

اثر اسید استئاریک بر خواص حرارتی، سد کنندگی و مورفولوژی فیلم های خوراکی بر پایه ثعلب

محمد اکرامی^۱، زهرا امام جمعه^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران

۲- استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۲۹)

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی امکان تولید فیلم خوراکی از ثعلب است که با استفاده از کاربرد اسید استئاریک به عنوان ماده چرب در ساختار آن، خصوصیات آبگریزی فیلم مورد نظر بهبود یافته است. در نهایت خصوصیات مکانیکی، حرارتی، تغییرات رنگ و نفوذ پذیری فیلم ها نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است. به این منظور فیلم های مرکب خوراکی از ثعلب، اسید استئاریک، و توئین ۸۰ (tween 80) به صورت امولسیون با استفاده از اولترا توراکس تهیه شد. نفوذ پذیری بخار آب فیلم های امولسیونه با افزودن اسید چرب کاهش می یابد. همچنین نفوذ پذیری به اکسیژن فیلم های امولسیون شده کمتر از فیلم شاهد ثعلب بود اما این تفاوت در غلظت های بالای اسید استئاریک معنی دار نبود. میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز برای تحلیل ریز ساختار فیلم ها استفاده گردید. در نهایت، کالریمتری روبشی افتراقی نشان داد که دمای انتقال شیشه ای فیلم ثعلب در حدود ۱۲- درجه سانتی گراد می باشد و بطور قابل توجهی تحت تاثیر غلظت اسید استئاریک است.

کلید واژگان: اسید استئاریک، ثعلب، خواص حرارتی، خواص سد کنندگی، فیلم خوراکی، میکروسکوپ الکترونی روبشی

* مسئول مکاتبات: emamj@ut.ac.ir

۱- مقدمه

قابلیت تخریب پذیری پلیمرهای مصنوعی از زمان معرفی آنها به عنوان یک محصول تجاری مورد بررسی قرار گرفته است زیرا تمام پلاستیک‌ها در معرض هوازگی طبیعی مانند نور خورشید، اکسیژن، آب و حرارت بوده و تحت تاثیر شرایط محیطی قرار می‌گیرند. از لحاظ تاریخی نیز بیشتر تحقیقات بر روی توسعه و تولید یک پلیمر با ساختار پایدار و با دوام است، که در برابر نیروهای ذکر شده مقاومت نماید. پلاستیک‌های مدرن مانند پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی اتیلن ترفتالات و پلی وینیل کلرید قوی، ارزان و با دوام هستند. گرچه این یک ویژگی برای پلاستیک‌ها محسوب می‌شود اما از لحاظ محیط زیست از بزرگ‌ترین معایب پلاستیک‌ها می‌باشد [۱]. پلاستیک‌ها بعد از مصرف، زمانی که در برابر نیروهای خارجی مانند اشعه خورشید قرار می‌گیرند به بخش‌های کوچک‌تر شکسته می‌شوند اما آن‌ها هنوز هم به عنوان پلاستیک، در هر مقیاسی زیست تخریب پذیر نیستند [۲]. به همین دلیل زباله‌های مربوط به این بسته‌بندی‌ها که غیر قابل تخریب بیولوژیکی هستند وارد محیط زیست می‌شوند و همیشه این سوال که با این زباله‌های پلاستیکی چه باید کرد به عنوان یک مشکل زیست محیطی مطرح است.

بخشی از زباله‌های ناشی از مواد بسته بندی، می‌تواند با استفاده از به‌کارگیری روش‌های مناسب کاهش یابد. یکی از این روش‌ها استفاده از بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر برای بسته بندی یا پوشش دادن مواد غذایی است. اگر بتوان از پوشش‌ها و فیلم‌های خوراکی در صنایع غذایی استفاده کرد ممکن است بتوان به طور موردی آن‌ها را جایگزین بعضی مواد سنتزی مرسوم مورد استفاده در بسته بندی غذا (جهت نگهداری و حفاظت) کرد.

فیلم‌های خوراکی لایه نازکی از بیوپلیمرها هستند که برای بهبود و نگهداری بهتر مواد غذایی بر روی سطح ماده غذایی کشیده می‌شوند و یا بین اجزای ماده غذایی قرار داده می‌شوند. فیلم‌های خوراکی همچنین ممکن است به عنوان لایه ای از بسته بندی چند لایه مورد استفاده قرار گیرند. انتقال رطوبت، نفوذ اکسیژن، از دست دادن یا جذب آروما یا روغن نمونه‌هایی از مشکلاتی است که ماده غذایی می‌تواند در حین بسته بندی و نگهداری با آن‌ها مواجه شود. با استفاده از فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی تا حدی می‌توان این مشکلات را بهبود بخشید و

موجب بهبود پایداری، بافت، طعم و آرومای مواد غذایی گردید [۳، ۴].

بیوپلی‌مرهای مورد استفاده در بسته‌بندی را می‌توان بر اساس ساختار شیمیایی به چهار دسته پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها، لیپیدها و پلی استرها تقسیم کرد. این مواد می‌توانند به تنهایی یا در ترکیب با هم بکار روند [۵]. پلی ساکاریدهای مورد استفاده در تهیه فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی شامل آلژینات، مشتقات سلولز، کیتوزان، آگار، نشاسته، صمغ‌ها و فیبرها می‌باشند. صمغ‌ها، پلی ساکاریدها و بیوپلیمرهایی آب دوست و محلول در آب با وزن ملکولی بالا هستند. صمغ‌ها به دلیل ماهیت پلیمری، وزن ملکولی بالا و برهم کنش‌هایی که بین زنجیره‌های آن‌ها در محلول رخ می‌دهد، باعث افزایش گرانروی می‌شوند [۶]. یکی از انواع هیدروکلوئیدها، صمغ ثعلب است.

