YI) نمونه‌ها از معادله‌های زیر محاسبه شدند:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5} \quad (1)$$

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{0.5} \quad (2)$$

$$YI = 142.86 \frac{b}{L} \quad (3)$$

که در این روابط،

پارامترهای a ، L و b به ترتیب نشانگر روشنی، قرمزی و زردی است. این آزمون پنج بار تکرار و در مورد هر فیلم سه نقطه به صورت تصادفی انتخاب و میانگین این سه نقطه گزارش شد.

مقاومت کششی و درصد افزایش طول

استحکام کششی (TS)، حداکثر نیروی لازم برای پاره شدن فیلم طی آزمون کششی است. در صورتی که نسبت طول کشیده شده فیلم به طول نخستین آن پیش از نقطه پاره شدن به صورت درصد گزارش شود، اصطلاح درصد کشیدگی (E) کاربرد دارد (Lee *et al.*, 2001; Shaw *et al.*, 2003). اندازه‌گیری میزان مقاومت کششی و درصد افزایش طول فیلم‌ها بر طبق روش استاندارد ASTM-D882-12 با استفاده از دستگاه بافت‌سنج (Testometric Machine M-CT, England) ارزیابی شد (Anon, 2001). نمونه‌ها قبل از آزمون به عرض ۱۰ و طول ۱۰۰ میلی‌متر بریده و در دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت نگهداری شدند. فاصله فک‌های اصلی از یکدیگر ۵۰ میلی‌متر و سرعت حرکت فک‌ها ۱۰ میلی‌متر بر ثانیه بود. مقادیر درصد E و TS از روی منحنی‌های تنش - کرنش به دست آمدند و به ترتیب برحسب درصد افزایش طول نسبت به طول اولیه و مگاپاسکال گزارش شدند. حداقل ۵ تکرار برای هر فیلم در نظر گرفته شد.

اعداد به دست آمده از اندازه‌گیری ضخامت فیلم، در تعیین دیگر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی آن استفاده شد.

شفافیت

شفافیت با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (CECIL instruments, England) با روش استاندارد ASTM-D1746-09 اندازه گرفته شد (Anon, 1977). نمونه‌های فیلم مستطیل شکل با ابعاد (۴۰×۲۰ سانتی‌متر) از قبل در داخل دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم (رطوبت نسبی ۵۳ درصد) و در دمای محیط قرار داده شدند. دستگاه با استفاده از یک سل خالی (طول موج ۵۶۰ نانومتر) کالیبره شد. نمونه‌های فیلم پس از چسباندن روی سل داخل دستگاه قرار داده شدند و عدد حاصل قرائت شد. حداقل پنج تکرار برای این آزمون از هر فیلم در نظر گرفته شد.

انحلال پذیری در آب

ابتدا قطعاتی از فیلم به ابعاد ۳×۳ سانتی‌متر مربع در آون با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت پنج ساعت برای رسیدن به وزن ثابت خشک شدند. نمونه‌های خشک شده در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر با دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت چهار ساعت تحت همزنی قرار داده شدند. بعد از این مدت زمان، قطعات فیلم با کاغذ صافی از آب جدا و پس از خشک کردن در آون ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت پنج ساعت، توزین شدند. میزان انحلال‌پذیری فیلم‌ها در آب از تغییرات وزن فیلم بعد از غوطه‌وری در آب، نسبت به وزن اولیه فیلم، محاسبه شد. این آزمون پنج بار تکرار و میانگین حسابی داده‌ها به عنوان درصد انحلال‌پذیری فیلم‌ها گزارش شد.

اندازه‌گیری رنگ

برای تعیین رنگ فیلم‌ها از رنگ‌سنج (Minolta CR 355 Series, Minolta, Japan) استفاده شد. دستگاه با استفاده از یک صفحه سفید استاندارد به عنوان صفحه‌ای که نمونه‌ها روی آن قرار می‌گرفتند، تنظیم شد و پارامترهای استاندارد رنگ به صورت ($a=0.93$, $b=-1.62$ و $L=92.23$)

