



سنتر فیلم‌های بیوکامپوزیت بر پایه کازئینات سدیم تقویت شده با صمغ‌های ژلان و فارسی و ارزیابی ویژگی‌های فیزیکومکانیکی و مورفولوژی آن

محمد محسن زاده^{۱*}، محمود علیزاده ثانی^۲، محمد مالکی^۳، مریم عزیزی لعل آبادی^۴، رویا رضائیان دلویی^۵

۱- دانشیار گروه بهداشت مواد غذایی و آبزیان، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

۲- دانشجوی دکتری تخصصی، رشته بهداشت و ایمنی مواد غذایی، گروه بهداشت و ایمنی مواد غذایی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

۳- دکتری تخصصی بهداشت مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

۴- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده تغذیه و علوم صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، ایران.

۵- استادیار، گروه زراعت و اصلاح نباتات، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ های مقاله: تاریخ دریافت: ۹۹/۰۷/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۰/۰۷	اخیراً طراحی و تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر نسبت به بسته بندی‌های سنتزی به دلیل کاهش آلودگی‌های زیست محیطی توجه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر صمغ‌های فارسی (۱/۱) و صمغ ژلان (۱/۱) بر روی خواص فیزیکی، مکانیکی و مورفولوژی فیلم‌های کامپوزیت بر پایه کازئینات سدیم (۱۰/۱) به عنوان عوامل تقویت کننده فیلم‌ها می‌باشد. فیلم‌ها به روش تبخیر حلال سنتز شدند و تأثیر هر یک از صمغ‌ها بر روی خصوصیات فیلم‌های کامپوزیتی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن صمغ‌ها باعث تقویت ساختار شبکه ای و انسجام فیلم‌های کامپوزیتی شد. به همین دلیل فیلم‌های کامپوزیتی مقاومت مکانیکی و خصوصیات ممانعت کنندگی خوبی در برابر رطوبت و نور را نشان دادند. خصوصیات سطحی و مورفولوژی فیلم‌ها همچنین نشان داد که صمغ‌ها سازگاری خوبی با فیلم پروتئینی کازئین داشتند و باعث تشکیل فیلم‌های یکنواخت و منسجم شدند. علاوه بر این فیلم‌های کامپوزیتی از شفافیت (۱۶/۴۰-۱۵/۵۵) قابل قبولی برخوردار بودند. به این ترتیب نتیجه گیری می‌شود که استفاده از فیلم‌های کامپوزیتی و ترکیب پلی ساکاریدهای مختلف با ماتریکس‌های پروتئینی می‌تواند باعث بهبود خصوصیات فیلم‌های حاصل شوند.
کلمات کلیدی: فیلم زیست تخریب پذیر، کازئینات سدیم، صمغ ژلان، صمغ فارسی، مقاومت مکانیکی.	
DOI: 10.52547/fsct.18.04.15	
* مسئول مکاتبات: mohsenzadeh@um.ac.ir	

۱- مقدمه

مواد غذایی در دوره نگهداری در معرض فساد فیزیکی، شیمیایی و میکروبی قرار دارند. بسته‌بندی مواد غذایی و پوشش‌ها و فیلم‌های خوراکی به سبب داشتن ویژگی‌های ممانعتی و بازدارندگی می‌توانند سبب حفظ کیفیت مواد غذایی شوند. از این رو امروزه بسته‌بندی به عنوان راه‌کاری ضروری برای حفظ کیفیت مواد غذایی در طول نگهداری و حمل‌ونقل مطرح می‌باشد [۱، ۲]. فیلم خوراکی ماده بسته‌بندی مستقل از ماده غذایی محتوی آن بوده و محافظ غذا در مقابل رطوبت، اکسیژن و مواد موجود در غذا است؛ در حالی که پوشش خوراکی به صورت مستقیماً بر سطح ماده غذایی قرار می‌گیرند و جزئی از آن محسوب می‌شوند [۲]. زیست تخریب‌پذیری، خوراکی بودن و کارآمد بودن این فیلم‌ها موجب جایگزینی آن‌ها با فیلم‌های سنتزی شده است [۳]. به دلیل تمایل به مصرف غذای ایمن، پوشش‌های زیست تخریب‌پذیر در صنعت غذا امروزه بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. با وجود اثبات مزایای چنین فیلم‌هایی، به کارگیری روش‌های تکمیلی جهت رفع نواقص آن‌ها ضروری است. به دلیل شرایط مناسب تهیه فیلم‌های خوراکی، انواع مختلفی از مواد ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدان از جمله باکتری‌ها، آنزیم‌ها، عصاره و اسانس نیز می‌توانند به منظور بهبود کارایی این بسته‌بندی‌ها و افزایش امنیت مواد غذایی در طول نگهداری به‌کاربرده شوند [۲، ۴].

پوشش و فیلم‌های خوراکی از مزایای گوناگونی از جنبه‌های سلامت بخشی، اقتصادی و حسی برخوردارند. از جمله این مزایا می‌توان به دارا بودن ارزش تغذیه‌ای، افزایش مدت ماندگاری محصول، عدم آلودگی محیط زیست به دلیل زیست تخریب‌پذیر بودن، ممانعت از قهوه‌ای شدن آنزیمی و غیر آنزیمی مواد غذایی در حین انبارداری و افزایش استحکام و یکپارچگی بافت ماده غذایی اشاره کرد [۴]. به طور کلی فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی از مواد بیولوژیک نظیر پلی‌ساکاریدها (سلولوز، کیتوزان، نشاسته، دکسترین)، لیپیدها (اسید چرب و واکس) و پروتئین (گلوتین، گندم، آب پنیر، ذرت و سویا) تهیه می‌شوند [۳، ۵]. یکی از ترکیبات پروتئینی که حدود ۸۰٪ ترکیبات پروتئینی شیر گاو را تشکیل می‌دهد کازئین می‌باشد که شامل ۴ زیر واحد α_1 , α_2 , β , K است.