ثعلب آرد اسباب شده بدست آمده از غده‌های زمینی گیاهان اریکیده است و سال‌ها به عنوان ماده غذایی و دارویی شناخته می‌شود [۷، ۸] که می‌تواند به عنوان یک منبع جدید برای تولید فیلم‌های خوراکی پلی ساکاریدی استفاده گردد. گونه‌های مختلف جنس ثعلب مانند ثعلب خزری و ثعلب خالدار (یا ثعلب ارغوانی بهاری) عمدتاً در شمال و شمال غرب کشور مشاهده می‌شوند که عمدتاً به دو صورت ثعلب پنجه ای شکل با گلوکومانان بیشتر (۵/۴۷٪) و نشاسته کمتر (۳/۲٪) و ثعلب پیازی شکل با گلوکومانان کمتر (۳/۱۹٪) و نشاسته بیشتر (۸/۶٪) هستند [۹، ۱۰]. از آنجایی که گلوکومانان‌ها فیبرهای محلول در آب می‌باشند به همین دلیل از این پلی ساکارید به عنوان عامل ژل دهنده در دماهای پایین با خصوصیات ویسکوالاستیک، عامل قوام دهنده و امولسیفایر نیز استفاده می‌شود [۹]. عمده‌ترین جنس ثعلب که در ایران برای تولید پودر ثعلب از پیاز آن استفاده می‌شود، ثعلب خالدار یا همان ثعلب ارغوانی بهاری می‌باشد.

فیلم‌هایی که اساساً از پلی ساکاریدها ساخته شده‌اند خواص مکانیکی و دیداری (نوری) مناسبی دارند اما به رطوبت حساس بوده و خواص ممانعت در مقابل بخار آب ضعیفی از خود نشان می‌دهند. برعکس فیلم‌های حاصل از لیپیدها به خاطر طبیعت آبریزشان خواص ممانعت کنندگی خوبی در برابر بخار آب دارند اما معمولاً غیرشفاف هستند. همچنین بدلیل اینکه مواد لیپیدی و رزینی به صورت پلیمر نیستند

۲- مواد و روش‌ها

مواد

پیاز ثعلب از یک بازار محلی در کردستان- ایران خریداری شد. گلیسرول از شرکت آکروز انگلستان و توئین ۸۰ و اسید استئاریک از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. از دو نمک برای ثابت نگه داشتن مقدار رطوبت نسبی در ۲۵ درجه سانتی گراد استفاده گردید: آب نمک اشباع نیترات منیزیم (تهیه شده از شرکت پروبالو فرانسه) برای ایجاد رطوبت نسبی ۵۳٪ و آب نمک اشباع کلرید سدیم (تهیه شده از شرکت مرک آلمان) برای ایجاد رطوبت نسبی ۷۵٪.

آماده سازی محلول تشکیل دهنده فیلم ثعلب

محلول تهیه فیلم ثعلب با روش شرح داده شده در پژوهش پیشین آماده گردید [۱۵]. پیازهای پنجه ای ثعلب ابتدا شسته و سپس خشک و آسیاب گردیدند تا یک پودر زرد متمایل به سفید برای مصارف بعدی حاصل شود. با حل کردن آرد ثعلب در آب مقطر تحت شرایط همزنی ثابت با سرعت ثابت ۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ ساعت، مخلوط اولیه فیلم ثعلب حاضر گردید. به دلیل تشکیل یک مخلوط با ویسکوزیته بالا و عدم ادامه انحلال، از یک مخلوط کن (Sunny, SFP-۸۲۰) با توان ۸۲۰ وات به مدت ۲ دقیقه استفاده گردید و سپس مخلوط حاصل بوسیله همزن دور بالا (IKA T25 Ultra-Turrax, Germany) با دور ۷۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه هموژن گردید. بوسیله سانتریفوژ با سرعت ۳۰۰۰g به مدت ۱۰ دقیقه بخش نامحلول ثعلب (۶۰ تا ۶۵ درصد به عنوان باقی مانده) از بخش شفاف رویی (به عنوان محلول نهایی) جدا شد و مقدار ماده خشک محلول نهایی محاسبه گردید.

تهیه فیلم ثعلب

محلول فیلم شاهد ثعلب ((۲(w/v)٪)) با افزودن گلیسرول ((۲۵(w/w)٪)) به عنوان نرم کننده در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت شرایط همزنی با سرعت ثابت ۵۵۰ دور در دقیقه آماده گردید. در یک بشر مقدار معین از اسید استئاریک توزین گردیده و به میزان ۴۰ درصد وزن روغن از امولسیفایر توئین ۸۰ جهت بدست آوردن HLB مناسب (HLB = ۱۵) به مخلوط اضافه شد. به علت اینکه اسید استئاریک در دمای محیط جامد است قبل از اضافه کردن

