

بررسی اثر نوع و غلظت نرم‌کننده بر ویژگی‌های فیلم خوراکی تهیه شده از صمغ چرخک

سارا اسماعیلی^۱، جعفر محمدزاده میلانی^{۲*}، محمدرضا کسای^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی ساری
۲. استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی ساری
* نویسنده مسئول (jmilany@yahoo.com)
۳. دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی ساری

چکیده

در سال‌های اخیر، بیوپلیمرها به عنوان جایگزینی مناسب برای مواد پلاستیکی حاصل از مواد مشتقات نفتی، در عرصه بسته‌بندی در نظر گرفته شده‌اند. لذا هدف این تحقیق، بررسی تولید فیلم خوراکی زیست‌تخریب‌پذیر از نوعی صمغ ایرانی بود. در این مطالعه، از صمغ چرخک و نرم‌کننده‌های سوربیتول، گلیسرول و پلی‌اتیلن‌گلیکول ۶۰۰ در غلظت‌های ۳۰٪، ۳۲/۵٪، ۳۵٪ و ۳۷/۵٪ برای تولید فیلم خوراکی به روش مرطوب استفاده شد. در طی آزمایشات، مشخص شد که صمغ چرخک قادر به تشکیل فیلم با پلی‌اتیلن‌گلیکول ۶۰۰ نیست. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که با افزایش غلظت نرم‌کننده‌ها، میزان نفوذپذیری به اکسیژن و بخار آب و ازدیاد طول فیلم‌ها افزایش و مقاومت به کشش، مدول یانگ و زبری سطح فیلم‌ها کاهش یافت. مقایسه آنالیز آماری فیلم‌های حاوی دو نرم‌کننده مشخص کرد که نفوذپذیری به بخار آب (معنی‌دار) و اکسیژن و ازدیاد طول (غیرمعنی‌دار) در فیلم‌های حاوی سوربیتول از فیلم‌های حاوی گلیسرول پایین‌تر و زبری سطح آن‌ها نسبت به فیلم حاوی گلیسرول بیشتر بود ($P < 0.05$). بنابراین باتوجه به پارامترهای اندازه‌گیری شده، فیلم حاوی ۳۰٪ سوربیتول بهترین فیلم تولید شده در نظر گرفته شد، زیرا کمترین میزان نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن (به ترتیب $0.49 \text{ g.m}^2/\text{Pa.s}$ و $3/7$) و بالاترین مقاومت مکانیکی را دارا بوده و در عین حال از ازدیاد طول خوبی برخوردار بود.

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۱/۳۱
تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۸/۲۴

واژه‌های کلیدی

سوربیتول
صمغ چرخک
فیلم خوراکی
گلیسرول

مقدمه

پژوهشگران را به تحقیق بر روی امکان استفاده از پلیمرهای طبیعی زیست‌تخریب‌پذیر (پروتئین، کربوهیدرات و لیپید) در تولید مواد بسته‌بندی به صورت فیلم یا پوشش، واداشته است. فیلم‌ها، ورقه‌های بسیار نازک تهیه شده از پلیمرهای زیستی هستند که قابلیت کاربرد به صورت مجزا روی مواد غذایی یا به

امروزه تهیه و تولید مواد بسته‌بندی با هدف حفظ و بهبود کیفیت، افزایش عمر ماندگاری و حفاظت مواد غذایی در برابر انواع آلودگی‌های میکروبی و فسادهای شیمیایی، یکی از دغدغه‌ها و موضوعات تحقیقاتی برای محققین فعال در عرصه صنعت غذا در سال‌های اخیر بوده است. با توجه به مسائل ذکر شده، نگرانی از آلودگی‌های محیط زیست توسط پلیمرهای سنتزی،

مقادیر گلیسرول یا روغن زیتون در فیلم، منجر به کاهش ضریب کشسانی و توان کششی می‌گردد. در این پژوهش روشن شد که این ویژگی، در فیلم‌های تولیدی، بیشتر تحت تأثیر مقادیر گلیسرول، در مقایسه با روغن زیتون افزوده شده، قرار می‌گیرد. Vitharanachchi و Hewage (۲۰۰۹) نیز تهیه فیلم ایزوله پروتئینی لوبیا چشم بلبلی را مطالعه کردند. مطالعات آنها نشان داده که انتخاب یک حلال مناسب، pH متوسط و استفاده از یک نرم‌کننده مفید برای به دست آوردن فیلم، ضروری است. در این مطالعه پلی‌اتیلن‌گلیکول و گلیسرول به عنوان نرم‌کننده، استفاده شد. نتایج حاصله نشان داد که فیلم‌ها در pH برابر ۱۰ و غلظت ۲/۵٪ پلی‌اتیلن‌گلیکول و ۲٪ گلیسرول بهترین خواص کششی و ممانعت‌کنندگی را دارا بودند. Monuz و همکاران (۲۰۱۲) ویژگی‌ها و ریزساختار فیلم حاصل از صمغ *salvia hispanica* و کنسانتره پروتئین آب‌پنیر را بررسی کردند. در این پژوهش، از گلیسرول به عنوان نرم‌کننده استفاده شد. آنها به این نتیجه رسیدند که pH بالاتر و غلظت بیشتر پلی‌ساکارید، تأثیر مثبتی بر روی خواص مکانیکی و ویژگی بازدارندگی بخار آب فیلم‌ها داشت.

در این مطالعه از صمغ چرخک، به عنوان ماده اصلی برای تولید فیلم خوراکی و نرم‌کننده‌های سوربیتول، گلیسرول و پلی‌اتیلن‌گلیکول ۶۰۰ استفاده شد. در اثر آسیب‌های فیزیکی و سوراخ شدن شاخه‌های نزدیک به زمین گیاه *L.acanthodes* شیره سفید رنگی ترشح می‌شود که در مجاورت هوا، به ترکیب زرد غیرشفافی تبدیل می‌شود که ظاهری شبیه به واکس موم دارد. این ترکیب صمغ چرخک یا ملک ازرق نامیده می‌شود. پلی‌ساکاریدهای این صمغ، حاوی قندهای مختلف شامل گالاکتوز، رامنوز، آرابینوز و باقی مانده‌های اسید گالاکتورونیک بوده و ترکیب اصلی در زنجیره این پلی‌ساکارید، آرابینوگالاکتان است (Piazza et al., 2010). بنابراین هدف از این پژوهش، مطالعه توانایی این صمغ در تشکیل فیلم خوراکی و بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف گلیسرول، سوربیتول و پلی‌اتیلن‌گلیکول ۶۰۰ بر خواص مکانیکی، بازدارندگی نسبت به بخار آب و اکسیژن و مورفولوژی فیلم‌های تولید شده بود.

