نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۲، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱۳۹۵ ص.۹۷-۸۸

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 12, No. 1, Apr. May. 2016, p. 88- 97

ارزیابی برخی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم خوراکی تهیه شده از کربوکسی‌متیل‌سلولز و کتیرا

فاطمه طبری کوچکسرایی[۱]، مسعود رضایی[۲*]، پیمان آریایی[۳]، مهدی عبدالهی[۴]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۲۰
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۵/۲۲

چکیده

در تحقیق حاضر بمنظور بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر خوراکی ترکیب کردن دو پلیمر کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC)و کتیرا مورد مطالعه قرار گرفت. کربوکسی‌متیل‌سلولز و کتیرا با نسبت‌های ۲۵:۷۵، ۵۰:۵۰ و ۷۵:۲۵ با یکدیگر ترکیب شده و میزان نفوذپذیری به بخار آب، درصد حلالیت، خواص مکانیکی و ریزساختار آنها ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که در میان سه نسبت مرکب دو پلیمر، میزان استحکام کششی در نسبت ۵۰:۵۰ نسبت به دو ترکیب دیگر بیشتر بود طوری که مقدار آن در نسبت‌های ۵۰:۵۰، ۲۵:۷۵ و ۷۵:۲۵، به ترتیب ۴۴/۵۹، ۳۲/۸۲ و ۲۶/۵۹ مگاپاسکال بوده است. نفوذپذیری به بخار آب در ترکیب ۵۰:۵۰ و ۷۵:۲۵ نسبت به ترکیب ۲۵:۷۵ از شرایط بهتری برخوردار بود. ویژگی حلالیت در آب در سه فیلم ترکیبی تفاوتی با یکدیگر نداشتند ولیکن دارای کیفیت بهتری نسبت به فیلم خالص CMC بودند طوری‌که مقدار ۵۲ الی ۵۸ درصد نسبت به فیلم خالص CMC کاهش معنی‌داری را در میزان حلالیت به نمایش گذاشتند. همچنین، ترکیب کردن دو پلیمر در نسبت‌های مختلف توانست از میزان حساسیت فیلم‌ها نسبت به رطوبت بکاهد. بطورکلی، از نتایج این تحقیق دریافت می‌شود که ترکیب کردن دو پلیمر می‌تواند برخی ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی فیلم خوراکی تهیه شده از کربوکسی‌متیل‌سلولز- کتیرا را بهبود بخشد.

واژه‌های کلیدی: فیلم خوراکی، کربوکسی متیل سلولز، کتیرا، خواص فیزیکی، خواص مکانیکی

مقدمه

طی سال‌های اخیر افزایش مصرف پلاستیک‌ها به دلایلی همچون طول عمر بالای آنها و تقریبا زیست تخریب‌پذیر نبودن آنها، زمینه‌ی تولید پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر را در صنعت بسته‌بندی خصوصا بسته‌بندی‌های ویژه‌ی موادغذایی ایجاد نموده‌است (Alvesa et al., 2006; Skurtys et al, 2011 ; قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸). مواد بسته‌بندی تهیه شده از پلیمرهای زیستی می‌توانند سدی در برابر رطوبت، بخار آب، گازها و مواد محلول باشند. فیلم خوراکی نمونه‌ای از این پلیمرها بوده که لایه‌ای نازک متشکل از مواد خوراکی است که پس از شکل‌گیری می‌تواند روی ترکیبات غذایی و یا بین آنها قرار گیرد. محافظت از محصول غذایی در برابر آسیب‌های مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی و فعالیت‌های میکروبی، از جمله کارکردهای فیلم‌های خوراکی به شمار می‌رود (Falguera *et al*, 2011). مواد اصلی تشکیل‌دهنده این گونه فیلم‌ها پروتئین‌ها، چربی‌ها و پلی‌ساکاریدها می‌باشند که می‌توانند به تنهایی یا در ترکیب با هم استفاده شوند (Gennadios, 2004; Hernandez *et al*, 2008).

کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC) پلی‌ساکاریدی خطی است که از واحدهای β-D-glucose تشکیل شده و یکی از مشتقات مهم سلولز بشمار می‌رود (Torres *et al*, 2012 ؛ قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸). ویژگی‌های زیست‌تخریب‌پذیری و طبیعی بودن آن موجب می‌گردد که خصوصیات تشکیل فیلم بسیار خوبی را از خود به نمایش گذارد (De Moura *et al*, 2011) و به تنهایی فیلم‌های انعطاف‌پذیر و مستحکمی را تشکیل دهد (الماسی و همکاران، ۱۳۸۸). قابل دسترس بودن، ارزان قیمت بودن، فراوری آسان، ویسکوزیته بالا، غیرسمی و غیرحساسیت‌زا بودن از دیگر خصوصیات قابل ذکر آن می‌باشد. فیلم‌های حاصل از این پلیمر، ویژگی‌های ممانعتی خوبی نسبت به گازها داشته و تقریبا از ویژگی‌های مناسب مکانیکی

۱و ۳. به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد و استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آیت الله آملی، آمل، ایران.
۲ و ۴. به ترتیب استاد و دانشجوی دکتری، گروه فرآیند غذاهای دریایی، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران.
(* - نویسنده مسئول: EmaiL: rezai_ma@modares.ac.ir)

برخوردار می‌باشند (Gutierrez *et al*, 2012).

