

# خاصیت بازدارندگی فیلم‌های خوراکی در برابر بخار آب و روش‌های بهبود آن

عیسی دارابی<sup>۱\*</sup>، حبیب اله میرزایی<sup>۲</sup>، روح الله تجلی<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت مقاله: آبان ماه ۱۳۹۱

تاریخ پذیرش مقاله: دی ماه ۱۳۹۱

## چکیده

### واژه‌های کلیدی

نفوذپذیری به بخار آب<sup>۹</sup> (WVP)، فیلم خوراکی، بیوپلیمر<sup>۱۰</sup> و خاصیت بازدارندگی<sup>۱۱</sup>.

### ۱- مقدمه

تبادل رطوبتی بین مواد غذایی و محیط می‌تواند مشکلاتی از قبیل: کاهش کیفیت ارگانولپتیک<sup>۱۲</sup> در مواد غذایی جاذب الرطوبه، افت آب (دهیدراسیون<sup>۱۳</sup>) در محصولات که فشار بخار آب در آن‌ها بالاتر از فشار بخار آب محیط است (میوه‌ها و سبزیجات)، گسترش فسادهای میکروبی، شیمیایی و آنزیمی در نتیجه افزایش فعالیت آبی و کاهش ارزش اقتصادی برخی از مواد غذایی مانند غلات در پی از دست دادن آب را ایجاد کند (۱). به منظور جلوگیری از بروز این مشکلات یا به حداقل رساندن آن‌ها می‌توان از سامانه‌های بسته‌بندی استفاده کرد.

کاربرد مواد پلاستیکی به عنوان مواد بسته‌بندی به دلایل مختلفی از قبیل: هزینه پایین، دسترسی آسان و برخی خصوصیات مطلوب مثل نرمی، سبکی و شفافیت بسیار افزایش یافته است. البته استفاده بیش از حد از پلاستیک‌های سنتزی<sup>۱۴</sup> به دلیل زیست تخریب‌ناپذیر بودن آن‌ها باعث ایجاد مشکلات جدی برای محیط زیست

استفاده از فیلم‌های خوراکی<sup>۴</sup> در بسته‌بندی مواد غذایی، مستلزم آن است که فیلم‌ها خواص کاربردی (خواص مکانیکی، بازدارندگی در برابر گازها، رطوبت و حرارتی) مطلوبی داشته باشند. در تولید فیلم‌های خوراکی عمدتاً از پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها<sup>۵</sup>، به دلیل توانایی آن‌ها در ایجاد شبکه پیوسته پلیمری استفاده می‌شود. ماهیت آبدوستی (هیدروفیل<sup>۶</sup>) فیلم‌های تولید شده از پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها باعث می‌شود که این قبیل فیلم‌ها نه تنها خاصیت بازدارندگی ضعیفی در برابر رطوبت داشته باشند بلکه به دلیل جذب آب و افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری، نفوذپذیری نسبت به اکسیژن و دی‌اکسید کربن را نیز افزایش دهند. جهت غلبه بر این مشکل، در فیلم‌ها می‌توان از روش‌هایی مثل: استفاده از فیلم‌های مرکب و نانوکامپوزیت‌ها<sup>۷</sup>، بهینه‌سازی شرایط تولید فیلم‌ها و اصلاح ساختار بیوپلیمرها<sup>۸</sup> استفاده کرد.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

(\* نویسنده مسئول: isa.darabi@yahoo.com)

۲- دانشیار گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- استادیار دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

- 4- Edible film
- 5- Polysaccharide
- 6- Hydrophil
- 7- Nanocomposite
- 8- Biopolymer

9- Water vapor permeability

10- Bio polymer

11- Barrier property

12- Organoleptic

13- Dehydration

14- Synthetic

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون  
**بسته‌بندی**

می‌شود. از طرف دیگر مهاجرت<sup>۱</sup> مواد نامطلوب (مواد نرم‌کننده، آنتی‌اکسیدان‌ها<sup>۲</sup> و پایدارکننده‌ها) از پلاستیک‌های سنتزی به درون مواد غذایی که تهدیدکننده سلامت انسان می‌باشند، باعث شده تحقیقات گسترده‌ای جهت پیدا کردن جایگزین مناسب برای پلاستیک‌های سنتزی جهت بسته‌بندی مواد غذایی صورت بگیرد. با استفاده از سامانه بسته‌بندی زیستی<sup>۳</sup> از جمله فیلم‌های خوراکی می‌توان بر مشکلات ناشی از بسته‌بندی پلاستیکی غلبه کرد. فیلم‌های خوراکی به لایه نازکی از مواد خوراکی گفته می‌شود که یا به عنوان پوشش در سطح مواد غذایی تشکیل می‌شوند یا به صورت یک فیلم پیرامون مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بیوپلیمرهای تشکیل‌دهنده فیلم‌های خوراکی می‌توانند از نوع پروتئین، پلی‌ساکارید یا لیپیدی<sup>۴</sup> باشند.

## ۲- عوامل مؤثر در بازدارندگی فیلم‌های خوراکی در برابر بخار آب و گازها از جمله اکسیژن

قابلیت بازدارندگی فیلم در برابر بخار آب عبارتست از: توانایی فیلم در کاهش تبادل رطوبت محصول بسته‌بندی شده یا پوشش داده شده با اتمسفر خارجی. نفوذپذیری نسبت به بخار آب در انواع فیلم‌های خوراکی مختلف تحت تأثیر عوامل مختلفی از قبیل: ماهیت بیوپلیمر، نوع و میزان نرم‌کننده‌ها<sup>۵</sup>، ضخامت فیلم، روش‌های تولید فیلم، شرایط محیطی و غیره قرار می‌گیرد (۲).

