

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

*^۱ وجیهه حشمتوی^۱، ^۲ محمد رضا کسائی^۲

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی

۲- دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

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

چکیده

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

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

* مسئول مکاتبات: reza_kasaii@hotmail.com

با توجه به اینکه استفاده از نرم کننده های آبدوست برای بیوپلیمر منجر به افزایش نفوذ پذیری فیلمها به بخار آب می شوند [۱۷]، راهکارهای مختلفی مانند تبدیل بیوپلیمرها به ترکیباتی که عبور بخار آب در آنها محدود شده از جمله ترکیبات آبگریزاره شده اتصالات عرضی هستند، یا استفاده از ترکیبات آبگریزاره شده است. به عنوان مثال در فیلم های کازئین برقراری اتصالات عرضی توسط آنزیم ترانس گلوتامیناز [۵]، در فیلم های سدیم کازئینات با استفاده از فرمالدهید یا کلیسم [۱۸و۱۵]، همچنین استفاده از موم - اولئیک اسید [۱۹]، اولئیک اسید یا استئاریک اسید [۲۰] و روغن های زنجبلی و دارچین [۲۱] در فیلم های سدیم کازئینات موجب کاهش جذب رطوبت و یا بهبود خواص مکانیکی فیلمها شده است.

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

۲- مواد و روش ها

۱-۲- مواد

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

۱- مقدمه

افزایش آلدگی حاصل از پسماندهای پلاستیک غیر قابل تجزیه، بقا و سلامتی بشر را تهدید می کند [۱]. در دو دهه اخیر بیوپلیمرها به صورت فیلم یا پوشش خوراکی در بسته بندی مواد غذایی و دارویی (به دو دلیل بهبود کیفیت مواد غذایی و کاهش آلدگی زیست محیطی) مورد توجه بسیار قرار گرفته اند. این امر منجر شده است جایگزین های مناسبی برای مواد بسته بندی سنتزی باشند [۲،۳]. فیلم هاو پوشش های ساخته شده از پلی- ساکاریدها و پروتئین ها بازدارنده های مناسبی در مقابل اکسیژن و دی اکسید کربن هستند [۴]. در این میان کاربرد فیلم های تھیه شده از پروتئین ها به عنوان مکمل های غذایی اهمیت ویژه ای دارند [۵]. تا به حال تعداد زیادی از پروتئین ها به عنوان فیلم و پوشش خوراکی استفاده شده اند. در این میان پروتئین های شیر و فراورده های آن مانند کازئین و مشتقات آن و پروتئین های آب پنیر به علت دارا بودن ارزش تغذیه ای و خواص عملکردی مانند حلایلت در آب، خواص امولسیفایری و همچنین خاصیت تجزیه- پذیری در محیط مورد مطالعه قرار گرفته اند [۶] از طرفی مقاومت ضعیف فیلم های کازئینی در مقابل بخار آب و مقاومت مکانیکی ضعیف تر آنها در مقایسه با پلیمر های سنتزی کاربرد آنها را در بسته بندی مواد غذایی محدود کرده است. علاوه بر این، فیلم های خوراکی بر بنای کازئین بدون استفاده از مواد نرم کننده بسیار شکننده هستند و انعطاف پذیری ضعیفی از خود نشان می دهند. از مواد مختلفی به عنوان نرم کننده برای افزایش خواص نرم کننده گی بیو پلیمرها تاکنون استفاده شده است، از جمله می توان به پلی الها، لیپیدها و اسیدهای چرب ضروری اشاره کرد. به عنوان مثال، سوربیتول در فیلم های مرکب کازئینات- پولولان [۷،۸]، گلیسرول در فیلم های مرکب سدیم کازئینات- ایزوله پروتئین آب پنیر، سدیم کازئینات- کیتوزان، سدیم کازئینات و کازئین [۹،۱۰،۱۱،۱۲]، گلیسرول یا سوربیتول در فیلم های مرکب سدیم کازئینات- نشاسته و یا کازئین [۱۳،۱۴]. گلیسرول و تری اتانول آمین در فیلم های سدیم کازئینات [۱۵]، گلیسرول، تری اتیل سیترات و اولئیک اسید در فیلم های تھیه شده از کازئین [۱۶] بکار رفته اند.