فیلم‌های پیوسته و یکنواختی تولید نمی‌کنند و کاملاً شکننده و از جنبه شیمیایی ناپایدار (از لحاظ رنسیدیتی) هستند [۱۱، ۱۲]. بنابراین مهم‌ترین زمینه کاربرد مواد لیپیدی در تولید مواد بسته بندی استفاده از آن‌ها در تولید فیلم‌های مرکب می‌باشد. در واقع علت اصلی افزودن لیپیدها و رزین‌ها به فیلم‌ها و پوشش‌های غذایی افزایش خاصیت آبگریزی آن‌هاست [۵، ۱۲]. فیلم‌های مرکب به دو صورت لایه ای و یا امولسیون تهیه می‌شوند. در فیلم لایه‌ای ماده لیپیدی به صورت لایه‌ای در سطح فیلم بیوپلیمری است. ولی در فیلم امولسیونی ماده لیپیدی به صورت یکنواخت درون فیلم بیوپلیمری پخش شده است. مهم‌ترین عیب فیلم‌های لایه‌ای ۴ مرحله‌ای بودن فرایند تهیه آن‌ها می‌باشد که شامل دو مرحله قالب‌گیری و دو مرحله خشک کردن می‌باشد. به خاطر همین عیب معمولاً فیلم‌های امولسیونی ترجیح داده می‌شوند ولی با وجود این فیلم‌های لایه‌ای بازدارندگی بهتری در برابر بخار آب دارند [۱۳]. لیپیدهایی که عمدتاً مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل اسیدهای چرب ۱۸-۱۴ کربنه، مونو، دی و تری استئارین، استئاریل الکل، روغن‌های گیاهی هیدروژنه و غیر هیدروژنه و واکس‌ها (موم زنبور عسل، موم کاندلیلا و پارافین) می‌باشند [۱۲].

اسیدهای چرب مانند اسید استئاریک^۱، از مشتقات لیپیدی بوده که به طور بالقوه می‌توانند به بهبود خواص ممانعت کنندگی در مقابل رطوبت فیلم‌های خوراکی هیدروفل کمک کنند. اسید استئاریک در دمای اتاق جامد است، از این رو برای اختلاط با بیوپلیمرها نیازمند حرارت است [۱۴].

هدف از این تحقیق بررسی امکان تولید فیلم خوراکی از ثعلب است که با استفاده از کاربرد اسید استئاریک به عنوان ماده چرب در ساختار آن خصوصیات آبگریزی فیلم مورد نظر بهبود یافته است. در نهایت خصوصیات مکانیکی، حرارتی، تغییرات رنگ و نفوذ پذیری فیلم‌ها نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج حاصل از این پژوهش می‌تواند دریچه‌ی جدیدی به سوی استفاده از بسته بندی‌های زیست تخریب پذیر در صنایع غذایی به عنوان بسته بندی ثانویه جهت بهبود کیفیت، ایمنی و کاهش زباله‌های حاصل از غذا بگشاید.

1. Stearic acid

برای حفظ گرادیان رطوبت نسبی ۷۵٪ عبوری از فیلم‌ها، از محلول اشباع کلرید سدیم (رطوبت نسبی ۷۵٪) در داخل دسیکاتور استفاده شد. اختلاف رطوبت نسبی در دو سمت فیلم در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، فشار بخاری معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال ایجاد می‌کند. بدین ترتیب تغییرات وزن ظرف‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت ± 0.0001 گرم اندازه گیری شد، منحنی تغییرات رسم و شیب هر خط رسم شده به وسیله رگرسیون خط $R^2=0.999$ محاسبه گردید. نرخ انتقال بخار آب (WVTR) از تقسیم شیب خط کشیده شده (Slope) بر سطح فیلم (A) بدست می‌آید:

(معادله ۱)

$$WVTR = \frac{Slope}{A}$$

با توجه به معادله (۲) با ضرب کردن ضخامت فیلم (X) و تقسیم بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون سلول‌ها و رطوبت نسبی دسیکاتور (ΔP)، نفوذ پذیری به بخار آب (WVP) بدست می‌آید:

(معادله ۲)

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P}$$

تعیین نفوذپذیری نسبت به اکسیژن

اندازه گیری نفوذپذیری اکسیژن بر اساس استاندارد ASTM D-3985 [۱۸] و با دستگاه OX-Tran (Mocon, USA) بر پایه روش فشار یکسان در ۲۵ درجه سانتیگراد صورت گرفت. نمونه‌ها قبل از اندازه گیری به مدت ۳ روز در دسیکاتور حاوی نیتروژن منبسط (رطوبت نسبی ۴۳٪) نگهداری شدند. در این روش نمونه آزمایش در اتاقک آزمون طوری قرار داده شد که فضای آن را به دو قسمت تقسیم کند. یک طرف در معرض گاز اکسیژن قرار داده شد در حالی که طرف دیگر در معرض گاز نیتروژن قرار داشت. اگرچه فشار دو طرف یکسان بود. ولی اختلاف فشار جزئی اکسیژن (۱ اتمسفر) بین دو طرف باعث انتقال اکسیژن بطرف دیگر می‌شد و گاز نیتروژن حامل آن را به سنسور تحویل می‌داد. حداقل ۱۰ ساعت برای یکنواخت شدن دما و رطوبت نسبی فیلم‌ها مورد نیاز است [۲۰، ۱۹]. آهنگ انتقال اکسیژن براساس مقادیر اکسیژن تعیین شده توسط سنسور دستگاه تعیین شد. سپس با استفاده از معادله ۳ میزان نفوذپذیری به اکسیژن محاسبه شد:

امولسیفایر دمای ظرف حاوی اسید چرب تا ۴۵ درجه سانتی گراد افزایش داده شد سپس امولسیفایر اضافه گردید و جهت مخلوط شدن روغن با امولسیفایر هم زنی ملایمی انجام گرفت. محلول پایه فیلم (بخش ثعلب) در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مخلوط امولسیفایر و اسید استتاریک اضافه گردید و جهت بهبود عمل تداخل فازها همزنی اولیه توسط همزن مغناطیسی با دور ۵۵۰ (دور بر دقیقه) به مدت پنج دقیقه انجام گرفت. مخلوط تهیه شده سپس به مدت سه دقیقه دیگر در ۱۳۰۰۰ (دور بر دقیقه) توسط میکسر هموژنایزر هموژن گردید. در مرحله‌ی بعد مخلوط هموژن شده جهت خروج حباب‌های هوا، با استفاده از یک دسیکاتور و پمپ خلاء هواگیری شد. سپس مقدار معین از امولسیون (۴۵ میلی لیتر) در قالب‌های تفلونی ریخته و جهت جلوگیری از جدا شدن اسید استتاریک و شکستن امولسیون ابتدا در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت یک و نیم ساعت و سپس در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۴ ساعت خشک گردید.

