

اثر ساکارز و سوربیتول بر ویژگی های فیلم پروتئینی حاصل از ماهی تیلاپای نیل (*Oreochromis niloticus*)

امین او جی فرد^{*۱}

۱- استادیار دانشگاه خلیج فارس بوشهر، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، گروه شیلات، برازجان، بوشهر، ایران
(تاریخ دریافت: ۹۲/۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۵)

چکیده

در طول دهه های گذشته علاقه به فیلم های خوراکی یا فیلم های زیست تخریب پذیر بر پایه زیست بسپارها، در حال رشد بوده است. فیلم ها و پوشش های خوراکی از آن جهت که پتانسیل افزایش طول دوره نگهداری، حفظ کیفیت و جلوگیری از فساد باکتریایی و آسیب های فیزیکی مواد غذایی را دارند، مورد توجه هستند. در این تحقیق، فیلم خوراکی از پروتئین ماهی تیلاپیا در حضور محافظ های سرمایی ساکارز و سوربیتول در سطوح مختلف (۴٪ ساکارز، ۴٪ سوربیتول، ۲٪ ساکارز + ۲٪ سوربیتول، ۴٪ ساکارز + ۴٪ سوربیتول) به روش ریخته گری (Casting) و با استفاده از گلیسرول به عنوان پلاستی سایزر ساخته شد. فیلم حاوی محافظ سرمایی بجز تیمار ۴ درصد ساکارز، دارای مقاومت به کشش (TS) کمتر همراه با افزایش طول تا نقطه پارگی (EAB) بیشتر در مقایسه با گروه شاهد بود. به هرحال با افزایش سطح محافظ های سرمایی نفوذ پذیری به بخار آب (WVP) و حلالیت فیلم و پروتئین آن افزایش معنی داری یافت ($P < 0.05$). در ارتباط با رنگ، با افزایش میزان محافظ های سرمایی میزان سفیدی افزایش و زردی فیلم ها کاهش یافت. همچنین فیلم با حضور محافظ های سرمایی دارای سطحی صاف تر، یکنواخت تر و بدون ترک بود. نتایج نشان داد که محافظ های سرمایی موجود در مینس و سوریمی بدلیل اثرات پلاستی سایزری، مستقیماً بر ویژگی های فیلم اثر می گذارند.

کلید واژگان: پلاستی سایزر، حلالیت، روکش خوراکی، سوریمی، مینس.

* مسئول مکاتبات: Oujifard.amin@gmail.com

۱- مقدمه

بزرگترین بازار مصرف مواد پلاستیکی مربوط به بسته بندی است که حدود ۱۲ میلیون تن در سال برآورد شده است. اما مهمترین مشکل این مواد سنتزی، زمانبر بودن فرایند تجزیه آنها می باشد که آلودگی محیط زیست را به دنبال دارد. این مشکلات زمینه ساز توسعه مواد بسته بندی زیست تخریب پذیر مانند فیلم های خوراکی شده است [۱]. این فیلم ها بعد از وارد شدن به طبیعت به آب، دی اکسید کربن و ترکیبات غیرآلی بدون هیچ گونه بازماندگی سمی تجزیه شده و مشکلات زیست محیطی ایجاد نمی کنند. مزایای فیلم های خوراکی شامل قابلیت مصرف به همراه ماده خوراکی، کاهش مصرف فیلم های بسیاری بر پایه نفتی، شکننده نبودن و نداشتن خطر برای مصرف کننده می باشند [۲]. زیست بسپارهای اصلی مورد استفاده در فیلم های خوراکی شامل پلی ساکاریدها [۳] و پروتئین ها [۴] می باشد. فیلم های خوراکی مشتق شده از پروتئین ها بدلیل ویژگی های محیطی، قابلیت زیست تخریب پذیری و توانایی آنها در تشکیل فیلم های خوراکی با خاصیت نفوذ ناپذیری و مکانیکی بالاتر، بیشتر مورد توجه می باشد [۵]. پروتئین ماهی شامل پروتئین های میوفیبریل و سارکوپلاسمی بوده که از مواد تشکیل دهنده فیلم های خوراکی است. همچنین پتانسیل سوریمی به عنوان دارنده مواد پروتئینی جهت ساخت فیلم های خوراکی به اثبات رسیده است [۶]. بطور کلی پروتئین های میوفیبریل که از اجزاء اصلی سوریمی می باشد، نسبت به آسیب های انجماد حساس بوده و در نتیجه سبب تضعیف ویژگی های کاربردی آن می گردد. این تغییرات را می توان از طریق افزودن محاذ های سرمایی به مینس شسته شده ماهی کاهش داد [۷]. ساکارز، سوربیتول و همچنین مخلوط این دو، از محافظ های سرمایی محبوب جهت استفاده در سوریمی می باشند. از طرفی، استفاده از این مواد در سوریمی که جهت تولید فیلم های خوراکی بکار گرفته می شود می تواند تا اندازه ای بر ویژگی های آن اثر گذارد، چراکه پلاستی سائزها به طور معنی داری بر ویژگی های مکانیکی و نفوذ پذیری به بخار آب فیلم های پروتئینی اثرگذار می باشند [۸]. سوربیتول بدلیل توانایی در کاهش پیوند های هیدروژن بین مولکولی و در نتیجه افزایش فضای بین مولکولی می تواند به عنوان پلاستی سائزر عمل کند [۸]. سوربیتول، محلول در آب، قطبی، غیر فرار، قابل اختلاط با پروتئین و دارای نقطه جوش بالایی بوده و می

تواند به عنوان پلاستی سائزر مناسب یا محافظ سرمایی سازگار با پروتئین و پلی مرهای محلول در آب عمل کند [۹]. از این رو محافظ های سرمایی (ساکارز و سوربیتول) در سوریمی به احتمال زیاد دارای اثر بر فیلم های ساخته شده از سوریمی هستند. به هرحال اطلاعاتی در ارتباط با اثر محافظ های سرمایی موجود در سوریمی بر ویژگی فیلم های ساخته شده از آن وجود ندارد، در نتیجه در تحقیق حاضر به بررسی این مسئله پرداخته شده است.

