بررسی تاثیر کتیرا، گلیسرول و روغن روی خصوصیات فیلم خوراکی بر پایه نشاسته سیب‌زمینی

محمد فاضل[۱]، محمد حسین عزیزی[۲*]، سلیمان عباسی[۲] و محسن برزگر[۲]

۱- دانش‌آموخته دکتری تخصصی علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
(تاریخ دریافت: ۸۷/۳/۱۷ تاریخ پذیرش:۸۹/۶/۱۰)

چکیده

به دلیل معایب متعدد مواد بسته‌بندی سنتزی از قبیل مهاجرت به مواد غذایی، ایجاد آلودگی زیست محیطی، مشکل بازیافت، گران بودن مواد اولیه و بالا بودن هزینه تولید آنها، همچنین برای بهبود خصوصیات فیلم‌های بر پایه نشاسته، در این تحقیق برای اولین بار نوعی فیلم خوراکی از مخلوط نشاسته و صمغ ایرانی کتیرا تهیه و خصوصیات آن بررسی گردید. بدین منظور ابتدا فیلم مخلوط نشاسته سیب‌زمینی، کتیرا (۵-۱٪)، نرم کننده گلیسرول (۴۰-۱۰٪) و روغن آفتابگردان (۲۰-۰٪) حاوی امولسیفایر در غلظت‌های مختلف فرموله و خصوصیات مکانیکی (مقاومت به کشش و میزان کشش پذیری)، نوری، حلالیت و نفوذپذیری به بخار آب آنها اندازه‌گیری شدند. بر اساس نتایج حاصله، مقادیر مختلف کتیرا، گلیسرول و روغن بر خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های خوراکی بر پایه نشاسته سیب‌زمینی موثر بودند. کتیرا مقاومت به کشش را افزایش و میزان رنگ را کاهش داد، درحالیکه گلیسرول باعث کاهش مقاومت به کشش و افزایش میزان کشش‌پذیری گردید. همچنین روغن آفتابگردان حلالیت و نفوذپذیری به بخار آب را کاهش و میزان کشش‌پذیری را افزایش داد. در پایان مقدار ۲٪ کتیرا، ۳۰٪ گلیسرول و ۱۷٪ روغن آفتابگردان به عنوان نقطه بهینه خصوصیات فیلم خوراکی بر پایه نشاسته تعیین گردید.

کلید واژه گان: فیلم خوراکی، نشاسته سیب‌زمینی، صمغ کتیرا، خواص مکانیکی، نفوذ پذیری به بخار آب

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر به علت افزایش مصرف پلاستیک‌ها و با توجه به طول عمر بالای آنها و تقریبا زیست‌تخریب‌پذیر نبودن آنها، سنتز پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر افزایش یافته است [۱و۲]. یک گروه از این پلیمرها، فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی است [۳و۴].

در صنایع غذایی از فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی، برای حفظ کیفیت و افزایش ماندگاری غذاها استفاده می‌شود [۵و۶]. همچنین فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی مانعی در برابر انتقال رطوبت، آروما، اکسیژن، طعم و روغن بوده و باعث افزایش کیفیت و ماندگاری غذاها می‌شوند [۷].

مواد اصلی تشکیل‌دهنده فیلم‌های خوراکی پروتئین‌ها، چربی‌ها و پلی‌ساکاریدها می‌باشند که می‌توانند به تنهایی یا در ترکیب با هم استفاده شوند [۴و۸]. پروتئین و پلی‌ساکارید به طور معمول مانع خوبی در برابر اکسیژن در رطوبت نسبی متوسط و کم بوده و خصوصیات فیزیکی مطلوبی دارند اما قدرت ممانعت‌کنندگی

*مسئول مکاتبات: azizit_m@modares.ac.ir

آنها در برابر انتقال بخارآب به دلیل ماهیت آب‌دوستشان ضعیف می‌باشد. در مقابل فیلم‌های تهیه شده از مواد لیپیدی خصوصیات ممانعت‌کنندگی خوبی در برابر بخارآب داشته اما کدر، غیر شفاف و نسبتاً غیرقابل انعطاف هستند [۷].

پلی‌ساکاریدهای مورد استفاده در تهیه فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی شامل نشاسته، کربوهیدرات‌های غیرنشاسته‌ای، صمغ‌ها و فیبرها است [۵و۹]. از نشاسته می‌توان بدون اصلاح شیمیایی و یا بعد از اصلاح شیمیایی (مانند هیدروکسی پروپیله کردن) یا فیزیکی (مانند ژلاتینه کردن) به عنوان فیلم استفاده کرد [۱۰و۱۱].

فیلم‌های نشاسته قابلیت خوراکی داشته و نفوذپذیری کمی به اکسیژن دارند. همچنین در مقایسه با فیلم‌های خوراکی غیر نشاسته‌ای بطور معمول هزینه کمتری دارند. فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی بطور معمول در محصولات نانوایی، قنادی، کره‌ها و محصولات گوشتی قابل استفاده است [۱۱و۱۲]. یکی از معایب فیلم‌های نشاسته مقاومت رطوبتی پایین آنها است. برای افزایش مقاومت به رطوبت نشاسته از راه‌کارهای مختلفی استفاده می‌شود. افزودن بسپارهای آبگریز مانند موم طبیعی یا پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر غیر حساس به رطوبت، استیلاسیون یا استریفیکاسیون گروه‌های هیدروکسیل بوسیله انیدرید پروپیونیک اسید و یا مخلوط کردن نشاسته با یک بسپار زیست تخریب پذیر دیگر مانند پلی‌استرها، سلولز استات و غیره باعث افزایش مقاومت به رطوبت فیلم نشاسته می‌شود [۴و۶].