اندازه گیری رنگ

جهت تعیین رنگ فیلم‌ها از یک رنگ سنج (Minolta CR 300 Series, Minolta, japan) استفاده گردید. قبل از اندازه گیری رنگ فیلم‌ها دستگاه با استفاده از یک صفحه سفید استاندارد تنظیم گردید و پارامترهای استاندارد رنگ به صورت $a=+1/10$, $b=-2/93$, $L=84/62$ بدست آمد. نمونه‌ها روی صفحه سفید استاندارد قرار داده شده و اندازه گیری‌ها انجام پذیرفت. پارامترهایی که دستگاه نمایش می‌دهد عبارتند از: وضوح یا L (سفید=۱۰۰ و سیاه=۰) و پارامترهای رنگی a (سبزی=۶۰- تا قرمزی=۶۰+) و b (آبی=۶۰- تا زردی=۶۰+). این آزمون ۵ مرتبه تکرار شد و در مورد هر فیلم سه نقطه به صورت تصادفی انتخاب شد و میانگین این سه نقطه گزارش گردید.

نفوذ پذیری به بخار آب

برای محاسبه نفوذپذیری به بخار آب از استاندارد مصوب ASTM E-۹۶ [۱۶] که توسط حسینی و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۱۷] اصلاح شده است استفاده گردید. ابتدا درون ظروف شیشه ای (با مساحت دهانه‌ی ۰/۰۰۱۹۶۲۵ متر مربع) کلرید کلسیم بدون آب ریخته و سطح ظروف به وسیله فیلم‌های بدون چروکیدگی و سوراخ پوشانده شده و سپس با استفاده از پارافیلیم و به کمک پارافین مذاب درب بندی شدند.

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30, The Netherlands) برای مطالعه ریزساختار فیلم‌های آبگریز ثعلب استفاده شد. قبل از عکسبرداری از نمونه‌ها، فیلم‌ها در اندازه‌های ۱mm×۱mm بریده شدند و با لایه‌ای از طلا پوشانده شدند. ضخامت لایه طلای تشکیل شده را می‌توان با زمان نشان دادن طلا کنترل کرد. لایه نشانده شده آنقدر نازک است که تأثیری روی میکروساختار ندارد. از سیستم تحلیل تصویری با شتاب ولتاژ ۳۰-۱۵ kV استفاده شد و تصویربرداری از نمونه‌ها در بزرگنمایی‌های مختلفی انجام گرفت.

آنالیزهای آماری

اختلاف بین تیمارهای مختلف، براساس طرح آماری فاکتوریل کاملاً تصادفی با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) در سطح احتمال ۵٪ تعیین شد. مقایسه میانگین داده‌ها براساس آزمون دانکن با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۱۹ و EXCEL نسخه ۲۰۱۳ انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

رنگ

با توجه به رنگ سفید اسید استتاریک، افزایش اندیس L و روشن تر شدن نمونه‌ها دور از انتظار نمی‌باشد (جدول ۱).

(معادله ۳)

$$P = \frac{Q}{t.A} \times \frac{X}{\Delta P}$$

که P میزان نفوذپذیری اکسیژن، Q مقادیر اکسیژن در بخش حاوی گاز نیتروژن، X ضخامت فیلم، A سطح نفوذ، t زمان نفوذ و ΔP اختلاف فشار جزئی گاز نفوذکننده در عرض فیلم می‌باشد. آزمایش زمانی کامل شد که غلظت گاز اکسیژن در طرف حاوی گاز نیتروژن به مقدار ثابت رسید. نفوذپذیری بر حسب $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{cm}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa}$ بیان شد.

کالریمتری تفاضلی روبشی (DSC)

اندازه‌گیری‌های DSC در دستگاه ساخت آزمایشگاه پلی‌مر PL انگلستان صورت گرفت. کالبراسیون دستگاه توسط ایندیوم صورت گرفت. ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های با وزن تقریبی ۰/۳g با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در گستره دمایی -120 تا 250 درجه سانتی گراد اسکن شدند. از روی ترموگرام حاصل دمای تغییر شیشه‌ای (T_g) تعیین شد. این دما به عنوان نقطه وسط، شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

مطالعه ریزساختار (مورفولوژی) توسط

میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی تأثیر افزایش ماده خشک فیلم بر روی ریز ساختار فیلم‌های تولید شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و مقطع عرضی فیلم‌ها تهیه گردید.

جدول ۱ اثر اسید استتاریک بر شاخص‌های رنگ شامل L، a و b فیلم آبگریز ثعلب

نمونه	L	a	b
شاهد	$63/81 \pm 1/01^c$	$0/64 \pm 0/03^a$	$-1/19 \pm 0/15^a$
شاهد + ۱۰٪ اسید استتاریک	$72/83 \pm 1/34^b$	$0/64 \pm 0/02^a$	$-1/23 \pm 0/04^{ab}$
شاهد + ۲۰٪ اسید استتاریک	$79/26 \pm 0/79^a$	$0/65 \pm 0/02^a$	$-1/28 \pm 0/03^{ab}$
شاهد + ۳۰٪ اسید استتاریک	$80/93 \pm 1/76^a$	$0/63 \pm 0/03^a$	$-1/33 \pm 0/05^b$

* میانگین‌ها در هر ستون با حروف انگلیسی متفاوت دارای اختلاف معنی دار با هم هستند ($P < 0/05$)