کازئیناست که هر ۴ بخش دارای خواص منحصر به فرد برای تشکیل فیلم هستند. کازئین با وجود داشتن مقدار بالایی اسید آمینه غیر قطبی (حدوداً ۳۵ تا ۴۰٪) در آب محلول است. فیلم‌های کازئینی به دلیل کیفیت تغذیه‌ای بالا، خواص حسی بسیار خوب، حفاظت از فرآورده‌های غذایی، شفافیت، ممانعت کنندگی بالا در برابر اکسیژن برای استفاده در صنایع غذایی مورد توجه هستند. سدیم کازئینات تا حد زیادی در آب محلول بوده و خیلی سریع در محلول آبی پخش می‌شود و در حضور روغن و چربی همگن می‌گردد. کازئینات سدیم به راحتی از یک محلول آبی فیلم تشکیل می‌دهد که ساختار کازئین، توالی اسیدهای آمینه، نیروهای هیدروفوبی، واکنش‌های الکترواستاتیک، پیوندهای هیدروژنیدر این امر مؤثر هستند [۶-۹].

استفاده از صمغ‌ها برای اهداف مختلف، امروزه مورد توجه زیادی در صنایع غذایی قرار گرفته است. زدو یا صمغ فارسی، صمغی شفاف از تراوش‌ها طبیعی درخت بادام کوهی با نام علمی *Amygdalus scoparia spach* از خانواده گل سرخیان بوده است و در ایران به طور وحشی و خودرو در مناطق مختلف از قبیل استان فارس، چهارمحال بختیاری، کرمانو اراک می‌روید. صمغ تراوش شده از تنه و شاخه گیاه را صمغ فارسی یا شیرازی نیز می‌نامند. برحسب رنگ و ناخالصی‌ها درجه‌بندی می‌شوند. نوع درجه یک به رنگ سفید تا کرمی که فاقد مواد خارجی وزدوی سیاه است و نوع درجه دو به رنگ زرد، زرد تیره و قرمز معروف به زدوی معمولی می‌باشد، این صمغ می‌تواند تا ۵٪ مواد خارجی و ۵٪ زدوی سیاه باشد. صمغ زدو یک نوع هیدرو کلوتید آنیونی با مقدار پروتئین کم و ظرفیت جذب آب بالا بوده و دارای دو منوساکارید اصلی در ساختار آن آرابینوز و گالاکتوز (آرابینوگالاکتان) و دارای ۱۰٪ ارونیک اسید و ۸۸.۷٪ قند کل است. خواص عملکردی صمغ بستگی به وزن مولکولی و ساختار آن دارد و شامل ۷۰٪ بخش نامحلول و ۳۰٪ محلول بوده و صمغ فارسی نسبت به صمغ عربی ایجاد ویسکوزیته بالا می‌کند و خواص امولسیون کنندگی بهتری دارد. از جمله کاربردهای صمغ زدو در صنایع مختلف نساجی، کاغذسازی، چسب سازی، صنایع غذایی در طب سنتی نیز برای تحریک اشتها خرد کردن سنگ مثانه، تسکین سردرد، بهبود سرفه‌های مزمن و رفع درد دندان کاربرد دارد [۱۰-۱۳].

۲-۲- تهیه فیلم خوراکی

برای تهیه فیلم کازئینات سدیم (SC)، ابتدا محلول ۱۰ درصد (وزنی-وزنی) سدیم کازئینات در آب مقطر تهیه و به طور کامل حل شد و برای مدت ۱ ساعت در $\text{pH}=9$ باقی ماند (تنظیم pH استفاده از NaOH صورت گرفت). سپس به نسبت ۱ به ۲ وزنی-وزنی گلیسرول به عنوان پلاستی‌سایزر (نرم‌کننده) به محلول اضافه گردید (۱ واحد گلیسرول به ازای ۲ واحد SC). محلول فوق به مدت ۲۰ دقیقه در داخل حمام آب ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و پس از آن به وسیله ظروف محتوی یخ، سرد گردید. سپس محلول حاصل با استفاده از حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه برای خروج مولکول‌های گازی هواگیری شد. محلول صمغ‌های مورد نظر در غلظت‌های ۱ درصد به نسبت وزن SC به مدت ۲۴ ساعت به منظور آگیری کامل در آب مقطر حل شده و در دمای محیط قرار داده شدند و روز بعد به محلول کازئینات سدیم به نسبت ۱ به ۱ اضافه شدند (Gum/SC). برای پراکندگی بهتر و یکنواختی صمغ‌ها در محلول، اضافه کردن محلول صمغ‌ها به آرامی و همراه با هم زدن صورت گرفت. برای ایجاد محلول همگن و یکنواخت عمل هم زدن با هم‌وزن‌نایز انجام شد و سپس محلول فیلم تهیه شده بر روی قالب‌های تفلونی ریخته شده و در دمای 33 ± 22 درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. فیلم‌های تهیه شده از قالب‌ها جدا و به مدت یک روز در آون با دمای حدود ۳۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا باقیمانده حلال که می‌تواند نقش پلاستی‌سایزری داشته باشد به طور کامل حذف شود و فیلم تهیه شده در دمای محیط درون دسیکاتور برای آزمایش‌ها بعدی نگهداری شد. غلظت کلیه مواد استفاده شده در سنتز فیلم‌ها بر اساس وزن کازئینات سدیم محاسبه شد.