صورت لایه‌های جداکننده^۱، بین اجزای غذا، پیچیدن آنها به دور غذا^۲ یا استفاده به شکل روکش^۳، کپسول یا کیسه^۴ را دارند. درحالی‌که پوشش‌های خوراکی، به عنوان یک لایه محافظ، مستقیماً روی یک ماده غذایی تشکیل می‌شوند و بدین ترتیب بخشی از غذا بوده و همراه با غذا مصرف می‌شوند (Gennadios, 2002). فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی، مانند استفاده از موم‌ها برای میوه‌های مختلف، قرن‌هاست با اهداف متفاوتی، از جمله جلوگیری از اتلاف رطوبت و یا ایجاد یک سطح براق برای افزایش بازاریابی، متداول شده است. در اوایل قرن دوازدهم میلادی، مرکبات کشت شده در جنوب چین را به منظور استفاده امپراتور، درون جعبه قرار داده و بر روی آنها موم مذاب می‌ریختند و با کاروان به سمت شمال می‌فرستادند (Hardenburg, 1976). اگرچه کیفیت آن مرکبات برای جامعه مدرن امروزی قابل قبول نیست، اما این روش، بدون شک در آن زمان بسیار مؤثر بوده است. در اروپا روشی تحت عنوان لاردپنگ^۵ شناخته شده بود که در آن میوه‌های مختلف در واکس یا چربی خوک، به منظور افزایش مدت زمان نگهداری ذخیره می‌شد.

با توجه به این‌که pH، نوع و میزان مواد نرم‌کننده، شرایط خشک کردن فیلم، نظیر دما و رطوبت نسبی از متغیرهای تأثیرگذار بر ویژگی‌های پوشش‌های حاصل از ترکیبات زیستی‌اند، تاکنون تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه، انجام شده است. به عنوان مثال بلقیسی و همکاران (۱۳۸۷) خواص فیزیکی فیلم خوراکی پروتئین آب‌پنیر با نرم‌کنندگی گلیسرول را ارزیابی کرده و نشان دادند که افزودن منوگلیسرید، نفوذپذیری به بخار آب و نفوذپذیری به اکسیژن فیلم خوراکی با پایه پروتئین آب‌پنیر را بهبود می‌بخشد. جوانمرد و گلستان (۱۳۸۹) نفوذپذیری نسبت به بخار آب را در فیلم‌های خوراکی بر پایه کنسانتره پروتئین آب‌پنیر و روغن زیتون با نرم‌کنندگی گلیسرول بررسی کردند. نتایج نشان داد که افزایش

- 1-Separation layers
- 2-Wrapping
- 3-Casings
- 4-Pouches and bags
- 5-Larding

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

در این مطالعه، صمغ چرخک از شرکت شفاخانه کندو، گلیسرول و سوربیتول از شرکت (Merck, Germany)، پلی‌اتیلن‌گلیکول از شرکت کره‌ای (DAEJUNG) و روغن آفتابگردان بدون آنتی‌اکسیدان از شرکت روغن نباتی (غنچه، ساری) خریداری شد.

جداسازی و تصفیه صمغ

برای استخراج پلی‌ساکارید حاصل از صمغ چرخک، ابتدا ۱۵۰ گرم از آن در ۱۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر با دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد با مخلوط کن به ذرات ریز تبدیل شده و سپس مخلوط حاصله را به منظور جداسازی ناخالصی‌های درشت، از سه لایه پنبه هیدروفیل، عبور داده و در نهایت با استفاده از کاغذ صافی، قیف بوختر و پمپ خلأ، صاف گردید. محلول حاصله توسط خشک کن انجمادی^۱ به پودر (به منظور ماندگاری بیشتر) تبدیل شد (Piazza et al., 2010).

تولید فیلم

فیلم‌ها با استفاده از پلی‌ساکارید ایزوله شده به روش مرطوب، از محلول آبی ۲٪ (۲ گرم پلی‌ساکارید در ۱۰۰ سی‌سی آب مقطر) تهیه شدند. روش کار بدین گونه بود که در ابتدا ۲ گرم پلی‌ساکارید استخراجی در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده، سپس مقادیر مختلف نرم‌کننده‌های گلیسرول، سوربیتول و پلی‌اتیلن‌گلیکول به محلول فیلم‌ها اضافه شد. به منظور حلالیت بهتر پلی‌ساکارید در آب، محلول فیلم‌ها به مدت ۱۰-۷ دقیقه درون حمام آب گرم^۲ با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. همزمان با قرار گرفتن محلول درون حمام آب گرم، عمل همزدن مرتباً انجام شد. در مرحله بعد سانتریفوژ^۳ با دور ۳۵۰۰ rpm به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد و بعد از جداسازی فاز محلول، از فاز ته‌نشین شده، محلول‌ها به درون ظروف تفلون (قطر ۵ سانتی‌متر) ریخته شده و به آن با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد منتقل گردید.

فیلم‌ها پس از ۴۸ ساعت خشک شدند. در رابطه با نرم‌کننده‌ها لازم به ذکر است که هر یک از آن‌ها در ۴ غلظت متفاوت ۰/۳۰، ۰/۳۲/۵، ۰/۳۵ و ۰/۳۷/۵ به کار برده شدند. گلیسرول و پلی‌اتیلن‌گلیکول با استفاده از اتانول ۹۸٪ به صورت محلول درآمده و استفاده شدند، اما سوربیتول به صورت وزنی به محلول فیلم‌ها اضافه شد (Piazza et al., 2010).

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم‌ها، از دستگاه بافت‌سنج (STM-5, Santam, Iran) با نیروی وزن ۶ کیلوگرمی استفاده شد. مقاومت کشش، میزان ازدیاد طول فیلم تا نقطه پاره شدن و مدول الاستیک (مدول ینگ) بر اساس استاندارد (ASTMD882-2, 2002) اندازه‌گیری شد. بدین منظور از هر نمونه فیلم، حداقل چهار نوار به عرض یک سانتی‌متر و طول چهار سانتی‌متر بریده شد. سپس هر نوار با سرعت ۱۰ میلی‌متر در دقیقه در حالی که فاصله بین دو گیره دستگاه ۲۰ میلی‌متر تعریف شده بود، کشیده شده و خواص مکانیکی اندازه‌گیری شدند.

اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب

میزان نفوذپذیری فیلم‌ها به بخار آب مطابق استاندارد (ASTM E96-00, 2000) در سه تکرار، اندازه‌گیری شد. بدین منظور، فنجانک‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۲/۷۶ سانتی‌متر و عمق ۱۰ سانتی‌متر طراحی و داخل هر یک ۱۰ گرم سیلیکاژل (برای ایجاد رطوبت نسبی صفر درصد در داخل فنجانک) ریخته شد. نمونه‌های فیلم روی دهانه فنجانک‌ها توسط واشر لاستیکی تثبیت شده و فنجانک‌ها داخل دسیکاتور سدیم کلرید با رطوبت نسبی ۷۵٪ قرار گرفتند. وزن هر فنجانک هر ۲۴ ساعت یک بار تا زمان ثابت شدن اختلاف وزن دو توزین متوالی ثبت و مقدار نفوذپذیری به بخار آب با استفاده از معادلات زیر محاسبه شدند (Cao et al., 2009).

$$WVP = \frac{\Delta m \times X}{A \times \Delta t \times \Delta P} \quad (1) \text{ معادله}$$

$$\Delta P = P_0 \frac{(RH_2 - RH_1)}{100} \quad (2) \text{ معادله}$$

1-Freeze drier, FDU-7012, Operon, South Korea
2-Sarie Sanjesh 4308001, Iran
3-HERMLE Z, Germany

Ghanbarzadeh *et al.*,) طلا پوشش داده شدند (2007).

توپوگرافی سطح فیلم‌ها با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM^۵)

مزیت اصلی میکروسکوپ نیروی اتمی در این اندازه‌گیری‌ها این است که می‌تواند اندازه‌گیری‌ها را با قدرت تفکیک بسیار بالا و در ابعاد بسیار مختلف انجام دهد و داده‌های سه بعدی به صورت دیجیتالی به دست آورد. با استفاده از این میکروسکوپ، سه پارامتر اصلی از پارامترهای زبری شامل زبری متوسط (Sa)، ریشه میانگین مربعات زبری (Sq) و شیب نقاط روی سطح، به استثنای لبه‌ها (Sdq) مقایسه شد. در این پژوهش، از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (Dual Scope 95-200E ساخت کمپانی DME دانمارک) استفاده شد. پروب دستگاه سیلیکونی و شعاع کاربری آن ۱۵ نانومتر بود (Ghanbarzadeh *et al.*, 2007).

تحلیل آماری

تمام آزمون‌ها در قالب طرح فاکتوریل در بلوک ۴×۲ (۲ نوع نرم‌کننده و ۴ غلظت برای نرم‌کننده‌ها) در سه تکرار انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از نرم افزار آماری SPSS-16 در سطح احتمال ۰.۰۵ و آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت. منحنی‌های مربوطه با استفاده از نرم افزار EXCEL 2007 رسم شدند.

نتایج و بحث

در ابتدا باید ذکر شود که صمغ چرخک قادر به تشکیل فیلم با پلی‌اتیلن‌گلیکول ۶۰۰ نبود. پس از آماده‌سازی محلول فیلم حاوی پلی‌اتیلن‌گلیکول ۶۰۰ به روش مشابه با سایر فیلم‌ها، محلول درون قالب مخصوص ریخته شده و به آون منتقل شد. اما پس از خشک شدن، فیلمی تشکیل نشده بود.

در این روابط، WVP^1 : نفوذپذیری به بخار آب (g.m⁻¹.Pa⁻¹.S⁻¹); Δm : میزان کاهش وزن (g); X: میانگین ضخامت فیلم (m); A: سطح در معرض فیلم (m²); Δt : زمان کاهش وزن (S); ΔP : اختلاف فشار در دو سوی فیلم (Pa); P_0 : فشار بخار اشباع در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (Pa); RH_1 : رطوبت نسبی درون دسیکاتور (%) و RH_2 : رطوبت نسبی درون فنجانک (%). مقدار اختلاف فشار محاسبه شده در دو سوی فیلم در رطوبت نسبی ۷۵ درصد با توجه به مرجع برابر با $10^3 \times 2/49$ Pa بود.

اندازه‌گیری سرعت انتقال اکسیژن (ORT^۲)

نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به اکسیژن، به صورت غیرمستقیم و توسط روش ارائه شده توسط Ou و همکاران (۲۰۰۵) در سه تکرار، انجام شد. نمونه‌های روغن تازه آفتابگردان در فنجانک ریخته شده و روی دهانه آنها به وسیله یک فیلم، پوشانده شد. سپس فنجانک‌ها برای مدت ۱۵ روز در شرایط آزمایشگاه (دمای 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد و دسیکاتوری با رطوبت نسبی ۷۵ درصد) نگهداری شدند. در پایان زمان مذکور، عدد پراکسید^۳ اندازه‌گیری و با استفاده از فرمول ذیل محاسبه شدند:

$$PV = \frac{V \times N \times 1000}{M} \quad (\text{معادله ۳})$$

PV عدد پراکسید، V: حجم تیوسولفات مصرفی (ml)، N: نرمالیت تیوسولفات (Normal/lit) و M: وزن نمونه (g) می‌باشند.

ریزساختار فیلم (SEM^۴)

تصویربرداری از نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Hitachi S-4160 ژاپن) با کاربری پنج کیلووات و در بزرگنمایی‌های مختلف انجام گرفت. برای تهیه تصاویر میکروسکوپی، از فیلم‌ها برش کوچکی از سطح آن‌ها به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده و پایه‌ها در یک دستگاه پوشش دهنده/پاشنده به مدت پنج دقیقه با

1-Water Vapor Permeability

2-Oxygen Transmission Rate

3-Peroxide Value, PV

4-Scanning Electron Microscope

5-Atomic Force Microscopic

et al., 2009; Rodriguez et al., 2006; Bravin et al., 2006). نتایج به دست آمده از این پژوهش، مشابه بررسی Park و همکاران (۱۹۹۳) و Brody (۲۰۰۵) بود که نشان دادند نرم‌کننده‌ها، مولکول‌های کوچکی هستند که وقتی به مواد پلیمری اضافه می‌شوند، ساختار سه‌بعدی آن‌ها را تغییر می‌دهند و با کاهش نیروهای جاذبه بین‌مولکولی (پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌ها) و افزایش سیالیت شاخه‌های پلیمری، باعث انعطاف‌پذیری فیلم می‌شوند. Sahbas و Turhan (۲۰۰۴) و Choi و Han (۲۰۰۱) نیز به چنین نتایج مشابهی رسیدند. همان‌طور که مشخص است در $P < 0.05$ ازدیاد طول فیلم‌های حاوی گلیسرول به صورت غیرمعنی‌داری نسبت به فیلم‌های سوربیتولی بالاتر و مقاومت به کشش آن‌ها پایین‌تر است؛ دلیل این امر را می‌توان در تفاوت ساختاری گلیسرول و سوربیتول و توانایی جذب آب (برقراری اتصالات هیدروژنی) این دو نرم‌کننده جستجو کرد. سوربیتول به علت ساختار حلقوی و توانایی پایین‌تر جذب آب، اتصالات مؤثر زنجیره‌های پلیمری صمغ چرخک را کاسته و منجر به کمتر بودن ازدیاد طول این گونه فیلم‌ها نسبت به فیلم حاوی گلیسرول می‌شود (Blanshard., 1987).



