

ارزیابی خواص مکانیکی و فیزیکی فیلم های خوراکی آلزینات کلسیم

سمیرا برنجی اردستانی¹، محمد حسین عزیزی^{2*}، گیتی ظهوریان³، زهرا هادیان⁴، زهره امیری⁵

1- کارشناس ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

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

3- عضو هیات علمی دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

4- پژوهشیار انستیتو تحقیقات تغذیه ای و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

5- مربی دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

(تاریخ دریافت: 87/2/15 تاریخ پذیرش: 87/11/8)

چکیده

در این تحقیق دو نمونه فیلم با پایه آلزینات سدیم تهیه شدند که فرمولاسیون اول شامل 5 گرم آلزینات سدیم، 45 گرم قند دکستروز منوهیدرات، 270 میلی لیتر آب مقطر و فرمولاسیون دوم شامل تمام مواد است و فقط بجای دکستروز منوهیدرات از مالتودکسترین استفاده شده و مقدار 20 گرم گلیسرول هم به آن اضافه شد. حجم های 50 میلی لیتری فیلم ها روی صفحات پوشیده شده با ساران پهن شده و بعد از 48 ساعت در شرایط آزمایشگاه (دمای 23 ± 2 درجه سانتیگراد و رطوبت $50 \pm 5\%$) بصورت لایه نازکی خشک شدند. سپس در محلول دیگری دارای 2/74 گرم کلرید کلسیم، 0/9 گرم کربوکسی متیل سلولز و 49 میلی لیتر آب مقطر بمدت 30 ثانیه غوطه ور شدند. ضخامت فیلم ها با میکرومتر دیجیتالی تعیین شد و با دستگاه اینستران خواص مکانیکی ارزیابی شدند که بین دو نمونه فرمولاسیون تفاوت معنی داری مشاهده نشد. خواص فیزیکی هم ارزیابی شدند که در نفوذپذیری به بخار آب تفاوت معنی دار نبود اما در سرعت انتقال اکسیژن فرمولاسیون دوم کاهش معنی داری را نشان داد.

کلید واژگان: آلزینات کلسیم، خواص فیزیکی و مکانیکی، فیلم های خوراکی.

1- مقدمه

زمان ماندگاری مواد غذایی از طریق بر همکنش های متعدد آنها با محیط اطراف کنترل شده و با استفاده از فیلم های محافظ افزایش می یابد. آلودگی مواد غذایی بسته بندی شده تا حد زیادی به نقل و انتقالات رخ داده بین غذای درون بسته و محیط خارج آن بستگی دارد

زمان ماندگاری مواد غذایی از طریق بر همکنش های متعدد آنها با محیط اطراف کنترل شده و با استفاده از فیلم های محافظ افزایش می یابد. آلودگی مواد غذایی بسته بندی شده تا حد زیادی به نقل و انتقالات رخ داده بین غذای درون بسته و محیط خارج آن بستگی دارد

* مسول مکاتبات: azizit_m@modares.ac.ir

نقش پلاستی سایزر را داشته باشد (Cisneros-Zeballos, et al 2002).

Rhim در سال 2004 خواص فیزیکی، مکانیکی و مقاومت به آب فیلم های آلزینات سدیم را به دو روش تیمار فیلم با کلرید کلسیم ارزیابی کردند. روش اول افزودن مستقیم کلرید کلسیم به محلول فیلم و روش دوم غوطه ور کردن فیلم آلزینات در محلول کلرید کلسیم بود. Turhan و همکاران در سال 2004 میلادی نفوذپذیری به بخار آب، ویژگی های کششی و قابلیت انحلال فیلم های خوراکی متیل سلولوزی را ارزیابی کردند. در این تحقیق WVP، TS (قدرت کششی)، E (کشش پذیری در نقطه شکست)، قابلیت جذب و درصد مواد محلول در فیلم های متیل سلولوزی دارای نرم کننده پلی اتیلن گلیکول (PEG) اندازه گیری شدند.

Pranoto و همکاران در سال 2005 میلادی اثر روغن سیر را بر ویژگی های فیزیکی و ضد میکروبی فیلم خوراکی آلزینات بررسی کردند.

Rojas-Grañi و همکاران در سال 2007 میلادی اثرات روغنهای اساسی گیاهی (EOs = essential oils) و ترکیبات روغنی (OCs = oil compounds) را بر خواص ضد میکروبی و نفوذناپذیری فیلمهای خوراکی آلزینات-پوره سیب بررسی کردند.

Olivas و همکاران در سال 2008 میلادی در مطالعه ای اثرات نوع نرم کننده و رطوبت نسبی محیط (RH) بر خواص مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب فیلم های آلزینات کلسیم را بررسی کردند.