** داده‌ها عبارتند از میانگین $\pm$ انحراف معیار

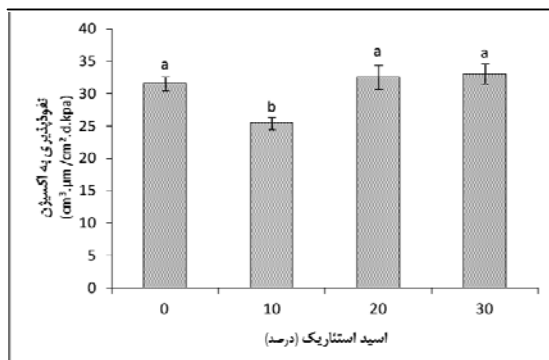
غلظت اسید استتاریک معنی دار نمی‌باشد. با اینکه تغییرات اندیس b معنی دار می‌باشد ($P < 0/05$) اما این تغییرات جزئی در رنگ ظاهری نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود و تنها تغییرات

با افزایش غلظت اسید استتاریک، اندیس L و b نمونه‌ها به طرز معنی داری افزایش پیدا می‌کند ($P < 0/05$) البته در غلظت ۳۰(w/w)٪ اسید استتاریک این افزایش برای اندیس L معنی دار نمی‌باشد. تغییرات اندیس a رنگ سنجی در تمامی سطوح

پیوستگی در عکس‌های میکروسکوپ الکترونی نیز قابل بررسی می‌باشد.

نفوذپذیری به اکسیژن

افزودن ۱۰٪ (w/w) اسید استتاریک سبب کاهش معنی دار ($P < 0.05$) نفوذپذیری به اکسیژن فیلم‌های امولسیون گردید (شکل ۲) ولی اثر غلظت‌های بالاتر اسید استتاریک بر روی نفوذپذیری به اکسیژن معنی دار نمی‌باشد (شکل ۲).



شکل ۲ اثر غلظت‌های مختلف اسید استتاریک بر روی نفوذپذیری به اکسیژن فیلم آبگریز ثعلب

خوالدیا و همکاران در سال ۲۰۰۴ [۲۳] گزارش کردند افزودن چربی شیر تا غلظت ۲۰ درصد باعث کاهش نفوذپذیری به اکسیژن شد. ولی از غلظت ۲۰ درصد به بالا نفوذپذیری اندکی افزایش یافت زیرا در غلظت‌های بالا توزیع ناهمگن گلبول‌های چربی درشت باعث کاهش پیوستگی ساختاری فیلم می‌شود. همچنین برتان و همکاران در سال ۲۰۰۵ [۲۴] عنوان کردند که افزودن اسید لوریک به فیلم ژلاتین باعث افزایش نفوذپذیری به اکسیژن می‌شود. البته ممکن است در غلظت‌های پایین اسید چرب و بعد از انجام عمل هوموژنیزاسیون، بخش لیپیدی فضاهای باز موجود در شبکه پلیمری فیلم را پر کرده و در نتیجه سرعت انتشار اکسیژن کاهش یابد [۲۵].

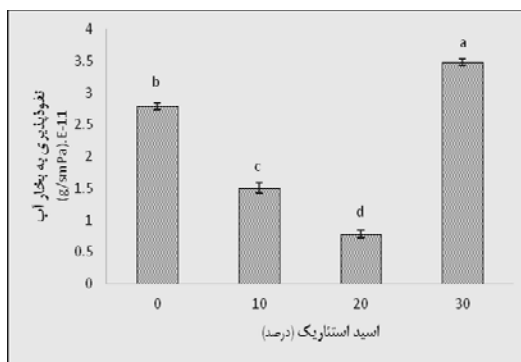
مطالعه ریزساختار (مورفولوژی)

عکس میکروسکوپ الکترونی حاصل از سطح رویی فیلم آبگریز، ساختاری ناصاف، برآمده و سه بعدی را در روی سطح فیلم نشان می‌دهد. در واقع بر روی سطح فیلم برجستگی‌های تپه ماندی وجود دارند که نشان دهنده حضور اسید استتاریک در این قسمت می‌باشد (شکل ۳).

اندیس L که منجر به سفید تر شدن نمونه‌ها گردیده به صورت ظاهری نیز قابل بررسی می‌باشد.

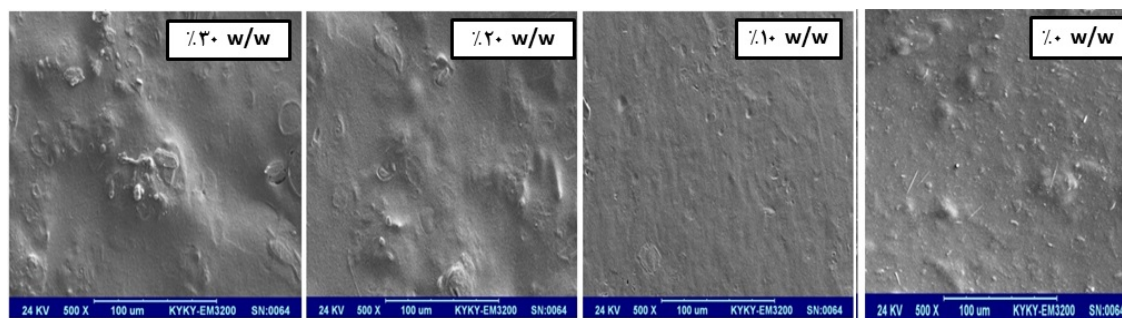
نفوذپذیری به بخار آب

با افزودن اسید استتاریک تا غلظت ۲۰٪ (w/w) نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌ها از $10^{-11} \times (g/s.m.Pa)$ تا $2/79 \times 10^{-11}$ (g/s.m.Pa) به طرز معنی داری ($P < 0.05$) کاهش می‌یابد. اما با افزایش غلظت اسید استتاریک تا ۳۰٪ (w/w) نفوذپذیری به بخار آب تا $3/48 \times 10^{-11}$ (g/s.m.Pa) افزایش می‌یابد (شکل ۱).



