

بررسی و مقایسه خصوصیات نفوذ پذیری به بخار آب، کدورت سنجی و عبور نور فرابنفش فیلم های ترکیبی گلوتن - CMC و CMC حاوی نانو ذرات روی

الناز مرد علی زکریا^{۱*}، محمد حسین عزیزی^۲، مهناز هاشمی روان

۱ مسئول مکاتبات: دانشجوی کارشناسی ارشد رشته صنایع غذایی، واحد ورامین - پیشوا دانشگاه آزاد اسلامی

۲ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

۳ استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، واحد ورامین - پیشوا دانشگاه آزاد اسلامی

(تاریخ دریافت: ۹۴/۶/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۱۲)

چکیده

در این تحقیق بررسی امکان تولید فیلم های ترکیبی از ماده اولیه گلوتن گندم بعنوان ماتریکس ساختاری بهره گرفته شد. ۷ تیمار با درصد های مختلف از کربوکسی متیل سلولز در سه غلظت ۲۵٪، ۷۵٪، ۱۰۰٪ و نانو اکسید روی در سه غلظت ۱٪، ۳٪، ۵٪ تهیه گردید. تیمارها به ترتیب: گلوتن، سه ترکیب از کربوکسی متیل سلولز (۷۵٪/گلوتن + ۲۵٪ کربوکسی متیل سلولز، ۲۵٪/گلوتن + ۷۵٪ کربوکسی متیل سلولز، ۱۰۰٪ کربوکسی متیل سلولز) و سه ترکیب از نانو اکسید روی (۹۹٪ کربوکسی متیل سلولز+۱٪ نانو اکسید روی، ۹۷٪ کربوکسی متیل سلولز+۳٪ نانو اکسید روی، ۹۵٪ کربوکسی متیل سلولز+۵٪ نانو اکسید روی) بودند. از روش آماری واریانس یک طرفه و آزمون مقایسه میانگین دانکن برای تجزیه و تحلیل نتایج استفاده شد. فیلم های محتوی نانو اکسید روی تحت فرایند صوت دهی به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند. آزمون های نفوذ پذیری به بخار آب و آزمون کدورت سنجی و عبور نور فرابنفش از فیلم بررسی گردید. افزودن صمغ کربوکسی متیل سلولز در تمامی نمونه ها، کدورت را به طور قابل ملاحظه ای کاهش داد. با کاهش گلوتن و افزایش کربوکسی متیل سلولز، نفوذپذیری به بخار آب افزایش و در صورت استفاده از نانو اکسید روی و فراصوت، نیز نفوذپذیری افزایش یافت. در نهایت با توجه به مجموع آزمون های انجام شده تیمار ۹۵٪ کربوکسی متیل سلولز و ۵٪ نانو اکسید روی و ۳۰ دقیقه فراصوت به عنوان بهترین تیمار معرفی گردید.

کلیدواژگان: پوشش های خوراکی، گلوتن، نانو اکسید روی، نفوذ پذیری، کدورت سنجی و عبور نور فرابنفش

* مسئول مکاتبات: engineerzakaria64@gmail.com

۱- مقدمه

هدف صنعت بسته بندی حفظ مواد غذایی به موثرترین شکل و با کمترین هزینه می باشد، بطوری که مصرف کننده و تولید کننده بیشترین رضایت را داشته باشند و ماده غذایی ایمن مانده و مشکلات زیست محیطی نیز به حداقل برسد. باتوجه به پیشرفت های انجام شده در صنایع بسته بندی بویژه در بخش صنایع غذایی، بحث مربوط به فیلم های خوراکی^۱ از اهمیت ویژه ای برخوردار است. فیلم خوراکی به لایه نازکی از یک ماده خوراکی اطلاق می شود که بر روی سطح ماده غذایی به عنوان پوشش و یا در لابه لای اجزای تشکیل دهنده ماده غذایی قرار داده شده تا مانعی در برابر عوامل مخرب مانند حضور گازهایی چون اکسیژن، دی اکسیدکربن، رطوبت و غیره بوده تا زمان ماندگاری ماده غذایی افزایش یابد. علاوه بر این، فیلم های خوراکی می توانند حاوی آنتی اکسیدان و مواد ضد میکروبی باشند. در سالهای اخیر، رشد روز افزون کاربرد فیلم های خوراکی با خواص مساعد مکانیکی و ممانعت در برابر نفوذ گازها، رقابتی بس عظیم را در مبحث پیشرفته بسته بندی مواد غذایی ایجاد نموده است [۱]. فیلمهای زیست تخریب پذیر حاصل از گلوتن درعین حال که انعطاف پذیرند، مقاومت کافی داشته وهم چنین به نسبت شفاف اند. این فیلمها در رطوبت نسبی پایین، بازدارندگی عالی در مقابل اکسیژن و کربن دی اکسید دارند، اما بازدارندگی نسبت به بخار آب پایین و ویژگیهای مکانیکی ضعیف این فیلمها در مقایسه با فیلمهای سنتزی، کاربرد آنها را در بسته بندی مواد غذایی محدود میکند. همچنین فیلم گلوتن میتواند به عنوان حامل مواد افزودنی مانند آنتی اکسیدانها، مواد ضد میکروبی و مواد عطروطعمی عمل کرده و به حفظ کیفیت مواد غذایی کمک کند. آرد گندم دارای ۹-۱۳ درصد پروتئین و ۷۵-۸۰ درصد نشاسته است، در حالیکه گلوتن شامل پروتئینهای اصلی گندم (۷۰-۸۰ درصد ماده خشک) و مقدارهای کمی نشاسته و پلی ساکاریدهای غیر نشاسته ای (۱۴-۱۰ درصد)، چربی

(۸-۶ درصد) و مواد معدنی (۱/۴-۰/۸ درصد) است. پروتئینهای گندم از بیش از ۲۰۰ سال پیش مورد مطالعه قرار گرفته اند [۲].