تاکنون استفاده از فیلم‌های خوراکی و زیست‌تخریب‌پذیر به‌علت حساسیت ذاتی به رطوبت و خواص مکانیکی ضعیف بخصوص در محیط‌های مرطوب محدود شده است (Silva Wang *et al*, 2009 ; *et al*, 2009). فیلم CMC نیز به دلیل خاصیت آب دوستی بالا، مقاومت کمی در مقابل نفوذ بخار آب دارد (Mohanty *et al*, 2000). یکی از روش‌هایی که برای غلبه بر محدودیت‌های ذکر شده ارائه شده است، استفاده ترکیبی از پلیمرها بمنظور تشکیل فیلم است. از این طریق می‌توان برترین خصوصیات عملکردی هر ترکیب را بکار گرفت (Bourtoom, 2008). مطابق با یافته‌های Tongdeesoontorn و همکاران(۲۰۱۱) در خصوص تهیه فیلم ترکیبی بر پایه نشاسته کاساوا وکربوکسی‌متیل سلولز، افزایش غلظت CMC افزوده شده به فیلم نشاسته کاساوا می‌تواند بهبود قابل توجهی در ویژگی‌های بازدارندگی و مکانیکی این فیلم‌ها ایجاد کند. هم چنین Su و همکاران (۲۰۱۲) خصوصیات فیزیکوشیمایی فیلم ترکیبی ایزوله پروتئین سویا (SPI)-کربوکسی‌متیل‌سلولز را مورد مطالعه قرار دادند و پی بردند که افزایش میزان CMC موجب بهبود ویژگی‌های مکانیکی و کاهش میزان حساسیت به آب در فیلم‌های مرکب گردید. نتایج بیانگر این بود که ساختار و خصوصیات فیلم بر پایه SPI توسط ترکیب کردن با CMC، اصلاح شده و بهبود یافته است. در مطالعه‌ی دیگری که توسط Ma و همکاران (۲۰۰۸) صورت گرفت افزودن مقادیر کمی CMC (حداکثر۱۰٪) به ترکیب فیلم نشاسته توانست بهبود چشمگیری در ویژگی‌های بازدارندگی و مکانیکی فیلم نشاسته ایجاد کند.

از دیگر پلی‌ساکاریدهای مورد استفاده در تهیه فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی، صمغ‌ها می‌باشند (Bertuzzi *et al*, 2007 ; Rodriguez *et al*, 2006). صمغ کتیرا[1]، تراوه خشک شده طبیعی حاصل از ریشه اصلی و شاخه‌های گونه‌های مختلف گیاه گون[2] می‌باشد (Firooz *et al*, 2012 ؛ فرحناکی و همکاران، ۱۳۸۸). ایران به علت داشتن تنوع آب و هوایی و مناطق صحرایی و کوهستانی، بهترین و بیشترین مقدار کتیرا را در جهان تولید می‌کند (Weiping, 2000). از لحاظ شیمیایی، کتیرا دارای دو جزء تراگاکانتیک اسید یا باسورین (۷۰-۶۰ درصد) و جزء کوچک تراگاکانتین (۴۰-۳۰ درصد) می‌باشد. صمغ کتیرای مرغوب پودری سفید رنگ با ظاهری شفاف است و استفاده‌های متعددی در مواد غذایی، دارویی و آرایشی دارد. از آن جمله می‌توان به نقش پایدارکنندگی، امولسیفایری[3] و غلیظ‌کنندگی آن اشاره نمود (Azarikia & Abbasi, 2010 ؛ فرحناکی و همکاران، ۱۳۸۸). مطالعه‌ی فاضل و همکاران (۱۳۹۱) در خصوص تاثیر کتیرا، گلیسرول و روغن روی خصوصیات فیلم خوراکی بر پایه نشاسته سیب‌زمینی نشان داد که مقادیر مختلف کتیرا (۵-۱٪) بر خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های خوراکی بر پایه نشاسته سیب‌زمینی موثر بوده است. تحقیقات نشان داده‌اند که کتیرا با سایر هیدروکلوئیدها، کربوهیدرات‌ها، اغلب پروتئین‌ها و چربی‌ها قابلیت امتزاج مناسبی دارد (فرحناکی و همکاران، ۱۳۸۸)، اما تاکنون مطالعه‌ای در زمینه ترکیب آن با سایر پلیمرهای کربوهیدراتی منتشر نشده است. لذا تحقیق حاضر بمنظور تهیه بهترین پوشش دارای خواص فیزیکی و مکانیکی ایده‌آل و نیز زیست‌تخریب‌پذیر بودن، تلاش نموده تا بهترین ترکیب را از نظر ویژگی‌های کیفی از میان فیلم‌های مرکب[4] حاصل از نسبت‌های مختلف دو پلیمر کربوکسی‌متیل‌سلولز و کتیرا ارائه نماید.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل کربوکسی‌متیل‌سلولز می باشد که از شرکت Dycell ژاپن تهیه گردید. همچنین کتیرا از عطاری محلی و گلیسرول از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

تهیه فیلم‌ها

بمنظور تهیه فیلم‌ها ابتدا محلول کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC) ۱٪ w/w از طریق حل نمودن ۱۰ گرم پودر CMC در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و محلول کتیرا ۰/۷۵ ٪ w/w با انحلال ۷/۵ گرم صمغ کتیرا در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر بطور همزمان و جداگانه، هرکدام تحت همزدن توسط همزن مغناطیسی به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه‌سانتی‌گراد تهیه گردیدند. سپس جهت انحلال کامل، محلول CMC به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد بن ماری و محلول کتیرا تحت دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد همزن مغناطیسی با دور ۱۲۰۰ دور در دقیقه و زمان ۶۰ دقیقه، حرارت‌دهی شدند. پس از کاهش دمای محلول ها تا حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد، گلیسرول (۲۰٪ وزن پلیمر) به هر کدام از آنها اضافه گردید و حدود ۳۰ دقیقه با همزدن شدید مخلوط شد. سپس محلول دو پلیمر با نسبت‌های ۱۰۰ به۰، ۷۵ به ۲۵، ۵۰ به۵۰، ۲۵ به ۷۵ و ۰ به ۱۰۰ کربوکسی‌متیل‌سلولز به کتیرا با یکدیگر ترکیب شده و هریک از محلول‌های حاصل به کمک پمپ خلا هواگیری شدند. در ادامه به منظور تهیه فیلم‌ها، محلول حاصل به درون ظروف پلاستیکی با قطر ۸ سانتی‌متر ریخته شد و به مدت ۷۲ ساعت جهت خشک شدن فیلم‌ها، در دمای محیط (۵ ± ۲۵ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفت.

