

مروری بر خواص کاربردی فیلم‌های خوراکی حاصل از پروتئین‌های آب پنیر

بابک قنبرزاده^{۱*}، الهامه رزمی راد^۲، هادی الماسی^۱، یونس زاهدی^۳

۱- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی

۲- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده کشاورزی، گروه صنایع غذایی

۳- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده کشاورزی، گروه صنایع غذایی

پیام‌نگار: Babakg1359@yahoo.com

چکیده

پروتئین‌ها یکی از انواع رایج زیست‌پلیمرهای زیست تخریب پذیر خوراکی می‌باشند. پروتئین‌های آب پنیر، بخشی از پروتئین‌های شیر هستند. یکی از کاربردهای بالقوه این پروتئین‌ها تولید فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی است. در این مقاله مروری، خواص کاربردی فیلم‌های حاصل از پروتئین‌های آب پنیری شامل بازدارندگی در برابر بخار آب و اکسیژن، خواص مکانیکی، خواص حرارتی و حسی مورد بررسی قرار گرفته است. بازدارندگی در برابر بخار آب از نظر جلوگیری از مهاجرت رطوبت از هوا و اجزای غذایی مختلف، بازدارندگی در برابر اکسیژن از نظر جلوگیری از واکنش‌های اکسیدکننده و تنفس مواد غذایی تازه و خواص مکانیکی از دیدگاه حفاظت مواد غذایی در برابر تنش‌های مکانیکی مهم می‌باشند. وارد کردن مواد مختلف نظیر لیپیدها و نرمسازها در فرمولاسیون این فیلم‌ها تأثیر زیادی بر خواص این فیلم‌ها دارد که در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

کلمات کلیدی: پروتئین آب پنیر، فیلم خوراکی، خواص مکانیکی، نفوذپذیری، خواص حرارتی

۱- مقدمه

بسته‌بندی‌های زیستی شده است. بیوپلیمرها مواد زیست تخریب پذیر بوده و طی فرایند کمپوست^۴ به محصولات طبیعی مانند CO₂، آب، اتان و توده زیستی تبدیل می‌شوند^[۱]. انواعی از بسته بندی‌های زیست تخریب پذیر^۵، قابلیت مصرف همراه با مواد غذایی پوشش داده

آلودگی ناشی از مواد بسته‌بندی حاصل از مشتقات نفتی و مشکلات ناشی از روش‌های مختلف دفع این نوع آلودگی‌ها (مانند دفن کردن^۱، سوزاندن^۲ و بازیافت^۳ آنها) موجب توجه روز افزون به بیوپلیمرها و

- 1- Land Fill
- 2- Incineration
- 3- Recycling

- 4- Compost
- 5- Biodegradable Packaging

شده را دارند. این‌ها بیشتر شامل فیلم‌ها و پوشش‌های غذایی هستند. پروتئین‌های آب پنیر^۱ یکی از انواع بیوپلیمرها هستند و قابلیت فیلم‌سازی خوبی دارند [۱ و ۲]. آب پنیر محصول فرعی کارخانه‌های تولید پنیر به شمار می‌رود و حاوی مقادیر زیادی پروتئین‌های با ارزش تغذیه‌ای بالا می‌باشد که پروتئین‌های سرمی یا محلول و یا آب پنیری نامیده می‌شوند. میزان تولید آب پنیر در جهان در سال ۱۹۹۰، ۱۲۰ میلیون تن بوده است که حدود ۰/۷ میلیون تن آن را پروتئین‌های آب پنیری تشکیل می‌داد [۳]. در حال حاضر بیش از ۵۰٪ آب پنیر تولیدی در جهان دور ریخته می‌شود که می‌تواند به محصولات مفید مانند فیلم‌های خوراکی تبدیل شود. فیلم‌های پروتئین‌های آب پنیری ویژگی‌های بازاریابی خوبی در برابر اکسیژن، روغن‌های اسانسی و مواد فرار دارند و همچنین می‌توانند نوعی حفاظت مکانیکی برای فرآورده‌ی غذایی پدید آورند [۴]. با آغشته کردن این فیلم‌ها با مواد ضد میکروبی، آنتی‌اکسیدان‌ها و مواد طعم دار، می‌توان کیفیت و عمر نگهداری مواد غذایی بسته‌بندی شده با این فیلم‌ها را افزایش داد.

۲- ترکیب و ساختار

پروتئین‌های آب پنیر (که پروتئین‌های سرمی یا محلول نیز نامیده می‌شوند) ۲۰٪ پروتئین‌های شیر را تشکیل می‌دهند [۵]. هنگامی که در دمای ۲۰°C، pH شیر به ۴/۶ رسانده شود، پروتئین‌های کازئینی که ۸۰٪ پروتئین‌های شیر گاو را تشکیل می‌دهند، رسوب می‌کنند و پروتئین‌های محلول باقی می‌مانند. پروتئین‌های آب پنیر از اجزای متعددی تشکیل شده‌اند که به ترتیب مقدار عبارتند از [۵]:

بتالاکتوگلوبولین (۵۰٪)، آلفالاکتو آلبومین (۲۲٪)، ایمونوگلوبولین‌ها (۱۲٪)، پروتئوزپتین‌ها (۱۰٪) و سرم آلبومین (۵٪). پروتئین‌های آب پنیر بر خلاف پروتئین‌های کازئینی کروی شکل و حساس به گرما هستند.

• **بتالاکتوگلوبولین**، بیشترین پروتئین سرمی است و در دماهای بالاتر از ۳۷°C بصورت مونومر و در دماهای پائین‌تر از ۳۷°C بصورت دی‌مر است. حالت دی‌مر در نتیجه بر هم کنش‌های آبگریز (هیدروفوبیک) بوجود می‌آید. هر بتالاکتوگلوبولین مونومر از دو زنجیر پپتیدی تشکیل شده است که هر کدام از ۱۶۲ اسید آمینه تشکیل شده‌اند. در ساختار بتالاکتوگلوبولین دو گروه دی‌سولفیدی و یک گروه سولفیدریل آزاد

(زنجیر جانبی سیستئین) وجود دارد. گروه‌های آبگریز آن در بخش‌های داخلی قرار دارند. دناتوراسیون (تقلیب) گرمایی در دماهای بالای تقریباً ۶۵°C موجب باز شدن ساختار گلوبولی بتالاکتوگلوبولین شده و گروه‌های سولفیدریلی و آبگریز در معرض تأثیر قرار می‌گیرند و در نتیجه امکان ایجاد پیوندهای دی‌سولفیدی بین مولکولی و آبگریزی فراهم می‌شود.