### ۲-۱- ماهیت بیوپلیمر

هر چقدر گروه‌های قطبی (مانند گروه‌های هیدروکسیل) و یونی در پلیمر بیشتر باشد و برهمکنش‌های قطبی - یونی نسبت به برهمکنش‌های غیرقطبی (آبگریز) نیز بیشتر باشد، نسبت به اکسیژن بازدارندگی بالاتری خواهند داشت. به دلیل اینکه بیشتر بیوپلیمرها شامل پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها<sup>۶</sup> که در تولید فیلم‌ها به کار می‌روند، حاوی گروه‌های قطبی بالایی هستند و بازدارندگی مطلوبی در برابر بخار آب ندارند (۱).  
نظم فضایی در ساختار پلیمر، مهم‌ترین شرط برای تشکیل نواحی بلوری است. هرچه قدر نظم فضایی در زنجیره‌های پلیمر بیشتر باشد، آن‌ها آسان‌تر به هم نزدیک شده و در کنار هم به صورت فشردتری قرار می‌گیرند. حضور زنجیره‌های جانبی حجیم موجب افزایش ممانعت فضایی و در نتیجه موجب کاهش میزان بلوری شدن

در تولید فیلم‌های خوراکی، عمدتاً از پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها به خاطر توانایی آن‌ها در تشکیل برهمکنش‌های پلی‌مری مطلوب و ایجاد شبکه پیوسته پلی‌مری، استفاده می‌شود. البته فیلم‌های تولید شده از این بیوپلیمرها حساسیت بسیار بالایی به آب داشته و مقاومت پایینی در برابر عبور رطوبت دارند. به طور کلی فیلم‌های خوراکی به دلیل ماهیت آبدوستی (هیدروفیل<sup>۵</sup>)، نسبت به فیلم‌های حاصل از پلی‌مرهای سنتزی بازدارندگی کمتری در برابر رطوبت دارند. ماهیت آبدوستی اکثر فیلم‌های خوراکی، نه تنها موجب پایین بودن بازدارندگی آن‌ها در برابر بخار آب می‌شود، بلکه با جذب آب توسط فیلم، تحرک زنجیره‌های پلیمر افزایش یافته و نفوذپذیری نسبت به گازهای مستقل (اکسیژن، دی‌اکسید کربن و نیتروژن) نیز افزایش می‌یابد (۲).

بنابراین فیلم‌های خوراکی که به جای فیلم‌های سنتزی برای بسته‌بندی مواد غذایی به کار می‌روند باید خواص بازدارندگی قابل قبولی در برابر رطوبت داشته باشند تا امکان استفاده از آن‌ها به عنوان مواد بسته‌بندی وجود داشته باشد.

- 1- Migratory
- 2- Anty oxidant
- 3- Biopackaging
- 4- Lipid
- 5- Hydrophil

6- Plasticizer

7- Carbohydrate

می‌شود. پلیمرهای زنجیر مستقیم تراکم‌پذیری بالاتری نسبت به انواع انشعابی دارند و در نتیجه بلورینگی<sup>۱</sup> آن‌ها بالاتر بوده و نفوذپذیری کمتری دارند. به عنوان مثال در فیلم‌های حاصل از نشاسته، نسبت آمیلوز<sup>۲</sup> به آمیلوپکتین<sup>۳</sup> تأثیر قابل توجهی روی نفوذپذیری به بخار آب دارد. با افزایش میزان آمیلوز، نفوذپذیری به بخار آب کاهش می‌یابد زیرا آمیلوز پس از خشک شدن فیلم، بلور تشکیل می‌دهد در حالی که آمیلوپکتین به صورت آمورف در می‌آید و انتشار بخار آب از طریق مناطق آمورف<sup>۴</sup> بسیار راحت‌تر از مناطق بلوری صورت می‌گیرد<sup>(۲)</sup>.

هر چقدر میزان اتصالات جانبی بین زنجیرهای پلیمر بیشتر باشد، ضریب انتشار و ضریب نفوذپذیری کمتر خواهد بود. برهمکنش‌های بین مولکولی، موجب نزدیک شدن زنجیره‌های پلیمر به هم و نظم یافتن آن‌ها در کنار یکدیگر می‌گردد و بنابراین موجب افزایش بلورینگی می‌گردد. با تنظیم pH در محلول‌های پروتئینی تشکیل‌دهنده فیلم، می‌توان اتصالات عرضی<sup>۵</sup> در فیلم‌ها را افزایش و بدین روش نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های پروتئینی را بهبود بخشید.

مواد بیوپلیمری معمولاً شامل بخش‌های آمورف و بلوری هستند و مقدار هر بخش بسته به نوع ماده می‌تواند متفاوت باشد. مواد آمورف و نیمه‌آمورف در دمای موسوم به دمای انتقال شیشه‌ای<sup>۶</sup> از حالت جامد شیشه‌ای به شکل لاستیکی درمی‌آیند. محدوده دمایی که یک پلیمر می‌تواند به عنوان یک بازدارنده در برابر گازها عمل کند به دمای انتقال شیشه‌ای آن پلیمر بستگی دارد. در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، مواد پلیمری در حالت نرم و لاستیکی و در دماهای زیر آن به صورت شیشه‌ای و سفت می‌باشند. هر چقدر دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر بالاتر باشد، در محدوده

دمایی وسیع‌تری می‌تواند به عنوان پوشش و بازدارنده خوب عمل کند. در دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، تحرک زنجیرها و فضاها خالی زیاد شده و نفوذپذیری نیز افزایش می‌یابد<sup>(۳)</sup>.

