

بررسی تاثیر غلظت گلیسرول و ضخامت بر چند ویژگی فیلم های متیل سلولزی

عماد احمدی^۱، محمد حسین عزیزی^{۱*}، سلیمان عباسی^۱ و سولماز صارمی نژاد^۱

۱- تکنولوژی و علوم مواد غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

چکیده

در این مطالعه، تاثیر تیمار غلظت های مختلف گلیسرول (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درصد) و ضخامت فیلم (۱۵، ۳۰ و ۶۰ میکرون) بر نفوذپذیری به بخار آب و ویژگی های مکانیکی فیلم های متیل سلولزی مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، فیلم های ۱۵ میکرونی محتوی ۴۵ درصد گلیسرول به عنوان فیلم های بهینه انتخاب شدند. نتایج نشان داد که غلظت های گلیسرول بر ویژگی های مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب فیلم ها تاثیر معنی داری را نشان داد. ضخامت، نفوذپذیری به بخار آب و مقاومت به کشش را تحت تاثیر قرار داد اما میزان کشش تغییر مهمی را در ضخامت های متفاوت نشان نداد.

کلید واژگان: فیلم خوراکی، متیل سلولز، مقاومت به کشش، میزان کشش، نفوذپذیری به بخار آب

* مسئول مکاتبات: mhazizitm@yahoo.com

۱- مقدمه

فیلم و پوشش های خوراکی ترکیبات ارزشمندی برای ارتقا کیفیت، ماندگاری و ایمنی مواد غذایی می باشند. این نوع از بسته بندی می تواند به عنوان مواد بسته بندی مجزا، مواد پوشش دهنده و حامل های ترکیبات فعال به کار برده شوند. ویژگی های عملکردی آن ها به شدت به ماهیت درونی مواد تشکیل دهنده فیلم ها بستگی دارد [۱]. فیلم های خوراکی می توانند از موادی نظیر پلی ساکاریدها، پروتئین ها، چربی ها و یا مخلوطی از این ماکرومولکول ها تهیه شوند. پلی ساکاریدها دارای ساختاری پیچیده و عملکردهای متفاوتی می باشند [۲]. سلولز که یکی از فراوان ترین پلی ساکاریدها در روی زمین محسوب می شود پلیمری خطی از گلوکز، با ساختاری بلورین و نامحلول در آب می باشد [۳]. بطور معمول فیلم های اتر سلولزی نظیر متیل سلولز فیلم هایی با قابلیت انعطاف مناسب، شفاف، محلول در آب، بدون بو و طعم و مقاوم در برابر روغن ها و چربی ها می باشند (۴ و ۱) که قابلیت انعطاف آن ها می تواند با افزودن پلاستی سایزرها در فرمولاسیون افزایش یابد. پلاستی سایزرها ترکیباتی ضروری برای فیلم ها و پوشش های خوراکی پروتئینی و پلی ساکاریدی محسوب می شوند. ساختار مربوط به این فیلم ها اغلب سخت و شکننده است که این به دلیل برهم کنش های قوی بین مولکول های پلیمر می باشد [۵]. پلاستی سایزرها نظیر گلیسرول ترکیباتی با وزن مولکولی کم می باشند که به محلول های تشکیل دهنده فیلم افزوده می شوند و دمای انتقال شیشه ای را کاهش می دهند. افزودن پلاستی سایزرها نه فقط ویژگی های مکانیکی بلکه مقاومت فیلم ها را در برابر نفوذ بخار آب نیز تحت تاثیر قرار می دهد [۶]. در این مطالعه، تاثیر ضخامت (سه اندازه) و غلظت های مختلف گلیسرول (پنج غلظت) بر ویژگی های مکانیکی و قابلیت نفوذ بخار آب فیلم های متیل سلولزی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد شیمیایی

در این پژوهش، از متیل سلولز (Sigma, viscosity 400 (Merck Schachardt OHG, CPs, USA) گلیسرول

(Merck 85662 Hohenbrunn, Germany و اتانول

(Merck KGaA 64271 Darmstadt, Germany) استفاده شد.