شکل ۱- تصویر عدم تشکیل فیلم یا پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰

خواص مکانیکی

در جدول ۱ میزان مقاومت به کشش، ازدیاد طول تا نقطه شکست، مدول الاستیک و ضخامت فیلم‌های گلیسرولی و سوربیتولی با غلظت‌های مختلف نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است با افزایش غلظت هردو نرم‌کننده، مقاومت به کشش (تفاوت غیرمعنی‌دار) و مدول یانگ فیلم‌ها (اختلاف معنی‌دار) کاهش و ازدیاد طول افزایش (تفاوت غیرمعنی‌دار) یافت. علت این امر را می‌توان قرارگیری گلیسرول و سوربیتول بین زنجیره‌های پلیمری صمغ چرخک و کاهش نیروی بین‌مولکولی دانست. به همین علت، زنجیره‌های پلیمری، بهتر روی یکدیگر حرکت کرده و مقاومت به کشش فیلم‌ها کاهش و ازدیاد طول افزایش می‌یابد (Jongjareonrak et al., 2008; Perez)

جدول ۱- فاکتورهای مربوط به تست کشش فیلم‌های تهیه شده از صمغ چرخک حاوی غلظت‌های مختلف گلیسرول و سوربیتول

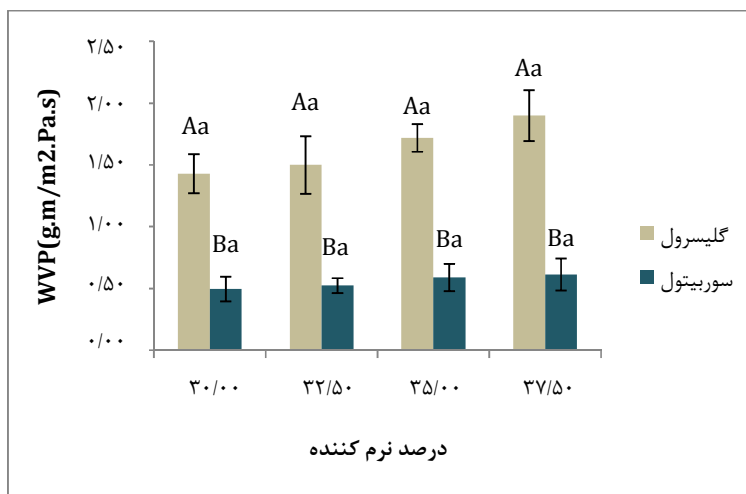
نوع نرم‌کننده/مقدار	ضخامت (mm)	مقاومت کششی (M.Pa)	ازدیاد طول (mm)	مدول یانگ (M.Pa)
گلیسرول ۳۰٪	0.21 ± 0.09^{Aa}	0.154 ± 0.32^{Aa}	$121/6 \pm 0/66^{Aa}$	$2/25 \pm 0/47^{Aa}$
گلیسرول ۳۲/۵٪	0.18 ± 0.16^{Aa}	0.140 ± 0.17^{Aa}	$126 \pm 0/68^{Aa}$	$2/18 \pm 0/27^{Ba}$
گلیسرول ۳۵٪	0.19 ± 0.22^{Aa}	0.132 ± 0.20^{Aa}	$133/4 \pm 0/12^{Aa}$	$0/92 \pm 0/46^{Ba}$
گلیسرول ۳۷/۵٪	0.21 ± 0.1^{Aa}	0.126 ± 0.09^{Aa}	$166/1 \pm 0/08^{Aa}$	$0/84 \pm 0/43^{Ba}$
سوربیتول ۳۰٪	0.25^{Aa}	0.145 ± 0.12^{Aa}	$30/06 \pm 0/38^{Aa}$	$8/55 \pm 0/39^{Ab}$
سوربیتول ۳۲/۵٪	0.25 ± 0.32^{Aa}	0.068 ± 0.12^{Aa}	$59/03 \pm 0/35^{Aa}$	$2/95 \pm 0/55^{Aa}$
سوربیتول ۳۵٪	0.23 ± 0.12^{Aa}	0.067 ± 0.12^{Aa}	$61/1 \pm 0/29^{Aa}$	$2/7 \pm 0/26^{Bb}$
سوربیتول ۳۷/۵٪	0.154 ± 0.35^{Aa}	0.043 ± 0.14^{Aa}	$89/43 \pm 0/40^{Aa}$	$1/9 \pm 0/04^{Bb}$

نفوذپذیری به بخار آب

بالا بودن رطوبت نسبی محیط، یکی از عوامل اصلی بروز فساد در مواد غذایی محسوب می‌شود. به

زنجیره‌های پلیمری بر روی یکدیگر بیشتر شده و فضای خالی بیشتری در فیلم‌ها پدید می‌آید، بنابراین گنجاندن مولکول‌های نرم‌کننده در بین زنجیره‌های پلیمری، منجر به افزایش عبور بخار آب از طریق انتشار و تسریع این امر می‌شود (Lieberman & Bertuzzi, 1973). محققان دیگری از جمله Bertuzzi و همکاران (۲۰۰۷) نیز افزایش نفوذپذیری به بخار آب فیلم نشاسته را به هنگام افزایش گلیسرول گزارش کرده‌اند. همان‌طور که گفته شد، میزان نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های گلیسرولی، از فیلم‌های سوربیتولی به صورت معنی‌داری بالاتر است ($P < 0.05$) که علت را می‌توان به هیدروفیل‌تر بودن گلیسرول، نسبت داد (Gennadios., 1993). علاوه بر این، در غلظت‌های بالای گلیسرول، مولکول‌های گلیسرول می‌توانند ساختار خوشه‌ای به خود بگیرند و منجر به باز شدن ساختمان پلیمری فیلم شوند که این مسأله نیز به خودی خود منجر به افزایش میزان نفوذپذیری به بخار آب می‌شود (Loahakunjit & Noomhorm, 2006).

همین دلیل، بازدارندگی نسبت به بخار آب یکی از ویژگی‌های مهم مورد استفاده برای بسته‌بندی مواد غذایی به شمار می‌رود. نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های حاوی گلیسرول با افزایش غلظت، به صورت غیرمعنی‌داری تا ۳۲٪ افزایش داشته است ($P < 0.05$). چنین روند صعودی غیرمعنی‌داری در فیلم‌های سوربیتولی نیز به چشم می‌خورد، در این نوع فیلم‌ها با افزایش غلظت سوربیتول از ۳۰٪ تا ۳۷/۵٪، مقدار نفوذپذیری به بخار آب تا ۲۴٪ افزایش می‌یابد ($P < 0.05$). در غلظت‌های یکسان، اثر گلیسرول در افزایش نفوذپذیری به بخار آب، بیشتر از سوربیتول بود. گلیسرول و سوربیتول به خاطر دارا بودن گروه‌های قطبی و به دلیل آب‌دوستی، جاذب رطوبت بوده و اثرات آن‌ها در نفوذپذیری به بخار آب، با افزایش غلظت آن‌ها بیشتر می‌گردد (Cho & Rhee, 2002; Farba *et al.*, 2008). همچنین می‌توان علت این امر را تغییرات ساختاری شبکه پلیمری فیلم ذکر کرد، چرا که با افزایش غلظت نرم‌کننده‌ها، سیالیت و تحرک



