

تأثیر اسید اولئیک و گلیسرول بر ویژگی‌های نفوذپذیری زاویه تماس و ظاهری فیلم‌های خوراکی

حاصل از کربوکسی متیل سلولز

بابک قنبرزاده^{۱*} و هادی الماسی^۲

تاریخ پذیرش: 88/3/23

1- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

2- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

E-mail: ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

* مسئول مکاتبه

چکیده

کربوکسی متیل سلولز یکی از ارزان‌ترین زیست پلیمرهای کربوهیدراتی است که فیلم‌های با خواص و ظاهر مناسب تشکیل می‌دهد ولی مشکل اصلی آن همانند سایر زیست پلیمرها آبدوستی نسبتاً بالای آن می‌باشد. در این تحقیق اثرات اسید اولئیک به عنوان یک ماده آبریز خوراکی و نرم کننده با گلیسرول به عنوان نرم کننده خوب برای زیست پلیمرها مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش اسید اولئیک تا یک حد معین، نفوذپذیری به بخار آب بطور موثری کاهش می‌یابد (تقریباً 33/5%). افزایش غلظت گلیسرول موجب افزایش نفوذپذیری به بخار آب گردید (تقریباً 70/5%). نتایج آزمون زاویه تماس نشان داد که اسید اولئیک ویژگی آبریزی سطحی (زاویه تماس) فیلم‌ها را افزایش می‌دهد اما گلیسرول باعث کاهش آبریزی سطحی می‌شود. رنگ سنجی توسط هانتربل نشان داد که افزایش غلظت اسید اولئیک موجب افزایش اندیس زردی و افزایش گلیسرول موجب کاهش اندیس زردی می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: آبریزی سطحی، اسید اولئیک، کربوکسی متیل سلولز، نفوذپذیری، ویژگی‌های رنگی

Effect of Oleic Acid and Glycerol on the Permeability and Optical Properties of Carboxymethyl Cellulose Based Edible Films

B Ghanbarzadeh^{1*} and H Almasi²

¹Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

²Former MSc student of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

*Corresponding author: E-mail: ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

Abstract

Carboxymethyl cellulose is a one of the low price carbohydrate biopolymer that has excellent film-forming properties, but its main defect is its poor resistance to water vapor transport. In this study the effect of glycerol as plasticizer and oleic acid as hydrophobic agent were investigated. Increasing the concentration of oleic acid significantly diminished water vapor permeability (about

33.5%) and addition of the glycerol to carboxymethyl cellulose films significantly increased the water vapor permeability (about 70.5%). Results of contact angle test showed that oleic acid increased surface hydrophobicity, however, decreased this property. By increasing of oleic acid content, b values of the films increased but glycerol was able to reduce this negative effect of oleic acid.

Keyword: Carboxymethyl cellulose, Oleic acid, Optical properties, Permeability, Surface hydrophobicity

مقدمه

نامحلول است، اما کربوکسی متیل سلولز محلول در آب بوده و به تنهایی فیلم‌های انعطاف پذیر و مستحکمی را تشکیل می‌دهد (مهاتتی و همکاران 2000). همچنین کربوکسی متیل سلولز یکی از ارزان ترین زیست پلیمرهایی است که به صورت صنعتی تولید می شود.

حفاظت از محصول در مقابل صدمات مکانیکی، بازدارندگی نسبت به انتقال آروما و در نتیجه حفظ ترکیبات عطر و طعمی مواد غذایی، نفوذپذیری انتخابی نسبت به انتقال گازها و کنترل تغییرات تنفسی در میوه‌ها و سبزی‌ها و همچنین جلوگیری از مهاجرت روغن از جمله مهمترین مزیت های استفاده از فیلم‌های خوراکی به حساب می آید (کروچتا و دمولدر جانسون 1997). اما همه فیلم‌های زیست پلیمری یک مشکل مشترک دارند و آن بازدارندگی نسبتا ضعیف آنها در مقابل بخار آب است (گونتارد و همکاران 1995، گیلبرت 1986 و کامپر و فنما 1984). فیلم CMC نیز از این اصل مستثنی نمی‌باشد. فیلم CMC بدلیل خاصیت آبدوستی شدید، مقاومت کمی در مقابل نفوذ بخار آب دارد (مهاتتی و همکاران 2000).

