

اثر هیدروکسی پروپیل سلولز بر خواص مختلف لایه‌های نازک گلوتن

وجیهه حشمتی^۱، محمدرضا کسائی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۲- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

* نویسنده مسئول (reza_kasaai@hotmail.com)

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۳۰

واژه‌های کلیدی

خواص مکانیکی
گلوتن
نفوذپذیری به اکسیژن
نفوذپذیری به بخار آب
هیدروکسی پروپیل سلولز

اثرات افزودن هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) روی نفوذپذیری به بخار آب، اکسیژن و خواص مکانیکی گلوتن حاوی گلیسرول (۱۰ و ۲۰ درصد وزنی گلوتن) در سه رطوبت نسبی (۷۵ درصد و ۵۲، ۳۲ RH) بررسی شدند. میزان نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب (WVP) با استفاده از روش مهاجرت رطوبت از فنجانک‌ها و میزان نفوذپذیری به اکسیژن (OTR) از طریق اندازه‌گیری عدد پراکسید روغن موجود در فنجانک‌ها اندازه‌گیری شدند. خواص مکانیکی لایه‌های نازک با استفاده از دستگاه کشش اندازه‌گیری شدند. بررسی ریزساختار و ساختار فیلم‌ها به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) و اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FTIR) انجام شدند. نتایج نشان داد که مقدار نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های گلوتن-HPC-گلیسرول با افزایش غلظت گلیسرول افزایش یافت ($P < 0.05$). در رطوبت‌های نسبی ۳۲ درصد و ۵۲ درصد نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم‌های گلوتن-گلیسرول (حاوی ۲۰ درصد) و گلوتن-HPC-گلیسرول (حاوی ۱۰ درصد) در مقایسه با سایر فیلم‌ها کمتر بود ($P < 0.05$). مقاومت به کشش در فیلم‌ها با افزایش HPC و کاهش گلیسرول افزایش یافت ($P < 0.05$)، در حالی که درصد ازدیاد طول آنها با افزایش مقدار گلیسرول افزایش یافت.

مقدمه

خوراکی تهیه‌شده از بیوپلیمرها) در بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرد (Siracusa et al., 2008). تعدادی از آنها نیز دارای ارزش تغذیه‌ای هستند (مرتضویان و همکاران، ۱۳۸۹).

گلوتن گندم از جمله مواد پروتئینی است که به علت دارا بودن خواص تغذیه‌ای، تجزیه‌پذیری در محیط‌زیست به وسیله میکروارگانیسم‌ها و دارا بودن خواص مناسب شامل (تشکیل دادن لایه نازک، استحکام مکانیکی، نشان دادن خواص ویسکوالاستیک) به منظور تهیه فیلم خوراکی مورد توجه بسیار قرار گرفته است (Marcuzzo et al., 2010). یکی از معایب فیلم‌های گلوتن در مقایسه با پلیمرهای سنتزی انعطاف‌پذیری ضعیف آنهاست.

استفاده از پلیمرها و پلاستیک‌های سنتزی در صنایع بسته‌بندی (برای غذا و دارو) که غیرقابل تجزیه هستند موجب شد که ضایعات غیرقابل تجزیه در محیط‌زیست افزایش یافته و به آلودگی محیط‌زیست منجر شده است. آلودگی ناشی از استفاده مواد فوق در کره زمین مشکلاتی را برای این نسل و نسل‌های آینده به وجود آورده است (جوانمرد و بصیری، ۱۳۸۵). نگرانی ناشی از مشکلات زیست‌محیطی از طرف علاقمندان به حفظ محیط‌زیست و نیز تقاضای مصرف‌کنندگان موجب شده است که جایگزینی مناسب با استفاده از ترکیبات طبیعی و از منابع تجزیه‌پذیر (به صورت لایه‌های نازک از مواد طبیعی و

تحت شرایط مختلف آب‌وهوایی (رطوبت‌های پایین، متوسط و بالا) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

پروتئین گلوتن گندم از شرکت (Sigma, USA)، هیدروکسی‌پروپیل سلولز از شرکت (Alfa Aesar, USA)، آمونیوم هیدروکسید از شرکت (Fluka, USA)، منیزیم کلرید (Swiss, Applichem, Germany)، روغن آفتاب‌گردان بدون آنتی‌اکسیدان از شرکت تولیدی روغن‌نباتی (غنچه، ساری، مازندران، ایران) و بقیه مواد (گلیسرول، کلسیم کلرید، استیک‌اسید گلاسیال، کلروفرم، سدیم کلرید و منیزیم نیترات) از شرکت (Merck, Germany) تهیه شدند.

آماده‌سازی فیلم‌ها

آماده‌سازی فیلم گلوتن: ابتدا یک گرم پروتئین گلوتن گندم (WG) همراه با مقادیر مختلفی از گلیسرول (Gly) (به میزان ۱۰ درصد یا ۲۰ درصد وزنی گلوتن) در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال مرکب [$92/70 \text{ H}_2\text{O}$ میلی‌لیتر + $7/30 \text{ Ethanol}$ میلی‌لیتر] (NH_4OH ۰/۰۰۶۸ گرم) حل شد. محلول به مدت ۱۰ دقیقه توسط یک همزن مغناطیسی به صورت یکنواخت درآمد، سپس به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آب گرم (۹۰-۸۵ درجه سانتی‌گراد) حرارت داده شد و بعد از سانتریفیوژ شدن (۴۵۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه) به داخل ظروف تفلون (قطر ۷/۵ سانتی‌متر) ریخته شدند و در آن (۳۰ درجه سانتی‌گراد، ۲۴ ساعت) خشک شدند.