۲- مواد و روشها

۱-۲- تهیه و آماده سازی ماهی

ابتدا ماهی تیلایپای (*Oreochromis niloticus*) تازه با وزن حدود ۴۰۰ تا ۵۰۰ گرم از بازار تایلند خریداری شد و به همراه یخ به نسبت ۱ به ۲ (w/w) ماهی به یخ، ظرف مدت کمتر از ۳۰ دقیقه به آزمایشگاه صنایع غذایی دانشگاه PSU تایلند منتقل شد. به محض رسیدن به آزمایشگاه، ماهی شسته شده و بطور کامل پاک شد و سر، دم و استخوانهای آن خارج گردید و سپس فیله آن تهیه شد. سپس فیله با استفاده از دستگاه خرد کن به مدت ۱۰ ثانیه کاملاً خرد و یکنواخت شد.

۱-۱-۲- تهیه مینس شسته شده^۲

مینس شسته شده با استفاده از روش Toyohara و همکاران [۱۰] تهیه شد. فیله ها (مینس) با محلول ۵۰ میلی مولار نمک طعام به میزان ۵ برابر حجم آن برای ۲ دقیقه با استفاده از هموژنایزر (Selangor, Malaysia) با سرعت rpm ۱۱۰۰۰ هموژن شده و بدنبال آن با سرعت ۹۶۰۰ g در دمای ۴°C برای ۱۰ دقیقه با استفاده از سانتریفیوژ، (Beckman Coulter, Inc., Fullerton, CA) سانتریفیوژ شدند. پس از جداسازی رسوب، فرآیند شستن برای دومین بار تکرار شد.

۲-۱-۲- سنجش میزان پروتئین و رطوبت مینس شسته

شده ماهی

نمونه های به دست آمده به روش AOAC [۱۱] مورد تجزیه قرار گرفتند. میزان رطوبت با استفاده از آن HERAEUS INSTRUMENTS مدل D-63450 Hanau در دمای ۱۰۵°C به مدت ۲۴ ساعت سنجش شد. پروتئین کل با استفاده

1. Prince of Songkla University
2. Washed-mince

۲-۲- ضخامت فیلم ها

ضخامت نمونه های فیلم با استفاده از میکرومتر دیجیتالی (Mitutoyo, Model ID-C112PM, Serial No. 00320,) اندازه گیری شد. ۱۰ نقطه تصادفی اطراف هر فیلم جهت اندازه گیری مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- ویژگی های مکانیکی

مقاومت به کشش (TS^2) و افزایش طول تا نقطه پارگی (EAB^3) نمون های فیلم با استفاده روش Iwata و همکاران [۱۳] با استفاده از ماشین آزمون عمومی (Lloyd Instrument, Hampshire, UK) با دمای $25^{\circ}C$ و رطوبت نسبی $50 \pm 5\%$ انجام گرفت. ۱۰ نمونه فیلم (ابعاد ۲ در ۵ سانتیمتر) برای این کار استفاده شد. نمونه ها درون گیره قرار گرفته و توسط بارگذاری کشش معادل ۱۰۰N با سرعت ۳۰ میلیمتر بر دقیقه دچار تغییر شکل شدند. حداکثر بارگذاری و انبساط نهایی در نقطه شکست به ترتیب برای محاسبه TS و EAB استفاده شد.

۲-۴- رنگ سنجی

برای این منظور از دستگاه رنگ سنجی هانتر (ColorFlex, Hunter Associates Laboratory, Reston, VA, USA) استفاده شد که فاکتور رنگ را در قالب شاخص های a^* ، b^* ، L^* اندازه گیری می کند.

۲-۵- حلالیت فیلم و حلالیت پروتئین

حلالیت فیلم طبق روش Gennadios و همکاران [۱۴] سنجش شد. نمونه های فیلم (ابعاد ۲ در ۵ سانتیمتر) وزن شد و در تیوپ های سانتریفیوژ ۵۰ میلیلیتری حاوی ۱۰ میلیلیتر آب مقطر به همراه 0.1% (w/v) سدیم آزید قرار داده شد. مخلوط با سرعت ۲۵۰ rpm با استفاده از شیکر (Heidolph Inkubator 10000, Schwabach, Germany) در دمای $30^{\circ}C$ برای ۲۴ ساعت تکان داده شد. باقیمانده غیرمحلول آن با استفاده از سانتریفیوژ (model J-E Avanti, Beckman Coulter, Inc., Palo Alto, CA, USA) با

از دستگاه کج‌دلال اتوماتیک (Kjeltec Analyzer Unit 2300) محاسبه شد.

۲-۱-۳- تهیه محلول تشکیل دهنده فیلم خوراکی

محلول تشکیل دهنده فیلم ها با استفاده از روش Hamaguchi و Tanaka [۱۲] تهیه شد. مینس شسته شده با آب مقطر مخلوط شد تا محلولی با میزان 3% (w/v) پروتئین بدست آید. سپس در g ۱۳۰۰۰ برای ۱ دقیقه هموژن شد. پس از آن، سوربیتول و ساکارز در سطوح مختلف به آن اضافه شد (4% ساکارز، 4% سوربیتول، 2% ساکارز + 2% سوربیتول، 4% ساکارز + 4% سوربیتول). گلیسرول نیز به میزان 50% (w/v) میزان پروتئین فیلم، به عنوان پلاستی سایزر اضافه شد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق به آرامی به هم زده شد. pH مخلوط با استفاده از اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم به میزان ۳ تثبیت شد. سپس محلول تشکیل دهنده فیلم در g ۳۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق سانتریفیوژ شد تا حباب های هوا و پروتئین های توده ای شده برداشته و حذف شود. محلول رویی جهت ریخته گری فیلم بکار رفت.