انتقال بخار آب از فیلم‌های خوراکی مورد مطالعه گسترده‌ای قرار گرفته است (گونتارد و همکاران 1995، کامپر و فنما 1984، آیرانچی و ستین 1995 و مک‌هاگ و همکاران 1994). برای کاهش نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب، روش‌های مختلفی وجود دارد. یکی از موثرترین روش‌ها، ترکیب کردن مواد لیپیدی با زیست

سالانه در جهان بیش از 5 میلیارد تن زباله حاصل از مواد بسته بندی تولید می شود. 30% از این زباله ها، مربوط به مواد پلاستیکی می باشد. آلودگی ناشی از مواد بسته بندی حاصل از مشتقات نفتی و مشکلات ناشی از روش‌های مختلف دفع این نوع آلودگی ها (مانند دفن کردن¹، سوزاندن² و بازیافت³ آنها) موجب توجه روز افزون به زیست پلیمرها و بسته بندی های زیستی شده است. زیست پلیمرها مواد زیست تخریب پذیر بوده و طی فرایند کمپوست⁴ به محصولات طبیعی مانند CO₂، آب، اتان و توده زیستی تبدیل می شوند (گیلبرت 1986). برای تولید فیلم های زیست تخریب پذیر خوراکی از پلی ساکاریدها، پروتئین‌ها، چربی‌ها و یا مخلوطی از آنها استفاده می شود (نیسپروس کاریدو 1994، جنادیوس و همکاران 1994 و هرناندز 1994). از مهمترین پلی ساکاریدهایی که در تولید فیلم‌های خوراکی می‌تواند مورد استفاده قرار می گیرد مشتقات سلولز می‌باشد. یکی از مشتقات مهم سلولز، کربوکسی متیل سلولز⁵ (CMC) است که از طریق واکنش سلولز با هیدروکسید سدیم و اسید کلرواستیک تولید می‌شود. سلولز به علت ساختار شیمیایی خاص خود، بسیار کریستالی و

¹Land fill

²Incineration

³Recycling

⁴Compost

⁵Carboxymethyl cellulose

نسبت‌های مختلف اسید اولئیک، توئین 80 و گلیسرول در حلال مناسب (مخلوط 34 ml اتانول و 66 ml آب مقطر) حل شد. محلول تشکیل دهنده فیلم به مدت 10 دقیقه در دمای 90°C قرار گرفت. پس از اندکی خنک شدن، نمونه فیلم‌هایی که حاوی اسید اولئیک بودند در یک دستگاه مخلوط کن به مدت 3 دقیقه کاملاً مخلوط شدند. سپس عمل همگن سازی با استفاده از همگن ساز Ultra-Turrax T25 (ساخت کشور آلمان) در rpm 24000 به مدت 5 دقیقه انجام گرفت. جهت خنک شدن و خروج کامل حباب‌های هوا، نمونه‌ها به مدت 10 دقیقه به حالت ساکن قرار داده شدند. سپس محلول تشکیل دهنده فیلم در داخل بشقاب‌هایی به قطر 15 cm ریخته شدند. بشقاب‌ها پس از 1 ساعت قرار گرفتن در دمای محیط، به کوره با دمای 35°C منتقل شدند و پس از 24 ساعت، بشقاب‌ها از کوره خارج و فیلم‌های خشک شده از سطح آن جداسازی شدند (شکل 1).

در مرحله اول، برای بررسی تأثیر افزودن اسید چرب، از غلظت‌های مختلف اسید اولئیک استفاده شد. میزان گلیسرول مورد استفاده به مقدار ثابت 0/5 ml بر گرم CMC بود و اسید اولئیک در غلظت‌های مختلف (صفر، 0/3، 0/6، و 0/8 گرم بر گرم CMC) به ترکیب فیلم‌ها افزوده شد. امولسون کننده توئین 80 به میزان 1% اسید چرب مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله دوم، اثر غلظت نرم کننده گلیسرول مورد مطالعه قرار گرفت. میزان ثابت اسید اولئیک (0/6 گرم بر گرم CMC) و 1% امولسون کننده به ترکیب فیلم‌ها اضافه شد و از گلیسرول در سطوح مختلف (صفر، 0/3، 0/5، و 0/7 ml بر گرم CMC) استفاده گردید.