## ۲-۲- نرم‌کننده‌ها (پلاستی‌سایزرها)

اکثر فیلم‌های خوراکی به خاطر وجود نیروهای بین مولکولی شدید مثل باندهای هیدروژنی<sup>۷</sup>، نیروهای الکترواستاتیکی<sup>۸</sup>، باندهای هیدروفوبیک<sup>۹</sup> و باندهای دی‌سولفید<sup>۱۰</sup>، کاملاً شکننده هستند. برای غلبه بر این مشکل، در تولید اکثر فیلم‌های خوراکی از مواد نرم‌کننده (پلاستی‌سایزر<sup>۱۱</sup>) استفاده می‌شود. نرم‌کننده‌ها با کاهش نیروهای بین مولکولی و افزایش تحرک زنجیرهای پلیمر، دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش و انعطاف‌پذیری و خصوصیات مکانیکی فیلم‌ها را بهبود می‌دهند. به دلیل اینکه اکثر مواد نرم‌کننده (به جز مواد لیپیدی) که در فرمولاسیون<sup>۱۲</sup> فیلم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند (مونوساکاریدها<sup>۱۳</sup>، دی‌ساکاریدها و پلی‌ال‌ها<sup>۱۴</sup> (گلیسرول<sup>۱۵</sup> و سوربیتول<sup>۱۶</sup>))، ماهیت آبدوستی بالایی دارند، باعث افزایش نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های خوراکی می‌شوند. از طرفی نرم‌کننده‌ها با افزایش تحرک زنجیرها و افزایش فضاها خالی، نفوذپذیری فیلم‌ها را در برابر رطوبت، اکسیژن، آروما<sup>۱۷</sup> و غیره افزایش می‌دهند. البته در برخی از فیلم‌ها وجود مقادیر کمی از نرم‌کننده‌ها موجب افزایش و به هم پیوستگی زنجیرها و کاهش نفوذ به گاز می‌شود<sup>(۳)</sup>.

- 7- Hydrogen
- 8- Electrostatic
- 9- Hydrophobic
- 10- Di sulfhyd
- 11- Plasticizer
- 12- Formulation
- 13- Monosaccharide
- 14- Polyol
- 15- Glycerol
- 16- Sorbitol
- 17- Aroma

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون  
**بسته‌بندی**

- 1- Crystallization
- 2- Amylose
- 3- Amylopectin
- 4- Amorphous
- 5- Cross-link
- 6- Glass transition temperature

## ۳-۲- شرایط تولید فیلم

سرعت سرد کردن پلیمر مذاب بر میزان بلورینگی بسیار مؤثر است. اگر پلیمر مذاب با سرعت بسیار بالا سرد شود، مولکول‌ها فرصتی برای انتقال به هسته‌های بلور و ایجاد ساختار منظم را نخواهند داشت و در نتیجه ساختار پلیمر بیشتر از نوع شیشه‌ای خواهد بود. در صورت آهسته بودن سرمایش پلیمر مذاب، زمان کافی برای ایجاد ساختار منظم و به هم فشرده بلور وجود خواهد داشت و میزان بلورینگی افزایش خواهد یافت. بنابراین دامنه دمایی معینی برای هر پلیمر وجود دارد که در آن مولکول‌ها نه آنقدر سریع حرکت می‌کنند که نتوانند در مکان‌های معین مستقر شده و ساختار منظم و به هم فشرده تشکیل دهند و نه آنقدر تحرک پایینی دارند که نتوانند به مکان‌ها و آرایش ویژه مورد نیاز برای بلوری شدن دست یابند.

## ۳- روش‌های بهبود خاصیت ممانعت‌کنندگی

### فیلم‌های خوراکی در برابر بخار آب

خواص مکانیکی و حرارتی بازدارندگی در برابر گازها و رطوبت و غیره نقش تعیین‌کننده‌ای در قابلیت استفاده از فیلم‌های خوراکی دارند. بازدارندگی در برابر بخار آب از نظر جلوگیری از مهاجرت رطوبت از هوا و اجزای مواد غذایی مختلف، بازدارندگی در برابر اکسیژن از نظر جلوگیری از واکنش‌های اکسیداسیونی<sup>۱</sup> و تنفس مواد غذایی تازه و خواص مکانیکی از دیدگاه حفاظت مواد غذایی در برابر تنش‌های مکانیکی مهم می‌باشند(۲).

با توجه به اینکه در تولید فیلم‌های خوراکی عمدتاً از پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها به عنوان زمینه<sup>۲</sup> پلیمر استفاده می‌شود و از طرفی فیلم‌های تولید شده از آن‌ها حساسیت بسیار بالایی به آب داشته و خواص ممانعت‌کنندگی ضعیفی در برابر رطوبت دارند، از روش‌های مختلفی مثل: بهینه‌سازی شرایط تولید فیلم، اصلاح ساختار فیلم‌ها، استفاده

1- Oxidative

2- Matrix

از مواد لیپیدی به صورت فیلم‌های مرکب و استفاده از نانو مواد می‌توان جهت کاهش یا به حداقل رساندن نفوذپذیری به بخار آب استفاده کرد.