شکل ۲-تأثیر غلظت‌های مختلف گلیسرول و سوربیتول بر WVP فیلم خوراکی حاصل از صمغ چرخک

اندازه‌گیری عدد پراکسید، می‌توان به طور غیرمستقیم سرعت انتقال اکسیژن در فیلم را توضیح داد (Qu *et al.*, 2005). جدول ۲ میزان عدد پراکسید فیلم‌های تولید شده را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده مشخص گردید که با افزایش غلظت نرم‌کننده‌ها از ۳۰٪ به ۳۷/۵٪، میزان عدد پراکسید افزایش می‌یابد. همان‌طور که از جدول ۲ مشخص است، هر

نفوذپذیری به اکسیژن

ایجاد تغییرات اکسیداتیو در اثر تماس با اکسیژن، یکی دیگر از عوامل فساد و کاهش کیفیت به ویژه در مواد غذایی حاوی چربی به حساب می‌آید. به همین دلیل، بازدارندگی نسبت به اکسیژن نیز از دیگر ویژگی‌های مهمی است که باید در انتخاب نوع بسته‌بندی مواد غذایی در نظر گرفته شود. از طریق

با افزایش غلظت نرم‌کننده، عدد پراکسید افزایش می‌یابد. این موضوع را می‌توان به افزایش تحرک زنجیره‌ها و ایجاد فضاهای خالی در ماتریکس فیلم نسبت داد. سوربیتول نسبت به گلیسرول مقاومت بهتری در برابر اکسیژن دارد. وزن مولکولی بیشتر سوربیتول نسبت به گلیسرول، دلیل برتری سوربیتول نسبت به گلیسرول به حساب می‌آید (Loahakunjit & Noomhorm., 2006)

چهار غلظت یک نرم‌کننده، در سطح ۵٪ اختلاف معنی‌داری با یکدیگر داشته، حال آن که چنین اختلافی در غلظت‌های مشابه دو نرم‌کننده سوربیتول و گلیسرول وجود ندارد. محققان دیگری از جمله Loahakunjit و Noomhorm (۲۰۰۶) تأثیر دو نرم‌کننده گلیسرول و سوربیتول و غلظت آن‌ها را بر روی نفوذپذیری به اکسیژن فیلم نشاسته برنج مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نیز به این نتیجه رسیدند که

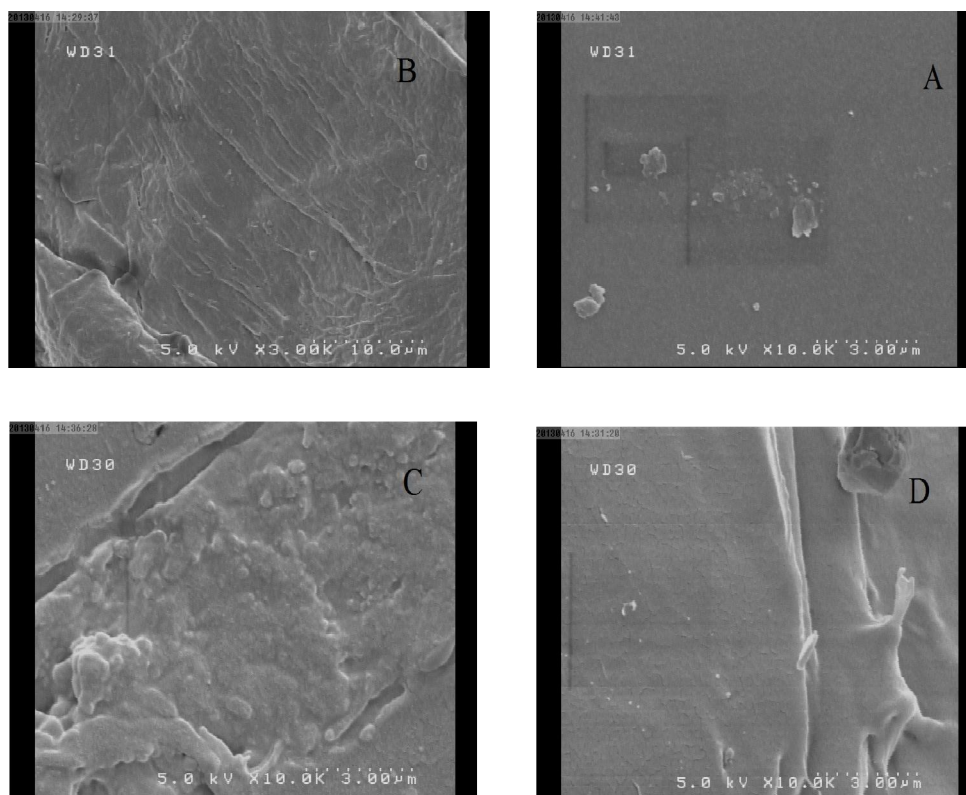
جدول ۲- عدد پراکسید در فیلم‌های تهیه شده از صمغ چرخک حاوی غلظت‌های مختلف نرم‌کننده گلیسرول و سوربیتول

نوع نرم‌کننده/مقدار	عدد پراکسید
گلیسرول ۳۰٪	۳/۷±۰/۲۸ ^{Aa}
گلیسرول ۳۲/۵٪	۴/۰۸±۰/۱۴ ^{Ba}
گلیسرول ۳۵٪	۴/۱۷ ^{Ca}
گلیسرول ۳۷/۵٪	۴/۷۵±۰/۲۹ ^{Da}
سوربیتول ۳۰٪	۳/۸۳±۰/۲۹ ^{Aa}
سوربیتول ۳۲/۵٪	۴/۱۷±۰/۳۸ ^{Ba}
سوربیتول ۳۵٪	۴/۵±۰/۳۸ ^{Ca}
سوربیتول ۳۷/۵٪	۴/۷۷±۰/۱۴ ^{Da}

مطالعه ریزساختار فیلم توسط SEM

شکل ۳ میکروگراف الکترونی سطح فیلم‌های سوربیتولی و گلیسرولی را نشان می‌دهد. همان گونه که در تصویر مشاهده می‌شود، فیلم ۳۰٪ گلیسرول، سطحی شیشه‌ای، صاف و یکنواخت بدون هیچ گونه حفره دارد. با افزایش گلیسرول به غلظت ۳۷/۵٪، سیالیت زنجیره‌های پلیمری بیشتر شده و تصویر میکروسکوپی حالت لایه‌های لغزنده بر روی یکدیگر را نشان می‌دهد. فیلم ۳۰٪ سوربیتول سطح زبرتر از فیلم گلیسرول دارد و همان گونه که مشخص است با افزایش میزان سوربیتول، زبری و خشن بودن فیلم کمتر می‌شود. در رابطه با نتایج حاصل از توپوگرافی میکروسکوپ الکترونی، می‌توان گفت که در غلظت‌های بالای گلیسرول، مولکول‌های این نرم‌کننده