از چندقندی‌های غیرنشاسته‌ای می‌توان به صمغ کتیرا اشاره کرد. کتیرا از گیاه گون که گونه‌ایی از جنس *آستراگالوس* (*Astragalus*) است، تولید می‌شود. ایران به علت داشتن تنوع آب و هوایی و مناطق صحرایی و کوهستانی، محیط مناسبی برای رشد این گیاه است. از طرفی مشخص شده است که بهترین صمغ کتیرا در ایران تولید می‌گردد. کتیرا در بازار تجارت به صورت قطعات مسطح، نوار مانند، چین خورده، رشته‌ای شکل ونامنظم به رنگ‌های سفید یا مایل به زرد و غالبا کدر (به ندرت شفاف) موجود است [۱۳].

فیلم‌های پروتئینی و پلی‌ساکاریدی اغلب سخت و شکننده هستند. افزودن نرم کننده سبب کاهش برهم‌کنش‌های موجود در ساختار بسپار شده و باعث بهبود انعطاف‌پذیری، افزایش میزان کشش‌پذیری، کاهش مقاومت به کشش و کاهش خاصیت ممانعت کنندگی فیلم در برابر انتقال رطوبت، اکسیژن، آروما و روغن می‌شود [۹و۱۱و۱۲].

در این مطالعه از نشاسته سیب‌زمینی همراه با روغن آفتابگردان، گلیسرول و صمغ کتیرا، فیلم‌های خوراکی تهیه و خصوصیات مکانیکی (مقاومت به کشش و میزان کشش‌پذیری)، نوری (شفافیت و رنگ)، حلالیت و نفوذپذیری به بخار آب آنها اندازه‌گیری گردید.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

از گلیسرول (مرک، آلمان)، روغن آفتابگردان (سیگما، آمریکا) ، توئین ۸۰ (مرک، آلمان)، اتانول (مرک، آلمان)، صمغ کتیرا از نوع نواری یا مفتولی (بازاهای محلی) و سیب‌زمینی (رقم آگریا، جهاد کشاورزی استان شهرکرد) استفاده گردید.

۲-۲- استخراج نشاسته از سیب‌زمینی

در ابتدا سیب‌زمینی‌های شسته و پوست گیری شده، آسیاب و داخل آب ریخته شد. مخلوط برای مدت یک ساعت همزده و سپس الک گردید تا قسمت‌های فیبری و نامحلول آنرا جدا گردد. در ادامه مخلوط الک شده برای مدت یک شبانه روز به حال سکون رها شد تا نشاسته رسوب کند. نشاسته رسوب کرده جمع آوری و در آون خلا در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. در پایان نشاسته خشک شده، آسیاب گردیده و با استفاده از الک با مش ۴۰ الک شد.

۲-۳- تهیه فیلم

در یک بالن ml ۵۰۰ کاملا خشک و تمیز مقدار مشخصی از کتیرا توزین و به آن ml ۳ اتانول اضافه شد تا سوسپانسیونی یکنواخت به دست آید. سپس به آن ml ۶۰ آب افزوده و برای ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوط شد تا ژلی یکنواخت تهیه شود. در ادامه ۵ گرم نشاسته که در ml ۴۰ آب بصورت سوسپانسیون در آمده بود، به ژل کتیرا اضافه شد و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی یکنواخت گردید. بعد از مخلوط شدن نشاسته و کتیرا، مقدارهای مشخصی روغن آفتابگردان (حاوی ۵٪ توئین ۸۰ به عنوان امولسیفایر) و

گلیسرول به مخلوط اضافه و برای ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی مخلوط گردید. در ادامه از روتاری برای ژلاتینه کردن نشاسته در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه استفاده شد. پس از ژلاتینه کردن نشاسته، مخلوط فیلم روی پلکسی گلاس پهن و به مدت ۲۴ ساعت در داخل ژرمیناتور در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۵۰٪ قرار گرفت تا فیلم خشک شود. در انتها فیلم خشک شده را به آرامی از روی پلکسی گلاس جدا و به مدت ۴۸ ساعت در داخل ژرمیناتور در شرایط ذکر شده قرار داده شد تا فیلم مشروط شود. عمل مشروط کردن (Conditioning) بر اساس استاندارد ASTM D882-88 انجام گردید.

۲-۴- تعیین میزان نفوذپذیری به بخارآب

آزمون‌های نفوذپذیری به بخارآب (WVP) فیلم‌های خوراکی طبق روش اصلاح شده ASTM 15.09: E 96 صورت گرفت. برای انجام این آزمون از فنجان‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۳ cm و ارتفاع ۳/۵ cm استفاده شد. فنجان‌ها محتوی ۸ ml آب مقطر است که باعث ایجاد رطوبت نسبی ۱۰۰٪ در فضای داخل فنجان می‌گردد. نمونه‌های فیلم که لبه‌های آنها گریسی شده است روی فنجان‌ها قرار گرفته و با واشر لاستیکی و گیره، محکم و آب‌بندی گردید. سپس فنجان‌ها درون دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند و دسیکاتور در داخل ژرمیناتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد گذاشته شد. فنجان‌ها هر ۱۲ ساعت یک بار توزین و میزان افت وزنی با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ تعیین گردید. میزان نفوذپذیری به بخارآب با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد: در این رابطه Δm افت وزنی مربوط به فنجان، A سطح در معرض (۷/۰۶ cm^2)، Δt زمان، x ضخامت و Δp اختلاف فشار جزئی بین درون و بیرون فنجان می‌باشد که این اختلاف فشار در رطوبت ۱۰۰ درصد و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، ۳/۱۷۹ کیلوپاسکال (با استفاده از جدول بخار اشباع) در نظر گرفته شد.

$$wvp=\frac{\Delta m\times x}{A\times\Delta t\times\Delta P}$$

۲-۵- تعیین ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها

آزمون‌های مکانیکی فیلم ها بر طبق روش اصلاح شده ASTM D882-88صورت گرفت. فیلم‌ها در قطعات ۱×۷ سانتی‌متر بریده و تحت شرایط رطوبت نسبی ۵۰٪ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مشروط شدند. قبل از انجام آزمون اینستران روی نمونه‌ها، ضخامت آنها در ۵ نقطه اندازه‌گیری گردید. در اینستران فاصله بین دو فک ۵۰ میلی‌متر و سرعت حرکت فک بالایی ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه و فک پایینی ثابت بود. مقاومت به کشش بوسیله تقسیم بیشینه نیرو بر سطح اولیه و میزان کشش‌پذیری بوسیله تقسیم میزان کشش در لحظه پاره شدن نمونه فیلم بر طول اولیه فیلم بدست آمدند. باید توجه داشت که نمونه‌های فیلم باید از نواحی مرکزی آن پاره شوند.