شکل ۱ اثر غلظت‌های مختلف اسید استتاریک بر روی نفوذپذیری به بخار آب فیلم آبگریز ثعلب

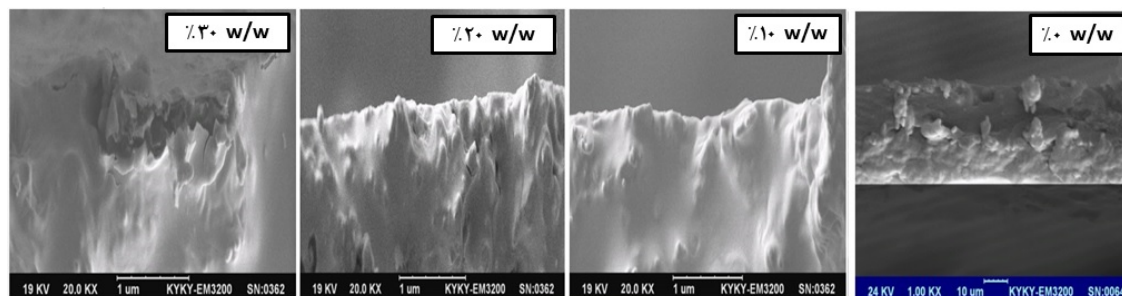
به طور کلی با افزایش مقدار ماده هیدروفوب نفوذپذیری کاهش می‌یابد ولی افزودن بیش از حد لیپید از طریق کاهش پیوستگی شبکه فیلم ممکن است باعث پارگی فیلم مرکب گردد [۲۱]. به دلیل ماهیت آبگریز اسیدهای چرب فیلم‌های مرکب حاوی ترکیبات لیپیدی قابلیت ممانعت کنندگی خیلی خوبی نسبت به بخار آب دارند. قرار گرفتن اسید استتاریک بر روی سطح و همچنین در ساختار فیلم تهیه شده مانع اصلی انتقال بخار آب در فیلم‌های آبگریز می‌باشد. البته کارایی بازدارندگی به رطوبت اسیدهای چرب با افزایش تعداد کربن تا ۱۸ و به واسطه بزرگ شدن قسمت غیر قطبی افزایش می‌یابد و زمانی که طول زنجیره کربنی بیشتر از ۱۸ می‌شود نفوذپذیری زیاد می‌گردد چون زنجیره‌های خیلی بلند باعث ناهمگن شدن ساختار شبکه پلیمری می‌شوند. به همین دلیل اسید استتاریک کمترین میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب را ایجاد می‌کند [۲۲]. این پارگی می‌تواند به دلیل قابلیت کم اسید استتاریک در غلظت‌های بالا، در تولید فیلم‌های پیوسته باشد. این عدم



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح رویی فیلم‌های آبگریز ثعلب

می‌گردد. با افزایش غلظت اسید استتاریک به ۳۰٪ (w/w) محلول فیلم برای تشکیل امولسیون مناسب کافی نمی‌باشد. به همین دلیل در نقاطی که تنها اسید استتاریک موجود می‌باشد فیلم خشک و شکننده می‌گردد (همانند فیلم‌های لیپیدی خالص). این نقاط در عکس میکروسکوپ الکترونی عمدتاً در لبه‌های فیلم و به صورت شکستگی‌هایی مشاهده می‌شود. همین شکستگی‌ها منجر به افزایش نفوذپذیری فیلم آبگریز در غلظت‌های بالای اسید استتاریک می‌شود.

می‌توان نتیجه گرفت که در طی خشک شدن فیلم، اسید استتاریک به سطح فیلم آمده و روی سطح قرار گرفته است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اسید استتاریک ناهمواری سطحی به تدریج افزایش می‌یابد که این نشان دهنده کاهش یکنواختی محلول تشکیل دهنده فیلم می‌باشد. عکس حاصل از مقطع عرضی نیز حضور اسید استتاریک را تایید می‌کند عکس حاصل از مقطع عرضی پخش شدن یکنواخت اسید استتاریک را در داخل ماتریس فیلم نشان می‌دهد (شکل ۴) که منجر به کاهش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های آبگریز



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی فیلم‌های آبگریز ثعلب

در منحنی‌های ارائه شده توسط دستگاه DSC، شاهد دو پیک گرمگیر می‌باشیم. پیک اول نشان دهنده دمای انتقال شیشه‌ای و پیک دوم نشان دهنده نقطه ذوب می‌باشد. نقطه T_g بر طبق تعریف عبارت است از محل انحنا در نمودار افزایش گرمای ویژه در محل انتقال به حالت آمورف [۲۶]. نتایج تحقیق نشان می‌دهد که فیلم ثعلب حاوی ۲۵٪ (w/w) گلیسرول که به عنوان فیلم شاهد بهینه انتخاب گردید به ترتیب دمای T_g و T_m ۱۲/۲۴- و ۹۷/۵ درجه سانتی گراد می‌باشد (جدول ۲).

خواص حرارتی

آنالیز حرارتی و بررسی خصوصیات حرارتی فیلم‌ها و کامپوزیت‌های مورد استفاده در بسته بندی مواد غذایی از اهمیت بالایی برخوردار است. در این بخش خصوصیات حرارتی نانوکامپوزیت‌های حاوی سلولز نانو ویسکر با اندازه گیری پارامترهای دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و دمای ذوب (T_m) بررسی شده است. در جدول ۲ داده‌های مربوط به آنالیز حرارتی نمونه‌های فیلم آبگریز گزارش شده است.