1 Tragacanth
2 *Astragalus*
3 Emulsifier
4 Blend Film

فیلم‌های حاصل پس از طی این مدت برای انجام تست‌های بعدی از روی ظروف جداسازی شده و جهت مشروط شدن ، در دسیکاتور در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰٪ (ایجاد شده توسط محلول اشباع نیترات منیزیم) به مدت ۴۸ ساعت نگهداری شدند. در ادامه آزمون‌های زیر روی آنها انجام پذیرفت.

سنجش ضخامت فیلم‌ها

اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها توسط یک ریزسنج دیجیتالی (۰/۰۰۱ میلی متر، Mitutoyo ساخت ژاپن) و در پنج نقطه از هر نمونه صورت گرفت. میانگین ضخامت‌ها محاسبه شده و در تعیین نفوذپذیری به بخار آب و مقاومت کششی استفاده گردید.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM[1])

بررسی ریز ساختار فیلم‌های تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips ،ساخت کشور هلند) انجام پذیرفت. جهت بررسی تاثیر ترکیب نمودن دو پلیمر با یکدیگر بر روی ریز ساختار فیلم‌های تولید شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم‌ها تهیه گردید. ابتدا به کمک چسب نقره فیلم‌ها بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. سپس پایه‌ها در یک دستگاه پوشش‌دهنده/پاشنده تا نقطه بحرانی خشک شدند و به مدت پنج دقیقه با طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های مختلف و با کاربری ۲۰ کیلووات انجام گرفت.

مقدار حلالیت در آب

جهت تعیین میزان حلالیت فیلم‌ها در آب ، نمونه‌های فیلم (ابعاد ۴×۴ سانتی متر مربع) در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شده و وزن اولیه آن‌ها اندازه‌گیری گردید. سپس نمونه‌های فیلم در ظروف حاوی ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. پس از این مدت نمونه‌ها بوسیله کاغذهای صافی که از قبل خشک شده بودند فیلتر و مجددا در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند. میزان حلالیت فیلم‌ها به کمک رابطه زیر محاسبه گردید (Hosseini et al, 2009):

(۱) وزن ماده خشک اولیه موجود در فیلم/ ۱۰۰× (وزن فیلم خشک پس از غوطه وری − وزن ماده خشک اولیه) = درصد حلالیت

مقدار رطوبت فیلم‌ها

نمونه‌های فیلم با وزن مشخص درون پلیت‌های شیشه‌ای که از قبل به وزن ثابت رسیده و توزین شده بودند (W_1) قرار داده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. نمونه همراه با پلیت پس از این مدت خارج شده و پس از سرد شدن در دسیکاتور مجددا توزین گردید (W_2). محتوای رطوبت فیلم‌ها بر پایه وزن مرطوب از رابطه ۲ محاسبه گردید (Ojagh *et al*, 2010).

$$\text{درصدرطوبت} = (W1 - W2) \times ۱۰۰ / W1 \quad .....(۲)$$

نفوذپذیری در برابر بخار آب[2]

بمنظور سنجش میزان نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب (ASTM E 96-02) ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر درون سلول‌های اندازه‌گیری نفوذپذیری[3] ریخته شد و سپس سلول‌های شیشه‌ای که سطح آن‌ها توسط فیلم و به کمک گریس درزبندی شده بود، درون دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند. آب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، رطوبت ۱۰۰٪ ایجاد می‌کند. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اختلاف فشار بخاری معادل $۲/۳۳۷ \times ۱۰^{۳}$ پاسکال ایجاد می‌نماید. سنجش تغییرات وزن سلول‌ها در طی زمان، با استفاده از یک ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم صورت گرفت. در تمام نمونه‌ها با رسم منحنی تغییرات وزن سلول نسبت به زمان، یک خط راست (R^2>۰/۹۹) حاصل شد. نرخ انتقال بخار آب بر حسب (گرم $^{-۲}$ متر $^{-۱}$ ثانیه) معادل با شیب خطوط حاصله تقسیم بر سطح سلول بود و از رابطه ذیل حاصل شد (ASTM, 2002a). سطح سلول‌ها ۰/۰۰۲۸۷ متر مربع بود.

از ضرب نمودن نرخ انتقال بخار آب (WVTR) در ضخامت فیلم‌ها (L) و تقسیم آن در اختلاف فشار موجود در دو سمت فیلم (ΔP) میزان نفوذپذیری بخار آب (WVP) بدست آمد و بصورت گرم $^{-۱}$ ثانیه$^{-۱}$ متر $^{-۱}$ پاسکال ($g\ s^{-1}\ m^{-1}\ Pas^{-1}$) گزارش شد.