۲-۶- اندازه‌گیری حلالیت

برای انجام آزمون، فیلم‌ها در ابعاد ۲×۲ cm^2 بریده شده و به مدت ۲۴ ساعت داخل آون (دمای ۱۰۰ °C) قرار گرفتند. سپس نمونه‌های خشک شده، توزین (M_1) و داخل بشرهای حاوی ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شد. بشرها داخل انکوباتور شیکردار (۷۰ rpm و دمای ۲۵ °C) به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. سپس قطعات باقی‌مانده داخل آون (دمای ۱۰۰ °C) برای ۲۴ ساعت قرار گرفتند و در پایان توزین شدند (M_2). حلالیت فیلم‌ها با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید. در این رابطه M_1 ماده خشک اولیه فیلم و M_2 ماده خشک نامحلول فیلم می‌باشد.

$$Solubility(\%)=\frac{M_1-M_2}{M_1}\times100$$

۲-۷- تعیین رنگ فیلم‌ها

با استفاده از رنگ‌سنج هانترلب پارامترهای a^* (قرمزی- سبزی)، b^* (آبی-زردی) و L^* (شفافیت- کدورت) اندازه‌گیری شد. رنگ فیلم‌ها با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$C=\sqrt{(a^*)^2+(b^*)^2}$$

۲-۸- تجزیه آماری

از طرح آماری روش سطح پاسخ یا RSM (Response Surface Method) طرح مرکب مرکزی یا CCD (Central Composite Design) با ۳ متغیر و ۴ نقطه مرکزی (Center Points) استفاده و کلیه آزمایش‌ها در ۳ تکرار انجام گردید. سطوح مورد آزمون در جدول ۱ ذکر شده است. درصد کتیرا، گلیسرول و روغن بر اساس مقدار نشاسته است.

جدول ۱ سطوح مورد آزمایش در طرح آماری RSM

	$-\alpha$	-1	۰	$+1$	$+\alpha$
کتیرا (٪)	۰	۱	۲/۵	۴	۵
گلیسرول (٪)	۱۰	۱۶	۲۵	۳۴	۴۰
روغن (٪)	۰	۴	۱۰	۱۶	۲۰

۳- نتایج و بحث

نتایج بدست آمده در این تحقیق در جدول ۲ آمده است که به صورت مجزا هر کدام از آنها بررسی می‌گردد. همچنین به دلیل زیاد بودن تعداد گراف‌های RSM، فقط چند نمونه از آنها در شکل ۱ آورده شده است. در ضمن در جدول ۳ مقادیر ضرایب مدل رگرسیون برازش شده برای پاسخ‌های مورد مطالعه آورده شده است.

۳-۱- نتایج اینستران (مقاومت به کشش و میزان کشش‌پذیری)

نتایج اینستران بیانگر این مطب بود که افزایش مقدار کتیرا باعث افزایش مقاومت به کشش (TS) فیلم در سطح اطمینان ۹۰٪ گردید درصورتیکه افزایش گلیسرول و روغن در سطح اطمینان ۹۹٪ باعث کاهش میزان مقاومت به کشش گردید.

گلیسرول در سطح اطمینان ۹۹٪ و روغن در سطح اطمینان ۹۰٪ باعث افزایش میزان کشش پذیری فیلم نشاسته می‌شود. با این وجود میزان کتیرا در میزان کشش پذیری فیلم تاثیری نداشت. همچنین نتایج بیانگر این مطلب بود که گلیسرول و روغن اثر هم‌افزایشی خوبی دارند. این اثر در غلظت‌های گلیسرول بیشتر از ۲۵٪ و روغن بیشتر از ۵٪ بسیار عالی است (شکل B.۱).

گلیسرول و روغن بین زنجیره‌های نشاسته (آمیلوز و آمیلوپکتین) قرار گرفته و باعث کاهش میزان نیروی بین مولکولی بین زنجیره‌های آمیلوز و آمیلوپکتین می‌شود، به همین علت زنجیره‌های آمیلوز و آمیلوپکتین روی یکدیگر بهتر حرکت کرده و همین امر باعث افزایش میزان کشش‌پذیری فیلم و کاهش مقاومت به کشش فیلم می‌شود [۹،۱۴،۱۵،۱۶].

نتایج Rodrigues و همکاران بیانگر این مطلب بود که اگر مقدار گلیسرول از صفر به ۲۰٪ افزایش یابد، مقاومت به کشش فیلم‌های نشاسته از حدود ۴۴ مگاپاسکال به حدود ۲۰ مگاپاسکال کاهش ولی در مقابل میزان کشش‌پذیری از حدود ۶٪ به ۱۲٪ افزایش می‌یابد. همچنین این محققین دریافتند که اگر توئین ۲۰ در ساختار فیلم فاقد گلیسرول استفاده گردد، مقاومت به کشش تا حدود ۴۲ مگاپاسکال کاهش و میزان کشش‌پذیری تا حدود ۵/۵٪ کاهش می‌یابد که البته این کاهش معنی‌دار نیست. درصورتیکه اگر از توئین ۲۰ در فیلم حاوی ۲۰٪ گلیسرول استفاده کنیم مقاومت به کشش تا حدود ۲۳ مگاپاسکال افزایش و میزان کشش‌پذیری تا حدود ۵٪ کاهش می‌یابد و این مطلب بیانگر آن است که گلیسرول و توئین ۲۰ دارای اثر هم‌افزایشی هستند [۹].

