

ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم دولایه آگار/ژلاتین ماهی جهت کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی

اکبر وجدان^۱، سید مهدی اجاق^{۲*}، افشین عادل^۱، مهدی عبدالهی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان

۲- استادیار، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان

۳- دانشجوی دکتری دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم دریایی و منابع طبیعی، نور

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۳/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۷/۲۷

*نویسنده مسئول مقاله: mahdi_ojagh@yahoo.com

چکیده:

در این تحقیق فیلم دولایه آگار/ژلاتین به روش قالب‌ریزی و طی دو مرحله تولید و ویژگی‌های آن شامل نفوذپذیری نسبت به بخارآب، حلالیت در آب، درصد جذب رطوبت، خواص مکانیکی، و نیز ویژگی‌های ظاهری مورد مطالعه و با فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر تک لایه آگار و ژلاتین مقایسه گردید. نتایج نشان داد که نفوذپذیری نسبت به بخارآب در فیلم دولایه ($3/25 \times 10^{-11}$ g/msPa) به‌طور معنی‌داری کمتر از فیلم‌های آگار تک لایه ($3/90 \times 10^{-11}$ g/msPa) و ژلاتین ($4/32 \times 10^{-11}$ g/msPa) بود. همچنین افزایش میزان جذب نور UV در فیلم دولایه در مقایسه با فیلم‌های تک لایه مشاهده شد. مقاومت به کشش در فیلم دولایه (۱۰/۸ مگا پاسکال) اگرچه بالاتر از ژلاتین تک لایه (۲/۸۶ مگا پاسکال) بود، ولی از فیلم تک لایه آگار (۳۰/۴۹ مگا پاسکال) کمتر بود ($p < 0/05$). نتایج نشان می‌دهد که برخی خواص فیلم‌های آگار و ژلاتین با تولید فیلم دولایه آگار/ژلاتین اصلاح شده و بهبود می‌یابد.

کلید واژگان: فیلم دولایه، آگار، ژلاتین، بسته‌بندی مواد غذایی، ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی

مقدمه

افزایش خطرهای زیست محیطی در نتیجه استفاده از بسته بندی های تولید شده از ترکیبات نفتی سبب افزایش تمایل به استفاده از پلیمرهای طبیعی برای بسته بندی مواد غذایی شده است (Weber et al., 2002). به طوری که انتظار می رود استفاده از زیست پلیمرهای زیست تخریب پذیر بتواند مقداری از این مشکلات زیست محیطی را کاهش دهد. این زیست پلیمرها بیشتر از منابع حیوانی و گیاهی شامل پروتئین ها (ژلاتین، کلاژن، پروتئین آب پنیر، سویا، ذرت و ...) و کربوهیدرات ها (آگار، کیتین/کیتوزان، پکتین، کاراژینان و ...) است (Boredes et al., 2009). پوشش های تهیه شده از پلیمرهای طبیعی مانند پروتئین ها و کربوهیدرات ها علاوه بر زیست تخریب پذیر بودن می تواند در حفظ کیفیت مواد غذایی نیز نقش داشته باشد (Shen et al., 2010; Bourtoom, 2008). از بین این پروتئین ها، ژلاتین به دلیل فراوانی و هزینه پایین تولید و ویژگی های مکانیکی و ممانعتی مناسب در برابر گازها در رطوبت نسبی پایین، می تواند به عنوان مواد بسته بندی زیستی به خوبی عمل کند (Pereda et al., 2011; Baldwin and Hagenmaier, 2012). این پلیمر طبیعی قابلیت تجزیه بیولوژیکی و تشکیل فیلم شفاف و خوب را دارد (Thilagar et al., 2009; Kolodziejaska and Piotrowska, 2007; Farris et al., 2011). ژلاتین از ضایعات پوست و استخوان گاو، خوک و ماهی (از کلاژن درست می شود) به دست می آید. به تازگی استفاده از ژلاتین ماهی در نتیجه افزایش خطر انتقال بیماری از جمله جنون گاوی (BSE) افزایش یافته است (Kim et al., 2006). در حالت کلی فیلم های زیست تخریب پذیر ویژگی سدکنندگی خوبی در برابر اکسیژن در بسته بندی مواد غذایی حساس به اکسیداسیون از جمله چربی های غیراشباع دارند (Cuq et

al., 1998). اما بسیاری از مطالعات انجام شده نشان می دهد که بیشتر فیلم های پروتئینی از جمله ژلاتین خشک و شکننده هستند (Yakimets et al., 2005) و به دلیل ماهیت آب دوست خود در مقایسه با پلیمرهای نفتی نفوذپذیری بالایی در برابر بخار آب و حساسیت بالایی به رطوبت دارند (Rivero et al., 2008).

از سوی دیگر پلی ساکاریدها با تنوع بالایی که دارند، قابلیت بسیار خوبی برای تولید فیلم از خود نشان می دهند. از بین پلی ساکاریدها، آگار را می توان نام برد که از جلبک دریایی رودوفیسه ^۱ استخراج می شود و در آن واحدهای β -D-galactopyranosyl ————— β -D-galactopyranosyl توسط پیوند (۴→۱) متصل و ترکیبی از آگارپکتین، آگارز و گروه های سولفات است، به طوری که توانایی تشکیل ژل در غلظت زیر ۰/۰۴ درصد را دارد (Rhim et al., 2011). فیلم آگار به دلیل سازگار بودن با محیط زیست و قدرت ژلی بالا (Freile-Pelegri n et al., 2007)، تولید فیلم خوب از لحاظ مکانیکی (Phan et al., 2009) و حساسیت کمتر نسبت به بخار آب و رطوبت (Pavlath et al., 1990; Freile-Pelegri n et al., 2007)، به عنوان مواد اولیه مناسب برای تهیه فیلم و پوشش خوراکی مورد توجه قرار گرفته است. با این وجود فیلم های به دست آمده از هر یک از این بیوپلیمرها با وجود داشتن برخی ویژگی های مطلوب از جمله حساسیت کم در برابر بخار آب و رطوبت توسط آگار (Rhim et al., 2011) و ویژگی های کشش پذیری و ممانعتی مناسب در برابر گازها توسط ژلاتین (Baldwin et al., 2011)، از ویژگی های مکانیکی و فیزیکی مناسبی در مقایسه با فیلم های مصنوعی برخوردار نیستند و به تنهایی برای بسته بندی مواد غذایی مطلوب نمی باشند (Gómez-Guillén et al., 2009).