به شاخه‌های جانبی صمغ ملک ازرق چسبیده و منجر به افزایش سیالیت آن‌ها شده در نتیجه زنجیره‌های پلیمری بر روی یکدیگر می‌لغزند و زبری سطح فیلم کاهش می‌یابد. سوربیتول نیز ترکیبی با مولکول‌های کوچک است این مولکول‌ها، فضای خالی بین زنجیره پلیمری را پر کرده و خلل و فرج را کاهش می‌دهد، در نتیجه از زبری سطح فیلم کاسته می‌شود. این نتایج، با نتیجه پژوهش انجام شده توسط Ghanbarzadeh و همکاران (۲۰۰۷) مشابه بود؛ همچنین کاهش زبری فیلم‌های سوربیتولی و گلیسرولی با افزایش غلظت نرم‌کننده، با نتایج حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی مطابقت دارد.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی، A: فیلم ۳۰٪ گلیسرول، B: فیلم ۳۷/۵٪ گلیسرول، C: فیلم ۳۰٪ سوربیتول، D: فیلم ۳۷/۵٪ سوربیتول

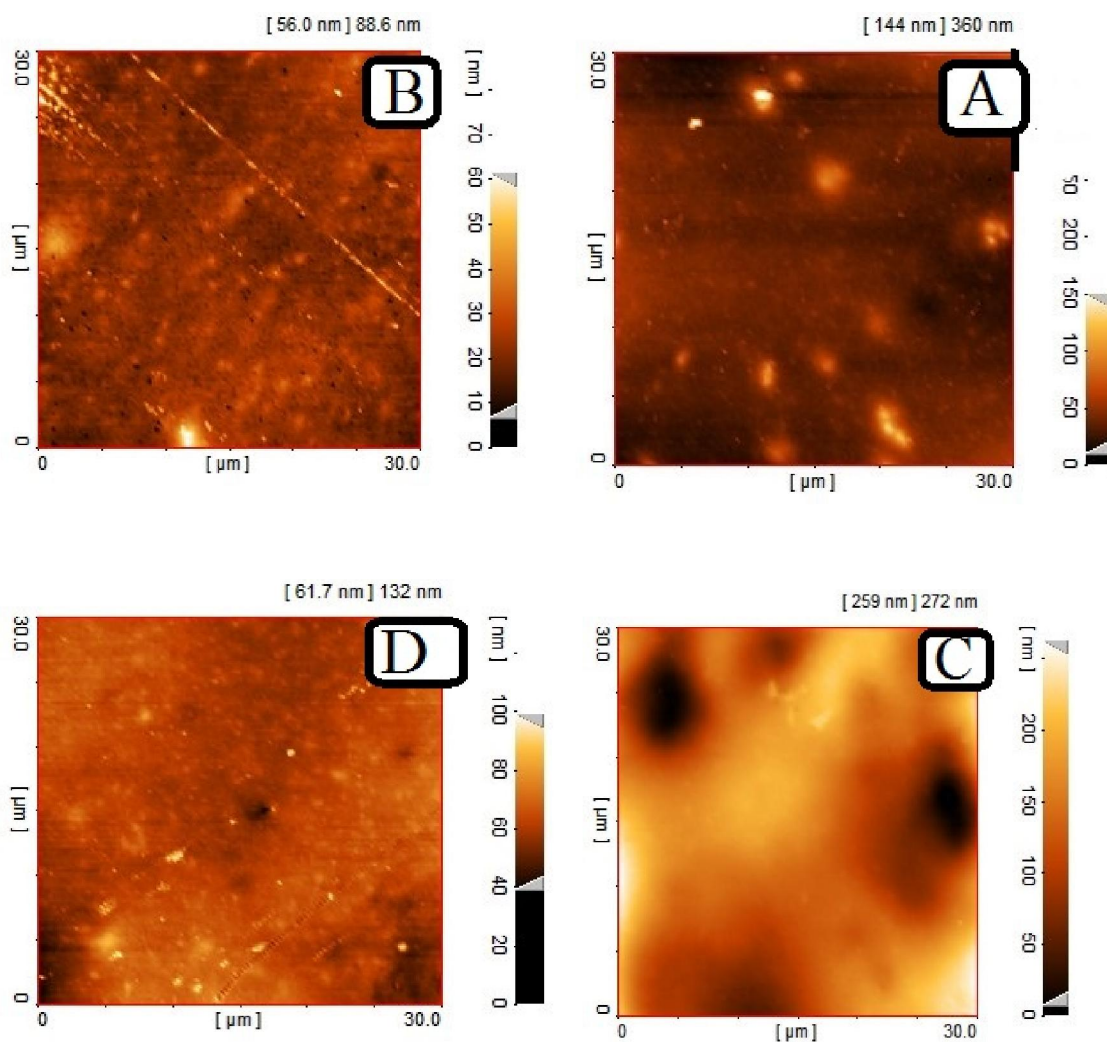
توپوگرافی سطح فیلم‌ها با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

در جدول ۳ نتایج مربوط به توپوگرافی سطح فیلم‌های ۳۰٪ و ۳۷/۵٪ سوربیتول و گلیسرول آمده است. در این جدول ۳، پارامتر اصلی S_a و S_q و S_{dq} مقایسه شد. همچنین تصاویر سطح این نمونه‌ها در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. همان طور که از شکل ۴، ۵ و پارامترهای زبری مشخص است با افزایش غلظت نرم‌کننده گلیسرول و سوربیتول، زبری سطح فیلم‌ها به صورت معنی‌داری کاهش می‌یابد. همچنین در غلظت‌های مشابه، فیلم‌های حاوی گلیسرول دارای سطح صاف‌تر از سوربیتول است (وجود اختلاف معنی‌دار در $P < 0.05$). نتیجه این پژوهش با بررسی انجام شده توسط قنبرزاده و همکاران (۲۰۰۷) بر روی فیلم زئینی حاوی نرم‌کننده پلی‌الی مطابقت داشت. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که فیلم‌های زئینی حاوی گلیسرول، دارای سطح بسیار