فیلمها و پوششهای خوراکی بر حسب فرمولاسیون، روش تشکیل و روشهای تغییر دهنده ای که بر روی آنها اعمال می شوند می توانند خوراکی یا تجزیه پذیر باشند. در صورتی که در فرمولاسیون فیلم مواد غذایی، مواد افزودنی مجاز (مانند اسید، باز یا آنزیم) بکار رود و تغییرات صورت گرفته بر روی آن فیلم به خاطر فرآیند گرمایی، افزودن نمک، فرآیند آنزیمی و با حذف آب باشد فیلم یا پوشش حاصل، خوراکی می باشد [۳]. مهمترین عامل استفاده از فیلمها و پوششهای خوراکی توانایی آنها در فراهم کردن مانع در مقابل موادی مانند رطوبت، اکسیژن، طعم آروما، رنگ و روغن می باشد که نتیجه آن افزایش کیفیت و ماندگاری ماده غذایی است. بنابراین نفوذ پذیری فیلمها و پوششهای خوراکی نسبت به این مواد مورد توجه قرار گرفته است. نفوذ پذیری یک ویژگی ثابت است و عبارتست از حل شدن یک ماده قابل نفوذ و سپس انتشار آن از طریق فیلم با یک نیروی محرک که این نیرو همان اختلاف در غلظت ماده قابل نفوذ در دو طرف فیلم می باشد. خاصیت قطبی یا غیر قطبی مواد سازنده فیلم خواص ممانعتی فیلمها و پوششهای خوراکی را تعیین می کند برای مثال وجود مواد لیپیدی آب گریز در ساختار فیلم نفوذپذیری آنها نسبت به رطوبت کاهش می دهد. فیلمهای پروتئینی به علت خاصیت قطبی که دارند نسبت به مواد قطبی مانند آب و بخار آب نفوذپذیری بالا و نسبت به مواد غیر قطبی مانند اکسیژن، آروما و روغنها نفوذپذیری پایینی دارند. به این علت که پلاستی سایزرها، شامل آب، بطور کلی نفوذپذیری فیلم را افزایش می یابد. بنابراین مسئله مهم در استفاده از خواص ممانعتی فیلمهای خوراکی انتخاب نوع ماده سازنده، فیلم، نوع و مقدار پلاستی سایزر و شرایط تشکیل فیلم است که این خواص را درکنار خواص دیگر فیلم مانند انعطاف پذیری، انحلال و قدرت فیلم بهینه می کند [۴]. یک روند مهم در سالهای اخیر تحقیق درباره راههایی جهت بهبود خواص ممانعتی، مکانیکی و انحلالی

1. Edible Film

مسئول ایجاد آرایشهای شبکه ای کریستالی منظم که به عنوان عاملی موثر بر ویژگیهای ماده نهایی پلیمرهای سنتزی رایج شناخته شده اند باشند. بنابراین مواد بر پایه پروتئین گلوتن گندم می توانند بصورت آرایشهای سه بعدی بی شکل (آمورف) اصلی که با واکنشهای کم انرژی که تا اندازه ای بوسیله آرایشهای از نوع شبکه کریستالی منظم تقویت شده اند و بوسیله بعضی پیوندهای کووالان قوی گردیده اند تعریف شوند. بنابراین تشکیل مواد بر پایه پروتئین و ویژگیهای نهایی آنها به ساختار پروتئین، ناهمگونی ساختاری، حساسیت گرمایی و ویژگیهای آب دوست / آب گریزی آنها بستگی دارد [۸].

میزان نفوذ پذیری اتیلن از فیلم گلوتن گندم به عنوان تابعی از دما و رطوبت نسبی را بررسی کردند. ارتباط قوی بین درجه حرارت ۲۵ درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۷۵٪ و نفوذپذیری اتیلن در فیلم گلوتن وجود دارد [۹]. خواص فیزیکی شیمیایی فیلم های مخلوط پروتئین سویا و کربوکسی متیل سلولز را بررسی کردند. با افزایش درجه اتصالات عرضی بین ایزوله پروتئین سویا و کربوکسی متیل سلولز رنگ زرد فیلم رقیق شده و شفافیت بهبود یافت. اندازه گیری کشش و استحکام نشان داد که واکنش میلارد بیشترین اثر را در بهبود توانایی آب بندی حرارتی دارد. در نهایت نتایج نشان داد که ساختار و خواص فیلم ایزوله پروتئین سویا با افزودن کربوکسی متیل سلولز بهبود می یابد [۱۰].

خواص تابع گلوتن گندم و مونت موریلونیت (خاک رس) فیلم های نانو کامپوزیتی توسط فرآیند قالبگیری را بررسی کردند. حضور مونت موریلونیت منجر به کاهش قابل توجه اندازه گیری زاویه اتصال، جذب آب و بخار آب جذب شده، می شود. این تأثیر به ساختارهای مختلف از شبکه پروتئین در حضور مونت موریلونیت نسبت داده شد. تغییرات قابل توجه در نفوذ پذیری فیلم نسبت به بخار آب و ترکیبات آروما در مونت موریلونیت بالا تر از ۵٪ WT مشاهده شد. در نفوذ پذیری اکسیژن و دی اکسید کربن تغییری ایجاد نشد [۱۱].

فیلمهای خوراکی بخصوص فیلمهای پروتئینی است. بطور کلی این راهها شامل تغییر ساختار ماده سازنده فیلم یا واکنشهای میان مولکولهای آن است. راه دیگر ابداع فیلمهای ترکیبی با استفاده از دو یا چند نوع ماده می باشد برای مثال ترکیب گلوتن گندم با موم زنبور عسل جهت بهبود خواص ممانعتی فیلم گلوتن نسبت به رطوبت [۵]. یک ماده پلی ساکاریدی مانند نشاسته می تواند با یک پروتئین جهت ایجاد یک سیستم فیلم مخلوط ترکیب شود. افزودن پلی ساکارید باعث افزایش قدرت کششی و کاهش میزان کشش شده ولی تأثیر کمی روی نفوذپذیری دارد [۶]. کاهش بسیار چشمگیر در نفوذپذیری نسبت به رطوبت با افزودن لیپید یا واکس به فیلم پروتئینی رخ می دهد. پروتئین به ساختار فیلم استحکام می بخشد و لیپید یا واکس باعث ایجاد ممانعت خوب در برابر رطوبت می شوند. افزودن لیپید یا واکس بصورت امولسیون باعث کاهش مناسب نفوذپذیری به بخار آب می گردد. اما همچنان فیلم حاصل WVP بیشتری نسبت به واکس خالص یا فیلم پلی اتیلنی دارد بنابراین ساختن یک فیلم دو لایه مرکب از یک لایه پروتئین یا پلی ساکارید و یک لایه لیپید یا واکس بهترین راه برای کاهش WVP می باشد. اگرچه افزودن لیپید یا واکس به فیلم پروتئینی باعث کاهش میزان WVP می گردد اما باعث کاهش قدرت کششی و الاستیک مدولوس و افزایش میزان کشش فیلم می شود [۷]. وزن مولکولی پروتئین اثری اساسی بر روی ساختار شبکه ای پروتئین دارد همچنین وزن مولکولی حضور همپوشانی مولکولی که منجر به برآمدگیهای فیزیکی می شود را تعیین می کند همانند ماکرومولکولهای سنتتیک، همپوشانی فراتر از یک وزن مولکولی بحرانی (M_c) رخ می دهد اما یک وزن مولکولی میانگین بالا جریان یافتن پلیمر را در طول تشکیل ماده محدود می کند که منجر به نقایصی در محصول نهایی می گردد ساختارهای ثانویه صفحات بتا و مارپیچ آلفا بشدت بوسیله پیوندهای هیدروژنی پایدار می شوند و می توانند ساختارهایی شبیه نواحی بلورین ایجاد کنند. این نواحی که از توالی های تکراری ساخته شده اند در پروتئینهای گلوتن گندم بسیار مهم هستند. آنها می توانند

۲- مواد و روشها:**۲-۱- روش تهیه فیلم گلوتنی**

روش تهیه فیلم گلوتنی به این ترتیب بوده که در ابتدا ۱۰ گرم گلوتن را با ۰/۰۳ گرم سولفیت سدیم را ترکیب کرده سپس ۴۰ میلی لیتر آب مقطر را اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه محلول گلوتن کنار گذاشته شد. ۵۰ میلی لیتر الکل اتانول اضافه کرده و بشر را در حمام آب گرم تا دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده تا گلوتن به خوبی حل شود، سپس ۲/۵ گرم گلیسرول به محلول اضافه شده و در نهایت توسط اسید استیک pH محلول را به حدود ۵ رسانده شد.