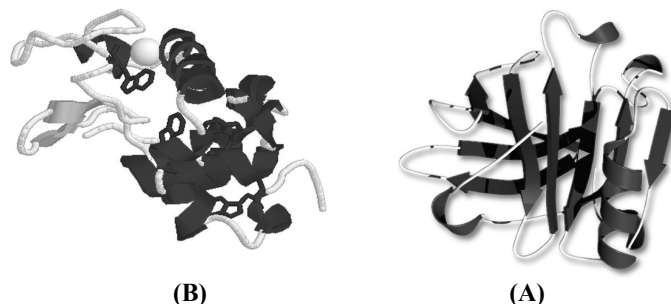
• **آلفالاکتوآلبومین** یک متالوپروتئین حاوی یون کلسیم است. آن، از یک زنجیره پپتیدی تشکیل شده و دارای وزن مولکولی پایین‌تری در مقایسه با بتالاکتوگلوبولین است. این پروتئین دارای چهار پیوند دی‌سولفیدی است. دناتوراسیون (تقلیب) حرارتی، باعث باز شدن ساختار آلفالاکتوآلبومین و افزایش اتصال پیوندهای دی‌سولفیدی بین مولکولی می‌شود. پروتئین‌های ایمونوگلوبولین و سرم آلبومین نیز به ترتیب حاوی ۳۲ و ۱۷ پیوند دی‌سولفیدی می‌باشند. همچنین سرم آلبومین، همانند بتالاکتوگلوبولین، حاوی یک گروه سولفیدریل آزاد است. پروتئین‌های آب پنیر به دو شکل تجاری عرضه می‌شوند: یکی کنسانتره پروتئین آب پنیر (WPC)^۲ که حاوی بیش از ۲۵-۸۰٪ پروتئین است و دیگری ایزوله پروتئین آب پنیر (WPI)^۳ که حاوی بیش از ۸۰٪ پروتئین آب پنیر است [۵]. WPC معمولاً از طریق اولترا فیلتراسیون [۶، ۳] و WPI به وسیله تبادلگرهای یونی [۷] تولید می‌شوند. در هر دو، پروتئین‌ها به صورت تقلیب (دناتوره) نشده باقی می‌مانند.

۳- روش تولید فیلم‌های آب پنیر

شکل (۱) ساختار مارپیچ α و ورقه‌های چین خورده‌ی β را در پروتئین‌های آب پنیر نشان می‌دهد [۵]. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر دوی این پروتئین‌ها ساختاری کروی دارند. لذا چون پروتئین‌های آب پنیر کروی شکل هستند، برای تولید فیلم از آنها، باید دناتوراسیون گرمایی صورت گیرد. بنابراین محلول آبی پروتئین را حرارت می‌دهند (برای مثال ۹۰°C به مدت ۳۰ دقیقه). دناتوراسیون گرمایی باعث باز شدن ساختار کروی و شکستن پیوندهای دی‌سولفیدی درون مولکولی می‌شود و پیوندهای دی‌سولفیدی جدید بین مولکولی و پیوندهای آبگریز تشکیل می‌گردد که در نتیجه پلیمریزاسیون صورت گرفته و فیلم تشکیل می‌شود [۸].

2- Whey protein concentrate
3- Whey protein isolate

1- Whey proteins



شکل ۱- ساختار بتالاکتوگلوبولین (A) و آلفالاکتوآلبومین (B) [۵]

علاوه بر دمای حرارت دادن، غلظت محلول پروتئین نیز در تشکیل فیلم دخیل است. مک‌هاگ و همکاران [۹] با حرارت دادن محلول حاوی ۸-۱۲ درصد وزنی پروتئین آب پنیر در دماهای $75-100^{\circ}\text{C}$ فیلم ایزوله پروتئین آب پنیر را تهیه کردند اما مشاهده شد که اگر غلظت محلول WPI بیش از ۱۲ درصد وزنی باشد موقع حرارت دادن، ژل تولید می‌شود. این محققین شرایط بهینه برای تولید فیلم WPI را حرارت دادن محلول ۱۰ درصد وزنی WPI در 90°C به مدت ۳۰ دقیقه گزارش کردند [۹].

برای پلیمریزاسیون و تشکیل فیلم آب پنیر از روش‌های آنزیمی نیز می‌توان استفاده کرد. آنزیم ترانس گلوتامیناز^۱ می‌تواند در حضور کلسیم، بین مولکول‌های بتالاکتوگلوبولین و آلفالاکتوآلبومین اتصالات عرضی ایجاد کند و فیلم تشکیل دهد. حضور عوامل احیاء کننده مانند دی تیوتریتول^۲ برای تغییر ساختار پروتئین و در معرض قرار دادن گروه‌های لیزیل و گلوتامیل برای مکان‌های فعال آنزیم ضروری است [۱۰].

هر چند که WPI استعداد بیشتری برای تولید فیلم دارد اما تولید فیلم با استفاده از WPC نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. چن و بانرجی [۱۱] برای بهینه کردن شرایط تولید فیلم از WPC، دماهای دنا توره کننده و pHهای متفاوت را بررسی کرده و گزارش نمودند که اگر ابتدا pH روی ۶/۶ تنظیم شود و سپس ۳۰ دقیقه به محلول WPC دمای 75°C اعمال شود، فیلم یکنواختی تولید می‌گردد [۱۱].

پروتئین‌های آب پنیری، استفاده از نرمساز^۳ (پلاستی سایزر) مناسب ضروری است. رایج ترین پلاستی سایزرهای مورد استفاده برای تولید فیلم‌های WPI سوربیتول و گلیسرول می‌باشند [۱۲]. پلاستی سایزرها در نسبت‌های مختلف با محلول آبی WPI مخلوط می‌شوند و مخلوط طی بهم زدن، بین دمای 70°C تا 90°C حرارت داده می‌شود. سپس در روش کاستینگ^۴، محلول‌ها هواگیری شده و بر روی سطح صاف نجسبده تفلونی ریخته می‌شوند و پس از خشک شدن، فیلم از سطح جدا می‌شود. خشک شدن می‌تواند در دمای اتاق و رطوبت نسبی ۵۰٪ صورت گیرد [۱۲]. مطابق تحقیقات مک‌هاگ [۱۳ و ۱۴] سوربیتول به علت تمایل کمتر به اتصال با آب، در مقایسه با گلیسرول، بازدارندگی بهتری را در برابر بخار آب ایجاد می‌کند. متأسفانه پلاستی سایزرهای افزوده شده، با گذشت زمان مهاجرت می‌کنند و خواص فیلم را تحت تأثیر قرار می‌دهند و موجب سخت تر و شکننده تر شدن فیلم می‌شوند. این پدیده تقریباً غیر قابل اجتناب است و فرایندی طبیعی است. یک تفاوت مهم بین پلاستی سایزرهای گلیسرول و سوربیتول این است که سوربیتول در اثر مهاجرت بر روی سطح فیلم WPI کریستالیزه شده و موجب ظاهر نامطلوب می‌شود ولی مهاجرت گلیسرول به آسانی قابل تشخیص نیست چون گلیسرول بر خلاف سوربیتول در دمای اتاق به صورت کریستالیزه نبوده و مایعی شفاف است. معمولاً اولین نشانه‌های مربوط به کریستالیزاسیون سوربیتول بعد از چندین ماه ظاهر می‌شود [۱۵]. علاوه بر افزودن پلاستی سایزر، روش دیگری که می‌تواند برای افزایش انعطاف پذیری فیلم استفاده شود، کاهش وزن