۲-۳- ضخامت^۱ فیلم

ضخامت فیلم‌ها با میکرومتر دیجیتالی با دقت 0.001 میلی‌متر در چند نقطه مختلف از فیلم‌ها به صورت تصادفی انتخاب شده و اندازه‌گیری شد و سپس میانگین آن‌ها محاسبه شد.

ژلان صمغ خارج سلولی دیگری است که خاصیت آمفوتری دارد و پلی‌ساکارید تولید شده توسط سودوموناس الوداو باکتریوم *elodea Sphingomonas* است که محلول در آب می‌باشد. این صمغ شامل ۳ واحد بتا گلوکو پیرانوز و ۱ واحد رامنو پیرانوز است و تشکیل تتراساکارید ژلان را می‌دهد. این صمغ اولین بار به عنوان عامل تشکیل ژل در محیط کشت میکروبی استفاده شد و توانایی تحمل حرارت تا ۱۲۰ درجه سلسیوس را دارا می‌باشد؛ در نتیجه باعث مفید بودن صمغ برای میکروارگانیزم‌های ترموفیل می‌شود. صمغ ژلان در غلظت‌های خیلی کم برای ایجاد ژل محکم و خوب مورد نیاز است اما بافت و کیفیت صمغ بستگی به غلظت کاتیون‌های دو ظرفیتی موجود دارد. صمغ ژلان به عنوان افزودنی غذایی، تغلیظ کننده، امولسیفایر و پایدارکننده استفاده می‌شود و دارای $\text{number } 418E$ است. چون این صمغ در اتانول محلول نیست و دارای عامل تشکیل‌دهنده ژل محلول در آب است به عنوان جایگزینی برای نشاسته در بسیاری از محصولات آماده استفاده می‌شود و رطوبت را به خوبی حفظ می‌کند؛ مثلاً در کلوچه‌هایی که با صمغ ژلان پر می‌شوند پوسته کمتر مرطوب می‌شود. در داروسازی این صمغ در قرص‌هایی که به آسانی در بدن آزاد می‌شوند، کاربرد دارد. این صمغ در بیوتکنولوژی به عنوان جایگزین صمغ آگار برای رشد باکتری‌ها استفاده می‌شود [۱۴-۱۸].

بنابراین با توجه به خصوصیات ذکر شده، هدف از مطالعه حاضر بررسی اثرات صمغ‌های ژلانو فارسی بر ویژگی‌های فیزیکی مکانیکی و مورفولوژی فیلم‌های پروتئینی حاصل از کازئین می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در این مطالعه از پودر کازئینات سدیم (شرکت به تام پودر، تهران)، گلیسرول و کلرید کلسیم (مرک آلمان)، صمغ ژلان (سیگما، آلمان) و صمغ فارسی از شیراز استفاده شد. همچنین برای کلیه آزمایش‌ها از آب مقطر استفاده شد و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بوده و از شرکت سیگما (آلمان) تهیه شدند.

1. Thickness

۲-۴- شفافیت^۲ فیلم

شفافیت فیلم‌ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-vis) با روش استاندارد ۰۹ - ۱۷۴۶ ASTM D در طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. بدین منظور قطعات ۱×۴ سانتیمتری از فیلم‌ها بریده شده و سپس هر فیلم بریده شده در دیواره شفاف داخل سل کوارتزی دستگاه قرار داده شده و میزان جذب نمونه قرائت گردید. شفافیت از رابطه (۱) محاسبه شد:

$$\text{Transparency} = \log T600/x \quad (1)$$

در این معادله T600 میزان عبور نور در طول موج ۶۰۰ نانومتر و X متوسط ضخامت فیلم بر حسب میلی متری باشد.

۲-۵- حلالیت در آب^۳ و میزان رطوبت^۴ فیلم

به منظور اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌های خوراکی در واقع میزان حلالیت در آب فیلم‌ها از تغییرات وزن فیلم بعد از غوطه‌وری در آب در مقایسه با وزن اولیه فیلم محاسبه می‌گردد (فرمول ۲). برای اندازه‌گیری حلالیت در آب قطعاتی از فیلم پس از توزین در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک و سپس وزن گردیدند. در مرحله بعدی فیلم در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر غوطه‌ور و به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با دور ۲۵۰ rpm به هم زده شد. سپس محلول از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۱ عبور داده شد و در آخر وزن آن بعد از خشک‌کردن در آون به دست آمد.

$$100 \times \text{وزن اولیه} / (\text{وزن نهایی} - \text{وزن اولیه}) = \text{درصد حلالیت} \quad (2)$$

برای اندازه‌گیری میزان رطوبت، ابتدا نمونه‌های فیلم در دسیکاتور حاوی نیتراک منیزیم (رطوبت نسبی ۵۳ درصد) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت مشروط شدند. ۰/۲ گرم از هر نمونه در آون بادمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک و پس از گذشت ۶ ساعت از آون خارج و توزین شد. وزن نهایی بر اساس اختلاف دو توزین متوالی تعیین و ثبت گردید.