۲-۲- آماده سازی فیلم های متیل سلولز

در مرحله اول ۳ گرم متیل سلولز در ۱۰۰ میلی لیتر مخلوط اتانول-آب (با نسبت ۱:۱) حل گشته و تحت تیمار دمایی 75°C به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفت. به منظور بررسی اثر گلیسرول بر ویژگی های مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب فیلم های متیل سلولز، آن در غلظت های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درصد ماده خشک فیلم به محلول افزوده شد. سپس امولسیون روی یک همزن مغناطیسی 800 rpm به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت. بعد از این محلول فیلم با استفاده از اسپریدر کروماتوگرافی لایه نازک روی پلکسی گلاس پخش شد. لازم به تذکر است که ضخامت های مختلف با تغییر فاصله تیغه اسپریدر به دست می آمد. مثلاً برای بدست آوردن ضخامت ۱۵ میکرون تیغه اسپریدر روی فاصله 0.5 میلی متر تنظیم می شد. در نهایت فیلم ها در دمای 25°C درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد به مدت ۱۰ ساعت خشک شده و پس از خشک شدن از پلکسی گلاس کنده شده و به مدت ۴۸ ساعت تحت شرایط دمایی 25°C و رطوبت نسبی ۵۰ درصد مشروط شدند.

۲-۳- تعیین میزان نفوذپذیری به بخار آب

آزمون های نفوذپذیری به بخار آب فیلم های خوراکی طبق روش (۱۹۹۵) ASTM اصلاح شده صورت گرفت [۷]. برای انجام این آزمون از فنجان های شیشه ای با قطر داخلی ۳ سانتی متر و ارتفاع $3/5$ سانتی متر استفاده شد. فنجان ها محتوی ۸ میلی لیتر آب مقطر بودند که این می توانست رطوبت ۱۰۰٪ را در فضای داخل فنجان ایجاد کند بصورتی که رطوبت داخل فنجان از رطوبت بیرون بیشتر بود. نمونه های فیلم بوسیله گریس روی فنجان ها قرار گرفته و با واشر لاستیکی و گیره محکم و آب بندی می شدند سپس فنجان ها درون یک دسیکاتور محتوی سیلیکاژل قرار گرفتند. فنجان ها هر ۱۲ ساعت یک بار توزین شده و میزان افت وزنی با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت 0.0001 تعیین می شد. میزان نفوذپذیری به بخار آب با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

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

نفوذپذیری به بخار آب را توجیه کند. با افزایش ضخامت، میزان عبور مولکول‌های بخار آب کاهش یافته که این، افزایش فشار جزئی مولکول‌های بخار آب را بدنبال دارد بنابراین، افزایش فشار سبب افزایش نفوذپذیری به بخار آب می‌گردد. از جنبه دیگر، انتشار آب در پلیمرهای زیستی به میزان رطوبت بستگی دارد به صورتی که در رطوبت‌های نسبی بالا، مواد دارای محتوای رطوبت بیشتری هستند و به همین دلیل انتشار بیشتری دارند بنابراین هنگامی که ضخامت فیلم افزایش می‌یابد رطوبت نسبی تعادلی در سمت مرطوب فیلم افزایش یافته و در نتیجه نفوذپذیری به بخار آب افزایش می‌یابد [۹].

در مورد مقاومت به کشش، افزایش ضخامت سبب کاهش مقاومت به کشش شد (جدول ۱). فیلم‌های ۱۵ میکرونی در مقایسه با فیلم‌های ۳۰ و ۶۰ میکرونی مقاومت به کشش بیشتری را نشان دادند. براوین و همکاران (۲۰۰۶) نتایج مشابهی را در مورد مقاومت به کشش فیلم‌های متیل سلولز-نشاسته-روغن گزارش کردند. این پژوهش‌گران بیان کردند که کم شدن مقاومت به کشش، می‌تواند به دلیل ایجاد ساختارهای متفاوت ناشی از زمان‌های مختلف خشک کردن باشد [۱۳].

در بررسی میزان کشیدگی، هیچ اختلاف مهمی در کشیدگی فیلم‌های متیل سلولز با افزایش ضخامت مشاهده نشد (جدول ۱).

بطور مشابه، سابرا (۲۰۰۰) در بررسی اثر ضخامت، هیچ تغییر معنی‌داری را در میزان کشیدگی فیلم‌های پروتئینی میوفیبریلی مشاهده نکرد [۱۲]. در مقابل، لونگارس و همکاران (۲۰۰۴) گزارش کردند که با افزایش ضخامت، میزان کشیدگی فیلم‌های ایزوله پروتئین آب پنیر افزایش یافت [۱۱]. همچنین در فیلم‌های هیدروکسی پروپیل سلولز، مقاومت به کشش و میزان کشیدگی با بالا رفتن ضخامت افزایش کمی را از خود نشان دادند [۱۴]. البته ذکر این نکته ضروری است که محدوده مورد مطالعه ضخامت در کارهای تحقیقاتی مختلف گوناگون بود بنابراین نمی‌توان مقایسه صد در صد درستی را داشت. در نهایت، فیلم‌های متیل سلولز ۱۵ میکرونی به دلیل داشتن نفوذپذیری کم به بخار آب و ویژگی‌های مکانیکی مطلوب به عنوان ضخامت بهینه انتخاب شدند.