3- Plasticizer
4- Casting

1- Trans Glutaminase
2- Dithiothreitol

داد که فیلم‌های WPC می‌توانند آهنگ انتقال بخار آب^۱ (WVTR) را از $4/02 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{day}$ به $0/98 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{day}$ در رطوبت نسبی ۵۵٪ و دمای 23°C برسانند. یعنی فیلم WPC می‌تواند WVTR را ۷۵/۶٪ کاهش دهد. با وجود این، در مقایسه با فیلم‌های سنتزی، فیلم‌های خالص WPI و WPC بازدارنده‌ی خوبی نسبت به رطوبت محسوب نمی‌شوند چون همانند پروتئین‌های دیگر حاوی گروه‌های آبدوست زیادی می‌باشند. نوع و غلظت نرمسازهای مورد استفاده، شرایط آزمون مانند رطوبت نسبی محیط، دما و ضخامت فیلم و استفاده از لیبیدها می‌توانند تأثیر بسیار زیادی بر روی WVP فیلم‌های WPI و WPC داشته باشند. در جدول (۱) اثر عوامل مختلف بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب پروتئین‌های شیر (کازئینی و آب پنیری) نشان داده شده و با فیلم‌های سنتزی مقایسه شده است [۱۰].

مولکولی و در نتیجه کاهش نیروهای بین مولکولی در امتداد زنجیر و افزایش فضاهاى آزاد در پلیمر است. این کار توسط هیدرولیز محدود WPI انجام می‌شود [۱۶] که موجب کاهش نیاز به استفاده از غلظت‌های بالای نرمساز می‌گردد و در نتیجه نفوذپذیری نسبت به بخار آب و اکسیژن کاهش می‌یابد و همچنین موجب افزایش انحلال‌پذیری و امولسیونه شدن و بهبود هضم پذیری فیلم‌های WPI می‌گردد [۱۷].

۴- ویژگی‌های فیلم‌های پروتئین‌های آب پنیر

۴-۱ بازدارندگی نسبت به بخار آب

فیلم‌های خالص WPI می‌توانند نفوذپذیری نسبت به بخار آب^۱ (WVP) را به مقدار زیادی کاهش دهند. برای مثال چن [۱۰] نشان

جدول ۱- مقایسه نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های حاصل از پروتئین‌های شیر و فیلم‌های سنتزی [۱۰]

نوع فیلم	ضخامت (mm)	شرایط آزمون		نفوذه پذیری $(\text{kgm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2 \times 10^{-12})$
		دما ($^\circ\text{C}$)	رطوبت نسبی (RH)	
کازئینات سدیم- گلیسرول (۱به۲)	۰/۱۰۹	۲۳	۵۵-۷۶	۳۵۹/۱
کازئینات سدیم	۰/۰۸۳	۲۵	۰-۸۶	۴۲/۶
کازئینات کلسیم- گلیسرول (۲ به ۱)	۰/۱۰۵	۲۳	۵۵-۷۱	۲۲۰/۳
کازئینات کلسیم	۰/۸۲	۲۵	۰-۸۵	۳۲/۶
WPC ^۱ - گلیسرول (۲ به ۱)	۰/۱۱	۲۳	۵۵-۷۴	۲۹۶/۱
WPI ^۲ - گلیسرول (۲ به ۱)	۰/۱۱۱	۲۳	۵۵-۷۶	۳۳۷/۶
WPI- گلیسرول (۱/۶ : ۱)	۰/۱۱	۲۵	۰-۱۱	۷/۷
WPI- گلیسرول (۴ : ۱)	۰/۱۱	۲۵	۰-۷۷	۸۱/۱۴
WPI- سوربیتول (۱/۶ : ۱)	۰/۱۳	۲۵	۰-۷۹	۷۱/۱۹
کازئینات کلسیم - موم زنبور عسل	۰/۱۳	۲۵	۰-۹۵	۹/۵
پلی اتیلن با چگالی پایین	۰/۱۴	۲۳	۵۵-۱۰۰	۰/۰۴۸
پلی اتیلن با چگالی بالا	۰/۲۵	۳۸	۹۰-۰	۰/۰۲۳
ساران	۰/۰۱۲	۲۳	۵۵-۱۰۰	۰/۰۰۴
پلی وینیل کلرید	۰/۰۱۳	۲۳	۵۵-۹۹	۰/۶
سلوفان	۰/۰۲۵	۳۸	۹۰-۰	۸-۳۷

1- Water Vapor Permeability

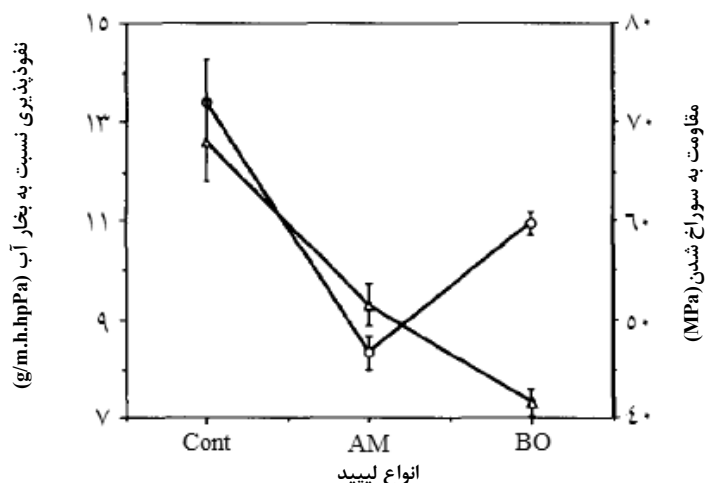
2- Water Vapor Transmission Rate

در تولید فیلم های WPI و WPC اکثراً از پلی آل ها مانند سوربیتول و گلیسرول به عنوان پلاستی سایزر استفاده می شود. با افزایش غلظت این پلاستی سایزرها نفوذپذیری نسبت به بخار آب، زیاد می شود چون آنها باعث شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی پروتئین ها و افزایش تحرک زنجیرهای ماکرومولکول می گردند. همانطور که ذکر شد نوع پلاستی سایزر بر WVP مؤثر است و برای مثال، گلیسرول، اثر بازدارندگی بیشتری در مقایسه با سوربیتول نشان می دهد.