۲-۶- نفوذپذیری به بخار آب^۵

برای محاسبه نفوذپذیری به بخار آب از استاندارد مصوب ASTM E-۹۶ به روش دسیکانت تعیین شد. در این آزمون ابتدا فیلم‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیتراک منیزیم (رطوبت نسبی ۵۳ درصد)، تعدیل رطوبتی گردیدند. برای انجام آزمایش از ظروف شیشه‌ای ویژه‌ای به قطر ۱ سانتیمتر استفاده شد. روی درپوش این ظروف منغذی به قطر ۶ میلی‌متر تعبیه شده بود که قطعات فیلم مشروط شده در این منفذ قرار داده شد. در هر ظرف معادل ۳ گرم کلرید کلسیم که رطوبت نسبی معادل صفر ایجاد می‌کند، ریخته شد. سپس ظروف شیشه‌ای و محتویات آن‌ها توزین شده و در داخل دسیکاتور حاوی آب مقطر که رطوبت نسبی ۱۰۰٪ ایجاد می‌کند، قرار گرفتند. دسیکاتور در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و به مدت ۷۲ ساعت و هر ۶ ساعت یکبار ظروف توزین گردیدند. میزان انتقال بخار آب از رابطه (۳) محاسبه گردید:

$$WVP \text{ (g/s. m. Pa)} = (M \times X) / (A \times \Delta p) \quad (3)$$

در این رابطه، M تغییرات وزن در واحد زمان، X ضخامت فیلم، A مساحت سطح فیلم و Δp تغییرات فشار بخار در دو طرف فیلم می‌باشد.

۲-۷- خصوصیات مکانیکی

اندازه‌گیری حداکثر استحکام کششی^۶ (TS) و ازدیاد طول تا نقطه شکست^۷ (EB) فیلم‌ها بر اساس استاندارد مصوب ASTM ۸۸۲ D و دستگاه کشش سنج ارزیابی شد. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها از نظر میزان رطوبت به مدت ۲۴ ساعت مشروط و تعدیل شدند. مقاومت به کشش و درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست از روابط (۴) و (۵) محاسبه می‌گردد:

$$\begin{aligned} \text{Tensile strength (MPa)} &= \text{Max load/Cross sectional of area sample} \quad (4) \\ \text{Elongation at break (\%)} &= \text{Elongation at break point/original length} \quad (5) \end{aligned}$$

5. Water Vapor Permeability
6. Tnsile Strength
7. Elongation at Break

2. Transparency
3. Water Solubility
4. Moisture Content

۲-۸- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۸

برای بررسی خصوصیات میکرو ساختاری بیوکامپوزیت های تولید شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی بر روی سطح فیلم‌ها استفاده شد. برای این منظور ابتدا نمونه فیلم‌ها با یک ورقه نازک طلا پوشش داده شده و سپس با بزرگ‌نمایی ۱۰-۲۰ میکرون و ۲۰ کیلو وات مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۲-۹- آزمون آماری مورد استفاده

کلیه آزمایش‌ها با ۳ تکرار انجام شدند و در قالب طرح کاملاً تصادفی آنالیز واریانس گردیدند. بررسی نرمال بودن توزیع داده‌ها با آزمون کولموگروف-اسمیرنوف (K-S) انجام شد. تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS 21 انجام شد. توصیف داده‌ها با استفاده از میانه، حداقل و حداکثر و تحلیل داده‌ها با استفاده از آزمون T-test و آزمون one-way ANOVA صورت گرفت. مقایسه میانگین‌ها با آزمون تعقیبی LSD و در سطح معنی داری ۵ درصد انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ضخامت فیلم‌ها

ضخامت از جمله مهم‌ترین عوامل مؤثر بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌ها می‌باشد. ضخامت فیلم‌ها بین ۰/۰۹۸ تا ۰/۱۱۰ میلی‌متر متغیر بود. همان‌طور که در شکل شماره ۱ نشان داده شده است، ضخامت فیلم‌های کامپوزیت با افزودن هریک از صمغ‌ها نسبت به فیلم کازئین به طور معنی‌داری افزایش یافت ($P < 0.05$). این افزایش معنادار در ضخامت فیلم‌ها عموماً به افزایش ماده خشک موجود در فیلم‌های کامپوزیت، افزایش برهم‌کنش‌هایی بین مولکولی و افزایش دانسیته و تراکم فیلم‌ها به دلیل اضافه کردن صمغ‌ها نسبت داده می‌شود. با این حال، ضخامت بین فیلم‌های کامپوزیت حاوی صمغ فارسی و ژلان معنادار نبود ($P > 0.05$). فیلم کازئین کمترین ضخامت را نشان داد (۰/۰۹۸ میلی‌متر)؛ و ضخامت فیلم‌های کامپوزیت حاوی صمغ فارسی و ژلان به ترتیب ۰/۱۰۸ و ۰/۱۱۰ میلی‌متر بود. مطابق با

این نتایج، نتایج مطالعات دیگر افزایش ضخامت در اثر افزودن ترکیبات بیوپلیمری و نانو ذرات گزارش شده است [۱۹، ۲۰].

