بررسی روش ساخت و ویژگی‌های فیلم‌های خوراکی امولسیونی و دو لایه

مجتبی پورصباغیان[۱]، نصیر باقری[۲]، مریم چایچی[۳]، مهدی فرهودی[٤*]

تاریخ دریافت مقاله: شهریور ماه ۱۳۹٤

تاریخ پذیرش مقاله: دی ماه ۱۳۹٤

چکیده

امروزه تمایل به استفاده از بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب پذیر شامل پوشش‌ها و فیلم‌های خوراکی به دلیل دارا بودن مواد طبیعی و عدم ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی، روز به روز در حال افزایش می‌باشد. فیلم‌های خوراکی کامپوزیتی با هدف بهبود ویژگی‌های عملکردی فیلم‌های تک جزئی و غلبه بر نقاط ضعف آن‌ها تولید می‌شوند. فیلم‌های خوراکی تهیه شده از پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها ویژگی‌های مکانیکی مناسبی داشته ولی تراوایی زیادی در مقابل رطوبت دارند. در مقابل، فیلم های حاصل از ترکیبات لیپیدی، تراوایی پائینی نسبت به رطوبت داشته و از ویژگی‌های مکانیکی ضعیفی برخوردار می‌باشند. با آمیختن این دو نوع ماده، فیلم‌های مرکب حاصله از ویژگی‌های مطلوبی برخوردار خواهند بود. فیلم‌های مرکب به دو صورت، دو لایه‌ای و امولسیونی تهیه می‌شوند. بنابراین فیلم‌های خوراکی کامپوزیتی خاصیت ممانعت‌کنندگی بیشتری در برابر رطوبت، گازها و مواد حل شده خواهند داشت. علاوه بر این استفاده از فیلم‌های کامپوزیت، به دلیل خواص مکانیکی بهبود یافته، محافظت بالاتری را از ماده غذایی به عمل خواهند آورد، لذا مواد غذایی پوشش داده شده با این فیلم‌ها ماندگاری بالاتری را خواهند داشت. در این مقاله مروری به بررسی چگونگی ساخت فیلم‌های کامپوزیت و بررسی ویژگی‌های این فیلم‌ها و برتری نسبی آن‌ها در مقایسه با فیلم‌های خوراکی تک جزئی پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی

فیلم‌های خوراکی مرکب، فیلم مرکب دولایه‌ای، فیلم مرکب امولسیونی[5]، نفوذپذیری به بخار آب، خواص مکانیکی

۱- مقدمه

امروزه مصرف‌کنندگان مواد غذایی، تمایل به خرید محصولاتی دارند که تازگی و طراوت خود را حفظ کرده‌اند. آن‌ها علاقه‌ای به مصرف نان و شیرینی خشک و بیات و محصولات خشکبار مانده را ندارند. از این رو، استفاده از پوشش‌های خوراکی که قادر به حفظ خواص مطلوب ماده غذایی بوده و تغییری در ظاهر محصول ایجاد نکنند، می‌تواند راهکار مناسبی در بهبود ویژگی‌های کیفی محصول باشد[۱]. پوشش‌های خوراکی به بسته‌بندی‌ای اطلاق می‌شود که در آن بسته، محصول و محیط برای افزایش ماندگاری، ایمنی، کیفیت و بهبود ویژگی‌های حسی مادهٔ غذایی با هم در تعامل بوده و در عین حال، با دو مشخصه تعریف می‌شوند، یکی ایمن بودن پوشش

۱- دانشجوی کارشناسی رشته علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی (m.p.sabaghian@gmail.com)

۲- دانشجوی کارشناسی رشته علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی (bagherinasir@yahoo.com)

۳- دانشجوی دوره دکتری رشته علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی (chaichi.maryam@yahoo.com)

٤- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی.

(*نویسنده مسئول: farhoodi@sbmu.ac.ir)

5- Emulsion

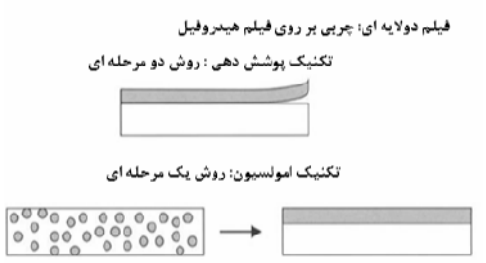
مربوطه برای خوردن و اینکه هیچ مشکلی برای سلامتی نداشته باشد. دوم اینکه توانایی ترکیب شدن با مواد تشکیل‌دهنده فیلم را برای ایجاد پلیمر داشته باشد [۳,۲].

فیلم‌های خوراکی معمولاً به صورت یک لایه نازک از مواد خوراکی(نظیر کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها و لیپیدها) تهیه می‌شوند. این فیلم‌ها یا در هنگام فرآوری مواد غذایی به عنوان یک لایه پوشاننده استفاده می‌شوند و یا ابتدا تولید شده و سپس در پیرامون مواد غذایی و یا بین ترکیبات غذایی قرار می‌گیرند [٤]. این مواد توانایی ایجاد مانع رطوبتی، اکسیژن، دی اکسید کربن، روغن و عطر و طعم را در بین اجزای مواد غذایی مجاور و یا بین خود مواد غذایی و محیط اطرافشان دارند و به همین دلیل، استفاده از این فیلم‌ها در سال‌های اخیر افزایش یافته است.