جدول ۲ اثر اسید استتاریک بر خواص حرارتی فیلم آبگریز ثعلب

نمونه	T_m (°C)	T_g (°C)
شاهد	$97/5 \pm 0/25^a$	$-12/2 \pm 0/31^a$
شاهد + ۱۰٪ اسید استتاریک	$96/7 \pm 0/19^b$	$-13/8 \pm 0/28^b$
شاهد + ۲۰٪ اسید استتاریک	$92/4 \pm 0/41^c$	$-16/1 \pm 0/20^c$
شاهد + ۳۰٪ اسید استتاریک	$89/3 \pm 0/23^d$	$-19/0 \pm 0/44^d$

* میانگین‌ها در هر ستون با حروف انگلیسی متفاوت دارای اختلاف معنی دار با هم هستند ($P < 0/05$)** داده‌ها عبارتند از میانگین $\pm$ انحراف معیار

اگر بیوپلیمر و پلاستی سایزر غیر قابل امتزاج باشند مخلوط دو T_m و T_g خواهد داشت که مشابه T_m و T_g هر دو ماده به صورت خالص است. ظاهر شدن یک T_m و T_g برای فیلم بهینه آبگریز ((20% (w/w))، پخش شدن همگن مواد مورد استفاده در فرمولاسیون فیلم آبگریز را تایید می‌کند. البته باید توجه داشت که درجه حرارتی که در آن انتقال فاز اتفاق می‌افتد به ماهیت شیمیایی پلیمر، حضور و عدم حضور پلاستی سایزر، وزن مولکولی، درجه انشعاب و وجود اتصالات عرضی بستگی دارد.

۴- نتیجه گیری

افزودن اسید استتاریک در غلظت های پایین به فرمولاسیون فیلم خوراکی ثعلب سبب بهبود خواص سد کنندگی این فیلم گردید اما در غلظت های بالاتر، نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن افزایش می یابد. بر اساس یافته‌های این تحقیق، زمانیکه ماده غذایی حساسیت زیادی در برابر رطوبت داشته باشد بهتر است از فیلم امولسیون حای (w/w) ۲۰٪ اسید استتاریک استفاده نمود زیرا این فیلم ها کمترین نفوذپذیری به بخار آب را دارد اما زمانیکه حفظ یکپارچگی و حساسیت به اکسیداسیون ماده غذایی مورد نظر باشد بهتر است از فیلم امولسیون حای (w/w) ۱۰٪ اسید استتاریک استفاده نماییم.

۵- منابع

- [1] Bohlmann, G.M. 2005. *General characteristics, processability, industrial applications and market evolution of biodegradable polymers*. Handbook of

در مقایسه با فیلم‌های سنتزی (به طور مثال ۱۸- درجه سانتی گراد برای پلی پروپیلن، پلی اتیلن با دانسیته پایین ۲۵- درجه سانتی گراد و ۱۲۵- درجه سانتی گراد برای پلی اتیلن با دانسیته بالا) [۲۷] مقادیر T_g فیلم ثعلب بیشتر می‌باشد. T_g پایین فیلم ثعلب می‌تواند به ویژگی‌های داخلی و ساختار پلیمری این فیلم بازگردد. همچنین از آنجایی که فیلم ثعلب ماهیت آبدوست دارد این مولکول‌های آب می‌توانند با ایفای نقش روان کنندگی و شبه پلاستی سایزری موجب حرکت زنجیره‌های پلیمر گردند و دمای گذار شیشه ای را کاهش دهند [۲۸]. از طرفی ترکیبات پلیمری برای این که بتوانند ساختار کریستالی به خود بگیرند باید در فرآیند ساخت، قبل از این که به طور کامل منجمد شوند، فرصت کافی در اختیار آن‌ها قرار گیرد تا بتوانند کریستال‌های خود را توسعه دهند. بر این اساسی برخی از محققان معتقدند که تولید بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر به روش محلول به دلیل تبخیر سریع حلال و انجماد زنجیره‌ها نباید منجر به درصد بالای کریستالیزاسیون شود [۲۹، ۳۰].

با افزودن اسید استتاریک مقادیر T_m و T_g فیلم های آبگریز کاهش پیدا می کند. پیوندهایی که اسید استتاریک با پلیمر ایجاد می‌کند در مقایسه با پیوندهایی که بین مولکول‌های پلیمر وجود دارد سست تر بوده و در نتیجه افزایش تحرک در دمای پایین تری اتفاق می‌افتد. همانطور که اشاره شد دمای انتقال شیشه ای دمایی است که در دماهای بالاتر از آن به صورت شیشه ای و سفت می‌باشد [۳۱]. هرچقدر T_g فیلم خوراکی بالاتر باشد در محدوده دمایی وسیع تری به عنوان بازدارنده خوب عمل می‌کند [۳۲].