۳-۲- شفافیت فیلم‌ها

شفافیت فاکتور بسیار مهمی برای بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد که میزان پذیرش مصرف‌کننده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به همین دلیل طراحی بسته‌بندی‌های شفاف‌تر و در عین حال مسدود کننده عبور نور یک ویژگی مهم برای این موضوع می‌باشد. فیلم‌های کامپوزیت حاصل از شفافیت قابل قبولی برخوردار بودند (شکل ۱). فیلم کنترل کازئین بالاترین شفافیت را نشان داد (۱۹/۱۶٪). در حالی‌که با افزودن هر یک از صمغ‌ها شفافیت تا حدودی کاهش یافت. این کاهش شفافیت در فیلم‌های کامپوزیت می‌تواند به دلیل تراکم و دانسیته بیشتر فیلم‌های کامپوزیت در مقایسه با فیلم کازئین باشد. فیلم‌های کامپوزیت حاوی صمغ ژلان و صمغ فارسی به ترتیب مقدار شفافیت ۱۶/۴۰ و ۱۵/۵۵ درصد را نشان دادند. مطابق با نتایج مطالعه ما، مطالعات زیادی گزارش کردند که میزان شفافیت در فیلم‌های کامپوزیت نسبت به فیلم کنترل کاهش یافت [۲۱-۲۳].

۳-۳- حلالیت در آب و میزان رطوبت فیلم‌ها

یکی از ویژگی‌های مهم فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر و خوراکی مقاومت در برابر آب می‌باشد؛ زیرا بیانگر کارایی بسته‌بندی‌ها برای حفاظت از مواد غذایی با فعالیت آبی بالا و یا مواد تازه و منجمد می‌باشد. از سوی دیگر میزان حلالیت در آب می‌تواند میزان رهایش و آزادسازی مواد فعال از جمله آنتی‌اکسیدان‌ها و ترکیبات ضد میکروبی موجود در ساختار فیلم را تحت تأثیر قرار دهد [۲۳، ۲۴]. مقدار حلالیت در آب فیلم‌های بر پایه کازئینات بین ۵۸-۴۹ درصد متغیر بود (شکل ۱). با افزودن هریک از صمغ‌ها به فیلم کازئین میزان حلالیت در آب به طور معنی‌داری افزایش یافت ($P < 0.05$). به طوری که این افزایش حلالیت برای صمغ فارسی بیشتر از صمغ ژلان بود. این افزایش حلالیت در فیلم‌های کامپوزیت به ماهیت آب‌دوستی صمغ‌ها و جذب مولکول‌های بیشتر آب نسبت داده می‌شود. از این رو افزایش حلالیت استفاده از این فیلم‌ها را در بسته‌بندی مواد غذایی محدود می‌سازد؛ زیرا در اثر تماس با سطح ماده غذایی و جذب رطوبت، ساختار و شکل خود را از دست داده و حل می‌گردند. اگرچه که

8. Scanning Electron Microscope

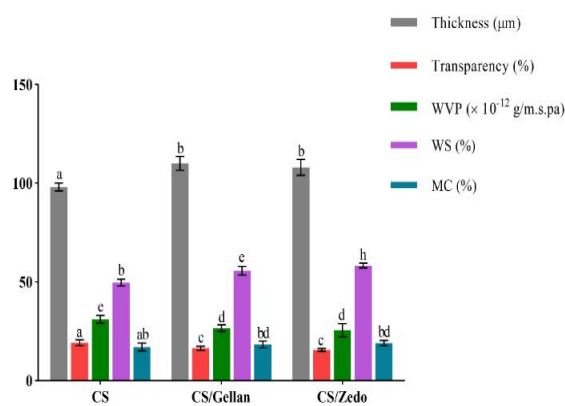


Fig 1 Physical properties of biodegradable films based on sodium caseinate reinforced with Persian gum and gellangum

۳-۵- مقاومت مکانیکی فیلم‌ها

علاوه بر خصوصیات فیزیکی، خصوصیات مکانیکی نقش مهمی در محافظت مواد غذایی در مقابل تنش‌های محیطی و آسیب‌های وارده هنگام حمل‌ونقل مواد غذایی دارند. بنابراین بسته‌بندی‌های با مقاومت مکانیکی و خاصیت شکل‌پذیری مناسب می‌تواند به عنوان یک شاخص خوب در نظر گرفته شود. مقاومت مکانیکی فیلم‌های بسته‌بندی معمولاً توسط شاخص‌های استحکام (Tensile Strength)، ازدیاد طول تا نقطه شکست (انعطاف‌پذیری) (Elongation at Break)، و سفتی تعیین می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ ارائه شده است، فیلم کازئینات استحکام (۳/۷ مگاپاسکال) و انعطاف‌پذیری (۶۵٪) خوبی را نشان داد.

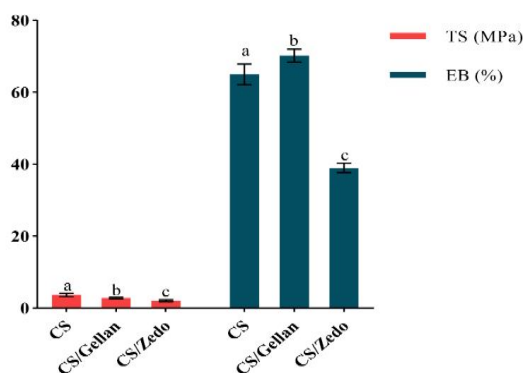


Fig 2 Mechanical properties of biodegradable films based on sodium caseinate reinforced with Persian gum and gellangum

افزایش حلالیت باعث افزایش رهایش و آزادسازی عوامل و ترکیبات فعال می‌شود. مطالعات زیادی همسو با نتایج این مطالعه گزارش کردند که افزودن پلی ساکارید به فیلم‌های پروتئینی باعث افزایش حلالیت شد [۲۲، ۲۵].