فنجانک ریخته شد. سطح رویی فنجانک‌ها با فیلم‌های تهیه شده پوشانده شد. فیلم‌ها با استفاده از گیره محکم شدند و اطمینان حاصل شد که منفذی بین فیلم و ظرف وجود نداشته باشد و تنها محل عبور بخار آب، از سطح فیلم باشد. در داخل فنجانک سلیکاژل خشک ریخته شد (رطوبت نسبی ۰.۰٪). فنجانک‌ها توزین شده و در دسیکاتور حاوی منیزیم کلرید (رطوبت نسبی ۳۲٪)، منیزیم نیترات (رطوبت نسبی ۰.۵۲٪) یا سدیم کلرید (رطوبت نسبی ۰.۷۵٪) قرارداده شدند. توزین ظروف هر ۲۴ ساعت یکبار تا زمان رسیدن به تعادل صورت گرفت و از روی تغییرات وزن فنجانک‌ها، با استفاده از روابط ۱ و ۲ سرعت نفوذ به بخار آب^۱ و نفوذ پذیری به بخار آب^۲ محاسبه شدند.

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

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

که X : ضخامت فیلم(m)؛ M : مقدار عبور بخار آب از فیلم t : زمان(S)؛ P: فشار بخار آب اشباع (Pa)؛ A : مساحت (m²)؛ R₁: رطوبت نسبی در دسیکاتور (%)؛ R₂ : رطوبت نسبی در داخل فنجانک (%)؛ WVTR: سرعت تراوایی بخار آب g.m.m⁻².d⁻¹؛ و WVP: نفوذ پذیری به بخار آب (g.m.m⁻².Pa⁻¹.S⁻¹) است.

۴-۲-۲- تراوایی نسبت به اکسیژن

تراوایی نسبت به اکسیژن^۳ (OP) به طریق غیر مستقیم با استفاده از روش Ou و همکاران (2005) اندازه‌گیری شد [۲۴]. این روش براساس اندازه‌گیری مقدار تغییر در عدد پراکسید روغن تازه (بدون آتنی اکسیدان) استوار است. نمونه‌های روغن تازه در فنجانک‌ها ریخته و روی دهانه آن‌ها به وسیله یکی از فیلم‌ها پوشانده شد. سپس فنجانک‌ها برای مدت ۱۵ روز در شرایط آزمایشگاه (۲۳±۲ °C) و رطوبت‌های نسبی ۰.۳۲، ۰.۵۲ و ۰.۷۵٪ نگهداری شدند. در پایان زمان مذکور عدد پراکسید با استفاده از رابطه زیر اندازه‌گیری و محاسبه شدند:

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

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

۲-۲- آماده سازی فیلم‌ها

مقادیر مختلف گلیسرول، سوربیتول یا لاکتیک اسیددر ۱۰۰ ml حلal مرکب [(۱۰/۴۲ml Ethanol + ۸۹/۵۸ ml H₂O) / ۰/۰۰۶۸ g NH₄OH] حل شد و ۱ گرم کازئین در آن پخش گردید. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه توسط یک هم زن مغناطیسی به صورت یکنواحت در آمد. سپس به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آب گرم (۸۵-۹۰°C) حرارت داده شد و بعد از سانتریفوژ شدن (۴۵۰۰ rpm) به مدت ۲۰ دقیقه به داخل پتری دیش‌های پلی استایرن (قطر ۷/۵ cm) ریخته شدند و در آون (۲۴، ۳۰°C) ساعت) خشک شدند.