در این تحقیق خواص فیزیکی شامل ضخامت فیلم، نفوذپذیری به بخار آب (WVP) و سرعت انتقال اکسیژن (OTR) و خواص مکانیکی شامل قدرت کششی (TS) و کشش پذیری در نقطه شکست (E) در دو نوع فرمولاسیون مختلف از فیلم آلزینات اندازه گیری شده است. فرمول شماره 1 شامل آلزینات سدیم و قند دکستروز منوهدرات تیمار شده به روش غوطه وری با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولوز و فرمول شماره 2 شامل آلزینات سدیم، قند مالتودکسترین و 20 گرم گلیسرول تیمار شده به روش غوطه وری با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولوز می باشند. در خاتمه با بررسی

امروزه استفاده از فیلم های طبیعی نسبت به انواع مصنوعی آن ترجیح داده می شود (Tharanthan, 2003, Lee, et al 2003, Weber, et al 2002). رشد میکروبها روی سطح مواد غذایی دلیل اصلی فساد مواد غذایی و بیماریزایی در مصرف کننده می باشد. به این دلیل، تلاش های زیادی برای تیمار این سطوح به روشهای گوناگون مانند اسپری یا غوطه ور کردن در مواد نگهدارنده مختلف صورت گرفته است. فیلم های خوراکی به تنهایی و یا همراه با مواد ضد میکروبی، موجب مهار رشد باکتریها در سطح مواد غذایی و در نتیجه فساد آنها می شوند (Ouattara, et al 2000). آلزینات پلی ساکارید استخراج شده از جلبک دریایی قهوه ای (Phaeophyceae)، از عوامل ژل ساز معمول مورد استفاده در صنایع غذایی است (Mancini, et al 2000). آلزینات نمک اسید آلزینیک است که خود آن پلیمری از واحدهای $D-\beta$ مانورونیک اسید (M) و $\alpha-L$ گلورونیک اسید (G) می باشد (Sime, 1990). آلزینات خواص منحصر بفردی مانند قوام دهندگی، تثبیت، تعلیق، تشکیل فیلم، تولید ژل و پایدارسازی امولسیون را داراست (Rhim, 2004). فیلم های آبدوست آلزینات، عایق ضعیف رطوبت هستند اما استفاده از کلسیم در فرمول فیلم، نفوذپذیری به بخار آب (WVP) این فیلم ها را کاهش داده و آنها را در آب نامحلول می سازد. کلسیم اتصالات عرضی با G برقرار می کند، بنابراین مقادیر مختلف اسید گلورونیک باعث تشکیل فیلم هایی با WVP مختلف می شود (Olivas, et al 2008). نرم کننده ها (پلاستی سایزرها) هم جهت اصلاح خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم ها به کار می روند. افزودن نرم کننده ها به ترکیبات اصلی سازنده فیلم ها و یا پراکنده شدن بین زنجیره های پلیمر، موجب جدا شدن زنجیره های پلیمر، کاهش سفتی ساختمان و افزایش انعطاف پذیری فیلم آلزینات می شود (Guilbert, et al 1996). بعلاوه پلاستی سایزرها موجب کاهش شکنندگی، کاهش پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره های پلیمر و افزایش فضاها بین ملکولی آنها می شود (Sothornvit, et al 2000). در پوشش های آبدوست (هیدروفیل) مانند آلزینات، آب هم می تواند

را در بشری ریخته، بمدت 4 ساعت روی همزن الکتریکی - مغناطیسی دماسنج دار (Heater Stirrer) بهم زده شد. 50 میلی لیتر از این محلول را با استوانه مدرج برداشته و روی صفحات پلکسی گلاس در ابعاد 20x30 سانتیمتر که سطح آن را با پوشش محافظ مواد غذایی (ساران) پوشانده ایم، ریخته و با میله شیشه ای سطح آن کاملاً یکدست شد تا لایه نازکی از فیلم روی سطح ساران صفحه را بپوشاند. این صفحات را بمدت 48 ساعت در شرایط آزمایشگاه (دمای 23 ± 2 درجه سانتیگراد و رطوبت $50 \pm 5\%$) به حال خود گذاشته شده تا خشک شوند و فیلم بصورت ورقه نازکی از سطح ساران جدا شود.

محلول دیگری شامل 2/75 گرم کلرید کلسیم و 0/9 گرم کربوکسی متیل سلولز داریم در 49 میلی لیتر آب مقطر حل شده و برای همگن کردن آن را بمدت 2 ساعت روی همزن الکتریکی - مغناطیسی دماسنج دار (Heater Stirrer) قرار گرفت. لایه نازکی از فیلم را به مدت 30 ثانیه در این محلول غوطه ور کرده و اجازه داده شد مدت 24 ساعت در شرایط آزمایشگاه مانده تا خشک شود. در فرمولاسیون شماره 2، 5 گرم پودر آلژینات سدیم با 45 گرم مالتودکسترین (ترکیب قندی) خشک کاملاً مخلوط می شوند. سپس 20 گرم گلیسرول به مواد افزوده و در 210 میلی لیتر آب مقطر حل شد. ادامه مراحل کار مشابه فرمول شماره 1 می باشد (Earl, 1968).