روش‌های مختلفی از جمله استفاده از فناوری نانو (Azeredo, 2009; Neethirajan and Jayas., 2011)، تولید فیلم‌های کامپوزیتی و دولایه (Perda et al., 2011) و روغن‌های اساسی (مایعات روغنی معطر و فرار) (Oussalah et al., 2006)، برای بهبود این ضعف‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است که یکی از این روش‌های نویدبخش برای بهبود عملکرد این فیلم‌ها تولید فیلم‌های کامپوزیتی و دولایه است که ضمن جبران بخشی از ضعف‌های هر یک از بیوپلیمرها، موجب تعدیل هزینه‌های تولید در مورد استفاده از بیوپلیمرهایی با قیمت بالاتر می‌شود. تحقیقات Rivero و همکاران (2008) نشان داد که فیلم دولایه ژلاتین/کیتوزان، خواص مکانیکی بهتر و در برخی خواص از جمله نفوذپذیری در برابر بخار آب نتایج مشابهی نسبت به فیلم کامپوزیتی ژلاتین-کیتوزان داشت که این امر نشان‌دهنده کارایی مشابه فیلم‌هایی دولایه نسبت به فیلم‌های کامپوزیتی است. بنابراین، هدف از مطالعه حاضر تولید فیلم دولایه با استفاده از پلیمرهای آگار و ژلاتین به روش قالب‌ریزی و بررسی ویژگی‌های فیلم از جمله خواص فیزیکی، مکانیکی و نوری فیلم دولایه در مقایسه با فیلم‌های تک لایه آگار و ژلاتین است.

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق از آگار و گلیسرول (به عنوان نرم‌کننده) ساخت شرکت Merck و ژلاتین ماهیان سردابی ساخت شرکت Sigma-Aldrich استفاده شد.

آماده‌سازی محلول فیلم‌ها

برای تولید فیلم، ابتدا ۱/۵ گرم پودر آگار در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه تهیه گردید. سپس محلول

آگار تولید شده بر روی ظروف پروپیلن ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت برای خشک‌کردن در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در مرحله بعد مقدار ۳ گرم پودر ژلاتین در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط همگن شده و به دنبال آن به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۶۰-۵۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. برای خروج حباب‌های هوای موجود در محلول ژلاتین از دسیکاتور پمپ خلأ استفاده شد. در ادامه مقدار معینی از ژلاتین هواگیری شده بر روی آگار خشک‌شده اضافه و به مدت ۲۴ ساعت برای خشک‌کردن در دمای محیط قرار گرفت تا تشکیل فیلم دولایه آگار/ژلاتین را بدهد (Arancibia et al., 2014). سایر فیلم‌های تک‌لایه (آگار و ژلاتین) نیز مطابق روش بالا تولید شد. سپس فیلم‌های شفاف و پیوسته برای انجام آزمون‌های زیر از سطح ظروف جدا شد.

ضخامت فیلم

برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از ریزسنج دیجیتالی (با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر، Mitutoyo ساخت کشور ژاپن) استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها به صورت تصادفی در پنج نقطه از هر نمونه تکرار شد. میانگین ضخامت این نقاط برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها استفاده گردید.

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱)

برای بررسی ساختار نمونه فیلم‌های تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30، Philips The Netherlands) استفاده شد. ابتدا فیلم‌ها در ابعاد بسیار کوچک بریده شده و سپس به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایه‌ها در یک دستگاه

1. Scanning Electron Microscopy

پوشش دهنده/پاشنده طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها در بزرگ‌نمایی‌های مختلف انجام گرفت.

اندازه‌گیری رنگ

برای تعیین رنگ فیلم‌ها از دستگاه رنگ‌سنج مدل (BYK Gardner, USA) استفاده شد. ابتدا نمونه‌های فیلم بر روی صفحه استاندارد سفید ($b^* = -0.88$, $L^* = 94.63$) قرار داده شدند. سپس شاخص‌های رنگ از قبیل L^* (0/65) قرار داده شدند. سپس شاخص‌های رنگ از قبیل a^* (قرمزی-سبزی) و b^* (آبی-زردی) برای هر نمونه با ۵ تکرار و با در نظر گرفتن ۵ نقطه به صورت تصادفی در هر تکرار به وسیله دستگاه رنگ‌سنج قرائت شد. ΔE (اختلاف رنگ کل)، ابتدا پس از کسر اختلاف بین شاخص‌های L^* , a^* و b^* از صفحه استاندارد سفید، به وسیله فرمول زیر محاسبه شد:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP)

برای محاسبه نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب از روش ASTM (1995) استفاده شد. برای انجام این آزمون از فنجان‌های شیشه‌ای با قطر ۳۰ میلی‌متر استفاده شد. درون این فنجان‌ها به مقدار ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرده و سطح فنجان به وسیله نمونه فیلم کاملاً سالم و با استفاده از پارافین مذاب پوشانده شد. سپس فنجان‌های حاوی نمونه فیلم درون دسیکاتور در 25°C قرار داده شد. در دمای 25°C درجه سانتی‌گراد اختلاف فشار بخار بین دو سمت فیلم، فشار بخار بیرونی - (وزن فیلم خشک پس از غوطه‌وری - $2/337 \times 10^3$ پاسکال ایجاد می‌کند. نمونه‌ها هر ۸ ساعت وزن ماده خشک اولیه/100 $\times$ یک‌بار توزین شده و تغییرات وزن فنجان‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شد. منحنی تغییرات رسم و شیب هر خط رسم شده به وسیله رگرسیون ($R^2=0.999$) محاسبه گردید.

3. water vapor permeability

نرخ انتقال بخار آب (WVTR) از تقسیم شیب خط کشیده شده بر سطح فیلم (A) به دست می‌آید.

$$\text{WVTR} = \text{سطح فیلم} / \text{شیب خط}$$

با ضرب کردن نرخ انتقال بخار آب در میانگین ضخامت فیلم (L) و تقسیم بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون فنجان‌ها و رطوبت نسبی دسیکاتور (ΔP)، نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP) به دست می‌آید.