۲-۲-۱- اندازه گیری ضخامت فیلم

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

۲-۲-۲- آزمون خواص مکانیکی

خواص مکانیکی لایه‌های نازک با استفاده از روش ۲۲ [D882-02 (ASTM, 2002) و دستگاه کشش Santam Company, Tehran, Iran) شدند. لایه‌های نازک تهیه شده قبل از انجام آزمایش در یک محفظه به مدت ۵۰ ± ۵% RH and 25 °C ۷۲h محفوظه شدند. مقاومت کششی^۱، ازدیاد طول تا نقطه شکست^۲ و مدول الاستیک^۳ فیلم‌ها با سرعت ۱۰mm/min و با ۶ Kg/load cell توسط دستگاه تست کشش در دمای محیط (۲۳ ± ۲°C) اندازه گیری شدند. آزمایشات سه بار تکرار شدند و میانگین آن‌ها به عنوان نتیجه اعلام گردید.

۲-۲-۳- تراوایی نسبت به بخار آب

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

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

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

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

۲-۳- تراوایی به بخار آب

تغییرات وزن فیلم های کازئین و WVP آنها در سه رطوبت مختلف ($RH = ۳۲.۵\%, ۷۵\%$) در $25^{\circ}C$ بر حسب زمان (برای مدت ۱۵ روز) در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده اند.

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

۲-۵- مطالعه ریز ساختار نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی^۱ (FESEM)

برای بررسی ریز ساختار سطح فیلم توسط دستگاه FESEM فیلم به ابعاد $10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ تپه و روی پایه های آلومینیومی توسط چسب ثبیت گردید، سپس توسط دستگاه یک لایه طلا روی آن نشانده شد. مشاهده ریز ساختار آن توسط دستگاه FESEM (Hitachi, S-4160, Japan) با ولتاژ ۱۰ کیلو ولت انجام شد.

۲-۶- تحلیل آماری

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

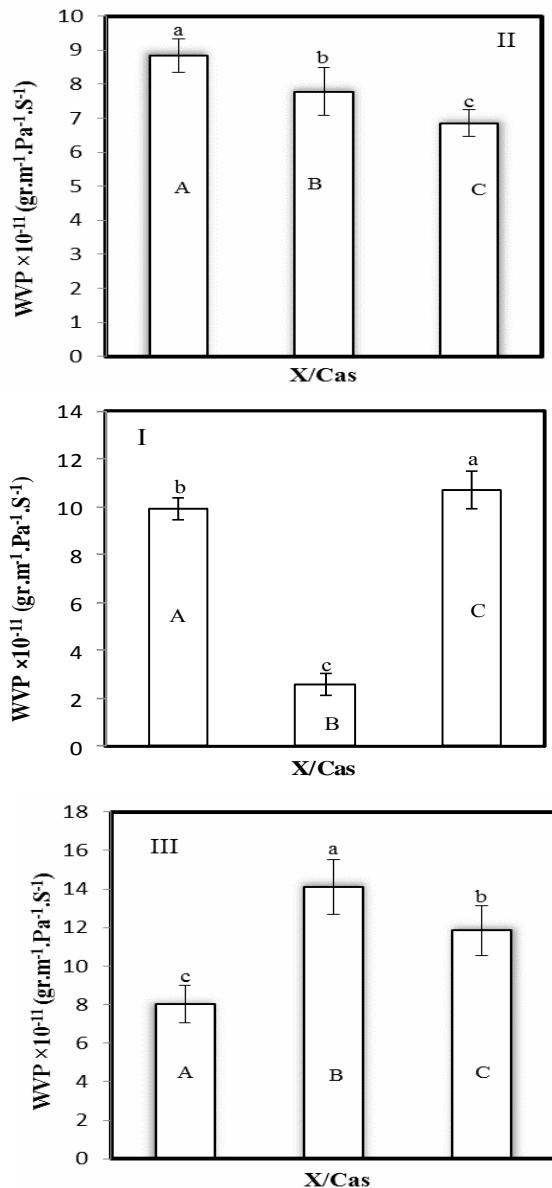
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مقاومت مکانیکی

