

## اثرات سوربیتول، گلیسرول و لاکتیک اسید بر روی خواص مختلف لایه‌های نازک تهیه شده از کازئین

وجیهه حشمتی<sup>۱</sup>، محمد رضا کسائی<sup>۲\*</sup>

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی

۲- دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

(تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۸)

### چکیده

اثرات افزودن هر یک از مواد نرم‌کننده (سوربیتول، گلیسرول یا لاکتیک اسید) در محدوده غلظت ۰-۴۰٪ بر روی خواص مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن لایه‌های نازک بر پایه کازئین مورد مطالعه قرار گرفت. مناسبترین فرمولاسیون که دارای نفوذپذیری به بخار آب (WVP) و نفوذپذیری به اکسیژن (OP) و انعطاف پذیری اپتیمم بودند انتخاب شدند. مقادیر WVP، OP و خواص مکانیکی برای بهترین فرمولاسیون لایه‌های نازک بر پایه کازئین در سه رطوبت نسبی (۷۵٪، ۵۲٪ و ۳۲٪ RH) نیز مقایسه شدند. میزان WVP با استفاده از روش مهاجرت رطوبت از فنجانک‌ها و میزان OP از طریق اندازه‌گیری عدد پراکسید روغن موجود در فنجانک‌ها اندازه‌گیری شدند. خواص مکانیکی لایه‌های نازک با استفاده از دستگاه کشش اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان داد که افزودن ۲۰٪ هر یک از نرم‌کننده‌ها به کازئین مناسب‌ترین نسبت برای رسیدن به خواص اپتیمم مکانیکی (انعطاف پذیری، استحکام کششی و مدول الاستیک) بود. افزایش بیشتر غلظت نرم‌کننده منجر به کاهش مقاومت به کشش و مدول الاستیک و افزایش ناچیزازدیاد طول و افزایش قابل ملاحظه WVP گردید. لایه‌های نازک حاوی سوربیتول در رطوبت نسبی ۳۲٪ و لایه‌های نازک حاوی گلیسرول در رطوبت ۷۵٪ دارای WVP بیشتری نسبت به دو رطوبت دیگر بودند. لایه‌های نازک حاوی سوربیتول OP کمتری در هر سه رطوبت نسبی نسبت به لایه‌های نازک حاوی گلیسرول و لاکتیک اسید دارا بودند.

کلید واژه‌گان: کازئین، خواص مکانیکی، نفوذپذیری به بخار آب، نفوذپذیری به اکسیژن.

\* مسئول مکاتبات: reza\_kasaai@hotmail.com

## ۱- مقدمه

افزایش آلودگی حاصل از پسماندهای پلاستیک غیر قابل تجزیه، بقا و سلامتی بشر را تهدید می‌کند [۱]. در دو دهه اخیر بیوپلیمرها به صورت فیلم یا پوشش خوراکی در بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی (به دو دلیل بهبود کیفیت مواد غذایی و کاهش آلودگی زیست محیطی) مورد توجه بسیار قرار گرفته اند. این امر منجر شده است جایگزین های مناسبی برای مواد بسته‌بندی سنتزی باشند [۲،۳]. فیلم‌ها و پوشش‌های ساخته شده از پلی- ساکاریدها و پروتئین‌ها بازدارنده‌های مناسبی در مقابل اکسیژن و دی‌اکسیدکربن هستند [۴]. در این میان کاربرد فیلم‌های تهیه شده از پروتئین‌ها به عنوان مکمل‌های غذایی اهمیت ویژه‌ای دارند [۵]. تا به حال تعداد زیادی از پروتئین‌ها به عنوان فیلم و پوشش خوراکی استفاده شده‌اند. در این میان پروتئین‌های شیر و فراورده های آن مانند کازئین و مشتقات آن و پروتئین‌های آب پنیر به علت دارا بودن ارزش تغذیه‌ای و خواص عملکردی مانند حلالیت در آب، خواص امولسیفایری و همچنین خاصیت تجزیه- پذیری در محیط مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۶]. از طرفی مقاومت ضعیف فیلم‌های کازئینی در مقابل بخار آب و مقاومت مکانیکی ضعیف تر آنها در مقایسه با پلیمرهای سنتزی کاربرد آنها را در بسته‌بندی مواد غذایی محدود کرده است. علاوه بر این، فیلم‌های خوراکی بر مبنای کازئین بدون استفاده از مواد نرم کننده بسیار شکننده هستند و انعطاف پذیری ضعیفی از خود نشان می‌دهند.

از مواد مختلفی به عنوان نرم‌کننده برای افزایش خواص نرم کنندگی بیوپلیمرها تاکنون استفاده شده است، از جمله می‌توان به پلی‌ال‌ها، لیپیدها و اسیدهای چرب ضروری اشاره کرد. به عنوان مثال، سوربیتول در فیلم‌های مرکب کازئینات- پولولان [۷، ۸]، گلیسرول در فیلم‌های مرکب سدیم کازئینات- ایزوله پروتئین آب پنیر، سدیم کازئینات- کیتوزان، سدیم کازئینات و کازئین [۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲]، گلیسرول یا سوربیتول در فیلم‌های مرکب سدیم کازئینات - نشاسته و یا کازئین [۱۳، ۱۴]، گلیسرول و تری اتانول آمین در فیلم‌های سدیم کازئینات [۱۵]، گلیسرول، تری اتیل سیترات و اولئیک اسید در فیلم‌های تهیه شده از کازئین [۱۶] بکار رفته اند.