## ۳-۱- بهینه‌سازی شرایط تولید فیلم

با استفاده از پروتئین‌هایی که در آن‌ها نسبت اسیدهای آمینه غیرقطبی به قطبی بیشتر باشد می‌توان نفوذپذیری به بخار آب را کاهش داد. به عنوان مثال در فیلم‌های پروتئین حاصل از زئین ذرت<sup>۳</sup>، گلوتن<sup>۴</sup> گندم و میوفیبریل<sup>۵</sup> ماهی فیلم‌هایی با نفوذپذیری به بخار آب پایین‌تری نسبت به سایر فیلم‌های پروتئینی تولید می‌شود. در بین انواع کازئین<sup>۶</sup>، آلفا<sup>۷</sup> کازئین بیشترین میزان گروه‌های آبدوست را داشته و بعد از آن کاپا<sup>۸</sup> و در نهایت بتا کازئین<sup>۹</sup> قرار دارد(۴).

نوع نشاسته مورد استفاده، تأثیر بسزایی روی نفوذپذیری به بخار آب دارد. با افزایش میزان آمیلوپکتین<sup>۱۰</sup>، نفوذپذیری به بخار آب نیز افزایش می‌یابد. تأثیر میزان آمیلوز<sup>۱۱</sup> بر نفوذپذیری به بخار آب را می‌توان به بلورینگی آمیلوز در فیلم خشک شده نسبت داد. در فیلم نهایی، آمیلوز بلور تشکیل می‌دهد، اما آمیلوپکتین به شکل آمورف حضور دارد. انتشار مولکول‌های آب از بخش آمورف بسیار راحت‌تر از بخش بلوری صورت می‌گیرد. یک روش برای کاهش نفوذپذیری به بخار آب در فیلم نشاسته، اختلاط آن با سایر بیوپلیمرها است. در تولید فیلم مرکب، اختلاط مناسب دو بیوپلیمر و همگن بودن فیلم‌های نهایی، امری ضروری است، زیرا در غیر این صورت نه تنها نفوذپذیری به بخار آب کاهش نمی‌یابد بلکه ممکن است خواص بازدارندگی تضعیف شود.

3- Corn zein

4- Gluten

5- Myofibrill

6- Casein

7- Alfa

8- Kappa casein

9- Betacsein

10- Amylo - pectin

11- Amylose

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

ماهیت آبدوست نشاسته باعث می‌شود که قابلیت اختلاط آن با پروتئین‌ها بیشتر از لیپیدها باشد، لذا در تولید فیلم‌های مرکب نشاسته، بیشتر از پروتئین‌ها استفاده می‌شود. بهترین روش برای بهبود خاصیت بازدارندگی نشاسته، اصلاح آن می‌باشد (۵).

با تنظیم pH محلول تشکیل‌دهنده فیلم در محدوده قلیایی و یا اسیدی و یا تنظیم pH محلول تشکیل‌دهنده فیلم در نقطه ایزوالکتریک<sup>۱</sup> می‌توان برهمکنش‌های پروتئینی را بهبود بخشید. وقتی مولکول‌های پروتئین به نقطه ایزوالکتریک می‌رسند، حداکثر برهمکنش‌های درون مولکولی بین گروه‌های باردار صورت می‌گیرد و در نتیجه ساختار پروتئین منقبض شده و متراکم می‌گردد. فیلم‌های ایزوله پروتئینی سویا را هم در شرایط اسیدی و هم در شرایط قلیایی می‌توان تولید کرد. مشخص شده که فیلم‌های ایزوله پروتئینی سویا که به روش کاستینگ<sup>۲</sup> در شرایط قلیایی تولید می‌شوند، نسبت به شرایط اسیدی، نفوذ پذیری به بخار آب پایین‌تری دارند. در روش کاستینگ، محلول تشکیل‌دهنده فیلم (حلال، پلیمر و نرم‌کننده) درون یک قالب ریخته می‌شود و پس از سرد شدن محلول، فیلم مورد نظر تشکیل می‌شود (۶ و ۷).

به طور کلی حرارت دادن محلول‌های تشکیل‌دهنده فیلم‌های پروتئینی حاوی گروه‌های سولفیدریل<sup>۳</sup> بالا (سویا، گلوتن، آب پنیر و سفیده تخم مرغ) قبل از ریخته‌گری باعث بهبود خواص مکانیکی و خواص بازدارندگی در برابر رطوبت در این فیلم‌ها می‌شود. گرم کردن در دمای بالای ۶۰ درجه و شرایط قلیایی (pH < 10.5) از طریق شکستن پیوندهای دی‌سولفید داخل مولکولی و دناوراسیون<sup>۴</sup> باز شدن زنجیره‌های پلی‌پپتیدی<sup>۵</sup> را افزایش داده و موجب آشکار شدن گروه‌های سولفیدریل<sup>۶</sup> و آبگریز می‌شود. در طی خشک کردن محلول‌های پخش شده، پیوندهای آبگریز و

دی‌سولفید به هم متصل شده و در نتیجه موجب افزایش پلیمریزاسیون<sup>۷</sup> زنجیرها می‌گردد. مشخص شده این اتصالات عرضی که در نتیجه دما شکل می‌گیرند، احتمالاً گروه‌های قطبی پروتئین را درگیر کرده و در نتیجه آبگریزی را تشدید می‌کنند که این امر منجر به کاهش جذب رطوبت می‌گردد و از طرفی چون آب خاصیت نرم‌کنندگی دارد و تحرک زنجیرها را افزایش می‌دهد، تیمار حرارتی باعث کاهش تحرک زنجیرها و افزایش بازدارندگی می‌شود (۱، ۶ و ۹).