نتایج Perez-Mateos و همکاران در بررسی تاثیر روغن آفتابگردان روی فیلم‌های ژلاتین بیانگر این مطلب بود که افزایش مقدار روغن تا حدود ۱٪ محلول فیلم، مقاومت به کشش فیلم از حدود ۴ مگاپاسکال به ۲ مگاپاسکال کاهش و میزان کشش‌پذیری فیلم از حدود ۲۳۰٪ به ۱۷۰٪ کاهش می‌یابد. علت کاهش میزان کشش‌پذیری فیلم ژلاتین در اثر روغن، کشش‌پذیری بسیار بالای فیلم ژلاتین است که روغن باعث سست شدن بافت فیلم می‌شود [۱۶]. البته در مطالعه حاضر، در اثر افزایش مقدار روغن، مقاومت به کشش کاهش ولی میزان کشش‌پذیری افزایش یافت و علت آن، کشش‌پذیری پایین فیلم نشاسته است و حضور روغن باعث نرم‌تر شدن بافت فیلم گردید.

از طرفی صمغ‌ها به دلیل ایجاد یک شبکه در فیلم باعث افزایش میزان مقاومت به کشش فیلم می‌شوند [۱۷،۱۸].

نتایج Chen و همکاران بیانگر این مطلب بود که اگر در فیلم نشاسته حاوی ۱۵٪ گلیسرول از صمغ گیاه hsian-tsao در حدود ۰/۳٪ استفاده شود، میزان مقاومت به کشش از حدود ۳ به ۵ نیوتن افزایش می‌یابد ولی در این شرایط افزایش صمغ در میزان کشش‌پذیری فیلم تاثیر معنی‌داری ندارد. این نتایج تاییدی بر نتایج به دست آمده در این تحقیق است [۱۷].

باید توجه داشت که تاثیر کتیرا در درصدهای پایین گلیسرول خصوصا در غلظت‌های کمتر از ۳۰٪ بیشتر است. برای مثال در غلظت روغن ۱۰٪، اگر غلظت گلیسرول ۱۰٪ باشد، افزایش کتیرا تا ۵٪ باعث افزایش مقاوت به کشش از حدود ۱۲/۸ مگاپاسکال

جدول ۲ نتایج بررسی تاثیر کتیرا، گلیسرول و روغن بر خصوصیات فیلم نشاسته سیب زمینی به روش RSM