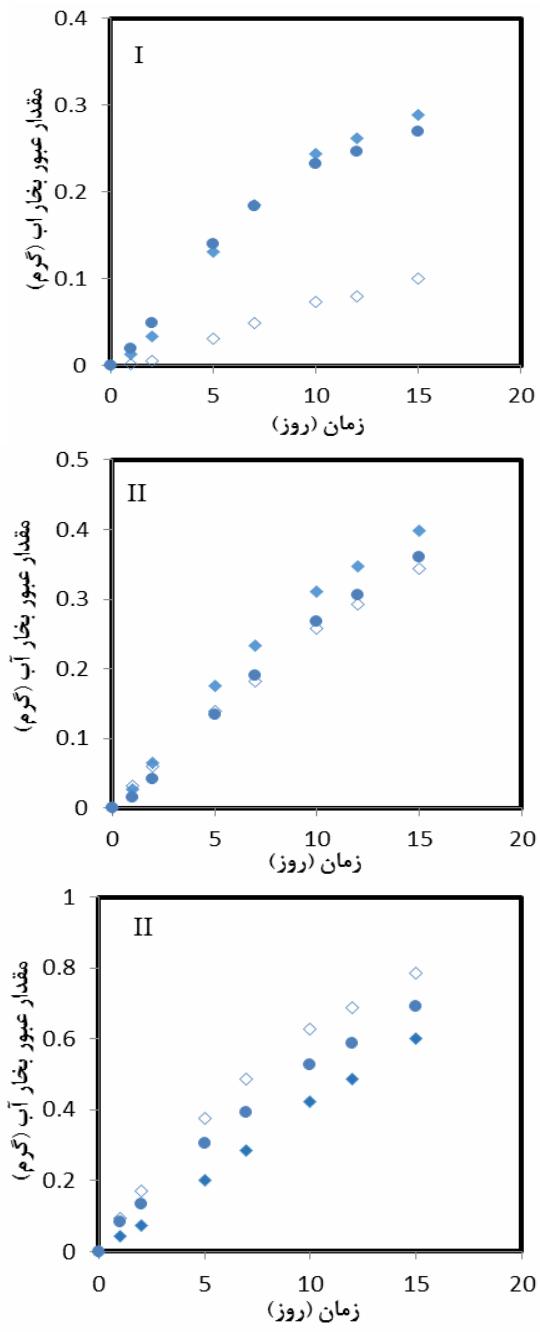
پلی ال ها با دارا بودن گروه های نیدروکسیل، می توانند نقش پلاستی سایزر را برای بیوپلیمرها (پروتئین ها یا پلی ساکاریدها) ایفا کنند، زیرا در صورت اضافه نمودن آنها به پروتئین ها یا پلی ساکاریدها بین آنها قرار گرفته و نیز قادرند اتصالات نیدروژنی بین آنها را کاهش دهند. با توجه به حضور گروه های نیدروکسیل و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

1. Field Emission Scanning Electron Microscopy

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



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



شکل ۱ تغییرات وزن ایجاد شده در لایه‌های نازک کازئین طی ۱۵ روز نگهداری. I. RH = ۳۲٪. II. RH = ۵۲٪. III. RH = ۷۵٪. (◆: کازئین - سوربیتول ۲۰٪ W/W، ○: کازئین - گلیسرول ۲۰٪ W/W، ●: کازئین - لاکتیک اسید ۲۰٪ W/W).