پلیمرهاست. چربی‌ها بدلیل داشتن ماهیت آبگریز می‌توانند بازدارندگی فیلم در مقابل بخار آب را افزایش دهند (کالگارین و همکاران 1997). چربی‌ها به دو طریق می‌توانند در تولید فیلم ترکیبی مورد استفاده قرار گیرند (گونتارد و همکاران 1995): 1) تولید فیلم‌های امولسیون از طریق اختلاط چربی‌ها در محلول تشکیل دهنده فیلم 2) تولید فیلم‌های دو لایه به روش پوشش دادن یا لامینه کردن لایه‌هایی از چربی بر روی سطح فیلم تشکیل شده. با افزودن مواد لیپیدی به فیلم‌های خوراکی، بازدارندگی آنها در مقابل بخار آب تا حد زیادی بهبود می‌یابد. اما بایستی به این نکته توجه داشت که افزودن ترکیبات لیپیدی می‌تواند خواص ظاهری فیلم را نیز تحت تأثیر قرار دهد (گونتارد و همکاران 1994). بنابراین در تولید فیلم مرکب، علاوه بر تأثیر چربی در بهبود خواص بازدارندگی فیلم، بایستی تأثیر آن بر روی خواص سطحی و ظاهری فیلم نیز مورد بررسی قرار گیرد. هدف از این طرح تحقیقاتی، مطالعه تأثیر افزودن اسید اولئیک و نرم کننده گلیسرول بر روی خواص مختلف فیلم CMC بود که در این مقاله، نفوذپذیری نسبت به بخار آب، خواص آبدوستی سطحی و خواص نوری مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد

CMC با وزن مولکولی متوسط 41000 از شرکت کاراگام پارسیان، گلیسرول، اسید اولئیک و امولسون کننده توئین 80 از شرکت مرک خریداری گردید. همچنین برای اندازه گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب، سولفات کلسیم و سولفات پتاسیم از همین شرکت خریداری شد.

تهیه فیلم

برای تولید فیلم از روش تعریف شده توسط ایرانچی و ستین (1995) استفاده شد. 1 گرم CMC با

گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ویال، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب^۶ (WVTR) به دست آمد. سپس با استفاده از رابطه زیر نفوذپذیری نسبت به بخار آب^۷ (WVP) محاسبه شد:

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \cdot X \quad [1]$$

X: ضخامت فیلم (m)

P: فشار بخار آب خالص در 25°C (Pa)

R₁: رطوبت نسبی در دسیکاتور (97%)

R₂: رطوبت نسبی در داخل ویال (0%)

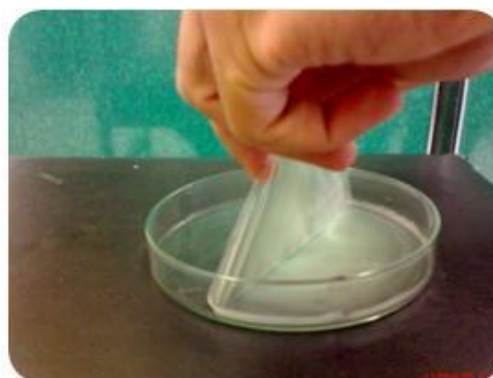
این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

اندازه گیری زاویه تماس

برای تعیین زاویه تماس، از روش قطره چسبیده^۸ که یک روش رایج در تعیین ویژگی مرطوب شونده سطوح جامد می‌باشد استفاده شد. با استفاده از یک سرنگ، یک قطره آب مقطر بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. توسط دوربین Canon MV50 با زوم 6 برابر، از زاویه تماس قطره با سطح فیلم، در زمان اولیه و پس از گذشت 60 ثانیه عکس گرفته شد. سپس برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها از نرم افزار Adobe Acrobat 8 Professional استفاده شد. محاسبه زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه تماس را نشان می‌دهد. این آزمون در مورد هر کدام از فیلم‌ها سه بار تکرار شد.

رنگ سنجی

رنگ نمونه‌ها توسط دستگاه هانتربل (ساخته شده در دانشکده کشاورزی)، مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان رنگ با استفاده از پارامترهای هانتربل بر حسب



شکل 1- فیلم CMC تهیه شده به روش کاستینگ

اندازه گیری ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر Alton (ساخت چین) با دقت 0/01mm استفاده شد. اندازه گیری در 5 نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس از آنها میانگین گرفته شد.