2-3-2- تعیین ضخامت فیلم

ضخامت فیلم با یک میکرومتر دیجیتالی 0-25 میلی متر با قدرت تفکیک 0/001 میلی متر به طور تصادفی در 5 موقعیت تعیین شد و میانگین آن ها برای محاسبات WVP استفاده شد (Rhim, 2004).

2-3-3- آزمون مکانیکی

آزمون مکانیکی مطابق استاندارد ASTM, D882 و روش ارایه شده توسط Longares و همکاران انجام شد. این آزمون با دستگاه اینستران با مارک Zwick، مدل Z 2.5 ساخت کشور آلمان در شرایط آزمایشگاه (دمای 23 ± 2 درجه سانتیگراد و رطوبت $50 \pm 5\%$) انجام شد. فیلم ها بصورت نوارهای مستطیل شکل به طول 70 و عرض 20 میلی متر با تیغ جراحی بریده شده و بین دو

آماری نتایج پوشش مناسب جهت پوشش دهی گوشت گوسفند تازه و نگهداری آن بمدت 5 روز در دمای 4 درجه سانتیگراد استفاده خواهد شد.

2- مواد و روش ها

2-1- مواد

آلژینات سدیم از شرکت BDH انگلستان، مالتو دکسترین از شرکت Applichem انگلستان، گلوکز منویدرات، کلرید کلسیم، کربوکسی متیل سلولز، گلیسرول، سیلیکاژل، اسید استیک گلاسیال، کلروفرم، تیوسیانات سدیم تیتراژول 0/01 نرمال و یدور پتاسیم از شرکت MERCK آلمان، محلول معرف نشاسته، نمونه روغن مایع سویا بدون آنتی اکسیدان از شرکت روغن نباتی پارس فو، گریس تهیه شدند.

2-2- دستگاه ها

فنجانک های مخصوص ساخته شده برای آزمایش نفوذپذیری به بخار آب، واشر پلاستیکی مخصوص برای این اندازه گیری همراه با گیره فلزی مربوطه، کولیس، میکرومتر، خط کش، ترازو (با دقت 0/0001)، آون، آب مقطر ساز GFL 2104 آلمان، تیغ جراحی نمره 24 Health Care چین، صفحات پلکسی گلاس در ابعاد 20×30 ، مگنت مغناطیسی کوچک و متوسط، به همزن الکتریکی - مغناطیسی دماسنج دار (Heater Stirrer) تجهیز فن ایران، دستگاه اینستران Zwick آلمان، دسیکاتور و استومکر (Stomacher 400 circulator) Seward استفاده شدند.

2-3- روش ها

2-3-1- آماده سازی فیلم

در فرمولاسیون شماره 1، 5 گرم پودر آلژینات سدیم با 45 گرم دانه های دکستروز منویدرات (ترکیب قندی) بصورت خشک کاملاً مخلوط شده و سپس در 270 میلی لیتر آب مقطر در دمای اتاق حل شدند. برای یکدست شدن محلول، بشر محتوی مواد را در کیسه مخصوص ریخته و بمدت 10 دقیقه در استومکر با دور 200 rpm می گذاریم. پس از این مدت برای خارج ساختن حباب های هوا و همگن کردن بیشتر محلول، آن

آب مقطر تا لبه فیلم به این شرح می باشد: در فرمول شماره 1 با ضخامت فیلم 0/42 میلیمتر روز اول ارتفاع آب برای سه تکرار 2، 1/8 و 2/1 بود که به ترتیب در روز دوم به 1/9، 1/6 و 2 سانتیمتر تغییر کرد و برای فرمول شماره 2 با ضخامت فیلم 0/32 میلیمتر در روز اول 2/1، 1/9 و 2 و در روز دوم 1/8 و 1/9 ثبت گردیده است.

2-4-3-2- اندازه گیری سرعت انتقال اکسیژن

(OTR)

این آزمون مقایسه ای کیفی، با استفاده از روش Shiyi ou و همکاران در سال 2005 میلادی انجام شد که براساس اندازه گیری مقدار تغییر در عدد پراکسید روغن بدون آنتی اکسیدان استوار است. نمونه های روغن تازه بدون آنتی اکسیدان در فنجانک ها ریخته و روی دهانه آن ها را با لایه ای از دو نوع فیلم موجود پوشانده شد. عدد پراکسید نمونه شاهد در روز اول 0 بود. سپس فنجانک ها برای مدت 7 روز در شرایط آزمایشگاه با دمای 23 ± 2 درجه سانتیگراد و رطوبت $(50 \pm 5)\%$ قرار داده شده و در روز هفتم اعداد پراکسید محاسبه شدند.