### ۳-۲- اصلاح ساختار فیلم‌ها

با ایجاد اتصالات عرضی در پروتئین‌ها توسط آنزیم‌ها (ترانس گلوتامیناز<sup>۸</sup>)، افزودن اتصال‌دهنده‌های عرضی و پرتودهی می‌توان ساختار پروتئین را اصلاح و خاصیت بازدارندگی را بهبود بخشید. با ایجاد اتصالات عرضی بین رشته‌های پروتئین، فضای آزاد بین زنجیرها کمتر شده و تحرک رشته‌ها کاهش می‌یابد. در نتیجه نفوذ و انتشار مولکول‌های بخار آب از پلیمر کاهش یافته و بازدارندگی آن‌ها در برابر رطوبت افزایش می‌یابد. از جمله پرکاربردترین ترکیبات ایجادکننده اتصالات عرضی، می‌توان به فرمالدهید<sup>۹</sup>، گلوکونودلتالاکتون<sup>۱۰</sup> و املاح کلسیم اشاره کرد (۱۰).

### ۳-۳- تولید فیلم‌های کامپوزیت

فیلم‌های خوراکی با منشأ لیپیدی برخلاف فیلم‌های پروتئینی و کربوهیدراتی، ویژگی آبدوستی بسیار پایینی داشته و بازدارندگی خوبی در برابر رطوبت نشان می‌دهند. علی‌رغم بازدارندگی خوب فیلم‌های لیپیدی در برابر بخار آب، این فیلم‌ها دارای مشکلات خاصی از نظر پایداری

- 1- Isoelectric
- 2- Casting
- 3- Sulfhydryl
- 4- Denaturation
- 5- Polypeptide
- 6- Sulfhydryl

- 7- Polymerization
- 8- Transglutaminase
- 9- Formaldehyde
- 10- Glucono delta-lactone

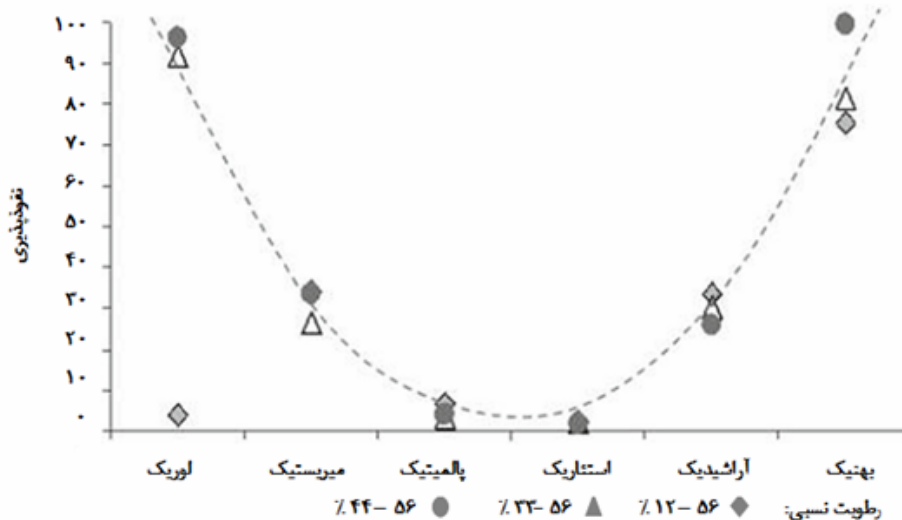
قدرت بازدارندگی به رطوبت در الکل‌ها و اسیدهای چرب با افزایش تعداد کربن از ۱۴ تا ۱۸ به دلیل بزرگ شدن قسمت غیر قطبی، افزایش می‌یابد. از طرفی اگر طول زنجیر بیشتر از ۱۸ کربن شود به دلیل اینکه زنجیرهای خیلی بلند باعث ناهمگن شدن ساختار شبکه پلیمر می‌شوند، نفوذپذیری افزایش می‌یابد.

موم‌ها<sup>۳</sup> به دلیل دارا بودن الکل چرب بلند زنجیر و آلکان بلند زنجیر، از آبگریزی بالایی برخوردارند. استئاریل<sup>۴</sup> الکل (الکل چرب) در مقایسه با تری‌گلیسیریدها<sup>۵</sup> و اسیدهای چرب از خصوصیات بازدارندگی خوبی برخوردارند، چون گروه‌های هیدروکسیل<sup>۶</sup> نسبت به گروه‌های کربونیل<sup>۷</sup> و کربوکسیل<sup>۸</sup> تمایل کمتری به آب دارند (شکل ۱). اشباع یا غیراشباع بودن اسیدهای چرب نیز در نفوذپذیری به بخار آب تأثیرگذار است. از آنجایی که اسیدهای چرب غیراشباع، قطبیت بیشتری نسبت به انواع اشباع دارند، لذا کارایی کمتری در کنترل رطوبت دارند.

مکانیکی، شیمیایی و ارگانولپتیک<sup>۱</sup> هستند. با توجه به اینکه فیلم‌های پروتئینی و کربوهیدراتی خاصیت تشکیل فیلم مطلوب و بازدارندگی ضعیف در برابر بخار آب و فیلم‌های لیپیدی بازدارندگی مطلوب در برابر بخار آب و توانایی تشکیل فیلم ضعیفی دارند، در صورت استفاده از آن‌ها در حالت مرکب می‌توان به فیلم‌های مطلوبی از نظر پیوستگی شبکه و بازدارندگی دست یافت. نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های لیپیدی به شاخص‌های زیادی شامل: ماهیت ترکیب، ساختار فیلم، نوع بلور، شکل، اندازه، نحوه توزیع لیپید و غیره بستگی دارد.

### ۳-۳-۱- ماهیت شیمیایی

قطبیت ترکیبات لیپیدی به نحوه توزیع بارهای الکترواستاتیکی روی مولکول بستگی دارد که آن هم وابسته به گروه‌های شیمیایی، طول زنجیر آلیفاتیک<sup>۲</sup> و درجه غیراشباعیت است.