با توجه به اینکه استفاده از نرم کننده های آبدوست برای بیوپلیمر منجر به افزایش نفوذ پذیری فیلم‌ها به بخار آب می‌شوند [۱۷]، راهکارهای مختلفی مانند تبدیل بیوپلیمرها به ترکیباتی که عبور بخار آب در آنها محدود شده از جمله ترکیباتی که دارای اتصالات عرضی هستند، یا استفاده از ترکیبات آبریزارنه شده است. به عنوان مثال در فیلم‌های کازئین برقراری اتصالات عرضی توسط آنزیم ترانس گلوتامیناز [۵]، در فیلم‌های سدیم کازئینات با استفاده از فرمالدهید یا کلیمس [۱۸ و ۱۵]، همچنین استفاده از موم - اولئیک اسید [۱۹]، اولئیک اسید یا استئاریک اسید [۲۰] و روغن‌های زنجبیل و دارچین [۲۱] در فیلم‌های سدیم کازئینات موجب کاهش جذب رطوبت و یا بهبود خواص مکانیکی فیلم‌ها شده است.

در این مطالعه به منظور بهبود انعطاف پذیری فیلم‌ها سعی شد که از کمترین غلظت ماده نرم‌کننده استفاده شود. به علاوه با بکارگیری حلال‌های الکلی -آبی سعی شد که از مقدار آب در فیلم‌ها کاسته و به این ترتیب میزان نفوذپذیری فیلم‌ها به بخار آب کاهش داده شود. هدف از این مطالعه عبارت است از: (۱) بررسی اثرات مواد نرم‌کننده (لاکتیک اسید، گلیسرول یا سوربیتول) بر روی خواص مکانیکی فیلم‌های کازئین؛ (۲) اثرات نرم کننده ها بر روی نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن فیلم های مرکب؛ و (۳) مطالعه خواص مکانیکی فیلم‌های مرکب کازئینی در سه رطوبت نسبی مختلف.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

پروتئین کازئین (حاوی ۶۸/۵٪ پروتئین خالص) از شرکت (CDH, New Delhi)، آمونیوم هیدروکسید (Fluka, Swiss)، لاکتیک اسید (Panreac, Spain)، منیزیم کلرید (Applichem, Germany)، روغن آفتابگردان بدون آنتی اکسیدان از شرکت روغن نباتی (غنچه، ساری، مازندران، ایران) و بقیه مواد [سوربیتول، گلیسرول، استیک اسید گلاسیال، کلروفرم، تیوسولفات سدیم، سدیم سولفیت، سدیم کلرید و منیزیم نترات] از (Merck, Germany) تهیه شدند.

## ۲-۲- آماده سازی فیلم‌ها

فنجانک ریخته شد. سطح رویی فنجانک‌ها با فیلم‌های تهیه شده پوشانده شد. فیلم‌ها با استفاده از گیره محکم شدند و اطمینان حاصل شد که منفذی بین فیلم و ظرف وجود نداشته باشد و تنها محل عبور بخار آب، از سطح فیلم باشد. در داخل فنجانک سلیکاژل خشک ریخته شد (رطوبت نسبی 0.0%). فنجانک‌ها توزین شده و در دسیکاتور حاوی منیزیم کلرید (رطوبت نسبی ۳۲٪)، منیزیم نترات (رطوبت نسبی ۵۲٪) یا سدیم کلرید (رطوبت نسبی ۷۵٪) قرار داده شدند. توزین ظروف هر ۲۴ ساعت یکبار تا زمان رسیدن به تعادل صورت گرفت و از روی تغییرات وزن فنجانک‌ها، با استفاده از روابط ۱ و ۲ سرعت نفوذ به بخار آب<sup>۴</sup> و نفوذپذیری به بخار آب<sup>۵</sup> محاسبه شدند.

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

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

که X: ضخامت فیلم (m)؛ M: مقدار عبور بخار آب از فیلم (g)؛ t: زمان (S)؛ P: فشار بخار آب اشباع (Pa)؛ A: مساحت (m<sup>2</sup>)؛ R<sub>1</sub>: رطوبت نسبی در دسیکاتور (%). R<sub>2</sub>: رطوبت نسبی در داخل فنجانک (%). WVTR: سرعت تراوایی بخار آب (g.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>)؛ و WVP: نفوذ پذیری به بخار آب (S<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>). است.

## ۲-۲-۴- تراوایی نسبت به اکسیژن

تراوایی نسبت به اکسیژن<sup>۶</sup> (OP) به طریق غیر مستقیم با استفاده از روش Ou و همکاران (2005) اندازه‌گیری شد [۲۴]. این روش براساس اندازه‌گیری مقدار تغییر در عدد پراکسید روغن تازه (بدون آنتی اکسیدان) استوار است. نمونه‌های روغن تازه در فنجانک‌ها ریخته و روی دهانه آن‌ها به وسیله یکی از فیلم‌ها پوشانده شد. سپس فنجانک‌ها برای مدت ۱۵ روز در شرایط آزمایشگاه (۲۳±۲ °C و رطوبت‌های نسبی ۳۲، ۵۲ و ۷۵٪) نگهداری شدند. در پایان زمان مذکور عدد پراکسید با استفاده از رابطه زیر اندازه‌گیری و محاسبه شدند:

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

مقادیر مختلف گلیسرول، سوربیتول یا لاکتیک اسید در ۱۰۰ ml حلال مرکب [ ۸۹/۵۸ ml H<sub>2</sub>O + ۱۰/۴۲ ml Ethanol ] / ۰/۰۰۶۸ g NH<sub>4</sub>OH حل شد و ۱ گرم کازئین در آن پخش گردید. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه توسط یک هم زن مغناطیسی به صورت یکنواخت در آمد. سپس به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آب گرم (۸۵-۹۰ °C) حرارت داده شد و بعد از سانتریفوژ شدن (۴۵۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه) به داخل پتری دیش‌های پلی استایرن (قطر ۷/۵ cm) ریخته شدند و در آون (۳۰ °C، ۲۴ ساعت) خشک شدند.

## ۲-۲-۱- اندازه گیری ضخامت فیلم

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

## ۲-۲-۲- آزمون خواص مکانیکی

خواص مکانیکی لایه های نازک با استفاده از روش (ASTM, 2002) [ 22 ] و دستگاه کشش (Santam Company, Tehran, Iran) اندازه گیری شدند. لایه های نازک تهیه شده قبل از انجام آزمایش در یک محفظه به مدت (72h / 25 °C and 50 ± 5% RH) قرار داده شدند. مقاومت کششی<sup>۱</sup>، ازدیاد طول تا نقطه شکست<sup>۲</sup> و مدول الاستیک<sup>۳</sup> فیلم‌ها با سرعت ۱۰ mm/min و با ۶ Kg/load cell توسط دستگاه تست کشش در دمای محیط (۲۳ ± ۲ °C) اندازه گیری شدند. آزمایشات سه بار تکرار شدند و میانگین آن‌ها به عنوان نتیجه اعلام گردید.

## ۲-۲-۳- تراوایی نسبت به بخار آب

میزان تراوایی به بخار آب بر طبق روش Gennadios, Weller & Gooding (1994) اندازه گیری شد [۲۳]. برای این منظور فنجانک‌های ویژه‌ای طراحی شد. ۱۰ گرم سلیکاژل درون

4. Water Vapor Transmission Rate, WVTR  
5. Water Vapor Permeability, WVP  
6. Oxygen Permeability

1. Tensile Strength, TS  
2. Elongation at Break, EB  
3. Elastic Modulus, EM

بیشتر از فیلم های حاوی گلیسرول است. مولکول گلیسرول نیز در مقایسه با سوربیتول مولکول کوچکتری است و می تواند آسانتر در فضای خالی بین پروتئین ها قرار گیرد و موجب کاهش نیروی بین مولکولی پروتئین ها یا پلی سارکاید ها شود. گروه های پژوهشی مختلف نتایج مشابهی را در مقایسه گلیسرول و سوربیتول گزارش نمودند [۱۹، ۲۷-۲۵].

اثر هریک از نرم کننده ها (لاکتیک اسید، گلیسرول یا سوربیتول) بر روی خواص مکانیکی لایه های نازک کازئین در رطوبت های مختلف برای ۱۵ روز نگهداری در جدول ۱ نشان داده شده است. لایه نازک کازئین فاقد پلاستی سائز شکننده بود و آزمایشات مربوط به آن انجام نشد. نتایج حاصل از بررسی غلظت های مختلف سوربیتول، گلیسرول و یا لاکتیک اسید (۰-۴۰٪) نشان داد که اضافه نمودن ۲۰٪ از هر یک نرم کننده ها به کازئین بهترین نسبت برای رسیدن به اپتیمم مقدار در پارامترهای مکانیکی (انعطاف پذیری، استحکام کششی و مدول الاستیک) لایه های نازک بود و لایه های نازک حاوی ۲۰٪ از هر یک از نرم کننده ها از یک طرف انعطاف پذیر و از طرف دیگر مقاومت آن در مقابل بخار آب در مقایسه با لایه های نازک حاوی مقادیر بیشتر نرم کننده بیشتر بودند. افزایش بیشتر غلظت نرم کننده منجر به کاهش مقاومت به کشش و مدول الاستیک گردید. نتایج حاصل از مقایسه نرم کننده ها در رطوبت های مختلف در غلظت ۲۰٪ (غلظت اپتیمم) (جدول ۱) نشان می دهد که مقاومت به کشش و مدول الاستیک فیلم های حاوی سوربیتول (در رطوبت نسبی ۳۲٪) بیشتر از سایر فیلم ها بود و فیلم های حاوی لاکتیک اسید در رطوبت های ۵۲٪ و ۷۵٪ مقاومت به کشش و انعطاف پذیری بیشتری نسبت به سایر فیلم ها داشتند. گزارش دیگری نشان می دهد که گلیسرول نسبت به سوربیتول بر روی خواص فیلم پروتئین نخود نیز خاصیت پلاستی سائزری بیشتری داشته است [۲۸].

### ۳-۲- تراوایی به بخار آب

تغییرات وزن فیلم های کازئین و WVP آنها در سه رطوبت مختلف (RH= ۳۲،۵۲،۷۵٪) در ۲۵°C بر حسب زمان (برای مدت ۱۵ روز) در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده اند.