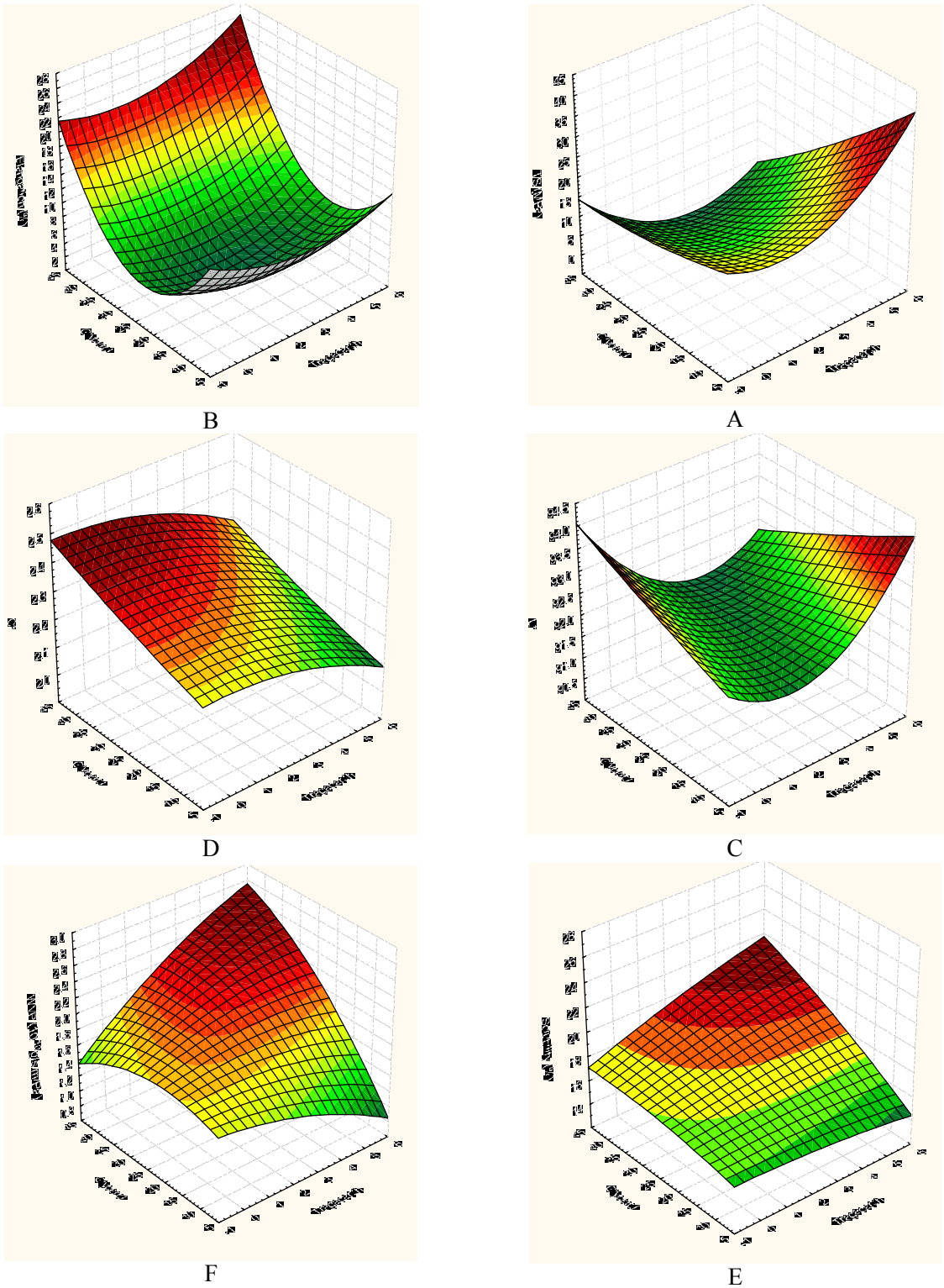
	کتیرا	گلیسرول	روغن	مقاومت به کشش (MPa)	میزان کشش پذیری (٪)	شفافیت (L^*)	سیری رنگ (C)	حلالیت (٪)	WVP^a
۱	(٪۱) −۱	(٪۱۶) −۱	(٪۴) −۱	۱۲/۰۸±۰/۸۰	۳/۹۸±۰/۳۳	۹۲/۲۷±۰/۵۲	۲/۱۸±۰/۰۳	۱۹/۳±۱/۱	۱/۷۹±۰/۰۶
۲	(٪۴) ۱	(٪۱۶) −۱	(٪۴) −۱	۲۴/۲۳±۱/۰۵	۷/۵۲±۰/۷۵	۹۲/۶۷±۱/۱۲	۲/۲۳±۰/۱۲	۱۶/۷±۲/۰	۲/۱۳±۰/۳۰
۳	(٪۱) −۱	(٪۳۴) ۱	(٪۴) −۱	۵/۳۹±۰/۴۴	۶/۵۸±۰/۲۱	۹۲/۳۷±۰/۲۰	۲/۳۶±۰/۰۲	۱۸/۷±۰/۸	۲/۱۷±۰/۴۳
۴	(٪۴) ۱	(٪۳۴) ۱	(٪۴) −۱	۲/۵۳±۰/۶۲	۳/۶۰±۰/۱۹	۹۲/۲۶±۰/۲۲	۲/۲۹±۰/۰۹	۲۲/۳±۵/۱	۲/۴۹±۰/۱۳
۵	(٪۱) −۱	(٪۱۶) −۱	(٪۱۶) ۱	۱۵/۰۸±۰/۳۳	۴/۹۹±۰/۰۹	۹۱/۸۱±۰/۵۴	۲/۴۴±۰/۱۱	۱۵/۴±۰/۷	۲/۰۴±۰/۳۸
۶	(٪۴) ۱	(٪۱۶) −۱	(٪۱۶) ۱	۱۱/۲۳±۰/۰۶	۳/۴۰±۰/۲۲	۹۲/۰۶±۰/۵۳	۲/۲۳±۰/۱۵	۱۷/۴±۲/۰	۱/۴۸±۰/۰۵
۷	(٪۱) −۱	(٪۳۴) ۱	(٪۱۶) ۱	۵/۶۹±۰/۳۵	۸/۶۳±۱/۷۰	۹۲/۵۷±۰/۳۹	۲/۴۵±۰/۰۲	۱۹/۲±۱/۷	۱/۷۹±۰/۳۱
۸	(٪۴) ۱	(٪۳۴) ۱	(٪۱۶) ۱	۵/۲۹±۰/۱۸	۱۵/۹۳±۰/۸۶	۹۲/۰۲±۰/۳۴	۲/۳۵±۰/۰۵	۱۷/۲±۰/۴	۲/۲۳±۰/۱۹
۹	(٪۰) −۱/۶۸	(٪۲۵) ۰	(٪۱۰) ۰	۱۱/۵۵±۰/۲۹	۶/۰۵±۱/۲۵	۹۲/۴۳±۰/۱۵	۲/۳۴±۰/۰۳	۱۶/۲±۲/۰	۱/۹۵±۰/۳۱
۱۰	(٪۵) ۱/۶۸	(٪۲۵) ۰	(٪۱۰) ۰	۱۵/۵۰±۱/۲۱	۵/۰۵±۰/۱۲	۹۲/۳۱±۰/۸۶	۲/۲۳±۰/۰۵	۱۸/۴±۲/۴	۱/۶۳±۰/۰۸
۱۱	(٪۲/۵) ۰	(٪۱۰) −۱/۶۸	(٪۱۰) ۰	۱۵/۷۲±۰/۷۴	۶/۳۹±۲/۳۲	۹۲/۰۱±۰/۴۸	۲/۲۴±۰/۲۳	۱۵/۹±۰/۸	۱/۴۰±۰/۲۰
۱۲	(٪۲/۵) ۰	(٪۴۰) ۱/۶۸	(٪۰) −۱/۶۸	۲/۶۳±۰/۱۵	۱۴/۷۰±۱/۹۴	۹۱/۴۸±۰/۰۶	۲/۳۹±۰/۰۴	۱۸/۵±۱/۸	۲/۲۴±۰/۲۲
۱۳	(٪۲/۵) ۰	(٪۲۵) ۰	(٪۲۰) ۱/۶۸	۱۴/۰۲±۰/۵۹	۴/۵۳±۰/۶۳	۹۳/۱۲±۰/۶۴	۲/۱۸±۰/۰۳	۲۰/۲±۰/۳	۲/۴۵±۰/۱۷
۱۴	(٪۲/۵) ۰	(٪۲۵) ۰	(٪۱۰) ۰	۷/۴۵±۰/۷۳	۴/۵۴±۰/۷۸	۹۱/۲۸±۰/۰۳	۲/۲۹±۰/۰۹	۱۶/۳±۴/۱	۲/۰۵±۰/۲۰
۱۵	(٪۲/۵) ۰	(٪۲۵) ۰	(٪۱۰) ۰	۵/۱۶±۱/۰۳	۴/۰۲±۰/۶۰	۹۲/۰۷±۰/۴۷	۲/۳۹±۰/۱۰	۱۷/۱±۱/۱	۲/۰۹±۰/۲۳
۱۶	(٪۲/۵) ۰	(٪۲۵) ۰	(٪۱۰) ۰	۶/۰۶±۱/۰۰	۳/۰۴±۰/۶۳	۹۱/۸۹±۰/۳۴	۲/۳۶±۰/۰۲	۱۷/۹±۱/۶	۲/۵۰±۰/۳۲
۱۷	(٪۲/۵) ۰	(٪۲۵) ۰	(٪۱۰) ۰	۹/۷۲±۰/۳۹	۳/۴۵±۰/۲۱	۹۱/۰۲±۰/۶۹	۲/۴۲±۰/۲۱	۱۸/۰±۱/۶	۱/۳۹±۰/۱۱
۱۸	(٪۲/۵) ۰	(٪۲۵) ۰	(٪۱۰) ۰	۶/۹۸±۲/۴۲	۳/۵۰±۰/۴۹	۹۱/۶۶±۰/۵۶	۲/۳۹±۰/۰۳	۱۷/۷±۰/۵	۲/۰۰±۰/۵۶