اندازه گیری انتقال بخار آب

برای اندازه گیری آهنگ انتقال بخار آب، از روش ASTM E96 استفاده شد. برای این کار از ویال‌های مخصوصی با قطر 2 cm و ارتفاع 4/5 cm استفاده شد. در درپوش این ویال‌ها منفذی به قطر 8 mm قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گیرد. 3 گرم سولفات پتاسیم در داخل ویال‌ها قرار داده شد. قطعه‌ای از فیلم بریده شده و در درپوش ویال قرار گرفته و بر روی ویال بسته شد. ویال‌ها با تمام محتویاتش توزین شده و درون دسیکاتوری حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. جهت اطمینان از حفظ حالت اشباع اجازه می‌دهیم که مقداری رسوب سولفات پتاسیم در کف دسیکاتور ایجاد شود. سولفات پتاسیم اشباع در دمای 25°C، رطوبت نسبی 97% ایجاد می‌کند. دسیکاتور در درون انکوباتور 25 ± 1°C قرار گرفت و به مدت چهار روز هر 24 ساعت یکبار وزن ویال‌ها اندازه گیری شد.

مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ویال‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با

⁶Water vapor transmission rate

⁷Water vapor permeability

⁸Sessile drop

مقادیر WVTR فیلم‌های CMC حاوی غلظت‌های مختلف اسیداولئیک و گلیسرول به همراه ضخامت فیلم‌ها در جدول 1 ارائه شده اند. همانطور که مشاهده می شود با افزایش میزان اسیدچرب در فیلم‌ها، WVTR کاهش می یابد که دلیل آن، خاصیت آبگریزی اسیداولئیک می باشد. با افزودن اسیداولئیک خاصیت آبدوستی فیلم CMC کاهش یافته و سرعت انتقال بخار آب از آن کمتر می شود. این نتیجه مشابه نتایجی است که در مورد فیلم‌های مرکب حاصل از سایر زیست پلیمرها نظیر متیل سلولز - پالمیتیک اسید (آیرانچی و تونچ 2001)، کیتوزان - اسید اولئیک (وارگاس و همکاران 2009) و پروتئین کازئینات سدیم - اسید اولئیک (فابرا و همکاران 2008) گزارش شده است. با توجه به مقادیر WVP ارائه شده در شکل 2، می توان دریافت که کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب حالت خطی ندارد. زمانیکه غلظت اسیداولئیک از 0/3 به 0/6 گرم بر گرم CMC افزایش می یابد، WVP به میزان زیاد $1/69 \text{ g day}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ می یابد، اما وقتی غلظت اسیداولئیک از 0/6 به 0/8 گرم بر گرم CMC افزایش می یابد این کاهش در مقدار WVP به مقادیر پایین $0/08 \text{ g day}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ می رسد. این پدیده را می توان به خاصیت نرم کنندگی اسیداولئیک (کروچتا 1997) نسبت داد. وقتی میزان اسیداولئیک استفاده شده افزایش می یابد اثر نرم کننده آن نمود بیشتری پیدا کرده و باعث افزایش تحرک زنجیرهای ماکرومولکول می شود. در نتیجه هر چند که خاصیت آبگریزی فیلم بیشتر می شود اما بدلیل افزایش فضای آزاد زیاد بین زنجیرها، کارایی آن در کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب کمتر خواهد بود. بنابراین توانایی محدود کردن نفوذپذیری به بخار آب توسط اسید اولئیک کاملاً محدود است.

شکل 3 تأثیر میزان گلیسرول را بر روی WVP فیلم‌های CMC نشان می دهد. با افزایش میزان گلیسرول WVP فیلم‌ها افزایش می یابد. این نتیجه در مورد زیست پلیمرهایی نظیر گلوتن گندم (گونتارد و همکاران 1993) و پروتئین آب پنیر (سوتورنویت و کروچتا 2000) نیز

روشنایی⁹ (L^*)، قرمزی - سبزی (a^*) و زردی - آبی (b^*) بیان گردید. اندیس زردی¹⁰ YI نیز بصورت زیر محاسبه شد:

$$YI = \frac{142/86b}{L} \quad [2]$$

داده‌ها در طی پنج اندازه گیری از نقاط مختلف فیلم‌ها (یکی در مرکز و چهار عدد در پیرامون) بدست آمد و از آنها میانگین گرفته شد. برای هر نوع فیلم چهار تکرار انجام گردید.