۲-۱-۴- ریخته گری^۱، خشک کردن و تهیه فیلم

۴ گرم از محلول تشکیل دهنده فیلم درون قالب های سیلیکونی (ابعاد ۵۰ در ۵۰ میلیمتر) ریخته شد. ابتدا با استفاده از یک پنکه رومیزی به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق و سپس با استفاده از خشک کن (در دمای $25^{\circ}C$ و رطوبت نسبی 50%) برای ۲۴ ساعت خشک شد (شکل ۱). سپس فیلم های خوراکی از قالب ها جدا شده و آزمایشات مربوطه روی آن صورت گرفت تا کیفیت آنها ارزیابی شود. همچنین قبل از آزمایشات، نمونه های فیلم به مدت ۴۸ ساعت در خشک کن (دمای $25^{\circ}C$ و رطوبت نسبی 50%) قرار می گرفت.



شکل ۱ فیلم های تولیدی از پروتئین ماهی با حضور محافظ های

سرمایی

2. Tensile strength
3. Elongation at break

1. Casting

های فیلم روی استاب های^۴ برنجی نصب شده و به منظور رسانا شدن فیلم ها پلاناندود شدند.

از نمونه ها تصاویر با بزرگنمایی ۸۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ گرفته شد.

۲-۸- آنالیز آماری

داده ها با استفاده از واریانس یکطرفه (ANOVA) تجزیه و تحلیل شد. مقایسه بین میانگین ها نیز با روش دانکن (سطح معنی دار ۰/۰۵) انجام شد. آزمون T نیز برای مقایسات جفتی (سطح معنی دار ۰/۰۵) استفاده شد. از نرم افزار SPSS (16.0) برای تجزیه و تحلیل آماری داده ها استفاده شد.

۳- نتایج

۳-۱- آنالیز تقریبی مینس

میزان پروتئین و رطوبت مینس شسته شده بعد از تهیه در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ درصد رطوبت و پروتئین مینس شسته شده ماهی

ترکیبات	مینس شسته شده
رطوبت	۷۷/۵۶±۰/۴۰
پروتئین	۱۴/۷۳±۰/۶۲

۳-۲- ضخامت و حلالیت پروتئین و فیلم

ضخامت و حلالیت پروتئین و فیلم تهیه شده از پروتئین ماهی تیلاپیا با حضور محافظ های سرمایی در سطوح مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است. همه فیلم های حاوی محافظ سرمایی دارای ضخامت یکسانی بودند اما در مقایسه با گروه کنترل (بدون محافظ سرمایی) ضخامتشان اندکی بیشتر بود. همچنین میزان حلالیت پروتئین و فیلم ها نسبت به گروه کنترل افزایش معنی داری یافت.

دور ۳۰۰۰×g برای ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب در دمای ۱۰۵°C برای ۲۴ ساعت خشک شد. وزن ماده خشک مواد حل شدنی از طریق تفریق وزن خشک ماده نامحلول از وزن اولیه ماده خشک محاسبه شد و به عنوان درصد وزن کل بیان شد.

برای تعیین حلالیت پروتئین، غلظت پروتئین در ماده رویی^۱ با استفاده از روش بیورت سنجش شد [۱۵]. حلالیت پروتئین به عنوان درصد پروتئین کل موجود در فیلم که با ۰/۵ مول NaOH در ۳۰°C برای ۲۴ ساعت محلول می شود، بیان شد.

۲-۶- نفوذ پذیری به بخار آب (WVP^۲)

نفوذ پذیری به بخار آب با استفاده از ASTM روش E96 [۱۶] انجام گرفت. نمونه های فیلم بر روی فنجان های آلومنیومی حاوی سیلیکاژل خشک شده (رطوبت نسبی صفر) با استفاده از گریس و واشر لاستیکی محکم قرار گرفتند. فنجان ها در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد در دسیکاتورهای حاوی آب مقطر قرار گرفته و بعد از هر ۱ ساعت تا مدت زمان ۸ ساعت وزن شدند. ۵ نمونه فیلم نیز برای این آزمایش استفاده شد. نفوذ پذیری به بخار آب فیلم ها با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$WVP (gm^{-1}s^{-1}pa^{-1}) = wxA^{-1}t^{-1} (p_2 - p_1)$$

جایی که w وزن بدست آمده فنجان ها (گرم)؛ x ضخامت فیلم (متر)؛ A سطح مقطعی از فیلم که در معرض آزمایش قرار داشت (متر مربع)؛ t زمان بدست آمده (ثانیه)؛ $(p_2 - p_1)$ تفاوت فشار بخار عبوری از فیلم ها (۴۲۴۴/۹ پاسکال در ۳۰°C).

۲-۷- بررسی ریزساختار فیلم با استفاده از

دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM^۳)

ریزساختار سطح رویی و کناری فیلم ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل (Quanta400, FEI, Tokyo, Japan) با ولتاژ افزایشی ۱۰ کیلو ولت انجام گرفت. نمونه

1. supernatant
2. Water vapour permeability
3. Scanning Electronic Microscopy

جدول ۲ ضخامت، حلالیت پروتئین و فیلم های حاصل از پروتئین ماهی همراه با سطوح مختلف محافظ های سرمایی