جدول 1 داده های اولیه اندازه گیری خواص مکانیکی پوشش های

خوراکی آلژینات سدیم با آزمون اینستران

شماره	ϵ Break (mm) (تغییر)	Rm (MPa) (حداکثر نیرو در نمونه)
1	5/74	2/23
2	5/73	3
3	6/10	2/98
4	11/53	1/03
5	18/81	1/95
6	20/73	2/69

2-3-5- آزمون های آماری

طرح آماری مورد استفاده در این تحقیق بلوک های کامل بوده که دو نوع فرمول فیلم خوراکی از نظر ویژگی های مکانیکی و فیزیکی هر یک در سه تکرار بررسی شده اند. نرم افزار آماری بکار رفته SPSS 15.00 می باشد. برای بررسی معنی دار بودن اختلاف نتایج از آزمون Mann-Whitney Test استفاده شده است.

فک کششی دستگاه (که طول هر یک 17/23 میلی متر است) بسته شدند. نیروی اعمال شده 500 نیوتن بود. خصوصیات کششی در نرم افزار اینستران، بصورت دو پارامتر اصلی استرس در نقطه شکست بر حسب مگا پاسکال (حداکثر نیرو در قله منحنی = TS) و کرنش بر حسب میلی متر (تغییر طول نمونه در نقطه شکست = E) گزارش شدند.

2-3-4- آزمون فیزیکی

2-3-4-1- اندازه گیری میزان نفوذپذیری به بخار آب

(WVP)

این آزمون بر اساس روش Mchugh و همکاران (1993) که اصلاح شده استاندارد ASTM, E96 است، صورت گرفت. روش ASTM, E96 در تعیین نفوذپذیری به بخار آب فیلم های پلیمری آبگریز بکار می رود. در این روش مقاومت به انتقال جرم در فاز گازی طرفین فیلم در سطح فنجانکهای مخصوص ناچیز است اما در روش اصلاح شده که برای فیلم های آبدوست بکار می رود، نقش فشار جزئی بخار آب در فاصله هوای ساکن بین فیلم متصل شده به دهانه فنجانک تا سطح آب درون فنجانک هم لحاظ می شود. در هر دو روش اساس کار بر وزن سنجی استوار است. در این روش لایه ای از فیلم به اندازه سطح دهانه فنجانک با تیغ جراحی بریده می شود. داخل فنجانک ها 10 میلی لیتر آب مقطر ریخته شده و فاصله سطح آب تا فیلم اندازه گرفته شد. لایه فیلم را با گریس به سطح دهانه فنجانک چسبانده و با گیره فلزی مخصوص آن را تثبیت گردید. این فنجانک ها سپس توزین شده و داخل دسیکاتور قرارداده شده دهیم که بعد از مدت زمان 2 ساعت حالت تعادل می رسد، یعنی ارتباط افت وزن و زمان خطی می شود. سپس طی مدت 24 ساعت با بیش از 3 ساعت متوالی 5 توزین برای هر فنجانک انجام شد. تغییر وزن طی زمان برای تعیین میزان سرعت انتقال بخار آب از میان فیلم اندازه گیری می شود و بر تفاوت فشار جزئی در فیلم ها طی آزمایش تقسیم شده و ضرب در ضخامت فیلم جهت تعیین نفوذپذیری بکار می رود. در فنجانک ها قطر خارجی 5/5، قطر داخلی 3/5، ارتفاع 2/5، پهنای لبه 1 سانتی متر، سطح دهانه 23/75 سانتی متر مربع و ارتفاع

3- نتایج و بحث

3-1- آزمون مکانیکی

نمونه های شماره 1، 2 و 3 پوشش خوراکی آلژینات سدیم حاوی قند دکستروز منوهیدرات تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولز و نمونه های شماره 4، 5 و 6 پوشش خوراکی آلژینات سدیم با قند مالتودکسترین + 20 گرم گلیسرول تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولز هستند.

بر اساس نتایج آزمون (Mann-Whitney Test) دو نوع فرمولاسیون پوشش خوراکی شامل؛ 1- آلژینات سدیم با قند دکستروز منوهیدرات تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولز، 2- آلژینات سدیم با قند مالتودکسترین + 20 گرم گلیسرول تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولز در ویژگی مکانیکی ϵ Break (تغییر طول نمونه در لحظه شکست بر حسب میلی متر = E) اندازه گیری شده با دستگاه اینسترون تفاوت معنی دار نداشتند ($p = 0/050$). و همچنین در ویژگی مکانیکی RM (حداکثر نیرو در قله منحنی بر حسب مگاپاسکال = TS) اندازه گیری شده با دستگاه اینسترون هم تفاوت معنی دار نداشتند ($p = 0/127$).

علیرغم معنی دار نبودن از نظر آماری مقادیر TS در فرمولاسیون دارای قند مالتودکسترین اندکی کمتر و مقادیر E آن بیشتر بوده است.