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

### ۲-۲-۵- مطالعه ریز ساختار نمونه ها توسط میکروسکوپ

#### الکترونی گسیل میدانی<sup>۱</sup> (FESEM)

برای بررسی ریز ساختار سطح فیلم توسط دستگاه FESEM فیلم به ابعاد ۱۰mm×۵mm تهیه و روی پایه های آلومینیومی توسط چسب تثبیت گردید، سپس توسط دستگاه یک لایه طلا روی آن نشانده شد. مشاهده ریز ساختار آن توسط دستگاه FESEM (Hitachi, S-4160, Japan) با ولتاژ ۱۰ کیلو ولت انجام شد.

### ۲-۲-۶- تحلیل آماری

آزمون ها در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از نرم افزار آماری SPSS-19 در سطح احتمال ۵٪ و آزمون چند دامنه ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین ها انجام گرفت.

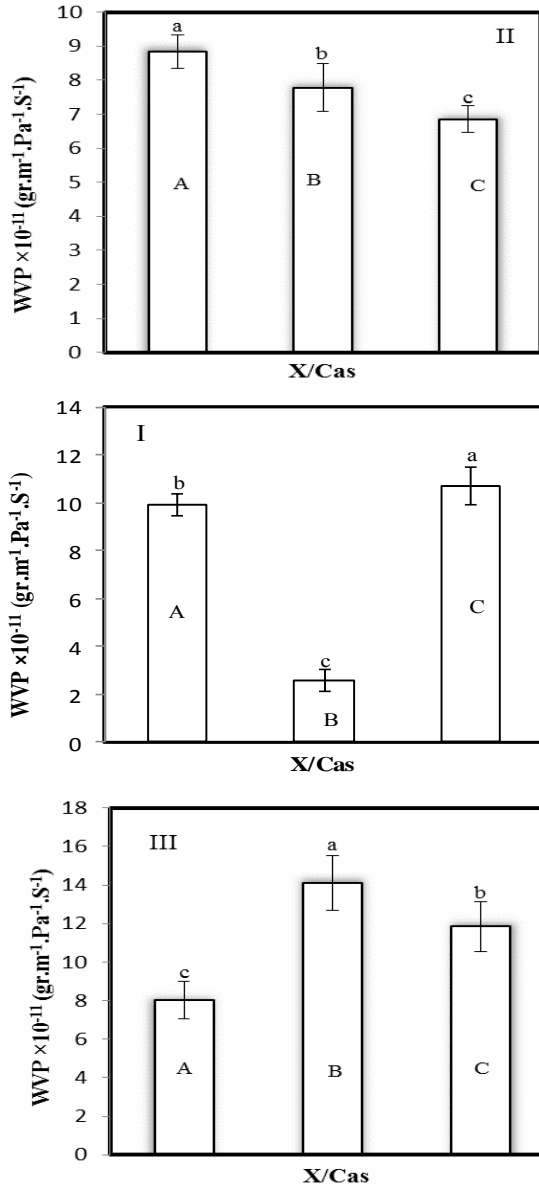
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مقاومت مکانیکی

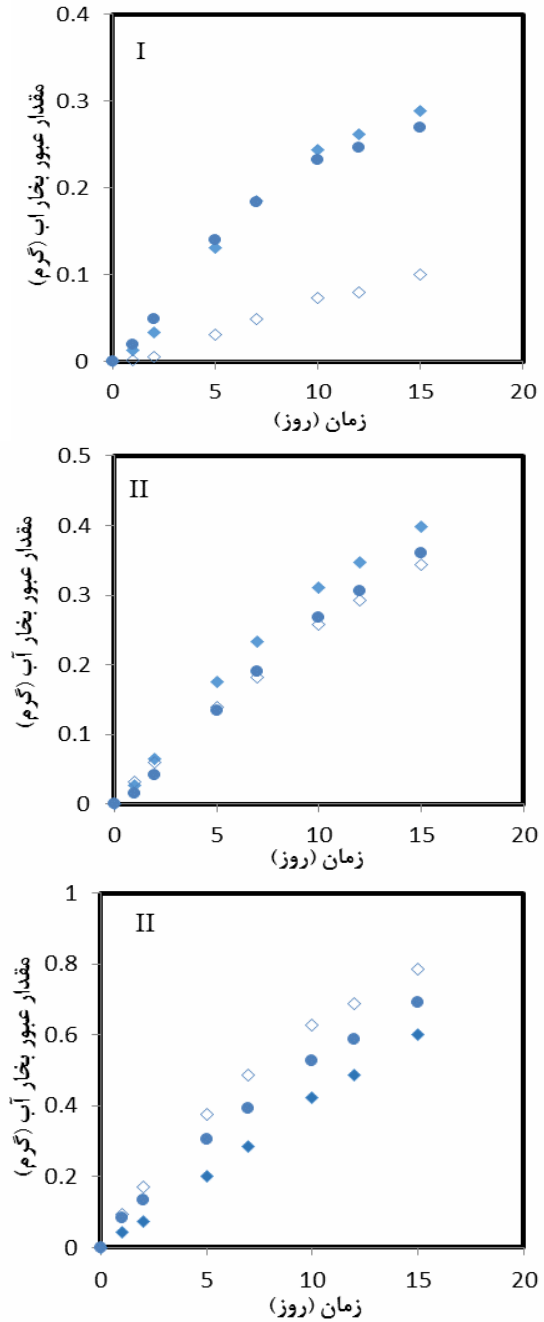
پلی ال ها با دارا بودن گروه های تیدروکسیل، می توانند نقش پلاستی سائز را برای بیوپلیمرها (پروتئین ها یا پلی ساکاریدها) ایفا کنند، زیرا در صورت اضافه نمودن آنها به پروتئین ها یا پلی ساکاریدها بین آنها قرار گرفته و نیز قادرند اتصالات تیدروژنی بین آنها را کاهش دهند. با توجه به حضور گروه های تیدروکسیل و قطبی زیاد در پروتئین ها و پلی ساکاریدها، احتمال برقراری اتصالات تیدروژنی پلی ال ها با بیوپلیمرها بیشتر از احتمال برقراری پیوندهای تیدروژنی با مولکول های آب است. سوربیتول بخاطر وجود گروه های تیدروکسیل بیشتر از گلیسرول اتصالات تیدروژنی بیشتری با پروتئین ها یا پلی ساکاریدها برقرار نموده و در نتیجه نقش پلاستی سائزری کمتری نسبت به گلیسرول ایفا می کند. در نتیجه مقاومت به کشش فیلم های حاوی سوربیتول