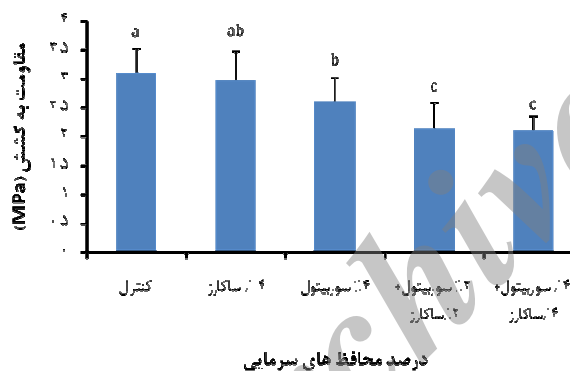
محافظ سرمایی (% پروتئین)	ضخامت (میلیمتر)	حلالیت فیلم (%)	حلالیت پروتئین (%)
کنترل	0.032 ± 0.001 ^b	73.97 ± 1.08 ^c	74.60 ± 1.39 ^c
۴٪ ساکارز	0.038 ± 0.002 ^a	77.00 ± 0.52 ^b	78.34 ± 1.48 ^b
۴٪ سوربیتول	0.035 ± 0.002 ^{ab}	76.88 ± 0.88 ^b	77.90 ± 1.16 ^b
۲٪ ساکارز + ۲٪ سوربیتول	0.036 ± 0.002 ^a	77.06 ± 2.14 ^b	80.32 ± 1.51 ^{ab}
۴٪ ساکارز + ۴٪ سوربیتول	0.036 ± 0.001 ^a	79.74 ± 1.15 ^a	81.79 ± 2.45 ^a

میانگین ± SD. وجود حروف غیر همسان در هر ستون نشانه اختلاف معنی دار است ($P \leq 0.05$).

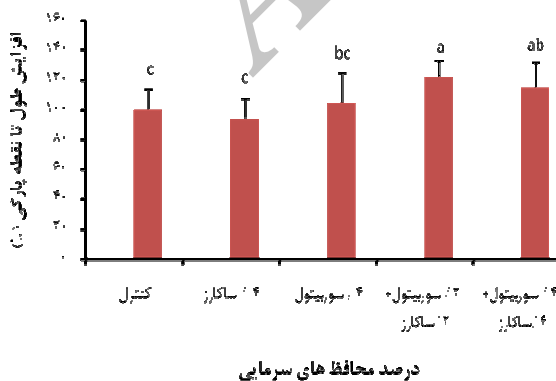
جدول ۳ رنگ فیلم های حاصل از مینس شسته شده که در غلظت های مختلف محافظ های سرمایی به آن افزوده شده است.

محافظ سرمایی (% پروتئین)	رنگ		
	L*	a*	b*
کنترل	90.95 ± 0.08 ^d	-1.27 ± 0.11 ^b	3.15 ± 0.05 ^a
۴٪ ساکارز	91.04 ± 0.09 ^{cd}	-1.24 ± 0.02 ^b	2.65 ± 0.03 ^b
۴٪ سوربیتول	91.14 ± 0.09 ^c	-1.24 ± 0.04 ^b	2.65 ± 0.08 ^b
۲٪ ساکارز + ۲٪ سوربیتول	91.31 ± 0.07 ^b	-1.25 ± 0.02 ^b	2.69 ± 0.03 ^b
۴٪ ساکارز + ۴٪ سوربیتول	91.90 ± 0.14 ^a	-1.16 ± 0.06 ^a	2.27 ± 0.03 ^c

میانگین ± SD. وجود حروف غیر همسان در هر ستون نشانه اختلاف معنی دار است ($P \leq 0.05$).



شکل ۲ مقاومت به کشش فیلم های حاصل از پروتئین ماهی در حضور محافظ های سرمایی



شکل ۳ افزایش طول تا نقطه پارگی فیلم های حاصل از پروتئین ماهی در حضور محافظ های سرمایی

۳-۳ ویژگی های مکانیکی

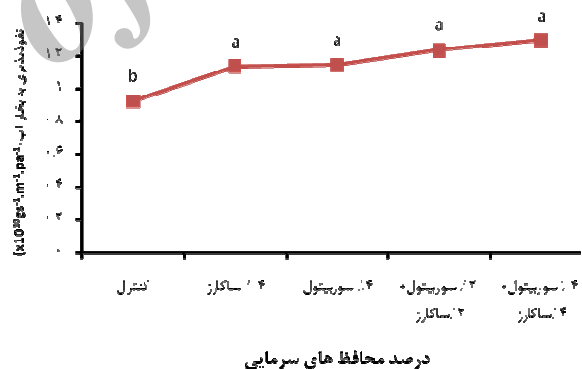
TS و EAB فیلم ها در حضور محافظ های سرمایی در شکلهای ۲ و ۳ نشان داده شده است. محافظ های سرمایی بطور کلی بجز برای ساکارز ۴٪، باعث کاهش میزان TS فیلم ها شد. فیلم های حاوی مخلوط ساکارز و سوربیتول در هر دو سطح، کمترین میزان TS را نشان دادند. افزایش در EAB در زمانی که مخلوط ساکارز و سوربیتول در هر دو سطح افزوده شدند قابل توجه بود. تفاوت معنی داری در EAB بین فیلم های حاوی محافظ سرمایی ساکارز و سوربیتول در سطح ۴٪ و گروه کنترل یافت نشد. در زمانی که مخلوط ساکارز و سوربیتول وجود داشت، فیلم های ایجاد شده دارای میزان TS کمتر و EAB بالاتری بودند.

۳-۴- رنگ فیلم ها

رنگ فیلم های حاصل از پروتئین ماهی که در غلظت های مختلف محافظ های سرمایی به آن افزوده شده بود در جدول ۳ مشخص شده است. نتایج نشان داد که شاخص b^* ($b^* = -$ آبی، $b^* + =$ زردی) فیلم با افزایش میزان محافظ های سرمایی کاهش می یابد. این درحالی است که شاخص L^* (سفیدی) و شاخص a^* ($a^* = -$ سبزی، $a^* + =$ قرمزی) افزایش یافت.