(۳) سطح سلول/ شیب خط = نرخ انتقال بخار آب

$$WVP = (WVTR \times L)/\Delta P$$

خواص مکانیکی فیلم‌ها

آزمایش‌های مربوط به کشش با استفاده از دستگاه Instron universal testing machine (Model TVT 300 Xp, Sweden) انجام پذیرفت. فیلم‌ها پس از مشروط شدن به شکل نواری به ابعاد ۱۰×۲/۵ سانتی‌مترمربع بریده شده و میان دو فک دستگاه که به فاصله ۵ سانتی‌متر از یکدیگر و با سرعت حرکت ۵۰ میلی‌متر بردقیقه تنظیم شده بودند، قرار گرفتند. فاکتورهای مقاومت کششی و درصد افزایش طول تا نقطه شکست (تغییر طول نمونه تقسیم بر طول اولیه ضرب در ۱۰۰) مطابق استاندارد D882-01

1 Scanning Electron Microscopy

2 Water Vapor Permeability

3 Diffusion cell

ASTM از روی منحنی‌های نیرو بر حسب تغییر شکل بدست آمدند (ASTM, 2002b). رابطه زیر نمایانگر طریقه‌ی محاسبه مقاومت کششی فیلم‌ها می‌باشد.

(۴) (ضخامت فیلم × عرض فیلم/ حداکثر نیرو در لحظه پاره شدن) مقاومت کششی=

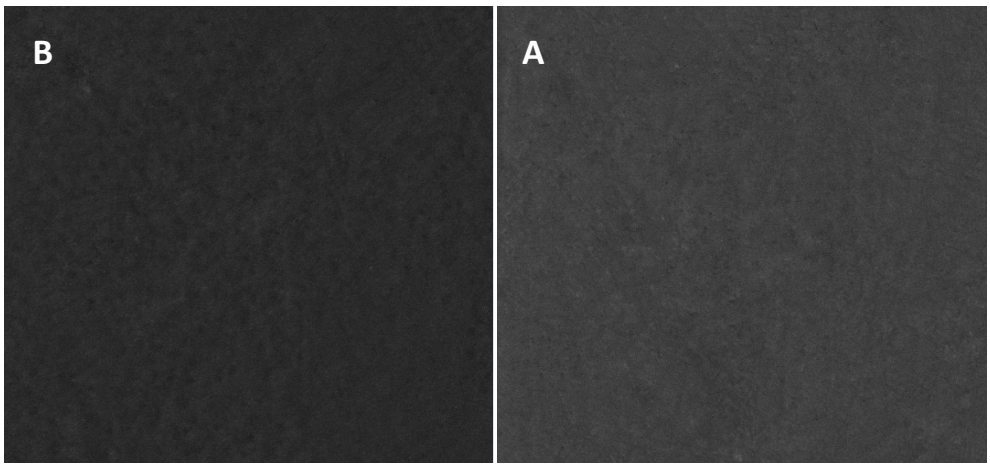
تجزیه و تحلیل داده‌ها

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۲۰ انجام شد. ابتدا بررسی نرمال بودن داده‌ها با استفاده ازآزمون کولموگروف- اسمیرنوف (Kolomogorov–Smirnov) و سپس همگنی واریانس داده‌ها با آزمون لون (Levene) انجام گردید. جهت مقایسه آماری ویژگی‌های فیلم ابتدا از تجزیه واریانس یک‌طرفه (ANOVA) وسپس برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده شد. تمامی نتایج به صورت میانگین ± انحراف معیار ارائه گردید و مقایسه‌های آماری در سطح اطمینان ۹۵٪ انجام پذیرفت.

نتایج و بحث

ریز ساختار (میکروسکوپ الکترونی روبشی)

در شکل (۱) A و B به ترتیب A : تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح فیلم کربوکسی‌متیل‌سلولز شاهد (CMC100) و B : فیلم مرکب کربوکسی‌متیل‌سلولز- کتیرا با نسبت ۵۰:۵۰ را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود فیلم کربوکسی‌متیل‌سلولز شاهد دارای سطحی صاف و بهم فشرده و یک‌دست می‌باشد. همچنین تصاویر گرفته شده حاکی از آن است که فیلم مرکب با نسبت ۵۰:۵۰ دو پلیمر نیز دارای سطحی نرم و هموار و نمای سطحی بدون ترک (منفذ) است که نشان می‌دهد دو پلیمر به شکل مناسب و یکنواختی با یکدیگر ترکیب شده‌اند بطوریکه هیچ‌گونه ناهمواری و یا زبری در فیلم مشاهده نمی‌گردد. بنابراین یک‌دست بودن سطح فیلم مرکب در تصویرB ممکن است به دلیل سازگاری طبیعی دو پلیمر با یکدیگر بوده باشد. نتایج حاصل از این مطالعه مشابه با تحقیق Tong و همکاران (۲۰۰۸) در خصوص تهیه و ارزیابی خصوصیات فیلم‌های ترکیبی پولولان- آلژینات- کربوکسی متیل سلولز بود.



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سطح فیلم CMC شاهد (A) و فیلم مرکب CMC- کتیرا با نسبت ۵۰:۵۰ (B)

حلالیت در آب

میزان حلالیت فیلم‌ها یکی از خصوصیات مهم در تولید فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر می‌باشد چراکه این مشخصه نشان‌دهنده‌ی میزان مقاومت فیلم‌ها نسبت به آب در مواقعی است که فیلم‌ها در فرآورده‌های مرطوب بکار می‌روند (Siripatrawan & Harte, 2010). همانطور که در جدول (۱) نشان داده شده است، درصد حلالیت فیلم‌های مرکب بطور معنی‌داری کمتر از فیلم خالص CMC است ($p<۰/۰۵$) بگونه‌ای که میزان آن از ۶۹/۷۴ در CMC خالص به ۲۹/۳۲ درصد در نسبت ۲۵:۷۵ کربوکسی‌متیل‌سلولز- کتیرا کاهش یافت. بنابراین داده‌های حاصل از سنجش میزان حلالیت، گویای این امر هستند که فیلم کربوکسی‌متیل‌سلولز خالص در نتیجه‌ی ترکیب شدن با کتیرا به میزان ۵۲ الی ۵۸ ٪ نسبت به فیلم خالص آن کاهش در میزان حلالیت داشته است. کاهش حلالیت احتمالا به دلیل برهمکنش‌های مناسب بین مولکولی میان کربوکسی متیل سلولز و کتیرا در فیلم مرکب آنها می‌باشد. حضور گروه‌های متوکسیل در کتیرا و گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در کربوکسی‌متیل‌سلولز موجب می‌گردد تا تعداد برهمکنش‌های بین دو زنجیره‌ی پلیمری افزایش یافته و پیوندهایی قوی ایجاد گردد. از اینرو، بهبود در برهمکنش