جایی که، Δm افت وزنی مربوط به فنجان، A سطح در معرض ($7.06 \times 10^{-4} \text{ m}^2$)، Δt زمان (ثانیه)، X ضخامت (متر) و Δp اختلاف فشار جزئی بین درون و بیرون فنجان می‌باشد که این اختلاف فشار در رطوبت ۱۰۰ درصد ۳/۱۷۹ کیلوپاسکال (با استفاده از جدول بخار اشباع) در نظر گرفته شد.

۲-۴- تعیین ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها

آزمون‌های مکانیکی فیلم‌ها بر طبق روش ASTM (۱۹۹۶) تغییر یافته صورت گرفت [۸]. فیلم‌ها در قطعات 6×1 سانتی-متر بریده شده و تحت شرایط رطوبت نسبی ۵۰٪ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مشروط شدند. قبل از اندازه‌گیری‌ها، ضخامت نمونه‌های فیلم در ۸ نقطه اندازه‌گیری شدند. فاصله بین دو فک دستگاه آزمون عمومی فیلم (Zwick BZ2/5TH 1S, Germany) ۶۰ میلی‌متر و سرعت حرکت فک بالایی ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه بود. مقاومت به کشش بوسیله تقسیم بیشینه نیرو بر سطح اولیه و میزان کشیدگی بوسیله تقسیم میزان کشش در لحظه پاره شدن نمونه فیلم بر طول اولیه فیلم بدست آمدند.

۲-۵- آزمون‌های آماری

در مورد ویژگی‌های کمی از آزمون تجزیه واریانس (ANOVA) در سطح $\alpha=0.05$ استفاده گردید و در صورت معنی‌دار بودن، از آزمون مقایسه چندگانه Duncan استفاده شد. برای آنالیز داده‌ها از نرم‌افزار SPSS 13 استفاده شد.

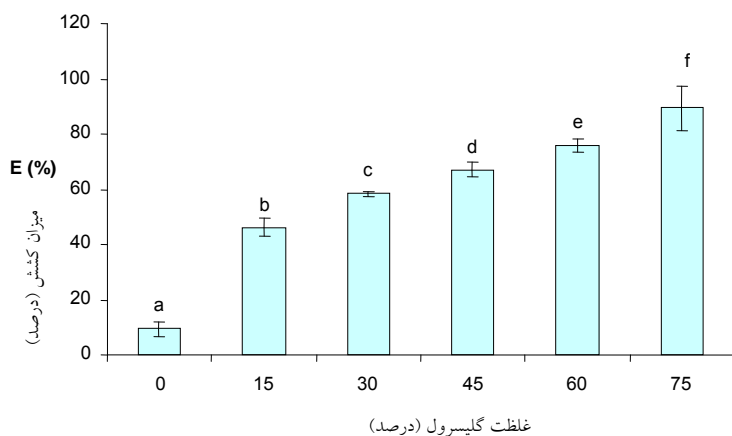
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر ضخامت‌های مختلف فیلم-

های متیل سلولز

در مقایسه با فیلم‌های سنتزی، نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های تهیه شده از پلیمرهای زیستی به ضخامت فیلم بستگی دارد [۹]. در این مطالعه با افزایش ضخامت، نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های مورد مطالعه افزایش یافت. برتوزی و همکاران در مورد فیلم‌های نشاسته، لونگارس و همکاران در مورد فیلم‌های ایزوله پروتئین آب پنیر و سابرا در مورد فیلم‌های میوفیبریلی نتایج مشابهی را گزارش کردند [۱۰-۱۲]. ماهیت آب‌دوست بیشتر پلیمرهای زیستی می‌تواند تاثیر ضخامت بر قابلیت

شکل ۲ تغییرات کشیدگی مربوط به فیلم‌های متیل سلولوز محتوی غلظت‌های مختلف پلاستی‌سایزر را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت پلاستی‌سایزر، درصد کشیدگی فیلم افزایش یافت. میزان کشیدگی فیلم بدون گلیسرول و فیلم با بالاترین غلظت گلیسرول به ترتیب ۹/۱۴ و ۸۰/۰۴ درصد بدست آمد. نتایج مشابه توسط ارون‌تویانیس و همکاران (۱۹۹۸)؛ رودریگوئز و همکاران (۲۰۰۶) گزارش شد [۱۵ و ۱۶]. کاهش جذب بین مولکولی که در اثر تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای متیل سلولوز ایجاد می‌شود می‌تواند افزایش کشیدگی و کاهش مقاومت به کشش فیلم‌های متیل سلولوزی را توجیه کند.