خواص عملکردی فیلم‌های خوراکی بستگی به طبیعت مواد تشکیل‌دهنده این گونه از فیلم‌ها دارد. به طور کلی، پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها که پلیمرهایی آبدوست هستند در شرایط رطوبت نسبی پایین، موانع مناسبی در برابر اکسیژن، ترکیبات عطر و طعمی و چربی به حساب می‌آیند. با این حال، آن‌ها موانع رطوبتی ضعیف‌تری نسبت به فیلم‌های سنتزی[1] مانند پلی‌اتیلن با دانسیته پایین(LDPE) هستند. لیپیدها عموماً آبگریز هستند به همین دلیل، موانع رطوبتی مناسب‌تری در مقایسه با پروتئین‌ها و کربوهیدارت‌ها هستند و قابل مقایسه با فیلم‌های سنتزی می‌باشند. با این حال، ماهیت غیرپلیمری آن‌ها می‌تواند شکل‌گیری این گونه فیلم‌ها را محدود کند. علاوه بر این، برخی چربی‌ها نیاز به حلال دارند و یا برای فرآیند(ریخته‌گری) کستینگ[2] نیاز به دماهای بالا دارند(در صورتی که در دمای اتاق حالت جامد داشته باشند) که این امر، کاربرد آن‌ها را با مشکل مواجه می‌سازد [٤]. یکی از روش‌های بهبود خواص عملکردی فیلم‌ها، ترکیب مواد لیپیدی با پلی‌ساکاریدها یا با هدف تولید فیلم‌های مرکب است. در این حالت، جزء پروتئینی یا پلی‌ساکاریدی تأمین‌کننده ماتریکس[3] اصلی فیلم بوده و به عنوان پایه‌ای برای جزء چربی عمل می‌کند و جزء چربی نیز به عنوان مانعی در برابر انتقال رطوبت می‌باشد. در این مقاله مروری به بررسی ویژگی فیلم‌های مرکب پلی‌ساکارید- لیپید و پروتئین- لیپید پرداخته شده است. این مقاله، خلاصه‌ای از اطّلاعات مربوط به ترکیبات تشکیل‌دهنده فیلم و خواص مربوط به آن‌ها و همچنین عوامل مؤثر بر عملکرد فیلم‌های خوراکی مرکب را ارائه می‌دهد.

۲- تشکیل فیلم‌های مرکب

فیلم‌های مرکب را می‌توان به دو روش، دولایه و امولسیون پایدار تولید کرد. در فیلم‌های مرکب دولایه، چربی تشکیل‌دهنده لایه دوم بر روی لایه پلی‌ساکارید یا لایه پروتئینی است. در فیلم‌های مرکب امولسیونی، چربی‌ها در داخل ماتریکس پروتئینی و یا پلی‌ساکاریدی توزیع شده و در داخل این ماتریکس به دام می‌افتند. فیلم‌های دو لایه را با دو روش مختلف می‌توان تولید کرد."روش پوشش‌دهی[4]" یا "روش امولسیون". روش پوشش‌دهی دارای دو مرحله است که شامل شکل‌دهی یک لایه چربی(به صورت مذاب و یا با استفاده از حلال)، بر روی یک لایه فیلم پلی‌ساکاریدی یا پروتئینی از پیش ساخته شده است."روش امولسیون" یک روش پوششی یک مرحله‌ای است که عموماً شامل پراکنده کردن چربی در محلول تشکیل‌دهنده فیلم، قبل از شکل‌دهی فیلم می‌باشد. در این روش، در صورتی که امولسیون تشکیل شده پایدار نباشد و جداسازی فاز در طی مرحله خشک کردن اتّفاق بیفتد، یک فیلم دو لایه تشکیل می‌شود(شکل ۱).



شکل ۱- تشکیل فیلم‌های خوراکی مرکب[٦]

1- Synthetic
2- Casting
3- Matrix
4- Coating Technique

فیلم‌های امولسیونی از طریق پراکندگی چربی در داخل محلول‌های پلی‌ساکارید یا پروتئین(جهت ساخت یک امولسیون پایدار) تشکیل می‌شوند. به طور کلی، خصوصیت امولسیفایری[1] پروتئین ها، آن‌ها را برای این روش مناسب می‌سازد؛ اما، پلی‌ساکاریدها به اندازه امولسیفایرها مؤثر نیستند و تشکیل فیلم‌های امولسیونی نیاز به اضافه کردن امولسیفایر جهت بهبود پایداری امولسیون می‌باشد.

خواص بازدارندگی که معمولاً هنگام تعیین توانایی فیلم‌های خوراکی برای محافظت از مواد غذایی در برابر تأثیرات محیطی، مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرند شامل نفوذپذیری نسبت به بخار آب[2](WVP) و گاز اکسیژن [3](OP) می‌باشد. علاوه بر این، خواص مکانیکی نیز برای ارزیابی توانایی فیلم‌های خوراکی به منظور محافظت از مواد غذایی در برابر ضربات مکانیکی مورد توجّه قرار می‌گیرد[٤]. ترکیب فیلم‌ها و توزیع(یکنواخت و یا غیریکنواخت) مواد هیدروفوب[4] در فیلم‌های مرکب، هم خواص بازدارندگی و هم خواص مکانیکی آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد[٥]. علاوه بر این، برای فیلم‌هایی با ترکیب و ساختار مشابه، تغییر در شرایط آزمون (به ویژه دما و رطوبت نسبی) خواص بازدارندگی آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