آماده‌سازی فیلم مرکب گلوتن-گلیسرول

هیدروکسی‌پروپیل سلولز

یک گرم پروتئین گلوتن گندم (WG) همراه با گلیسرول (به میزان ۱۰ درصد یا ۲۰ درصد وزنی گلوتن) در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال مرکب [$92/70 \text{ H}_2\text{O}$ میلی‌لیتر + $7/30 \text{ Ethanol}$ میلی‌لیتر] (NH_4OH ۰/۰۰۶۸ گرم) حل شد و به آن هیدروکسی‌پروپیل سلولز (HPC) (۱۰ درصد وزنی گلوتن) اضافه شد. محلول به مدت ۱۰ دقیقه توسط یک همزن

به‌منظور کاهش شکنندگی و افزایش انعطاف‌پذیری فیلم‌های گلوتن از نرم‌کننده‌هایی مانند گلیسرول استفاده می‌شود. تأثیر گلیسرول روی خواص مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های گلوتن توسط پژوهشگران زیادی مطالعه شده است (Song & Zheng, 2008; Cherian *et al.*, 1995; Roy *et al.*, 2000; Irissin-Mangata *et al.*, 2001; Lens *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2008; Zuo *et al.*, 2009; Mojumdar *et al.*, 2011). استفاده از نرم‌کننده‌های آب‌دوست منجر به افزایش نفوذپذیری فیلم‌ها به بخار آب می‌شود (Sohail *et al.*, 2006). بنابراین راهکارهای مختلف برای غلبه بر این محدودیت‌ها گزارش شده است که از آن جمله می‌توان به استفاده از ترکیبات آب‌گریز مانند اولئیک‌اسید (Cho *et al.*, 2012) و ترکیباتی که قادر به ایجاد اتصالات عرضی هستند مانند زیلان (Kayserilioglu *et al.*, 2003)، استات سلولز (Fakhouri *et al.*, 2004)، متیل سلولز (Zuo *et al.*, 2009) و هیدروکسی‌اتیل سلولز (Song *et al.*, 2008) اشاره کرد. اضافه کردن ترکیبات یادشده به پلیمرهای طبیعی از جمله گلوتن موجب کاهش نفوذپذیری به بخار آب و بهبود خواص مکانیکی فیلم‌ها می‌گردند. هیدروکسی‌پروپیل سلولز یکی از مشتقات سلولز است که به‌عنوان پوشش‌دهنده، اتصال‌دهنده، کف‌کننده و لخته‌کننده برای بسیاری از مواد مانند غذا، دارو، کاغذ، سرامیک و پلاستیک‌ها به‌کار می‌رود (Sengul *et al.*, 2009a; Sengul *et al.*, 2009b). هیدروکسی‌پروپیل سلولز با دارابودن ساختار نیمه‌کریستالی و گروه‌های آب‌گریز (پروپیل) نسبت به سایر مشتقات سلولز دارای قطبیت کمتری است و بنابراین نفوذپذیری به بخار آب را کاهش می‌دهد (Yakimets *et al.*, 2007).

هدف از این تحقیق کاهش نفوذپذیری لایه‌های نازک تهیه‌شده از گلوتن از طریق اضافه نمودن گلیسرول و هیدروکسی‌پروپیل سلولز نسبت به بخار آب و اکسیژن و مطالعه خواص مکانیکی لایه‌های نازک گلوتن-گلیسرول-هیدروکسی‌پروپیل سلولز در سه رطوبت نسبی مختلف (۲۲، ۵۲، و ۷۵ درصد) می‌باشد. هدف از انتخاب سه رطوبت نسبی مختلف، مقایسه لایه‌های نازک طبیعی به‌عنوان پوشش مواد غذایی

وزن فنجانک‌ها و با استفاده از رابطه‌های (۱) و (۲) سرعت انتقال بخار آب^۲ (شار) و نفوذپذیری به بخار آب^۳ محاسبه شدند (Jonhed et al., 2008; Wittaya & Sopanodora, 2009).

رابطه^۱ (۱)

$$WVTR = \frac{M}{A \times t}$$

رابطه^۲ (۲)

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{P(R_1 - R_2)}$$

که X: ضخامت فیلم (m)؛ M: مقدار عبور بخار آب از فیلم (g)؛ t: زمان (S)؛ P: فشار بخار آب اشباع (Pa)؛ A: مساحت سطح مقطع فیلم (m²)؛ R₁: رطوبت نسبی در دسیکاتور (درصد)؛ R₂: رطوبت نسبی در داخل فنجانک (درصد)؛ WVTR: سرعت تراوایی بخار آب (g.m⁻².d⁻¹) و WVP: نفوذپذیری به بخار آب (g.m.m⁻¹.S⁻¹.Pa⁻¹) است.

آزمون خواص مکانیکی

پارامترهای مکانیکی برطبق روش استاندارد D882-02 (ASTM, 2001) و دستگاه کشش (Santam Company, Tehran, Iran) اندازه‌گیری شدند. لایه‌های نازک تهیه‌شده قبل از انجام آزمایش به مدت ۷۲ ساعت در یک محفظه (RH ۵۰±۵٪) و ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. فیلم‌ها به شکل نوارهایی بریده شدند (جوانمرد و بصیری، ۱۳۸۵). استحکام کششی نهایی^۴، ازدیاد طول تا نقطه شکست^۵ و مدول الاستیک^۶ فیلم‌ها توسط دستگاه کشش (با سرعت ۱۰ mm/min و با ۶ Kg/load cell) در دمای محیط (۲۳±۲) درجه سانتی‌گراد) اندازه‌گیری شدند. آزمایش‌ها ۳ بار تکرار شدند و میانگین آنها به‌عنوان نتیجه نهایی پارامترهای اندازه‌گیری شده اعلام گردید.

تراوایی نسبت به اکسیژن

تراوایی نسبت به اکسیژن^۷ (OP) به طریق غیرمستقیم

مغناطیسی به‌صورت یکنواخت درآمد، سپس به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آب‌گرم (۸۵-۹۰) درجه سانتی‌گراد) حرارت داده شد و بعد از سانتی‌فیوژ شدن (۴۵۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه) به داخل ظروف تفلون (قطر ۷/۵ سانتی‌متر) ریخته شدند و در آن (۳۰ درجه سانتی‌گراد، ۲۴ ساعت) خشک شدند. نمونه‌های فیلم تهیه‌شده در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱ - اجزای تشکیل‌دهنده فیلم‌های گلوتن

نمونه	نسبت اجزا (w/w)، (w/w/w/)	اجزای تشکیل‌دهنده
A	۰/۱:۱/۰	Gly/WG
B	۰/۲:۱/۰	Gly/WG
C	۰/۱:۰/۱:۱/۰	Gly/HPC/WG
D	۰/۲:۰/۱:۱/۰	Gly/HPC/WG

WG: گلوتن گندم، Gly: گلیسرول، HPC: هیدروکسی پروپیل سلولز

اندازه‌گیری ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر (Helios, Japan) با دقت ۱۰ میکرومتر استفاده شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس از آنها میانگین گرفته شد.