۲-۲- روش تهیه فیلم های محتوی گلوتن و**کربوکسی متیل سلولز**

جهت تهیه فیلم های ترکیبی محتوی گلوتن و کربوکسی متیل سلولز، در ظرف A ۷/۵ گرم گلوتن برای ۲۵٪ CMC و ۲/۵ گرم گلوتن برای CMC را با ۰/۰۳ گرم سولفیت سدیم را ترکیب کرده سپس ۴۰ میلی لیتر آب مقطر را اضافه کرده و محلول گلوتن به مدت ۱۰ دقیقه کنار گذاشته شد. ۵۰ میلی لیتر الکل اتانول اضافه شده و با هدف حلالیت بیشتر گلوتن، بشر در داخل حمام آب گرم تا دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. در ظرف B، ۲/۵ گرم CMC برای ۲۵٪ CMC و ۷/۵ گرم CMC برای فیلم ۷۵٪ CMC، در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته شده و بصورت دستی هم زده شد تا پودر بطور کامل حل شود. سپس محلول ظرف B را به محلول ظرف A اضافه شد و به آرامی هم زده شد و در آخر گلیسرول و اسید استیک را تا رسیدن به pH=۵ اضافه شد.

۲-۳- تهیه فیلم های نانو اکسید روی-**کربوکسی متیل سلولز با روش فراصوت**

برای تهیه فیلم پایه ابتدا ۳ گرم گلیسرول به اضافه ۱۰ گرم کربوکسی متیل سلولز و ۲۵۰ میلی لیتر آب در یک ظرف شیشه ای ۵۰۰ میلی لیتری توسط همزن مغناطیسی در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه در سرعت ۶۰۰ rpm همزده شدند و سپس در قالب پلاستیکی ریخته شد و به مدت ۳۶ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در رطوبت نسبی ۵۰٪ خشک شد.

۲-۴- تهیه محلول کربوکسی متیل سلولز**حای نانو اکسید روی**

برای تهیه تیمارها به ترتیب مقادیر ۱۰۰ و ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم نانو اکسید روی به محلول فیلم پایه اضافه و همین مقادیر از وزن کربوکسی متیل سلولز کسر گردید و برای مخلوط شدن کامل ذرات نانو اکسید روی در محلول پلی مری، علاوه بر هم زدن معمول که در مورد فیلم پایه گفته شد، به مدت ۳۰ دقیقه دیگر محلول توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۷۰۰ rpm هم زده شد و در نهایت محلول ها به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسوند با قدرت ۱۰۰۰ wat و ۵۰ Hz قرار داده شدند و سپس در قالب های پلاستیکی ریخته شدند و به مدت ۳۶ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در رطوبت نسبی ۵۰٪ خشک شدند.

۲-۵- تعیین میزان نفوذ پذیری به بخار آب**(wvp)**

آزمون های نفوذ پذیری به بخار آب^۲ فیلم های خوراکی طبق روش اصلاح شده ASTM E0096-05 صورت گرفت. برای انجام این آزمون از فنجان های شیشه ای با قطر داخلی ۳ سانتی متر و ارتفاع ۳/۵ سانتی متر استفاده شد. فنجان ها محتوی ۸ میلی لیتر آب مقطر یا آب نمک ۳۶٪ بود که باعث ایجاد رطوبت نسبی ۱۰۰٪ یا ۷۲٪ در فضای داخل فنجان گردید. نمونه های فیلم که لبه های آن

2. Water vapour permeability(WVP)

۲-۶- تعیین میزان کدورت و میزان عبور نور

فرا بنفش از فیلم

اندازه گیری کدورت بر اساس استاندارد [۱۳] ۱۰۰۳-۰۰ ASTM D انجام گردید. نمونه های فیلم در ابعاد ۱×۳ سانتی متر بریده و توسط چسب نواری به یک طرف از سل کوارتز چسبانده شد. سپس توسط دستگاه طیف نورسنج میزان جذب نور فیلم در طول موج ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر و میزان عبور نور فیلم در طول موج ۴۰۰ - ۲۰۰ نانومتر اندازه گیری گردید. از سل خالی به عنوان نمونه شاهد استفاده شد. سطح زیر پیک جذب نور در طول موج ۸۰۰-۴۰۰ نانومتر بیانگر مقدار کدورت و میانگین درصد عبور نور در طول موج های ۴۰۰ - ۲۰۰ نانومتر بیانگر میزان عبور نورفرا بنفش از فیلم اندازه گیری گردید [۱۴].

ها گریسی شده است روی فنجان ها قرار گرفته و با واشر لاستیکی و گیره ، محکم و آب بندی گردید. سپس فنجان درون دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند و دسیکاتور در داخل ژرمیناتور با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد گذاشته شد. فنجان ها هر ۱۲ ساعت یک بار توزین و میزان افت وزنی با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم تعیین گردید. میزان نفوذ پذیری به بخار آب با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد: در این رابطه Δm افت وزنی مربوط به فنجان، A سطح در معرض $(7/06 \text{ cm}^2)$ ، Δt زمان، X ضخامت و ΔP اختلاف فشار جزئی بین دورن و بیرون فنجان می باشد که این اختلاف فشار در رطوبت نسبی ۷۲ درصد و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، ۲/۳۷ کیلو پاسکال (با استفاده از جدول بخار اشباع) در نظر گرفته شد [۱۲].

$$WVP = \frac{\Delta m \times x}{A \times \Delta t \times \Delta p} \quad \text{رابطه (۱-۳)}$$

$$A \times \Delta t \times \Delta p$$

جدول ۱ مشخصات تیمارهای تولید شده و کدهای مربوطه

کد تیمار	توضیحات
G100	۱۰۰٪ گلوتن
C۲۵G۷۵	۷۵٪ گلوتن + ۲۵٪ کربوکسی متیل سلولز
C۷۵G۲۵	۲۵٪ گلوتن + ۷۵٪ کربوکسی متیل سلولز
C100	۱۰۰٪ کربوکسی متیل سلولز
Z1C99	۹۹٪ کربوکسی متیل سلولز + ۱٪ نانو اکسید روی + ۳۰ دقیقه اولتراسوند
Z3C9۷	۹۷٪ کربوکسی متیل سلولز + ۳٪ نانو اکسید روی + ۳۰ دقیقه اولتراسوند
Z5C9۵	۹۵٪ کربوکسی متیل سلولز + ۵٪ نانو اکسید روی + ۳۰ دقیقه اولتراسوند