تحلیل آماری

آزمایش نفوذپذیری به بخار آب و خواص مکانیکی در سه و رنگ سنجی در چهار تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 11.5 در سطح احتمال 5% ($p < 0/05$) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

نتایج و بحث

انتقال بخار آب

بطور کلی به علت بالابودن گروه‌های آبدوست در زنجیرهای پلیمری فیلم‌های خوراکی کربوهیدراتی و پروتئینی، آنها بازدارندگی کمی در برابر بخار آب دارند. فیلم‌های خوراکی نسبت به فیلم‌های پلیمرهای سنتزی، بازدارندگی کمتری در برابر رطوبت دارند و بازدارندگی آنها در برابر رطوبت، بیشتر برای نگهداری کوتاه مدت میوه‌های خشک مناسب است. تولید فیلم امولسیون با افزودن ترکیبات لیپیدی به محلول تشکیل دهنده فیلم، یکی از روش‌هایی است که می تواند بازدارندگی این نوع فیلم‌ها را تا حدودی بهبود بخشد.

⁹Lightness

¹⁰Yellowness index

آزمون زاویه تماس: فیلم‌های پروتئینی و کربوهیدراتی دارای ویژگی آبدوستی بالایی می‌باشند بنابراین آزمون زاویه تماس با آب، می‌تواند روش مناسبی برای تعیین میزان آبدوستی این نوع فیلم‌ها باشد. جدول ۲ نتایج آزمون زاویه تماس فیلم‌های مختلف را در لحظه شروع و پس از گذشت ۶۰ ثانیه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فیلم CMC خالص، بالاترین زاویه تماس یعنی بیشترین آبگریزی سطحی را نشان داد. این را می‌توان به ساختار کریستالی و کاملاً فشرده CMC نسبت داد. در عدم حضور گلیسرول و اسید اولئیک، پیوندهای زیاده‌تر و قوی‌تری بین گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل CMC برقرار می‌شود.

گزارش شده است. بین غلظت نرم‌کننده و آهنگ انتقال بخار آب فیلم‌های خوراکی رابطه مستقیم وجود دارد (گونتارد و همکاران ۱۹۹۳) و با افزایش میزان نرم‌کننده بدلیل افزایش تحرک موضعی زنجیرهای زیست پلیمر و افزایش فضای آزاد بین آنها، نفوذپذیری فیلم نسبت به بخار آب بیشتر می‌شود (گونتارد و همکاران ۱۹۹۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود بین آهنگ انتقال بخار آب و غلظت اسیدچرب نسبت عکس وجود دارد اما نفوذپذیری فیلم CMC نسبت به بخار آب با میزان گلیسرول نسبت مستقیم دارد. بنابراین فیلمی حاوی بیشترین مقدار اسیداولئیک و کمترین میزان گلیسرول، کمترین نفوذپذیری نسبت به بخار آب را خواهد داشت. اما جهت تولید فیلم مطلوب، بایستی سایر ویژگی‌های فیلم از جمله خواص مکانیکی نیز مدنظر قرار گیرد.

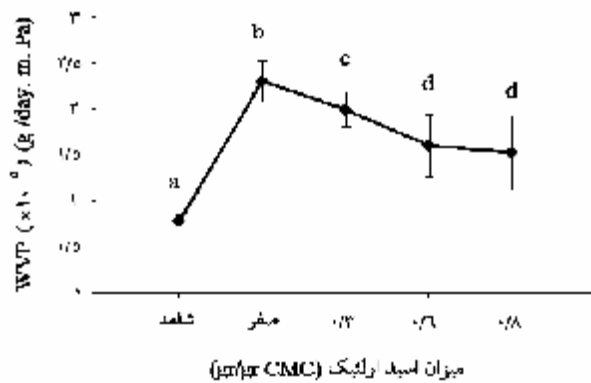
جدول ۱- ضخامت و آهنگ انتقال بخار آب (WVTR) فیلم‌های CMC حاوی غلظت‌های مختلف اسید اولئیک و گلیسرول

WVTR ($g\ day^{-1}\ m^{-2}$)	ضخامت فیلم ($\times 10^{-5}\ m$)	میزان گلیسرول ml بر گرم (CMC)	میزان اسیداولئیک (گرم بر گرم) (CMC)
303/55±3/42 ^a	8/0±0/03	صفر	صفر
836/13±20 ^b	8/5±0/05	0/5	صفر
816/22±16 ^c	7/5±0/01	0/5	0/3
597/35±13 ^d	8/3±0/03	0/5	0/6
577/18±19 ^e	8/2±0/04	0/5	0/8
239/52±8 ^f	7/6±0/04	صفر	0/6
517/11±13 ^g	8/9±0/06	0/3	0/6
577/24±20 ^e	8/3±0/05	0/5	0/6
657/32±18 ^h	9/2±0/04	0/7	0/6

حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است.