۳- خواص فیلم‌های دو لایه

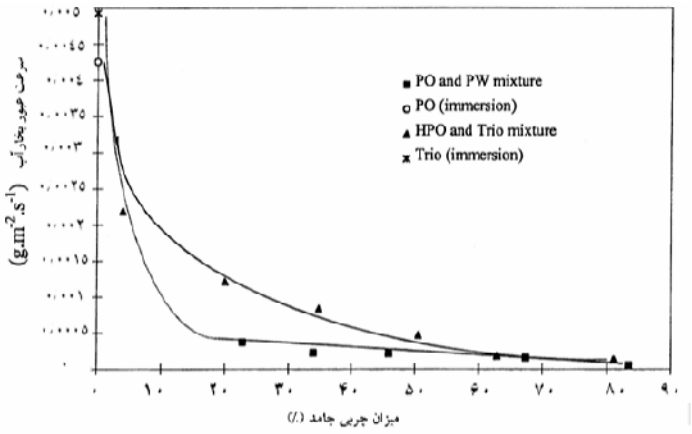
در مطالعات زیادی به بررسی خواص فیلم‌های دو لایه پرداخته‌اند. به طور کلی، تحقیقات نشان داده‌اند که فیلم‌های دو لایه خواص بازدارندگی بهتری در برابر انتقال بخار آب نسبت به فیلم‌های امولسیونی دارند، چرا که یک فاز پیوسته آبگریز در این فیلم‌ها وجود دارد. با این حال، از معایب اصلی روش پوشش‌دهی می‌توان به استفاده زیاد از حلال و کار کردن با موم‌های ذوب شده را نام برد. اولین کار تجربی مربوط به فیلم‌های دو لایه خوراکی در سال ۱۹٤۹ منتشر شد. شولتز[5] و همکاران[٦] فیلم‌های پکتینی[6] با درجه متوکسیل[7] کم را به همراه گلیسرول[8] نرم شده و اسید استئاریک[9](SA)، اسید لوریک[10](LA)، موم زنبور عسل[11](BW) و یا موم پارافین[12](PW) و با استفاده از روش پوشش‌دهی و روش امولسیون تهیه کردند. در تمام فیلم‌های تشکیل شده، هنگامی که طول زنجیره اسید چرب و درجه اشباع کردن آن افزایش می‌یافت، نفوذپذیری به بخارآب(WVP) کاهش پیدا می‌کرد. در میان ترکیبات آبگریز، استفاده از لایه موم پارافین به منظور تشکیل فیلم دو لایه‌ای باعث کاهش(WVP) به میزان ۹۹/۸٪ در فیلم پایه پکتینات[13] شد. همان میزان موم پارافین در تهیه فیلم امولسیونی باعث کاهش کمتر(WVP) نسبت به فیلم دولایه‌ای شد. در شرایط مشابه، هنگامی که اسید لوریک[14] یا موم زنبور عسل(BW) به پوشش سطحی فیلم‌ها اضافه شد در مقایسه با تعلیق چربی در محلول پکتینی قبل از شکل‌دهی، فیلم‌هایی با ویژگی بازدارندگی بالاتری نسبت به رطوبت به دست می‌آمد؛ اما معایب تشکیل فیلم‌های دولایه در مقایسه با فیلم‌های امولسیونی، دو مرحله‌ای بودن فرآیند تهیه فیلم دو لایه‌ای و اجبار به استفاده از حلال آلی می‌باشد. کمپر[15] و فنما[16] فیلم‌های دو لایه، مرکب از پایه پلی‌اتیلن گلیکول[17](PEG) نرم شده – هیدروکسی پروپیل متیل سلولز[18](HPMC) و یک لایه فوقانی چربی تهیه کردند[۸،۷]. فیلم‌های دو لایه با دو روش پوشش‌دهی و روش امولسیون ساخته شدند. روش

1- Emulsifier
2- Water Vapor Permeability(WVP)
3- Oxygen Permeability(OP)
4- Hydrophobe

5- Schultz
6- Pectin
7- Methoxyl
8- Glycerol
9- Stearic Acid
10- Luric Acid
11- Bee Wax
12- Paraffin Wax
13- Pectinat
14- Lauric Acid
15- Kamper
16- Fennema
17- Poly Ethylene Glycol(PEG)
18- Hydroxy Propyl Methyl Cellulose(HPMC)

پوشش‌دهی شامل قرار گـرفتن مـواد چربـی بـر روی فـیلم (HPMC :PEG) و روش امولسیون با اضافه کردن چربی بـه طور مستقیم به محلول آبی– اتانولی فـیلم (HPMC : PEG) در دمای بیش از نقطه ذوب چربی و سپس شکل‌دهـی آن در حالت داغ و خشک کـردن در دمـای ۹۰°C تولیـد شـد و از آنجایی که (HPMC) امولسیفایر مؤثری نمی‌باشد، فاز چربـی از مخلوط جدا شده و تشکیل دو لایه پیوسته که شـامل یـک لایه چربی بالای (HPMC: PEG) می‌باشد، می‌دهـد. در ایـن مطالعه، همانند کار شولتز و همکاران [٦] نتیجه‌گیری شد کـه فیلم‌های کامپوزیت با افزایش درجه اشباعیت چربـی و طـول زنجیره اسیدهای چرب، باعث افزایش مقدار بازدارنـدگی در برابر نفوذ رطوبت می‌شوند. همچنـین خاصـیت ممـانعتی در برابـر رطوبـت، هنگـام افـزودن مخلـوط اسـید اسـتئاریک– پالمیتیک[1] به سامانه تشکیل فـیلم قبـل از شـکل‌گیـری آن در روش امولسیون نسبت به روش پوشش‌دهی افزایش می‌یابـد. عـلاوه بـر ایـن، فـیلم دو لایـه سـاخته شـده بـه روش تـک مرحله‌ای از انعطاف‌پذیری و مقاومـت مکـانیکی بـالاتری در مقایسه با فـیلم دولایـه‌ای کـه در دو مرحلـه سـاخته شـده و شکننده می‌باشند، برخوردارند. فیلم‌ها توسط امولسیون کردن موم زنبور عسل با(MC:PEG) و خشک کردن آن‌ها در دمای اتاق به مدّت ٢٤ ساعت، و یا توسط پوشش دادن فـیلم‌هـای (MC:PEG) با موم زنبور عسل ذوب شده تهیه شدند.

بهترین نتایج در کاهش دادن نفوذپذیری بـه بخـار آب توسط روش پوشش‌دهی دو مرحله‌ای بـه دسـت آمـد کـه می‌تواند با رسوب[2](PW) در یک لایه پیوسته توضـیح داده شـود. اسـکن کـردن سـطح فـیلم‌هـای امولـسیونی بـا میکروسکوپ الکترونی یک سطح غیریکنواخـت را نـشان داد که انتقال رطوبت را از طریق مناطق غیـربلـوری فاقـد (PW)امکان‌پذیر می‌سازد. این نتایج نشان داد کـه فـیلم دو لایه را نمی‌توان با استفاده از روش امولسیون تشکیل داد و توانایی یک ماده آبگریز بـرای کـاهش انتقـال رطوبـت بـه میزان همگن بـودن و توزیـع آن در سـامانه بـستگی دارد. پارک[3] و همکاران [١١] فـیلم‌هـای چنـدلایـه‌ای را توسـط ریخـــتن محلـــول زئـــین– اســـید چـــرب بـــر روی فیلم(MC:PEG) تهیه کردند. نتایج نشان داد که نفوذپذیری به بخارآب با افزایش طول زنجیره و غلظـت اسـید چـرب کاهش می‌یابد. بهترین(WVP) بـا فـیلم‌هـای حـاوی ٤٠٪ مخلوط استئاریک– پالمیتیک اسید به دست آمد. از آنجایی که لایه زئین– اسـید چـرب در آب نـامحلول اسـت، ایـن فیلم‌ها ممکن است در مواد غذایی بـا رطوبـت بـالا مـورد استفاده قرار گیرند. با این حال، استفاده از حلال‌های آلـی یـک نقطـه ضـعف قابـل توجّـه مـی‌باشـد. دبوفـورت[4] و همکاران[١٢] دو فیلم دولایه‌ای متشکل از یـک لایـه پایـه متیل سلولز و یک لایه پوششی تـری‌گلیـسرید و یـا آلکـان تهیه کردند(شکل ٢) و اثر میزان چربی جامد، ضخامت و نقطه