۳-۵- نفوذپذیری به بخار آب

نفوذپذیری به بخار آب فیلم های تهیه شده از پروتئین ماهی تیلاپیا که در سطوح مختلف به آن محافظ های سرمایی افزوده شده بود در شکل ۴ نشان داده شده است. گروه کنترل کمترین میزان نفوذ پذیری به بخار آب را در مقایسه با فیلم های حاوی محافظ سرمایی داشت. با وجود این اختلاف معنی داری بین فیلم های حاوی سطوح مختلف محافظ سرمایی مشاهده نشد.



شکل ۴: نفوذ پذیری به بخار آب فیلم های حاصل از پروتئین ماهی در حضور محافظ های سرمایی

۳-۶- میکروسکوپ الکترونی

ساختار میکروسکوپ الکترونی فیلم های تهیه شده از پروتئین ماهی تیلاپیا که در سطوح مختلف به آن محافظ های سرمایی افزوده شده بود در شکل ۵ نشان داده شده است. فیلم های تهیه شده بدون محافظ سرمایی و همچنین دارای ۴٪ ساکارز در مقایسه با دیگر فیلم ها دارای ترک بود. با وجود این فیلم حاوی ۴٪ سوربیتول یا ۲٪ سوربیتول + ۲٪ ساکارز، صاف تر و بدون ترک بودند. هنگامی که از ۴٪ ساکارز + ۴٪ سوربیتول استفاده شد فیلم ها متراکم تر بوده و میزان ترک در آنها کاهش

یافت. تصاویر مربوط به برش عرضی فیلم ها (شکل ۵ سمت راست) نیز نشان داد که تنها ۴٪ ساکارز + ۴٪ سوربیتول دارای ساختاری متراکم تر و بدون ترک است.

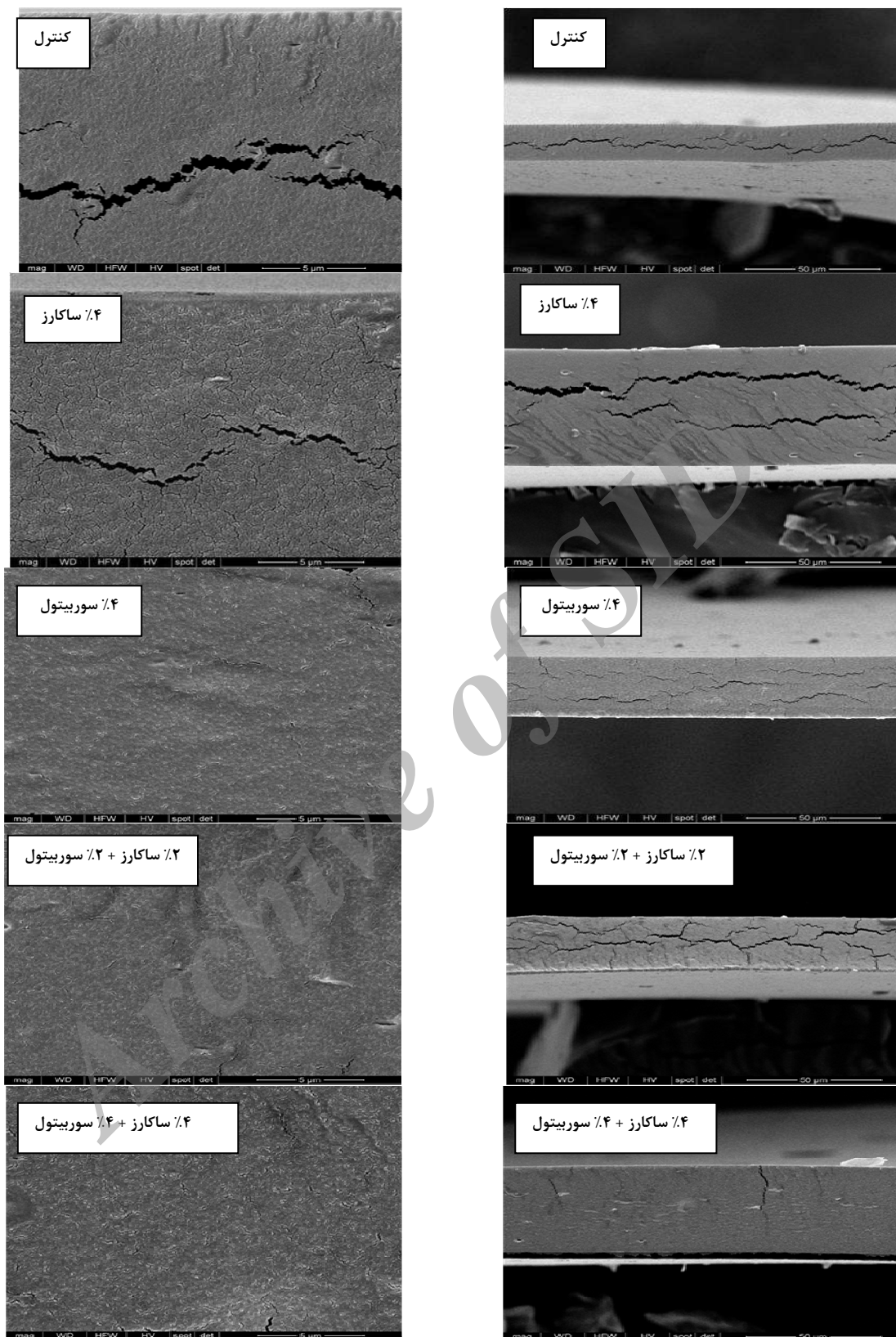
۴- بحث

تولید و استفاده از فیلم های خوراکی در دنیا در حال افزایش بوده و از آن جهت که سبب حفظ مواد غذایی در برابر فساد باکتریایی شده و در نتیجه طول دوره نگهداری را افزایش می دهند، مورد توجه هستند [۱۷].