۲-۷- روش آماری

۲-۸- نتایج حاصل از نفوذ پذیری به بخار

آب فیلم های تولید شده

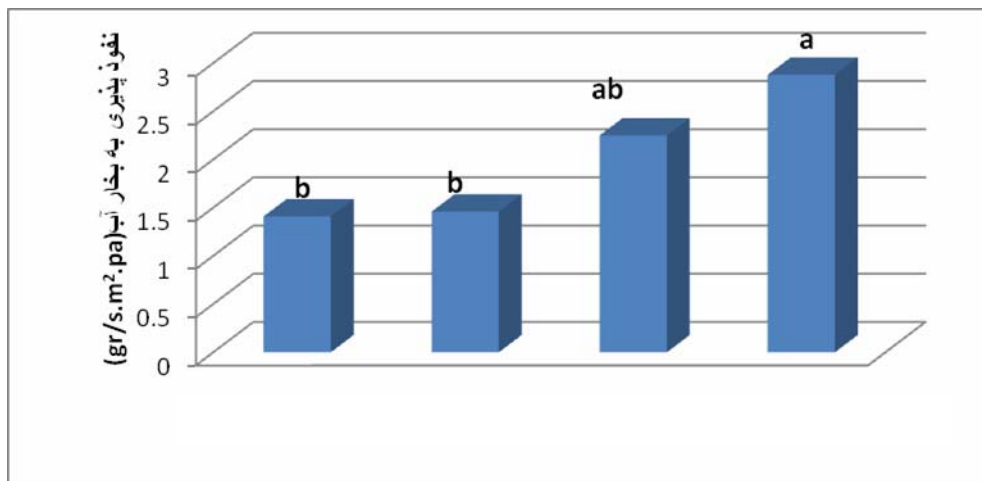
۲-۸-۱- نفوذ پذیری به بخار آب فیلم های ترکیبی

گلوتن + کربوکسی متیل سلولز

با توجه به نمودار ۱-۳ بالاترین میزان نفوذ پذیری به بخار آب در تیمار C100 و پس از آن در تیمار C۷۵G۲۵ مشاهده می شود که هر دو در یک گروه آماری طبقه بندی

آزمون بر اساس طرح کاملا تصادفی با ۷ تیمار در ۳ تکرار در روش های دستگاهی صورت گرفت. ابتدا آنالیز واریانس یک طرفه و سپس آزمون مقایسه میانگین ها از نوع دانکن در سطح معنی داری ۰/۰۵ به منظور بررسی معنی دار بودن نتایج حاصله صورت گرفت. تجزیه و تحلیل های آماری با استفاده از نرم افزار SPSS و هم چنین نرم افزار Microsoft Office Excel انجام پذیرفت.

می شوند. کمترین میزان نفوذپذیری به بخار آب نیز پس از تیمار **G100** در تیمار **C75G25** قابل رویت است که البته تفاوت معناداری با هم ندارند ($p \leq 0.05$).



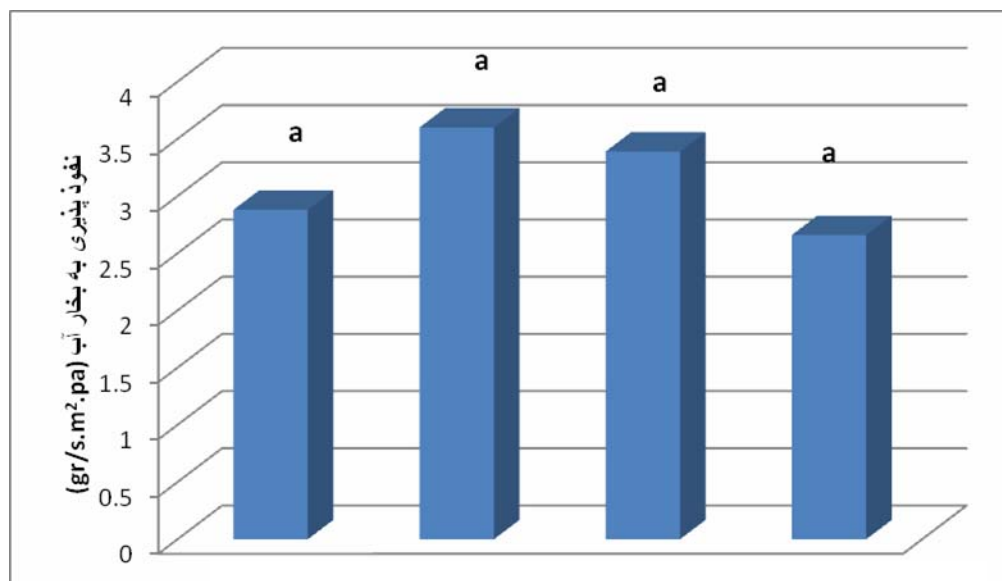
نمودار ۱ مقایسه نفوذ پذیری به بخار آب فیلم های ترکیبی گلو تن + کربوکسی متیل سلولز ($p \leq 0.05$)
*حروف متفاوت در هر ستون بیانگر وجود اختلاف آماری در سطح احتمال ۵ درصد هستند.
G=گلو تن، C=کربوکسی متیل سلولز و اعداد نشان دهنده درصدهای اختلاط

شد. کم ترین میزان نفوذپذیری به بخار آب نیز پس از تیمار **Z5C95** در تیمار **C100** مشاهده شد که البته هر چهار تیمار تفاوت معنی داری با هم نداشته و در یک گروه آماری قرار گرفتند.

۲-۸-۲- نفوذ پذیری به بخار آب فیلم های

کربوکسی متیل سلولز حاوی نانو اکسید روی (%)

با توجه به نمودار ۲-۳ بالاترین میزان نفوذپذیری به بخار آب در تیمار **Z1C99** و پس از آن در تیمار **Z3C97** مشاهده



نمودار ۲ نفوذ پذیری به بخار آب فیلم های کربوکسی متیل سلولز حاوی نانو اکسید روی ($p \leq 0.05$)
*حروف متفاوت در هر ستون بیانگر وجود اختلاف آماری در سطح احتمال ۵ درصد هستند.
C=کربوکسی متیل سلولز، Z=نانو اکسید روی و اعداد نشان دهنده درصدهای اختلاط