میان مولکول‌ها، بهبود در میزان بهم پیوستگی ماتریس بیوپلیمری و کاهش در میزان حلالیت در آب را به دنبال خواهد داشت (Tongdeesoontorn *et al*, 2011). نتایج تحقیق حاضر با نتایج پژوهش Tong و همکاران (۲۰۰۸) که تهیه و ارزیابی خصوصیات فیلم‌های ترکیبی پولولان- آلژینات- کربوکسی‌متیل‌سلولز را بررسی کردند همخوانی داشت.

جدول ۱- خواص فیزیکی فیلم های خوراکی تولید شده از کربوکسی متیل سلولز و کتیرا با نسبت‌های مختلف

نوع فیلم	ضخامت (µm)	رطوبت (%)	حلالیت (%)	نفوذ پذیری به بخار آب (g/m.s.Pa)
ک ۱۰۰: ۰ ت	۳۸ ±۱	۱۶/۵۵ ±۲/۴۵^{ab}	۶۹/۷۴ ±۶/۴۳^{a}	۱/۳۷±۰/۱۳ ^{b}
ک ۷۵ : ۲۵ ت	۳۴ ±۱	۱۵/۳۵ ±۰/۷۰^{ab}	۳۳/۴۱ ±۲/۲۲^{b}	۱/۶۲±۰/۰۸ ^{a}
ک ۵۰ : ۵۰ ت	۳۹ ±۱	۱۶/۰۶ ±۱/۱۵^{ab}	۳۵/۰۴ ±۱۰/۸۱^{b}	۱/۲۵±۰/۰۹ ^{b}
ک ۲۵ : ۷۵ ت	۳۵ ±۱	۱۳/۵۹ ±۲/۴۶^{b}	۲۹/۳۲ ±۲/۸۹^{b}	۱/۳۹±۰/۰۵ ^{b}
ک ۰ : ۱۰۰ ت	۳۰ ±۱	۱۷/۹۴ ±۲/۵۱^{a}	۳۶/۴۱ ±۰/۹۷^{b}	۱/۰۳±۰/۰۷ ^{c}

a، b و c حروف کوچک در هر ستون، نشان دهنده اختلاف معنی دار بین تیمارها درسطح ۰/۰۵ >p است.

*ک: کربوکسی متیل سلولز - ت: تراگاکانت (کتیرا)

درصد رطوبت

جدول (۱) درصد رطوبت فیلم‌های تولیدی را نشان می‌دهد. ترکیب‌کردن دو پلیمر CMC و کتیرا (تراگاکانت) با یکدیگر، موجب کاهش میزان درصد رطوبت نسبت به فیلم CMC خالص (CMC100) گردید بطوری که در فیلم مرکب با نسبت ۷۵:۲۵ کربوکسی‌متیل‌سلولز- کتیرا، شاهد پایین‌ترین مقدار در میزان رطوبت بودیم. در توضیح این رویداد می‌توان گفت که احتمالا در نتیجه ترکیب‌کردن دو پلیمر با یکدیگر، به دلیل ایجاد اتصالات بین زنجیره‌های پلیمری کتیرا و کربوکسی‌متیل سلولز، ساختار فشرده‌ای ایجاد شده و این ساختار به مولکول‌های آب اجازه حضور نداده و لذا منجر به کاهش رطوبت فیلم‌ها می‌شود. نتایج بدست‌آمده در تحقیق حاضر با نتایج حاصل از پژوهش Gutierrez و همکاران (۲۰۱۲) در مورد اثر افزودن عصاره برگ گیاه مورتا یا گوآوا بر فیلم‌های کربوکسی‌متیل سلولزی همخوانی داشت.

نفوذپذیری به بخار آب

بطورکلی به دلیل وجود گروه‌های آب دوست در زنجیره‌های پلیمری، فیلم‌های کربوهیدراتی مثل کربوکسی‌متیل سلولز بازدارندگی کمی در برابر بخار آب از خود نشان می‌دهند. در تحقیق حاضر نفوذپذیری به بخار آب بعنوان یکی از مهمترین ویژگی‌های فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر از طریق سنجش نرخ انتقال بخار آب نسبت به زمان ارزیابی گردید. همانگونه که در جدول (۱) مشهود است، بهترین نتیجه‌ی خصوصیت نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های مرکب۵۰:۵۰ و ۷۵:۲۵ CMC – کتیرا حاصل شد که میزان آن تا ۱/۳۹– ۱/۲۵ ($g/m.s.Pa \times 10^{-10}$) کاهش یافت. این امر احتمالا می‌تواند به دلیل آب دوستی کمتر فیلم کتیرا و در نتیجه نفوذپذیری کمتر آن و نیز فشردگی ساختاری بیشتر آن بوده باشد. این نتایج با یافته‌های تحقیق Tongdeesoontornو همکاران (۲۰۰۹) که تاثیر فیلم ترکیبی نشاسته‌ی کاساوا با کربوکسی‌متیل‌سلولز بر ویژگی نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های تولیدی را بررسی نمودند و تغییر مشخصی در WVP فیلم‌ها مشاهده نکردند، مطابقت دارد.