در مطالعه ای که Rhim(2004) و همکاران انجام دادند، اثر تیمار فیلم آلژینات سدیم با کلرید کلسیم به دو روش غوطه وری و اختلاطی بررسی شد. بعد از تیمار با CaCl_2 مقادیر TS افزایش و E کاهش یافت. مقدار تغییرات به روش کار و غلظت CaCl_2 بستگی داشته و در روش غوطه وری بیشتر بوده است. در روش غوطه وری زمان تیمار و غلظت CaCl_2 موثر است. افزایش غلظت CaCl_2 و زمان غوطه وری یا عبارتی پیشرفت تشکیل اتصالات عرضی بین گروه کربوکسیل آلژینات و یونهای Ca^{++} باعث این تغییر می شود.

جدول 2 نتایج اولیه اندازه گیری نفوذ پذیری به بخار آب (WVP) پوشش های خوراکی آلژینات سدیم

مقدار WVP پوشش	نمونه فیلم خوراکی
0/065657	میانگین پوشش خوراکی آلژینات سدیم با قند دکستروز منوهیدرات تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولز در 3 تکرار
0/034536	میانگین پوشش خوراکی آلژینات سدیم با قند مالتودکسترین + 20 گرم گلیسرول تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولز در 3 تکرار

Olivas(2008) و همکاران به فیلم آلژینات کلسیم انواعی از پلاستی سایزرها مانند فروکتوز، گلیسرول، سوربیتول و پلی اتیلن گلیکول (PEG8000) را اضافه کردند. در تمام فیلم ها با افزایش RH محیط و افزودن پلاستی سایزرها TS کاهش و E افزایش داشته است. آب هم مشابه پلاستی سایزرها عمل کرده، لذا افزایش RH محیط اثری مشابه افزودن پلاستی سایزرها را دارد. پلاستی سایزرها به فیلم برای اصلاح خواص مکانیکی، افزایش انعطاف پذیری و کاهش احتمال شکنندگی فیلم ها اضافه می شود، زیرا پلاستی سایزرها پیوندهای درون ملکولی در بین زنجیره های پلیمر را کاهش می دهد. این نتایج با نتایج کار حاضر همخوانی دارد، مقادیر TS در فرمولاسیون دارای قند مالتودکسترین حاوی پلاستی سایزر گلیسرول، کمتر و مقادیر E آن بیشتر از فرمولاسیون دارای دکستروز منوهیدرات و بدون گلیسرول است.

در مطالعه Pranoto(2005) و همکاران اثرات افزودن مقادیر مختلف روغن سیر به فیلم های آلژیناتی بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ضد میکروبی آنها بررسی شد. TS و E با افزودن 0/3 و 0/4 v/v% به ترتیب بطور معنی داری کاهش و افزایش یافتند. که احتمالاً "بدلیل برهمکنش یونهای کلسیم با روغن سیر و کمک به انجام این واکنشها می دانند.

Turhan(2004) و همکاران نفوذپذیری به بخار آب، خواص کشش پذیری و حلالیت فیلم های خوراکی متیل سلولزی را بررسی کردند. بیشترین مقدار TS در فیلم

نسبت به شاهد معنی دار نبودند اما در روش غوطه وری کاهش معنی داری روی داد که به ایجاد پیوندهای عرضی آلزینات با یون کلسیم نسبت داده می شود و تصور بر این است که اتصالات عرضی یونی، تحرک اجزای پلیمر را کاهش داده که موجب کاهش انتقال بخار آب از میان شبکه فیلم می شود.

(Tapia(2007) و همکاران اعلام کرده اند که گلیسرول بمنظور نرم کنندگی به فرمولاسیون فیلم افزوده می شود. پلاستی سایزرها تحرک زنجیره های پلیمر را با پر کردن فضاهای خالی بین شبکه پلیمر، افزایش می دهند و نیروهای پیوندی درون ملکولی کاهش یافته، شکنندگی کم، آبدوستی و قابلیت انتقال گاز و بخار آب زیاد می شود.

گلیسرول در غلظت های بالای $1/5\%w/v$ مقاومت به بخار آب را بهبود می بخشد و نیز افزایش غلظت گلیسرول تا $1/75\%v/v$ مقاومت به بخار آب افزایش یافته اما غلظت های بالاتر باعث کاهش آن می شود.

بنا به گزارش (Guilbert(1996) و همکاران افزودن پلاستی سایزر با کاهش پیوندهای درون ملکولی بین زنجیره های پلیمر، خواص فیلم را اصلاح کرده و WVP را افزایش می دهد. علیرغم این یافته فیلم های دارای فروکتوز و سوربیتول WVP کمتری را نسبت به فیلم های بدون پلاستی سایزر نشان دادند. از آنجائیکه فیلم های بدون پلاستی سایزر بسیار شکننده اند، این امکان وجود دارد که منافذ بسیار ریزی داشته باشند که سرعت انتقال بخار آب را افزایش دهند. از نظر آماری WVP فیلم های حاوی گلیسرول و انواع بدون پلاستی سایزر تفاوت معنی داری نداشتند.