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

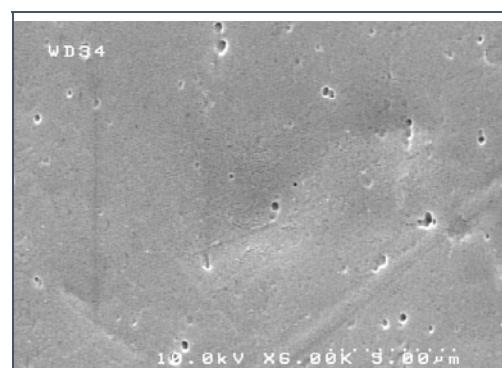
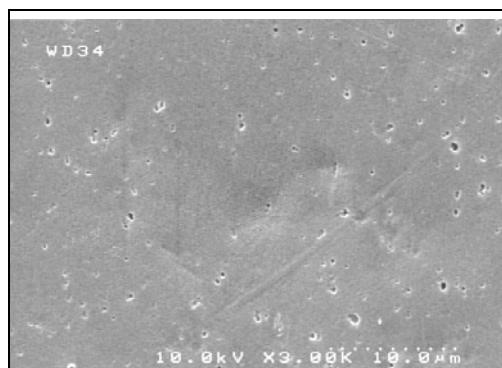
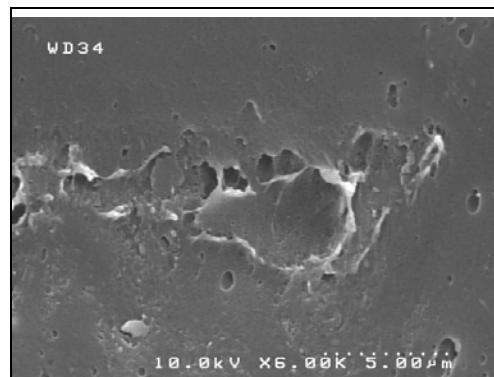
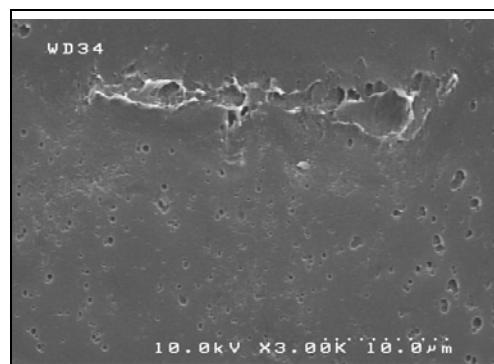
لایه های نازک حاوی گلیسرول در رطوبت نسبی ۷۵٪ نسبت به دو رطوبت دیگر نفوذ پذیری بیشتری نشان دادند ($p < 0.05$). عبور بخار آب نیز در لایه های نازک کازئین حاوی سوربیتول در رطوبت نسبی ۵۲٪ نسبت به ۳۲٪ افزایش یافت ($p < 0.05$). لاکتیک اسید در مقایسه با گلیسرول در هر یک از دو رطوبت نسبی ۵۲ و ۷۵٪ افزایش کمتری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

۳-۳- تراوایی نسبت به اکسیژن

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

۴-۳- ریز ساختار نمونه (FESEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطوح فیلم های کازئین حاوی سوربیتول و گلیسرول در دو بزرگنمایی $\times 300$ و $\times 600$ در شکل ۳ مشاهده می شود. ریز ساختار (تصاویر SEM) فیلم های کازئین حاوی سوربیتول نشان می دهد که بین مولکولها فضای خالی بیشتری نسبت به فیلم های حاوی گلیسرول وجود دارد. در صورتیکه سطح فیلم های حاوی گلیسرول متراکم تر و منافذ کمتری نسبت به فیلم حاوی سوربیتول داراست. مولکولهای گلیسرول نسبت به سوربیتول کوچکتر است و آسانتر و تعداد



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی فیلم های کازئین حاوی نرم کننده A: سوربیتول (بزرگنمایی $\times 300$)، B: سوربیتول (بزرگنمایی $\times 600$)، C: گلیسرول (بزرگنمایی $\times 300$) و D: (بزرگنمایی $\times 600$)

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

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

۴- نتیجه گیری

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

جدول ۱ اثرات افزایش ۲۰٪ سوربیتول، گلیسرول یا لاکتیک اسید بر روی خواص مکانیکی فیلم‌های کازئین بعد از طی ۱۵ روز قرار دادن در شرایط ($75\% \text{ RH}$ و 52°C)