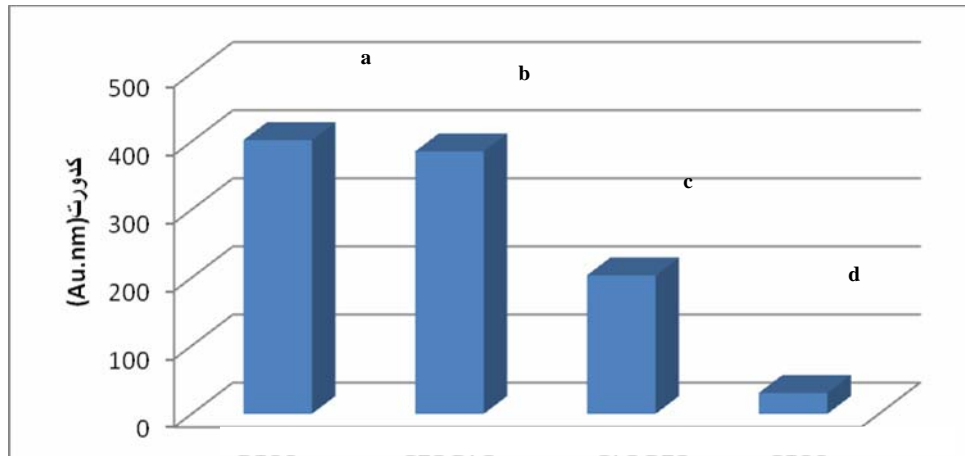
۹-۲- نتایج حاصل از میزان کدورت سنجی

نمونه فیلم ها

۱-۹-۲- نتایج حاصل از کدورت سنجی فیلم های

ترکیبی گلوتن+ کربوکسی متیل سلولز (AU.nm)

همانطور که در نمودار ۳-۳ قابل ملاحظه است افزودن صمغ کربوکسی متیل سلولز در تمامی نمونه ها، کدورت را به طور قابل ملاحظه ای کاهش داده است ($p \leq 0.05$). بالاترین کدورت در تیمار G100 و کمترین کدورت در تیمار C100 ملاحظه گردید.



نمودار ۳ مقایسه کدورت سنجی فیلم های ترکیبی گلوتن+ کربوکسی متیل سلولز ($p \leq 0.05$)

*حروف متفاوت در هر ستون بیانگر وجود اختلاف آماری در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

G=گلوتن، C=کربوکسی متیل سلولز و اعداد نشان دهنده درصدهای اختلاط

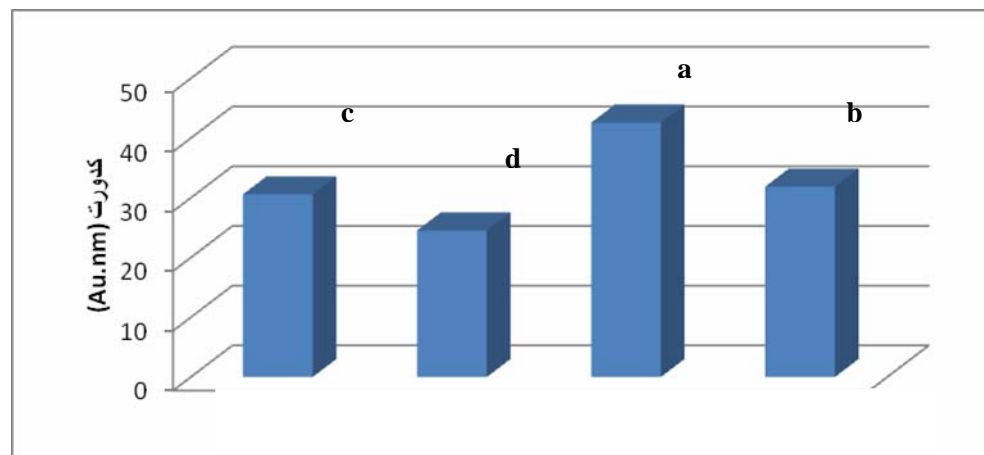
داری منجر به تغییر کدورت نسبت به نمونه کربوکسی متیل سلولز خالص گشته است ($p \leq 0.05$). بالاترین کدورت در تیمار Z3C97 و کمترین کدورت در تیمار Z1C99 ملاحظه گردید.

۲-۹-۲- نتایج حاصل از کدورت سنجی فیلم های

کربوکسی متیل سلولز حاوی نانوآکسید روی

(AU.nm)

همان طور که در نمودار ۴-۳ قابل ملاحظه است افزودن نانوآکسید روی و اعمال فرایند صوت دهی، به طور معنی

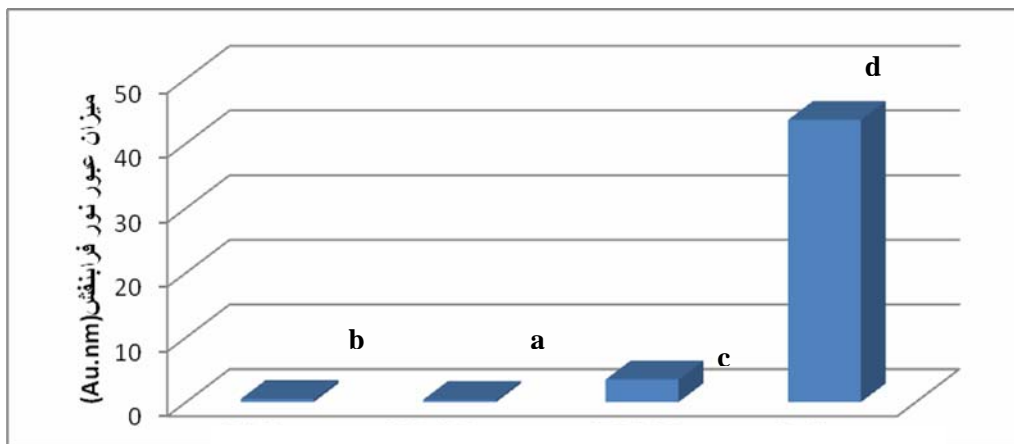


نمودار ۴ مقایسه کدورت سنجی فیلم های کربوکسی متیل سلولز حاوی نانوآکسید روی ($p \leq 0.05$)

*حروف متفاوت در هر ستون بیانگر وجود اختلاف آماری در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

C=کربوکسی متیل سلولز، Z=نانوآکسید روی و اعداد نشان دهنده درصدهای اختلاط

در بین فیلم های گلوتنی محتوی کربوکسی متیل سلولز، همانطور که در نمودار ۳-۵ قابل ملاحظه است، تیمار C25G75 دارای کمترین عبور نور فرابنفش و تیمار C100 دارای بالاترین عبور نور فرابنفش بود. و در بین کلیه تیمارها اختلاف معنی داری در این فاکتور ملاحظه گردید ($p \leq 0.05$).