خواص مکانیکی فیلم‌ها

خصوصیات مکانیکی پلیمرهای مرکب از جمله خصوصیاتی است که به میزان برهمکنش‌ها در سطح مشترک ترکیبات بستگی دارد. بطورکلی، برقراری برهمکنش‌های مناسب میان ترکیبات، سبب بهبود معنی‌دار در ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها می‌شود (Brindle & Krochta, 2008). همانطور که در جدول (۲) مشاهده می شود ترکیب نمودن کتیرا با کربوکسی‌متیل‌سلولز موجب گردید تا مقاومت کششی فیلم‌های مرکب در نسبت‌های ذکر شده (به جز نسبت ۵۰ :۵۰) در مقایسه با CMC خالص به شکل معنی‌داری کاهش یابد (p<۰/۰۵) بطوری که میزان آن از ۴۶/۳۳ مگاپاسکال در فیلم کربوکسی‌متیل‌سلولزی تا ۲۶/۵۹ مگاپاسکال در فیلم مرکب با نسبت ۷۵:۲۵ CMC– کتیرا کاهش پیدا کرد. اما همین ترکیب‌کردن، سبب شد تا میزان مقاومت کششی در نسبت ۵۰:۵۰ دو پلیمر به میزان ۴۴/۵۹ مگاپاسکال برسد و افزایش معنی‌داری در مقایسه با فیلم کتیرای خالص (۳۰/۵۷ مگاپاسکال) نشان دهد و در نهایت بعنوان بهترین نتیجه گزارش گردد. این پدیده، احتمالا به دلیل ایجاد برهمکنش‌های بین مولکولی قوی در بین ماکرومولکول‌های CMC و کتیرا به دلیل شباهت ساختاری این دو ماده (پلی‌ساکارید) می‌باشد که می‌تواند با تقویت شبکه بیوپلیمر به بهبود خواص کششی فیلم کمک کند. نتایج بدست آمده در این تحقیق با نتایج حاصل از مطالعه Ghanbarzadeh و همکاران (۲۰۱۱) در ارتباط با بهبود خصوصیات ممانعتی و مکانیکی فیلم بر پایه نشاسته ذرت توسط CMC و اسید

سیتریک، مطابقت داشت.

با کاهش میزان کربوکسی‌متیل‌سلولز در فیلم‌های مرکب درصد افزایش طول فیلم‌ها به‌طور معنی‌داری کاهش یافت ($p<۰/۰۵$). وقوع این رویداد می‌تواند به برهم‌کنش‌های مناسب میان دو پلیمر نسبت داده شود. نتایج حاضر با نتایج تحقیق Tongdeesoontorn و همکاران (۲۰۱۱) و Mu و همکاران (۲۰۱۲) به ترتیب در مورد ارزیابی اثر غلظت‌های مختلف کربوکسی‌متیل‌سلولز بر فیلم نشاسته کاساوا و تهیه فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز اتصال‌دهنده عرضی با ژلاتین، همخوانی داشت.

جدول ۲. خواص مکانیکی فیلم های خوراکی تولید شده از کربوکسی متیل سلولز و کتیرا با نسبت‌های مختلف

نوع فیلم	ضخامت (µm)	مقاومت کششی (MPa)	درصد افزایش طول(%)
ک۱۰۰: ۰ ت	۴۶ ±۷	۴۶/۳۳ ±۴/۲۱^{a}	۱۵/۲۶ ±۴/۰۴^{a}
ک ۷۵ : ۲۵ ت	۴۸ ±۳	۳۲/۸۲ ±۲/۴۷^{b}	۱۰/۴۲ ±۴/۴۳^{b}
ک ۵۰ : ۵۰ ت	۳۴ ±۲	۴۴/۵۹ ±۳/۹۷^{a}	۱۰/۱ ±۱/۶۸^{b}
ک ۲۵ : ۷۵ ت	۴۴ ±۹	۲۶/۵۹ ±۱/۹۸^{c}	۲/۹ ±۰/۵۶^{c}
ک ۰ : ۱۰۰ ت	۳۹ ±۳	۳۰/۵۷ ±۳/۱۱^{bc}	۴/۱۸ ±۰/۵۸^{c}

a، b و c حروف کوچک در هر ستون، نشان دهنده اختلاف معنی دار بین تیمارها درسطح $p< ۰/۰۵$ است.

*ک: کربوکسی متیل سلولز - ت: تراگاکانت (کتیرا)

نتیجه‌گیری

تحقیق حاضر نشان داد که ترکیب کردن دو پلیمر کربوکسی‌متیل سلولز و کتیرا در نسبت‌های مختلف برخی ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی فیلم خوراکی را بهبود بخشید بطوریکه ثمره ترکیب آنها توانست منتج به تولید فیلم‌های خوراکی بهم پیوسته و یکدستی شود و از میزان حساسیت فیلم نسبت به رطوبت کاسته گردد. شاید بتوان اظهار داشت که خصوصیات مکانیکی و ممانعتی فیلم مرکب تهیه شده، نه تنها به نوع ترکیبات بکارگرفته شده، بلکه به میزان سازگاری آن‌ها وابسته باشند، طوری که ممکن است بوجود آمدن ترتیب و نظم درون ساختاری متفاوت در این پژوهش تابع ترکیب فیلم بوده باشد.

منابع

الماسی، ه.، قنبرزاده، ب.، پزشکی نجف آبادی، ا.، ۱۳۸۸، بهبود ویژگی های فیزیکی فیلم های زیست تخریب پذیر نشاسته و فیلم های مرکب نشاسته و کربوکسی متیل سلولز، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، ۶(۳)، ۱۰-۱.

فاضل، م.، عزیزی، م.ح.، عباسی، س.، برزگر، م.، ۱۳۹۱، بررسی تاثیر کتیرا، گلیسرول و روغن روی خصوصیات فیلم خوراکی بر پایه نشاسته سیب زمینی، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، ۹ (۶،۱۰۶-۳۴-۹۷.