شاخص محتوای رطوبتی نمایانگر کل حجم اشغال‌شده ریزساختار شبکه فیلم توسط مولکول‌های آب است درحالی که حلالیت با میزان آب‌دوستی فیلم‌ها مرتبط است [۳]. محتوای رطوبت فیلم یک پارامتر مهم است؛ زیرا اطلاعاتی در مورد تعامل بین هیدروکلوئیدها برای وابستگی و تمایل به آب را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، محتوای رطوبتی در فیلم‌های کامپوزیت به مراتب بالاتر از فیلم کنترل کازئینات بود. میزان رطوبت در فیلم‌های کازئین، کازئین/ژلان و کازئین/صمغ فارسی به‌این‌ترتیب بود: ۱۷، ۱۸/۳ و ۱۹ درصد. افزایش محتوای رطوبتی در فیلم‌های کامپوزیت به دلیل وجود مولکول آب‌دوست در ساختمان صمغ‌های می‌باشد. صمغ‌ها به دلیل خاصیت تشکیل ژل کنندگی نقش مؤثری در افزایش میزان رطوبت در فیلم‌ها داشتند [۲۲، ۲۳].

۳-۴- نفوذپذیری به بخار آب

در طراحی بسته‌بندی مواد غذایی، نفوذپذیری پایین مواد بسته‌بندی به بخار آب یکی از مهم‌ترین پارامترهای فیزیکی می‌باشد. نتایج آزمون نفوذپذیری به بخار آب در شکل ۱ نشان داد که فیلم‌های کامپوزیت تا حدودی باعث کاهش نفوذپذیری به بخار آب شدند. کاهش نفوذپذیری با افزودن صمغ‌های می‌تواند به دلیل پر کردن فضاهای خالی در ماتریکس فیلم کازئین توسط صمغ‌ها، برهمکنش‌های الکترواستاتیک و هیدروژنی قوی بین پروتئین و پلی ساکارید، کاهش گروه‌های عاملی آزاد در دسترس برای جذب مولکول‌های آب و تشکیل ماتریکس متراکم در فیلم کامپوزیت باشد [۲۵، ۲۶]. فیلم کازئین نفوذپذیری $g/s. m$ ۳/۱۸۱ با افزودن صمغ‌ها میزان نفوذپذیری کاهش یافت و به مقدار $g/s. m$ ۲/۶۶ و ۲/۵ برای صمغ‌های ژلان و فارسی رسید ($P < 0.05$). از این‌رو مقاومت به رطوبت در فیلم‌ها افزایش یافت. به‌طور مشابهی مطالعات زیادی گزارش کردند با افزودن صمغ‌ها به ماتریکس سایر بیوپلیمرها از جمله پروتئین‌ها و پلی ساکاریدها نفوذپذیری به بخار آب را کاهش داد [۲۵-۲۷].

۳-۶- مورفولوژی و خصوصیات سطحی فیلم‌ها

خصوصیات سطحی و مورفولوژی فیلم‌ها که در واقع به نوعی نحوه برهمکنش و میزان تراکم و یکپارچگی فیلم‌ها را نشان می‌دهد در شکل ۳ ارائه شده است. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی نشان داد که فیلم کازئین سطح صاف، یکنواخت و بدون ترک و منفذ را نشان داد. از سوی دیگر با افزودن هر یک از صمغ‌ها به فیلم کازئین هیچ‌گونه تجمعی در سطح فیلم‌ها مشاهده نشد، اگرچه تا حدودی سطح فیلم‌ها زبرتر شد و یکسری برآمدگی‌های ناچیز در سطح فیلم‌ها مشاهده شد. سطح زبر و برآمدگی‌های اندکممکن است به دلیل تراکم و انسجام بیشتر فیلم‌های کامپوزیت در اثر افزودن صمغ‌ها باشد. این نتایج مطابق با نتایج خصوصیات فیزیکی و مکانیکی نشان داد که صمغ‌ها سازگاری و برهمکنش خوبی با فیلم پروتئینی داشتند که منجر به تشکیل فیلم‌های یکنواخت شد [۳۱، ۳۰، ۱۳].

با این وجود، با افزودن هر یک از صمغ‌ها میزان استحکام فیلم کاهش یافت. که این میزان برای فیلم کازئین/صمغ فارسی بیشتر بود (۲/۱۱ مگاپاسکال). که این می‌تواند به علت افزایش در میزان ماده خشک فیلم کامپوزیت باشد. از سوی دیگر با افزودن صمغ ژلان میزان انعطاف‌پذیری نسبت به فیلم کنترل افزایش یافت. که به دلیل وجود بارهای منفی در ساختار ژلان، تحرک بیشتر زنجیره‌های مولکولی و امکان قرارگیری مولکول‌های آب در بین زنجیره‌های بیوپلیمر می‌باشد [۲۶، ۲۷]. به دلیل گروه‌های عاملی موجود در ساختار بیوپلیمرهای ماتریکس فیلم و تشکیل پیوندهای قوی هیدروژنی میزان سفتی فیلم‌ها نیز افزایش یافت و باعث افزایش مقاومت مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی شد [۲۲، ۲۷]. مطالعات مختلفی همچنین گزارش کردند که با ترکیب فیلم‌های پروتئینی و پلی ساکاریدی به‌عنوان فیلم‌های کامپوزیت باعث تقویت خصوصیات مکانیکی فیلم‌ها شد [۲۵، ۲۸-۳۰].