(Rodriguez(2006) و همکاران دریافتند که استفاده از پلاستی سایزر گلیسرول در فیلم های نشاسته در WVP نسبت به انواع بدون پلاستی سایزر تفاوت معنی داری ایجاد نکرده است.

(Pranoto(2005) و همکاران نشان دادند که بعد از استفاده از $0/4\%v/v$ روغن سیر در فیلم آلزیناتی WVP افزایش معنی دار می یابد. احتمالاً این پدیده بعلت خواص آبدوستی روغن سیر روی داده که با شرکت روغن سیر در برهمکنشهای درون ملکولی شبکه

ساخته شده با آب مشاهده شد و افزودن اتانول و پلی اتیلن گلیکول PEG400 آن را کاهش دادند. افزایش غلظت PEG400، TS را کاهش بیشتری داد. TS های بالا را به پیوندهای هیدروژنی متعدد بین زنجیره های MC نسبت می دهند. این پیوندها موجب چسبندگی و انعطاف پذیری اندک فیلم های بدون پلاستی سایزر می شوند. با وارد شدن PEG در شبکه MC رقابتی در ایجاد پیوند هیدروژنی MC-MC و MC-PEG ایجاد می شود. در نتیجه برهمکنشهای مستقیم بین زنجیره های MC عمدتاً "بعلت تشکیل پیوندهای هیدروژنی با PEG و تاحدی هم بدلیل اثر بلوکه کنندگی PEG های با وزن ملکولی بالا روی زنجیره های MC کم می شود. افزایش غلظت PEG400 بطور معنی داری تشکیل پیوندهای هیدروژنی را افزایش داده و TS کم و انعطاف پذیری فیلم (E) زیاد می شود.

(Rojas-Graü(2007) و همکاران نشان دادند که استفاده از روغنهای اساسی گیاهی (= essential oils) (EOs) و ترکیبات روغنی (OCs) (oil compounds) موجب کاهش TS و افزایش E بطور معنی دار می شود

3-2- آزمون های فیزیکی

3-2-1- اندازه گیری WVP

بر اساس نتایج آزمون (Mann-Whitney Test) دو نوع فرمولاسیون پوشش خوراکی شامل؛ 1- آلزینات سدیم با قند دکستروز منوهیدرات تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولز، 2- آلزینات سدیم با قند مالتودکسترین + 20 گرم گلیسرول تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولز در ویژگی WVP : نفوذپذیری به بخار آب تفاوت معنی دار نداشتند (0/127 p=). در کل اعداد مربوط به فرمولاسیون دارای قند مالتودکسترین و پلاستی سایزر گلیسرول اندکی بیشتر بودند.

در مطالعه ای (Rhim(2004) و همکاران اعلام کردند که عوامل موثر در اندازه گیری WVP روش تهیه فیلم و شرایط اندازه گیری هستند. با افزودن مقادیر زیاد گلیسرول WVP بیشتر و یا با افزایش دما کمتر می شود. WVP فیلم ها تا حد زیادی از نوع روش تیمار با کلرید کلسیم تاثیر می پذیرند. در فیلم های اختلاطی تغییرات

مالتودکسترین + 20 گرم گلیسرول تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولوز در ویژگی OTR: سرعت انتقال اکسیژن تفاوت معنی دار داشتند ($p=0/034$). ساختمان فیلم آلزینات از غلظت کاتیون های چند ظرفیتی در ژل (کلسیم)، سرعت افزودن کاتیون، زمان قرارگیری در معرض کاتیون، PH، دما و سایر ترکیبات سازنده مانند هیدروکلوئیدها اثر می پذیرد. یونهای کلسیم با اتصالات یونی زنجیره های پلیمر آلزینات را به یکدیگر وصل کرده و موجب افزایش پیوندهای هیدروژنی می شود (Miller, et al 1997). نتایج در تحقیق (Rojas-Graü(2007 و همکاران نشان می دهند که فیلم ترکیبی آلزینات- پوره سیب عایق خوبی برای اکسیژن است. مقدار نفوذپذیری این نوع فیلم نصف فیلم ترکیبی پکتین- پوره سیب است، یعنی نوع کربوهیدرات بکار رفته در فرمولاسیون روی مقدار OTR موثر است. با افزودن روغن علف لیمو و سیترال به میزان w/w%0/5 کاهش جزئی در OTR مشاهده شد.

در تحقیق حاضر هم احتمالاً نوع کربوهیدرات مالتودکسترین اثر اصلی و تاحدی هم افزودن ترکیب روغنی گلیسرول باعث کاهش معنی دار OTR نسبت به فرمول دیگری شده است. کاهش OTR موجب کاهش اکسیداسیون چربی (رنسیدیتی)، اکسیداسیون میوگلبین (قهوه ای شدن رنگ)، کاهش تصعید مواد فرار از محصول و جلوگیری از نفوذ مواد فرار از محیط می شود.