شکل ٢- تأثیر میزان چربی جامد بر سرعت انتقال بخار آب در فیلم دو لایه‌ای بر پایه متیل سلولز[١٢]

1- Palmitic

2- Sediment Pore Water

3- Park

4- Debeaufort

و نقطه ذوب لایه چربی را بر روی خواص مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌ها مورد بررسی قرار دادند. فیلم-MC) (PEGدر محلول الکلی آب- اتیل تهیه شد و در دمای ۵۰°C و رطوبت نسبی ٪۷ خشک شد و مخلوط چربی در حالت مذاب مورد استفاده قرار گرفت. لایه چربی تری‌گلیسرید شامل مخلوطی از روغن هیدروژنه پالم و تری اولئین بود در حالی که لایه آلکان شامل مخلوطی از روغن پارافین و موم پارافین بود. خواص مکانیکی فیلم‌های به دست آمده عمدتاً به متیل سلولز به عنوان پلیمر پایه نسبت داده شد. با این حال، چربی‌های مایع، هم تری اولئین و هم روغن پالم، اثر ضدنرم‌کنندگی بر روی شبکه هیدروکلوئید[1] را داشتند. خواص بازدارندگی در برابر رطوبت، تابع ماهیت چربی (آلکان یا تری گلیسرید) می‌باشد و هنگامی که میزان چربی از ۰ تا ۸۰٪ تغییر می‌کند این خاصیت ۵ تا ۲۰ برابر کاهش می‌یابد. ولر[2] و همکاران [۱۳] به بررسی ویژگی‌های مکانیکی، (WVP) و شاخص‌های رنگ فیلم‌های لیپید- زئین تک لایه و دو لایه پرداختند. فیلم‌های زئینی از محلول آبی- اتانولی حرارت دیده در دمای (٦٠°C) قالب‌گیری شدند و با گلیسیرین و پلی‌اتیلن گلیکول نرم شدند. فیلم‌های دو لایه با پوشش دادن فیلم‌های زئین خشک شده با تری گلیسریدهای متوسط زنجیر، موم سورگوم[3] یا موم کارنابوآ[4](CW) ساخته شدند. استفاده از لایه چربی (WVP) را تا ۹۸/۷ درصد کاهش داد و منجر به تولید فیلم‌هایی با قابلیت انعطاف‌پذیری بالاتر شد؛ اما مقاومت کششی به وسیلهٔ استفاده از چربی بهبود پیدا نکرد. فیلم دو لایه، رنگ زرد کمی داشت و مات‌تر از فیلم‌های تک لایه‌ای بود. گنتارد[5] و همکاران [١٤] به بررسی خواص بازدارندگی رطوبتی فیلم‌های دو لایه متشکل از گلوتن گندم[6] (WG) به عنوان لایه ساختاری و یک لایه نازک از چربی به عنوان مانع رطوبت پرداختند. فیلم‌ها با رسوب دادن لایه چربی(هم در حلال و هم به صورت مذاب) بر روی سطح فیلم گلوتن گندم نرم شده با گلیسرول تهیه شدند. در میان چربی‌های مورد مطالعه، موم زنبورعسل مؤثرترین کاهش‌دهنده (WVP) بوده و پس از آن موم پارافین و موم(CW) مؤثر بوده‌اند. در روش حلال، یک سوسپانسیون اتانولی از موم زنبور عسل در دمای ۷۰°C تهیه و روی فیلم پایه ریخته شد و سپس در دمای ۳۰°C خشک شد. در روش چربی مذاب، موم زنبور عسل در دمای ۱۰۰ °C ذوب شده و روی فیلمی که قبلاً تشکیل شده بود، پخش می‌شود. استفاده از روش چربی مذاب، منجر به تولید فیلم دو لایه با نفوذپذیری پایین‌تر نسبت به روش حلال شد. این امر به این واقعیت نسبت داده شد که (BW)[7] فقط به میزان اندکی در اتانول گرم قابل حل است که باعث می‌شود یک لایه از(BW) با پیوستگی کمتری بر روی سطح فیلم تشکیل شود. مشکل مشاهده شده در این فیلم، این بود که لایه چربی به راحتی از فیلم پایه گلوتن گندم جدا می‌شد. چسبندگی لیپیدها با اضافه کردن ترکیب استر دی استیل تارتاریک مونوگلیسیرید (DTM)[8] در فیلم پایه افزایش می‌یابد که منجر به کاهش نفوذپذیری هم می‌شود. همچنین افزایش مقدار چربی باعث کاهش شدید(WVP) در فیلم شد.

هاچینسون و کروچا[9] [۱۵] سه نوع فیلم کامپوزیت را که از پروتئین ایزوله آب پنیر و موم زنبور عسل تشکیل شده بود طی دو مرحله تهیه کردند که موم زنبور عسل به صورت امولسیون آبی[10]، دیسپرسیون اتانولی[11] و یا به صورت مذاب به عنوان لایه دوم بر روی آن قرار داده شد. همچنین یک فیلم دو لایه‌ای به روش یک مرحله‌ای با استفاده از چربی زیاد به صورت ذرّات ریز و امولسیون پروتئین ایزوله آب پنیر و موم زنبورعسل ساخته شد. در

1- Hydrocolloid
2- Weller
3- Sorghum
4- Carnauba Wax
5- Gontard
6- Wheat Gluten

7- Black – and White Film
8- Diacetyl Tartaric Ester of Monoglycerides
9- Hutchinson and Krochta
10- Aqueous Emulsion
11- Ethanolic Dispersion