تراوایی نسبت به بخار آب

میزان تراوایی به بخار آب برطبق روش گزارش‌شده (Gennadios et al., 1994) اندازه‌گیری شد. برای این منظور فنجانک‌های ویژه‌ای طراحی شدند. ۱۰ گرم سیلیکاژل درون هر فنجانک ریخته شد (رطوبت نسبی^۱ ۰.۰ درصد). سطح رویی فنجانک‌ها با فیلم‌های تهیه‌شده پوشانده شد. فیلم‌ها با استفاده از گیره محکم شدند و اطمینان حاصل شد که منفذی بین فیلم و ظرف وجود نداشته باشد و تنها از طریق خلل و فرج موجود در سطح فیلم عبور بخار آب انجام شود. فنجانک‌ها توزین شدند و در دسیکاتورهای حاوی منیزیم کلرید (رطوبت نسبی ۳۲ درصد)، منیزیم نیترات (رطوبت نسبی ۵۲ درصد) یا سدیم کلرید (رطوبت نسبی ۷۵ درصد) قرار گرفتند. توزین ظروف هر ۲۴ ساعت یکبار صورت گرفت و از روی تغییرات

² Water Vapor Transmission Rate, WVTR

³ Water Vapor Permeability, WVP

⁴ Tensile Strength, TS

⁵ Elongation at Break, EB

⁶ Elasticity Modulus, EM

⁷ Oxygen Permeability

¹ Relative Humidity, RH

آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

نتایج آزمایش و بحث

تراوایی به بخار آب

شکل (۱) تغییرات WVP فیلم‌های گلوتن-گلیسرول و فیلم‌های HPC-گلوتن-گلیسرول را پس از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت مختلف (درصد ۷۵، ۳۲، ۵۲ RH=) در ۲۵ درجه سانتی‌گراد برحسب نسبت (گلوتن+HPC)/گلیسرول نشان می‌دهد.

مقایسه بین فیلم‌های نگهداری شده در رطوبت‌های نسبی مختلف نشان داد که نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های گلوتن-HPC-گلیسرول کمتر از فیلم‌های گلوتن-گلیسرول می‌باشد ($P < 0.05$). کاهش میزان WVP در فیلم‌های پروتئین-پلی‌ساکارید بستگی به نیروهای بین مولکولی از جمله پیوندهای هیدروژنی دارد. اضافه شدن HPC موجب شد که مولکول‌های پروتئین و HPC آمیخته شده، نیروهای بین مولکولی بین آنها به وجود آمده و سبب کاهش فضای آزاد بین مولکول‌ها شود. نتایج مشابهی در رابطه با اثر متیل سلولز روی کاهش میزان جذب رطوبت فیلم گلوتن گندم گزارش گردید (Zuo et al., 2009).

نفوذپذیری نسبت به بخار آب برای فیلم گلوتن شامل ۲۰ درصد گلیسرول بیشتر از فیلم گلوتن شامل ۱۰ درصد گلیسرول به دست آمد. گلیسرول با دارابودن ۳ گروه هیدروکسیل جاذب رطوبت می‌باشد و از میان فیلم‌های گلوتن، فیلمی که حاوی گلیسرول بیشتر است، آب بیشتری را جذب می‌کند. نتایج مشابهی قبلاً نیز گزارش گردید (Zuo et al., 2009; Ghanbarzadeh, et al., 2006).

با افزایش رطوبت نسبی محیط که فیلم‌ها تحت شرایط آن نگهداری شدند، مقدار WVP در همه فیلم‌ها افزایش یافت ($P < 0.05$). همه ترکیبات فیلم‌ها (گلوتن، HPC، گلیسرول) با دارابودن گروه‌های هیدروکسیل (آب‌دوست) قادر به جذب رطوبت محیط هستند و در نتیجه نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌ها با افزایش رطوبت نسبی محیط افزایش می‌یابد.

اندازه‌گیری شد (Ou et al., 2005). این روش براساس اندازه‌گیری مقدار تغییر در عدد پراکسید روغن تازه (بدون آنتی‌اکسیدان) استوار است. نمونه‌های روغن تازه در فنجانک‌ها ریخته شدند و روی دهانه آنها به وسیله یکی از فیلم‌ها پوشانده شد. سپس فنجانک‌ها برای مدت ۱۵ روز در شرایط آزمایشگاه (23 ± 2 درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۳۲، ۵۲ یا ۷۵ درصد) نگهداری شدند. در پایان زمان یادشده عدد پراکسید با استفاده از رابطه (۳) اندازه‌گیری و محاسبه شدند: رابطه (۳)

$$\text{Peroxide Value} = \frac{V \times N \times 1000}{M}$$

که V: حجم تیوسولفات مصرفی، N: نرمالیت تیوسولفات و M: وزن نمونه است.

مطالعه ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی

ریزساختار فیلم‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی^۱ (FESEM) تحت ولتاژ ۱۰ کیلوولت تعیین شدند (Hitachi, S-4160, Japan). هریک از فیلم‌ها به ابعاد 5×10 میلی‌متر تهیه شد و روی پایه‌های آلومینیومی توسط چسب تثبیت گردید، سپس یک لایه نازک طلا روی آن نشانده شد.

بررسی طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

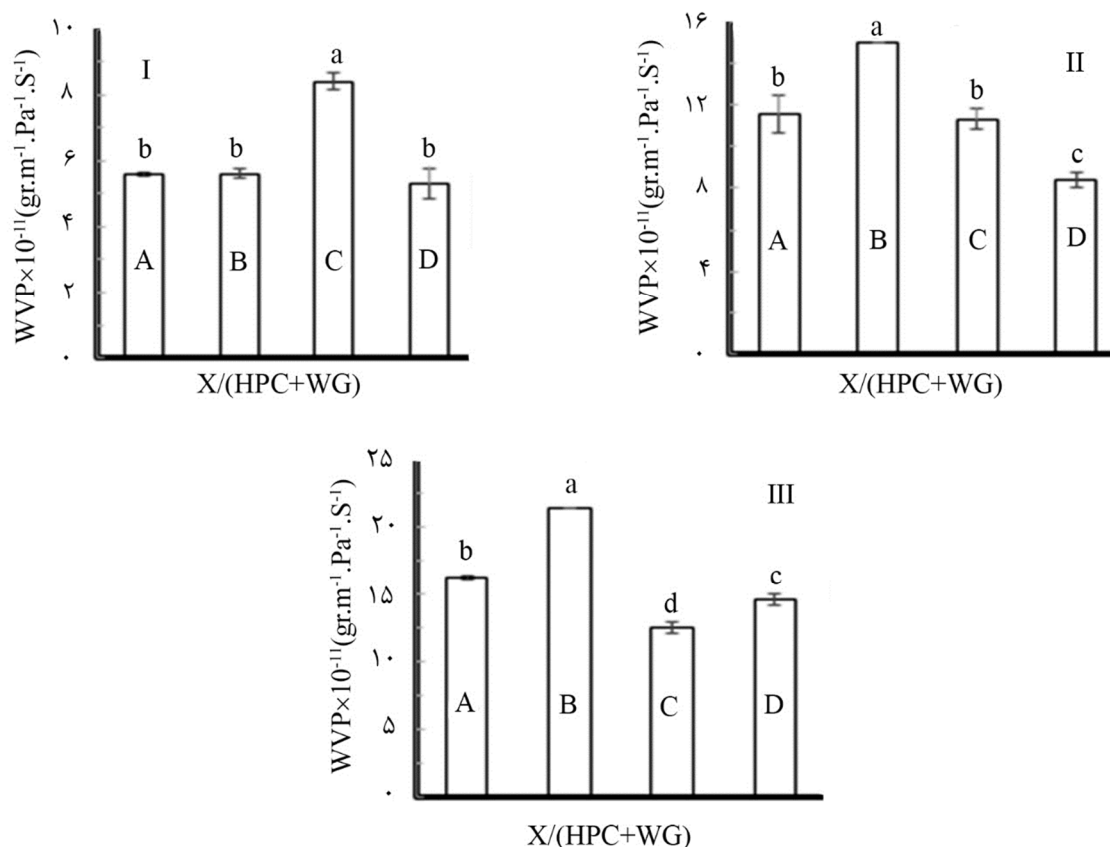
ابتدا لایه نازکی شامل مقدار جزئی از نمونه (۱ درصد) در مقدار زیادی از پتاسیم برمید (۹۹ درصد) تهیه شدند و سپس طیف مادون قرمز آن در محدوده cm^{-1} ۴۵۰-۴۰۰۰ و با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز^۲ FTIR (Perkin elmer, Spectrume one, German) تعیین شد.