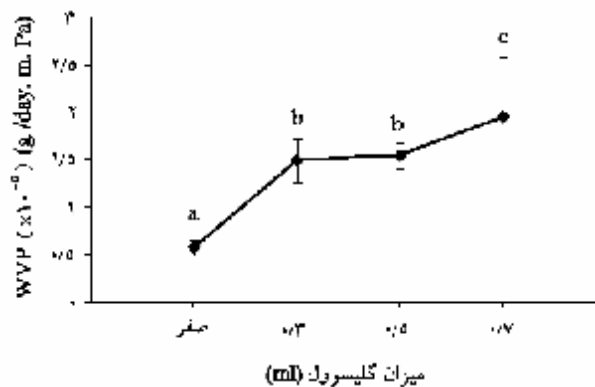
کننده توئین 80 نسبت داد. زیرا حضور این ترکیب می‌تواند تمایل فیلم را به واکنش با مولکول‌های آب افزایش دهد. افزودن اسید اولئیک در حضور گلیسرول و افزودن گلیسرول در حضور اسید اولئیک نتایج کاملاً متضاد داشتند. در فیلم‌های حاوی 0/5 ml گلیسرول، افزودن غلظت‌های مختلف اسید اولئیک باعث افزایش زاویه تماس شد. اسید اولئیک به عنوان یک ماده آبریز، می‌تواند ویژگی آبریزی سطحی فیلم را افزایش دهد. Vargas و همکاران [46] برای تأثیر اسید اولئیک بر روی نتایج آزمون زاویه تماس فیلم کیتوزان نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند. افزایش میزان گلیسرول در فیلم‌های حاوی اسید اولئیک باعث کاهش زاویه تماس شد. گلیسرول از یک طرف ماده‌ای آبدوست بوده و از طرف دیگر با ممانعت از ایجاد ساختار فشرده، تمایل زنجیرهای CMC را به واکنش با مولکول‌های آب افزایش می‌دهد. اما همان‌طور که مشخص است، تأثیر گلیسرول بر روی زاویه تماس آب با فیلم CMC، بیشتر از تأثیر اسید اولئیک می‌باشد. روند کاهشی زاویه تماس در اثر افزایش میزان گلیسرول بیشتر از آهنگ افزایش زاویه تماس در اثر افزودن اسید اولئیک می‌باشد.

رنگ سنجی: رنگ و شفافیت فیلم‌های خوراکی، نقش مهمی در ظاهر و مقبولیت آنها دارد. با افزودن اسید اولئیک، حالت شیری رنگ در محلول تشکیل دهنده فیلم ایجاد می‌شود که تا آخر نیز پایدار بوده و حالت ابری در فیلم نهایی ایجاد می‌کند. با افزایش غلظت اسید چرب این حالت در نمونه‌ها شدیدتر می‌شود. جدول 3 پارامترهای رنگی هانتر لب فیلم‌های CMC با درصد‌های مختلف اسید اولئیک و گلیسرول را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان اسید چرب، تغییر چندانی در معیارهای *a* و *L* مشاهده نمی‌شود ولی پارامتر *b* افزایش معنی داری از خود نشان می‌دهد. بعبارت دیگر با افزایش میزان اسید اولئیک، میزان زردی



شکل 2- تأثیر میزان اسید اولئیک بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) فیلم‌های CMC. تمام نمونه‌ها به جز نمونه شاهد حاوی 0/5 ml بر گرم CMC گلیسرول می‌باشند. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح 5% است).

بنابراین میزان گروه‌های آزاد که می‌توانند با مولکول‌های آب تشکیل پیوند دهند کاهش می‌یابد. با افزودن گلیسرول و اسید اولئیک، زاویه تماس در دو زمان مختلف، کاهش می‌یابد. گلیسرول به دلیل ویژگی آبدوستی، تمایل قطرات آب به پخش بر روی سطح فیلم را افزایش داده و باعث کاهش زاویه تماس می‌شود.