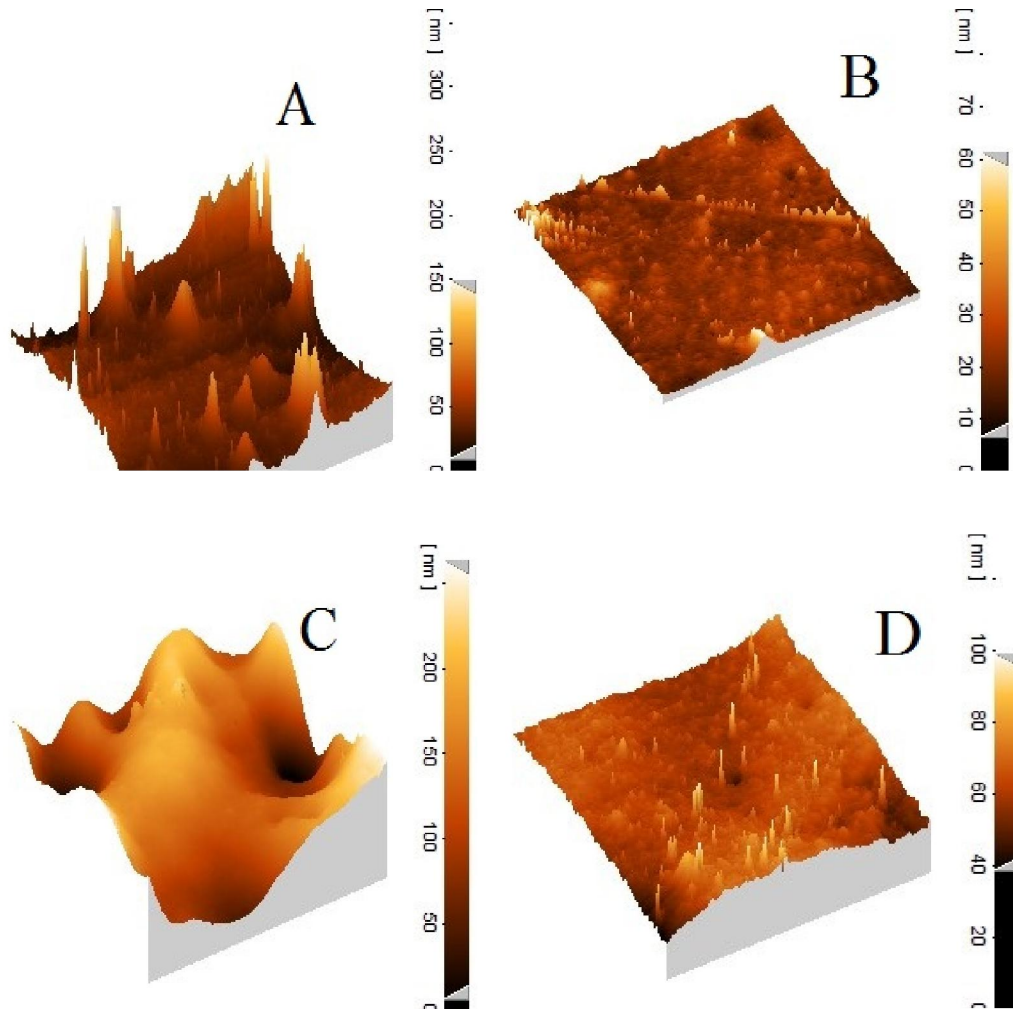
صاف و شیشه‌ای هستند و نرم‌کننده به خوبی در آن توزیع شده است ولی در فیلم‌های دیگر به ویژه فیلم‌های حاوی مانیتول، دارای سطح بسیار خشن هستند و ذرات نرم‌کننده در سطح فیلم دیده می‌شوند. به نظر می‌رسد علت بالاتر بودن زبری فیلم‌های سوربیتولی نسبت به فیلم‌های گلیسرولی، جامد و کریستالی بودن سوربیتول در دمای اتاق است؛ در حالی که گلیسرول حالت مایع داشته به خوبی در محلول فیلم حل می‌شود (Ghanbarzade *et al.*, 2007).

جدول ۳- مشخصات زبری سطح فیلم‌های تهیه شده از صمغ چرخک حاوی غلظت‌های مختلف نرم‌کننده گلیسرول و سوربیتول

S_{dq}	S_q (nm)	S_a (nm)	نوع نرم‌کننده/مقدار
۰/۰۳۷	۱۳/۴	۸/۱۵	گلیسرول ۳۰٪
۰/۰۲۶	۵/۱۷	۳/۳۴	گلیسرول ۳۷/۵٪
۰/۰۲۴	۴۹/۳	۳۹/۴	سوربیتول ۳۰٪
۰/۰۲۰	۵/۷۲	۴/۲۴	سوربیتول ۳۷/۵٪



شکل ۴- تصویر دو بعدی فیلم چرخک؛ A: فیلم ۳۰٪ گلیسرول، B: فیلم ۳۷/۵٪ گلیسرول، C: فیلم ۳۰٪ سوربیتول، D: فیلم ۳۷/۵٪ سوربیتول



شکل ۵- تصویر سه بعدی فیلم چرخک؛ A: فیلم ۳۰٪ گلیسرول، B: فیلم ۳۷/۵٪ گلیسرول، C: فیلم ۳۰٪ سوربیتول، D: فیلم ۳۷/۵٪ سوربیتول

به بخار آب و اکسیژن و بالاترین مقاومت مکانیکی و زبری سطح را در بین فیلم‌های تولیدی داشته و در عین حال از ازدیاد طول خوبی برخوردار بوده و شکننده نیست.

نتیجه گیری

با توجه به پارامترهای اندازه‌گیری شده، بهترین فیلم، فیلم حاصل از صمغ چرخک حاوی ۳۰٪ سوربیتول می‌باشد چرا که کمترین میزان نفوذپذیری