رطوبت نسبی (RH) محیط، هنگام اندازه گیری نفوذپذیری (نسبت به بخار آب یا گازها) بسیار مهم است. چون با افزایش RH به بالای ۳۵٪، نفوذپذیری شدیداً افزایش می یابد. بنابراین، گزارش داده های مربوط به نفوذپذیری باید در شرایط RH یکسان انجام شود. همچنین، همانطور که گفته شد، نفوذپذیری، مطابق رابطه آرنیوس به دما وابسته است. بهتر است اندازه گیری ها در دمای اتاق (۲۳ تا ۲۵°C) و رطوبت نسبی محیط (۵۵٪) انجام شود تا به متوسط دمایی و رطوبتی محیط نگهداری مواد غذایی نزدیک تر باشد و داده های بدست آمده کاربردی تر باشند. نفوذپذیری فیلم های WPI و فیلم های خوراکی دیگر، به ضخامت فیلم نیز بستگی دارد. WVP تابعی از Δz^{-n} است که ΔZ ضخامت فیلم و n عددی بین ۸ و ۱/۲ است [۱۸].

حضور لیپیدها در محلول تشکیل دهنده فیلم، یعنی تشکیل فیلم امولسیون لیپید - پروتئین اثر زیادی بر کاهش WVP فیلم های پروتئین های آب پنیری دارد. برای مثال فیلم های حاصل از WPC که حاوی پروتئین کمتر و لیپید بالاتر نسبت به فیلم های حاصل از WPI

هستند دارای بازدارندگی بهتری نسبت به بخار آب می باشند [۱۱]. نوع لیپیدها نیز بر بازدارندگی فیلم های پروتئین های آب پنیری نسبت به بخار آب، مؤثر است. همانطور که قبلاً اشاره شد هر قدر طول زنجیر اسیدهای چرب لیپیدها بلندتر باشد آبگریزی لیپیدها بیشتر می شود و بازدارندگی افزایش می یابد. همچنین، هر قدر نقطه ذوب لیپیدها بالاتر باشد بازدارندگی آنها نسبت به بخار آب بالاتر خواهد بود (شکل ۲) [۱۹]. جالب توجه است بدانیم هنگامی که از مخلوط چند نوع لیپید در امولسیون فیلم استفاده می شود، WVP به مقدار بسیار زیادتری نسبت به زمانی که از یک نوع لیپید استفاده می شود کاهش می یابد. کروچتا [۲۰] طی بررسی اثر نوع لیپیدها بر خواص، بازدارندگی و خواص مکانیکی فیلم های آب پنیری به این نتیجه رسید که خواص ویسکوالاستیک لیپیدها بیشترین اثر را بر بازدارندگی آنها دارد. مک هاگ و کروچتا [۱۳] طی مطالعه روی فیلم WPI - موم زنبور عسل، نشان دادند که با همگن سازی امولسیون تشکیل دهنده فیلم و در نتیجه کاهش قطر ذرات و افزایش نسبت سطح به حجم، خواص بازدارندگی نسبت به بخار آب افزایش می یابد. دمای خشک کردن فیلم های امولسیونی (لیپید - پروتئین آب پنیری) بر خواص بازدارندگی آنها در برابر بخار آب، مؤثر است. هر قدر دمای خشک کردن، بالاتر باشد بازدارندگی بیشتر خواهد بود این پدیده ممکن است به علت اثر دما بر مورفولوژی کریستال های لیپیدی یا توزیع لیپیدها در درون ماتریکس پروتئینی باشد [۲۱].



شکل ۲- اثر نقطه ذوب لیپیدها بر WVP (○) و مقاومت در برابر سوراخ شدن (Δ) فیلم امولسیونی WPC

لیپید = نمونه ی شاهد (بدون لیپید)، AM = مونوگلیسرید استیلات، BO = روغن کره [۱۹]

۴-۲ بازدارندگی نسبت به اکسیژن

همانطور که قبلاً اشاره شد بیوپلیمرهای پروتئینی و کربوهیدراتی به علت برخورداری از گروه‌های قطبی بالا، بازدارندگی خوبی در برابر اکسیژن از خود نشان می‌دهند (اکسیژن یک ترکیب غیر قطبی است). در جدول (۲) نفوذپذیری نسبت به گاز فیلم‌های سنتزی و زیست‌پلیمرها با یکدیگر مقایسه شده‌اند [۲]. در حدود ۵۶/۵٪ اسیدهای آمینه‌ی پروتئین‌های آب‌پنیری را اسیدهای آمینه قطبی یونیزه و غیر یونیزه تشکیل می‌دهند. بنابراین پروتئین‌های آب‌پنیری می‌توانند بازدارنده‌ی خوبی در برابر اکسیژن باشند. علاوه بر این، عوامل دیگری مانند رطوبت نسبی محیط، نوع و غلظت پلاستی سایزرها و دما بر بازدارندگی فیلم‌ها در برابر اکسیژن مؤثرند. با افزایش

رطوبت نسبی، تحرک زنجیرهای پلیمر و نفوذپذیری به اکسیژن افزایش می‌یابد.

اثر رطوبت نسبی بر نفوذپذیری اکسیژن به صورت نمایی است [۱۳]. وارد کردن لیپیدهایی مانند موم زنبور عسل و استیلات مونوگلیسرید در ترکیب فیلم می‌تواند در بازدارندگی نسبت به O₂ بسیار مؤثر باشد زیرا موجب کاهش جاذب آب می‌شوند. بخش‌های آب‌گریز بتالاکتوگلوبولین و سرم آلبومین می‌توانند نقش زیادی در گریز انداختن لیپیدها داشته باشند.