نمودار ۵ مقایسه عبور نور فرابنفش فیلم های ترکیبی کلوتن+ کربوکسی متیل سلولز ($p \leq 0.05$)

*حروف متفاوت در هر ستون بیانگر وجود اختلاف آماری در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

G=گلوتن، C=کربوکسی متیل سلولز و اعداد نشان دهنده درصد های اختلاف

۴- نتایج و بحث

۴-۱- ارزیابی نتایج حاصل از کدورت

سنجی فیلم های تولید شده

از شفافیت یا کدری گاه تحت عنوان شیشه ای بودن ابری بودن یا مه گون بودن یاد می شود [۱۵]. این شاخص با آزمون های طیف سنجی نوری و تفرق نوری مورد سنجش قرار می گیرد [۱۶]. شفافیت یک ویژگی بسیار مهم برای فیلم هایی است که به عنوان پوشش یا بسته بندی برای مواد غذایی مورد استفاده قرار می گیرند [۱۷]. هم چنین شفافیت یک شاخص موثر و کارآمد در تعیین اطلاعات مربوط به اندازه ذرات پراکنده شده در ماتریکس پلیمر است، بطوریکه ذرات و گرانول های بزرگتر از طول موج مرئی، مسیر عبور نور را مسدود نموده و باعث افزایش کدورت فیلم می شوند [۱۸]. زمانیکه فیلم به عنوان پوشش سطحی استفاده می شود، کدورت مورد مهمی خواهد بود. در بین

۲-۱۰- نتایج حاصل از میزان عبور نور فرا

بنفش از فیلم ها (AU.nm)

۲-۱۰-۱- نتایج حاصل از عبور نور فرا بنفش از

فیلم های ترکیبی گلوتن+ کربوکسی متیل سلولز (AU.nm)

۲-۱۰-۲- نتایج حاصل از عبور نور فرا بنفش از

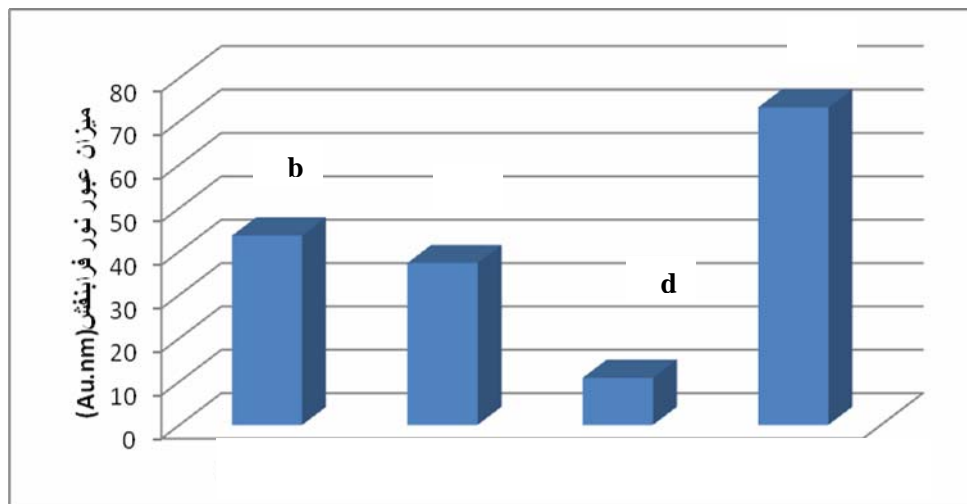
فیلم های کربوکسی متیل سلولز حاوی نانواکسید

روی (AU.nm)

نتایج حاصله از بررسی عبور نور فرابنفش از فیلم های کربوکسی متیل سلولز محتوی نانواکسید روی نشان می دهد که افزودن درصد های مختلف نانواکسید روی و اعمال فرایند صوت دهی در مدت زمان اعمال شده، به طور معنی داری منجر به تغییر عبور نور فرابنفش نسبت به نمونه شاهد گشته است ($p \leq 0.05$). بالاترین عبور نور فرابنفش در تیمار Z5C95 و کمترین عبور نور فرابنفش در تیمار Z3C97 Mلاحظه گردید.

به طور معنی داری کاهش یافت که این نتایج با نتایج رنگسنجی (شاخص L) ، همخوانی داشت به طوریکه بیشترین بالاترین شفافیت در تیمار C100 و کمترین میزان شفافیت (بالاترین کدورت) در تیمار C25G75 ملاحظه گردید.

فیلم های ترکیبی گلوتن-کربوکسی متیل سلولز، افزودن صمغ کربوکسی متیل سلولز در تمامی نمونه ها، کدورت را به طور قابل ملاحظه ای کاهش داده است ($p \leq 0.05$). بالاترین کدورت در تیمار G100 و کمترین کدورت در تیمار C100 ملاحظه گردید و با افزودن درصد های بالاتر صمغ کربوکسی متیل سلولز به فیلم گلوتنی کدورت آن ها



نمودار ۶ مقایسه عبور نور فرا بنفش فیلم های کربوکسی متیل سلولز حاوی نانو اکسید روی ($p \leq 0.05$)

*حروف متفاوت در هر ستون بیانگر وجود اختلاف آماری در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

C=کربوکسی متیل سلولز، Z= نانو اکسید روی و اعداد نشان دهنده درصد های اختلاط

۴-۲- ارزیابی نتایج حاصل از میزان عبور

نور فرا بنفش از فیلم های تولیدی

(AU.nm)

در بین فیلم های گلوتنی محتوی کربوکسی متیل سلولز، همانطور که در نمودار ۳-۵ قابل ملاحظه است، تیمار C25G75 دارای کمترین عبور نور فرا بنفش و تیمار C100 دارای بالاترین عبور نور فرا بنفش بود. و در بین کلیه تیمارها اختلاف معنی داری در این فاکتور ملاحظه گردید. در ارتباط با نتایج حاصل عبور نور فرا بنفش از فیلم های کربوکسی متیل سلولز محتوی نانو اکسید روی، افزودن درصد های مختلف نانو اکسید روی و اعمال فرایند صوت دهی در مدت زمان اعمال شده، به طور معنی داری منجر به تغییر عبور نور فرا بنفش نسبت به نمونه شاهد گشت به

در ارتباط با کدورت فیلم های کربوکسی متیل سلولز محتوی نانو اکسید روی، همان طور که در نمودار ۳-۴ قابل ملاحظه است افزودن نانو اکسید روی و اعمال فرایند صوت دهی، به طور معنی داری منجر به تغییر در کدورت نمونه ها نسبت به نمونه شاهد گشته است ($p \leq 0.05$). بالاترین کدورت به ترتیب در تیمارهای Z3C97 و C95 و کمترین کدورت در تیمار کده ۵ ملاحظه گردید که این نتایج در ارتباط با داده های رنگسنجی نیز هم خوانی دارد. در مورد شاخص L فیلم های کربوکسی متیل سلولز بالاترین شفافیت پس از تیمار C100 در تیمار Z1C99 و بالاترین کدورت در تیمار Z5C95 دیده شد. در بررسی تاثیر بکارگیری نانو ذرات اکسید روی (ZnO) در تولید فیلم های ضد میکروبی بر پایه پلی وینیل الکل این طور بیان نمودند افزایش غلظت نانو ذرات اکسید روی باعث افزایش کدورت فیلم می گردد [۱۹].