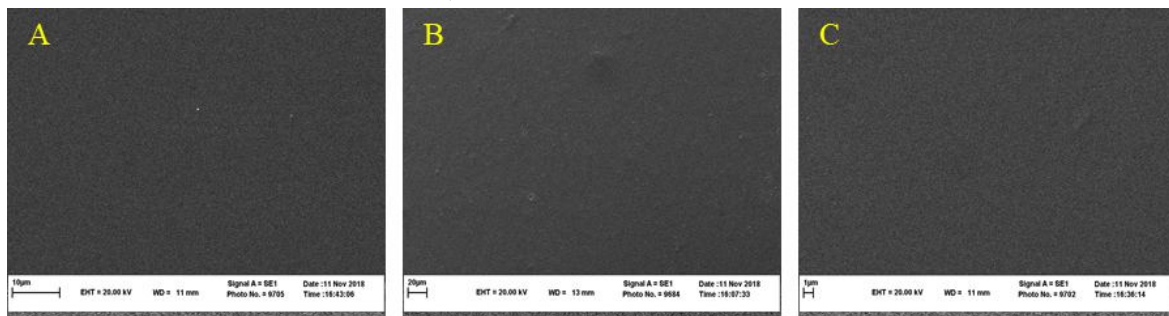


Fig 3 Microscopic images of biodegradable films based on sodium casein (A) reinforced with Persian gum (B) and gellangum (C)

سازگاری و برهمکنش خوبی را نشان دادند. در نتیجه می‌تواند با افزودن سایر عوامل آنتی اکسیدانی و ضد میکروبی به عنوان بسته‌بندی‌های فعال برای بسته‌بندی مواد غذایی در نظر گرفته شوند.

۵- منابع

- [1] Volpe, M., et al., Active edible coating effectiveness in shelf-life enhancement of trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets. *LWT-Food Science and Technology*, 2015. 60(1): p. 615-622.
- [2] Campos, C.A., L.N. Gerschenson, and S.K. Flores, Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. *Food and bioprocess technology*, 2011. 4(6): p. 849-875.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج آزمون‌های فیزیکی نشان داد که فیلم‌های حاصل از شفافیت و مقاومت به رطوبت مناسبی برخوردار بودند که باعث کاهش میزان نفوذپذیری به رطوبت و کاهش انتقال عبور نور شدند. از سوی دیگر نتایج آزمون‌های مکانیکی، افزایش مقاومت مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی را در مقایسه با فیلم کازئین نشان دادند. از سوی دیگر خصوصیات سطحی فیلم‌ها نشان داد که مخلوط صمغ‌ها با فیلم پروتئین کازئین باعث تشکیل فیلم‌های یکنواخت شد. با وجود محدودیت‌های گزارش شده برای فیلم‌های بیوپلیمری، نتایج آزمون‌های فیزیکی، مکانیکی و مورفولوژی فیلم‌ها نشان داد که ماتریکس‌های پروتئینی و پلی ساکاریدی

- [14] Stephen, A.M. and G.O. Phillips, Food polysaccharides and their applications. 2016: CRC press.
- [15] Kendall, C.W., et al., Resistant starches and health. *Journal of AOAC international*, 2004. 87(3): p. 769-774.
- [16] Giavasis, I., L.M. Harvey, and B. McNeil, Gellan gum. *Critical reviews in biotechnology*, 2000. 20(3): p. 177-211.
- [17] Xu, X., et al., Characterization of konjac glucomannan–gellan gum blend films and their suitability for release of nisin incorporated therein. *Carbohydrate Polymers*, 2007. 70(2): p. 192-197.
- [18] Wei, Y.-C., et al., Active gellan gum/purple sweet potato composite films capable of monitoring pH variations. *Food Hydrocolloids*, 2017. 69: p. 491-502.
- [19] Alizadeh-Sani, M., et al., Preparation and characterization of functional sodium caseinate/guar gum/TiO₂/cumin essential oil composite film. *International journal of biological macromolecules*, 2020. 145: p. 835-844.
- [20] Eghbal, N., et al., Low methoxyl pectin/sodium caseinate interactions and composite film formation at neutral pH. *Food Hydrocolloids*, 2017. 69: p. 132-140.
- [21] Alizadeh-Sani, M., A. Khezerlou, and A. Ehsani, Fabrication and characterization of the bionanocomposite film based on whey protein biopolymer loaded with TiO₂ nanoparticles, cellulose nanofibers and rosemary essential oil. *Industrial crops and products*, 2018. 124: p. 300-315.
- [22] Khezerlou, A., et al., Development and characterization of a Persian gum–sodium caseinate biocomposite film accompanied by *Zingiber officinale* extract. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019. 136(12): p. 47215.
- [23] Moghaddas Kia, E., Z. Ghasempour, and M. Alizadeh, Fabrication of an eco-friendly antioxidant biocomposite: Zedo gum/sodium caseinate film by incorporating microalgae (*Spirulina platensis*). *Journal of Applied Polymer Science*, 2018. 135(13): p. 46024.
- [24] Bourtoom, T. and M.S. Chinnan, Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. *LWT-Food Science and Technology*, 2008. 4(9)1 :p. 1633-1641.
- [3] Rhim, J.-W., H.-M. Park, and C.-S. Ha, Bionanocomposites for food packaging applications. *Progress in polymer science*, 2013. 38(10-11): p. 1629-1657.
- [4] Silva-Weiss, A., et al., Natural additives in bioactive edible films and coatings: functionality and applications in foods. *Food Engineering Reviews*, 2013. 5(4): p. 200-216.
- [5] Bourtoom, T., Edible films and coatings: characteristics and properties. *International food research journal*, 2008. 15(3): p. 237-248.
- [6] Pereda, M., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, Sodium caseinate films containing linseed oil resin as oily modifier. *Food hydrocolloids*, 2015. 44: p. 407-415.
- [7] Khwaldia, K., et al., Properties of sodium caseinate film-forming dispersions and films. *Journal of dairy science*, 2004. 87(7): p. 2011-2016.
- [8] Schou, M., et al., Properties of edible sodium caseinate films and their application as food wrapping. *LWT-food science and technology*, (6)38,2005 :p. 605-610.
- [9] Atarés, L., J. Bonilla, and A. Chiralt, Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, 2010. 100(4): p. 678-687.
- [10] Fadavi, G., et al., Composition and physicochemical properties of Zedo gum exudates from *Amygdalus scoparia*. *Carbohydrate polymers*, 2014. 101: p. 1074-1080.
- [11] Hadian, M., et al., Isothermal titration calorimetric and spectroscopic studies of β -lactoglobulin-water-soluble fraction of Persian gum interaction in aqueous solution. *Food Hydrocolloids*, 2016. 55: p. 108-118.
- [12] Yoon, S.-J., D.-C. Chu, and L.R. Juneja, Chemical and physical properties, safety and application of partially hydrolyzed guar gum as dietary fiber. *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition*, 2008. 42(1): p. 1-7.
- [13] Keramat, M., et al., Fabrication of Electrospun Persian Gum/Poly (Vinyl Alcohol) and Whey Protein Isolate/Poly (Vinyl Alcohol) Nanofibers Incorporated with *Oliveria decumbens* Vent. Essential Oil. *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 2019. 9(3): p. 371-380.