تحلیل آماری

تمام آزمون‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۳ تکرار انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS-19 در سطح احتمال ۵ درصد و

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy

² Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy



شکل ۱ - تغییرات WVP لایه‌های نازک گلوتن-گلیسرول و گلوتن-HPC-گلیسرول برحسب نسبت X/(HPC+WG) در روز ۱۵ نگهداری. X مقدار گلیسرول (درصد) است. رطوبت نسبی بیرون فنجانکها: I (RH=۳۲٪)، II (RH=۷۵٪)، III (RH=۵۲٪) و داخل فنجانکها برابر صفر درصد است. ضخامت فیلمها ۱۰۰ μm. {A: گلوتن-گلیسرول ۱۰ درصد w/w} B: گلوتن-گلیسرول ۲۰ درصد (۰/۱:۱/۰ w/w)، C: گلوتن-HPC حاوی گلیسرول ۱۰ درصد (۰/۰:۱/۱:۱/۰ w/w/w)، D: گلوتن-HPC حاوی گلیسرول ۲۰ درصد (۰/۰:۲/۱:۱/۰ w/w/w/w)

خواص مکانیکی

خواص مکانیکی فیلم‌های گلوتن-گلیسرول و گلوتن-HPC-گلیسرول در ابتدای تهیه فیلم‌ها و در پایان روز ۱۵ نگهداری در سه رطوبت نسبی ۳۲، ۵۲ و ۷۵ درصد در جدول‌های (۲)، (۳) و (۴) نشان داده شده است. خواص مکانیکی مشاهده شده در روز اول به صورت زیر خلاصه می‌شود: استحکام کششی نهایی فیلم‌ها با افزایش HPC کاهش یافت. مدول الاستیسیته فیلم‌ها در ابتدای تهیه با افزایش HPC در نمونه حاوی ۱۰ درصد گلیسرول کاهش مشاهده شد، اما در نمونه حاوی ۲۰ درصد گلیسرول تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد ($P > 0.05$). با افزایش HPC تفاوت معنی‌داری در افزایش طول نمونه‌ها مشاهده نشد.

خواص مکانیکی مشاهده شده در روز ۱۵ به صورت

زیر خلاصه می‌شود: استحکام کششی نهایی فیلم‌های گلوتن-HPC-گلیسرول نسبت به فیلم‌های گلوتن-گلیسرول افزایش معنی‌داری نمود. مدول الاستیسیته و افزایش طول فیلم‌های گلوتن-HPC-گلیسرول نسبت به فیلم‌های گلوتن-گلیسرول روند مشخص و واضحی (افزایشی یا کاهش) نشان نمی‌دهد. در فیلم‌های حاوی گلیسرول بیشتر (نمونه‌های B و C) افزایش طول بیشتری مشاهده شدند. به طور کلی باتوجه به اینکه تغییرات در خواص مکانیکی روند مشخصی و واضحی نداشته است تفسیر در مواردی که نسبتاً مشخص بود صورت گرفت که به صورت زیر توضیح داده می‌شود. استحکام کششی نهایی فیلم گلوتن-HPC-گلیسرول (حاوی ۱۰ درصد) بعد از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت نسبی ۳۲، ۵۲ و ۷۵ درصد نسبت به سایر فیلم‌ها افزایش یافت

حاصل دارای مقاومت مکانیکی بیشتری نسبت به فیلم گلوتن باشد. دو ترکیب گلوتن و HPC به خاطر دارا بودن گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز بین آنها اتصال فیزیکی قوی‌تری (آب‌دوست-آب‌دوست، آب‌گریز-آب‌گریز) نسبت به گلوتن برقرار می‌شود و استحکام کششی نهایی بهبود می‌یابد. می‌توان به نتایج مشابهی از جمله بهبود خواص مکانیکی فیلم ژلاتین از طریق افزودن ژلان و کاراگینان در $RH=50\%$ و یا فیلم گلوتن با افزودن زایلان (Kayserilioglu *et al.*, 2003) اشاره کرد.

($P<0.05$). علت افزایش می‌تواند به حضور HPC در فیلم‌ها ارتباط داشته باشد. مقاومت مکانیکی فیلم‌های گلوتن بستگی به نوع پیوندها مانند پیوندهای دیسولفیدی، هیدروفوبیک و پیوندهای هیدورژنی در شبکه پروتئین دارد. تشکیل پیوندهای به‌وجودآمده در نتیجه حرارت تحت شرایط قلیایی باعث استحکام نسبی گلوتن-HPC می‌شود (ارزیابی نویسندگان این مقاله از کاهش یافتن استحکام کششی نهایی فیلم‌های گلوتن-گلیسرول با افزایش مقدار HPC در روز اول آزمایش خطای آزمایش می‌باشد). اضافه کردن پلی‌ساکاریدها به یک پروتئین سبب می‌شود که فیلم

جدول ۲ - مقاومت به کشش لایه‌های نازک گلوتن-گلیسرول و گلوتن-HPC-گلیسرول روز اول و بعد از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت ۳۲، ۵۲ و ۷۵ درصد، ضخامت متوسط لایه‌ها $100\mu m$

نمونه	TS(MPa)		
	روز اول	بعد از روز ۱۵	
		RH=52%	RH=75%
A	20.88 ± 1.04^b	0.59 ± 0.11^d	8.73 ± 0.18^b
B	11.12 ± 6.46^d	1.68 ± 0.52^c	5.49 ± 0.10^c
C	13.06 ± 2.23^a	1.92 ± 0.09^a	13.62 ± 2.28^a
D	8.79 ± 0.30^c	8.15 ± 0.08^b	6.27 ± 0.11^c

میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون براساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند.