جدول ۳ مقادیر ضرایب مدل رگرسیون برازش شده برای پاسخ‌های مورد مطالعه

	پاسخ					
ضریب	TS	E	L	C	حلالیت	WVP^a
β_0	۹/۸۳***	۶/۱۱***	۹۲/۰۷**	۲/۳۲***	۱۷/۹۱***	۱/۹۸۹***
β_1	۰/۸۰*	۰/۳۴^{ns}	−۰/۰۲^{ns}	−۰/۰۳۸**	۰/۳۵^{ns}	۰/۰۰۱^{ns}
β_2	−۴/۸۷***	۲/۱۱***	−۰/۰۳^{ns}	۰/۰۴۶***	۰/۹۴***	۰/۱۹۳***
β_3	−۱/۳۷**	۰/۸۳*	−۰/۳۱***	۰/۰۴۳***	−۱/۰۶***	−۰/۱۲۵**
β_{12}	−۱/۳۵**	۰/۳۰^{ns}	−۰/۱۶^{ns}	−۰/۰۰۲^{ns}	۰/۲۹^{ns}	۰/۱۲۲*
β_{13}	−۱/۶۰***	۰/۶۴^{ns}	−۰/۰۷^{ns}	−۰/۰۳۷*	−۰/۱۳^{ns}	−۰/۰۹۸^{ns}
β_{23}	۱/۷۲***	۲/۱۸***	۰/۱۳^{ns}	−۰/۰۱۵^{ns}	−۰/۱۷^{ns}	−۰/۰۲۹^{ns}

a اعداد در 10^{10} ضرب شده است.

ns، *، ** و *** به ترتیب نشان دهنده غیر معنی‌داری و معنی‌داری در سطوح اطمینان ۹۰٪، ۹۵٪ و ۹۹٪ می‌باشند.



شکل ۱ چند نمونه از گراف‌های RSM. در این گراف‌ها اثر متقابل کتیرا و گلیسرول روی A، مقاومت به کشش؛ B، میزان کشش‌پذیری؛ C، میزان شفافیت؛ D، میزان سیری رنگ؛ E، حلالیت؛ F، WVP بررسی شده است.

به حدود ۲۲/۷ مگاپاسکال می‌شود درصورتیکه اگر غلظت گلیسرول تا حدود ۳۰٪ افزایش یابد، افزایش میزان کتیرا در میزان مقاومت به کشش تاثیر زیادی نخواهد داشت (شکل A.۱).

همچنین تاثیر کتیرا در مقاومت به کشش زمانیکه غلظت روغن پایین باشد خصوصا کمتر از ۱۰٪ و غلظت کتیرا بالا باشد خصوصا بیشتر از ۳٪، بیشتر خواهد بود.

از نتایج بدست آمده می‌توان دریافت که تاثیر روغن در غلظت‌های پایین گلیسرول بیشتر خواهد بود، خصوصا اگر غلظت گلیسرول کمتر از ۳۰٪ باشد. در صورتیکه اگر غلظت گلیسرول به بیشتر از ۳۰٪ افزایش یابد، غلظت روغن در میزان مقاومت به کشش تاثیری نخواهد داشت.

۳-۲- نتایج هانترلب

کتیرا و گلیسرول در شفافیت فیلم نشاسته تاثیری ندارند ولی افزایش روغن باعث کاهش میزان شفافیت فیلم در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌شود. با این وجود اگر غلظت گلیسرول کمتر از ۲۵٪ باشد، افزایش کتیرا باعث افزایش شفافیت و اگر غلظت گلیسرول بیشتر از ۲۵٪ باشد، افزایش کتیرا باعث کاهش میزان شفافیت فیلم می‌شود (شکل C.۱).

کتیرا باعث کاهش میزان رنگ در سطح اطمینان ۹۵٪ شد درصورتیکه گلیسرول در سطح اطمینان ۹۹٪ و روغن در سطح اطمینان ۹۵٪ باعث افزایش میزان رنگ فیلم گردید. با این وجود اگر میزان کتیرا به بیشتر از ۳٪ افزایش یابد، روغن در میزان رنگ تاثیری نخواهد داشت (شکل D.۱).

کتیرا و گلیسرول به خاطر اینکه شفاف هستند در شفافیت فیلم تاثیری ندارند درحالیکه روغن به خاطر حضور توئین که ترکیبی کدر و غیر شفاف است، باعث کاهش میزان شفافیت فیلم می‌شود؛ البته باید دقت نمود که تغییرات میزان شفافیت فیلم پایین است.

کتیرا به خاطر اینکه دارای خلوص بسیار بالایی است نه تنها رنگ فیلم را افزایش نداد بلکه باعث میزان رنگ فیلم شد. درصورتیکه روغن به دلیل دارا بودن امولسیفایر توئین ۸۰، زرد رنگ است و باعث افزایش میزان رنگ فیلم گردید.

با توجه به اینکه تا کنون از کتیرا در فیلم‌های خوراکی استفاده نشده است، به همین علت تاثیر صمغ درخت کهور (mesquite) بر میزان رنگ فیلم بررسی می‌شود. در تحقیقی Oses و همکاران دریافتند در صورت استفاده از این صمغ، میزان رنگ فیلم (C) تا حدود ۲۰ افزایش و میزان شفافیت فیلم تا حدود ۸۰ کاهش می‌یابد [۲۰]. همچنین Perez-Mateos دریافتند با افزایش میزان روغن آفتابگردان در ترکیب فیلم ژلاتین تا حدود ۱٪ محلول فیلم، میزان شاخص سفیدی از حدود ۱۹ به ۳۲ افزایش می‌یابد و با توجه به رابطه شاخص سفیدی، با افزایش میزان این شاخص، میزان رنگ فیلم افزایش و میزان شفافیت آن کاهش می‌یابد [۱۶]. علت کاهش میزان رنگ فیلم و افزایش شفافیت، به علت ماهیت ژلاتینی فیلم می‌باشد.