1. Field Emission Scanning Electron Microscopy

پائین یافزودن گلیسرول در غلظت پائین به کازئین نقش ضد پلاستی‌سایزری ایفا می‌کند، اما در غلظت‌ها و رطوبت‌های نسبی بالا نسبت به سوربیتول آب بیشتری را جذب می‌کند [۶].



شکل ۲ نفوذپذیری به بخار آب لایه‌های نازک کازئین حاوی سوربیتول، گلیسرول و لاکتیک اسید کازئین طی ۱۵ روز نگهداری. رطوبت نسبی بیرون فنجانک‌ها I. RH = /۳۲، II. RH = /۵۲، III. RH = /۷۵ و داخل فنجانک‌ها صفر. X = [LA یا Gly، Sor]. A: کازئین - سوربیتول ۲۰٪ (۰/۲ : ۱/۰ w/w)؛ B: کازئین - گلیسرول ۲۰٪ (۰/۲ : ۱/۰ w/w)؛ C: کازئین - لاکتیک اسید ۲۰٪ (۰/۲ : ۱/۰ w/w)



شکل ۳ تغییرات وزن ایجاد شده در لایه‌های نازک کازئین طی ۱۵ روز نگهداری. I. RH = /۳۲، II. RH = /۵۲، III. RH = /۷۵. ضخامت فیلم ۱۰۰ μm. ♦: کازئین - سوربیتول ۲۰٪ (۰/۲ : ۱/۰ w/w)؛ ◊: کازئین - گلیسرول ۲۰٪ (۰/۲ : ۱/۰ w/w)؛ ●: کازئین - لاکتیک اسید ۲۰٪ (۰/۲ : ۱/۰ w/w)

در رطوبت نسبی ۳۲٪ افزودن سوربیتول یا لاکتیک اسید به کازئین در مقایسه با گلیسرول موجب افزایش نفوذپذیری نسبت به بخار آب گردید ( $p < 0.05$ )، اما گلیسرول در رطوبت نسبی

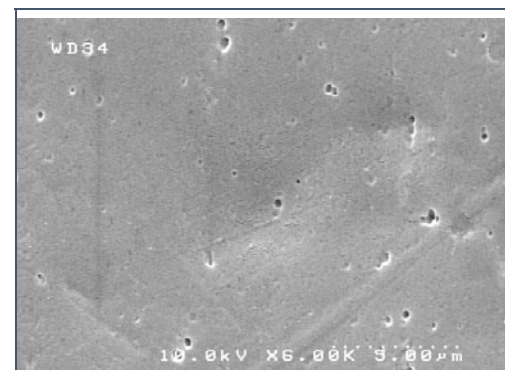
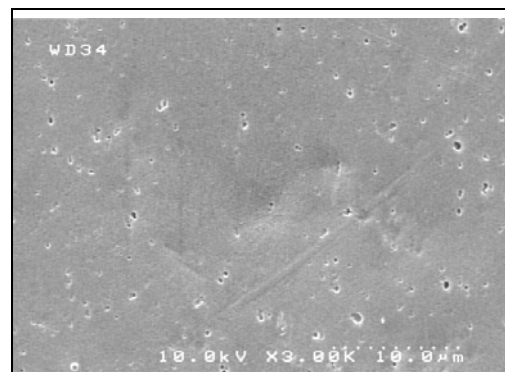
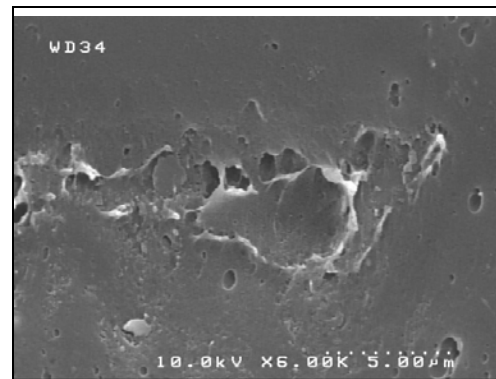
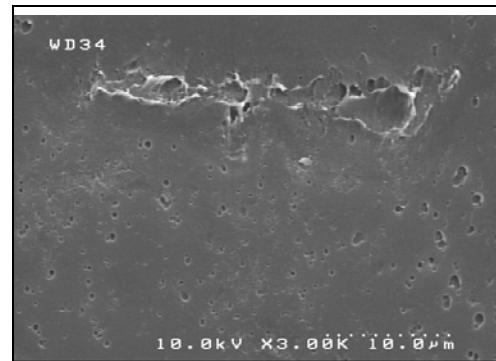
لایه های نازک حاوی گلیسرول در رطوبت نسبی ۷۵٪ نسبت به دو رطوبت دیگر نفوذ پذیری بیشتری نشان دادند ( $p < 0.05$ ). عبور بخار آب نیز در لایه های نازک کازئین حاوی سوربیتول در رطوبت نسبی ۵۲٪ نسبت به ۳۲٪ افزایش یافت ( $p < 0.05$ ). لاکتیک اسید در مقایسه با گلیسرول در هر یک از دو رطوبت نسبی ۵۲ و ۷۵٪ افزایش کمتری در مقادیر WVP فیلم های کازئینی را منجر شد.