(Anon, 2010). نمونه‌ها، قبل از اندازه‌گیری، به مدت ۳ روز در دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم اشباع (رطوبت نسبی ۵۳ درصد) نگهداری شدند. در این روش نمونه آزمایش در اتاقک آزمون طوری قرار داده می‌شود که فضای آن را به دو قسمت تقسیم کند. یک طرف در معرض گاز اکسیژن و طرف دیگر در معرض گاز نیتروژن قرار می‌گیرد. فشار دو طرف یکسان است ولی اختلاف فشار جزئی اکسیژن بین دو طرف باعث انتقال اکسیژن به طرف دیگر می‌شود و گاز نیتروژن حامل آن را به سنسور تحویل می‌دهد. آهنگ انتقال اکسیژن^۳ براساس مقدار اکسیژن تعیین شده توسط سنسور دستگاه تعیین می‌شود. پس از آن، با استفاده از رابطه ۶ میزان نفوذپذیری به اکسیژن محاسبه می‌شود:

$$P = \frac{Q}{t.A} \times \frac{X}{\Delta P} \quad (6)$$

که در آن، P = میزان نفوذپذیری اکسیژن؛ Q = مقدار اکسیژن در بخش حاوی گاز نیتروژن؛ X = ضخامت فیلم؛ A = سطح نفوذ؛ t = زمان نفوذ؛ و ΔP = اختلاف فشار جزئی گاز نفوذکننده در عرض فیلم است. آزمایش زمانی کامل می‌شود که غلظت گاز اکسیژن در طرف حاوی گاز نیتروژن به مقدار ثابت برسد. نفوذپذیری بر حسب سانتی‌متر مکعب در میکرومتر بر سانتی‌متر مربع بر روز بر کیلوپاسکال بیان می‌شود.

تجزیه و تحلیل آماری

آنالیز آماری داده‌ها براساس طرح آماری کاملاً تصادفی در قالب فاکتوریل با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد. میانگین داده‌ها براساس آزمون دانکن با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۹ (Nie et al., 1975) و EXCEL نسخه ۲۰۱۳ مقایسه شدند.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب^۱ (WVP)

برای محاسبه نفوذپذیری نسبت به بخار آب از استاندارد مصوب ASTM-E96M استفاده شد (Anon, 1995) که حسینی و همکاران (Hosseini et al., 2009) آن را اصلاح کردند. ابتدا درون ظروف شیشه‌ای (هر یک با دهانه به مساحت ۰/۰۰۱۹۶۲۵ متر مربع)، کلرید کلسیم بدون آب ریخته شد، سطح دهانه هر ظرف با فیلم بدون چروکیدگی و بدون سوراخ پوشانده و به کمک پارافین مذاب درب‌بندی شد. برای حفظ گرادیان رطوبت نسبی ۷۵ درصد عبوری از فیلم‌ها، از محلول اشباع کلرید سدیم (رطوبت نسبی ۷۵ درصد) در داخل دسیکاتور استفاده شد. اختلاف رطوبت نسبی در دو سمت فیلم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، فشار بخار معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال ایجاد می‌کند. تغییرات وزن ظرف‌ها طی زمان با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت $\pm 0/0001$ گرم اندازه‌گیری شد، منحنی تغییرات رسم و شیب هر خط رسم شده به وسیله رگرسیون خط ($R^2=0/999$) محاسبه شد. میزان انتقال بخار آب (WVTR) از تقسیم شیب خط کشیده شده (Slope) بر سطح فیلم (A) به دست می‌آید:

$$WVTR = \frac{Slope}{A} \quad (4)$$

با توجه به رابطه ۴، با ضرب کردن ضخامت فیلم (X) و تقسیم کردن بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون سلول‌ها و رطوبت نسبی دسیکاتور (ΔP)، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) به دست می‌آید:

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P} \quad (5)$$

نفوذپذیری نسبت به اکسیژن^۲ (OP)

نفوذپذیری فیلم نسبت به اکسیژن بر اساس استاندارد ASTM-D3985 و با دستگاه OX-Tran (USA) بر پایه روش فشار یکسان در ۲۵ درجه سلسیوس ارزیابی شد

1- Water Vapor Permeability (WVP)

3- Oxygen Transmission Rate (OTR)