EM (MPa)	EB (%)	TS (MPa)	نرم کننده	زمان (روز)	RH (%)
$229/40 \pm 12/57^a$	$0/85 \pm 0/23^c$	$0/49 \pm 0/59^b$	سوربیتول	۰	بالاصله بعد از خشک
$196/89 \pm 56/96^a$	$4/61 \pm 1/06^b$	$4/31 \pm 0/69^b$	گلیسرول		شدن
$117/3 \pm 22/17^a$	$16/73 \pm 1/04^a$	$10/29 \pm 0/22^a$	لاکتیک اسید		
$308/99 \pm 36/48^a$	$0/49 \pm 0/07^c$	$9/96 \pm 1/92^a$	سوربیتول		
$213/72 \pm 22/00^c$	$7/22 \pm 0/98^a$	$7/6 \pm 0/05^c$	گلیسرول	۱۵	٪ ۳۲
$292/81 \pm 18/56^b$	$2/24 \pm 0/71^b$	$9/24 \pm 0/70^b$	لاکتیک اسید		
$146/70 \pm 1/72^c$	$8/41 \pm 0/32^a$	$6/73 \pm 1/10^b$	سوربیتول		
$634/88 \pm 43/73^b$	$0/74 \pm 0/31^b$	$15/658 \pm 2/41^a$	گلیسرول	۱۵	٪ ۵۲
$1310/39 \pm 10/48^a$	$1/07 \pm 0/35^b$	$14/37 \pm 3/70^a$	لاکتیک اسید		
$231/36 \pm 1/41^c$	$3/54 \pm 0/05^b$	$10/96 \pm 0/80^c$	سوربیتول		
$445/01 \pm 29/65^b$	$9/87 \pm 1/19^a$	$19/71 \pm 2/29^b$	گلیسرول	۱۵	٪ ۷۵
$509/32 \pm 1/43^a$	$10/17 \pm 0/73^a$	$26/77 \pm 0/93^a$	لاکتیک اسید		

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

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

100 μm

PV			اجزاء تشکیل دهنده	نسبت اجزا (w/w)
RH = ۷۵٪	RH = ۵۲٪	RH = ۳۲٪		
۴/۰۸ ± ۰/۱۳ ^c	۴/۷۲ ± ۰/۲۵ ^a	۴/۰۰ ± ۰/۱۰ ^c	Sor / Cas	۰/۲ : ۱/۰
۴/۵۰ ± ۰/۲۵ ^b	۴/۵۰ ± ۰/۲۰ ^b	۵/۲۵ ± ۰/۲۳ ^a	Gly / Cas	۰/۲ : ۱/۰
۵/۲۵ ± ۰/۲۵ ^a	۴/۰۰ ± ۰/۱۵ ^c	۴/۵۰ ± ۰/۱۷ ^b	LA / Cas	۰/۲ : ۱/۰

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

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

[9] Longares, A., Monahan, F. J., O Riordan, E. D. & Sullivan m. 2003. Physical properties of edible films made from mixtures of sodium caseinate and WPI. *Journal of Food Science*. 68, 2284-2288.

[10] Pereda, M., Aranguren, M. I., & Marcovich, N. E. 2009. Water vapor absorption and permeability of films based on chitosan and sodium caseinate. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(6), 2777-2784.

[11] Schou, M., Longares, A., Montesinos-Herrero, C., F.J. Monahan, O'Riordan, D., & O'Sullivan, M. 2005. Properties of edible sodium caseinate films and their application as food wrapping. *LWT- Food Science and Technology*, 38, 605–610.

[12] Broumand, A., Emam-Djomeh, Z., Hamed, M., Razavi, S. H. 2011. Antimicrobial, water vapour permeability, mechanical and thermal properties of casein based Zataria multiflora Boiss. Extract containing film. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 2316-2323.

[13] Arvanitoyannis, I., & Biliaderis, C. G. 1998. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. *Food Chemistry*, 62(3), 333-342.

[14] Chick, J., & Ustunol, Z. 1998. Mechanical and Barrier Properties of Lactic Acid and Rennet Precipitated Casein-Based Edible Films. *Journal of Food Science*, 63(6), 1024-1027.

[15] Audic, J.-L., & Chaufer, B. 2005. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. *European Polymer Journal*, 41, 1934–1942.