### ۳-۳- تراوایی نسبت به اکسیژن

جدول ۲ نتایج حاصل از اثرات هر یک از نرم کننده ها (گلیسرول، سوربیتول یا لاکتیک اسید) را بر روی عدد پراکسید لایه های نازک کازئین در سه رطوبت نسبی نشان می دهد. میزان نفوذ پذیری به اکسیژن در فیلم های کازئین حاوی گلیسرول و لاکتیک اسید بیش از فیلم های حاوی سوربیتول بود ( $p < 0.05$ ). گروه های هیدروکسیل موجود در ساختمان نرم کننده ها موجب افزایش قطبیت فیلم ها شده و مقاومت آنها را در برابر نفوذ اکسیژن افزایش می دهد. سوربیتول به خاطر دارا بودن تعداد گرو ههای نیدروکسیل بیشتر از گلیسرول نفوذ پذیری به اکسیژن کمتر و مقاومت به اکسیژن بیشتری نشان داد. داده های ارائه شده در این مقاله با نتایج مربوط به (Chick & Ustunol, 1998) مطابقت دارد [۱۴].

### ۴-۳- ریز ساختار نمونه (FESEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطوح فیلم های کازئین حاوی سوربیتول و گلیسرول در دو بزرگنمایی ۳۰۰ X و ۶۰۰ X در شکل ۳ مشاهده می شود. ریز ساختار (تصاویر SEM) فیلم های کازئین حاوی سوربیتول نشان می دهد که بین مولکولها فضای خالی بیشتری نسبت به فیلم های حاوی گلیسرول وجود دارد. در صورتیکه سطح فیلم های حاوی گلیسرول متراکم تر و منافذ کمتری نسبت به فیلم های حاوی سوربیتول داراست. مولکولهای گلیسرول نسبت به سوربیتول کوچکتر است و آسانتر و تعداد



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی فیلم های کازئین حاوی نرم کننده  
 A: سوربیتول (بزرگنمایی ۳۰۰ X)، B: سوربیتول (بزرگنمایی ۶۰۰ X)،  
 C: گلیسرول (بزرگنمایی ۳۰۰ X) و D: (بزرگنمایی ۶۰۰ X)

پائین بین مولکول‌های کازئین قرار گرفته و با ایجاد پیوندهای قوی از لغزش مولکول‌های پلیمر جلوگیری می‌کند و نقش ضد رطوبت پائین ( $RH = 32\%$ ) کمتر از سایر فیلم‌ها و در رطوبت بالا ( $RH = 75\%$ ) بیشتر از سایر فیلم‌ها بود. گلیسرول در رطوبت نرم‌کنندگی ایفا می‌کند، اما در رطوبت بالا موجب تشدید خواص نرم‌کنندگی لایه‌های نازک و افزایش WVP گردید. فیلم‌های حاوی سوربیتول در هر یک از سه رطوبت نسبی (۳۲، ۵۲، ۷۵٪) دارای نفوذپذیری کمتری نسبت به اکسیژن در مقایسه با گلیسرول و لاکتیک اسید بودند. تصاویر SEM نشان می‌دهد که مولکول‌های گلیسرول نسبت به سوربیتول کوچکتر است و آسانتر و تعداد بیشتری از مولکول‌های گلیسرول در فضای خالی بین مولکول‌های کازئین قرار گرفته و فضای خالی را پر می‌کند.

بیشتری از مولکول‌های گلیسرول در فضای خالی بین مولکول‌های کازئین قرار گرفته و فضای خالی را پر می‌کند.