در تحقیق حاضر ضخامت همه فیلم ها با افزودن محافظ های سرمایی در مقایسه با گروه کنترل افزایش یافت (جدول ۲). این نتایج نشان می دهد که در زمان استفاده از محافظ های سرمایی، تراکم در ماتریکس فیلم کاهش می یابد. در حضور محافظ های سرمایی، برهم کنش متقابل بین زنجیره پروتئین کمتر شده و در نتیجه آن، فضای درون شبکه ای بین زنجیره پروتئین در ماتریکس افزایش می یابد. این عمل سبب افزایش ضخامت بیشتر فیلم های حاوی محافظ های سرمایی می شود. حلالیت فیلم های خوراکی نشان دهنده یکپارچگی آنها در محیط های آبی است.

حلالیت بیشتر نشان دهنده مقاومت آبی کمتر است [۲۳، ۲۴]. Maizura و همکاران [۲۵] نشان دادند که حضور بیشتر گلیسرول در فیلم، حلالیت را بیشتر افزایش می دهد که این بخاطر ویژگی های آبدوستی گلیسرول است که موجب برهم کنش قوی با آب شده و به آسانی به شبکه پیوندهای هیدروژنی متصل می شود [۲۴]. در تحقیق حاضر نیز در سطوح بالاتر محافظ سرمایی، افزایش بیشتر حلالیت مشاهده شد (جدول ۲). بطور کلی مشخص شده است حلالیت فیلم و پروتئین آن تحت تاثیر طبیعت شیمیایی فیلم ها قرار دارد.

محافظ های سرمایی بطور کلی بجز برای ساکارز ۴٪، باعث کاهش میزان TS فیلم ها شد. محافظ های سرمایی به احتمال زیاد از پیوستگی و اثر متقابل زنجیره پروتئین جلوگیری کرده و سبب تشکیل شبکه ضعیفتر می شوند.



شکل ۵ ساختار میکروسکوپ الکترونی فیلم های تهیه شده از پروتئین ماهی در حضور محافظ های سرمایی. تصاویر سمت چپ مربوط به سطح فیلمها (بزرگنمایی $\times 8000$) و تصاویر سمت راست مربوط به برش عرضی فیلم ها (بزرگنمایی $\times 10000$) است.

کمترین میزان نفوذپذیری به بخار آب گروه کنترل به طور تصادفی دارای بیشترین میزان TS بود (شکل ۲، ۴). بطور کلی، مهاجرت رطوبت از میان فیلم توسط شبکه فیلم کنترل می شود. فیلم با ساختار متراکم تر می تواند میزان مهاجرت بخار آب را در مقایسه با فیلمی که کمتر متراکم است، بیشتر کاهش دهد [۲۶]. اندازه، شکل و ساختار پلاستی سایزرها دارای اثرات معنی داری بر ویژگی های فیلم از جمله نفوذپذیری به بخار آب است [۲۷]. افزایش غلظت پلاستی سایزر باعث افزایش نفوذپذیری به بخار آب فیلم های زیست بسپاری همچون فیلم های حاصل از گلوتن، پروتئین گل آفتاب گردان، مخلوط کیتوزان/ژلاتین، پروتئین ماهیچه، پروتئین های محلول در آب ماهی، مخلوط نشاسته محلول/متیل سلولز و ژلاتین شد [۱۸، ۲۲، ۲۶، ۲۸، ۲۹، ۳۰]. فیلم تهیه شده از ایزوله پروتئین نخود با پلاستی سایزر سوربیتول، میزان نفوذپذیری به بخار آب کمتری را نسبت به فیلم هایی که در آنها از گلیسرول به عنوان پلاستی سایزر استفاده کرده بودند، نشان داد [۳۱]. از آنجا که ساکارز و سوربیتول طبیعت شان به میزان زیادی آب دوست است آنها قادر به جذب آب بیشتری از محیط هستند. در نتیجه، فیلم های حاوی محافظ های سرمایی، میزان نفوذپذیری به بخار آب بیشتری را نشان دادند.

تفاوت در مورفولوژی سطحی دیده شده بین ساکارز و سوربیتول بدلیل ویژگی های متفاوت مربوط به برهم کنش آنها با پروتئین یا صف بندی^۴ یا توزیع آنها در فیلم است. هنگامی که از ۴٪ ساکارز+۴٪ سوربیتول استفاده شد فیلم ها متراکم تر بوده و میزان ترک در آنها کاهش یافت (شکل ۵). این امر ممکن است که بخاطر کریستاله شدن ساکارز در غلظت زیاد (۴٪) در حضور ۴٪ سوربیتول باشد. Martelli و همکاران [۳۲] اثبات کردند که سوربیتول سطح فیلم های ساخته شده از کراتین پر جوجه را هموژن تر می کند. بنابراین نوع و مقدار محافظ های سرمایی بر سطح فیلم ها اثر گذار است. اگرچه ۴٪ ساکارز+۴٪ سوربیتول در برش عرضی کمترین میزان ترک را نشان دادند اما Mali و Grossmann [۳۳] گزارش کردند که تفاوت در برش عرضی می تواند تحت تاثیر نحوه نصب و ساختار استاب ها قرار گیرد.