مطابق جدول (۳) فیلم‌های WPI پلاستی‌سایز شده با سوربیتول دارای بازدارندگی بالاتری نسبت به فیلم‌های پلاستی‌سایز شده با گلیسرول می‌باشند زیرا سوربیتول قطبی‌تر از گلیسرول است.

جدول ۲- مقایسه‌ی نفوذپذیری نسبت به گاز فیلم‌های سنتزی و زیست‌پلیمرهای کربوهیدراتی و پروتئینی [۲]

فعالیت آبی (aw)	دما (°C)	۱۰ ^{-۱۸} × نفوذپذیری (mol.m/m ^۲ .s.pa)		فیلم
		CO ₂	O ₂	
۰	۲۳	۴۲۲۰	۱۰۰۳	پلی اتیلن با چگالی پایین
۰	۲۳	-	۰/۲	اتیلن وینیل الکل
۰	۳۰	۲۹۹۰۰	۵۲۲	متیل سلولوز
۰	۲۵	-	۴۸۰	موم زنبور عسل
۰	۳۸	۲۱۶	۳۵	زئین ذرت
۰	۲۳	-	۲	پروتئین سویا
۰	۲۵	۷	۱	گلوتن گندم
۰	۲۵	۹	۱	پروتئین‌های میوفیبریل ماهی
۱	۲۳	-	۲۲۴	پلی اتیلن با چگالی بالا
۰/۹۵	۲۳	-	۶	پروتئین آب پنیر
۰/۹۶	۲۵	۲۱۳۰۰	۱۳۴۰	پکتین
۰/۹۵	۲۵	۳۶۷۰۰	۱۲۹۰	گلوتن گندم
۱	۲۵	-	۱۰۸۵	نشاسته

جدول ۳- نفوذپذیری به اکسیژن فیلم‌های حاصل از پروتئین‌های آب پنبیری [۱۰]

نوع فیلم	ضخامت (mm)	شرایط آزمون		نفوذ پذیری $10^{-2} \times m^2/s.Pa$
		دما (°C)	رطوبت نسبی	
WPI-گلیسرول (۵/۷ به ۱)	۰/۱۱	۲۳	۵۰	۲۱/۵
WPI-گلیسرول (۲/۳ به ۱)	۰/۱۱	۲۳	۵۰	۸۸/۳
WPI-سوربیتول (۱ به ۱)	۰/۱۱	۲۳	۵۰	۹/۶
WPI-موم زنبور عسل-سوربیتول	۰/۱۱	۲۳	۵۰	۱۳/۴
WPI-سوربیتول (۳/۵ به ۱)	۰/۱۱	۲۳	۴۰	۰/۸
WPI-سوربیتول (۳/۵ به ۱)	۰/۱۱	۲۳	۷۰	۵۰/۲

۴-۳ بازدارندگی نسبت آروما

فیلم‌های خوراکی بایستی دارای بازدارندگی مناسب در برابر مهاجرت ترکیبات فرار ماده غذایی نیز باشند. d- لیمونین ترکیب شاخصی است که معمولاً برای بررسی این خاصیت فیلم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. فیلم‌های WPI بازدارندگی عالی در مقابل d- لیمونین دارند. بازدارندگی فیلم‌های WPI همراه با ۲۵٪ گلیسرول در مقابل

d- لیمونین، در شرایط دمایی و RH مشابه، قابل مقایسه با EVOH است [۲۲]. دما و رطوبت نسبی، نفوذپذیری فیلم WPI نسبت به d- لیمونین را نیز مشابه سایر خواص فیلم، تحت تأثیر قرار می‌دهد. مقایسه نفوذپذیری نسبت به d- لیمونین در فیلم WPI و فیلم‌های سنتزی در جدول (۴) آمده است [۲۲].

جدول ۴- مقایسه نفوذپذیری فیلم‌های WPI و پلیمرهای سنتزی [۲۲] نسبت به d- لیمونین

نوع فیلم	d- لیمونین (ppmmol/mol)	دما (°C)	(%)RH	نفوذپذیری (MZU)	انحراف معیار
کوپلیمر وینیلیدین کلرید	۸۳	۵۵	-	۱۸۰۰۰	± 5000
کوپلیمر اتیلن وینیل کلرید	۱۰۹	۵۵	۵۰	۰/۹	$\pm 0/3$
ایزوله پروتئین آب پنبیر	۱۴۴	۵۰	۴۰	۱/۲	$\pm 0/4$
ایزوله پروتئین آب پنبیر	۱۴۴	۵۰	۶۰	۱۰/۱	$\pm 1/6$
ایزوله پروتئین آب پنبیر	۱۴۴	۵۰	۸۰	۷۴/۹	$\pm 20/4$

۴-۴ خواص مکانیکی

تا نقطه شکست (ETB)^۳، کرنش تا نقطه شکست^۴ (ϵ_b)، مقاومت کششی (TS)^۵ و مدول یانگ (E)^۶ مهمترین پارامترهای کششی هستند. در جدول (۶) خواص کششی فیلم‌های WPI و WPC ارائه شده‌اند [۲۳]. عوامل مختلفی نظیر ترکیب امولسیون تشکیل دهنده‌ی فیلم، نوع و غلظت نرمساز، غلظت WPI در محلول، pH محلول تشکیل دهنده‌ی فیلم و رطوبت نسبی محیط، پارامترهای کششی فیلم‌های WPI و WPC را تحت تأثیر قرار می‌دهند. وارد کردن لیپیدها به ترکیب امولسیون، موجب کاهش مقاومت مکانیکی فیلم می‌شود. لیپیدهای با نقطه ذوب پایین، در مقایسه با لیپیدهای با نقطه ذوب بالا مقاومت مکانیکی را بیشتر کاهش می‌دهند. فیلم‌های پلاستی سایز شده با سوربیتول، سفت‌تر و شکننده‌تر از فیلم‌های حاوی گلیسرول هستند [۱۰].