2- Oxygen Permeability

نتایج و بحث**ضخامت**

جدول ۱ نشان می‌دهد که ضخامت فیلم با افزوده شدن اسید اولئیک به آن کاهش ولی با افزایش غلظت آن از ۱۰ به ۳۰ درصد افزایش می‌یابد. طبیعت آبریز بودن اسیدهای چرب می‌تواند باعث کاهش مقدار رطوبت موجود در فیلم و در نتیجه کاهش تورم پلیمر و ضخامت آن شود، به همین دلیل در مورد فیلم‌های امولسیونه ثعلب با افزودن اسید اولئیک به محلول، ضخامت فیلم کاهش معنی‌داری ($P < 0.05$) پیدا کرده است. از سوی دیگر، بزرگ بودن مولکول اسید اولئیک مانع کاهش بیش از اندازه ضخامت می‌شود. همچنین، با افزایش درصد اسید اولئیک موجود در فیلم، مقدار ماده خشک فیلم افزایش می‌یابد و ضخامت فیلم بیشتر می‌شود. کاک و همکاران (Cuq et al., 1996) نیز گزارش داده‌اند که ترکیبات لیپیدی به دلیل کاستن از میزان تبخیر آب از کامپوزیت‌های تولیدی موجب افزایش ضخامت می‌شوند. به همین دلیل با افزایش درصد اسید اولئیک در محلول تشکیل‌دهنده فیلم، ضخامت فیلم‌ها به‌طور معنی‌داری از ۰/۰۴۶ به ۰/۰۵۳ میلی‌متر (جدول ۱) افزایش یافته است ($P < 0.05$). این نتایج مشابه بررسی‌های دیگر محققان درباره اثر اسید اولئیک بر ضخامت فیلم است (Ghasemlou et al., 2011).

شفافیت

فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی باید خواص مکانیکی قابل قبول و بازدارندگی مناسبی در برابر رطوبت و گازها داشته باشند، ضمن آنکه رنگ و شفافیت آنها، به‌خصوص در مواردی که به‌عنوان پوشش استفاده می‌شوند، حائز اهمیت است و باعث می‌شود ماده غذایی به شکلی جذاب‌تر دیده شود و نظر مشتری را جلب کند. فیلم شاهد

ثعلب از دید ظاهری فاقد رنگ و کاملاً شفاف بود. افزودن اسید چرب در غلظت‌های بالا باعث افزایش کدورت فیلم‌ها شد. شفافیت فیلم‌های امولسیونی اختلاف معنی‌داری با شفافیت فیلم شاهد ثعلب داشت ($P < 0.05$). با افزایش غلظت اسید اولئیک شفافیت فیلم‌ها کاهش یافت (جدول ۱). این کاهش شفافیت را می‌توان با زنجیره‌های پلیمر و ماهیت کدر اسید اولئیک مرتبط دانست. با افزایش غلظت اسید اولئیک، تعداد پیوندهای تشکیل شده افزایش و عبور نور کاهش می‌یابد به همین دلیل شفافیت نمونه کاهش می‌یابد. محققان زیادی در تحقیقات دیگر نیز گزارش کرده‌اند که افزودن ترکیبات لیپیدی به فیلم‌های خوراکی سبب کدر شدن آنها می‌شود (Bertan et al., 2005; Pérez-Mateos et al., 2009).

انحلال‌پذیری در آب

میزان انحلال‌پذیری در آب فیلم‌های آبریز ثعلب برخلاف فیلم‌های شاهد که تنها حاوی گلیسرول هستند تقریباً ۲۷-۳۹ درصد کاهش پیدا کرد (جدول ۱). این تغییر ناشی از ماهیت آبریز بودن اسید اولئیک است که باعث افزایش آبریزی فیلم و در نتیجه کاهش انحلال‌پذیری آن می‌شود. همچنین، اتصالات عرضی ایجاد شده بین اسید اولئیک و زنجیره‌های بیوپلیمر تمایل بیوپلیمر را نسبت به مولکول‌های آب کاهش می‌دهد. البته تغییرات غلظت اسید چرب تغییر معنی‌داری را روی انحلال‌پذیری فیلم‌ها نشان ندادند. تحقیقات روی دیگر فیلم‌های حاوی ترکیبات لیپیدی، این نتایج را تایید می‌کند (Ghasemlou et al., 2011; Chiumarelli & Hubinger, 2012).

جدول ۱- تغییرات خواص فیزیکی فیلم‌های امولسیونه ثعلب حاوی غلظت‌های مختلف اسید اولئیک

غلظت اسید اولئیک (وزنی/وزنی)	شفافیت (درصد)	ضخامت (درصد)	انحلال پذیری (درصد)
۰	۶۸/۴۲±۱/۲۲a	۰/۰۵۲±۰/۰۰۱a	۴۸/۰۲±۱/۳۷a
۱۰	۶۵/۸۳±۱/۷۰ab	۰/۰۴۶±۰/۰۰۱c	۳۵/۱۱±۱/۱۳b
۲۰	۶۳/۲۲±۱/۸۶b	۰/۰۴۹±۰/۰۰۱b	۳۰/۲۴±۱/۳۶b
۳۰	۵۹/۶۳±۰/۷۱c	۰/۰۵۳±۰/۰۰۲a	۲۹/۱۶±۰/۹۱b

در هر ستون میانگین‌های دارای حروف مشترک بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری ندارند.
*میانگین± انحراف معیار

تغییرات رنگ

تغییرات شاخص‌های رنگ را تایید می‌کند. با توجه به ظاهر کدر و متمایل به زرد رنگ اسید اولئیک، کاهش شاخص L و تیره‌تر شدن نمونه‌ها دور از انتظار نبود (جدول ۲). این تغییرات را سایر محققان تایید می‌کنند که اثر غلظت‌های مختلف اسید اولئیک را روی رنگ سایر فیلم‌های خوراکی بررسی کرده‌اند (Taqi et al., 2011).