تفاوت در ترکیب، اندازه، ساختار و شکل محافظ های سرمایی ممکن است که در توزیع و برهمکنش با شبکه پروتئین فیلم ها، تعیین کننده باشد [۱۸]. افزایش غلظت سوربیتول و گلیسرول با کاهش در TS فیلم های حاصل از ایزوله پروتئین پنیر همراه بود [۱۹]. Artharn و همکاران [۲۰] گزارش کردند که فیلم حاصل از مینس ماهی در زمانی که ساکارز در سطوح بالا به آن افزوده شود، دارای TS کمتری است. EAB نیز شاخصی توانایی کنشسانی فیلم قبل از پارگی است. در حضور محافظ سرمایی، از برهمکنش بین زنجیره پروتئین ماهیچه ماهی جلوگیری شده و در نتیجه فیلم های ایجاد شده خاصیت پلاستیکی کندی پیدا می کنند. محافظ های سرمایی بسته به سایز و گروه های کاربردی شان^۲، اثرات پلاستیکی کندی متفاوت از خود نشان می دهند. در زمانی که مخلوط ساکارز و سوربیتول وجود داشت، فیلم های ایجاد شده دارای میزان TS کمتر و میزان EAB بالاتر بود (شکل های ۲ و ۳). محافظ های سرمایی سیالیت مولکولی را احتمالاً از طریق عمل کردن به عنوان یک روان کننده^۳ بین زنجیره پلیمری افزایش می دهند. Lourdin و همکاران [۲۱] گزارش کردند که با اضافه کردن ۰/۰۲ گرم سوربیتول بر یک گرم کراتین، میزان کشیدگی فیلم ها از ۱۶/۳٪ به ۵۲/۸٪ افزایش می یابد. بعلاوه Orliac و همکاران [۱۸] نشان دادند که پلی الکل های مختلف، اثرات متفاوتی بر ویژگی های مکانیکی فیلم های حاصل از پروتئین گل آفتاب گردان می گذارد.

در ارتباط با رنگ فیلم ها، کاهش شاخص b^* فیلم ها با افزایش میزان محافظ های سرمایی می تواند بدلیل رقیق شدن پروتئین ها بوسیله پلاستی سایزرهای رنگی باشد [۲۲]. نتایج مشابه تحقیق Paschoalick و همکاران [۲۲] بود که شاخص b^* فیلم بر پایه پروتئین تیلایپای نیل، با افزایش میزان پلاستی سایزرها، بطور خطی کاهش یافت. بعلاوه، افزایش مقدار پلاستی سایزر ممکن است انعکاس نور از سطح فیلم را افزایش داده و منجر به افزایش میزان شاخص L^* فیلم های حاوی محافظ های سرمایی شود که در تحقیق حاضر ۴٪ ساکارز+۴٪ سوربیتول دارای بیشترین شاخص L^* بود (جدول ۳).

1. plasticising
2. Functional
3. lubricant

proteins as affected by lipid type. J Tokyo Univ Fish; 87: 31-37.

- [6] Chinabhark, K., Benjakul, S., Prodpran, T., 2007. Effect of pH on the properties of protein-based film from bigeye snapper (*Priacanthus tayenus*) surimi. Bioresource Tech; 98: 221-225.
- [7] Sultanbawa, Y., Li-Chan, E.C.Y., 1998. Cryoprotective effects of sugar and polyol blends in ling cod surimi during frozen storage. Food Res Int; 31: 87-98.
- [8] Irissin-Mangata, J., Bauduin, G., Boutevin, B., Gontard, N., 2001. New plasticizers for wheat gluten films. Eur Polym J; 37: 1533-1541.
- [9] Barreto, P.L.M., Pires, A.T.N., Soldi, V., 2003. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. Polym Degrad Stab; 79: 147-152.
- [10] Toyohara, H., Sakata, T., Yamashita, M., Shimizu, Y., 1990. Degradable of ovalfilefish meat gel caused by myofibrillar proteinase(s). J of Food Sci; 55: 364-368.
- [11] Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 1995. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 16th edn. Arlington, Virginia, USA.
- [12] Hamaguchi, P.Y., Shiku, Y., Tanaka, M., 2003. Property improvement of fish water soluble protein films by dialdehyde starch (DAS) and/or sodium dodecyl sulfate (SDS) treatments. J of Food Sci Tech; 12: 271-282.
- [13] Iwata, K., Ishizaki, S., Handa, A., Tanaka, M., 2000. Preparation and characterization of edible films from fish water-soluble proteins. Fisher Sci; 66: 372-378.
- [14] Gennadios, A., Weller, C.L., Hanna, M.A., Froning, G.W., 1996. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. J Food Sci; 61: 585-589.
- [15] Robinson, H.W., Hodgen, C.G., 1940. The biuret reaction in the determination of serum protein : A study of the condition necessary for the production of the stable color which bears a quantitative relationship to the protein concentration. J of Biol Chem; 135: 707-725.
- [16] ASTM, 2002. Standard test method for water vapor transmission of materials (E 96-01). In Annual books of ASTM standards, Philadelphia, Pennsylvania; 1048-1053.
- [17] Ahmad, M., Benjakul, S., Prodpran, T., Agustini, T.W., 2012. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket

۵- نتیجه گیری

نتایج نشان داد که مخلوط محافظ های سرمایی (ساکارز و سوربیتول) در ماهیچه ماهی باعث مقاومت به کشش کمتر و افزایش طول تا نقطه پارگی بیشتری شده و در سطوح بالا (۴/۴/ساکارز+۴/۴/سوربیتول) سبب ایجاد فیلم متراکم تر همراه با ترک کمتر می شود. از طرف دیگر مخلوط محافظ های سرمایی (ساکارز و سوربیتول) سبب افزایش میزان نفوذ پذیری به بخار آب می شود. در نتیجه بدلیل خاصیت پلاستی سایزری محافظ های سرمایی، در صورت استفاده از سوریمی یخ زده در تشکیل فیلم های خوراکی بدلیل اینکه سوریمی خود حاوی این مواد است، باید میزان استفاده از پلاستی سایزر را کاهش داد.

۶- تشکر و قدردانی

این مطالعه و تحقیق با همکاری مستمر جناب آقای پروفیسور سوتاوات بنجاکول و خانم تانگ مسئول محترم آزمایشگاه تکنولوژی غذایی دانشگاه PSU تایلند صورت گرفته است و بدینوسیله از زحمات این عزیزان تقدیر می گردد.