جدول (۵) خواص مکانیکی زیست‌پلیمرهای پروتئینی و کربوهیدراتی را در مقایسه با پلیمرهای سنتزی نشان می‌دهد [۱۰]. بطور کلی، زیست‌پلیمرها نسبت به پلیمرهای سنتزی خواص مکانیکی ضعیف‌تری دارند و برای اینکه بتوان آنها را جایگزین پلیمرهای سنتزی کرد بایستی مطالعات زیادی بر روی خواص مکانیکی آنها انجام گیرد. خواص مکانیکی فیلم‌های پروتئین‌های آب پنیری به همان میزان با دارندگی آنها در برابر اکسیژن و بخار آب، حائز اهمیت می‌باشند. مقاومت به تنش بالا و انعطاف پذیری مناسب، موجب مقاومت در برابر صدمات مکانیکی و شکل پذیری مناسب فیلم می‌شود. برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم‌های WPI، بیشتر از آزمون کشش^۱ و به میزان کمتر، از آزمون سوراخ کردن^۲ استفاده می‌شود. ازدیاد طول

جدول ۵- مقایسه‌ی خواص مکانیکی فیلم‌های سنتزی و زیست‌پلیمرهای پروتئینی و کربوهیدراتی [۱۰]

نوع فیلم	مقاومت به کشش* (MPa)	ازدیاد طول* (%)
کازئینات سدیم: گلیسیرول (۱:۲)	۳	۳۰
پروتئین آب پنیر: گلیسیرول (۱:۲/۳)	۱۴	۳۱
کنسانتره پروتئین آب پنیر: گلیسیرول (۱:۲)	۳	۲۱
میوفیبریل ماهی: گلیسیرول (۱:۱/۹)	۱۷	۲۳
پروتئین سویا: گلیسیرول (۱:۱/۷)	۵	۸۶
زئین ذرت: پلی اتیلن گلیکول (۱:۲/۳۳)	۶	۴۴
گلوتن گندم: گلیسیرول (۱:۲/۷)	۲-۴	۱۷۰-۲۰۸
سلوفان	۵۵-۱۲۴	۱۶-۶۰
متیل سلولوز	۶۲	۱۰
هیدروکسی پروپیل متیل سلولوز	۶۹	۱۰
آمیلوز	۷۰	۲۳
پلی اتیلن باچگالی کم	۹-۱۷	۵۰۰
پلی پروپیلن	۱۶۵	۵۰-۷۵
پلی استر	۱۷۵	۷۰-۱۰۰
پلی استایرن	۳۵-۵۵	۱

* شرایط آزمون: دمای ۲۵ °C و RH= ۵۰٪

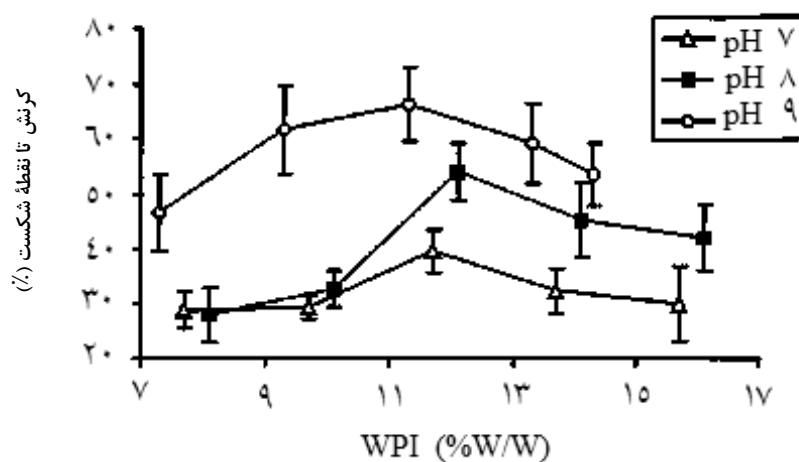
- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1. Tensile Test | 4. Strain to Break |
| 2. Puncture Test | 5. Tensile Strength |
| 3. Elongation to Break | 6. Young Modulus |

جدول ۶- خواص مکانیکی فیلم‌های حاصل از پروتئین‌های آب پنیری [۲۳]

ازدیاد طول (%)	مقاومت کششی (MPa)	آهنگ بار گذاری (mm/min)	نوع فیلم
۲۰/۸	۳/۴۹	۳۰۰	WPC-گلیسرول (۲ به ۱)
۲۲/۷	۵/۷۶	۳۰۰	WPI-گلیسرول (۲ به ۱)
۳۰/۸	۱۳/۹	۱۰۰	WPI-گلیسرول (۲/۳ به ۱)
۴/۱	۲۹/۱	۱۰۰	WPI-گلیسرول (۵/۷ به ۱)
۱/۶	۱۴	۱۰۰	WPI-سوربیتول (۲/۳ به ۱)
۱۳/۶	۱/۰۸	۳۰۰	WPC-گلیسرول- مونوگلیسرید استیلات (۲ به ۱ به ۲)
۱۰/۸	۳/۱۴	۳۰۰	WPI-گلیسرول- مونوگلیسرید استیلات (۲ به ۱ به ۲)

پروتئین-پروتئین می‌گردد. C_g به حداقل غلظتی گفته می‌شود که در آن، زنجیرهای پلیمر با هم تداخل پیدا می‌کنند و شبکه سه بعدی ژل را تشکیل می‌دهند. همچنین، در C_g در pHهای ۷ و ۸ مدول یانگ و مقاومت کششی فیلم‌های WPI حداکثر بود. لازم به ذکر است که برای فیلم سازی، نیازی نیست که حتماً WPI در امولسیون به غلظت بحرانی رسانده شود، در غلظت‌های پایین‌تر نیز فیلم تشکیل می‌شود.

تحقیقات آنکر و همکاران [۱۵] نشان داد که در غلظت بحرانی تشکیل ژل (C_g)، فیلم‌های WPI در تمامی pH ها، دارای بالاترین کرنش تا نقطه شکست بودند یعنی بیشترین انعطاف پذیری را داشتند. با افزایش pH، انعطاف پذیری (کرنش تا نقطه شکست) فیلم‌های WPI افزایش می‌یابد (شکل ۳) [۱۵]. علت آن، شاید افزایش بار دافعه منفی پروتئین‌ها در pHهای بالا باشد که موجب کاهش برهم کنش‌های



شکل ۳- اثر pH و غلظت WPI بر کرنش تا نقطه شکست فیلم‌های WPI [۱۵]

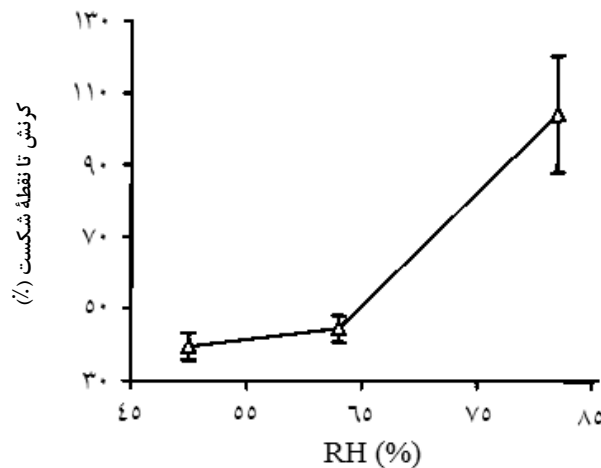
می‌گیرند. با افزایش RH، کرنش افزایش و مقاومت کششی و مدول یانگ کاهش می‌یابند (شکل ۴).