جدول ۳ - درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست لایه‌های نازک گلوتن-گلیسرول و گلوتن-HPC-گلیسرول روز اول و بعد از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت ۳۲، ۵۲ و ۷۵ درصد، ضخامت متوسط لایه‌ها $100\mu m$

نمونه	EB (درصد)		
	روز اول	بعد از روز ۱۵	
		RH=52%	RH=75%
A	2.17 ± 0.74^a	122.63 ± 27.30^a	6.11 ± 2.55^c
B	7.75 ± 4.80^a	5.97 ± 4.82^b	4.61 ± 2.10^b
C	2.95 ± 0.82^a	2.16 ± 0.28^c	7.69 ± 1.86^c
D	3.49 ± 0.73^a	4.01 ± 1.11^b	8.63 ± 2.67^a

میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون براساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند.

جدول ۴ - مدول الاستیسیته لایه‌های نازک گلوتن-گلیسرول و گلوتن-HPC-گلیسرول روز اول و بعد از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت ۳۲، ۵۲ و ۷۵ درصد، ضخامت متوسط لایه‌ها $100\mu m$

نمونه	EM (MPa)		
	روز اول	بعد از روز ۱۵	
		RH=52%	RH=75%
A	699.46 ± 31.00^a	1.55 ± 0.09^b	28.04 ± 0.90^b
B	256.54 ± 24.28^b	3.93 ± 0.11^b	33.39 ± 2.09^c
C	455.82 ± 48.71^{ab}	7.11 ± 0.73^a	30.71 ± 1.91^a
D	296.86 ± 20.24^b	6.65 ± 0.47^b	10.20 ± 2.67^b

میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون براساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند.

نمود. نتایج مشابهی قبلاً نیز گزارش شده است (Pereda *et al.*, 2011).

تراوایی نسبت به اکسیژن

جدول ۵) عدد پراکسید لایه‌های نازک گلوتن-گلیسرول و گلوتن-HPC-گلیسرول را نشان می‌دهد (۱۵ روز، $RH=32\%$ ، $RH=52\%$ ، $RH=75\%$ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد). در رطوبت‌های نسبی ۳۲ درصد و ۵۲ درصد نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم گلوتن-HPC-گلیسرول (حاوی ۲۰ درصد) و همچنین فیلم گلوتن-HPC-گلیسرول (حاوی ۱۰ درصد) در مقایسه با سایر فیلم‌ها کمتر بود ($P<0.05$). در رطوبت نسبی ۷۵ درصد کمترین مقدار نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم گلوتن-HPC-گلیسرول (حاوی ۲۰ درصد) مشاهده شد ($P<0.05$). عدد پراکسید روغن اولیه استفاده شده اندازه‌گیری شد و مقدار آن برابر صفر به دست آمد. گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختمان نرم‌کننده‌ها موجب افزایش قطبیت فیلم‌ها شده و مقاومت آنها را در برابر نفوذ اکسیژن که مولکولی غیرقطبی است افزایش می‌دهد. رطوبت محیط نیز می‌تواند به‌عنوان لایه‌ای محافظ در سطح فیلم‌ها عمل کند. نتایج مشابهی در مورد فیلم‌های کازئین قبلاً گزارش شد (Chick & Ustunol, 1998). نیروهای بین مولکولی به‌وجود آمده در فیلم‌ها و کاهش فضای آزاد نیز می‌تواند از عبور اکسیژن جلوگیری کند.

پلی‌ساکاریدها با حضور در فیلم‌های پروتئینی از جمله فیلم گلوتن موجب افزایش مقاومت به کشش فیلم‌ها می‌شوند (Pranotoa *et al.*, 2007). علت افزایش مقاومت به کشش در فیلم گلوتن-HPC-گلیسرول (حاوی ۱۰ درصد) (نمونه C) بعد از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت نسبی ۳۲، ۵۲ و ۷۵ درصد نسبت به سایر فیلم‌ها به علت کاهش غلظت ماده نرم‌کننده در فیلم یادشده نیز می‌باشد. کم شدن مقدار گلیسرول موجب می‌شود که نیروی بین مولکولی ماکرومولکول‌ها (گلوتن-گلوتن یا گلوتن-HPC) افزایش یابد و استحکام کششی نهایی افزایش یابد. برعکس با افزایش مقدار گلیسرول، مولکول گلیسرول به علت کوچک بودن به آسانی بین زنجیرهای ماکرومولکول‌ها قرار گرفته و سبب کاهش نیروی بین مولکولی، افزایش تحرک ماکرومولکول‌ها و افزایش فضای آزاد بین مولکول‌ها شده و منجر به کاهش استحکام کششی نهایی فیلم‌ها می‌شود.

افزایش غلظت گلیسرول در فیلم‌ها (D و B) نسبت به فیلم‌ها (C و A) منجر به ازدیاد طول فیلم‌های (D و B) (کامپوزیت‌ها) شده است. مولکول‌های آب میان ماکرومولکول‌ها قرار گرفته، انعطاف‌پذیری را افزایش می‌دهد و نقش نرم‌کننده را در فیلم‌ها برعهده دارد. فیلم‌های (C و A) با دارا بودن مقدار گلیسرول کمتر از فیلم‌های (D و B) و در رطوبت نسبی پایین (۳۲ درصد) کمترین افزایش طول در آنها مشاهده شد. گلیسرول در غلظت پایین نقش ضدنرم‌کنندگی ایفا

جدول ۵ - عدد پراکسید لایه‌های نازک گلوتن-گلیسرول و گلوتن-HPC-گلیسرول روزاول و بعد از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت ۳۲، ۵۲ و ۷۵ درصد، ضخامت متوسط لایه‌ها $100\mu\text{m}$