- منابع

- [1] Song, Y., Zheng, Q., Liu, C. 2008 Green biocomposites from wheat gluten and hydroxyethyl cellulose:properties. *Industrial Grops and Products*, 28, 56-62.
- [2] Pereda, M., Amica, G. Racz, I., Marcovich, N. E. 2011. Preparation and characterization of sodium caseinate films reinforced with cellulose dervatatives. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1014-1021.
- [3] Fabra, M. J., Talens, P., Chiralt, A. 2008. Tensile proprties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Journal of Food Engineering*, 85, 393-400.
- [4] Hernandez-Munoz, P., Villalobos, R., Chiralt, A. 2003. Effect of thermal treatments on functional properties of edible films made from wheat gluten fractions. *Food Hydrocolloids*, 18, 647-654.
- [5] Chambi, H., Gross, C. 2006. Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. *Food Research International*, 39, 458–466.
- [6] Pereda, M., Amica, G., Rácz, I., Marcovich, N. E. 2011. Preparation and characterization of sodium caseinate films reinforced with cellulose derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1014–1021.
- [7] Kristo, E., Biliaderis, C. G. 2006. Water sorption and thermo-mechanical properties of water/sorbitol-plasticized composite biopolymer films: Caseinate–pullulan bilayers and blends. *Food Hydrocolloids*, 20, 1057–1071.
- [8] Kristo, E., Biliaderis, C. G., & Zampraka, A. (2007). Water vapour barrier and tensile properties of composite caseinate-pullulan films:

- [22] Standard test method for water vapor transmission of material. Standard Designation, 2002. E96. In Annual Book of ASTM , ASTM.
- [23] Gennadios, A., Weller, C. L., and Gooding, C. H. 1994. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *Journal of Food Engineering*. 21,395-409.
24. Ou, S., Wang, Y., Tang, S., Huang, C., Jackson, M.G. 2005. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Engineering*. 70, 205–210.
- [25] Javanmard, M., Bassiri A. R. 2007. Study of effects of plasticizer and relative humidity on the physical and mechanical properties of pea starch films. *Environmental Sciences*, 4 (2), 63-72. [In Persian]
- [26] Al-Hassan, A. A., Norziah, M. H. 2012. Starchgelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids*, 26, 108-117.
- [27] Ghasemloua, M., Khodaiyana, F., Oromiehie, A. 2011. Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefir. *Carbohydrate Polymers*, 84, 477–483.
- [28]. Wittaya, T. 2013. Influence of type and concentration of plasticizers on the properties of edible film from mung bean proteins. *Kmitl Science And Technology Journal*, 13(1), 51-58.
- [16] Diak, O. A., Bani-Jaber, A., Amro, B., Jones, D., & Andrews1, G. P. 2007. The manufacture and characterization of casein films as novel tablet coatings. *Trans IChemE, Part C, Food and Bioproducts Processing*, 85(C3), 284–290.
- [17] Sohail, S.S., Wang, B., Biswas. M. A. S., Oh. J-H. 2006. Physical, morphological, and barrier properties of edible casein films with wax applications. *Journal of Food Chemistry & Technolgy*, 71, C255-C259.
- [18] Fabra, M. J., Talens, P., & Chiralt, A. 2010. Influence of calcium on tensile, optical and water vapour permeability properties of sodium caseinate edible films. *Journal of Food Engineering*, 96, 356–364.
- [19] Fabra, M. J., Talens, P., Gavara, R., Chiralt, A. 2012. Barrier properties of sodium caseinate films as affected by lipid composition and moisture content. *Journal of Food Engineering*, 109, 372–379.
- [20] Fabra, M. J., Pérez-Masiá, R., Talens, P., & Chiralt, A. 2011. Influence of the homogenization conditions and lipid self-association on properties of sodium caseinate based films containing oleic and stearic acids. *Food Hydrocolloids*, 25, 1112-1121.
- [21] Atarés, L., Bonilla, J., & Chiralt, A. 2010. Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, 100, 678–687.

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

Heshmati, V. ¹, Kasaai, M. R. ^{2*}

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

2. Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources

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

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

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

* Corresponding Author E-Mail Address: reza_kasaai@hotmail.com