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

سنجش حلالیت در آب

برای به دست آوردن وزن اولیه ثابت، ابتدا نمونه‌های فیلم ($2/5 \times 2/5$ سانتی‌متر) در آون با دمای 105°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس نمونه‌های خشک‌شده به مدت ۲۴ ساعت درون ظروف حاوی ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار گرفت. پس از این مدت نمونه‌ها را به وسیله کاغذ صافی از آب جدا کرده و پس از خشک کردن در آون 105°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت، توزین شدند. میزان حلالیت نمونه‌های فیلم در آب از روی تغییرات وزن فیلم پس از غوطه‌وری در آب نسبت به وزن اولیه نمونه‌ها و با توجه به رابطه زیر محاسبه گردید:

اندازه‌گیری جذب آب

برای محاسبه منحنی جذب آب نمونه‌های فیلم، از روش Lavorgna و همکاران (2010) استفاده شد. ابتدا نمونه‌های فیلم به ابعاد 2×2 سانتی‌متر برش داده شد و به مدت ۲

ساعت در دسیکاتور سیلیکاژل نگهداری شد. در ادامه با توزین نمونه‌ها به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم، وزن خشک اولیه نمونه‌ها به دست آمد. سپس نمونه در ظروف درب دار حاوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر و در دمای اتاق قرار داده شد. برای تعیین میزان جذب، نمونه‌ها را به صورت دوره‌ای از ظرف‌ها خارج کرده و پس از خشک کردن به وسیله دستمال کاغذی، مجدد نمونه‌ها توزین شده و سپس به درون ظرف بازگردانده می شد (توزین نمونه تا زمان رسیدن به تعادل رطوبتی ادامه پیدا کرد). میزان رطوبت فیلم نسبت به زمان به وسیله فرمول زیر محاسبه شد:

وزن خشک اولیه فیلم / ۱۰۰ × (وزن فیلم خشک اولیه - وزن فیلم خشک پس از غوطه‌وری) = جذب رطوبت

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

اندازه‌گیری میزان مقاومت کششی (TS) و کرنش تا نقطه شکست (E%) فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی مدل Instron Universal Testing Machine (Model A1 700, Gotech, Taiwan) با استفاده از روش شماره d882-01 مصوب ASTM (2002) اندازه‌گیری شد. ابتدا نمونه‌های فیلم به شکل مستطیل به ابعاد $2/5 \times 10$ سانتی متر مربع بریده شده و در دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم (برای ایجاد رطوبت نسبی ۵۳ درصد) و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت نگهداری شدند. سپس نمونه‌ها بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب برابر ۵۰ میلی متر و ۵۰ میلی متر/دقیقه تعیین و داده‌ها به وسیله رایانه ثبت شد. مقاومت کششی فیلم‌ها از رابطه زیر محاسبه گردید:

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

ارزیابی خواص نوری

طیف عبور نور از نمونه‌های فیلم در طول موج‌های ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (Lambda 25, PerkinElmer, Fremont, CA, USA) در ۵ تکرار اندازه‌گیری شد. ابتدا دستگاه به وسیله سلول خالی کالیبره شد. سپس نمونه‌های برش داده شده ($0/9 \times 4$ سانتی متر) را درون سلول چسبانده و سپس داخل دستگاه اسپکتروفتومتری قرار داده شد و عدد قرائت گردید. همچنین برای محاسبه میزان شفافیت فیلم‌ها از رابطه زیر استفاده گردید:

$$\text{میزان جذب در } 600 \text{ نانومتر} = \frac{\text{ضخامت فیلم}}{\text{کدورت}}$$

آنالیزهای آماری

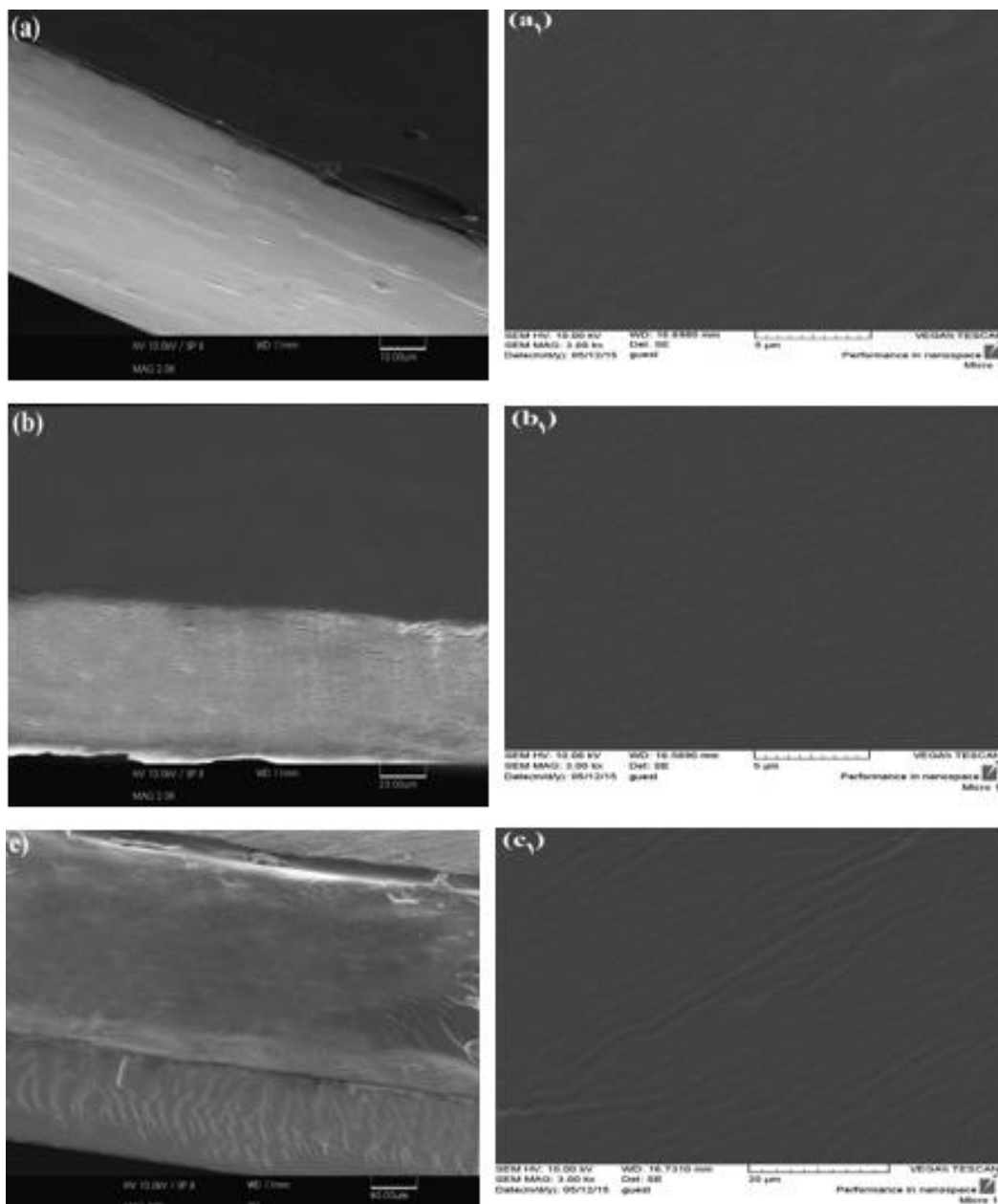
تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۲۰ انجام شد. ابتدا طبیعی بودن داده‌ها با استفاده از آزمون (Kolomogorav-Smirnov) و سپس همگنی واریانس داده‌ها با آزمون لون (Leven) بررسی گردید. برای تعیین اختلاف بین تیمارها از روش آنالیز یک طرفه (one way ANOVA) در قالب طرح کاملاً تصادفی و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده شد. سطح معناداری در مورد تمامی عوامل $p < 0/05$ در نظر گرفته شد.