- [28] Sorde, K.L. and L. Ananthanarayan, Effect of transglutaminase treatment on properties of coconut protein-guar gum composite film. *LWT*, 2019. 115: p. 108422.
- [29] Xue, F., et al., Encapsulation of essential oil in emulsion based edible films prepared by soy protein isolate-gum acacia conjugates. *Food Hydrocolloids*, 2016, 9: p. 178-189.
- [30] Zhang, X., et al., Physicochemical, mechanical and structural properties of composite edible films based on whey protein isolate/psyllium seed gum. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020.
- [31] Tahsiri, Z., et al., Gum arabic improves the mechanical properties of wild almond protein film. *Carbohydrate polymers*, 2019. 222: p. 114994.
- [25] Silva, K., et al., Synergistic interactions of locust bean gum with whey proteins: effect on physicochemical and microstructural properties of whey protein-based films. *Food hydrocolloids*, 2016. 54: p. 179-188.
- [26] Tonyali, B., S. Cikrikci, and M.H. Oztop, Physicochemical and microstructural characterization of gum tragacanth added whey protein based films. *Food Research International*, 2018. 105: p. 1-9.
- [27] Balasubramanian, R., et al., Effect of TiO₂ on highly elastic, stretchable UV protective nanocomposite films formed by using a combination of k-Carrageenan, xanthan gum and gellan gum. *International journal of biological macromolecules*, 2019. 123: p. 1020-1027.



Fabrication of biocomposite films based on sodium caseinate reinforced with gellan and Persian gums and evaluation of physicomechanical and morphology properties

Mohsenzadeh, M. ^{1*}, Alizadeh-Sani, M. ², Maleki, M. ³, Azizi-lalabadi, M. ⁴, Rezaeian-Doloei, R. ⁵

1. Associate Professor, Department of Food Hygiene and Aquaculture, Faculty of Veterinary Medicine, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
2. Ph.D. student, Student's Scientific Research Center, Department of Food Safety and Hygiene, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
3. Ph.D, Department of Food Hygiene and Aquaculture, Faculty of Veterinary Medicine, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran,
4. Research Center for Environmental Determinants of Health (RCEDH), Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran.
5. Assistant Professor, Department of Agronomy and plant breeding, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran.

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article History:

Received 2020/ 10/ 18

Accepted 2020/ 12/ 27

Keywords:

Biodegradable Films,
Sodium caseinate,
Gellan Gum,
Persian Gum,
Mechanical Resistance.

DOI: 10.52547/fsct.18.04.15

*Corresponding Author E-Mail:
mohsenzadeh@um.ac.ir

Recently, the design and production of biodegradable films have received special attention than synthetic packaging due to the reduction of environmental pollution. The aim of this study was to investigate the effect of Persian gums (1%) and gellan gum (1%) on the physical, mechanical and morphological properties of composite films based on sodium caseinate (10%) as film reinforcing agents. The films were synthesized by solvent evaporation and the effect of each gum on the characteristics of the composite films was evaluated. The results showed that the addition of gums strengthened the composite films. So that the composite films showed mechanical resistance and good barrier properties versus moisture and light. The surface properties and morphology of the films also showed that the gums were well computability to the casein film and formed uniform and stiff films. In addition, composite films had acceptable transparency. Thus, it can be concluded that the use of composite films and the combination of different polysaccharides with protein matrices can improve the properties of the resulting films. On the other hand, by adding antimicrobial and antioxidant agents to biodegradable films, they can be considered as active packaging.