شکل 3- تأثیر میزان گلیسرول بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) فیلم‌های CMC. تمام نمونه‌ها حاوی 0/6 گرم بر گرم CMC اسید اولئیک می‌باشند. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح 5% است).

کاهش زاویه تماس در اثر حضور اسید اولئیک برخلاف انتظار بود. این پدیده را نیز می‌توان به حضور امولسیون

غلظت آن، مقدار اندیس زردی نیز افزایش می‌یابد که چندان مطلوب تلقی نمی‌شود. گلیسرول اگرچه نفوذ پذیری فیلم را افزایش می‌دهد و باعث افزایش ویژگی آبدوستی فیلم‌ها می‌شود، اما افزایش گلیسرول موجب کاهش اندیس زردی در فیلم‌ها می‌گردد. بطور کلی افزودن مقادیر بالای اسید اولئیک و میزان کم گلیسرول (به‌عنوان مثال نمونه حاوی 0/6 گرم بر گرم CMC اسید اولئیک و 3/0 ml بر گرم CMC گلیسرول) می‌تواند خواص بازدارندگی فیلم CMC را بهبود بخشد بدون اینکه اثر منفی بر روی ویژگی‌های سطحی و خواص ظاهری آن داشته باشد.

فیلم‌ها افزایش می‌یابد در حالیکه روشنایی فیلم‌ها تغییر چندانی پیدا نمی‌کند.

غلظت گلیسرول نیز، بر روی خواص نوری فیلم‌ها موثر بوده است و با افزایش آن، مقادیر پارامتر b کاهش می‌یابد یعنی زردی فیلم کاهش پیدا می‌کند که مطلوب تلقی می‌شود ولی در غلظت بالا شفافیت فیلم را کمی کاهش می‌دهد. بطور کلی فیلم‌های خوراکی بهتر است کاملاً بیرنگ و شبیه پلیمرهای سنتزی باشند. اما اسید اولئیک باعث تضعیف این ویژگی در فیلم CMC شده و گلیسرول قادر است این تأثیر منفی اسید اولئیک را کاهش دهد.

نتیجه‌گیری

اسید اولئیک می‌تواند بطور موثری خواص آبگریزی فیلم CMC را افزایش دهد. همچنین آن خواص آبگریزی سطحی فیلم‌ها را نیز افزایش می‌دهد. ولی با افزایش

جدول 2- نتایج آزمون زاویه تماس فیلم‌های CMC با آب در لحظه اول و پس از 60 ثانیه

زاویه تماس (پس از 60 ثانیه)	زاویه تماس (در زمان اولیه)	اولئیک اسید (gr/gr CMC)	میزان گلیسرول (ml)
55/75±0/95 ^a	56/59±1/11 ^a	0	0
34/39±1/23 ^b	38/44±2/72 ^b	0	0/5
37/08±1/11 ^{b,c}	39/61±1/36 ^b	0/3	0/5
39/74±0/55 ^{b,c}	41/77±5/05 ^{b,c}	0/6	0/5
42/41±0/86 ^c	43/01±1/34 ^c	0/8	0/5
38/32±1/48 ^{b,c}	40/37±2/14 ^{b,c}	0/6	0
35/48±2/00 ^b	35/41±1/16 ^b	0/6	0/3
23/81±1/19 ^d	27/66±1/22 ^d	0/6	0/5
22/18±1/69 ^d	25/92±3/08 ^d	0/6	0/7

حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح 5% است.