فرحناکی، ع.، مجذوبی، م.، مصباحی، غ.، ۱۳۸۸، خصوصیات و کاربردهای هیدروکلوئیدها در مواد غذایی و دارویی، تهران: نشر علم کشاورزی ایران، چاپ اول، ۲۳۲ صفحه.

قنبرزاده، ب.، الماسی، ه.، زاهدی، ی.، ۱۳۸۸، بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر و خوراکی در بسته بندی مواد غذایی و دارویی، تهران: انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، چاپ اول، ۵۲۳ صفحه.

Alvesa, V., Costab, N., Hillioub, L., Larotondab, F., Gonçalvesb, M., Serenob, A., Coelhosoa, I., 2006, Design of biodegradable composite films for food packaging. *Desalination*, 199, 331–333.

ASTM, 2002a, Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Annual book of ASTM Standards. Designation D882-02. Philadelphia: *American Society for Testing Materials*.

ASTM, 2002b, Standard test methods for water vapor transmission of material, E 96-95. Annual book of ASTM, American Society for Testing and Material. *Philadelphia*, PA.

Azarikia, F. and Abbasi, S., 2010, On the stabilization mechanism of Doogh (Iranian yoghurt drink by gum tragacanth. *Food Hydrocolloids* 24, 358–363.

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

Bourtoom, T., 2008, Edible films and coatings: Characteristics and properties. *International Food Research Journal*, 15(3), 237–248.

Brindle, L.P. and Krochta, J.M., 2008, Physical properties of whey protein hydroxy propylmethylcellulose blend edible films. *Journal of Food Science*, 73(9).

De Moura, M.R., Lorevice, M.V., Mattoso, L.H.C. and Zucolotto, V., 2011, Highly stable, edible cellulose films incorporating chitosan nanoparticles. *Journal of Food Science*, 76(2).

Falguera, V., Quintero, J.P., Jiménez, A., Muñoz, J.A. and Ibarz, A., 2011, Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology*, 22(6), 292-303.

Firooz, M.H., Mohammadifar, M.A. and Haratian, P., 2012, Self-assembly of β-lactoglobulin and the soluble fraction of gum tragacanth inaqueous medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, 925– 931.

Gennadios, A., 2004, Protein–based films and coatings, New York: CRC, U.S.A. p: 9-16.

Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Entezami, A., 2011, Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, 33, 229–235.

Gutiérrez, M., Echeverría, I., Ihla, M., Bifani, V., Mauri, A., 2012, Carboxymethylcellulose–montmorillonite nanocomposite films activated with murta (Ugni molinae Turcz) leaves extract. *Carbohydrate Polymers* 87, 1495– 1502.

Hernandez, O., Emaldi, U. and Tovar, J., 2008, In vitro digestibility of edible films from various starch sources. *Carbohydrate Polymers*, 71, 648–655.

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(6), 727-743.

Ma X, Chang PR, and Yu J. 2008. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Journal of Carbohydrate Polymers* 72: 369–375.

Mohanty, A.K., Misra, M. and Hinrichsen, G., 2000, Biofibres, biodegradable polymer and composites: An overview. *Journal of Macromolecular Materials and Engineering*, 24 (1), 276 -277.

Mu, C., Guoa, J., Lib, X., Linc, W., Li, D., 2012, Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films. *Food Hydrocolloids* 27, 22- 29

Ojagh, S.M., Rezaei, M., Razavi, S., Hosseini, S.M., 2010, Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. *Food Chemistry*, 120(1), 193-198.

Rodriguez, M., Oses, 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.

Silva, M.A., Bierhalz, A.C.K., Kieckbusch, T.G., 2009, Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca2+ ions: Effect of the plasticizer concentration. *Carbohydrate Polymers*, 77 (4), 736-742.

Siripatrawan, U. and Harte, B.R., 2010, Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 24(8), 770-775.

Skurtys, O., Acevedo, C., Pedreschi, F., Enrione, J., Osorio, F. and Aguilera, J.M., 2011, *Food Hydrocolloid Edible Films and Coatings*.

Su JF, Xia-Yan Y, Zhen H, Xin-Yu W, Xu-Zhen L, Li-Dan Z and Sheng-Bao W. 2012. Physicochemical properties of soy protein isolate/carboxymethyl cellulose blend films crosslinked by Maillard reactions: Color, transparency and heat-sealing ability.*Material Science and Engineering*: C, 32 (1): 40-46.

Tong, Q., Qian, X., Loong-tak, L., 2008, Preparation and properties of pullulan -alginate-carboxymethylcellulose blend films. *Food Research International*, 41 (10), 1007-1014.

Tongdeesoontorn, W., Mauer, L., Wongruong, S., Sriburi, P., Rachtanapun, P., 2011, Effect of carboxymethyl cellulose concentrationon physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chemistry Central Journal*, 5(6), 1-8.

Tongdeesoontorn, W., Mauer, L.J., Wongruong, S., Sriburi, P., Rachtanapun, P., 2009, Water vapour permeability and sorption isotherms of cassava starch based films blended with gelatin and carboxymethyl cellulose. *Asian Journal of Food and Agro-Industry*, 2(4), 501-514.

Torres, M., Moreira, R., Chenlo, F., Vázquez, M., 2012, Water adsorption isotherms of carboxymethyl cellulose, guar, locust bean,tragacanth and xanthan gums. *Carbohydrate Polymers*, 89, 592– 598.

Wang, Y., Lia, Y., Luo, Y., Huang, M. and Liang, Z., 2009, Synthesis and characterization of a novel biodegradable thermoplastic shape memory polymer. *Materials Letters*, 63, 347–349.