PV			نمونه
$RH=75\%$	$RH=52\%$	$RH=32\%$	
4.08 ± 0.25^a	4.49 ± 0.22^a	5.11 ± 0.42^a	A
4.25 ± 0.25^a	4.00 ± 0.21^{bc}	4.25 ± 0.25^b	B
4.25 ± 0.25^a	3.75 ± 0.25^c	4.25 ± 0.25^b	C
3.00 ± 0.22^b	4.13 ± 0.13^b	5.00 ± 0.25^a	D

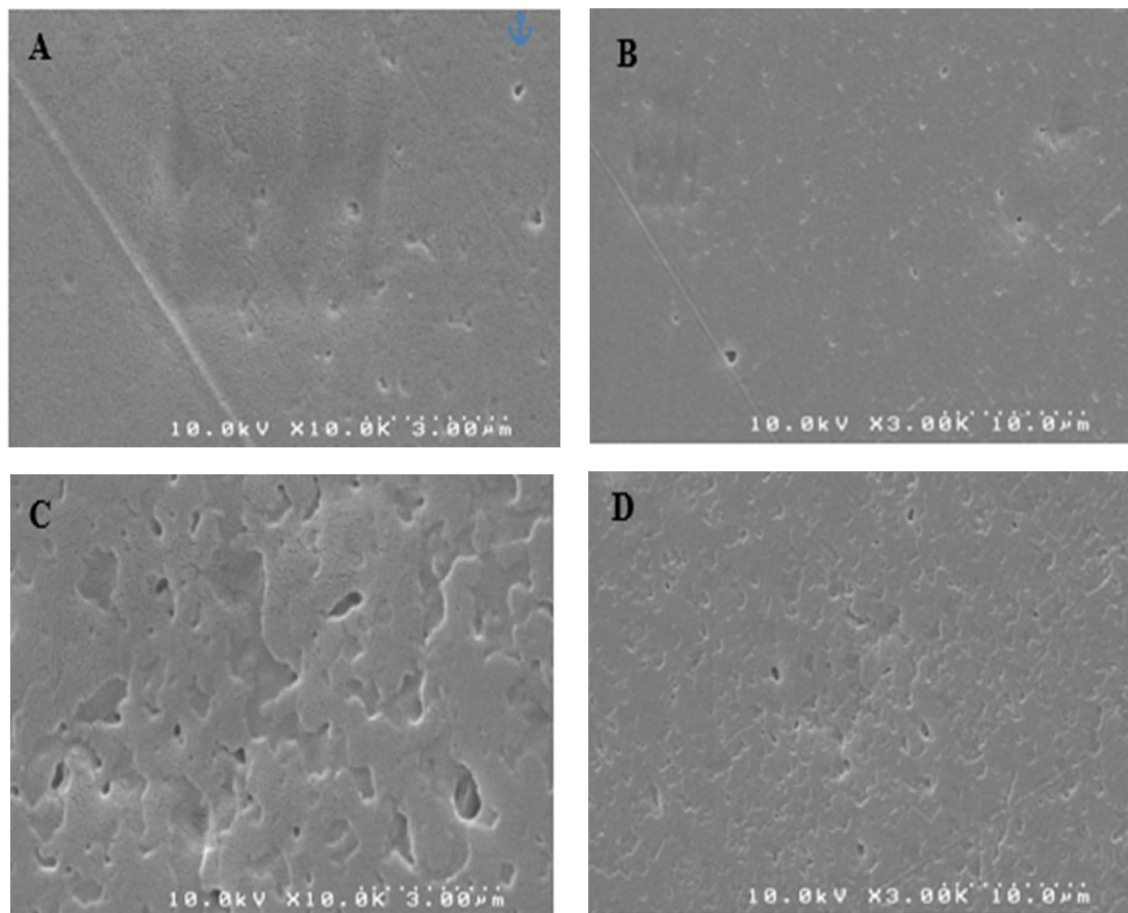
میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون براساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند.

۳۰۰ x و ۱۰۰ x نشان داده شده است. سطوح فیلم‌های گلوتن-گلیسرول (نمونه‌های A و B که فاقد HPC هستند) نسبت به سطوح فیلم گلوتن-گلیسرول-HPC

ریزساختار نمونه‌ها (FESEM) شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطوح فیلم‌های گلوتن-HPC-گلیسرول در دو بزرگ‌نمایی x

باشد. به عبارت دیگر تغییر فاز در تصاویر (C و D) بیشتر مشاهده می‌شوند که می‌تواند ناشی از جدایی یک فاز که شامل بخشی از ذرات HPC می‌باشد.

(نمونه‌های C و D) یکنواخت‌تر و هموزن‌تر به نظر می‌رسد، که می‌تواند ناشی از وجود نیروهای بین مولکولی بین گلوتن و گلیسرول در نمونه‌های (A و B)



شکل ۲ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESM فیلم‌های گلوتن-گلیسرول (حاوی ۱۰ درصد) (تصاویر A و B) و گلوتن-HPC-گلیسرول (حاوی ۱۰ درصد) (تصاویر C و D). A: (بزرگ‌نمایی X ۳۰۰)، B: (بزرگ‌نمایی X ۱۰۰)، C: (بزرگ‌نمایی X ۳۰۰) و D: (بزرگ‌نمایی X ۱۰۰)