جدول 3- پارامترهای رنگی فیلم‌های CMC حاوی غلظت‌های مختلف اسید اولئیک و گلیسرول

YI	b	a	L	میزان گلیسرول (ml بر گرم (CMC	میزان اسید اولئیک (گرم بر گرم (CMC
27/63±1/55 ^a	11/26±0/52 ^{a,b,c}	-6/13±0/23 ^{a,b}	58/21±0/63 ^a	صفر	صفر
28/12±0/57 ^{a,b}	10/88±0/66 ^{a,b}	-5/07±0/12 ^{b,c}	55/26±0/83 ^{c,d}	0/5	صفر
29/82±0/26 ^b	12/22±0/45 ^{b,c,d}	-7/11±0/54 ^a	57/53±1/05 ^{a,b}	0/5	0/3
32/92±0/33 ^c	12/93±0/09 ^{c,d}	-3/76±0/20 ^c	56/11±0/51 ^{b,c}	0/5	0/6
43/34±1/54 ^d	16/95±0/98 ^e	-6/19±0/09 ^{a,b}	55/87±0/94 ^{b,c}	0/5	0/8
38/27±1/84 ^e	15/42±0/58 ^e	-7/18±0/68 ^a	57/55±0/84 ^{a,b}	صفر	0/6
33/77±0/32 ^c	13/58±0/23 ^d	-7/39±0/92 ^a	57/44±1/16 ^{a,b}	0/3	0/6
32/64±0/84 ^c	12/84±0/04 ^{c,d}	-6/89±0/46 ^{a,b}	56/20±0/55 ^{b,c}	0/5	0/6
26/66±1/38 ^a	10/03±0/62 ^a	-5/07±0/08 ^{b,c}	53/73±0/54 ^d	0/7	0/6

حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح 5% است.

منابع مورد استفاده

- 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.
- 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.
- Ayranci E and Cetin E, 1995. The effect of protein isolate of *pistacia terebinthus* L on moisture transfer properties of cellulose-based edible films. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 28 241-244.
- Ayranci E and Tunc S, 2001. The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. Food Chemistry, 72: 231-236.
- Callegarin F, Quezada Gallo JA, Debeaufort F and Voilley A, 1997. Lipids and biopackaging. J American Oil Chemistry Society, 74 1183-1192.
- Fabra M, Talens P and Chiralt A, 2008. Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. J Food Engineering, 85: 393-400.
- Gennadios A, McHugh TH, Weller CL and Krochta JM, 1994. Edible coatings and films based on proteins. In Krochta JM, Baldwin EA and Nisperos-Carriedo MO (Eds.), Edible coatings and films to improve food quality (pp. 201-277). Lancaster, PA, USA: Technomic Publishing Co. Inc.

- Gontard N, Duchez C, Cuq JL and Guilbert S, 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Int. J Food Science and Technology*, 29 39–50.
- Gontard N, Guilbert S and Cuq JL, 1993. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J Food Science*, 58 206–211.
- Gontard N, Marchesseau S, Cuq JL and Guilbert S, 1995. Water vapour permeability of edible bilayer films of wheat gluten and lipids. *Int. J Food Science and Technology*, 30 49–56.
- Guilbert S, 1986. Technology and application of edible protective films in food packaging and preservation. (pp 371-394), Mathlouthi, M., Ed., Elsevier Applied Science: London, UK.
- Hernandez E, 1994. Edible coatings from lipids and resins. In JM Krochta, EA Baldwin, & MO Nisperos-Carriedo (Eds.), *Edible coatings and films to improve food quality* (pp. 279–303). Lancaster, PA: Technomic Publishing Co. Inc.
- Kamper SL and Fennema OR, 1984. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *J Food Science*, 49 1482- 1485.
- Krochta JM, 1997. Edible protein films and coatings. In Damodaran S, *food proteins and their applications* (pp.529-544). Marcel dekker, New York.
- Krochta JM and De Mulder-Johnston C, 1997. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *J Food Technology*, 5161–74.
- McHugh TH, Aujard JF and Krochta JM, 1994. Plasticized whey protein edible films: water vapour permeability properties. *J Food Science*, 59 416-419.
- Mohanty AK, Misra M and Hinrichsen G, 2000. Biofibres, biodegradable polymer and composites: An overview. *J Macromolecular Materials and Engineering*, 276 277- 1–24.
- Nisperos-Carriedo MO, 1994. Edible coatings and films based on polysaccharides. In J. M. Krochta, EA Baldwin, & MO Nisperos-Carriedo (Eds.), *Edible coatings and films to improve food quality* (pp. 305–335). Lancaster, PA: Technomic Publishing Co. Inc.
- Park HJ, Weller CL, Vergano PJ and Testin RF, 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J Food Science*, 58, 1361-1364.
- Sothornvit R and Krochta JM, 2000. Water vapor permeability and solubility of films from hydrolyzed whey protein. *J Food Science*, 65(4), 700–703.
- Vargas M, Albors A, Chiralt A and Lez-Martinez Ch, 2009. Characterization of chitosan–oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids*, 23: 536–547.