بررسی روند فیلم‌های دو مرحله‌ای، مشخص شد که کیفیت آن‌ها بسیار متغیر است که پیش‌بینی اثربخشی آن‌ها به عنوان یک مانع رطوبت را دشوار می‌سازد. فیلم دولایه‌ای که در آن از موم زنبور عسل به صورت مذاب استفاده شد پایین‌ترین میزان(WVP) را نشان داد و لایه موم زنبورعسل ذوب شده به تنهایی باعث کاهش (WVP) به اندازه دو واحد بر روی فیلم پایه می‌شود. فیلم دو لایه‌ای یک مرحله‌ای با موفقیت تشکیل نشد. با این حال، محققان نشان دادند که حرارت‌دهی ناچیز فیلم دو لایه‌ای شکل گرفته در یک مرحله، می‌تواند باعث کاهش حدود ٪۵۰ (WVP) شود که معادل (WVP) فیلم دولایه‌ای به صورت امولسیون آبی و دیسپرسیون اتانولی می‌باشد؛ اما حدود ٪۵۰ موم زنبور عسل کمتری دارد.

٤- خواص فیلم‌های امولسیونی

ماهیت برهمکنش پروتئین - چربی یا بین پلی‌ساکارید - چربی، تعیین‌کننده ویژگی‌های فرمولاسیون فیلم‌های امولسیونی است. در مورد امولسیون‌های چربی- پروتئین، پروتئین‌ها نقش عمده‌ای در ایجاد پایداری در این سامانه‌ها بازی می‌کنند. با توجّه به ویژگی دوگانه دوست بودن پروتئین‌ها، آن‌ها در سطح بین پروتئین- چربی جهت‌گیری می‌کنند، به طوری که گروه‌های غیر قطبی به سمت فاز روغنی و گروه‌های قطبی به سمت فاز آبی قرار می‌گیرند. بنابراین، پایداری امولسیون‌ها ناشی از تعادل بین نیروهای مختلف با ماهیت‌های مختلف به ویژه نیروهای الکترواستاتیک و هیدروفوب می‌باشد. در حالی که امولسیون‌های پروتئین- چربی عمدتاً توسط نیروهای الکترواستاتیک تثبیت می‌شوند، پلی‌ساکاریدها امولسیون‌ها را توسط اثرات استئاریک تثبیت می‌کنند. به منظور تثبیت مناسب، پلی‌ساکاریدها باید به شدّت به سطح چربی متصل شوند و یک لایه پلیمری با ضخامت قابل قبول تشکیل دهند[۲۰]؛ اما، در بسیاری از موارد، پلی‌ساکاریدها دارای خصوصیت آمیفیلیک[1] محدود هستند، به طوری که افزودن امولسیفایر[2] برای بهبود ثبات امولسیون لازم می‌باشد.

1- Amphiphilic
2- Emulsifier

مطالعات متعدّدی برای ساخت فیلم های امولسیونی با خواص بازدارندگی مطلوب انجام گرفته است[٤]. مسائل مربوط به نوع چربی، محل[3]، کسر حجمی[4]، فاز چند شکلی[5] و شرایط خشک کردن در فیلم‌های کامپوزیت امولسیونی به عنوان عوامل مؤثر بر خواص بازدارندگی فیلم‌های امولسیونی بر پایه پروتئین - پلی‌ساکارید مورد توجّه قرار گرفته است. همانطور که در مورد فیلم‌های دو لایه اشاره شد. ویژگی بازدارندگی در برابر بخار آب در فیلم‌های امولسیونی به نوع چربی، به میزان قطبیت و درجه اشباع چربی بستگی دارد [۱۷،۱۰]. بنابراین، اسیدهای چربی که نقطه ذوب بالایی دارند، مونوگلیسریدها، روغن‌های هیدروژنه و موم‌ها موانع چربی مفیدی می‌توانند محسوب شوند [۱۸]. همچنین مک‌هاگ و کروچتا[۱۹] نشان دادند که خواص بازدارندگی در برابر رطوبت در فیلم‌های امولسیونی چربی- پروتئین، زمانی که طول زنجیره هیدروکربنی برای الکل‌های چرب و مونوگلیسریدها از ١٤ به ١٨ اتم کربن افزایش پیدا می‌کند بهبود می‌یابد. در این گونه فیلم‌های امولسیونی(پروتئین- چربی)، موم زنبور عسل و اسیدهای چرب تأثیر بیشتری بر کاهش نفوذپذیری به بخار آب از الکل‌های اسید چرب که با بزرگی قطبیت چربی همراه است، دارند. همچنین اندازه‌گیری (WVP) نشان داد که برخی از امولسیون‌ها در طول خشک شدن شکسته می‌شوند، زیرا مقادیر مختلفی از (WVP) به دست آمد که این مقدار به جهت‌گیری طرف غنی از لیپید امولسیون به سمت رطوبت نسبی بالا یا پایین محیط بستگی دارد. کولچ و لابوزا [۲۰] نیز بهبودهایی در بازدارندگی در برابر رطوبت فیلم‌های متیل سلولز و فیلم‌های خوراکی بر پایه اسیدهای چرب هنگامی که طول زنجیره از ۱۲ به ۱۸ اتم افزایش می‌یابد، نشان دادند؛ اما هنگامی که طول زنجیره از ۱۸ به ۲۲ افزایش یافت رفتار تغییر کرد. این نتایج با حالت فیزیکی و نوآرایی‌های مورفولوژیکی اسیدهای چرب تشکیل‌دهنده فیلم در ارتباط