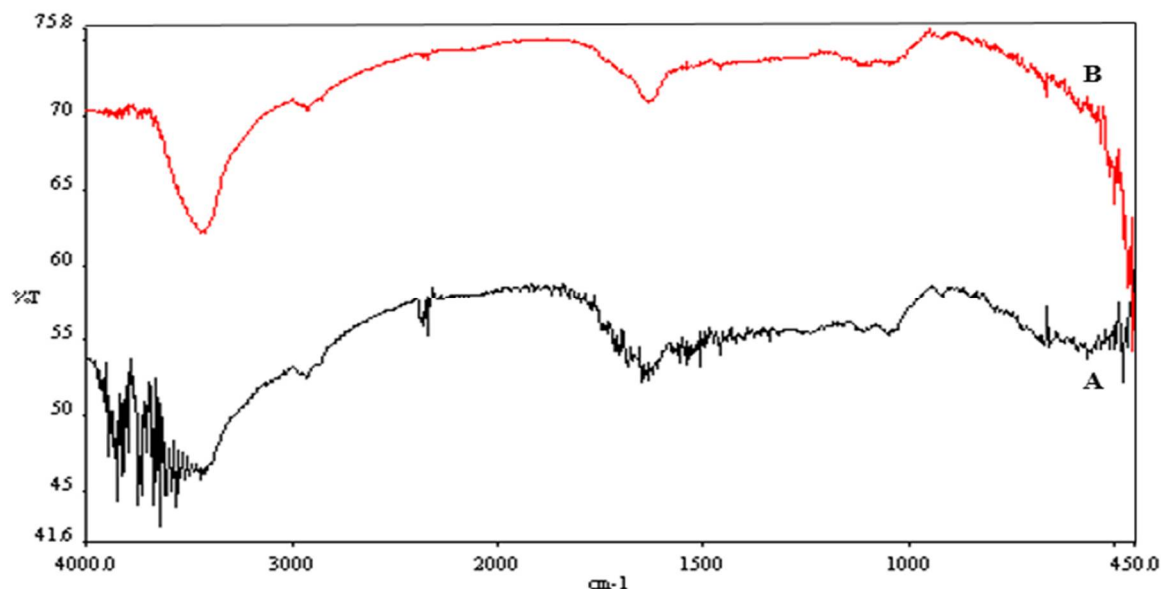
می‌شود. وجود گروه‌های هیدروکسیل در هر ۳ ترکیب گلیسرول، HPC و گلوتن (فیلم کامپوزیت B) موجب گسترده شدن این پیک در اسپکتروم B شده است. ارتعاش‌های کششی گروه N-H در محدوده cm^{-1} ۳۲۵۰-۳۳۰۰ رخ می‌دهد. این دو گروه (O-H, N-H) در هر کامپوزیت A و B وجود دارد (گلوتن). به علت نزدیک بودن دو پیک منجر به تداخل و هم‌پوشانی آنها و پهن شدن آنها شده است. دو ترکیب HPC و گلوتن کاملاً کریستالی نیستند در نتیجه پیک مشاهده شده تیز نیستند. پیک مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} ۲۸۵۰-۲۹۲۰ مربوط به ارتعاش کششی C-H می‌شود. در هر

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

طیف‌های مادون قرمز فیلم‌های گلوتن-گلیسرول و گلوتن-HPC-گلیسرول در شکل (۳) نشان داده شده است. ارتعاش‌ها در محدوده cm^{-1} ۳۴۴۰ در طیف‌های A و B مشاهده می‌شود که مربوط به گروه هیدروکسیل (O-H) می‌شود. این گروه در هر دو ترکیب گلوتن و گلیسرول وجود دارد. ارتعاش‌های یادشده در محدوده گسترده‌ای رخ می‌دهد که به گروه O-H، عامل O-H متصل شده به گروه کربوکسیلیک-COOH، و پیوندهای هیدروژنی مربوط می‌گردد. در طیف B، این پیک در محدوده گسترده‌تری مشاهده

ارتعاش‌های کششی -COO- می‌گردد. این گروه عاملی (کربوکسیلات) نیز در هر دو کامپوزیت وجود دارد که دارای گلوتن (پروتئین) هستند و از آمینواسیدها (حاوی عامل کربوکسیلات) تشکیل شده‌اند. پیک‌هایی کمتر از 1100 cm^{-1} که مربوط به ناحیه اثر انگشت می‌گردد که در هر دو اسپکتروم مشاهده می‌شود.

دو کامپوزیت (A و B) این عامل به صورت‌های مختلف (CH_2 ، CH ، CH_3) وجود دارند و در نتیجه در هر دو اسپکتروم مشاهده می‌شوند. گونه‌های مختلف (CH_2 ، CH و CH_3) و همسایگی‌های متفاوت منجر شده است که این پیک تیز مشاهده نشود. پیک مشاهده‌شده در محدوده 1650 cm^{-1} مربوط به



شکل ۳ - طیف مادون قرمز A: گلوتن-گلیسرول (حاوی ۱۰ درصد)؛ B: فیلم گلوتن-HPC-گلیسرول (حاوی ۱۰ درصد)

گلوتن-گلیسرول (حاوی ۲۰ درصد) و گلوتن-HPC-گلیسرول (حاوی ۲۰ درصد) در مقایسه با سایر فیلم‌ها کاهش یافت و فیلم گلوتن-HPC-گلیسرول (حاوی ۲۰ درصد) در رطوبت نسبی ۷۵ درصد مقاومت بیشتری در برابر نفوذ اکسیژن نشان داد. حضور HPC و گلیسرول (که هر دو ترکیب حاوی گروه‌های هیدروکسیل می‌باشند) در فیلم‌های گلوتن موجب ممانعت از نفوذ اکسیژن به فیلم‌ها شدند.

نتیجه‌گیری

افزودن HPC به فیلم‌های گلوتن-گلیسرول موجب کاهش نفوذپذیری به بخار آب در رطوبت‌های ۵۲ و ۷۵ درصد شد. فیلم‌های گلوتن-گلیسرول حاوی HPC دارای مقاومت به کشش بیشتری نسبت به فیلم‌های گلوتن-گلیسرول بود. مقادیر بیشتر گلیسرول و همچنین در رطوبت‌های نسبی بالا باعث افزایش درصد ازدیاد طول در فیلم‌ها شدند. در رطوبت‌های نسبی پایین مقدار نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم‌های

منابع

- ۱- جوانمرد، م. و بصیری، ع.ر. ۱۳۸۵. بررسی امکان تهیه فیلم زیست سازگار از نشاسته نخود و تأثیر رطوبت نسبی و پلاستی سائیز بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی آن. مجله علوم محیطی، ۴(۲): ۶۴-۷۱.
- ۲- مرتضویان، ا.م.، عزیزی، م.ح. و سهراب‌وندی، س. ۱۳۸۹. فیلم‌های خوراکی: شاخص‌های کیفی و روش‌های تولید. فصلنامه علوم و صنایع غذایی، ۷(۴): ۱۱۷-۱۰۷.

3- Cherian, G., Gennadios, A., Weller, C., & Chinachoti, P. 1995. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: Effect of sucrose, glycerin, & sorbitoll. Cereal Chemistry, 72(1):1-6.