شکل ۲ نمایش تاثیر غلظت گلیسرول بر قابلیت کشش فیلم‌های متیل سلولوزی حروف غیر یکسان در هر ستون نشان دهنده اختلاف آماری معنی دار در سطح $p \leq 0.05$ می باشد.

شکل ۳ رابطه بین نفوذپذیری به بخار آب و غلظت‌های مختلف گلیسرول را نشان می‌دهد. میزان نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های بدون پلاستی‌سایزر $g/m.s.Pa \times 10^{-11}$ و $5/53 \times 10^{-11}$ و میزان نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های محتوی بالاترین غلظت گلیسرول $g/m.s.Pa \times 10^{-11}$ $12/2 \times 10^{-11}$ بدست آمد. با افزایش غلظت پلاستی‌سایزر میزان انتقال بخار آب از فیلم افزایش یافت در نتیجه اعداد نفوذپذیری به بخار آب برای فیلم‌های حاوی پلاستی‌سایزر بیشتر بود. گون‌تارد و همکاران در مورد فیلم‌های گلوتنی، ارون‌تویانیس و بیلیداریس در مورد فیلم‌های کازئینات سدیم و نشاسته محلول و ساترنویت و کروشتا در مورد فیلم‌های پروتئینی آب پنی‌ری نتایج مشابهی را گزارش کردند [۱۵ و ۱۶].

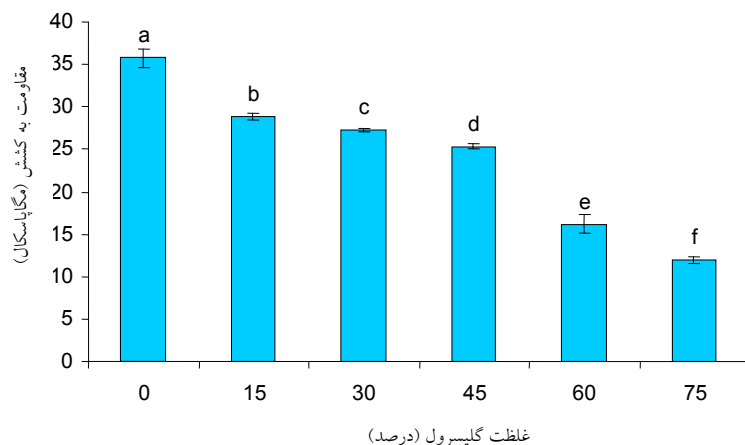
جدول ۱ نمایش تاثیر ضخامت بر ویژگی های فیلم های متیل سلولوزی

ضخامت (μm)	نفوذپذیری به بخار آب $(g/m.s.Pa) \times 10$	مقاومت به کشش (مگا پاسکال)	میزان کشش (%)
۱۵±۳	۶/۳۷±۰/۱ ^{a*}	۳۰/۸۳±۱/۸ ^d	۶۵/۶۶±۶/۶۶ ^g
۳۰±۳	۹/۶۳±۰/۱۶ ^b	۲۳/۹۹±۳/۳۰ ^e	۷۱/۵۷±۷/۵۴ ^g
۶۰±۳	۱۴/۴±۰/۲۶ ^c	۱۷/۹۷±۲/۶۹ ^f	۷۴/۴۹±۱/۲۹ ^g

*حروف غیر یکسان در هر ستون نشان دهنده اختلاف آماری معنی دار در سطح $p \leq 0.05$ می باشد.

۲-۳- بررسی اثر گلیسرول

تغییرات در مقاومت به کشش مربوط به فیلم‌های متیل سلولوز در ارتباط با غلظت‌های مختلف پلاستی‌سایزر در شکل ۱ نشان داده شده است. مقاومت به کشش فیلم متیل سلولوز بدون پلاستی‌سایزر ۳۵/۷۷ مگاپاسکال بدست آمده بود و با افزایش غلظت پلاستی‌سایزر میزان مقاومت به کشش کاهش یافت.



شکل ۱ نمایش تاثیر غلظت گلیسرول بر مقاومت به کشش فیلم های متیل سلولوزی

حروف غیر یکسان در هر ستون نشان دهنده اختلاف آماری معنی دار در سطح $p \leq 0.05$ می باشد.

β -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, 50, 149–155.