هرچه اندازه ذرات کوچک تر باشد، ساختار فیلم همگن تر شده و WVP کاهش بیشتری نشان می دهد [۲۰]. همچنین هرچه پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در بین زنجیرهای نشاسته و اتصالات عرضی قوی از نوع کووالانسی در ساختار پلیمر بیشتر باشد، پیوستگی ماتریکس پلیمر افزایش می یابد. در نتیجه انسجام و یکپارچگی فیلم افزایش یافته و حساسیت آن به نفوذ رطوبت کاهش می یابد [۲۱].

اثر نانو رس بر WVP نانوکامپوزیت های نشاسته /نانورس را بررسی نمودند. آن ها دریافتند با افزایش مقدار نانورس مونت موریلونیت از ۳ تا ۹ درصد، WVP به طور معنی داری کاهش می یابد. بطور کلی WVP در فیلم های آبدوست بستگی به انتشار و حلالیت مولکول های آب درون ماتریس فیلم دارد [۲۲]. وقتی ساختار نانوکامپوزیت شکل می گیرد، لایه های نفوذ ناپذیر رس یک مسیر پرپیچ و خم برای مولکولهای آب هنگام عبور از ماتریس فیلم فراهم می کنند و بنابراین طول مسیر موثر برای انتشار مولکول های آب را افزایش می دهند. در تحقیقی که در مورد اثر تیمار فراصوت بر برخی ویژگی های فیلم های متیل سلولزی صورت گرفت، تاثیر مهم تیمار فراصوت در زمان های مختلف بر کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب نشان داده شد. بطوریکه با افزایش زمان تماس، نفوذپذیری نسبت به بخار آب به طور معنی داری کاهش یافت؛ به صورتی که کمترین نفوذپذیری نسبت به بخار آب در زمان ۴۵ دقیقه به دست آمد [۲۳].

عبور امواج فراصوت با شدت بالا از میان یک محیط مایع می تواند منجر به تولید حباب های رشته ای یا ابری شود. این حباب ها تا اندازه بحرانی رشد کرده و سپس به شدت متلاشی می شوند. فرایند کلی شامل تشکیل، رشد و متلاشی شدن حباب ها در اثر امواج فراصوت را می توان به حفره زایی نسبت داد. رشد حباب ها تا اندازه بحرانی و متلاشی شدن آن ها می تواند سبب تولید دما و فشار بسیار بالا در داخل حباب متلاشی شوند. برطبق نظریه Henglin ملکول های حلال و محلول موجود در میان حباب ها تحت دما و فشار بالا تجزیه می شوند و رادیکال های بسیار زیادی

تولید می کنند. بالاترین عبور نور فرابنفش در تیمار (۹۵٪ CMC + ۵٪ نانو اکسید روی + ۳۰ دقیقه اولتراسوند) و کمترین عبور نور فرابنفش در تیمار محتوی ۹۷٪ CMC + ۳٪ نانو اکسید روی + ۳۰ دقیقه اولتراسوند ملاحظه گردید.

۴-۳- ارزیابی نتایج نفوذپذیری به بخار آب فیلم های تولیدی (WVP)

در ارتباط با نفوذپذیری به بخار آب فیلم های ترکیبی گلوتن ، بیشترین میزان نفوذپذیری به بخار آب در تیمار ۱۰۰٪ کربوکسی متیل سلولز و بعد از آن تیمار ۲۵٪ گلوتن و ۷۵٪ کربوکسی متیل سلولز دیده شد. کمترین میزان این پارامتر نیز در تیمار ۱۰۰٪ گلوتن و پس از آن در تیمار ۷۵٪ گلوتن و ۲۵٪ کربوکسی متیل سلولز مشاهده گردید. در نهایت و با توجه به نتایج می توان اینگونه بیان نمود که با کاهش گلوتن و افزایش کربوکسی متیل سلولز، نفوذپذیری به بخار آب افزایش می یابد.

در ارتباط با نفوذپذیری به بخار آب فیلم های کربوکسی متیل سلولز محتوی نانو اکسید روی، بیشترین میزان نفوذپذیری به بخار آب مرحله دوم در تیمار با ۹۹٪ کربوکسی متیل سلولز و ۱٪ نانو اکسید روی و پس از آن تیمار با ۹۷٪ کربوکسی متیل سلولز و ۳٪ نانو اکسید روی که هر دو تحت ۳۰ دقیقه فراصوت قرار گرفته بودند، مشاهده شد. کمترین میزان این پارامتر در تیمار با ۹۵٪ کربوکسی متیل سلولز و ۵٪ نانو اکسید روی و ۳۰ دقیقه فراصوت دیده شد. رتبه دوم کمترین میزان نفوذپذیری به بخار آب را تیمار ۱۰۰٪ کربوکسی متیل سلولز داشت که البته کلیه تیمارها با هم تفاوت معناداری نداشتند. نتایج بیانگر این است که در صورت استفاده از نانو اکسید روی و فراصوت، نفوذپذیری افزایش می یابد که البته هر چه میزان استفاده از نانو اکسید روی بیشتر باشد نفوذپذیری کاهش خواهد یافت که این مطلب نشان دهنده اثر مثبت نانو اکسید روی در کاهش نفوذپذیری و اثر منفی فراصوت در افزایش نفوذپذیری است. اندازه ذرات از جمله عوامل تاثیر گذار بر میزان WVP فیلم های خوراکی است، به طوری که

۶- منابع

- [1] Akbari, z; Orugalian, E; Ghomash, T. 2006. The application of edible films in food packaging industry, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources.
- [2] Coultate, T.P. 1996. Food-The Chemistry of Its Components", 3rd Ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [3] Krochta, J. M.; de mulder-Johnston, C. 1997. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. Food Technology, 51, 2, 61-64.
- [4] Gennadios. A., 2004. Protein-Based films and coatings. CRC. Newyork, 9-16.
- [5] Gennadios. A., 2004. Protein-Based films and coatings. CRC. Newyork, 9-16.
- [6] Arvanitoyannis, L. Psomiadou, E. 1997. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. Carbohydrate Polymers, Volume 33, Issue 4, August 1997, Pages 227-242.
- [7] Gennadios. A., 2004. Protein-Based films and coatings. CRC. Newyork, 9-16.
- [8] Belton. P. S. 1999. Mini Review: On the Elasticity of Wheat Gluten Journal of Cereal Science. Volume 29, Issue 2, 1, 103-107.
- [9] Mujica Paz. H, Guillard. V, Reynes. M, Gontard. N, 2005, Ethylene permeability of wheat gluten film as a function of temperature and relative humidity, Journal of Membrane Science, 256, 108-115.
- [10] Feng Su, J., Yan Yuan, X., Huang, Z., Wang, X., Zhen Lu, X., Zhang, L., Bao Wan, S., 2012. Physicochemical properties of soy protein isolate / carboxymethyl cellulose blend films crosslinked by Maillard reactions Color, transparency and heat-sealing ability, Materials Science and Engineering C 32, 40-46.
- [11] Tunc, S. Angellier, H. Cahyana, Y. Chalier, P. Gontard, N. Gastaldi, E, 2007, Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting, Journal of Membrane Science, 289, 159-168al.