با افزایش غلظت اسید اولئیک، شاخص L نمونه‌ها به طور معنی‌داری ($P < 0.05$) کاهش و شاخص b افزایش پیدا کرد. شاخص a تغییر معنی‌داری از خود نشان نداد. همچنین کاهش معنی‌دار شاخص سفیدی (WI) و افزایش شاخص زردی (YI) و شاخص اختلاف رنگ کل (ΔE)

جدول ۲- تغییرات رنگ فیلم‌های امولسیونه ثعلب حاوی غلظت‌های مختلف اسید اولئیک

غلظت اسید اولئیک (وزنی/وزنی)	ΔE	YI	WI	b	a	L
۰	۳۴/۳۹±۰/۱۷d	-۱/۱۰±۱/۲۲d	۶۴/۱۹±۰/۱۶a	۰/۰۳±۰/۵۱d	۱/۵۵±۰/۳۸a	۶۷/۹۵±۰/۴۸a
۱۰	۳۵/۲۵±۰/۳۱c	۸/۰۶±۰/۶۴c	۶۳/۶۵±۰/۲۸a	۲/۴۰±۰/۳۳c	۱/۰۴±۰/۲۰a	۶۵/۸۷±۰/۲۹b
۲۰	۴۰/۱۷±۰/۳۰b	۱۵/۵۶±۱/۰۵b	۵۹/۱۳±۰/۳۸b	۵/۷۷±۰/۴۲b	۰/۱۲±۰/۳۴a	۶۳/۵۶±۰/۳۴c
۳۰	۴۱/۴۷±۰/۲۸a	۲۳/۱۶±۰/۹۶a	۵۸/۴۸±۰/۳۹c	۸/۵۱±۰/۵۶a	-۰/۸۶±۰/۲۴a	۶۰/۱۴±۰/۳۷d

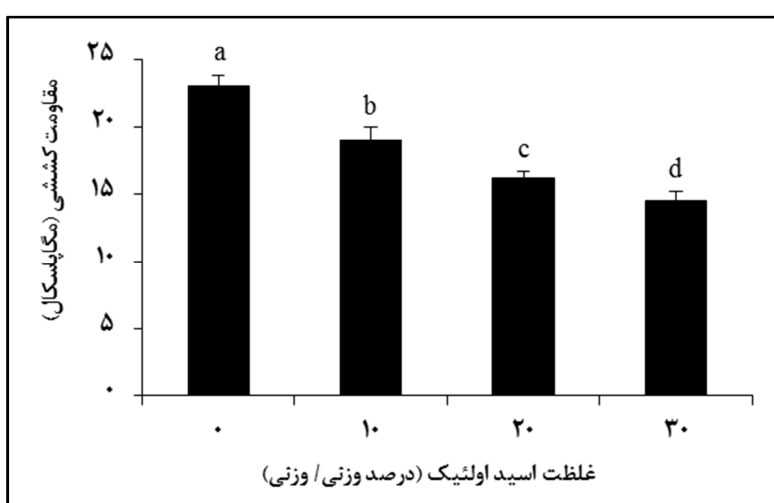
در هر ستون میانگین‌های دارای حروف مشترک بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری ندارند.
*میانگین± انحراف معیار