نتایج

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

آگار/ژلاتین در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱، سطح فیلم‌های آگار، ژلاتین و فیلم دولایه به نسبت در صورتی که فیلم دولایه آگار/ژلاتین یکنواختی کمتری را نسبت به فیلم‌های آگار و ژلاتین نشان می‌دهد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به مقطع عرضی و سطح فیلم‌های ژلاتین، آگار و فیلم دولایه صاف و بدون هیچ‌گونه منفذ و ترک‌خوردگی است. همچنین مقطع عرضی فیلم‌های ژلاتین و آگار نیز از ساختار یکنواخت و به هم فشرده‌ای برخوردار است



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به مقطع عرضی و سطح فیلم‌های آگار (a_1, a_2)، ژلاتین ماهی (b_1, b_2) و فیلم دولایه آگار/ژلاتین (c_1, c_2).

تغییرات رنگ
با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۱، اختلاف معناداری در شاخص a^* (سبزی-قرمزی) و ΔE (اختلاف رنگ کل) بین فیلم‌های تک‌لایه و فیلم دولایه مشاهده شد ($p < 0.05$)، به‌طوری‌که بیشترین اختلاف رنگ (ΔE) مربوط به فیلم دولایه آگار/ژلاتین بود. همچنین تشکیل فیلم دولایه باعث ایجاد تغییر معناداری در شاخص b^* (آبی-زردی) در مقایسه با فیلم‌های تک‌لایه شد. در ارتباط با شاخص L^* (روشنایی) می‌توان گفت که تشکیل فیلم دولایه تأثیری بر شفافیت فیلم نداشت ($p > 0.05$).

جدول ۱ شاخص‌های رنگ سطحی فیلم‌ها

نوع فیلم	L^*	a^*	b^*	ΔE	WI
ژلاتین	93.00 ± 0.09^a	2.00 ± 0.00^b	1.80 ± 0.35^a	3.51 ± 0.071^b	92.50 ± 0.04^b
آگار	93.27 ± 0.22^a	-0.78 ± 0.10^c	2.06 ± 0.17^a	1.97 ± 0.22^c	92.91 ± 0.24^a
آگار/ژلاتین	93.12 ± 0.20^a	2.67 ± 0.05^a	-0.3 ± 0.10^b	3.98 ± 0.06^a	92.60 ± 0.17^{ab}

حروف مختلف در هر ستون نشان‌دهنده وجود تفاوت معنادار در فیلم‌های مختلف است ($p < 0.05$).

ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی فیلم‌ها
خواص فیزیکی فیلم‌ها (نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)، میزان حلالیت و جذب آب) نتایج ارائه شده در جدول ۲ اختلاف معناداری را بین فیلم‌های ژلاتین، آگار و فیلم دولایه نشان می‌دهد. فیلم ژلاتین به‌طور معناداری نفوذپذیری بیشتری نسبت به فیلم آگار (3.90×10^{-10} g/msPa) و فیلم دولایه آگار/ژلاتین (3.25×10^{-10} g/msPa) داشت از طرفی فیلم دولایه آگار/ژلاتین نفوذپذیری کمتری نسبت به فیلم‌های تک‌لایه داشت.

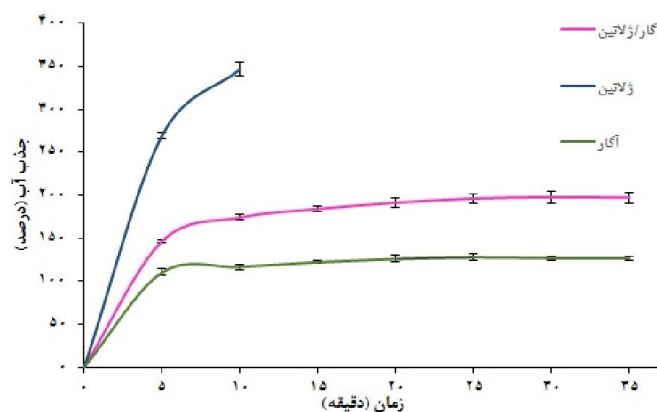
جدول ۲ نفوذپذیری، حلالیت و شفافیت فیلم‌های تولیدی

نوع فیلم	نفوذپذیری به بخار آب ($\times 10^{-10}$ g/msPa)	حلالیت (درصد)	کدورت
ژلاتین	4.32 ± 0.02^a	51.47 ± 1.37^a	0.53 ± 0.06^a
آگار	3.90 ± 0.05^b	34.29 ± 1.13^b	0.54 ± 0.03^a
آگار/ژلاتین	3.25 ± 0.17^c	37.45 ± 1.53^b	0.71 ± 0.18^a

حروف مختلف در هر ستون نشان‌دهنده وجود تفاوت معنادار در فیلم‌های مختلف است ($p < 0.05$).

با توجه به نتایج ارائه شده، میزان حلالیت فیلم‌های ژلاتین، آگار و فیلم دولایه آگار/ژلاتین پس از گذشت ۲۴ ساعت، به ترتیب برابر $(51/47 \pm 1/37\%)$ ، $(34/29 \pm 1/13\%)$ و $(37/45 \pm 1/53\%)$ است که نشان‌دهنده حلالیت بالای فیلم ژلاتین نسبت به فیلم‌های آگار و فیلم دولایه آگار/ژلاتین است.