- film-forming emulsions and edible films*. Journal of Food Engineering.
- [15] Ekrami, M. and Emam-Djomeh, Z. 2013. Water Vapor Permeability, Optical and Mechanical Properties of Salep-Based Edible Film. Journal of Food Processing and Preservation.
- [16] ASTM, E96 M. 2012. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- [17] Hosseini, M., Razavi, S. and Mousavi, M. 2009. Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. Journal of food processing and preservation. 33, 727-743.
- [18] ASTM, D3985. 1995. *Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia
- [19] Abdellatif, A. and Welt, B.A. 2013. Comparison of New Dynamic Accumulation Method for Measuring Oxygen Transmission Rate of Packaging against the Steady-State Method Described by ASTM D3985. Packaging Technology and Science. 26, 281-288.
- [20] Hong, S.-I. and Krochta, J.M. 2006. Oxygen barrier performance of whey-protein-coated plastic films as affected by temperature, relative humidity, base film and protein type. Journal of food engineering. 77, 739-745.
- [21] Karel, M., Proctor, B. and Wiseman, G. 1959. *Factors affecting water vapor transfer through food packaging films*. Food Technol. 13, 69-74.
- [22] Morillon, V., Debeaufort, F., Blond, G., Capelle, M. and Voilley, A. 2002. *Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review*. Critical reviews in food science and nutrition. 42, 67-89.
- [23] Khwaldia, K., Banon, S., Desobry, S. and Hardy, J. 2004. *Mechanical and barrier properties of sodium caseinate-anhydrous milk fat edible films*. International journal of food science & technology. 39, 403-411.
- [24] Canhadadas Bertan, L., Matta Fakhouri, F., Siani, A.C. and Ferreira Grosso, C.R. 2005. *Influence of the addition of lauric acid to films made from gelatin, triacetin and a blend of stearic and palmitic acids*. In: Biodegradable Polymers, Rapra Technology Ltd, Shawbury, UK. 183-212.
- [2] Rios, L.M., Moore, C. and Jones, P.R. 2007. *Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment*. Marine Pollution Bulletin. 54, 1230-1237.
- [3] Krotchta, J.M. and Nisperos-Carriedo, M.O. 1994. *Edible coatings and films to improve food quality*. CRC Press.
- [4] Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J.-A. and Voilley, A. 1998. *Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review*. Critical Reviews in Food Science. 38, 299-313.
- [5] Bourtoom, T. 2008. *Edible films and coatings: characteristics and properties*. International Food Research Journal. 15.
- [6] Dickinson, E. 2009. *Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers*. Food Hydrocolloids. 23, 1473-1482.
- [7] Kaya, S. and Tekin, A.R. 2001. *The effect of salep content on the rheological characteristics of a typical ice-cream mix*. Journal of Food Engineering. 47, 59-62.
- [8] Kayacier, A. and Dogan, M. 2006. *Rheological properties of some gums-salep mixed solutions*. Journal of Food Engineering. 72, 261-265.
- [9] Farhoosh, R. and Riazi, A. 2007. *A compositional study on two current types of salep in Iran and their rheological properties as a function of concentration and temperature*. Food Hydrocolloids. 21, 660-666.
- [10] Gerard, J. 1975. *The herbal or general history of plants*. New York: Dover Publications Inc. vii, 1630p., plus indexes.- Illus.. The complete.
- [11] Guilbert, S., Cuq, B. and Gontard, N. 1997. *Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials*. Food Additives & Contaminants. 14, 741-751.
- [12] Callegarin, F., Gallo, J.-A.Q., Debeaufort, F. and Voilley, A. 1997. *Lipids and biopackaging*. Journal of the American Oil Chemists' Society. 74, 1183-1192.
- [13] Donhowe, G. and Fennema, O. 1993. *Water vapor and oxygen permeability of wax films*. Journal of the American Oil Chemists' Society. 70, 867-873.
- [14] Rezvani, E., Schleining, G., Sümen, G. and Taherian, A.R. 2013. *Assessment of physical and mechanical properties of sodium caseinate and stearic acid based*

- on glass transition temperature. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 44, 3474-3478.
- [30] Pouplin, M., Redl, A. and Gontard, N. 1999. *Glass transition of wheat gluten plasticized with water, glycerol, or sorbitol*. Journal of agricultural and food chemistry. 47, 538-543.
- [31] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. and Entezami, A.A. 2010. *Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films*. Innovative Food Science & Emerging Technologies. 11, 697-702.
- [32] Madeka, H. and Kokini, J. 1996. *Effect of glass transition and cross-linking on rheological properties of zein: development of a preliminary state diagram*. Cereal Chemistry. 73, 433-438.
- Macromolecular symposia, pp. 143-149, Wiley Online Library.
- [25] Zahedi, Y., Ghanbarzadeh, B. and Sedaghat, N. 2010. *Physical properties of edible emulsified films based on pistachio globulin protein and fatty acids*. Journal of Food Engineering. 100, 102-108.
- [26] Ghanbarzadeh, B. and Oromiehi, A. 2009. *Thermal and mechanical behavior of laminated protein films*. Journal of Food Engineering. 90, 517-524.
- [27] Robertson, G. 1993. *Structure and related properties of plastic polymers*. Food packaging. 9-62.
- [28] Yang, L. and Paulson, A. 2000. *Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films*. Food Research International. 33, 563-570.
- [29] Gontard, N. and Ring, S. 1996. *Edible wheat gluten film: influence of water content*

Effect of stearic acid on thermal, barrier and morphological properties of salep-based edible film

Ekrami, M.¹, Emam-Djomeh, Z.^{2*}

1. M.Sc. Student, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University of Tehran

2. Prof, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University of Tehran

(Received: 92/10/16 Accepted: 92/11/29)

The objective of this research was to investigate the feasibility of edible film made from salep in which the hydrophobicity of film was modified by using stearic acid as a lipid agent. In addition its mechanical, thermal, permeability and color changes of film were analyzed. For this purpose, edible composite films were prepared from salep, stearic acid, and tween 80 in emulsion form using an ultraturax apparatus. The water vapor permeability (WVP) of the emulsified films was reduced by fatty acid addition. Also the permeability to oxygen of the emulsified films was lower than that of a salep film without fatty acid, but the difference was not significant in higher concentration of stearic acid. Scanning electron microscopy (SEM) was also used in order to analyze films microstructure. Finally, differential scanning calorimetry showed that the glass transition temperature (T_g) of the salep film was 12 °C and was considerably affected by stearic acid concentration.

Keywords: Barrier properties; Edible film; Salep; Scanning electron microscope; Stearic acid; Thermal properties

* Corresponding Author E-Mail address: emamj@ut.ac.ir