خواص مکانیکی

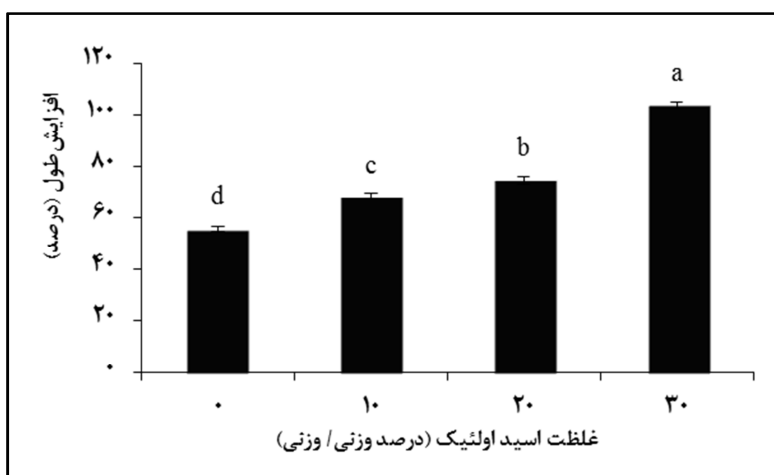
علت این امر خاصیت نرم‌کنندگی لیپیدها است که مقاومت مکانیکی را از طریق تضعیف نیروهای بین زنجیره‌های مجاور بیوپلیمر کاهش می‌دهند. قاسملو و همکاران (Ghasemlou et al., 2011) نیز ناهمگونی اتصالات ایجاد شده و تضعیف برهمکنش‌های بین مولکولی را عامل کاهش مقاومت مکانیکی فیلم‌های کفیران حاوی اسید اولئیک می‌دانند. همچنین، تقی و همکاران (Taqi et al., 2011) علت کاهش مقاومت

خصوصیات مکانیکی فیلم‌ها بستگی به توانایی مواد سازنده فیلم برای برقراری پیوندهای قوی یا سایر پیوندهای بین زنجیره‌ها دارد. شکل ۱ اثر تغییرات غلظت اسید اولئیک را بر مقاومت مکانیکی فیلم ثعلب نشان می‌دهد. براساس نتایج به دست آمده، با افزایش غلظت اسید اولئیک مقاومت به کشش نمونه‌ها از ۲۲/۹۶ تا ۱۴/۴۷ مگاپاسکال به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد

مکانیکی فیلم‌های آلومین سفیده تخم مرغ حاوی اسید اولئیک را تغییر بار سطحی پروتئین‌ها و افزایش دافعه زنجیره‌های پروتئینی معرفی کرده‌اند. از طرف دیگر، با افزایش غلظت اسید اولئیک، طول نمونه‌های آگریز از ۵۵/۶۴ تا ۱۰۳/۶۳ درصد به صورت معنی‌داری ($P < 0.05$) افزایش یافت (شکل ۲) که با توجه به ماهیت شبه نرم‌کنندگی اسید اولئیک این تغییر قابل انتظار بود (Fernandez *et al.*, 2007). ناسپر کاری‌دو (Nisperos- Carriedo, 1994) نیز نشان داد که با افزودن لیپید طول فیلم به دلیل نقش نرم‌کنندگی لیپیدها افزایش می‌یابد و این افزایش با زیاد شدن غلظت لیپید بیشتر می‌شود.



شکل ۱- اثر غلظت‌های مختلف اسید اولئیک روی مقاومت به کشش فیلم‌های امولسیونه ثعلب



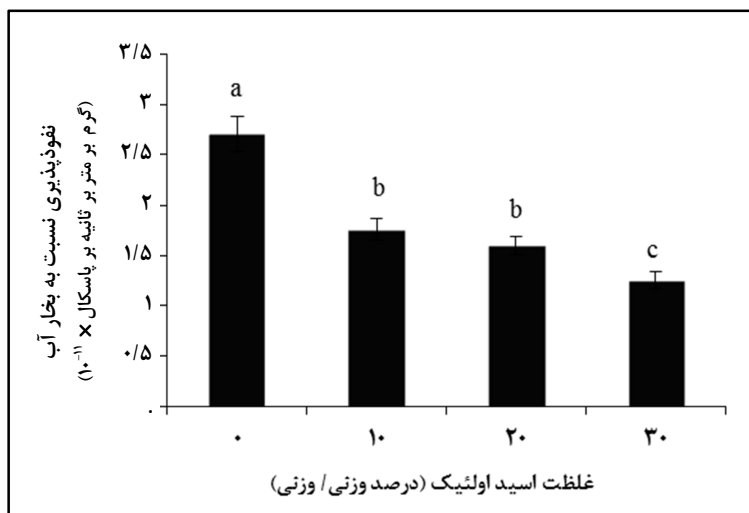
شکل ۲- اثر غلظت‌های مختلف اسید اولئیک بر کشش پذیری فیلم‌های امولسیونه ثعلب