شکل ۱- تأثیر طول زنجیره اسیدهای چرب روی نفوذپذیری فیلم‌های کامپوزیت در برابر بخار آب

- 3- Wax
- 4- Stearoyl
- 5- Triglyceride
- 6- Hydroxyl
- 7- Carbonyl group
- 8- Carboxyl group

- 1- Organoleptic
- 2- Aliphatic

با افزایش درجه غیراشباعیت، نقطه ذوب چربی کاهش یافته و میزان چربی مایع افزایش می‌یابد، در نتیجه با تغییر حالت فیزیکی و ساختار فیلم، خواص بازدارندگی آن‌ها به شدت تحت تأثیر قرار می‌گیرد. صورت‌بندی<sup>۱</sup> (سیس یا ترانس<sup>۲</sup>) اسید چرب نیز از طریق تفاوت در نقطه ذوب، روی بازدارندگی مؤثر است<sup>۲</sup>).

### ۳-۳-۲- غلظت مواد هیدروفوب

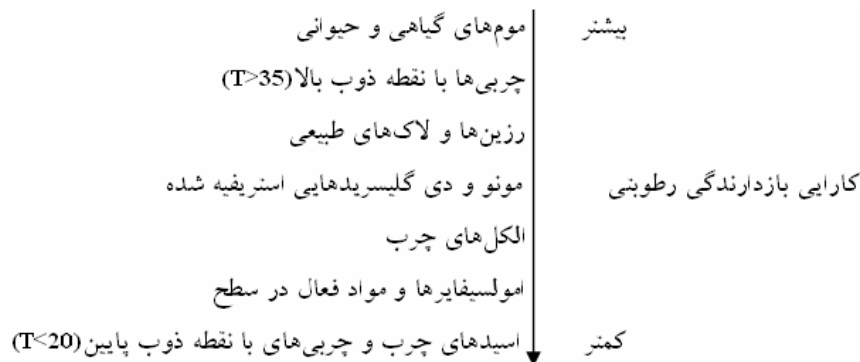
غلظت مواد آبریز هیدروفوب<sup>۳</sup> نیز تأثیر مهمی روی نفوذپذیری به بخار آب دارد. با افزایش غلظت تا حد معینی، بازدارندگی افزایش و بعد از غلظت معینی، کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر به علت کاهش یکپارچگی و پیوستگی شبکه بیوپلیمر، بازدارندگی کاهش می‌یابد.

بنابراین باید در تهیه فیلم‌های کامپوزیت، غلظت اپتیمم<sup>۴</sup> مواد لیپیدی با در نظر گرفتن کاهش نفوذپذیری به بخار آب و قدرت فیزیکی فیلم‌ها تعیین شود. هاگن مایر<sup>۵</sup> و همکاران تأثیر غلظت استتاریک اسید<sup>۶</sup> بر نفوذ پذیری به بخار آب را در فیلم‌های هیدروکسی پروپیل متیل سلولز<sup>۷</sup> بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند که با افزودن ۵۰ - ۴۰٪ استتاریک اسید،

نفوذپذیری به بخار آب به میزان ۳۰۰ برابر مقدار اولیه کاهش می‌یابد، اما این کاهش به صورت یک رابطه خطی نیست (شکل ۲).

### ۳-۳-۳- حالت فیزیکی

جامد یا مایع بودن ترکیب لیپیدی، تأثیر بسزایی روی ویژگی بازدارندگی فیلم دارد. هرچه بخش جامد ترکیب لیپیدی بیشتر باشد، بازدارندگی افزایش می‌یابد. در حالت جامد، فشردگی و تراکم بیشتر از حالت مایع بوده و در این حالت، انتشار آب سخت‌تر می‌شود. همچنین حلالیت آب در حالت جامد کاهش می‌یابد، اما باید توجه داشت که میزان چربی جامد، دارای یک حد بحرانی است. در صورتی که میزان چربی جامد از حد بحرانی بیشتر باشد، به واسطه آسیب‌های ساختاری که در ساختمان فیلم ایجاد می‌شود، پیوستگی کاهش یافته و نفوذپذیری افزایش می‌یابد. پلی‌مورفیسم<sup>۸</sup> چربی نیز روی بازدارندگی فیلم‌ها تأثیر می‌گذارد. بلورهای های بتا<sup>۹</sup> در مقایسه با بتا پرایم<sup>۱۰</sup> مقاومت بیشتری به نفوذ آب دارند زیرا تراکم و فشردگی بیشتری داشته، همچنین سرعت بلورینگی در آن‌ها



شکل ۲- دسته‌بندی ترکیبات آبریز بر اساس نفوذپذیری در برابر بخار آب

- 1- Configuration
- 2- Cis & Trans
- 3- Hydrophobic
- 4- Optimum
- 5- Hugen Meyer
- 6- Stearic acid
- 7- Hydroxy propyl methyl cellulose

8- Polymorphism

9- Bta

10- Btaprym

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

**بسته‌بندی**



خیلی پایین بوده و باعث می‌شود که ترک‌های کمتری در فیلم ایجاد شود. اندازه بلورها نیز نقش مهمی در نفوذپذیری دارد؛ چون با گذشت زمان آن‌ها درشت‌تر شده و پایدار می‌شوند و رشد بلورها سبب ایجاد فضاهای درون شبکه‌ای می‌شود که مولکول‌های آب می‌توانند از آن‌ها نفوذ کنند و بدین ترتیب نفوذپذیری افزایش می‌یابد.