3- Location
4- Volume Fraction
5- Polymorphic Phase

است. آنالیز فلورسانس[1] نشان داد که فیلم‌های حاوی اسید استئاریک گلبول‌های اسید بیشتری را که به صورت ریزپخش شده‌اند، نشان می‌دهد و شبکه پیچیده‌تری از فیلم‌هایی که با اسیدهای چرب دیگر فرموله شده‌اند، دارند. این پیچیدگی احتمالاً منجر به افزایش پیچ وخم مسیر برای حرکت مولکول‌های آب در طول سامانه شده و باعث کاهش (WVP) می‌شود [٤]. درجه اشباع بودن اسیدهای چرب نیز بر میزان بازدارندگی در برابر رطوبت فیلم‌های امولسیون تأثیر می‌گذارد. ریم و همکاران [٢١] دریافتند هنگامی که درجه اشباع بودن اسیدهای چرب در فیلم امولسیونی ایزوله پروتئین سویا کاهش می‌یابد. نفوذپذیری در برابر بخارآب در این فیلم‌ها افزایش پیدا می‌کند. به طور مشابه، فیلم امولسیونی تهیه شده با اسید اولئیک دارای (WVP) بالاتر از اسید استئاریک اشباع است. خواص مکانیکی فیلم‌های امولسیونی اسید چرب – ایزوله پروتئین سویا نیز تحت تأثیر میزان اسید چرب تلقیح شده داخل فیلم، طول زنجیره و درجه اشباع بودن آن قرار می‌گیرد. استحکام کششی زمانی که اسیدهای چرب تا ٢٠٪ و بیشتر از آن اضافه می‌شوند، کاهش می‌یابد و همچنین درصد افزایش طول تا نقطه پارگی نیز با افزایش غلظت اسید چرب، کاهش پیدا می‌کند. شلهمر و کروچتا مشاهده کردند که WVP فیلم‌های امولسیونی ایزوله پروتئین آب پنیر، با نفوذپذیری چربی خالص ارتباطی ندارد؛ اما به خواص ویسکوالاستیک[2] آن مربوط می‌شود. فیلم‌های امولسیونی با موم کاندلیلا[3]، موم کارنابوآ ، موم زنبورعسل، جزء چربی شیر بدون آب[4](HAMFF) تهیه شدند. موم کاندلیلا و موم کارنابوآ، موادی با پایین‌ترین نفوذپذیری به بخار آب، فیلم‌های امولسیونی با بالاترین(WVP) را تولید کردند درحالی که موم زنبورعسل و جزء چربی شیر بدون آب، موادی با بالاترین(WVP)، اجازه تشکیل فیلم‌های امولسیونی با بالاترین میزان چربی و پایین‌ترین میزان(WVP) را می‌دهند. با وجود کاهش مستمر(WVP) در فیلم امولسیونی با افزایش میزان چربی، برخی از مطالعات یک میزان بحرانی چربی را نشان دادند که بالاتر از آن حد، ویژگی نفوذپذیری به بخار آب بهبود نمی‌یابد. به عنوان مثال، فیلم امولسیونی (SA: MC: PEG) حداقل (WVP) را با حدود ١٤٪ میزان اسید استئاریک نشان می‌دهد که فراتر از آن میزان (WVP) افزایش می‌یابد. فیلم‌های امولسیونی بر پایهٔ گلوتن گندم نیز کاهش (WVP) را با افزایش مقدار چربی نشان می‌دهند؛ اما اثر چربی روی میزان نفوذپذیری به بخارآب به میزان آبگریزی چربی، دمای ذوب، درجه غیراشباعیت و فعل و انفعالات گلوتن با چربی در فیلم بستگی دارد [١٧]. مکهوگ و کروچتا [٢٢]مشاهده کردند که در یک کسر حجمی ثابت از موم زنبورعسل، کاهش اندازه ذرّات چربی به طور قابل توجّهی با کاهش خطی نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های امولسیونی بر پایه ایزوله پروتئین آب پنیر در ارتباط است. این نتیجه می‌تواند با حضور تعداد زیادی ذرّات چربی که به طور یکنواخت در سامانه پراکنده شده‌اند، تشریح شود که باعث افزایش طول مسیر پر پیچ وخم برای حرکت مولکول‌های آب از میان فیلم‌های کامپوزیت می‌شود. به منظور بررسی اثر اندازه ذرّات بر کارایی فیلم‌های امولسیونی لیپید- پروتئین آب پنیر، پرز گاگو و کروچتا[5] مطالعاتی در زمینهٔ اثر اندازه ذرّات چربی بر روی(WVP) و خواص مکانیکی فیلم‌های امولسیونی با محتوای چربی کم و زیاد در دماهای خشک کردن متفاوت انجام دادند. در این مطالعه، آن‌ها نشان دادند که اثر ذرّات چربی روی(WVP) و خواص مکانیکی، تحت تأثیر میزان چربی و جهت‌گیری فیلم در طول اندازه‌گیری(WVP) می‌باشد. افزایش میزان چربی باعث کاهش اندازه ذرّات چربی و(WVP) در فیلم امولسیونی(WPI-BW) می‌شود که احتمالاً به دلیل افزایش تثبیت پروتئین در سطح مشترک چربی- پروتئین می‌باشد، به همین دلیل میزان چربی در فیلم مهم‌تر شده است. این

1- Fluorescence
2- Viscoelastic
3- Candelilla Wax
4- Hard Anhydrous Milk Fat Fraction(HAMFF)
5- McHUGH and Krochta