#### ۴- نتیجه گیری

فیلم‌های حاوی غلظت ۲۰٪ نرم‌کننده شکنندگی کمتری نسبت به فیلم‌های حاوی غلظت‌های کمتر داشتند. افزایش غلظت نرم‌کننده-ها به بیش از ۲۰٪ موجب کاهش قابل ملاحظه استحکام مکانیکی و مدول الاستیک، افزایش ناچیز ازدیاد طول و افزایش قابل ملاحظه WVP گردید. بنابراین افزایش ۲۰٪ هر یک از نرم‌کننده-ها به کازئین به عنوان بهترین فرمولاسیون در نظر گرفته شدند. میزان تراوایی به بخار آب در فیلم‌های حاوی گلیسرول در

جدول ۱ اثرات افزایش ۲۰٪ سوربیتول، گلیسرول یا لاکتیک اسید بر روی خواص مکانیکی فیلم‌های کازئین بعد از طی ۱۵ روز قرار دادن در شرایط ( $RH = 32\%$  و  $75\%$  و  $23 \pm 2^\circ C$ )

| EM (MPa)              | EB (%)             | TS (MPa)            | نرم‌کننده   | زمان (روز) | RH (%)                  |
|-----------------------|--------------------|---------------------|-------------|------------|-------------------------|
| $229/40 \pm 12/57^a$  | $0/85 \pm 0/23^c$  | $0/49 \pm 0/59^b$   | سوربیتول    | ۰          | بلافاصله بعد از خشک شدن |
| $196/89 \pm 56/96^a$  | $4/61 \pm 1/06^b$  | $4/31 \pm 0/69^b$   | گلیسرول     |            |                         |
| $117/3 \pm 23/17^a$   | $16/73 \pm 1/04^a$ | $10/29 \pm 0/23^a$  | لاکتیک اسید |            |                         |
| $308/99 \pm 36/48^a$  | $0/49 \pm 0/07^c$  | $9/96 \pm 1/92^a$   | سوربیتول    |            |                         |
| $213/72 \pm 22/00^c$  | $7/22 \pm 0/98^a$  | $7/6 \pm 0/58^c$    | گلیسرول     | ۱۵         | ۳۲٪                     |
| $292/81 \pm 18/56^b$  | $2/24 \pm 0/71^b$  | $9/24 \pm 0/70^b$   | لاکتیک اسید |            |                         |
| $146/70 \pm 1/72^c$   | $8/41 \pm 0/32^a$  | $6/73 \pm 1/10^b$   | سوربیتول    |            |                         |
| $634/88 \pm 43/73^b$  | $0/74 \pm 0/31^b$  | $15/658 \pm 2/41^a$ | گلیسرول     | ۱۵         | ۵۲٪                     |
| $1310/39 \pm 10/48^a$ | $1/07 \pm 0/35^b$  | $14/37 \pm 3/70^a$  | لاکتیک اسید |            |                         |
| $231/36 \pm 1/41^c$   | $3/54 \pm 0/57^b$  | $10/96 \pm 0/80^c$  | سوربیتول    |            |                         |
| $445/01 \pm 29/65^b$  | $9/87 \pm 1/19^a$  | $19/71 \pm 2/29^b$  | گلیسرول     | ۱۵         | ۷۵٪                     |
| $509/32 \pm 1/43^a$   | $10/17 \pm 0/73^a$ | $26/77 \pm 0/93^a$  | لاکتیک اسید |            |                         |

میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵٪ تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند.

جدول ۲ عدد پراکسید لایه‌های نازک کازئین حاوی سوربیتول، گلیسرول و لاکتیک اسید. مدت نگهداری ۱۵ روز. ضخامت لایه‌ها برابر

۱۰۰ μm

| PV                       |                          |                          | اجزاء تشکیل دهنده | نسبت اجزا (w/w) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------|
| RH=۷۵                    | RH=۵۲                    | RH=۳۲                    |                   |                 |
| ۴/۰۸ ± ۰/۱۳ <sup>c</sup> | ۴/۷۲ ± ۰/۲۵ <sup>a</sup> | ۴/۰۰ ± ۰/۱۰ <sup>c</sup> | Sor / Cas         | ۰/۲ : ۱/۰       |
| ۴/۵۰ ± ۰/۲۵ <sup>b</sup> | ۴/۵۰ ± ۰/۳۰ <sup>b</sup> | ۵/۲۵ ± ۰/۴۳ <sup>a</sup> | Gly / Cas         | ۰/۲ : ۱/۰       |
| ۵/۲۵ ± ۰/۲۵ <sup>a</sup> | ۴/۰۰ ± ۰/۱۵ <sup>c</sup> | ۴/۵۰ ± ۰/۱۷ <sup>b</sup> | LA / Cas          | ۰/۲ : ۱/۰       |

میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵٪ تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند.

Biopolymer composition effects and impact of beeswax lamination. Food Chemistry 101, 753–764.

- [9] Longares, A. Monahan, F. J. O Riordan, E. D. & Sullivan m. 2003. Physical properties of edible films made from mixtures of sodium caseinate and WPI. Journal of Food Science. 68, 2284-2288.
- [10] Pereda, M., Aranguren, M. I., & Marcovich, N. E. 2009. Water vapor absorption and permeability of films based on chitosan and sodium caseinate. Journal of Applied Polymer Science, 111(6), 2777-2784.
- [11] Schou, M., Longares, A., Montesinos-Herrero, C., F.J. Monahan, O'Riordan, D., & O'Sullivan, M. 2005. Properties of edible sodium caseinate films and their application as food wrapping. LWT- Food Science and Technology, 38, 605–610.
- [12] Broumand, A., Emam-Djomeh, Z., Hamed, M., Razavi, S. H. 2011. Antimicrobial, water vapour permeability, mechanical and thermal properties of casein based Zataria multiflora Boiss. Extract containing film. LWT - Food Science and Technology, 44, 2316-2323.
- [13] Arvanitoyannis, I., & Biliaderis, C. G. 1998. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. Food Chemistry, 62(3), 333-342.
- [14] 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.
- [15] Audic, J.-L., & Chaufer, B. 2005. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. European Polymer Journal, 41, 1934–1942.