۳-۳- حلالیت

کتیرا در میزان حلالیت فیلم تاثیری ندارد درحالیکه گلیسرول در سطح اطمینان ۹۹٪ باعث افزایش حلالیت و روغن در سطح اطمینان ۹۹٪ باعث کاهش میزان حلالیت گردید. با این وجود در غلظت‌های بالای گلیسرول خصوصا بیشتر از ۲۵٪، افزایش کتیرا تا حدودی باعث افزایش میزان حلالیت فیلم شد(شکل E.۱).

قسمت عمده کتیرا، ناحلول در آب است؛ از طرفی به خاطر اینکه میزان کتیرای مصرفی کمتر از ۵٪ است، تاثیری در میزان حلالیت فیلم نخواهد داشت. درحالیکه گلیسرول محلول در آب است و افزایش آن باعث افزایش میزان حلالیت و روغن نامحلول در آب است و افزایش آن باعث کاهش میزان حلالیت فیلم می‌شود.

در تحقیقی که Araujo-Farro و همکاران برای بررسی تاثیر مقدار گلیسرول در قالب طرح آماری RSM انجام دادند، مشخص شد که با افزایش مقدار گلیسرول، حلالیت افزایش می‌یابد [۱۹].

۳-۴- نفوذ پذیری به بخار آب

کتیرا در میزان نفوذ پذیری به بخار آب تاثیری نداشت درصورتیکه گلیسرول در سطح اطمینان ۹۹٪ باعث افزایش و روغن در سطح اطمینان ۹۵٪ باعث کاهش WVP شدند (شکل F.۱).

کتیرا به علت مقدار پایین آن در ترکیب فیلم و همچنین شباهت خصوصیات آب‌دوستی آن نسبت به نشاسته ژلاتینه شده، در میزان نفوذپذیری به بخار آب تاثیری ندارد. از طرفی روغن به دلیل خاصیت آب‌گریزی بالایی که دارد باعث کاهش میزان WVP می‌شود. درحالیکه گلیسرول در آب محلول است و بخار آب به

راحتی می‌تواند از آن عبور کند. همچنین همانگونه که قبلا ذکر گردید، به دلیل اینکه گلیسرول بین زنجیره‌های آمیلوز و آمیلوپکتین قرار می‌گیرد، فاصله بین زنجیره‌ها افزایش می‌یابد و بخار آب از همین منافذ فیلم عبور می‌کنند و همین امر باعث افزایش WVP می‌شود.

این نتایج با نتایج سایر محققین هم‌خوانی دارد [۹،۱۴،۱۵،۱۶].

نتایج Rodriguez و همکاران بیانگر این مطلب بود که اگر مقدار گلیسرول از صفر به ۲۰٪ افزایش یابد، میزان نفوذپذیری به بخار آب از حدود $g.mm.KPa^{-1}.h^{-1}.m^{-2}$ ۱/۵ تا حدود $g.mm.KPa^{-1}.h^{-1}.m^{-2}$ ۱/۸ افزایش می‌یابد. البته اگر به طور همزمان از توئین ۲۰ همراه با گلیسرول استفاده شود، WVP تا حدود $g.mm.KPa^{-1}.h^{-1}.m^{-2}$ ۲ افزایش می‌یابد [۹]. نتایج به دست آمده توسط این محققین، تاییدی بر نتایج این تحقیق است.

همچنین نتایج Perez-Mateos و همکاران در بررسی تاثیر روغن آفتابگردان روی فیلم‌های ژلاتین بیانگر این مطلب بود که با افزایش مقدار روغن تا حدود ۱٪ محلول فیلم، میزان نفوذپذیری به بخار آب از حدود $g.mm.KPa^{-1}.h^{-1}.m^{-2}$ ۴/۳ به حدود $g.mm.KPa^{-1}.h^{-1}.m^{-2}$ ۳/۲ کاهش می‌یابد [۱۶] که تاییدی بر نتایج این تحقیق است.

۳-۵- نتایج طرح آماری و آزمون تعیین صحت

در پایان برای تعیین نقطه بهینه یعنی تعیین غلظت‌های مناسب از کتیرا، گلیسرول و روغن از نرم افزار Design-Expert 7.0.0 استفاده شد. هدف تعیین نقطه‌ایی است که در آن نقطه مقاومت به کشش، میزان کشش‌پذیری و شفافیت در بالاترین مقدار ممکن و میزان سیری رنگ، حلالیت و WVP در کمترین مقدار ممکن باشد.

نرم افزار نقطه‌ایی را که در آن غلظت کتیرا ۲٪، گلیسرول ۳۰٪ و روغن آفتابگردان ۱۷٪ باشد را به عنوان نقطه بهینه انتخاب کرد. برای بررسی صحت این نقطه از آزمون اعتبارسنجی (Validation) استفاده گردید. به این صورت که فیلمی با این مشخصات تهیه و خصوصیات آن با خصوصیات پیش‌بینی شده توسط نرم افزار مقایسه شد. این مقایسه در جدول شماره ۴ آورده شده است.

نتایج جدول ۴ بیانگر این مطلب است که طرح حاضر می‌تواند تا حدود زیادی نتایج را پیش‌بینی کند. البته لازم به ذکر است فقط میزان کشش‌پذیری فیلم را تا حدود کمی می‌تواند پیش‌بینی کند و علت آن نیز به خاطر انحراف معیار بالای این فاکتور است. برای به دست آوردن خطای پیش‌بینی از رابطه زیر استفاده گردید. در این رابطه R_t نتایج واقعی به دست آمده در طی آزمایش‌های اعتبار سنجی است و R_p نتایج پیش‌بینی شده توسط نرم افزار است.

$$Error(\%)=\frac{R_t-R_P}{R_P}\times 100$$

جدول ۴ بررسی صحت نقطه بهینه در آزمون اعتبارسنجی

	مقاومت به کشش (MPa)	میزان کشش پذیری (٪)	شفافیت (L*)	سیری رنگ (C)	حلالیت (٪)	WVP[a]
نتایج واقعی	۵/۷۲±۱/۱۳	۶/۲۸±۰/۷۱	۹۲/۰۱±۰/۳۹	۲/۴۲±۰/۱۳	۱۶/۹±۰/۸	۱/۹۱±۰/۲۰
نتایج پیش‌بینی شده	۶/۲۵	۷/۲۸	۹۱/۸۴	۲/۴۱	۱۷/۰	۱/۹۴
خطای پیش‌بینی	-۸/۵	-۱۳/۸	۰/۲	۰/۵	-۰/۸	-۱/۴

a. واحد WVP (میزان نفوذپذیری به بخار آب)، $(g/m.s.Pa)\times 10^{-10}$ می‌باشد.