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

به دلیل ماهیت آبریزی اسیدهای چرب، فیلم‌های مرکب حاوی ترکیبات لیپیدی قابلیت ممانعت کنندگی بسیار خوبی در برابر بخار آب دارند. شکل ۳ اثر غلظت‌های مختلف اسید اولئیک بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب را در فیلم‌های امولسیونه ثعلب نشان می‌دهد. قرار گرفتن اسید اولئیک بر سطح و همچنین در ساختار فیلم تهیه شده مانع اصلی انتقال بخار آب در فیلم‌های آبریز است. کارایی بازدارندگی به رطوبت اسیدهای چرب با افزایش تعداد کربن تا ۱۸ و به واسطه بزرگ شدن قسمت غیر قطبی افزایش می‌یابد و زمانی که طول زنجیره کربنی بیشتر از ۱۸ می‌شود نفوذپذیری زیاد می‌گردد زیرا زنجیره‌های خیلی بلند باعث ناهمگن شدن ساختار شبکه پلیمری می‌شوند و نوعی شکست و بی‌نظمی مولکولی را ایجاد می‌کنند. به همین دلیل اسید اولئیک کمترین

میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب را ایجاد می‌کند (Morillon *et al.*, 2002).

با افزودن اسید اولئیک تا غلظت ۳۰ درصد وزنی/ وزنی نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب از $2/71 \times 10^{-11}$ تا $1/25 \times 10^{-11}$ گرم بر متر بر ثانیه بر پاسکال به‌طور معنی‌داری ($P < 0/05$) کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، با افزایش مقدار ماده آبریز، نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش می‌یابد. اگرچه ممکن است افزودن بیش از حد لیپید نیز به‌دلیل کاهش پیوستگی شبکه فیلم باعث پارگی آن شود (Karel *et al.*, 1959). در تحقیقاتی مشابه مشاهده شد که اسید اولئیک نفوذپذیری نسبت به بخار آب را در دو فیلم، یکی گلو تن گندم (Gontard *et al.*, 1994) و دیگری پروتئین سویا (Gennadios *et al.*, 1998) کاهش می‌دهد.



شکل ۳- اثر غلظت‌های مختلف اسید اولئیک بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های امولسیونه ثعلب

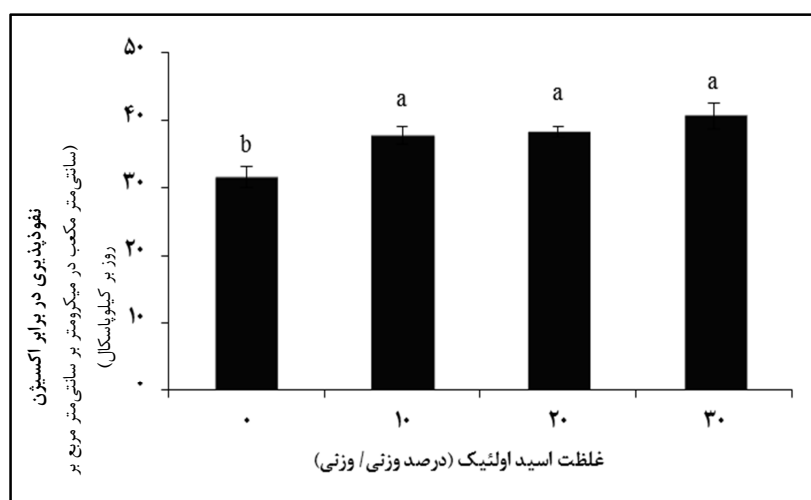
نفوذپذیری در برابر اکسیژن

افزودن ۳۰ درصد وزنی/ وزنی اسید اولئیک به فیلم سبب افزایش معنی‌دار نفوذپذیری فیلم‌های امولسیونه در برابر اکسیژن از $31/53$ تا $40/64$ سانتی‌متر مکعب در

میکرومتر بر سانتی‌متر مربع بر روز بر کیلوپاسکال شد (شکل ۴) ولی اختلاف ایجاد شده در اثر افزایش غلظت از ۱۰ به ۳۰ درصد وزنی/ وزنی، معنی‌دار نبود. خوالدیا و همکاران (Khwaldia *et al.*, 2004) گزارش داده‌اند که

نیز می‌گویند که افزودن اسید لوریک به فیلم ژلاتین باعث افزایش نفوذپذیری نسبت به اکسیژن می‌شود. البته ممکن است در غلظت‌های پایین اسید چرب و بعد از همگن‌سازی، بخش لیپیدی فضاهای باز موجود در شبکه پلیمری فیلم را پر کند و در نتیجه سرعت انتشار اکسیژن کاهش یابد (Zahedi et al., 2010).