4- نتیجه گیری

در ارزیابی خواص مکانیکی شامل TS (حداکثر نیرو در قله منحنی بر حسب مگاپاسکال) و E (تغییر طول نمونه در لحظه شکست بر حسب میلی متر) با دستگاه اینستران بین دو نمونه فرمولاسیون آلزینات سدیم با قند دکستروز منوهیدرات تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولوز (فرمول اول) با پوشش خوراکی آلزینات سدیم با قند مالتودکسترین + 20 میلی لیتر گلیسرول تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولوز (فرمول دوم) تفاوت معنی داری مشاهده نشد.

ساختمانی فیلم آلزینات موجب افزایش رطوبت انتقال یافته از طریق فیلم می شود.

(Turhan(2004 و همکاران اعلام کردن که افزودن پلاستی سایزر به ماتریکس پلیمر موجب افزایش WVP می شود. مثلاً با افزودن PEG400، این ترکیب در ماتریکس پلیمر شرکت کرده و نیروهای جاذب بین زنجیره های متیل سلولوز را کاهش داده، در نتیجه فضای آزاد و حرکت افزایش یافته و ملکولهای آب به راحتی پخش شده، WVP زیاد می شود.

(Rojas-Graü(2007 و همکاران نشان دادند که استفاده از روغنهای اساسی گیاهی (= essential oils) و ترکیبات روغنی (EOs = oil compounds) موجب تغییری در WVP نشد. احتمالاً به این دلیل که این مواد اغلب از ترکیبات شبه ترپن بوده و لیپید نیستند. (Hernandez(1994 دریافت که انتقال بخار آب عمدتاً از طریق بخش آبدوست فیلم رخ داده و به نسبت بخش آبدوست/آبگریز ترکیبات فیلم وابسته است.

جدول 3 نتایج اولیه اندازه گیری سرعت انتقال اکسیژن (OTR) پوشش های خوراکی آلزینات سدیم (با استفاده از روغن سویا ی تازه بدون آنتی اکسیدان) با ارزیابی تغییر عدد پراکسید

مقدار عدد پراکسید پوشش	نمونه فیلم خوراکی
8/7	میانگین پوشش خوراکی آلزینات سدیم با قند دکستروز منوهیدرات تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولوز در 3 تکرار
3	میانگین پوشش خوراکی آلزینات سدیم با قند مالتودکسترین + 20 میلی لیتر گلیسرول تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولوز در 3 تکرار

3-2-2- اندازه گیری سرعت انتقال اکسیژن (OTR)

بر اساس نتایج آزمون (Mann-Whitney Test) دو نوع فرمولاسیون پوشش خوراکی شامل؛ 1- آلزینات سدیم با قند دکستروز منوهیدرات تیمار شده با کلرید کلسیم و کربوکسی متیل سلولوز، 2- آلزینات سدیم با قند

6- منابع

- [1] Pérez-Gago MB, Nadaud P, Krochta JM. Water vapor permeability, solubility and tensile properties of heat-denatured versus native whey protein films. *Journal of Food Science* 1999; 64(6) 1034-1037.
- [2] Tharanathan RN. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology* 2003; 14: 71-78.
- [3] Lee JY, Park HJ, Lee CY, Choi WY. Extending shelf-life of minimally processed apples with edible coatings and antibrowning agents. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 2003; 36: 323-329.
- [4] Weber CJ, Haugaard V, Festersen R, Bertelsen G. Production and applications of biobased packaging materials for food industry. *Food Additives and Contaminants* 2002; 19: 172-177.
- [5] Quattara B, Simard RE, Piette G, Begin A, Holley RA. Diffusion of acetic and propionic acids from chitosan-based antimicrobial packaging films. *Journal of Food Science* 2000; 65(5) 768-773.
- [6] Mancini F, McHugh TH. Fruit-alginate interactions in novel restructured products. *Nahrung* 2000; 44(3) 152-157.
- [7] Sime WJ. Alginates. In P. Harris Ed., *Food Gels* 1990; 53-58.
- [8] Rhim JW. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 2004; 37: 323-330.
- [9] Olivas GI, Barbosa-Cánovas GV. Alginate-calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. *LWT* 2008; 41: 359-366.
- [10] Guilbert S, Biquet B. Edible films and coatings. In *Food Packaging Technology* 1996; New York: VCH Publisher, Inc.
- [11] Sothornvit R, Krochta JM. Plasticizer effect on oxygen permeability of β -lactoglobulin films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2000; 48: 6298-6302.
- [12] Cisneros-Zeballos L, Krochta JM. Internal modified atmospheres of coated fresh fruits and vegetables: Understanding relative humidity effects.