## ۵- منابع

- [1] Song, Y., Zheng, Q., Liu, C. 2008 Green biocomposites from wheat gluten and hydroxyethyl cellulose: properties. Industrial Grops and Products, 28, 56-62.
- [2] Pereda, M., Amica, G. Racz, I., Marcovich, N. E. 2011. Preparation and characterization of sodium caseinate films reinforced with cellulose derivatives. Carbohydrate Polymers, 86, 1014-1021.
- [3] Fabra, M. J., 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.
- [4] Hernandez-Munoz, P., Villalobos, R., Chiralt, A. 2003. Effect of thermal treatments on functional properties of edible films made from wheat gluten fractions. Food Hydrocolloids, 18, 647-654.
- [5] Chambi, H., Grosso, C. 2006. Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. Food Research International, 39, 458–466.
- [6] Pereda, M., Amica, G., Racz, I., Marcovich, N. E. 2011. Preparation and characterization of sodium caseinate films reinforced with cellulose derivatives. Carbohydrate Polymers, 86, 1014–1021.
- [7] Kristo, E., Biliaderis, C. G. 2006. Water sorption and thermo-mechanical properties of water/sorbitol-plasticized composite biopolymer films: Caseinate–pullulan bilayers and blends. Food Hydrocolloids, 20, 1057–1071.
- [8] Kristo, E., Biliaderis, C. G., & Zampraka, A. (2007). Water vapour barrier and tensile properties of composite caseinate-pullulan films:



- [22] Standard test method for water vapor transmission of material. Standard Designation, 2002. E96. In Annual Book of ASTM, ASTM.
- [23] Gennadios, A., Weller, C. L., and Gooding, C. H. 1994. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *Journal of Food Engineering*, 21, 395-409.
24. 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.
- [25] Javanmard, M., Bassiri A. R. 2007. Study of effects of plasticizer and relative humidity on the physical and mechanical properties of pea starch films. *Environmental Sciences*, 4 (2), 63-72. [In Persian]
- [26] Al-Hassan, A. A., Norziah, M. H. 2012. Starchgelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids*, 26, 108-117.
- [27] Ghasemlou, M., Khodaiyana, F., Oromiehie, A. 2011. Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefiran. *Carbohydrate Polymers*, 84, 477-483.
- [28]. Wittaya, T. 2013. Influence of type and concentration of plasticizers on the properties of edible film from mung bean proteins. *Kmitl Science And Technology Journal*, 13(1), 51-58.
- [16] Diak, O. A., Bani-Jaber, A., Amro, B., Jones, D., & Andrews, G. P. 2007. The manufacture and characterization of casein films as novel tablet coatings. *Trans IChemE, Part C, Food and Bioproducts Processing*, 85(C3), 284-290.
- [17] 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. *Journal of Food Chemistry & Technology*, 71, C255-C259.
- [18] Fabra, M. J., Talens, P., & Chiralt, A. 2010. Influence of calcium on tensile, optical and water vapour permeability properties of sodium caseinate edible films. *Journal of Food Engineering*, 96, 356-364.
- [19] Fabra, M. J., Talens, P., Gavara, R., Chiralt, A. 2012. Barrier properties of sodium caseinate films as affected by lipid composition and moisture content. *Journal of Food Engineering*, 109, 372-379.
- [20] Fabra, M. J., Pérez-Masiá, R., Talens, P., & Chiralt, A. 2011. Influence of the homogenization conditions and lipid self-association on properties of sodium caseinate based films containing oleic and stearic acids. *Food Hydrocolloids*, 25, 1112-1121.
- [21] Atarés, L., Bonilla, J., & Chiralt, A. 2010. Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, 100, 678-687.

## Effects of sorbitol, glycerol and lactic acid on different properties of thin layers made from casein

Heshmati, V. <sup>1</sup>, Kasaai, M. R. <sup>2\*</sup>

1. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering,

2. Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources

(Received: 92/3/23 Accepted: 92/10/8)

Effects of addition of each plasticizers (sorbitol, glycerol or lactic acid) having concentration of 0-40% on mechanical properties and water vapor permeability (WVP) and oxygen permeability (OP) of casein composite films have been studied. The best formulation for each composite film having optimum amounts for mechanical properties, WVP and OP have been determined. The amounts of WVP, OP and mechanical properties for the composite films with optimum formulation at three different relative humidity (RH =32, 52, 75 %) have been also compared. The value of WVP has been measured using a vial coated by a film. The value of OP for a film was determined from measurement of peroxide value for a definite amount of oil that is placed in a vial and coated by the film. Mechanical properties were measured using a tensile machine. The results showed that addition of 20% each plasticizer to casein was the best concentration to achieve optimum mechanical properties (elongation, tensile strength and elastic modulus). Further increase in concentration of plasticizer led to a decrease in tensile strength and elastic modulus and negligible increase in elongation and significant increase in WVP. Thin films containing sorbitol at RH 32% and thin films containing glycerol at RH 75% had WVP greater than that of two other RH. Thin films containing sorbitol at three RH had OP smaller than that of the films containing lactic acid and glycerol.

**Key words:** Casein, Mechanical properties, Water vapor permeability, Oxygen permeability.

---

\* Corresponding Author E-Mail Address: reza\_kasaai@hotmail.com