ضخامت فیلم نیز بر روی خواص مکانیکی آن تأثیر گذار است [۲۴]. با تغییر ضخامت، تفاوت معنی داری در مقاومت به کشش فیلم‌ها مشاهده نمی‌شود اما با افزایش ضخامت، ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم‌ها به صورت خطی افزایش می‌یابد، بطوریکه فیلم‌های با ضخامت ۶۰ و ۸۰ mm، ۸۰٪ بالاتری نسبت به فیلم‌های با ضخامت ۲۰ و ۳۰ mm دارند (شکل ۵) [۲۴].

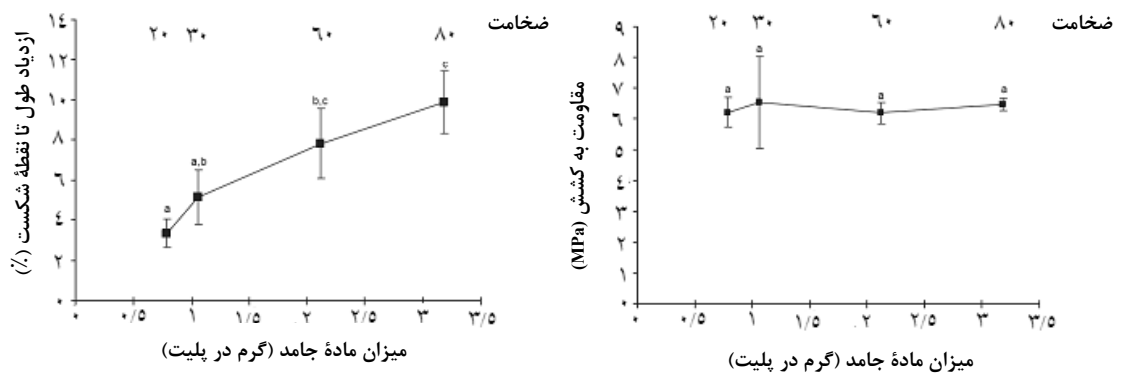
هیدرولیز کردن جزئی WPI (۵ تا ۱۰٪) موجب تولید فیلم‌هایی با انعطاف پذیری بهتر و نیاز کمتر به پلاستی سائز می‌شود [۱۷].

همچنین هیدرولیز جزئی باعث سهولت تشکیل امولسیون، هضم پذیری بهتر فیلم و همچنین کاهش احتمال آلرژی زایی به علت نابودی ساختار کروی پروتئین می‌گردد [۱۷].

شرایط خشک کردن مانند دما و مدت خشک کردن بر خواص مکانیکی فیلم‌های WPI تأثیر چندانی ندارند [۱۵]. خواص مکانیکی فیلم‌های WPI به شدت تحت تأثیر رطوبت نسبی محیط (RH) قرار



شکل ۴- کرنش در نقطه شکست فیلم‌های WPI به صورت تابعی از رطوبت نسبی، غلظت ۱۱/۷٪ و pH=۷ [۱۵]



شکل ۵- تأثیر ضخامت فیلم WPI بر روی مقاومت به کشش و درصد افزایش طول آن [۲۴]

۴-۵ خواص حرارتی

بد بیاتی گزارش شده است که می‌تواند ناشی از اکسیداسیون لیپیدهای شیر، قهوه‌ای شدن غیر آنزیمی یا تجزیه ریبوفلاوین باشد [۲۶]. اگرچه جدا کردن لیپیدها از WPC می‌تواند در بهبود کیفیت نگهداری آن مؤثر باشد، ولی همانطور که گفتیم لیپیدها نقش مهمی در بازدارندگی نسبت به بخار آب دارند. همچنین زدودن آنها باعث افزایش قیمت WPC مورد استفاده برای تولید فیلم می‌شود [۲۶]. بنابراین برای جلوگیری از گسترش بد طعمی در فیلم‌های WPI باید راه‌حلی مانند افزودن آنتی‌اکسیدانها و طعم‌های مختلف مدنظر قرار گیرد.

۵- نتیجه‌گیری

استفاده از پروتئین‌های آب‌پنیری برای تولید فیلم‌های خوراکی می‌تواند بسیار ارزشمند باشد. در حال حاضر بخش عمده‌ای از آب‌پنیر تولیدی در کارخانه‌های کشور به عنوان یک ماده‌ی زاید دور ریخته می‌شود که موجب آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌شود. فیلم‌های پروتئین‌های آب‌پنیری دارای خواص بازدارندگی خوبی در برابر اکسیژن، در حد بعضی از فیلم‌های سنتزی هستند. بنابراین با استفاده از این نوع مواد بسته‌بندی بر روی میوه‌ها و سبزی‌ها می‌توان انتقال گازها و سرعت تنفس را در آنها کاهش و ماندگاری آنها را افزایش داد. تولید و کاربرد این فیلم‌ها می‌تواند نتایج مفیدی مانند سود اقتصادی، کاهش آلودگی‌های زیستی، افزایش ارزش تغذیه‌ای مواد غذایی و افزایش مدت نگهداری مواد غذایی داشته باشد.

مراجع

- [1] Guilbert, S. "Technology and application of edible protective films. In Food Packaging and Preservation". pp 371-394, (1986).
- [2] Cuq, B, Gontrad, N & Guilbert, S. "Proteins as agricultural polymers for packaging production". *J. Cereal Chemistry*, 75(1), 1-9, (1998).
- [3] Banerjee, R., & Chen, H. "Functional properties of edible films using whey protein concentrate". *J. Dairy Science*, 78, 1673-1683, (1995).
- [4] Miller, K. S. & Krochta, J. M. "Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review". *Trends Food Sci. Technol.*, 8, 228-237, (1997).
- [5] Kinsella, J. E. & Whitehead, D. M. "Proteins in whey: chemical, physical, and functional properties". *Advanced Food and Nutrition Research*, 33, 343-348, (1989).

دمای گذار شیشه‌ای (T_g)^۱ بیوپلیمرها و فیلم‌های حاصل از آنها از نظر خواص بازدارندگی آنها در برابر گازها بسیار مهم است. در دماهای بالای T_g زنجیرهای پلیمر دارای تحرک بالایی هستند و پلیمر به صورت نرم و لاستیکی است و نفوذپذیری فیلم‌های حاصل از آنها بالاست.