نتایج مربوط به درصد جذب آب در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که فیلم ژلاتین بیشترین میزان جذب آب را نشان می‌دهد، به‌طوری‌که فیلم ژلاتین در لحظات اولیه به میزان زیادی آب جذب کرده و متورم شده و پیش از رسیدن به تعادل متلاشی شده است. با این حال فیلم دولایه آگار/ژلاتین و آگار به مراتب خیلی کمتر از ژلاتین آب جذب کرده و به تعادل رسیده است.

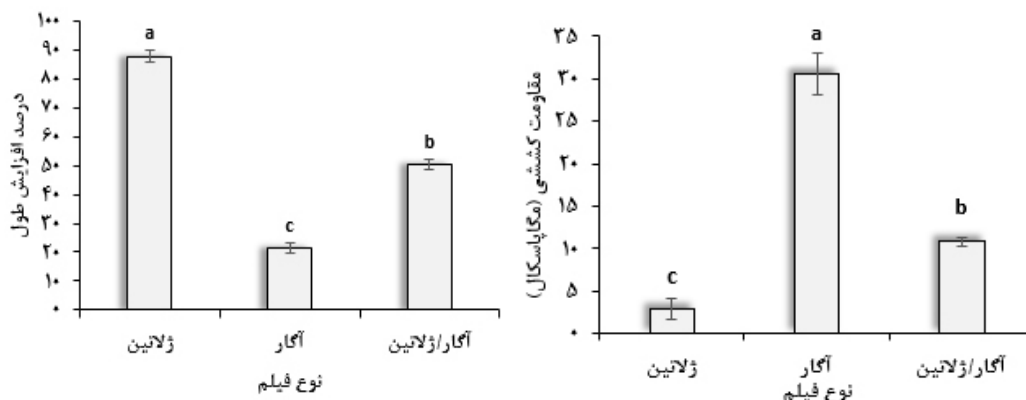


شکل ۲ منحنی جذب آب نسبت به زمان در فیلم‌های ژلاتین، آگار و فیلم دولایه آگار/ژلاتین

خواص مکانیکی فیلم‌ها (مقاومت کششی و درصد افزایش طول)

از لحاظ مقاومت کششی و درصد افزایش طول بین فیلم‌ها مشاهده شد $(p < 0/05)$ ، به‌طوری‌که بیشترین مقاومت کششی $(30/49)$ مگا پاسکال و کمترین درصد افزایش طول $(21/54)$ درصد برای فیلم آگار بود.

نتایج درصد افزایش طول در نقطه شکست و مقاومت کششی فیلم‌های تولیدی در شکل ۳ مشاهده می‌شود. با توجه به در نظر گرفتن ضخامت فیلم‌ها، اختلاف معناداری

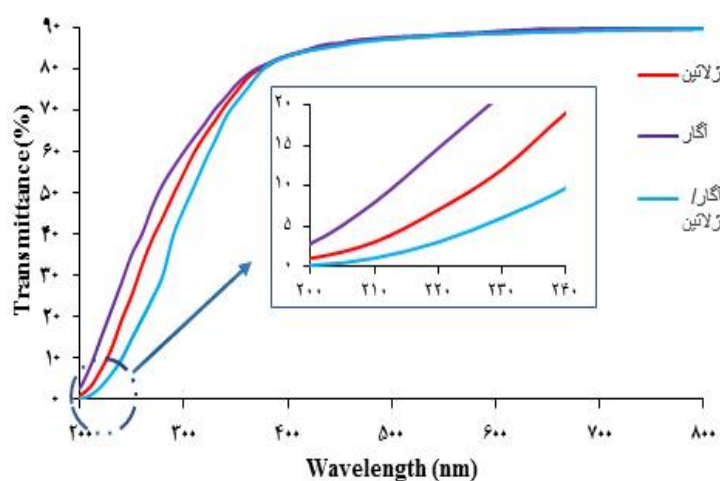


شکل ۳ درصد افزایش طول و مقاومت کششی فیلم‌های ژلاتین، آگار و فیلم دولایه آگار/ژلاتین

شفافیت و عبور نور

در جدول ۲ تغییرات کدورت فیلم در آب مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج ارائه شده، فیلم دولایه آگار/ژلاتین بیشترین میزان کدورت را نشان می‌دهد در حالی که این میزان افزایش معنادار نبوده و فیلم‌ها اختلاف چندانی از لحاظ کدورت باهم ندارند ($p > 0.05$). نفوذپذیری فیلم‌های

تولیدی نسبت به نور در طول موج‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج وجود اختلاف معناداری را در میزان عبور نور در بین فیلم‌ها نشان می‌دهد ($p < 0.05$)، به طوری که کمترین مقدار عبور نور مرئی و فرابنفش در فیلم دولایه آگار/ژلاتین مشاهده شد.



شکل ۴ میزان عبور نور در فیلم‌های ژلاتین، آگار و فیلم دولایه آگار/ژلاتین

بحث

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

بررسی ویژگی ریخت‌شناسی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر از جمله ویژگی‌های مهم است که توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارزیابی می‌شود. براساس تحقیقات Rivero و همکاران (2008) و Perda و همکاران (2011) روی فیلم‌های کامپوزیتی و دولایه بر پایه ژلاتین و کیتوزان، مقطع عرضی فیلم‌های ژلاتین و آگار از ساختار یکنواخت و به هم فشرده‌ای برخوردار بود در صورتی که با توجه به شکل (c)، فیلم دولایه آگار/ژلاتین یکنواختی کمتری را

نسبت به فیلم‌های آگار و ژلاتین نشان می‌دهد که دلیل آن ممکن است به دلیل تشکیل پیوندهای الکترواستاتیک و تشکیل ساختار فشرده‌تر در محل اتصال پلیمرهای آگار و ژلاتین با هم باشد که با نتایج Rivero و همکاران (2008) مطابقت داشت.