- 4- Chick, J., & Ustunol, Z. 1998. Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet precipitated casein-based edible films. *Journal of Food Science*, 63(6):1024-1027.
- 5- Cho, S.W., Blomfeldt, T.O. J., Halonen, H., allstedt, M.G., & Hedenqvist, M.S. 2012. Wheat gluten-laminated paperboard with improved moisture barrier properties: a new concept using a plasticizer (glycerol) containing a hydrophobic component (oleic acid). *International Journal of Polymer Science*, 2012:1-9.
- 6- Fakhouri, F.M., Tanada-Palmu, P.S., & Grosso, C.R. F. 2004. Characterization of composite biofilms of wheat gluten and cellulose acetate phthalate. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21(2):261-264.
- 7- Gennadios, A., Weller, C.L., & Gooding, C.H. 1994. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *Journal of Food Engineering*. 21(4):395-409.
- 8- Ghanbarzadeh, B., Oromiehie, A., Musavi, M., Rezayi, K., Razmi, E., & Milani, J. 2006. Investigation of water vapour permeability, hydrophobicity and morphology of zein films plasticized by polyols. *Iranian Polymer Journal*, 15(9):691-700.
- 9- Intl, A.S.T.M. 2001. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D 882-01. *Annual book of ASTM standards. Philadelphia, Pa.: ASTM Intl. p*, 162-70.
- 10- Irissin-Mangata, J., Bauduin, G., Boutevin, B., & Gontard, N. 2001. New plasticizers for wheat gluten films. *European Polymer Journal*, 37(8):1533-1541.
- 11- Jonhed, B.A., Andersson, C., & Järnström, L. 2008. Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper. *Packaging Technology and Science*, 21(3):123-135.
- 12- Kayserilioglu, B.S., Bakir, U., Yilmaz, L., & Akkas, N. 2003. Use of xylan, an agricultural by-product, in wheat gluten based biodegradable films: mechanical, solubility and water vapor transfer rate properties. *Bioresource Technology*, 87(3):239-246.
- 13- Lens, J.P., de Graaf, A.L., Stevels, W.M., Dietz, C.H.J.T., Verhelst, K.C.S., Vereijken, J.M., & Kolster, P. 2003. Influence of processing and storage conditions on the mechanical and barrier properties of films cast from aqueous wheat gluten dispersions. *Industrial Crops and Products*, 17(2):119-130.
- 14- Marcuzzo, E., Peressini, D., Debeaufort, F., & Sensidoni, A. 2010. Effect of ultrasound treatment on properties of gluten-based film. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(3):451-457.
- 15- Mojumdar, S.C., Moresoli, C., Simon, L.C., & Legge, R.L. 2011. Edible wheat gluten (WG) protein films Preparation, thermal, mechanical and spectral properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104(3):929-936.
- 16- 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(2):205-210.
- 17- Pereda, M., Amica, G., Rácz, I., & Marcovich, N.E. 2011. Preparation and characterization of sodium caseinate films reinforced with cellulose derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 86(2):1014-1021.
- 18- Pranotoa, Y., Lee, C.M., & Park, H.J. 2007. Characterizations of fish gelatin films added with gellan and k-carrageenan. *LWT- Food Science and Technology*, 40(5):766-774.
- 19- Roy, S., Gennadios, A., Weller, C.I., & Testin, R.F. 2000. Water vapor transport parameters of a cast wheat gluten film. *Industrial Crops and Products*, 11(1):43-50.
- 20- Sengul, G., Demirci, S., & Caykara, T. 2009(a). Preparation, characterization, and surface energetics of hydroxypropyl cellulose/polyethylenimine blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(5):2751-2754.
- 21- Sengul, G., Demirci, S., Corekci, S., & Caykara, T. 2009(b). Annealing effect on surface segregation behavior of hydroxypropylcellulose/ polyethylenimine blend films. *Applied Surface Science*, 255(7):7703-7707.

- 22- Siracusa, V., Rocculi, P., RomanI, S., & Dalla Rosa, M. 2008. Biodegradable polymers for food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 19(12):634-643.
- 23- Sohail, S.S., Wang, B., Biswas, M.A.S., & Oh, J.H. 2006. Physical, morphological, and barrier properties of edible casein films with wax applications. *Food Chemistry & Toxicology*, 71(4):255-259.
- 24- Song, Y., & Zheng, Q. 2008. Improved tensile strength of glycerol-plasticized gluten bioplastic containing hydrophobic liquids. *Bioresource Technology*, 99(16):7665-7671.
- 25- Song, Y., Zheng, Q., & Liu, C. 2008. Green biocomposites from wheat gluten and hydroxyethyl cellulose: prpperties. *Industrial Grops And Products*, 28(1):56-62.
- 26- Sun, S., Song, Y., & Zheng, Q. 2007. Morphologies and properties of thermo-molded biodegradable plastics based on glycerol-plasticized wheat gluten. *Food Hydrocolloids*, 21(7):1005-1013.
- 27- Wittaya, T., & Sopanodora, P. 2009. Effect of some process parameters on the properties of edible film produced from lizard fish (*Saurida undosquamis*) muscle. *KMITL Science and Technology Journal*, 9(1):27-42.
- 28- Yakimets, I., Wellner, N., Smith, A.C, Wilson, R.H., Farhat, I., & Mitchell, J. 2007. Effect of water content on the fracture behaviour of hydroxypropyl cellulose films studied by the essential work of fracture method. *Mechanics of Materials*, 39(5):500-512.
- 29- Zuo, M., Song, Y., & Zheng, Q. 2009. Preparation and properties of wheat gluten / methylcellulose binary blend film casting from aqueous ammonia: a comparison with compression molded composites. *Journal of Food Engineering*, 91(3):415-422.

The Effect of Hydroxypropyl Cellulose on Different Properties of Thin Layers Gluten

Vajiheh Heshmati¹, Mohamad Reza Kasaii^{2*}

1- MSc graduate, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

2- Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

* Corresponding author (reza_kasaii@hotmail.com)

Abstract

The effects of hydroxypropyl cellulose (HPC) on oxygen and water vapour permeability and mechanical properties of gluten-containing glycerol (10 and 20 wt% gluten) at different relative humidity (RH= 32, 52 and 75%) were studied. Water vapour permeability (WVP) has been measured using a vial coated by a film. Oxygen transmission rate (OTR) of a film was determined from measurement of peroxide value for a definite amount of oil in a vial and coated by a film. Mechanical properties were measured using a tensile machine. Microstructure and structure of the films were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR), respectively. Results showed that WVP of all films increased with the increase of relative humidity ($P<0.05$). The amounts of water vapor permeability for the gluten-HPC-glycerol film increased with increasing glycerol concentration ($P<0.05$). Oxygen permeability for gluten-glycerol (containing 20 wt% glycerol) and gluten-HPC-glycerol films (containing 10 wt% of glycerol) were smaller than other films, in relative humidity of 32% and 52% ($P<0.05$). Tensile strength of the films increased with an increase in HPC, whereas their amounts decreased with an increase in glycerol ($P<0.05$). The percentage of elongation for the films increased with an increase in glycerol.

Keywords: Gluten, Hydroxypropyl cellulose, Mechanical Properties, Oxygen Permeability, Water vapour permeability