اثر به نظر می‌رسد توسط افزایش استحکام کشش فیلم حمایت شود. برای فیلم‌هایی که فاز چربی آن در طول خشک کردن جدا می‌شود، (WVP) تحت تأثیر اندازه ذرّات چربی قرار نمی‌گیرد. به خصوص زمانی که فاز غنی شده لیپیدی به سمت رطوبت نسبی بالای محیط قرار می‌گیرد، زیرا بخار آب در برابر یک سد بزرگ‌تری از فاز غنی شده لیپیدی قرار می‌گیرد که اثر اندازه چربی را مضمحل می‌کند. شروین[1] و همکاران اثر نوع اسید چرب را روی ریز ساختار فیلم پروتئین آب پنیر- اسید چرب بررسی کردند که می‌تواند بعضی از تفاوت‌های عملکردی فیلم‌های ساخته شده با پروتئین آب پنیر- اسید چرب را توضیح دهد. امولسیون اسیدهای چرب اشباع از ۲۲-۱٤ اتم کربن و ایزوله پروتئین آب پنیر توسط سیّال کننده‌های میکرو ساخته شد و توسط میکروسکوپ نوری پلاریزه[2] به همراه آنالیز تصاویر دیجیتالی، تجزیه و تحلیل شد. نتایج نشان داد که اندازه ذرّات با افزایش طول زنجیره اسیدهای چرب افزایش می‌یابد و حداقل دو اندازه در ذرّات اسید چرب در هر فیلم مشاهده شد که می‌تواند تفاوت در نوع روش تشکیل کریستال‌ها در طول خشک شدن را نشان دهد. علاوه بر اثر اندازه ذرّات چربی، دبی فورت و ویلی[3] اثر توزیع ذرّات چربی را نیز مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده کردند که هرچه توزیع ذرّات چربی همگن‌تر باشد نفوذپذیری در برابر بخار آب نیز در فیلم امولسیونی PEG: MC : PW کاهش می‌یابد. فیلم‌ها با اضافه کردن موم پارافین به (MC: PEG) در محلول آب- اتانول در ۷۵°C، در حضور امولسیفایرهای مختلف، دماهای خشک کردن متفاوت (۲۵- ٤۵°C)، رطوبت‌های نسبی۱۵تا٤۰٪ و سرعت هوای(۲m/s-۰) تهیه شدند. در شرایط خشک کردن، بی‌ثباتی امولسیونی قوی در طول خشک کردن منجر به افزایش قطر متوسط گلبول‌ها شد. کمترین سرعت خشک کردن (دمای پایین، رطوبت نسبی بالا و هوای ساکن) منجر به بالاترین مقاومت کششی و درصد کشش تا پارگی و همچنین کمترین نفوذپذیری به بخارآب شد. با این حال، خشک کردن با سرعت بالا منجر به تولید فیلم‌ها با تعداد زیادی حباب و سوراخ شد. پرووال[4] و همکاران اثر نوع چربی را روی خواص بازدارندگی و خواص مکانیکی فیلم‌های بر پایه آرابینوگزیلان[5] حاوی اسید پالمیتیک، اسید استئاریک[6]، تری اولئین، و روغن پالم هیدروژنه مورد بررسی قرار دادند. در مقایسه با دیگر فیلم‌های با پایهٔ هیدروکلوئیدی، نفوذپذیری در برابر بخارآب در فیلم‌های امولسیونی به طور عمده به ماهیت فاز آرابینوگزیلان پیوسته و در درجه دوم به نوع چربی بستگی دارد. در این مطالعه، ارتباط بین اندازه ذرّات چربی و(WVP) پایه‌گذاری شد. زیرا اندازه ذرّات چربی و توزیع آن با نوع چربی تغییر می‌کند. برای درک بهتر تأثیر ساختار فیلم‌های آرابینوگزیلان- روغن هیدروژنه هسته پالم روی خواص عملکردی شان، فان[7] و همکاران مطالعاتی را بر روی اثر استرهای ساکاروز با درجات مختلف استریفیکاسیون[8] (استفاده شده به عنوان امولسیفایر) روی پایداری ساختار فیلم‌های امولسیون انجام دادند. نتایج نشان داد که اضافه کردن امولسیفایر اثر زیادی بر پایداری امولسیون دارد و اثربخشی استرهای ساکاروز نه تنها وابسته به درجه استریفیکاسیون می‌باشد، بلکه به طور عمده به غلظت آن نیز بستگی دارد. بنابراین، محققان نتیجه گرفتند که بهبود خواص بازدارندگی رطوبتی در فیلم‌های کامپوزیت هم توسط ثبات امولسیون در طول خشک کردن و هم توزیع همگن گویچه‌های چربی بسیار کوچک در مقطع عرضی فیلم انجام می‌شود. از آنجایی که توزیع چربی در ماتریس، خواص بازدارندگی رطوبتی فیلم‌های امولسیونی را می‌تواند تحت تاثیر قرار دهد برخی از مقالات روی اثر فرآیند اصلی که می‌تواند پایداری امولسیون را تحت تأثیر قرار دهد و در نتیجه بر مورفولوژی[9] فیلم تولید شده مؤثر باشد کار کرده‌اند. فان و

1- Sherwin
2- Polarized
3- Debeaufort and Voilley

4- Péroval
5- Arabinoxylan
6- Stearic
7- Phan
8- Esterification
9- Morphology

همکاران تأثیر ساختار فیلم‌های متشکل از امولسیون‌ها بر پایه آرابینوگزیلان- روغن هیدروژنه هسته پالم و تأثیر امولسیفایرها روی خواص عملکردی‌شان در طول خشک کردن را مطالعه کردند. فیلم با استرهای ساکارز (امولسیفایر) که مقادیر (HLB)[1] مختلفی دارند، تهیه شدند و در سه دمای مختلف ۳۰، ٤٠ و ۸۰°C خشک شدند. نتایج نشان داد که امولسیفایر اثر زیادی بر ثبات ساختار فیلم های امولسیونی دارد. علاوه بر این، افزایش دمای خشک کردن، ثبات فیلم امولسیونی را تحت تأثیر قرار داد که فیلم‌هایی با ساختار شبیه فیلم‌های دولایه تولید کرد و بدین ترتیب نفوذپذیری فیلم کاهش یافت.