[7] ASTM, (1995). Standard test methods for water vapor transmission of material, E96–95. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

[8] ASTM, (1996). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882–91. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

[9] McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R., & Krochta, J. M. (1993). Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, 58, 899–903.

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

[11] Longares, A., Monahan F. J., O’Riordan E. D., & O’Sullivan M. (2004). Physical properties and sensory evaluation of WPI films of varying thickness. *Lebensmittel Wissenschaft und-Technologie*, 37, 545–550.

[12] Sobral, P. J. D. (2000). Thickness effects of myofibrillar protein based edible films on their functional properties. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 35, 1251–1259.

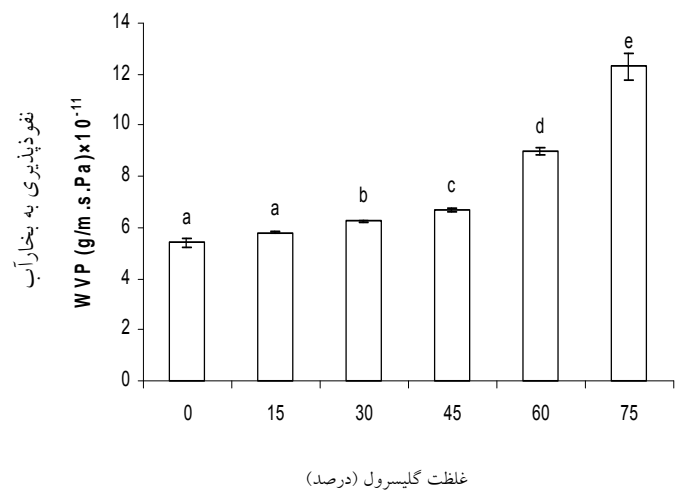
[13] Bravin, B., Peressini, D., & Sensidoni, A. (2006). Development and application of polysaccharide–lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *Journal of Food Engineering*, 76, 280–290.

[14] Park, H. J., Weller, C. L., Vergano, P. J., & Testin, R. F. (1993). Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *Journal of Food Science*, 58, (6): 1361-1364.

[15] 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.

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

[17] Gontard, N. Christophe, C. & Cuq, J.(1993). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 32, 39-50.



شکل ۳ نمایش تاثیر غلظت گلیسرول بر نفوذپذیری به بخار آب فیلم های متیل سلولزی

حروف غیر یکسان در هر ستون نشان دهنده اختلاف آماری معنی دار در سطح $p \leq 0.05$ می باشد.

۴- نتیجه گیری

با توجه به قابلیت نفوذپذیری به بخار آب و ویژگی های مکانیکی فیلم های متیل سلولزی، گلیسرول در غلظت ۴۵ درصد و ضخامت به میزان ۱۵ میکرون بهینه شدند.

۵- منابع

- [1] Kester, J. J., & Fennema, O. (1986). Edible films and coatings: a review. *Food Technology*, 47–59.
- [2] Tharanathan, R. N. & Kittur, F. S. (2003). Chitin - the undisputed biomolecule of great potential. *Crit. Rev. Food Science and Nutrition*, 43(1), 61-87.
- [3] Donhowe, I. G., & Fennema, O. (1993). The effects of plasticizers on crystallinity, permeability and mechanical properties of methylcellulose films. *Journal of Food Processing and Preservation*, 17, 247–257.
- [4] Hagenmaier, R. D., & Shaw, P. E. (1990). Moisture permeability of edible films made with fatty acid and hydroxypropyl methylcellulose. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 38, 1799–1803.
- [5] Krochta, J. M. (2002). Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. In: *Protein-based Films and Coatings* (A. Gennadios, ed.), CRC Press, Boca Raton, FL. pp. 1–41.
- [6] Sothornvit, R. & Krochta, J. M. (2001). Plasticizer effect on mechanical properties of

Effect of glycerol content and thickness on certain characteristics of methylcellulose films

Ahmadi, E.¹, Azizi, M. H.^{2*}, Abbasi^a, S.², Sareminezhad, S.³

^a Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University

The objective of this study was to investigate the effect of different glycerol concentrations (15, 30, 45, 60 & 75% w/w of methylcellulose) and film thickness (15, 30 & 60 μ m) on methylcellulose (MC) films water vapor permeability and mechanical properties. Finally, 15 μ m films containing 45% glycerol (the best conditions) were selected. Results showed the significant effect of glycerol concentration on films water vapor barrier and mechanical properties. Film thickness affected WVP and tensile strength but not elongation at break.

Keywords: Edible film; Methylcellulose; Elongation; Tensile strength; water vapor permeability

* Corresponding Author E-Mail address: mhazizitm@yahoo.com