تغییرات رنگ

رنگ به عنوان عاملی تأثیرگذار در ظاهر ماده غذایی است و از عوامل مهم در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی محسوب می‌شود به طوری که از اهمیت بالایی در مقبولیت محصول نزد مشتری برخوردار است

(Bourtoom et al., 2008). طبق مطالعات انجام شده از سوی Gómez-Guillén و همکاران (2009) و Shankar و Rhim (2015)، به ترتیب فیلم ژلاتین بی‌رنگ و فیلم آگار جزء فیلم‌های شفاف و بدون هیچ‌گونه رنگ می‌باشد. از طرفی، نتایج حاصل نشان داد که فیلم آگار از ظاهر شفاف‌تری نسبت به فیلم ژلاتین و فیلم دولایه آگار/ژلاتین برخوردار است که به دلیل ماهیت متفاوت هر یک از فیلم‌های آگار و ژلاتین است. به همین دلیل با تولید فیلم دولایه آگار/ژلاتین، اختلاف معناداری بین فیلم دولایه و فیلم‌های آگار و ژلاتین از لحاظ شاخص L مشاهده نشد. این نتایج با تحقیقات Rivero و همکاران (2008) که بر روی تولید فیلم کامپوزیتی و دولایه ژلاتین/کیتوزان مطالعه می‌کردند، همخوانی دارد.

ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی فیلم‌ها

خواص فیزیکی فیلم‌ها (نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)، میزان حلالیت و جذب آب)

یکی از کاربردهای مهم بسته‌بندی مواد غذایی کاهش جابه‌جایی رطوبت بین محیط مجاور و مواد غذایی است که این امر باعث حفظ کیفیت مواد غذایی بسته‌بندی‌شده می‌شود. نفوذپذیری بالای فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر در برابر بخار آب نسبت به کاربرد و کارایی آن مطلوب نیست (Perda et al., 2011) به همین دلیل مواد اولیه انتخاب شده برای تولید فیلم‌های بسته‌بندی، باید قابلیت‌های بالایی در به حداقل رساندن WVP داشته باشد (Zhou et al., 2009). با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲، اختلاف معناداری بین فیلم‌های ژلاتین، آگار و فیلم دولایه مشاهده می‌شود. فیلم ژلاتین ماهی (10-10 g/msPa) به دلیل ماهیت آبدوستی بالایی که دارد (Rivero et al., 2008)، به‌طور معناداری نفوذپذیری بیشتری نسبت به فیلم آگار (g/msPa) 10-3/90×10 و فیلم دولایه آگار/ژلاتین (g/msPa) 10-3/90×10

10×3/25 داشت. همچنین با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۱c)، علت کاهش نفوذپذیری فیلم آگار/ژلاتین نسبت به بخار آب در مقایسه با فیلم آگار و ژلاتین، ممکن است به دلیل ساختار میکروسکوپی فشرده‌تر فیلم دولایه آگار/ژلاتین در محل قرارگیری دو پلیمر کنار هم باشد (Rhim et al., 2007; Pereda et al., 2011). پایین بودن WVP در تحقیق حاضر در مقایسه با فیلم آگار و ژلاتین ماهی نشان‌دهنده کارایی بالای فیلم‌های دولایه در برابر نفوذپذیری نسبت به بخار آب است که با مطالعه Pérez-Gago و Krochta (2005) همخوانی داشت.

حلالیت نشان‌دهنده میزان مقاومت فیلم‌ها نسبت به آب در محیط‌هایی که حاوی رطوبت هستند، است (Hosseini et al., 2009; Bourtoom and Chinnan, 2008) به‌طوری‌که فیلم‌های مورد استفاده برای بسته‌بندی مواد غذایی باید کمترین حساسیت به رطوبت را داشته باشند. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲، ژلاتین به دلیل ماهیت آبدوستی بالا (Rivero et al., 2008) و باتوجه به رابطه مستقیم بین آبدوستی و حلالیت (Jiang et al., 2010)، بیشترین میزان حلالیت در آب (37/51±47/51) را در بین تیمارها داشت که نسبت به فیلم ژلاتین تولید شده از سوی Hosseini و همکاران (2013) از حلالیت کمتری برخوردار بود (78/1±33/81). فیلم دولایه آگار/ژلاتین از دو قسمت ژلاتین و آگار تشکیل شده است و با توجه به اینکه در ضخامت تقریباً برابر، آگار (13/34±29/34) خاصیت آبدوستی کمتری نسبت به ژلاتین (37/51±47/51) دارد با در معرض آب قرار دادن این فیلم‌ها، فیلم دولایه قسمتی از ژلاتین خود را در اثر حلالیت از دست می‌دهد، در صورتی‌که در فیلم تک‌لایه ژلاتین، مقدار بیشتری از ژلاتین در معرض آب بوده و حلالیت بالایی را از خود نشان می‌دهد. از طرفی بالا بودن میزان حلالیت در فیلم دولایه

آگار/ژلاتین ($37/45 \pm 1/53\%$) نسبت به فیلم آگار به دلیل وجود ژلاتین در فیلم دولایه و حلالیت بالای آن نسبت به فیلم آگار است که با تحقیقات Pereda و همکاران (2011) بر روی فیلم‌های کامپوزیتی و دولایه ژلاتین/کیتوزان، همخوانی دارد.

جذب آب، یکی از شاخص‌های فیزیکی مهم فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر محسوب می‌شود که برای تعیین پایداری و تغییرات کیفیت مواد بسته‌بندی شده نسبت به آب به‌ویژه در محیط‌های مرطوب کاربرد دارد (Srinivasa et al., 2007). نتایج نشان می‌دهد که فیلم ژلاتین در لحظات اولیه به میزان زیادی آب جذب کرده و متورم شده و پیش از رسیدن به تعادل متلاشی شده است که دلیل آن می‌تواند بالا بودن گروه‌های هیدروفیل در فیلم‌های پروتئینی باشد (Gómez-Guillén et al., 2009). با این حال فیلم دولایه آگار/ژلاتین و آگار به دلیل حلالیت کم آگار در آب (Belitz, Grosch and 1999) به مراتب خیلی کمتر از ژلاتین آب جذب کرده و به تعادل رسیده است.