۷- منابع

- [1] Siracusa, V., Rocculi, P., RomanI, S., Dalla Rosa, M., 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in Food Sci & Tech; 19:634-643.
- [2] Haugaard, V.K., Udsen, A.M., Mortensen, G., Hoegh, L., Petersen, K., Monahan, F., 2000. Potential Food Applications of Biobased Materials. An EU-Concerted Action Project. Starch; 153:189-200.
- [3] Nisperos-Carriedo, MO., 1994. Edible coatings and films based on polysaccharides. In Krochta JM, Baldwin EA, Nisperos-Carriedo MO, editors. Edible coatings and films to improve food quality. Lancaster, PA: Technomic Pub. Co. 305-330.
- [4] Gennadios, A., McHugh, TH., Weller, C.L., Krochta, J.M., 1994. Edible coatings and films based on proteins. In Krochta JM, Baldwin EA, Nisperos-Carriedo M, editors. Edible coatings and films to improve food quality. Lancaster, PA: Technomic Publishing; 201-277.
- [5] Tanaka, M., Ishizaki, S., Suzuki, T., Takai, R., 2001. Water vapor permeability of edible films prepared from fish water soluble

- mechanical and water vapor barrier properties of and edible wheat gluten film. *J of Food Sci*; 58: 206-211.
- [27] Sothornvit, R., Krochta, J.M., 2005. Plasticizers in edible films and coatings, in innovations. In Han JH, editor. Innovations in food packagings. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier; 403-428.
- [28] Arvanitoyannis, I., Nakayama, A., Aiba, S., 1998. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydr Polym*; 36: 105-119.
- [29] Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C.G., 1999. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methylcellulose and soluble starch. *Carbohydr Polym*; 38: 47-58.
- [30] Sobral, P.J.A., Menegalli, F.C., Hubinger, M.D., Roques, M.A., 2001. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocoll*; 15: 423-432.
- [31] Kowalczyk, D., Baraniak, B., 2011. Effect of plasticizers, pH and heating of filmforming solution on the properties of pea protein isolate films. *J of Food Eng*; 105: 295-305.
- [32] Martelli, S.M., Moore, G., Paes, S.S., Gandolfo, C., Laurindo, J.B., 2006. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. *LWT Food Sci and Tech*; 39: 292-301.
- [33] Mali, S., Grossmann, M.V.E., 2003. Effects of Yam starch films on storability and quality of fresh Strawberries (*Fragaria ananassa*). *J of Agric and Food Chem*; 51: 7005-7011.
- incorporated with essential oils. *Food Hydrocoll*; 28: 189-199.
- [18] Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F., Rigal, L., 2003. Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins. *J of Crop Prod* 2003; 18: 91-100.
- [19] McHugh, T.H., Krochta, J.M., 1994. Milk-protein-based edible films and coatings. *Food Tech*; 48: 97-108.
- [20] Artharn, A., Benjakul, S., Prodpran, T., Tanaka, M., 2007. Properties of a protein based film from round scad (*Decapterus maruadsi*) as affected by muscle types and washing. *Food Chem*; 83: 867-874.
- [21] Lourdin, D., Bizot, H., Colonna, P., 1997. Antiplasticization in starch-glycerol films? *J of Appl Polym Sci*; 63: 1047-1053.
- [22] Paschoalick, T.M., Garcia, F.T., Sobral, P.J.A., Habitante, A.M.Q.B., 2003. Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. *Food Hydrocoll*; 17: 419-427.
- [23] Gnanasambadam, R., Hettiarachchy, N.S., Coleman, M., 1997. Mechanical and barrier properties of rice bran films. *J Food Sci*; 62(2):395-398.
- [24] Laohakunjit, N., Noomhorn, A., 2004. Effect of plasticizer on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch/Starke*; 56: 348-356.
- [25] Maizura, M., Fazilah, A., Norziah, M.H., Karim, A.A., 2007. Antibacterial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch-alginate edible film containing lemongrass oil *J of food sci*; 72 (6) 324-330.
- [26] Gontard, N., Guilbert, S., Cuq, J.L., 1993. Water and glycerol as plasticizers affect

Effect of sucrose and sorbitol on properties of protein based-film from red tilapia (*Oreochromis niloticus*) fish

Oujifard, A. ^{1*}

1. Assistant Prof., Fisheries Dept., Faculty of Agriculture and Natural Resources, Persian Gulf University, Borazjan, Bushehr, Iran.

(Received: 93/1/19 Accepted: 93/8/5)

During the last decade, there has been growing interest in edible or biodegradable films based on biopolymers. Edible films and coatings are of interest since they have potential to improve shelf-life, maintain quality and prevent microbial deterioration and physical damage of foods. In this research, edible films based on red tilapia (*Oreochromis niloticus*) protein in the presence of cryoprotectants of sucrose and sorbitol at different levels (4% sucrose, 4% sorbitol, 2% sucrose+2% sorbitol, 4% sucrose+4% sorbitol) were prepared by casting method using glycerol as plasticiser. Films containing cryoprotectants, except for 4% sucrose, had lower tensile strength (TS) accompanied with higher elongation at break (EAB), compared with the control film ($P < 0.05$). However with increasing in cryoprotectant levels, Water vapour permeability (WVP), film and protein solubility significantly increased. Regarding color, whiteness increased and yellowness declined as the cryoprotectants levels increased. Also, film with cryoprotectants had a smoother and more homogeneous surface without cracks. Results show that cryoprotectants present in the fish mince or surimi due to the plasticizing effect, directly affected properties of films.

Keywords: Edible film, Surimi, Plasticizer, Mince, Solubility

* Corresponding Author E-Mail Address: Oujifard.amin@gmail.com