افزودن چربی شیر تا غلظت ۲۰ درصد به فیلم باعث کاهش نفوذپذیری در برابر اکسیژن می‌شود. ولی از غلظت ۲۰ درصد به بالا نفوذپذیری اندکی افزایش خواهد یافت زیرا در غلظت‌های بالا توزیع ناهمگن گلوبول‌های چربی درشت باعث کاهش پیوستگی ساختاری فیلم می‌شود. برتان و همکاران (Bertan et al., 2005)



شکل ۴- اثر غلظت‌های مختلف اسید اولئیک بر نفوذپذیری در برابر اکسیژن فیلم‌های امولسیونه ثعلب

فیلم امولسیونی حاوی اسید اولئیک استفاده شود. زیرا این فیلم کمترین نفوذپذیری نسبت به بخار آب را دارد ضمن اینکه انحلال‌پذیری آن در آب نیز اندک است. زمانی که حفظ یکپارچگی (یسا خواص مکانیکی) و ویژگی‌های ظاهری فیلم خوراکی، از مرحله تولید تا مصرف ماده غذایی، در مقایسه با ویژگی‌های نفوذپذیری آن اهمیت بیشتری دارد، بهتر است از غلظت‌های کمتر اسید اولئیک استفاده شود تا ضمن رسیدن به این هدف‌ها نفوذپذیری نسبت به بخار آب نیز کاهش یابد.

نتیجه‌گیری

افزودن اسید چرب اولئیک به فرمولاسیون فیلم خوراکی ثعلب سبب ایجاد تغییراتی نامطلوب در ویژگی‌های مکانیکی این فیلم می‌شود که این تغییرات در برابر تغییرات مطلوب ایجاد شده قابل چشم‌پوشی است به طوری که کاربرد فیلم امولسیونی نسبت به فیلم شاهد ترجیح داده می‌شود. براساس یافته‌های این تحقیق، زمانی که ماده غذایی حساسیت زیادی در برابر رطوبت داشته باشد، بهتر است از

مراجع

- Anon. 1995. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials American Society for Testing and Materials. E96 M. Annual Book of Standards. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- Anon. 1997. Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting. D1746-09. Annual Book of Standards. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- Anon. 2001. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. D882-12. Annual Book of Standards. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- Anon. 2010. Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor. D3985. Annual Book of Standards. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- Bertan, L., Tanada-Palmu, P., Siani, A. and Grosso, C. 2005. Effect of fatty acids and 'Brazilian elemi' on composite films based on gelatin. *Food Hydrocolloids*. 19(1): 73-82.
- Bourtoom, T. 2008. Edible films and coatings: characteristics and properties. *Int. Food Res. J.* 15(3): 237-248.
- Callegarin, F., Gallo, J-AQ., Debeaufort, F. and Voilley, A. 1997. Lipids and biopackaging. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 74(10): 1183-1192.
- Cha, D. S. and Chinnon, M. S. 2004. Biopolymer-based antimicrobial packaging: A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44, 223-237.
- Chiumarelli, M. and Hubinger, M. D. 2012. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch–Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. *Food Hydrocolloids*. 28(1): 59-67.
- Cuq, B., Gontard, N., Cuq, J. L. and Guilbert, S. 1996. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. *J. Food. Sci.* 61(3): 580-584.
- Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J-A. and Voilley, A. 1998. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: A Review. *Food Sci.* 38(4): 299-313.
- Dickinson, E. 2009. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*. 23(6): 1473-1482.
- Donhowe, G. and Fennema, O. 1993. Water vapor and oxygen permeability of wax films. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 70(9): 867-873.
- Ekrami, M. and Emam-Djomeh, Z. 2013. Water vapor permeability, optical and mechanical properties of Salep-based edible film. *J. Food Process. Pres.* 38(4): 1812-1820.
- Farhoosh, R. and Riazi, A. 2007. A compositional study on two current types of salep in Iran and their rheological properties as a function of concentration and temperature. *Food Hydrocolloids*. 21(4): 660-666.
- Fernandez, L., de Apodaca, E.D., Cebrián, M., Villarán, M. C. and Maté, J. I. 2007. Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the properties of WPI-based edible films. *Eur. Food Res. Technol.* 224(4): 415-420.