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

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 12, No. 1, Apr. May. 2016, p. 88- 97

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۲، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱۳۹۵ ص.۹۷-۸۸

Evaluation of some Physical and Mechanical Properties of Carboxymethyl cellulose/ Tragacanth Edible Film

F. Tabari [1] - M. Rezaei [2*]- P. Aryaee [3]- M. Abdullahi [4]

Received: 2014.03.11
Accepted: 2014.08.15

Introduction: An edible film is a thin layer, made of edible materials, which once formed can be placed on, or between food components. Protecting the product from mechanical, physical and chemical damages, as well as microbiological activities, are some of its functions (Falguera et al, 2011). The main materials made of these films are proteins, lipids and polysaccharides which are able to be used as alone or in blending form (Hernandez et al, 2008 ;Gennadios, 2004). Carboxymethylcellulose (CMC), is a linear polysaccharide that its natural and biodegradable features cause to exhibit excellent film-forming properties (De Moura et al, 2011). Films prepared with these polymers, generally have good gas barrier properties and moderate to propriate mechanical features (Gutierrez et al, 2012). Using the edible, biodegradable films, due to the sensibility to moisture and poor mechanical properties particularly in moist status, is almost limited (Wang et al, 2009; Silva et al, 2009). Because of high hydrophilic property, CMC films also have a low resistant rate to water vapor permeability (Mohanty et al, 2000). Gum Tragacanth (*Astragalus* sp.) is another polysaccharide used to produce edible films and coatings. This gum can be widely used as a stabilizer, emulsifier and thickener in food industry, pharmaceutics and cosmetics (Azarikia & Abbasi, 2010). Tragacanth also has a prominent effect on physical and mechanical properties of the potato starch-based edible films (Fazel et al., 2002). It has also a proper blending potential in blending with other hydrocolloids, carbohydrates and most of proteins and lipids (Farahnaki et al., 2009). Yet, not any researches has made about the effect of blending tragacanth gum with other carbohydrate polymers. Blending of polymers can enhance the functional properties of the produced films (Bourtoom, 2008). Hereby, the current study has been done in order to preparate the best edible film with suitable physical, mechanical and biodegradable properties and has tried to introduce an ideal blend film made of different rates of carboxy methyl cellulose and tragacanth.

Material and methods: In this research in order to improve the physico-chemical characteristics of biodegradable edible films, blending two polymers of carboxymethyl cellulose (CMC) and tragacanth (*Astragalus* sp.) was studied. At first, it was tried to making the film. For this purpose in laboratory the solubles of CMC 1% w/w and tragacanth of 0/75% w/w were prepared. In order to dissolute the polymers, both polymers subjected to heat (75 ^{o}C) and following the temperature decrease (~ 40 ^{o}C), glycerol (20% of the polymer) was added to each one. Therefore, CMC and tragacanth were blended to each other at proportions of 25:75, 50:50, and 75:25 (v/v) and water vapor permeability, solubility, mechanical properties and microstructure were evaluated. Microstructure of the produced films was assigned by an electronic microscope (Philips, made in Netherlands). Thickness of samples was determined by a digital balance (0/0001 mm, Mitutoyo- made in Japan) via measuring in five points of each sample. Water vapor permeability, moisture content and solubility rate were conducted by standard. Tensile strength (TS) and elongation at break (EAB) were determined using an Instron universal testing machine (Model TVT 300 Xp, Sweden) operated according to the ASTM standard method D882-01(ASTM, 2002). Statistical Analysis performed by software of SPSS, ver. 20. Normality of data and homogeneity of data were conducted by Kolmogorov-Smirnov and Levene tests, respectively. For significance of treatments effect One-Way Anova and for statistical comparison of data Duncan test were performed.

1- M.Sc. Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Islamic Azad University, Branch of Ayatollah Amoli, Amol, Iran.
2- Professor, Department of Seafood Processing, Faculty of Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran
3- Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Islamic Azad University, Branch of Ayatollah Amoli, Amol, Iran.
4- Ph.D. Student, Department of of Seafood Processing, Faculty of Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran.
(*Corresponding Author Email: rezai_ma@modares.ac.ir)

Results and discussion: The results showed that blended film of 50:50, as well as pure CMC film, had a smooth, flat surface without crack, showing that both polymers were properly blended. Among three blend proportions of two polymers, tensile strength was greatest in 50:50 whereas this amount in proportions of 50:50, 75:25 and 25:75 was recorded 44.59, 32.82 and 26.59 MPa, respectively. These results were in line with Ghanbarzadeh et al. (2011), who indicated the quality of maize starch-based films was suited by CMC and citric acid. With decrease of CMC content in blended films the elongation rate of films significantly decreased. This can be attributed to suitable interactions of the two polymers. This is in accordance with report of Tongdeesoontorn et al. (2011) and Mu et al. (2012), who found the different contents of CMC positively affected the films properties. Water vapor permeability was of better status at 50:50 and 25:75 than at 75:25. Solubility in water did not differ among three blend films but it had better conditions in pure CMC film whereas the blend films showed a decrease about 52 to 58% in solubility compared to the pure CMC film. The results of our research is consistent with findings of Tong et al. (2008), who investigated preparation and properties of pullulan -alginate- CMC blend films. The decrease of solubility can probably be due to proper interactions between CMC and tragacanth. Likewise, blending two polymers at different proportions decreased the moisture content of films. It can be stated that because of the linkages between tragacanth and carboxymethyl cellulose polymer chains, a compact structure has been created that not allows water molecules to presence and thus leads to a reduction in moisture content of films. This is in accordance with findings of Gutierrez et al. (2012), who reported that the increase of leaf extract in plant of murta improved the quality properties of the CMC films. Generally, from this investigation it is deduced that blending the two polymers in different proportions can improve some physico-chemical properties of the CMC- tragacanth edible film.

Keywords: Edible film, Carboxymethyl cellulose, Tragacanth, Physical properties, Mechanical properties