### ۳-۳-۴- شرایط محیطی

با افزایش رطوبت نسبی، نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های پروتئینی و پلی‌ساکاریدی افزایش می‌یابد. ماهیت آبدوست این بیوپلیمرها و جذب آسان رطوبت و خاصیت نرم‌کنندگی آب باعث افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری شده و افزایش نفوذ پذیری به بخار آب را به دنبال دارد. به طور کلی در مورد فیلم‌های خالص لیپیدی، تغییر رطوبت نسبی تأثیر خاصی روی نفوذپذیری ندارد؛ اما در مورد فیلم‌های مرکب تأثیر تغییر رطوبت نسبی، روی نفوذپذیری به بخار آب معنی‌دار است (۱).

بسیاری از محققین گزارش کرده‌اند که با کاهش دما نفوذپذیری کاهش می‌یابد و در دماهای پایین دوباره افزایش می‌یابد. کستر<sup>۱</sup> و همکاران مشاهده کردند که نفوذ پذیری به بخار آب در فیلم‌های لیپیدی با کاهش دما از ۴۰ به ۱۵ درجه کاهش می‌یابد، اما در ۴ درجه دوباره افزایش می‌یابد. انحراف در دمای ۴ درجه به علت تأثیر دما بر روی میزان چربی جامد است و با افزایش میزان چربی جامد از همگنی و یکپارچگی شبکه کاسته شده و مقاومت فیلم در برابر فیلم کاهش می‌یابد. برخی از محققین ایجاد حفرات و شکاف‌ها در فیلم و کاهش دما را دلیل بر افزایش نفوذ پذیری به بخار آب می‌دانند. به طور کلی فیلم‌های لیپیدی خالص و فیلم‌های مرکب دولایه برای استفاده در دماهای پایین مناسب نیستند زیرا در این شرایط ترکیبات لیپیدی به ویژه موم‌ها تمایل به ترد و شکننده شدن دارند (۲).

### ۳-۳-۵- روش تولید فیلم‌های مرکب

فیلم‌های کامپوزیت را می‌توان به دو روش امولسیون<sup>۲</sup> و دولایه تولید کرد. در فیلم‌های کامپوزیت دولایه، یک لایه لیپیدی بر روی لایه پروتئینی یا پلی‌ساکاریدی تشکیل می‌شود و در فیلم‌های کامپوزیت امولسیونی، مواد لیپیدی در زمینه پروتئینی یا پلی‌ساکاریدی پخش و پایدار می‌شوند. خصوصیات مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های کامپوزیت تحت تأثیر ترکیب و توزیع (یکنواخت یا غیریکنواخت) مواد آبرگیز (هیدروفوب) در فیلم‌های کامپوزیت قرار گرفته که این موارد خود نیز تحت تأثیر روش‌های تولید فیلم قرار می‌گیرد. عموماً تحقیقات نشان داده است که فیلم‌های دولایه در مقایسه با فیلم‌های امولسیونی، خواص بازدارندگی بهتری دارند، زیرا در فیلم‌های دولایه، یک فاز پیوسته آبرگیز وجود دارد. در هر دو نوع فیلم (امولسیونی و دولایه)، نفوذپذیری به بخار آب عمدتاً به قطبیت و درجه اشباعیت لیپیدها بستگی دارد. بنابراین اسیدهای چرب با نقطه ذوب بالا، مونوگلیسیریدها<sup>۳</sup>، چربی‌های اشباع شده و موم‌ها در تولید فیلم‌های مرکب مناسب‌تر می‌باشند (شکل ۳). با توجه به اینکه فیلم‌های امولسیونی در مقایسه با نوع دولایه خاصیت بازدارندگی ضعیف‌تری دارند، با استفاده از لیپیدهای ویسکوالاستیک<sup>۴</sup>، افزایش محتوای لیپید، کاهش اندازه ذرات لیپید و بهبود شرایط خشک کردن، می‌توان خاصیت ممانعت‌کنندگی آن‌ها را بهبود بخشید (۱).

### ۳-۳-۴- استفاده از نانو مواد

#### ۳-۴-۱- نانورس‌ها

نانورس‌ها، مهم‌ترین و پرکاربردترین موادی هستند که در تولید نانو کامپوزیت‌های بیوپلیمری کاربرد دارند. در بین



انواع نانورس‌ها، مونت موریلونیت<sup>۱</sup>، پرکاربردترین سیلیکات<sup>۲</sup> لایه‌ای در تولید نانوکامپوزیت‌ها استفاده شده است. با قرارگیری لایه‌های نانورس در بین رشته‌های بیوپلیمر، بازدارندگی فیلم در برابر مولکول‌های گازی شکل نظیر: اکسیژن، بخار آب و آروما افزایش می‌یابد. این مواد از یک طرف، تحرک موضعی زنجیرهای پلیمر و فضای خالی را کاهش می‌دهند و از طرف دیگر، با ایجاد مسیر زیگزاکی، مسیر عبور گازها از میان پلیمر را طولانی می‌کنند. به این ترتیب، زمان لازم برای عبور این مولکول‌ها از فیلم افزایش یافته و در نتیجه نفوذپذیری فیلم‌ها کاهش می‌یابد (۱۲).