- Gennadios, A., Rhim, J., Handa, A., Weller, C. and Hanna, M. 1998. Ultraviolet radiation affects physical and molecular properties of soy protein films. *J. Food Sci.* 63(2): 225-228.
- Gerard, J. 1975. *The Herbal or General History of Plants*. New York: Dover Publications Inc. VII. 1633, 493-522.
- Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., Oromiehie, A. and Yarmand, M. S. 2011. Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefir and oleic acid. *Int. J. Biol. Macromol.* 49(3): 378-384.
- Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J. L. and Guilbert, S. 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Int. J. Food Sci. Technol.* 29(1): 39-50.
- Guilbert, S., Cuq, B. and Gontard, N. 1997. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. *Food Add. Contam.* 14(6-7): 741-751.
- Hosseini, M., Razavi, S. and Mousavi, M. A. 2009. Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. *J. Food Process Preserv.* 33(6): 727-743.
- Karel, M., Proctor, B. and Wiseman, G. 1959. Factors affecting water vapor transfer through food packaging films. *Food Technol.* 13(1): 69-74.
- Kaya, S. and Tekin, A. R. 2001. The effect of salep content on the rheological characteristics of a typical ice-cream mix. *J. Food Eng.* 47(1): 59-62.
- Kayacier, A. and Dogan, M. 2006. Rheological properties of some gums-salep mixed solutions. *J. Food Eng.* 72(3): 261-265.
- Khwaldia, K., Banon, S., Desobry, S. and Hardy, J. 2004. Mechanical and barrier properties of sodium caseinate-anhydrous milk fat edible films. *Int. J. Food Sci. Technol.* 39(4): 403-411.
- Lee, K.Y., Shim, J. and Lee, H. G. 2003. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. *Carbohydrate Polymers.* 56(2): 251-254.
- Mikkonen, K. S., Rita, H., Helén, H., Talja, R. A., Hyvönen, L. and Tenkanen, M. 2007. Effect of polysaccharide structure on mechanical and thermal properties of galactomannan-based films. *Biomacromolecules.* 8(10): 3198-3205.
- Morillon, V., Debeaufort, F., Blond, G., Capelle, M. and Voilley, A. 2002. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: A Review. *Critical Reviews. Food Sci. Nut.* 42(1): 67-89.
- Nie, N. H., Bent, D. H. and Hull, C. H. 1975. *SPSS: Statistical Package for the Social Sciences*. Vol. 227. McGraw-Hill New York. 260-344.
- Nisperos-Carriedo, M. O. 1994. Edible coatings and films based on polysaccharides. In: Krochta, J. M., Baldwin, E. A. and Nisperos-Carriedo, M. O. (Eds.) *Edible coatings and films to improve food quality*. Lancaster, PA: Technomic Publishing Company. 305- 335.
- Pérez-Mateos, M., Montero, P. and Gómez-Guillén, M. 2009. Formulation and stability of biodegradable films made from cod gelatin and sunflower oil blends. *Food Hydrocolloids.* 23(1): 53-61.
- Rios, L. M., Moore, C. and Jones, P. R. 2007. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Marine Pollution Bulletin.* 54(8): 1230-1237.

بررسی اثر اسید اولئیک بر ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی...

- Shaw, N. B., Monahan, F. J., O'Riordan, E. D. and O'sullivan, M. 2001. Effect of soy oil and glycerol on physical properties of composite WPI films. *J. Food Eng.* 51, 299-304.
- Taqi, A., Askar, K. A., Nagy, K., Mutihac, L. and Stamatina, I. 2011. Effect of different concentrations of olive oil and oleic acid on the mechanical properties of albumen (egg white) edible films. *African J. Biotechnol.* 10(60): 12963-12972.
- Tharanathan, R. N. 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food Sci. Technol.* 14, 71-8.
- Zahedi, Y., Ghanbarzadeh, B. and Sedaghat, N. 2010. Physical properties of edible emulsified films based on pistachio globulin protein and fatty acids. *J. Food Eng.* 100(1): 102-108.
- Zargari, A. 1990. *Medicinal Plants*. 4th Ed. Tehran University Pub. (in Farsi)

Effect of Oleic Acid on Physical, Mechanical and Barrier Properties of Edible Salep Film

M. Ekrami, Z. Emam-Djomeh* and M. Mohammadikia

* Corresponding Author: Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tehran, P. O. Box: 4111, Karaj, Iran. Email: emamj@ut.ac.ir
Received: 8 February 2014, Accepted: 9 August 2014

New edible composite films formed from salep (*Orchis mascula*) and 10%, 20%, and 30% (w/w) oleic acid were prepared by emulsification with the aim of improving the water vapor barrier and mechanical properties of the film. As oleic acid concentration increased up to 30% (w/w), oxygen permeability (27%), elongation at break (86%) and thickness (2%) of salep films increased significantly and the tensile strength (37%), solubility (39%), transparency (13%) and water vapor permeability (54%) decreased significantly ($P < 0.05$). Increasing the oleic acid concentration produced a slight yellowish color in the salep film, but it was still transparent in appearance. It was found that oleic acid can be incorporated into the film and might be applicable for food packaging applications that require high water vapor permeability.

Keywords: Mechanical Properties, Oleic Acid, Permeability, Physical Properties, Salep, Water Vapor Oxygen Permeability