نمودار 1 میزان تغییر طول نمونه در لحظه شکست



نمودار 2 حداکثر نیرو در قله منحنی

خواص فیزیکی هم ارزیابی شدند که در نفوذپذیری به بخار آب تفاوت معنی دار نبود اما در سرعت انتقال اکسیژن فرمولاسیون دوم کاهش معنی داری را نشان داد و برای هدف داشتن پوشش نسبتاً عایق در برابر عبور اکسیژن مناسب است.

5- تشکر و قدر دانی

در پایان از راهنمایی ها و پیگیری های مستمر استاد ارجمند، جناب آقای دکتر محمدحسین عزیزی و سایر اساتید و مربیان گرامی انستیتو تحقیقات و دانشکده تغذیه و صنایع غذایی کشور- دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، اساتید گروه فیزیوتراپی دانشگاه تربیت مدرس، آقای مهندس شمس و سایر دوستان عزیز که در انجام این پروژه همکاری داشتند، صمیمانه سپاسگزارم.

- modified producer for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science* 1993; 58(4) 899-903.
- [20] Standards test method for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM2002; E96.
- [21] Ou Sh, Wang Y, Tang Sh, Huang C, Jackson MG. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Engineering* 2005; 70: 205-210.
- [22] Tapia MS, Rojas-Graü MA, Carmona A, Rodríguez FJ, Soliva-Fortuny R, Martín-Belloso O. Use of alginate- and gellan-based coatings for improving barrier, texture and nutritional properties of fresh-cut papaya. *Food Hydrocolloids* 2007; 10: 1-11.
- [23] Rodríguez M, Osés J, Ziani K, Mate JI. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International* 2006; 39: 840-846.
- [24] Hernandez E. Edible coatings for lipids and resins. *Edible coatings and films to improve food quality* 1994; 279-304. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co..
- [25] Miller KS, Krotcha JM. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science & Technology* 1997; 8: 228-237.
- Journal of Food Science* 2002; 67: 1990-1995.
- [13] Nazan Turhan K, Sahbaz F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *Journal of Food Engineering* 2004; 61: 459-466.
- [14] Pranoto Y, Salokhe VM, Rakshit SK. Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil. *Food Research International* 2005; 38: 267-272.
- [15] Rojas-Graü MA, Avena-Bustillos RJ, Olsen C, Friedman M, Henika PR, Martín-Belloso O, Pan Zh, McHugh TH. Effects of plant essential oils and compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of alginate-apple puree edible films. *Journal of Food Engineering* 2007; 81: 634-641.
- [16] Earle RD. Method of preserving foods by coating same. U.S. Patent 3,395,024; July 30(1968).
- [17] Standards test method for tensile properties of tin plastic sheeting. ASTM 2002; D 882.
- [18] Longares A, Monahan FJ, Ó Riordan ED, Ó Sallivan M. Physical properties and sensory evaluation of films of varying thickness. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 2004; 37: 545-550.
- [19] McHugh TH, Avena-Bustillos RJ, Krotcha JM. Hydrophilic edible film:

Evaluation of mechanical and physical properties of Calcium- alginate edible films

Berenji Ardestani, S.¹, Azizi, M. H.^{2*}, Zohourian, G.³, Hadian, Z.⁴, Amiri, Z.⁵

1- M.Sc. Food Science and Technology, Tarbiat Modares University

2- Associate Professor of Food Science and Technology, Tarbiat Modares University

3- Instructor of Food Science and Technology, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University M.C.

4- Research Assistant, National Nutrition and Food Industry Research Center, Shahid Beheshti University M.C.

5- Instructor of Food Science and Technology, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University M.C.

(Received:87/2/15 Accepted:87/11/8)

In this study two film-forming formulations were prepared. First one was prepared by slowly adding 5gr of sodium alginate & 45gr of dextrose monohydrate in 270ml of distilled water which constantly stirred. Second formulation was as the first one, but we substituted dextrose monohydrate by maltodextrine and added 20gr glycerol in 210ml distilled water. 50cc film solutions were extended on the 30*40cm polystyrene glass plates which covered by polyethylene selofan. Films dried after 45h in 23±2°C & RH50±5%. The dried film layers were immersed for 30" in second solution that was prepared by slowly adding 2.74gr of calcium chloride & 0.9gr of carboxy methylcellulose in 49ml of distilled water which constantly stirred. Film thickness was measured using a digital micrometer at a 0.001mm accuracy. Mechanical properties including tensile strength (TS) and elongation at break (E) were evaluated by a Instron Machine (Zwick, Model Z 2.5). Results had no statistical significant differences between 2 film formulations. Physical properties including WVP (Water Vapor Permeability) & OTR (Oxygen Transformation Rate) were measured. WVP results had no statistical significant differences between 2 film formulations but OTR in second formulation had a significant decrease. Finally, by all aspects like decrease moisture loss, lipid & myoglobin oxidation, volatile compounds loss and volatile compounds absorb during storage, we recognize second film formulation as a suitable one.

Key words: Calcium alginate, Edible films, Mechanical and Physical properties.

* Corresponding author E-mail address: azizim@modares.ac.ir