تولید می کند. طبق مکانسیم حفره زایی، تماس محلول فیلم با امواج فراصوت می تواند سبب متلاشی شدن ملکول های آب و اتانول محلول شده و در نتیجه، رادیکال های هیدروژن و هیدروکسیل ایجاد می شوند. بنابراین، کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب به عنوان نتیجه ای از تیمار با امواج فراصوت می تواند به دلیل تشکیل پیوندهای کووالانسی بین ملکول های بخار آب و رادیکال ها باشد. این واکنش احتمالاً می تواند از طریق به دام انداختن ملکول های آب درون شبکه باعث کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب شود. علاوه بر این، افزایش مدت زمان تماس می تواند سبب افزایش تعداد رادیکال های تولید شده و به دنبال آن، افزایش تشکیل پیوندهای کووالانسی و کاهش بیشتر قابلیت نفوذپذیری نسبت به بخار آب شود [۲۴].

۵- نتیجه گیری کلی

بررسی های انجام شده در این تحقیق بر روی ۷ تیمار با درصد های مختلف از کربوکسی متیل سلولز در سه غلظت ۲۵٪، ۷۵٪، ۱۰۰٪ و نانو اکسید روی در سه غلظت ۱٪، ۳٪، ۵٪ بطور کلی نشان داد که افزودن صمغ کربوکسی متیل سلولز در تمامی نمونه ها، کدورت را به طور قابل ملاحظه ای کاهش داد بطوریکه کمترین کدورت در نمونه فیلم ۱۰۰٪ گلوتن ملاحظه شد و با افزودن درصد های بالاتر صمغ کربوکسی متیل سلولز به فیلم گلوتنی کدورت آن ها به طور معنی داری کاهش یافت. هم چنین افزودن نانو اکسید روی و اعمال فرایند صوت دهی، به طور معنی داری منجر به تغییر در کدورت نمونه ها نسبت به نمونه گلوتن خالص گشت.

با کاهش گلوتن و افزایش کربوکسی متیل سلولز، نفوذپذیری به بخار آب افزایش یافت هم چنین در صورت استفاده از نانو اکسید روی و فراصوت، نفوذپذیری افزایش یافت که البته هر چه میزان استفاده از نانو اکسید روی بیشتر شد نفوذپذیری کاهش یافت که این مطلب نشان دهنده اثر مثبت نانو اکسید روی در کاهش نفوذپذیری و اثر منفی فراصوت در افزایش نفوذپذیری است.

- [19] Hegri, Z, Parhizkar, M, Tabrizian, E, Rafiee, M, Hoseini, S, E, 2014. Investigate the use of nanoparticles of zinc oxide (ZnO) in the production of antimicrobial films based on poly (vinyl alcohol), third national conference on new technologies Chemistry and Chemical Engineering
- [20] PerezGago MB and Krochta, J. M. 2001. Lipid particle size effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein beeswax emulsion films. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49, 996-1002.
- [21] Krumova M, Lopez D, Benavente R, Mijangos C, Perena J M, 2000. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer*, 41, 9265.
- [22] Tang, X., Alavi, S., and Herald, T. J., 2008, Barrier and mechanical properties of starch-clay nanocomposite films. *Cereal Chemistry*, 85, 3, 433-439.
- [23] Ahmadi, E, Azizi, M. H, Hadian, Z, 2010. The effect of ultrasound treatment on methylcellulose feature films and video modified packaging hamburger buns, *International Journal of Food Industries*, 3, 18-11.
- [24] Henglin A. 1998. Contributions to various aspects of cavitation chemistry. *Advances in Sonochemistry*. 3: 17-83.
- [12] Anonymous, American Society for Testing and Materials (ASTM). 2000 c. Practice for General Techniques for Qualitative Infrared Analysis .
- [13] Anonymous, American Society for Testing and Materials (ASTM). 1003. Practice for General Techniques for Qualitative Infrared Analysis.
- [14] Anonymous, American Society for Testing and Materials (ASTM). 2000 a. Practice for General Techniques for Qualitative Infrared Analysis.
- [15] Shaw, N. B., Monahan, F. J., O'Riordan, E. D. and O'sullivan, M. 2001. Effect of soy oil and glycerol on physical properties of composite WPI films. *Journal of Food Engineering*, 51: 299-304.
- [16] Kaya, S. and Kaya, A. 1999. Microwave drying effects on properties of whey protein isolate edible films. *Journal of Food Engineering*, 43, 91-96.
- [17] Gontard, N., Guilbert, S., Cuq, J.L., 1992. Edible Wheat Glutern Films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *J, Food science*, 57,1, 190-195.
- [18] Piyaporn, K, Duangdao A, Duanghathai P, Kawee S. 2007. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, Volume 67, Issue 2, Pages 155-163

Review and compare characteristics of permeability to water vapor, turbidity and UV transmittance films from blended gluten protein and CMC and CMC films containing nanoparticles on

Mard Ali Zakaria, E.^{1*}, Azizi, M, H.², Hashemiravan, M.³

1. M.Sc of Food Science & Technology, Varamin -pishva Branch, Islamic Azad university, Tehran, Iran

2. Associate Prof, Dep of Food Science & Technology, Tarbiat Modares university, Tehran, Iran

3. Assistant Prof, Dep of Food Science & Technology, Varamin- pishva Branch, Islamic Azad university, Tehran, Iran

(Received: 94/6/17 Accepted: 94/9/12)

In the present study the combined production of raw material wheat gluten was used as a structural matrix. seven treatments including 100% gluten, 75% gluten + 25% carboxy methyl cellulose, 25% gluten + 75% CMC and 100% CMC, 100% carboxy methyl cellulose (CMC), 99% CMC + 1% zinc nanoxide, 95% CMC + 3% zinc nanoxide . The experiments were performed in triplicate. To analyze data, one – way variance and Duncan mean comparison test were used. . These films were subjected to ultrasound process for 30 min. these samples were prepared on which tests including water vapor permeability, turbidometry and UV transmittance of the film were done.as the highest turbidity was observed for 100% gluten sample and higher percentage of CMC resulted in significantly decrease in turbidity. As the amount of gluten decreased and of CMC increased the permeability to water vapor tended to increase.in the use zinc nanoxide and ultrasound, as well as increased permeability. Finally, the total tests performed and treatment 95% carboxymethyl cellulose and 5% zinc and 30 min ultrasonic was introduced as the best treatment.

Keywords: Edible coatings, Gluten, Zinc nanoxide , Permeability, Turbidometry, UV transmittance

* Corresponding Author E-Mail Address: engineerzakaria64@gmail.com