ولی در دماهای پایین‌تر از T_g ، پلیمر حالت شیشه‌ای و سفت دارد و نفوذپذیری آن پایین است. دمای T_g فیلم‌های بیوپلیمری به ماهیت خود بیوپلیمر (وزن مولکولی، نوع و مقدار پیوندهای درون مولکولی) و نوع و مقدار پلاستی‌سایزر مورد استفاده بستگی دارد. پلاستی‌سایزرها موجب کاهش T_g فیلم‌های بیوپلیمری می‌شوند. با کاهش اندازه مولکولی پلاستی‌سایزرها، این اثر افزایش می‌یابد. این موضوع توسط فاسولد و همکاران [۲۵] طی بررسی اثر سوربیتول، گلیسرول و پروپیلن گلیکول بر T_g فیلم‌های WPI نشان داده شده است.

در فیلم‌های خوراکی، آب اثر پلاستی‌سایزری زیادی دارد و وجود مقادیر اندکی آب موجب کاهش زیاد T_g می‌شود. پرزگاگو و همکاران [۲۱] نشان دادند که با افزایش pH محلول تشکیل دهنده‌ی فیلم WPI از ۷ تا ۹، میزان رطوبت (MC) فیلم‌های حاصل، افزایش، و T_g کاهش می‌یابد (جدول (۷)).

جدول ۷- اثر pH بر T_g و MC فیلم‌های WPI [۲۱]

T_g	MC (%)	pH
-۱۷	۹/۴	۷
-۱۸	۹/۶	۸
-۲۱	۹/۸	۹

۴-۶ ویژگی‌های حسی^۲

به خواصی مانند طعم (بو و مزه) رنگ و بافت یک ماده‌ی غذایی، خواص حسی یا ارگانولپتیکی می‌گویند. فیلم‌های حاصل از پروتئین‌های آب‌پنیری عموماً بی‌طعم، بی‌مزه و انعطاف‌پذیر هستند [۲۴]. بسته به خلوص منبع پروتئینی، فرمولاسیون و ترکیب، فیلم‌های WPI و WPC می‌توانند شفاف یا کدر باشند [۲۴]. در WPC‌های نگهداری شده، طعم

1- Glass Transition Temperature
2- Sensory Properties

- [6] Morr, C.V. & Ha, E.Y.W. "Whey Protein Concentrates and Isolates: Processing and Functional Properties". *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 33:431-476, (1993).
- [7] Etzel, M.R. "Whey protein isolation and fractionation using ion exchangers". Page 389 in *Bioseparation Processes in Foods*. R. K. Singh and S. S. H. Rizvi, ed. Marcel Dekker, Inc., New York, NY. (1995).
- [8] Shimada, K. & Cheftel, J.C. "Sulfhydryl Group Disulfide Bond Interchange during Heat Induced Gelation of Whey Protein Isolate". *J. Agric. Food Chem.*, 37:161-168, (1998).
- [9] McHugh, T. H. & Krochta, J. M. "Plasticized whey protein edible films: Water vapor permeability properties". *J. Food Sci.*, 52, 416-419, (1994).
- [10] Chen, H. "Functional properties and applications of edible films". *J. Dairy sci.*, 78(11), 2563-2583, (1995).
- [11] Banerjee, R., Chen, H., Hendricks G., & levis, J. E. "Functional properties of edible films from whey protein concentrate" *J. Dairy Sci.*, 77, (suppl.1):7.(Abstr), (1994).
- [12] Anker, M., Stading, M. & Hermansson, A. M. "Relationship between the microstructure and the mechanical and barrier properties of whey protein-films" *J. Agric. Food Chem.*, 48, 3806-3816, (2000).
- [13] McHugh, T. H. & Krochta, J. M. "Sorbitol-VS glycerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation". *J. Agric. Food Chem.*, 42,841-844, (1994).
- [14] McHugh, T.H. & Krochta, J. M. "Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects" *J. Food Sci.*, 58, 899-903, (1993).
- [15] Anker, M. & Stading, M. "Effects of pH and the gel state on the mechanical properties, moisture contents, and glass transition temperature of whey protein films". *J. Agric. Food chem.*, 47, 1878-1886, (1999).
- [16] Sothornvit, R. & Krochta. L. M. "Effect of whey protein molecular weight on film water vapor permeability and solubility". *J. Food Sci.*, 65,247-2692, (2000).
- [17] Nielsen, P. M. "Functionality of protein hydrolysates, In Food proteins and their applications". Demodaran, S., Marcel Dekker INC, New York, (1997).
- [18] McHugh, T.H, Aujard, J-F. & Krochta, J.M. "Plasticized Whey Protein Edible Films:Water Vapor Permeability Properties". *J. Food Sci.*, 59:416-419, 423, (1994).
- [19] Mahmoud, R. & Savello, P.A. "Mechanical Properties of and Water Vapor Transferability through Whey Protein Films". *J. Dairy Sci.*, 75:942-946, (1992).
- [20] Krochta, J. M. "Edible protein films and coatings, Food protein and applications". Demodran, S. Maecel dekker INC, NewYork, 543-544, (1997).
- [21] Perez-Gogo, M. B., & Krochta, M. "Drying temperature effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein-lipid emulsion films". *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2687-2692, (2000).
- [22] Miller, K.S., Upadhyaya, S.K. & Krochta, J.M. "Permeability of *d*-Limonene in Whey Protein Films". *J.Food J. Food Sci.*, 63:244-247, (1998).
- [23] Anker, M., Stading, M. & Hermansson, A-M. "Mechanical Properties,Water Vapor Permeability, and Moisture Contents of -Lactoglobulin and Whey Protein Films Using Multivariate Analysis". *J. Agric. Food Chem.*, 46:1820-1829, (1998).
- [24] Longares, A. Monahan, F.J. O'Riordan, E.D. & O'Sullivan M. "Physical properties and sensory evaluation of WPI films of varying thickness" *J. Food Sci.*, 77:264-585, (2004).
- [25] Fasold, D. L, Davis, E. A, & Gordon, J. "Gaseous diffusion through whey protein edible films in reference to their glass transition temperature" *IFT Annual Meeting*, (1995).
- [26] Ozdemir, M. & John D. Floros. "Optimization of edible whey protein films containing preservatives for water vapor permeability, water solubility and sensory characteristics". *J. Food Eng, article in press*, (2007).