خواص مکانیکی فیلم‌ها (مقاومت کششی و درصد افزایش طول)

مقاومت کششی در فیلم‌های بسته‌بندی از لحاظ مقابله با تنش‌های بیرونی از قبیل حمل و نقل و جابه‌جایی مواد بسته‌بندی از اهمیت بالایی برخوردار است به طوری که استفاده از فیلم‌هایی با مقاومت کششی بالا برای بسته‌بندی ضروری است (Rivero et al., 2008). با توجه به نتایج ارائه شده، مقاومت کششی فیلم آگار برابر با $30/49$ مگا پاسکال بود که این میزان مقاومت از لحاظ خواص مکانیکی نشان‌دهنده کارایی بالای فیلم آگار در مقایسه با فیلم ژلاتین ($2/86$ مگا پاسکال)، فیلم دولایه تولیدی در تحقیق حاضر ($10/80$ مگا پاسکال)، فیلم‌های سنتزی LDPE ($19-44$ مگا پاسکال) و HDEP ($22-23$ مگا پاسکال) در مقایسه با فیلم‌های پروتئینی است (Jiang et al., 2010). نور فرابنفش باعث تسریع شدن فرایند اکسیداسیون

پاسکال) در مطالعه Hernandez و همکاران (2000) است. فیلم‌های پروتئینی از جمله ژلاتین به دلیل حساسیت به شکنندگی و ترک‌خوردگی و به دلیل میزان بالای انرژی پیوستگی درون پلیمری از مقاومت کششی کمتر و درصد افزایش طول بیشتری ($87/92$ درصد) برخوردار است (Arvanitoyannis et al., 1998). طبق مطالعه انجام شده از سوی Al-Hassan و همکاران (2012)، بالا بودن درصد افزایش طول ژلاتین به دلیل خاصیت نرم‌کنندگی^۱ آن بوده و چون فیلم دولایه حاوی ژلاتین است، از این رو در فیلم دولایه آگار/ژلاتین ($50/17$ درصد) درصد افزایش طول بالاتری نسبت به فیلم آگار ($21/54$ درصد) مشاهده شد و این امر احتمال دارد سبب کاهش مقاومت کششی در فیلم دولایه آگار/ژلاتین شده باشد.

شفافیت و عبور نور

شفافیت به دلیل اثر مستقیمی که بر روی ظاهر محصول پوشش‌دهی شده دارد از جمله ویژگی‌های مهم فیلم‌های بسته‌بندی محسوب می‌شود (Chen et al., 2010b). به طوری که با افزایش میزان کدورت در فیلم، میزان شفافیت فیلم‌های تولیدی کاهش می‌یابد (Pereda et al., 2011). نتایج حاکی از آن است که تولید فیلم دولایه آگار/ژلاتین باعث افزایش میزان کدورت نسبت به فیلم آگار و ژلاتین می‌شود. درحالی که این میزان افزایش معنادار نبوده و فیلم‌ها اختلاف چندانی از لحاظ شفافیت باهم ندارند.

با توجه به شکل ۴ میزان عبور نور در طیف فرابنفش در فیلم آگار/ژلاتین در مقایسه با تیمارهای دیگر کمتر بود که نشان‌دهنده قابلیت بالای فیلم آگار/ژلاتین در برابر نور فرابنفش است و دلیل آن وجود اسیدآمینه‌های آروماتیک در فیلم‌های بر پایه ترکیبات پروتئینی است (Jiang et al., 2010). نور فرابنفش باعث تسریع شدن فرایند اکسیداسیون

1. Plasticizing

ASTM, American society for Testing and Material. Philadelphia, PA.

ASTM. 2002. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Annual Book of ASTM Standards. Designation D882-02. Philadelphia: American Society for Testing Materials.

Azeredo, H. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42(9), 1240-1253.

Baldwin, E. A., Hagenmaier, R. and Bai, J. (Eds.). 2011. Edible coatings and films to improve food quality. CRC Press.

Belitz, I. H.-D. and Grosch, I. W. 1999. Aroma substances. *Food chemistry* (pp. 319-377): Springer.

Boredes, P., Pollet, E. and Avérous, L. 2009. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34: 125-55.

Bourtoom, T. and Chinnan, M. S. 2008. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *LWT-Food Science and Technology*, 41(9): 1633-1641.

Bourtoom, T. 2008. Edible films and coatings: characteristics and properties. *International Food Research Journal*, 15: 1-12.

Chen, C. H., Kuo, W. S. and Lai, L. S. 2010b. Water barrier and physical properties of starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films: Impact of surfactant lamination. *Food hydrocolloids*, 24(2): 200-207.

Cuq, B., Gontard, N. and Guilbert, S. 1998. Proteins as agricultural polymers for packaging production. *Cereal Chemistry*, 75: 1-9.

Farris, S., Schaich, K. M., Liu, L. S., Cooke, P. H., Piergiovanni, L. and Yam, K. L. 2011. Gelatin-pectin composite films from polyion-complex hydrogels. *Food Hydrocolloids*, 25: 61-70.

Freile, P.Y., Madera, S.T., Robledo, D., Veleza, L., Quintana, P. and Azamar, J. A. 2007. Degradation of agar films in a humid tropical climate: thermal, mechanical morphological and structural changes. *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2): 244-252.

Gómez-Guillén, M. C., M. Pérez-Mateos, J.

و ایجاد عواملی همچون بدطعمی، بدرنگی و از دست دادن مواد مغذی موجود در مواد غذایی بسته‌بندی شده می‌شود (Martins et al., 2012).

نتیجه‌گیری کلی

تحقیق حاضر نشان داد که تولید فیلم دولایه آگار/ژلاتین خواص فیزیکی و ظاهری بهتری نسبت به فیلم‌های آگار و ژلاتین دارد. به‌طوری‌که تولید فیلم دولایه آگار/ژلاتین منجر به کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب - که از ویژگی‌های مهم فیلم‌های خوراکی است - و کاهش میزان عبور نور به‌ویژه در ناحیه فرابنفش شد. در مجموع با توجه به نتایج این تحقیق فیلم دولایه آگار/ژلاتین به‌دلیل خواص فیزیکی و نوری مطلوب می‌تواند در کاهش اکسیداسیون نوری محصولات شیلانی کارایی داشته باشد، هر چند مطالعات بیشتری برای کاربردی شدن این ترکیبات مورد نیاز است.

منابع

Al-Hassan, A., and Norziah, M. 2012. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids*, 26(1):108-117.

Arancibia, M., Giménez, B., López-Caballero, M. E., Gómez-Guillén, M. C., and Montero, P. 2014. Release of cinnamon essential oil from polysaccharide bilayer films and its use for microbial growth inhibition in chilled shrimps. *LWT - Food Science and Technology*, 59(2, Part 1), 989-995.

Arora, A. and Padua, G. W. 2010. Review: nanocomposites in food packaging. *Journal of Food science*, 75(1): R43-R49.

Arvanitoyannis, I., Nakayama, A. and Aiba, S. 1998. Chitosan and gelatin based edible films; state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers*, 37: 371-382.

ASTM. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of material, E 96-95. Annual book of

- Lavorgna, M., Piscitelli, F., Mangiacapra, P. and Buonocore, G. G. 2010. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, 82(2): 291-298.
- Martins, J. T., Cerqueira, M. A. and Vicente, A. A. 2012. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. *Food Hydrocolloids*, 27: 220-227.
- Neethirajan, s. and Jayas, D. S. 2011. Nanotechnology for the Food and Bioprocessing Industries. *Food and Bioprocess Technology*, 4: 39-47.
- Pavlat, A. E., Gosset, C., Camirand, W. and Robertson, G. H. 1999. Ionomeric films of alginic acid. *Journal of Food Science*, 64: 61-63.
- Perez-Gago, M.B. and Krochta, J.M. 2005. Emulsion and bi-layer edible films. In: Elsevier Ltd (Ed.), *Innovations in Food Packaging*, London, Academic Press, p. 384-402.
- Pereda, M., Ponce, A. G., Marcovich, N. E., Ruseckaite, R. A. and Martucci, J. F. 2011. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. *Food Hydrocolloids*, 25(5): 1372-1381.
- Phan, T. D., Debaufort, F., Voilley, A. and Luu, D. 2009. Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava and arabinoxylan blends. *Journal of Food Engineering*, 90: 548-558.
- Rhim, J. W., Lee, S. B. and Hong, S. I. 2011. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite films: the effect of clay type. *Journal of Food Science*, 76: N40-N48.
- Rhim, J. W. 2011. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar based nanocomposite films, *Carbohydrate Polymers*, 86: 691-699.
- Rivero, S., Garcia, M. A. and Pinotti, A. 2008. Composite and bi-layer films based on gelatin and chitosan. *Journal of Food Engineering*, 90 (4): 531-539.
- Shankar, S., and Rhim, J. W. (2015). Amino acid mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial agar/silver
- Gómez-Estaca, E. López-Caballero, B. Giménez, and P. Montero. 2009. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science and Technology*, 20: 3-16.
- Gómez-Estaca, J., López de Lacey, A, Gómez-Guillén, M., López-Caballero, M. and Montero, P. 2009. Antimicrobial activity of composite edible films based on fish gelatin and chitosan incorporated with clove essential oil. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 18(1-2): 46-52.
- Hernandez, R. J., Selke, S. E. M. and Culter, J. D. 2000. Major plastics in packaging. In *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations*, p. 89-134.
- Hosseini, M. H., Razavi, S. H. and Mousavi, M. A. 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.
- Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M. and Ghavi, F. F. 2013. Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films. *Food Chemistry*, 136(3-4): 1490-1495.
- Jiang, M., Liu, S., Du, X. and Wang, Y. 2010. Physical properties and internal microstructures of films made from catfish skin gelatin and triacetin mixtures. *Food Hydrocolloids*, 24: 105-110.
- Jiang, Y. F., Li, Y. X., Chai, Z. and Leng, X. J. 2010. Study of the physical properties of whey protein isolate and gelatin composite films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58: 5100-5108.
- Kim, S.K. and Mendis, E. 2006. Bioactive compounds from marine processing by products – A review. *Food Research International*, 39: 383-393.
- Kolodziejaska, I. and Piotrowska, B. 2007. The water vapour permeability, mechanical properties and solubility of fish gelatin-chitosan films modified with transglutaminase or 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) and plasticized with glycerol. *Food Chemistry*, 103(2): 295.
- Labropoulos, K. C., Niesz, D. E., Danforth, S. C. and Kevrekidis, P. G. 2002. Dynamic rheology of agar gels: Theory and experiment. Part I. Development of a rheological model. *Carbohydrate Polymers*, 50: 393-406.

- Thilagar, S., Jothi, N. A., Omar, A. R. S., Kamaruddin, M. Y. and Ganabadi, S. 2009.** Effect of keratin-gelatin and bFGF-gelatin composite film as a sandwich layer for full-thickness skin mesh graft in experimental dogs. *Journal of Applied Biomaterial*, 88(1): 12.
- Weber, C. J., Haugaard, V., Festersen, R. and Bertelsen, G. 2002.** Production and application of biobased packaging materials for the food industry. *Food Additives and Contaminations*, 19(S1.), 172–177.
- Wu, Y., Geng, F., Chang, P. R., Yu, J. and Ma, X. 2009.** Effect of agar on microstructure and performance of potato starch film. *Carbohydrate Polymers*, 76: 299–304.
- Zhou, J. J., Wang, S. Y. and Gunasekaran, S. 2009.** Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Food Science*, 74: 50-55.
- nanoparticles composite films. Carbohydrate Polymers, 130: 353-363.**
- Shen, X. L., Wu, J. M., Chen, Y. and Zhao, G. 2010.** Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocolloids*, 24: 285–290.
- Srinivasa, P.C., Ramesh, M.N. and Tharanathan, R.N. 2007.** Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 21 (7): 1113–1122.
- Yakimets, I., Wellner, N., Smith, A. C., Wilson, R. H., Farhat, I. and Mitchell, J. 2005.** Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. *Polymer*, 46(26): 12577.



Preparation and characterization of the physical and mechanical properties of agar/fish gelatin bilayer films for food packaging

Vejdan¹, A., Ojagh^{2*}, S. M., Adeli², A., Abdollahi³, M.

1- M.Sc. Student, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan

2- Assistant Professor, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan

3- Ph.D. Student, Tarbiat Modares University, Noor

Received: 13.06.2015 Accepted: 19.10.2015

*Corresponding author: mahdi_ojagh@yahoo.com

Abstract:

In this study an agar/gelatin bilayer film was produced from agar and gelatin monolayers using the casting method in two phases. Then, the characteristics of this bilayer film, including water vapor permeability (WVP), water solubility, water absorption, mechanical and optical properties were compared with those of monolayer films. The results showed that WVP of the bilayer film (3.25×10^{-10} g/msPa) was significantly lower than the agar (3.90×10^{-10} g/msPa), and gelatin ($4/32 \times 10^{-10}$ g/msPa). Absorption of UV light by bilayer film was significantly higher than the single-layer agar and gelatin films. Although the tensile strength of the bilayer film (10.8 MPa) was higher than the single-layer gelatin (2.86 MPa), it was lower than the single layer of agar film (30.49 MPa) ($P < 0.05$). In conclusion, some properties of agar and gelatin films can be improved by making bilayers film of both biopolymers.

Keywords: Bilayer film, Agar, Gelatin, food packaging, Mechanical and physical properties