منابع

۱. بلقیسی، س. عزیزی، م. ح. هادیان، ز. و ظهوریان، گ. ۱۳۸۷. ارزیابی خواص فیزیکی فیلم خوراکی پروتئین آب‌پنیر منوگلیسرید. مجله تغذیه و علوم صنایع غذایی ایران، ۹۳: ۳-۸۳.
۲. جوانمرد، م. و گلستان، ل. ۱۳۸۹. نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های خوراکی بر پایه کنستانتره پروتئین آب‌پنیر و روغن زیتون. مجله مهندسی شیمی ایران، ۴۶: ۱۲-۴.
۳. قنبرزاده، ب. و الماسی، ه. ۱۳۸۸. تأثیر اسید اولئیک و گلیسرول بر ویژگی‌های نفوذپذیری زاویه تماس و ظاهری فیلم خوراکی حاصل از کربوکسی‌متیل سلولز. مجله پژوهش‌های صنایع غذایی، ۱۹: ۳۴-۲۵.
4. Bertuzzi, M.A., Castro Vidaurre, E.F. & Armada, M.J.C. 2007. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, 80: 972-978.
5. Blanshard, J.M.V. 1987. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In *Starch: Properties and potential*. John Wiley & Sons, New York.
6. Bravin, B., Peressini, D. & Sensidoni, A. 2006. Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *Journal of Food Engineering*, 76: 280-290.
7. Brody, A.L. 2005. Packaging. *Food Technology*, 59 (2): 65-66.
8. Cao, N., Yang, X. & Yuhua, F. 2009. Effect of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 23: 729-753.
9. Cho, S.Y., Park, J.W. & Rhee, C. 2002. Properties of laminated films from whey powder and sodium caseinate mixtures and zein layers. *Lebensmittel-Wiss-und Technology*, 35: 135-139.
10. Cho, S.Y. & Rhee, C. 2002. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. *Food Science and Technology*, 35: 151-157.
11. Choi, W.S. & Han, J.H. 2001. Physical and mechanical properties of pea-protein-based edible films. *Journal of Food Science*, 66 (2): 319-322.
12. De Baere, H. 2005. Starch policy in the European community. *Starch/Stark*, 51: 189-193.
13. Embuscado, M.E. & Huber, K.C. 2009. *Edible films and coatings for food applications*. Spring Street, New York.
14. Fabra, M., Talens, P. & Chiralt, A. 2008. Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Journal of Food Engineering*, 85: 393-400.
15. Feeney, R.D., Hararalampu, S.G. & Gross, A. 1992. Method of collating food with edible oil barrier film and product. U.S. Patent, 5: 126-152.
16. Gennadios, A. 2002. *Protein based edible films and coatings*. CRC Press, New York.
17. Gennadios, A., Brandenburg, A.H., Weller, C.L. & Testin, R.F. 1993. Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41: 1835-1839.
18. Ghanbarzadeh, B., Musavi, M., Oromiehie, A.R., Rezayi, K., Razmi Rad, E. & Milani, J. 2007. Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT - Food Science and Technology*, 40: 1191-1197.

19. Ghanbarzadeh, B., Oromiehie, A.R., Musavi, M., Massimiliano Falcone, P., Emam D-Jomeh, Z. & Razmi Rad, E. 2007. Study of mechanical properties, oxygen permeability and AFM topography of zein film plasticized by polyols. *Packaging Technology and Science*, 20: 155-200.
20. Guilbert, S. 1986. Technology and application of edible protective films, In *Food Packaging and Preservation Theory and Practice*. Mathlouthi, M., ED., Elsevier Applied Science: London, UK.
21. Guilbert, S. 1983. Technology and application of edible protective films in food packaging and preservation Theory and Practice. Mathlouthi, M., ED., Elsevier Applied Science Publication Co., London. England.
22. Hardenburg, R.E. 1967. Wax related coatings for horticultural products: a bibliography. Agricultural Research Service, Washington.
23. Havard, C. & Harmony, M.X. 1869. Improved process for preserving meat, fowls, fish etc. US Patent, 90: 944-935.
24. Herald, T.J., Gnanasambandam, B.H., McGuire, B.H. & Hachmeister, K.A. 1995. Degradable wheat gluten films: preparation, properties and applications. *Journal of Food Science*, 60: 1147-1149, 1156.
25. Hewage, S.M. & Vithanarachchi, S. 2009. Preparation and characterization of biodegradable polymer films from cowpea (*Vigna unguiculata*) protein isolate. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 37: 53-59.
26. Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W. & Tanaka, M. 2008. Antioxidative activity and properties of fish skin gelatin films incorporated with BHT and α -tocopherol. *Food Hydrocolloids*, 22: 449-458.
27. Laohakunjit, N. & Noomhorm, A. 2006. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch/Starke*, 56: 348-356.
28. Lieberman, E.R. & Guilbert, S.G. 1973. Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticiaer content. *Journal of Polymer Science*, 41: 33-43.
29. Munoz, L.A., Aguilera, J. M., Rodriguez-Turienzo, I., Cobos, A. & Diaz, O. 2012. Characterization and microstructure of films made from mucilage of *Salvia hispanica* and whey protein concentrate. *Journal of Food Engineering*, 111: 511-518.
30. Ou, S., Wang, Y., Tang, S., Huang, C. & Jackson, M.G. 2005. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Engineering*, 70: 205-210.
31. Park, H. J., Weller, C.L., Verrgano, P.J. & Testin, R.F. 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose based edible films. *Journal of Food Science*, 58 (6): 1361-1364, 1370.
32. Perez-Mateos, M., Montero, P. & Gomez-Guille, M.C. 2009. Formulation and stability of biodegradable films made from coagulation and sunflower oil blends. *Food Hydrocolloids*, 23: 53-61.
33. Piazza, I., Bertini, S. & Milani, J. 2010. Extraction and structural characterization of the polysaccharide fraction of *Launaea acanthodes* gum. *Carbohydrate Polymers*, 79 (2): 449-454.
34. Polanski, S. 1993. Frying food with reduced frying medium uptake by cooking food to remove water applying coating of swollen dispersion containing natural edible polymer, drying and frying. US Patent, 5: 232-72.

-
35. Rodriguez, M., Oses, J., Ziani, K. & Mate, J.I. 2006. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*, 39: 840–846.
 36. Saremnezhad, S., Azizi, M. H., Barzegar, M., Abbasi, S. & Ahmadi, E. 2011. Properties of a new edible film made of Faba Bean protein isolate. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 13: 181-192.
 37. Turhan, K.N. & Sahbas, F. 2004. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *Journal of Food Engineering*, 61: 459-466.

Evaluating the effect, type and concentration of plasticizers on properties of edible films made from Charkhak gum

Sara Esmaili¹, Jafar Milani^{2*}, Mohamadreza Kasaei³

1. MSc. Student, Department of Food Science and Technology, College of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari University, Sari, Iran
2. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari University, Sari, Iran
- * Corresponding author (jmilany@yahoo.com)
3. Associated Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari University, Sari, Iran

Abstract

In recent years, biopolymers have been considered as a good replacement for plastic materials from petroleum derivatives in the field of packaging. Therefore, the purpose of this research was to evaluate biodegradable edible films produced by a Persian gum. In this study, Charkhak gum and sorbitol, glycerol and polyethylene glycol 600 were used as plasticizer in four concentrations of 30%, 32/5%, 35% and 37/5% were used to prepare edible films by means of casting approach. Preliminary experiments showed that the Charkhak gum was not blended with polyethylene glycol 600 to form a film with polyethylene glycol 600. The results of ANOVA test demonstrated that an increase in the concentration of plasticizers caused an increase in oxygen and water vapor permeability and elongation of the films; on the other hand, tensile strength, Young's modulus and surface roughness of the film decreased. Moreover, it was found that water vapor (significantly) and oxygen permeability and extensibility (not significantly) of sorbitol films was lower than glycerol films, however, its surface roughness was more than glycerol films ($P < 0.05$). Thus, considering these parameters, the films containing 30% sorbitol as plasticizer were the best films, because they had the minimum amount of water vapor and oxygen permeability (0.49 g.m/m²/Pa.s and 3.7 respectively) and highest mechanical strength among all films, while having good elongation characteristics.

Keywords: Charkhak gum, Edible film, Glycerol, Sorbitol