۵- نتیجه گیری

تلقیح مواد چربی به داخل فیلم‌های پروتئینی و پلی‌ساکاریدی برای تشکیل فیلم‌های خوراکی کامپوزیتی، پتانسیل بالایی برای بهبود خاصیت بازدارندگی رطوبتی این فیلم ها دارد. جزء لیپیدی آبگریز می‌تواند یک لایه پیوسته بر روی فاز پروتئینی یا پلی‌ساکاریدی هیدروفیل تشکیل دهد و یا در داخل پلیمر پایه آبدوست، برای تشکیل فیلم‌های امولسیونی، پخش شود. در فیلم‌های امولسیون و دولایه، نفوذپذیری به بخارآب به طور عمده به قطبیت و درجه اشباع بودن چربی بستگی دارد. برای این منظور، اسیدهای چرب با نقطه ذوب بالا، مونوگلیسیریدها، چربی‌های هیدروژنه و موم‌ها، موانع چربی خوراکی مفیدی هستند. فیلم‌های دولایه می‌توانند طی یک یا دو مرحله تشکیل شوند. فیلم‌های دولایه‌ای که طی دو مرحله تشکیل می‌شوند بهترین ویژگی‌های بازدارندگی رطوبتی را فراهم می‌کنند. این روش نیازمند دو مرحله مختلف قالب‌گیری و خشک کردن می‌باشد و کاربرد لایه آبگریز نیازمند استفاده از دماهای بالا و یا حلال می‌باشد؛ اما فیلم‌های دولایه تمایل به ورقه ورقه شدن دارند و خواص مکانیکی ضعیفی در مقایسه با فیلم‌های امولسیون نشان می‌دهند. در روش یک مرحله‌ای، فیلم دولایه‌ای به علت ناپایداری امولسیون تشکیل می‌شود. این تنها با استفاده از مخلوط پالمیتیک- استئاریک اسید در محلول اتانولی- آبی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز و خشک کردن در دماهای بالای نقطه ذوب اسید چرب قابل دستیابی است. فیلم‌های کامپوزیت امولسیونی تنها به یک مرحله قالب‌گیری و خشک کردن برای تشکیل فیلم نیاز دارند؛ اما خواص بازدارندگی ضعیف‌تری را در برابر رطوبت نسبت به فیلم‌های دولایه نشان می‌دهند. نوع لیپید، محل، کسر حجمی و شرایط خشک کردن در فیلم‌های کامپوزیت امولسیونی به عنوان عوامل تأثیرگذار در خواص بازدارندگی فیلم‌های امولسیون بر پایه پروتئین و پلی‌ساکارید بررسی شدند. نتایج نشان داد که خواص بازدارندگی فیلم‌های امولسیون در برابر رطوبت، می‌تواند به وسیله استفاده از لیپیدهای ویسکوالاستیک، افزایش میزان چربی، کاهش اندازه ذرّات چربی و بهبود شرایط خشک کردن فیلم توسعه و بهبود یابد.

٦- منابع

۱. طلوعی، ه، (۱۳۸۹)، «**روش‌های نوین بسته‌بندی مواد غذایی**»، چاپ اول، تهران: انتشارات ترویج کشاورزی.

۲. عبدالملکی، خ. ف. م، میر، ن.(۱۳۹٤)، «**استفاده از پوشش‌های خوراکی به عنوان بسته‌بندی زیستی برای نگهداری پنیر**» فصلنامه علوم و فنون بسته‌بندی، شماره ۲۱. سال ششم. ۵۵-٤٤.

۳. دارایی، ع. میرزایی، ح.ل. دهقانی، م.ر(دی ماه ۱۳۹۱).« **خاصیت بازدارندگی فیلم‌های خوراکی در برابر بخار آب و روش‌های بهبود آن**» فصلنامه علوم و فنون بسته‌بندی، شماره۱۲ . سال سوم. ۵۹-۵۰.

٤. مصلحی، ز. عراقی، م. مصلحی، م.(مردادماه ۱۳۹۲).«**اثر ماندگاری پوشش خوراکی متیل سلولز در مغز پسته در طول نگهداری**». فصلنامه علوم و فنون بسته‌بندی، شماره ١٤. سال چهارم. ٦٩-٦٢.

5. Debeaufort, F., M. MARTIN-POLO, and A. Voilley,

1- Hydrophilic Lipophilic Balance(HLB)

(1993). Polarity homogeneity and structure affect water vapor permeability of model edible films. Journal of food science, 58(2): p. 426-429.
6. Schultz, T., et al., (1949). **"Permeability of Pectinate Films to Water Vapor".** The Journal of physical chemistry, 53(9): p. 1320-1330.
7. Kamper, S. and O. Fennema, (1984**)."Water vapor permeability of edible bilayer films".** Journal of food science, 49(6): p. 1478-1481.
8. Kamper, S. and O. Fennema, (1984). **"Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film".** Journal of food science, 49(6): p. 1482-1485.
9. Kester, J. and O. Fennema, (1989). **"An edible film of lipids and cellulose ethers: barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation".** Journal of food science, 54(6): p. 1383-1389.
10. Martin-Polo, M., C. Mauguin, and A. Voilley, (1992). **"Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer".** 1. Influence of the film preparation technique. Journal of agricultural and food chemistry, 40(3): p. 407-412.
11. Park, J., et al., (1994**). "Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films".** Journal of food science, 59(4): p. 916-919.
12. Debeaufort, F., et al., (2000). **"Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films".** Journal of membrane science, 180(1): p. 47-55.
13. Weller, C.L., A. Gennadios, and R.A. Saraiva, (1998**)."Edible bilayer films from zein and grain sorghum wax or carnauba wax".** LWT-Food science and technology, 31(3): p. 279-285.
14. Gontard, N., et al., (1995**). "Water vapour permeability of edible bilayer films of wheat gluten and lipids".** International journal of food science & technology, 30(1): p. 49-56.
15. Hutchinson, F. M. and Krochta, J. M. (2002). **"Moisture barrier properties of whey protein-beeswax bilayer composite films".** In: Moisture barrier properties of whey protein isolate-lipid composite films and coatings, pp. 1948. Master Thesis
16. Callegarin, F., et al., (1997). **"Lipids and biopackaging".** Journal of the american oil chemists' society, 74(10): p. 1183-1192.
17. Gontard, N., et al., (1994**). "Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties".** International journal of food science & technology, 29(1): p. 39-50.
18. Morillon, V., et al., (2002). **"Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review".** Critical reviews in food science and nutrition, 42(1): p. 67-89.
19. McHugh, T.H. and J.M. Krochta, (1994). **"Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion films".** Journal of the american oil chemists' society, 71(3): p. 307-312.
20. Koelsch, C. and T. Labuza, (1992). **"Functional, physical and morphological properties of methyl cellulose and fatty acid-based edible barriers".** Lebensmittel-wissenschaft+ technologie, 25(5): p. 404-411.
21. Rhim, J.-W., et al., (1999). **"Physical characteristics of emulsified soy protein-fatty acid composite films".** Sciences des aliments, 19(1): p. 57-71.
22. McHUGH, T.H. and J. Krochta, (1994). **"Dispersed phase particle size effects on water vapor permeability of whey protein-beeswax edible emulsion films".** Journal of food processing and preservation, 18(3): p. 173-188.

آدرس نویسنده

تهران- دانشگاه علـوم پزشـکی شـهید بهـشتی- دانشکده علوم تغذیـه و صـنایع غـذایی- گـروه آموزشی علوم و صنایع غذایی.