۴- منابع

[1] Alvesa, V., Costab, N., Hillioub, L., Larotondab, F., Gonçalvesb, M., Serenob, A. and Coelhosoa, I. (2006). Design of biodegradable composite films for food packaging. Desalination, 199: 331–333.

[2] Wang, Y., Li a, Y., Luo Y., Huang, M. and Liang, Z. (2009). Synthesis and characterization of a novel biodegradable thermoplastic shape memory polymer. Materials Letters, 63: 347–349.

[3] Russo, M.A.L., Sullivan, C., Rounsefell, B., Halley, P.J. Truss, R. and Clarke, W.P. (2009). The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends:

Potential biodegradable food packaging materials. Bioresource Technology, 100: 1705–1710.

[4] Hernandez, O., Emaldi, U. and Tovar, J. (2008). In vitro digestibility of edible films from various starch sources. Carbohydrate Polymers, 71: 648–655.

[5] Bertuzzi, M.A., Vidaurre, E.F.C., Armada, M. and Gottifredi J.C. (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. Journal of Food Engineering, 80: 972–978.

[6] Pagella, C., Spigno, G. and Faveri, D.M.D. (2002). Characterization of starch based edible coatings. Trans IChemE, 80: 193–198.

[7] Rhim, J.W. and Shellhammer, T.H. (2005). Innovations in Food Packaging. pp. 116-137. New York. CRC Press. USA.

[8] Gennadios, A. (2004). Protein–Based Films and Coatings, pp. 9-16. New York: CRC, U.S.A.

[9] Rodriguez, M., Oses, J., Ziani, K. and Mate, J.I. (2006). Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. Food Research International, 39: 840–846.

[10] Chen, C.H., Kuo, W.S. and Lai, L.S. (2008). Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films. Food Hydrocolloids, In Press.

[11] Talja, R.A., Helen, H., Roos, Y.H. and Jouppila, K. (2007). Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. Carbohydrate Polymers, 67: 288–295.

[12] Talja, R.A., Helen, H., Roos, Y.H. and Jouppila, K. (2008). Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. Carbohydrate Polymers, 71: 269–276.

[13] Weiping, W. (2000). Tragacanth and Karaya, In: Handbook of Hydrocolloids G.O. Philips and P.A. Williams (eds). Woodhead Publishing Ltd: Cambridge, Ch. 13.

[14] Chillo, S., Flores, S., Mastromatteo, M., Conte, A., Gerschenson, L. and Dell Nobile, M.A. (2008). Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. Journal of Food Engineering, 88: 159–168.

[15] Bravin, B., Peressini, D. and Sensidoni, A. (2006). Development and application of polysaccharide–lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. Journal of Food Engineering, 76: 280–290.

[16] Perez-Mateos, M., Montero, P. and Gomez-Guille, M.C. (2009). Formulation and stability of biodegradable films made from cod gelatin and sunflower oil blends. Food Hydrocolloids, 23: 53–61.

[17] Chen, C.H. and Lai, L.S. (2008). Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films in the presence of plasticizer. Food Hydrocolloids, 22: 1584–1595.

[18] Bosquez-Molina, E., Tomas, S.A. and Rodriguez-Huezo, M.E. (2010). Influence of CaCl2 on the water vapor permeability and the surface morphology of mesquite gum based edible films. LWT - Food Science and Technology, 43: 1419-1425.

[19] Araujo-Farro, P.C., Podadera, G., Sobral, P.J.A. and Menegalli, F.C. (2010). Development of films based on quinoa (Chenopodium quinoa, Willdenow) starch. Carbohydrate Polymers, 81: 839-848

[20] Oses, J., Fabregat-Vazquez, M., Pedroza-Islas, R., Tomas, S.A., Cruz-Orea, A. and Mate, J.I. (2009). Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. Journal of Food Engineering, 92: 56–62.

Effect of tragacanth, glycerol and sunflower oil on potato starch-based edible films

Mohammad Fazel[1], Mohammad Hossein Azizi[2*], Soleiman Abbasi[2], Mohsen Barzegar[2]

1- Ph. D Student, Department of Food Science and Technology, Tarbiat Modares University. Tehran, Iran.
2- Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Tarbiat Modares University. Tehran, Iran
(Received:87/3/17 Accepted:89/6/10)

Due to disadvantages of synthetic packaging materials such as migration into food, polluting of environment, difficulty of recovery, high costs of raw materials and production, also modifying properties of starch based edible film, in this study different kinds of edible films from starch and tragacanth (Iranian gum) will be formulated and their properties investigated. In this regard, edible films formulated by mixing potato starch, tragacanth (1-5%), Glycerol plasticizer (10-40%) and sunflower oil (0-20%), then the film mechanical (tensile strength and elongation), optical, solubility and water vapor permeability (WVP) properties measured. The results showed that physical and mechanical properties of potato starch-based edible films were affected by the content of tragacanth, glycerol and sunflower oil. The tragacanth gum increased tensile strength and reduced chroma, while glycerol reduced tensile strength and increased elongation at break. Also, the sunflower oil decreased solubility and water vapor permeability and increased elongation. Finally, amounts of 2% tragacanth, 30% glycerol and 17% sunflower oil were determined as optimum points for production of starch based edible films with optimum properties.

Keywords: Edible film, Potato Starch, Tragacanth Gum, Mechanical properties, Water vapor permeability (WVP)

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