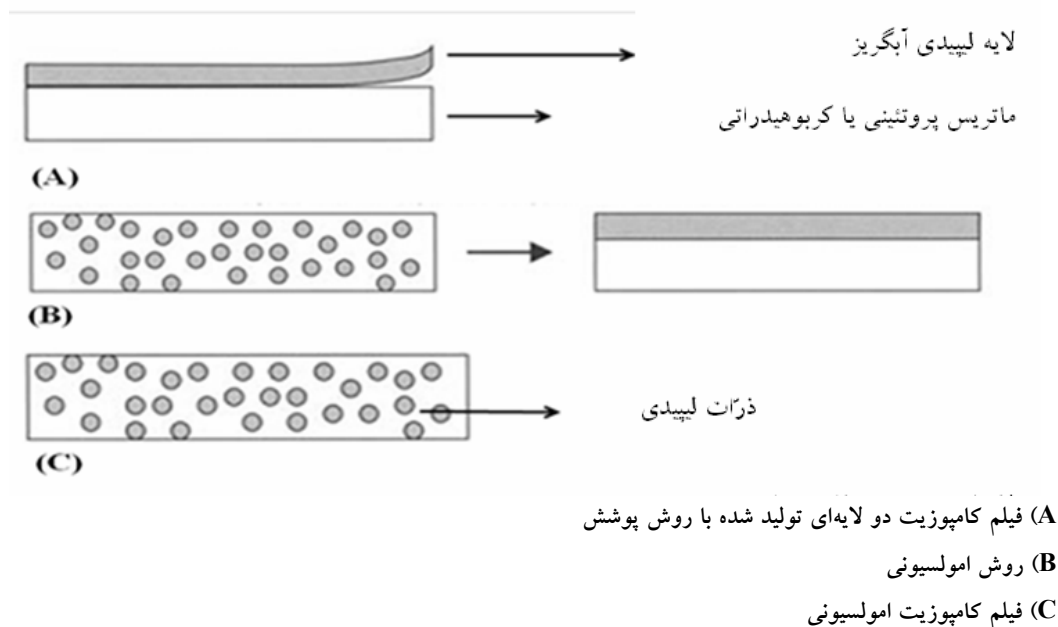
### ۳-۴-۲- نانوفیبر سلولزی

در مطالعه‌ای تأثیر نانوفیبرهای سلولز روی میزان جذب رطوبت در فیلم نشاسته بررسی شد. نتایج نشان داد که حضور شبکه نانو سلولز به میزان قابل توجهی جذب آب و انتشار رطوبت در فیلم را کاهش می‌دهد. مزیت این نوع نانو

مواد در مقایسه با نانورس‌ها، این است که استفاده از آن‌ها می‌تواند به تولید نانوکامپوزیت‌های کاملاً زیست تخریب‌پذیر منجر شود (۱۲).

### ۴- نتیجه‌گیری

به کمک روش‌هایی مانند: استفاده از نانو مواد در فرمولاسیون فیلم‌ها از جمله نانو رس‌ها و نانو فیبرهای سلولزی، استفاده از مواد لیپیدی به صورت یک لایه پیوسته در سطح فیلم‌های پلی‌ساکاریدی و پروتئینی یا به شکل فیلم‌های امولسیون، اصلاح ساختار فیلم‌های پروتئینی به کمک ترکیبات ایجادکننده اتصالات عرضی و آنزیم‌ها و ایجاد شرایط بهینه هنگام سرد و خشک کردن محلول‌های تشکیل‌دهنده فیلم‌ها، می‌توان خاصیت بازدارندگی فیلم‌های خوراکی در برابر آب و گاز را بهبود بخشید.



شکل ۳- تشکیل فیلم‌های کامپوزیت

- 1- Montmorillonite
- 2- Silicate

beeswax mixtures". Journal of food engineering, 85(3): p. 393-400. 2008.

10. Fabra, M.J., P. Talens, and A. Chiralt, "Influence of calcium on tensile, optical and water vapour permeability properties of sodium caseinate edible films". Journal of food engineering, 96(3): p. 356-364. 2010.

11. Dong Sun, L., 22- Emulsion and bi-layer edible films, in innovations in food packaging, H.H. Jung, Editor. Academic press: London. p. 384-403. 2005.

12. Timothy V, D., "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors". Journal of colloid and interface science, 363(1): p. 1-24. 2011.

#### آدرس نویسنده

گرگان - میدان بسیج، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان - دانشکده صنایع غذایی.

1. Lacroix, M., Mechanical and permeability properties of edible films and coatings for food and pharmaceutical applications edible Films and coatings for food Applications, K.C. Huber and M.E. Embuscado, Editors. Springer New York. p. 347-366. 2009.

2. Dong Sun, L., 21- Lipid-based edible films and coatings in Innovations in food packaging, H.H. Jung, Editor. Academic press: London. p. 362-384. 2005.

3. Dong Sun, L., 23- Plasticizers in edible films and coatings, in Innovations in food packaging, H.H. Jung, Editor. Academic Press: London. p. 403-434. 2005.

4. Mauer, L.J., D.E. Smith, and T.P. Labuza, "Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible  $\beta$ -casein films". International dairy Journal, 10(5-6): p. 353-358. 2000.

5. Bertuzzi, M.A., et al., "Water vapor permeability of edible starch based films". Journal of food engineering, 80(3): p. 972-978. 2007.

6. Jia, D., Y. Fang, and K. Yao, "Water vapor barrier and mechanical properties of konjac glucomannan-chitosan-soy protein isolate edible films". Food and Bioproducts processing, 87(1): p. 7-10. 2009.

7. Cho, S.Y. and C. Rhee, "Mechanical properties and water vapor permeability of edible films made from fractionated soy proteins with ultrafiltration". LWT - food science and technology, 37(8): p. 833-839. 2004.

8. Campos, C., L. Gerschenson, and S. Flores, "Development of edible films and coatings with antimicrobial activity". Food and bioprocess technology, 4(6): p. 849-875. 2011.

9. Fabra, M.J., P. Talens, and A. Chiralt, "Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid-