



بهینه‌سازی فیلم کیتوزان و تأثیر نسبت اختلاط در پوشش کیتوزان - پلی‌وینیل الکل بر فراسنجه‌های کیفیت داخلی تخم‌مرغ

پژمان ریاضی کرمانی^۱، داریوش خادمی شورمستی^{۲*}، عبدالله علیزاده کارسالاری^۳

۱- کارشناسی ارشد، گروه کشاورزی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران

۲- استادیار، گروه کشاورزی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران

۳- استادیار، گروه شیمی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران

* نویسنده مسئول: Dkhademi@gmail.com

دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۰/۲۶، پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۳

چکیده

به‌منظور بهینه‌سازی محلول تشکیل فیلم کیتوزان با سطح، وزن مولکولی و حلال اسیدی و سپس بکارگیری آن در پوشش کامپوزیت در نسبت اختلاط مناسب، ابتدا در قالب یک طرح کاملاً تصادفی به روش فاکتوریال 2^3 با سه عامل سطح (۲ و ۴ درصد)، وزن مولکولی (بالا و پایین) و حلال (اسید استیک و اسید سیتریک) خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم کیتوزان بررسی شد. سپس محلول تشکیل فیلم منتخب در ترکیب پوشش مرکب کیتوزان - پلی‌وینیل الکل با هدف دستیابی به نسبت اختلاط بهینه و تأثیر بر فراسنجه‌های کیفیت داخلی تخم‌مرغ در یک طرح کاملاً تصادفی با ۶ تیمار تخم‌مرغ فاقد پوشش (شاهد)، دارای پوشش خالص کیتوزان و پلی‌وینیل الکل و نیز پوشش‌های مرکب کیتوزان: پلی‌وینیل الکل در نسبت‌های (۲۵، ۵۰ و ۷۵ درصد هریک از اجزا) اجرا شد. نتایج نشان داد بیشترین استحکام کششی و مدول یانگ (به ترتیب ۰/۱۶ و ۲/۴۵ مگاپاسکال) و ناتراوایی (10^{-8} g/msPa) در فیلم کیتوزان ۴ درصد با وزن مولکولی بالا و اسید استیک و بیشترین کشیدگی در نقطه شکست (۵۴/۳۳ درصد) در فیلم کیتوزان محلول در اسید سیتریک دیده شد ($P < 0/05$). همچنین تخم‌مرغ‌های با پوشش مرکب کیتوزان - پلی‌وینیل الکل در نسبت ۲۵ درصد کیتوزان و ۷۵ درصد پلی‌وینیل الکل دارای کمترین افت وزنی (۰/۵۷ درصد) و بالاترین مقادیر واحد هاو (۶۱/۰۰) و اندیس زرده (۰/۳۷) بودند ($P < 0/05$). بنابراین می‌توان از پوشش کامپوزیت کیتوزان - پلی‌وینیل الکل در نسبت اختلاط بهینه (۲۵ درصد کیتوزان: ۷۵ درصد پلی‌وینیل الکل) به‌عنوان ماده بسته‌بندی جهت افزایش ماندگاری تخم‌مرغ حداقل به مدت ۲ هفته در دمای محیط استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: پوشش کامپوزیت، وزن مولکولی، حلال اسیدی، کیتوزان، پلی‌وینیل الکل

مقدمه

پلیمری بدین‌منظور مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با افزایش نگرانی‌های مرتبط با تأثیر مخرب پلیمرهای سنتتیک تجزیه‌ناپذیر بر محیط زیست، برخی زیست‌پلیمرها از جمله کیتوزان، با توجه به خواص منحصر‌بفرد خود توجه بیشتری را در کاربردهای پزشکی، صنایع غذایی و شیمیایی به خود معطوف کرده‌اند (۲). کیتوزان محصول استیل‌زدایی قلیایی کیتین است و خاصیت تشکیل فیلم عالی دارد. ضمن اینکه فیلم‌های کیتوزان دارای نفوذپذیری انتخابی نسبت به گازها (دی‌اکسید کربن و اکسیژن) هستند (۳). نتایج مطالعات قبلی نشان داد که پوشش کیتوزان در حفظ کیفیت داخلی تخم‌مرغ بدون تأثیر منفی بر پذیرش مصرف‌کننده مؤثر است. بدین‌ترتیب که افت

تخم‌مرغ، به‌عنوان یکی از منابع مغذی و ارزان قیمت، نقش مهمی در رژیم غذایی روزانه مردم جهان ایفا کرده است. تخم‌مرغ‌ها مستعد فساد هستند و لذا خواص شیمیایی، فیزیکی و عملکردی آنها طی دوره نگهداری و انبارمانی دستخوش تغییر می‌گردد. منافذ موجود روی پوسته تخم‌مرغ، شکستگی پوسته تخم‌مرغ و از دست دادن رطوبت و دی‌اکسید کربن می‌تواند دلیلی برای افت کیفیت آن باشد (۱). فیلم‌ها و پوشش‌ها می‌توانند با انسداد منافذ سطح پوسته تخم‌مرغ به‌عنوان مانعی برای انتقال رطوبت و گازها عمل کنند. لذا، انواع مختلفی از فیلم و پوشش‌های

ویژگی‌های منحصر به فرد و نسبت‌های اختلاط پلیمرها، شرایط فرآیند اختلاط، نوع حلال و سایر اجزای فرمولاسیون بر نتیجه فرمول مورد نظر تأثیر می‌گذارد (۱۰). فیلم‌هایی که از اختلاط پلیمرها تشکیل می‌شوند معمولاً خواص فیزیکی و مکانیکی بهتری را در مقایسه با هر یک از آنها به تنهایی نشان می‌دهند. در مطالعه‌ای، El-Hefian و همکاران (۲۰۱۱) گزارش داد که ترکیب PVA و کیتوزان استحکام کششی را بهبود می‌بخشد، به نحوی که با افزایش محتوای PVA استحکام کششی فیلم تا ۴۰٪ بهبود می‌یابد. همچنین، جذب آب در فیلم‌های کامپوزیت PVA-کیتوزان را می‌توان با تغییرات در نسبت‌های آنها کنترل کرد (۱۱). مخلوط کردن PVA با کیتوزان، بر استحکام کششی، انعطاف‌پذیری و سایر خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی مؤثر بود (۱۲).

در این مطالعه، ابتدا اثر و برهمکنش اثرات سطح و وزن مولکولی کیتوزان و اسیدهای حلال، با هدف دستیابی به محلول تشکیل فیلم دارای خواص فیزیکی و مکانیکی بهینه ارزیابی شد. سپس محلول انتخابی در ترکیب پوشش بیوکامپوزیت کیتوزان- پلی‌وینیل الکل بر روی پوسته تخم‌مرغ مورد استفاده قرار گرفت تا بهترین نسبت اختلاط اجزای پوشش مرکب با تأکید بر ویژگی‌های ممانعتی مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور فراسنجه‌های کیفیت داخلی تخم‌مرغ در طول ذخیره‌سازی ۲۸ روزه در دمای محیط اندازه‌گیری شد.

مواد و روش‌ها

مواد

پودر سفیدرنگ کیتوزان با وزن‌های مولکولی ۳۷۵-۳۱۰ کیلودالتون (وزن مولکولی بالا) و ۱۹۰-۵۰ کیلودالتون (وزن مولکولی پائین) و درجه استیل‌زدایی ۸۵ درصد از شرکت نانوپین پلیمر (ایران) خریداری شد. پلی‌وینیل الکل کاملاً هیدرولیز شده (با میانگین وزن

وزنی تخم‌مرغ‌های حاوی پوشش کیتوزان در مقایسه با تخم‌مرغ‌های بدون پوشش کاهش و ماندگاری آنها ۲ تا ۳ هفته در دمای محیط افزایش یافت (۴).

وزن مولکولی کیتوزان بر خواص فیزیکوشیمیایی و ضد میکروبی آن تأثیر می‌گذارد. در بررسی اثر سطح و وزن مولکولی بر خصوصیات مکانیکی فیلم کیتوزان، Liu و همکاران (۲۰۲۰) گزارش کردند کیتوزان با سطح استفاده و وزن مولکولی بالاتر موجب ایجاد فیلم‌هایی با شفافیت عالی، استحکام کششی بیشتر، خواص سدی در برابر بخار آب بهتر شد (۵). اسید استیک رایج‌ترین حلال مورد استفاده است. در عین حال، مشخص شده است که نوع حلال تأثیر مهمی بر خواص رئولوژیکی محلول‌های کیتوزان دارد (۶). بررسی‌ها نشان داد؛ فیلم‌های کیتوزان تهیه شده از محلول‌های اسید استیک دارای استحکام کششی و مدول یانگ بالاتری در مقایسه با فیلم‌های تهیه شده با سایر اسیدهای مونوکربوکسیلیک هستند. علاوه بر خواص مکانیکی، خواص دیگری مانند نفوذپذیری بخار آب، فعالیت ضد میکروبی و پایداری حرارتی نیز تحت تأثیر نوع اسید قرار دارند (۷).

از سویی، خواص مکانیکی ضعیف و نفوذ گاز و بخار آب، برخی کاربردهای کیتوزان را با محدودیت‌هایی مواجه ساخته است (۳). تحقیقات نشان داد؛ با ترکیب آن‌ها با اجزای دیگر می‌توان تا حد زیادی بر این محدودیت‌ها غلبه کرد. از جمله موادی که در چنین کامپوزیت‌هایی مورد بررسی قرار گرفت، پلی‌وینیل الکل (PVA) است. پلی‌وینیل الکل یک پلیمر مصنوعی غیر سمی، زیست تخریب‌پذیر و ترموپلاستیک است که از هیدرولیز پلی (وینیل استات) به دست می‌آید و یکی از قابل استفاده‌ترین پلیمرهای مصنوعی مخلوط با کیتوزان است (۸). برای غلبه بر خواص مکانیکی ضعیف پلی‌وینیل الکل، معمولاً آن را با کیتوزان مخلوط می‌کنند تا از فعل و انفعالات بین این دو استفاده شود. گزارش شده است که کیتوزان خواص مکانیکی PVA را با افزایش مدول یانگ بهبود بخشید (۹).

¹ Poly Vinyl Alcohol (PVA)

پوشش دهی تخم مرغ

قبل از پوشش دهی، ابتدا تخم مرغ‌ها از نظر ترک‌های سطحی احتمالی و شکستگی مجدد بررسی شدند و سپس وزن تخم مرغ‌ها ثبت شد. تخم مرغ‌ها (هر تیمار ۲۰ عدد) به روش غوطه‌وری به مدت ۱ دقیقه در محلول‌های پوششی کیتوزان و پلی‌وینیل الکل (محلول‌های خالص و مخلوط) به شرح جدول ۱ قرار گرفتند. پس از خشک شدن و پوشش کامل، تخم‌های تیمار شده و همچنین بدون پوشش (شاهد) به مدت ۴ هفته در دمای محیط نگهداری شدند. فراسنجه‌های کیفیت داخلی به صورت هفتگی اندازه‌گیری شدند (۱۴).

اندازه‌گیری نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب^۱ (WVP)

مطابق با روش استاندارد ASTM E96 (۲۰۱۶)، بطور خلاصه؛ نمونه‌های دایره‌ای شکل فیلم با قطر تقریبی ۷ سانتی‌متر تهیه و به مدت ۴۸ ساعت در دسیکاتور نگهداری شدند. یک نمونه فیلم روی دهانه ظرف آزمایش قرار داده شد و دربندی شد. ظرف مخصوص آزمایش دربندی شده، وزن شده و در دسیکاتور قرار داده شد. ظرف مخصوص آزمایش در فواصل ۱ ساعته به مدت ۸ ساعت توزین شد. تفاوت رطوبت نسبی در دو سوی فیلم، اختلاف فشار بخار معادل ۱۷۸۳/۱۳ پاسکال ایجاد می‌کند. نفوذپذیری در برابر بخار آب فیلم با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (۱۵):

$$WVP = \frac{W}{A} \times \frac{x}{P_w(RH1 - RH2)}$$

که در آن WVP: نفوذپذیری بخار آب (g/msPa)،
W: نرخ افزایش وزن ظرف آزمایش (g/s)، A: مساحت
نمونه فیلم (m²)، x: ضخامت فیلم (m)، P_w: فشار بخار

مولکولی ۱۴۶-۸۵ کیلودالتون) به شکل پودر سفید از شرکت سیگما آلد ریچ (آلمان) تهیه شد. گلیسرول به عنوان نرم‌کننده، اسید استیک گلاسیال (۹۹ درصد) و اسید سیتریک از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. تمام مواد شیمیایی با درجه آزمایشگاهی خریداری شده و محلول‌ها به صورت تازه تهیه شدند. تخم‌های تازه، بدون آلودگی به مدفوع، بدون ترک‌های سطحی (از مرغ‌های مادر Hy- line White در سن ۲۸ هفته‌ای) با وزن متوسط ۵۵±۵ گرم از یک مزرعه تخم‌گذار تجاری در مازندران تهیه شد.

آماده‌سازی محلول‌ها

مطابق روش توصیفی در مطالعه Qiao و همکاران (۲۰۲۱) با اندکی تغییرات، برای تهیه محلول‌های کیتوزان (۲ درصد و ۴ درصد وزنی/حجمی) مقدار مشخصی از هریک از کیتوزان‌ها (با وزن مولکولی بالا و پائین) در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی اسید استیک یا اسید سیتریک (۱ درصد حجمی/حجمی) حل شدند. گلیسرول (۳۰ درصد وزن کیتوزان) به عنوان نرم‌کننده به محلول‌ها اضافه شد و برای بدست آوردن محلول‌های همگن، هریک از محلول‌های تشکیل فیلم توسط همزن مغناطیسی (رکسیم، ژاپن) به مدت ۵ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس هم زده شدند. برای خروج حباب و ناخالصی‌ها، محلول‌های همگن شده با کاغذ واتمن شماره ۳ فیلتر شدند. متعاقباً pH محلول با سود ۱ نرمال در محدوده ۶/۵ تنظیم شدند. در پایان حجم معین و ثابتی از هر محلول درون پلیت‌های شیشه‌ای (قطر ۹ سانتی‌متر) ریخته شده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک شدند. همچنین برای تهیه محلول PVA (۵ درصد وزنی/حجمی)، حجم مشخصی از پودر PVA در آب مقطر ۸۰ درجه سلسیوس به طور کامل حل شد (۱۳).

¹ Water Vapor Permeability (WVP)

آب در ۲۰ درجه سلسیوس و RH₁-RH₂: اختلاف رطوبت نسبی در ۷۵ درصد است.

جدول ۱- نسبت اختلاط اجزای محلول پوششی در تیمارهای آزمایشی

تیمارها	فرمولاسیون	نسبت اختلاط (درصد)
بدون پوشش (شاهد)	C	-
	CH	۱۰۰
	PVA	-
پوشش دهی شده	CH/PVA; 75:25	۷۵
	CH/PVA; 50:50	۵۰
	CH/PVA; 25:75	۲۵

اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم

استحکام کششی^۱ (TS) و ازدیاد طول در هنگام شکست^۲ (EB) فیلم‌ها (نوارهای ۷۰ × ۲۵ میلی‌متر مربع) تحت آزمایش‌های کششی با استفاده از دستگاه بافت‌سنج (Stable Micro System، مدل TA-XT2، انگلستان) تعیین شد. نمونه‌ها توسط فک‌های کششی ثابت شدند و نیرو و تغییر شکل طی کشش با سرعت ثابت ۰/۵ میلی‌متر بر ثانیه، با فاصله اولیه بین فک‌ها ۵۰ میلی‌متر ثابت شد. مطابق با دستورالعمل شماره D882-18 استاندارد ASTM (۲۰۱۸)، استحکام کششی بر حسب مگاپاسکال (حداکثر نیروی وارده (نیوتن) تقسیم بر سطح مقطع (مترمربع) اولیه فیلم) و درصد ازدیاد طول در هنگام شکست (اتساع طول فیلم تا گسیختگی تقسیم بر فاصله اولیه بین فک‌ها) مستقیماً از منحنی‌های تنش-کرنش تعیین شدند. مدول یانگ^۳ (YM) بر حسب مگاپاسکال به صورت شیب ناحیه الاستیک منحنی‌های تنش-کرنش محاسبه شد (۱۶).

ارزیابی ریخت‌شناسی فیلم

از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (Seron Technology مدل AIS-2100، کره جنوبی) با قدرت تفکیک ۳/۵ نانومتر برای ارزیابی ریخت‌شناسی ریزساختارهای سطح خارجی فیلم‌ها استفاده شد. نمونه‌های فیلم با استفاده از چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایه‌ها در یک دستگاه پوشش‌دهنده-پاشنده تا نقطه بحرانی خشک شدند و برای ایجاد رسانایی با لایه نازکی از طلا پوشش‌دهی شدند. تصویربرداری از نمونه در بزرگنمایی مختلف انجام گرفت (۱۷).

اندازه‌گیری افت وزنی^۵ (WL)

ابتدا وزن اولیه تخم‌مرغ‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتال (AND FA 2104، آمریکا) با دقت ۰/۰۱ گرم توزین شد. وزن نهایی در پایان هر هفته اندازه‌گیری شد. درصد کاهش وزن تخم‌مرغ (WL) با تقسیم نسبت اختلاف وزن اولیه و وزن نهایی به وزن اولیه تخم‌مرغ محاسبه شد (۱۸).

⁴ Scanning Electron Microscopy (SEM)

⁵ Weight Loss

¹ Tensile Strength (TS)

² Elongation at Break (EB)

³ Young's Modulus (YM)

اندازه‌گیری واحد هاو^۱ (HU)

نتایج و بحث

تراوایی فیلم‌ها در برابر بخار آب

نفوذپذیری فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی نسبت به گازها به عوامل متعددی مانند یکپارچگی فیلم، نسبت بین مناطق بلوری و بی‌شکل، نسبت آبدوست- آب‌گریز و تحرک زنجیره پلیمری بستگی دارد. از آنجایی که وظیفه اصلی بسته‌بندی مواد غذایی اغلب جلوگیری یا حداقل کاهش انتقال رطوبت بین غذا و فضای اطراف آن یا بین دو جزء از یک محصول غذایی ناهمگن است، نفوذپذیری نسبت به بخار آب باید تا حد امکان پایین باشد (۳).

میانگین نفوذپذیری فیلم‌های کیتوزانی تهیه شده با سطوح، وزن مولکولی و حلال متفاوت در جدول ۲ آمده است. بر اساس داده‌ها، تراوایی نسبت به بخار آب فیلم‌ها تحت تأثیر معنی‌دار تمام اثرات اصلی مورد مطالعه قرار گرفت ($P < 0.05$). با افزایش محتوای کیتوزان فیلم از ۲ به ۴ درصد، WVP به‌طور معنی‌داری کاهش و بالتبع خواص سدی بخار آب افزایش یافت. ضمن اینکه مقادیر این فراسنجه در فیلم‌های تهیه شده با اسید استیک نسبت به اسید سیتریک کمتر بود ($P < 0.05$). اختلاف معنی‌داری در مقادیر WVP فیلم‌های کیتوزان تهیه شده با وزن مولکولی مختلف مشاهده نشد. در مطالعات مشابهی نشان داده شد که افزایش وزن مولکولی کیتوزان باعث افزایش WVP فیلم‌های کیتوزان نمی‌شود. ممکن است این موضوع را بتوان به فضای باز مشابه برای عبور مولکول‌های آب در ساختار این فیلم‌ها نسبت داد (۲۰).

در بررسی اثرات متقابل عوامل مورد بررسی (شکل ۱-a)، بیشترین تراوایی بخار آب در فیلم کیتوزان ۲ درصد با وزن مولکولی پائین و محلول در اسید سیتریک دیده شد و در نقطه مقابل فیلم‌های کیتوزان ۴ درصد با وزن مولکولی بالا و محلول در اسید استیک بیشترین مقاومت سدی در برابر بخار آب ($2/45 \text{ g/msPa} \cdot 10^{-8}$) در

جهت ارزیابی شاخص واحد هاو، تخم‌مرغ‌ها در صفحه شیشه‌ای مسطح شکسته شدند تا ارتفاع سفیده با استفاده از کولیس دیجیتال (INSIZE، آلمان) اندازه‌گیری شود. اندیس هاو (HU) با استفاده از رابطه $HU = 100 \log (H + 7.57 - 1.7 W^{0.37})$ محاسبه شد که در آن H: ارتفاع سفیده (میلی‌متر) و W: وزن تخم‌مرغ (گرم) است (۱۸).

اندازه‌گیری اندیس زرده^۲ (YI)

جهت تعیین این فراسنجه، ابتدا زرده و سفیده منفک شده، با استفاده از میکرومتر دیجیتال (Guanglu، چین) ارتفاع و قطر زرده اندازه‌گیری شد. اندیس زرده (YI) که حاصل نسبت اندازه ارتفاع به قطر زرده است، با استفاده از رابطه $YI = h/d$ محاسبه شد. در این رابطه h: ارتفاع زرده (میلی‌متر) و d: قطر زرده (میلی‌متر) است (۱۹).

تجزیه و تحلیل آماری

آزمایش اول در قالب طرح کاملاً تصادفی با روش فاکتوریال ۲^۲ با ۳ عامل سطح (۲ و ۴ درصد)، وزن مولکولی کیتوزان (بالا و پائین) و حلال اسیدی (اسید استیک و اسید سیتریک) در مجموع با ۸ تیمار و ۳ تکرار انجام شد. آزمایش دوم در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۶ تیمار (شامل نسبت‌های اختلاط محلول‌های کیتوزان و پلی‌وینیل‌الکل) و ۳ تکرار انجام شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم افزار SPSS نسخه ۲۰ استفاده شد. داده‌ها به‌صورت میانگین \pm انحراف معیار بیان شد و با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) یک‌طرفه تجزیه و تحلیل شد و میانگین‌ها در سطح معنی‌داری ($P < 0.05$) با آزمون چند دامنه‌ای دانکن مقایسه شدند.

² Yolk Index¹ Haugh Unit

اسید هیدروکلریک و استیک تا حدی بلوری است، در حالی که در فیلم‌های اسید لاکتیک و سیتریک بی‌شکل است (۱۳). اکسیژن و بخار آب به راحتی از طریق نواحی بی‌شکل ماتریس پلیمری پخش می‌شود، بنابراین افزایش ناحیه بلوری که توسط شبکه‌ای از پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده است، منجر به پلیمری پایدار می‌شود که رفتار نفوذناپذیری فیلم‌ها را بهبود می‌بخشد (۲۱).

برابر (۲/۱۷) را بروز دادند ($P < 0/05$). از آنجایی که تأثیر حلال‌ها بر کیتوزان به الگوهای برهمکنش مختلف بین کیتوزان و اسیدها نسبت داده می‌شود، اطلاعات مربوط به این برهمکنش‌ها برای درک رابطه بین ساختار و خواص فیلم‌های کیتوزان بسیار مهم است. نشان داده شد که فعل و انفعالات یونی و پیوند هیدروژنی می‌تواند بین کیتوزان و یون‌های اسید رخ دهد. ضمن اینکه کیتوزان در فیلم‌های

جدول ۲- میانگین تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم کیتوزان تحت تأثیر سطح، وزن مولکولی و حلال اسیدی

تیمارها	تراوایی در برابر بخار آب (g/msPa).10 ⁻⁸	خواص مکانیکی	
		استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول تا نقطه شکست (%)
سطح			
۲ درصد	۲/۴۲ ± ۰/۰۷ ^a	۰/۱۱ ± ۰/۰۵ ^a	۴۰/۱۶ ± ۱/۱۲ ^a
۴ درصد	۲/۳۲ ± ۰/۰۹ ^b	۰/۱۴ ± ۰/۰۹ ^a	۴۶/۰۶ ± ۰/۹۹ ^a
وزن مولکولی			
وزن مولکولی پایین	۲/۳۶ ± ۰/۱۲ ^a	۰/۱۴ ± ۰/۰۱ ^a	۳۸/۹۸ ± ۲/۱۰ ^a
وزن مولکولی بالا	۲/۲۸ ± ۰/۰۷ ^a	۰/۱۲ ± ۰/۰۶ ^a	۴۷/۲۴ ± ۱/۱۱ ^a
حلال			
اسید استیک	۲/۰۲ ± ۰/۱۰ ^b	۰/۱۸ ± ۰/۰۹ ^a	۱۹/۶۳ ± ۱/۱۲ ^b
اسید سیتریک	۲/۶۳ ± ۰/۰۵ ^a	۰/۰۷ ± ۰/۰۱ ^b	۶۶/۵۸ ± ۱/۱۲ ^a

^{a-b} حروف نامشابه در هر ستون مربوط به هر عامل اصلی و هر فراسنجه بیانگر اختلاف معنی‌دار است ($P < 0/05$)

بالاتر از ۲ درصد بود اما اختلافات موجود از نظر آماری معنی‌دار نبود. در عین حال مدول یانگ فیلم‌های ۴ درصد به‌طور معنی‌داری بیشتر از فیلم‌های ۲ درصد بود ($P < 0/05$). وزن مولکولی کیتوزان‌های مورد استفاده در تهیه فیلم تأثیر معنی‌داری بر خواص مکانیکی مورد مطالعه نداشت. در عین حال افزایش عددی کمی در مقادیر این فراسنجه‌ها در فیلم‌های تهیه شده با وزن مولکولی بالا دیده شد.

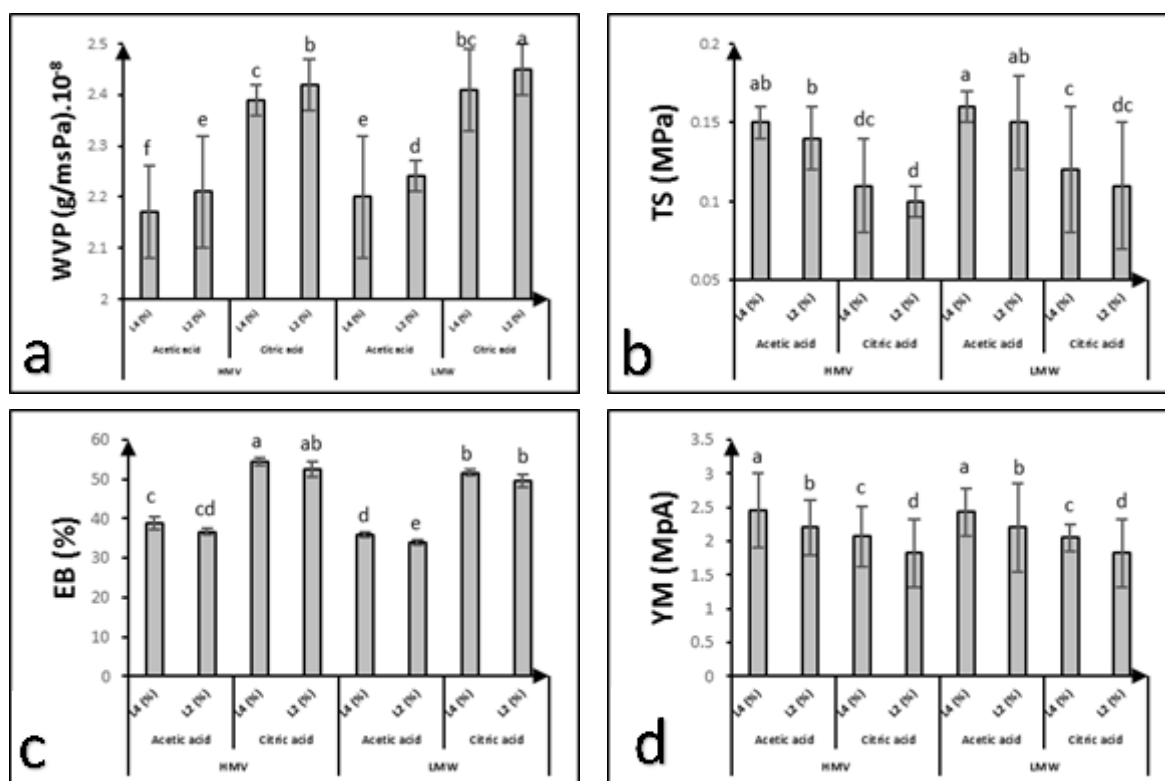
تمامی فراسنجه‌های مکانیکی مورد مطالعه تحت تأثیر معنی‌داری نوع حلال قرار گرفتند ($P < 0/05$). مقاومت کششی و مدول یانگ فیلم‌های تهیه شده با اسید استیک بیشتر از اسید سیتریک بود. در حالی که ازدیاد

خواص مکانیکی

ارزیابی خواص مکانیکی فیلم‌ها اهمیت زیادی دارند زیرا به‌طور مستقیم با استحکام و انسجام فیلم‌ها یا پوشش‌ها در ارتباط هستند. به‌عبارتی، خواص مکانیکی به انسجام ساختاری و مقاومت مکانیکی در برابر تخریب محصول غذایی در حین حمل و نقل و ذخیره یا نگهداری مربوط می‌شوند (۲۱). خواص مکانیکی نه تنها به سختی فیلم‌ها بلکه به پایداری و همگنی آنها نیز مربوط می‌شود. هدف بررسی تولید فیلم‌های خوراکی با ترکیب ایده‌آل این ویژگی‌ها بود. نتایج شاخص‌های مذکور در جدول ۲ آمده است. مقاومت کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست فیلم‌های حاوی ۴ درصد کیتوزان از نظر عددی اندکی

سیتریک بود در حالی که ازدیاد طول تا نقطه شکست رفتاری بر خلاف استحکام داشت (۲۲). می‌توان نتیجه گرفت که تعداد گروه‌های عاملی کربوکسیل موجود در حلال‌های آلی مورد استفاده در تهیه فیلم کیتوزان بر خواص مکانیکی آنها مؤثر است.

طول در نقطه شکست در فیلم‌های محلول در اسید سیتریک مقادیر بیشتری را نشان داد. مطابق نتایج تحقیق حاضر Adila و همکاران (۲۰۱۳) از اسیدهای استیک، سیتریک و لاکتیک به‌عنوان حلال جهت تهیه فیلم کیتوزانی استفاده کردند و نشان دادند که استحکام کششی در فیلم‌های حاوی اسید استیک بیشتر از اسید



شکل ۱ - اثرات متقابل سطح × وزن مولکولی × حلال اسیدی بر تراوایی در برابر بخار آب (a)، استحکام کششی (b)، کشیدگی تا نقطه شکست (c) و مدول یانگ فیلم کیتوزان. HMV و LMV به ترتیب وزن مولکولی بالا و پایین، L2 و L4 سطوح ۲ و ۴ درصد کیتوزان هستند. ^{a-d} در ستون‌های هر فراسنجه مورد ارزیابی بیانگر اختلاف معنی‌دار است (P < 0.05)

سویی کمترین مقاومت در فیلم کیتوزان با وزن مولکولی بالا ۲ درصد محلول در اسید سیتریک دیده شد (۰/۱ ± ۰/۱۰ مگاپاسکال). تشکیل شبکه درهم تنیده زنجیره‌ای در کیتوزان با وزن مولکولی بالا و همچنین آرایش بسته‌بندی فشرده زنجیره‌های پلیمری با درجه بالایی از استیل‌زدایی بر ویژگی‌های فیلم تأثیر می‌گذارد. افزایش وزن مولکولی کیتوزان، استحکام کششی و ازدیاد طول و

بررسی اثرات متقابل عوامل بر خواص مکانیکی فیلم‌ها که در شکل ۱ آمده نشان داد؛ به‌طور کلی مقاومت کششی در فیلم‌های حاوی اسید استیک به‌خصوص در سطوح بالاتر (۴ در برابر ۲ درصد) بیش از اسید سیتریک بود. مقاومت کششی در فیلم‌های کیتوزانی محلول در اسید استیک با وزن‌های مولکولی بالا و پائین و در سطوح ۲ و ۴ درصد بیشتر از سایر فیلم‌های تهیه شده بود. از

داده شد. مشاهده می‌شود که فیلم‌های کیتوزانی محلول در اسید استیک (ردیف بالا، a-d) ساختار همگن و یکنواخت‌تری نسبت به فیلم‌های محلول در اسید سیتریک (ردیف پایین، e-h) دارند. فیلم‌های محلول در اسید سیتریک به‌وضوح سطوح غیر یکنواخت‌تر و تراواتر دارند که در نمونه‌های حاوی سطوح کمتر کیتوزان (تصویر e) و نیز کیتوزان با وزن مولکولی بالا (تصویر g-h)، مشهودتر است. این ریخت‌شناسی تا حدی توسط نتایج آزمون‌های مکانیکی (به‌خصوص TS و YM) و خواص ممانعتی فیلم‌ها (WVP) پشتیبانی می‌شود. ضخامت و یکنواختی فیلم خوراکی از جمله عوامل مهم در تعیین خواص ممانعتی مانند نفوذپذیری بخار آب به‌شمار می‌روند (۲۵). نتایج نشان می‌دهد چگونه آرایش ساختاری متفاوت انواع کیتوزان در محلول اسیدی تشکیل فیلم می‌تواند رفتار نهایی را تحت تأثیر قرار دهد. نتایج تقریباً مشابهی در مطالعه Zhao و Chen (۲۰۱۲) گزارش گردید (۲۰).

یکپارچگی ساختاری، صافی و حالت‌های بدون حفره و ترک تصاویر مربوط به فیلم‌های سطح ۴ درصد کیتوزان با وزن مولکولی بالا و محلول در اسید استیک موجب ایجاد فیلم‌های سفت‌تر و ناتراواتر شده است. این ویژگی‌های ساختاری ماتریس‌های کیتوزان خشک‌شده ممکن است مساحت سطحی بزرگ‌تری را ارائه دهند، و بنابراین، برهمکنش‌های ماتریس - حلال بهتری را ارائه می‌دهند که امکان جذب سریع‌تر حلال را فراهم می‌کند (۲۶).

نتایج میکروسکوپی و میکروسکوپی ارزیابی خواص فیزیکی و مکانیکی محلول‌های تشکیل فیلم نشان داد، فیلم‌های حاوی ۴ درصد کیتوزان با وزن مولکولی بالا و محلول در اسید استیک با دارا بودن ناتراوایی بهتر در برابر نفوذ بخار آب، فیلم‌های مستحکم‌تر و مقاوم‌تر و البته شکننده‌تری را تولید نمودند. لذا این محلول پوششی به‌عنوان تیمار منتخب در ترکیب پوشش کامپوزیت کیتوزان - پلی وینیل الکل بر روی تخم‌مرغ مورد استفاده قرار گرفت.

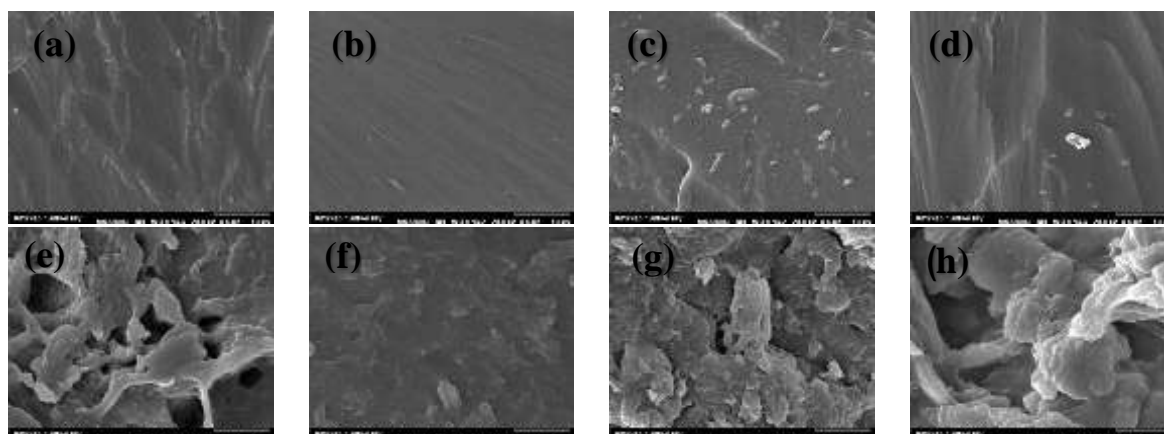
همچنین جذب رطوبت فیلم‌ها را افزایش می‌دهد (۲۳). در مطالعه حاضر با توجه به اثرات متقابل عوامل مورد بررسی، بنظر می‌رسد نوع حلال اسیدی نسبت به سایر عوامل در تغییرات مقاومت کششی مؤثرتر است.

ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم‌های کیتوزان محلول در اسید سیتریک به‌خصوص در انواع با وزن مولکولی بالا، فارغ از سطح کیتوزان مورد استفاده، به‌طور معنی‌داری ($P < 0.05$) بیشتر بود (شکل ۲- c). لذا ازدیاد طول فیلم کیتوزان تا نقطه شکست علاوه بر نوع حلال اسیدی تحت تأثیر وزن مولکولی کیتوزان نیز قرار می‌گیرد. بیشترین و کمترین ازدیاد طول تا نقطه شکست به‌ترتیب در فیلم کیتوزان با وزن مولکولی بالا، محلول در اسید سیتریک (۵۴/۳۳ درصد) و فیلم کیتوزان با وزن مولکولی پائین، محلول در اسید استیک (۳۴/۰۰ درصد) دیده شد. در بررسی اثر نوع و غلظت اسید استیک و اسید سیتریک بر ویژگی‌های فیلم بر پایه کیتوزان، مطابق با نتایج این تحقیق، Sharmin و همکاران (۲۰۲۲) گزارش کردند استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست در فیلم‌های کیتوزان تهیه شده به ترتیب با اسید استیک و اسید سیتریک بالاتر بود (۲۴).

مدول یانگ رابطه بین تنش (نیرو بر واحد سطح) و کرنش (تغییر شکل نسبی) یک ماده را نشان می‌دهد. در واقع، مقادیر بالاتر مدول الاستیک نشان دهنده فیلم‌های سفت‌تر و شکننده‌تر است. در آزمایش حاضر مدول یانگ تحت تأثیر معنی‌دار سطح کیتوزان و نوع حلال قرار گرفت (شکل ۲- d). فیلم‌های کیتوزانی در سطح ۴ درصد محلول در اسید استیک مدول یانگ بیشتری (سفت‌تر و شکننده‌تر) داشتند و کمترین مقادیر در فیلم‌های کیتوزانی ۲ درصد محلول در اسید سیتریک دیده شد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروگراف‌های سطوح فیلم با میکروسکوپ نوری جهت ارزیابی همگنی و ساختار سطح، در شکل ۲ نمایش

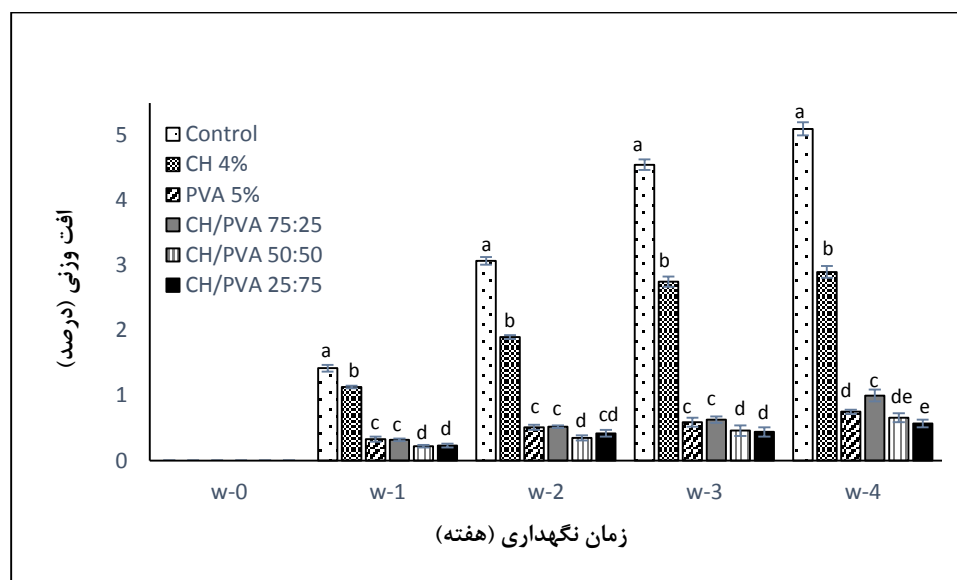


شکل ۲- تصاویر SEM فیلم‌های مبتنی بر کیتوزان: ردیف بالا فیلم‌های محلول در اسید استیک؛ به ترتیب ۲ درصد (a) و ۴ درصد (b) وزن مولکولی پایین و ۲ درصد (c) و ۴ درصد (d) وزن مولکولی بالا و ردیف پایین فیلم‌های محلول در اسید سیتریک به ترتیب ۲ درصد (e) و ۴ درصد (f) وزن مولکولی پایین و ۲ درصد (g) و ۴ درصد (h) وزن مولکولی بالا

است (۲۷). همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، کاهش وزن (WL) از ۰/۲۲ تا ۵/۱۰ درصد در طول دوره نگهداری در همه نمونه‌ها، روند صعودی داشت. افت وزنی تخم‌مرغ‌های CH/PVA 25:75 تقریباً ۱۶ درصد کمتر از نمونه‌های CH/PVA 50:50 (۰/۵۷) در برابر ۰/۶۶ درصد) در روز ۲۸ بود.

افت وزنی تخم‌مرغ

خروج گازها باعث تغییرات نامطلوب فیزیکی و شیمیایی داخلی می‌شود که در نهایت منجر به کاهش کیفیت تخم‌مرغ‌ها می‌شود. بنابراین، تعیین مقادیر WL یکی از شاخص‌های مؤثر در ارزیابی کیفیت داخلی تخم‌ها



شکل ۳- تغییرات میانگین افت وزنی تخم‌مرغ طی دوره نگهداری در دمای محیط (CH: کیتوزان، PVA: پلی‌وینیل الکل)

اطراف از طریق منافذ و ریزترک‌های روی پوسته تخم‌مرغ نسبت داده شد (۲۸). همچنین مشخص شد تراوایی در

تغییرات روند افت وزنی در طی دوره نگهداری به تبادل دی‌اکسید کربن و بخار آب بین آلبومین و محیط

(درجه C) به ترتیب در پایان هفته دوم و چهارم نگهداری سقوط کرد. نسبت اجزای محلول پوشش مخلوط تأثیری در ماندگاری نداشت، بدین ترتیب که در پایان دوره نگهداری، تمام تخم‌مرغ‌های حاوی پوشش کامپوزیت CH/PVA دارای درجه A بودند. از دیدگاه درجه‌بندی HU، پوشش کامپوزیت CH/PVA باعث افزایش ماندگاری تا حداقل ۳ هفته در دمای محیط می‌شود. همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، تغییرات نامطلوب در مقادیر HU تخم‌های بدون پوشش و همچنین تا حدودی با پوشش‌های خالص هریک از آنها شبیه به تغییرات در WL آنها در طول ذخیره‌سازی بودند که می‌تواند بازتابی از خواص سدی پوشش‌های کامپوزیت باشد.

جدول ۳ نشان می‌دهد که YI با گذشت زمان کاهش یافته و تحت تأثیر تیمارهای مختلف پوشش قرار گرفته است. بالاترین مقادیر YI در نمونه‌های حاوی پوشش‌های کامپوزیت 50: 50 CH/PVA- و 75: 25 CH/PVA- مشاهده شد ($P < 0.05$). در همان زمان، تخم‌مرغ‌های بدون پوشش کمترین مقدار این فراسنجه (0.27 ± 0.04) را داشتند. در همین حال، تخم‌مرغ‌های پوشش‌دار PVA مقادیر YI بالاتری نسبت به نمونه‌های حاوی CH داشتند، همانطور که در مقادیر HU و WL نیز مشاهده شد. در مطالعه ما، نشان داده شد از نظر شاخص زرده، استفاده از پوشش مخلوط CH/PVA، حداقل ۲ هفته ماندگاری تخم‌مرغ را در دمای محیط افزایش داد.

اندیس زرده (YI) که با اندازه‌گیری نسبت بین ارتفاع و عرض زرده تعیین می‌شود، یکی از شاخص‌های ارزیابی تازگی تخم‌مرغ است که در حین ذخیره‌سازی آن کاهش می‌یابد. در نتیجه انتشار پیش‌رونده آب از سفیده به زرده تخم‌مرغ، که عمدتاً با انتشار اسمزی آب از سفیده ایجاد می‌شود، غشای ویتلین به تدریج تضعیف می‌شود و مایع زرده آبکی می‌شود (۳۲). تغییرات کاهشی در مقادیر YI و HU عمدتاً با توانایی‌های سدی پوسته تخم‌مرغ در

برابر بخار آب پوسته تخم‌مرغ با پر کردن منافذ پوسته با مواد پوششی کاهش یافت.

خاصیت بازدارندگی پوشش‌ها که به کاهش وزن تخم‌مرغ‌ها مربوط می‌شود تابعی از خواص مکانیکی آنهاست. در تحقیق حاضر تخم‌های پوشش‌داده شده با پوشش‌های کامپوزیت CH/PVA کاهش وزن کمتری را نشان دادند. در تحقیق مشابهی، نشان داده شد PVA استحکام کامپوزیت CH/PVA را بهبود بخشید که می‌تواند به دلیل برهمکنش بین گروه‌های هیدروکسیل و آمین کیتوزان و گروه‌های هیدروکسیل PVA باشد (۲۹). در این مطالعه کمترین درصد WL در تخم‌های دارای بالاترین نسبت پلی‌وینیل الکل در پوشش مخلوط مشاهده شد ($P < 0.05$). در تطبیق با یافته‌های ما، نتایج پژوهش‌های مشابه نشان داد که فیلم‌های مخلوط دارای استحکام کششی بالاتری نسبت به فیلم‌های خالص CH و PVA هستند. مخلوط کردن منجر به برهمکنش بین مولکولی بین دو پلیمر می‌شود و این باعث بهبود استحکام مکانیکی مخلوط‌ها می‌شود. همچنین با افزایش محتوای PVA (تا ۴۰ درصد) در مخلوط، انعطاف‌پذیری فیلم‌ها افزایش یافت (۱۱ و ۱۲).

واحد هاو و اندیس زرده

واحد هاو و شاخص زرده دو فراسنجه اصلی برای ارزیابی کیفیت تخم‌مرغ بر اساس تغییر در پروتئین‌های آن محسوب می‌شوند (۳۰). طبق استانداردهای موجود (USDA 2000)، تخم‌مرغ‌ها بر اساس مقادیر HU به شرح زیر است درجه‌بندی می‌شوند: واحد هاو بالاتر از ۷۲ AA، از ۶۰-۷۲ A، از ۵۹-۳۱ B و ۳۰ و کمتر C. در تخم‌مرغ‌های تازه گذاشته شده، مقادیر HU در درجه AA قرار می‌گیرند، در حالی که به دلیل تجزیه ترکیبات آلی پروتئین‌ها و متعاقباً کاهش ارتفاع آلبومین، مقادیر HU به تدریج در طول ذخیره‌سازی کاهش می‌یابد (۳۱). مطابق داده‌های جدول ۳ مقادیر واحد هاو در تخم‌های بدون پوشش افت شدیدی نشان داد و از ۶۰/۶۴ (درجه A) در انتهای هفته اول، به ۴۱/۰۷ (درجه B) و ۲۸/۲۸

ارتباط است. بنابراین، مقادیر پایین‌تر این شاخص‌ها در تخم‌مرغ‌ها را می‌توان به تغییر در ریزساختار پوششش بیرونی آنها نسبت داد، که خود مربوط به کاهش وزن تخم‌مرغ است و بیشتر مورد بحث قرار گرفت.

جدول ۳- تغییرات میانگین واحد هاو و اندیس زرده تخم‌مرغ طی دوره نگهداری در دمای محیط

تیمارها				
دوره نگهداری (روز)				
۲۸	۲۱	۱۴	۷	صفر
واحد هاو (HU)				
۲۸/۲۸ ± ۰/۱۱ ^e	۲۹/۱۶ ± ۰/۰۹ ^e	۴۱/۰۷ ± ۰/۱۹ ^e	۶۰/۶۴ ± ۰/۰۴ ^d	۸۳/۷۴ ± ۰/۰۰ ^a
۴۸/۱۳ ± ۰/۰۲ ^d	۴۸/۱۴ ± ۰/۰۳ ^d	۶۰/۸۶ ± ۰/۰۹ ^d	۶۸/۶۰ ± ۰/۰۱ ^c	۸۳/۷۴ ± ۰/۰۰ ^a
۵۶/۵۰ ± ۰/۱۷ ^c	۵۸/۶۵ ± ۰/۱۱ ^c	۷۳/۱۶ ± ۰/۰۲ ^a	۷۳/۱۳ ± ۰/۰۳ ^b	۸۳/۷۴ ± ۰/۰۰ ^a
۶۰/۵۵ ± ۰/۰۹ ^{ab}	۶۲/۶۵ ± ۰/۰۸ ^a	۶۸/۵۸ ± ۰/۰۴ ^c	۷۲/۹۳ ± ۰/۰۳ ^b	۸۳/۷۴ ± ۰/۰۰ ^a
۶۰/۳۰ ± ۰/۰۵ ^{ab}	۶۰/۳۸ ± ۰/۰۳ ^b	۶۹/۸۴ ± ۰/۰۱ ^{bc}	۷۵/۷۳ ± ۰/۰۴ ^a	۸۳/۷۴ ± ۰/۰۰ ^a
۶۱/۰۰ ± ۰/۰۷ ^a	۶۳/۵۸ ± ۰/۱۰ ^a	۷۱/۱۸ ± ۰/۰۵ ^b	۷۴/۹۵ ± ۰/۰۴ ^a	۸۳/۷۴ ± ۰/۰۰ ^a
اندیس زرده (YI)				
۰/۲۷ ± ۰/۰۴ ^e	۰/۲۸ ± ۰/۰۳ ^d	۰/۳۰ ± ۰/۰۱ ^e	۰/۳۷ ± ۰/۰۱ ^c	۰/۴۸ ± ۰/۰۰ ^a
۰/۳۰ ± ۰/۰۳ ^d	۰/۳۳ ± ۰/۰۲ ^c	۰/۳۵ ± ۰/۰۲ ^d	۰/۳۹ ± ۰/۰۰ ^{ab}	۰/۴۸ ± ۰/۰۰ ^a
۰/۳۴ ± ۰/۰۳ ^c	۰/۳۷ ± ۰/۰۳ ^{ab}	۰/۴۲ ± ۰/۰۱ ^a	۰/۴۰ ± ۰/۰۰ ^a	۰/۴۸ ± ۰/۰۰ ^a
۰/۳۵ ± ۰/۰۳ ^{bc}	۰/۳۷ ± ۰/۰۱ ^b	۰/۳۸ ± ۰/۰۲ ^c	۰/۳۸ ± ۰/۰۱ ^{bc}	۰/۴۸ ± ۰/۰۰ ^a
۰/۳۶ ± ۰/۰۴ ^{ab}	۰/۳۸ ± ۰/۰۲ ^{ab}	۰/۳۹ ± ۰/۰۲ ^{bc}	۰/۴۱ ± ۰/۰۰ ^a	۰/۴۸ ± ۰/۰۰ ^a
۰/۳۷ ± ۰/۰۲ ^a	۰/۳۹ ± ۰/۰۳ ^a	۰/۴۰ ± ۰/۰۱ ^b	۰/۴۰ ± ۰/۰۱ ^a	۰/۴۸ ± ۰/۰۰ ^a

^{a-e} حروف نامشابه در هر ستون مربوط به هر فراسنجه، بیانگر اختلاف معنی‌دار است ($P < ۰/۰۵$). (CH: کیتوزان، PVA: پلی‌وینیل الکول)

درصد، توانایی‌های ممانعتی کاهش یافت. Olarte-Paredes و همکاران (۲۰۲۱) گزارش داد که کیتوزان خصوصیات مکانیکی PVA را در CH/PVA 25:75 درصد وزنی از طریق افزایش مدول یانگ خود بهبود بخشید. این نتایج با یافته‌های ما مطابقت داشت و در ارزیابی فراسنجه‌های کیفیت داخلی تخم‌مرغ منعکس شد (۳۴).

نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق نشان داد خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم کیتوزان تحت تأثیر سطح و وزن مولکولی کیتوزان و به خصوص نوع حلال اسیدی قرار گرفت. فیلم‌های ۴ درصد کیتوزان با وزن مولکولی بالا و محلول در اسید استیک، نتراروایی بیشتری داشته و مستکم‌تر بودند. در عین حال

تراوایی در برابر اکسیژن و بخار آب مواد پوششی از اهمیت قابل توجهی در حفظ مواد غذایی برخوردار است. در بررسی خصوصیات مکانیکی فیلم‌های مخلوط PVA/CH با محتوای مختلف کیتوزان (صفر، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد وزنی) نشان داده شد که وقتی نسبت کیتوزان ۳۰ درصد بود توانایی ممانعتی فیلم‌های مخلوط در برابر اکسیژن و بخار آب کاهش یافت (۳۳). ماهیت آگریز کیتوزان باعث افزایش انتقال مولکول‌های آب از طریق فیلم می‌شود و فیلم‌های آمیخته با نسبت‌های کیتوزان بالاتر، بلورینگی پایین‌تری را نشان می‌دهند. مطابق با گزارش مذکور، در یافته‌های ما، پوشش‌های مخلوط CH/PVA با ۲۵ درصد وزنی کیتوزان از نظر خواص سدی بهترین راندمان را داشتند. در بین تمام پوشش‌های مختلط، با افزایش سهم و نسبت کیتوزان از ۲۵ به ۷۵

nal of Biological Macromolecules. 2020; 155: 249-259.
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.217.

6- Soares LS, Perim RB, Alvarenga ES, Guimarães LM, Teixeira AVNC, Coimbra JSR, Oliveira EB. Insights on physicochemical aspects of chitosan dispersion in aqueous solutions of acetic, glycolic, propionic or lactic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019; 128: 140-148. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.106.

7- Chenni A, Djidjelli H, Boukerrou A, Grohens Y, Saulnier B. Thermomechanical and acidic treatments to improve plasticization and properties of chitosan films: A comparative study of acid types and glycerol effects. *Materials Testing*. 2018; 60: 93-101.
DOI: 10.3139/120.111122.

8- Suganthi S, Vignesh S, Kalyana Sundar J, Raj V. Fabrication of PVA Polymer Films with Improved Antibacterial Activity by Fine-tuning via Organic Acids for Food Packaging Applications. *Applied Water Science*. 2020; 10: 100.
DOI: 10.1007/s13201-020-1162-y.

9- Olarte-Paredes A, Salgado-Delgado JN, Rubio-Rosas E, Salgado-Delgado AM, Hernández-Cocoletzi H, Salgado-Delgado R, Moreno-Carpintero E, Castaño VM. Physico-chemical Properties of a Hybrid Biomaterial (PVA/Chitosan) Reinforced with Conductive Fillers. *Applied Science*. 2021; 1: 3040. DOI: 10.3390/app11073040.

10- Wardhono EY, Pinem MP, Susilo S, Siom BJ, Sudrajad A, Pramono A, Meliana Y, Guénin E. Modification of Physico-mechanical Properties of Chitosan-based

استفاده از اسید سیتریک موجب ایجاد فیلم کیتوزان با کشسانی بیشتر شد. پوشش‌های خوراکی کامپوزیت کیتوزان - پلی‌وینیل الکل، به‌خصوص زمانی که سهم پلی‌وینیل الکل در ترکیب پوشش بیشتر بود (۷۵ درصد)، نسبت به هریک از اجزای خالص خواص ممانعتی بهتری داشت و با توجه به شاخص‌های کیفیت داخلی تخم‌مرغ (واحد هاو و اندیس زرده)، ماندگاری آن را حداقل به مدت ۲ هفته افزایش داد.

References

1- Xu L, Zhang H, Lv X, Chi Y, Wu Y, Shao H. Internal quality of coated eggs with soy protein isolate and montmorillonite: Effects of storage conditions, *International Journal of Food Properties*. 2017; 20(8): 1921-1934.
DOI: 10.1080/10942912.2016.1224896.

2- Catarina O, Ferreira CA, Delgadillo NI, Lopes-da-Silva JA. Characterization of chitosan-whey protein films at acid pH. *Food Research International*. 2009; 42: 807-813.
DOI: 10.1016/j.foodres.2009.03.005.

3- Elsabee MZ, Abdou ES. Chitosan based edible films and coatings: A review. *Materials Science and Engineering C*. 2013; 33(4): 1819-1841.
DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.010.

4- Hajjghasem Sharbatdar H, Khademi Shurmasti D. The effect of bio-filler-reinforced chitosan coating with types of solvent on internal changes and outer eggshell morphology. *SVU-International Journal of Veterinary Sciences*. 2022; 5(2): 45-54.

5- Liu Y, Yuan Y, Duan S, Li Ch, Hu B, Liu A, Wu D, Cui H, Lin L, He J, Wu W. Preparation and characterization of chitosan films with three kinds of molecular weight for food packaging. *International Jour-*

- national. 2018; West Conshohocken, PA, USA.
- 17- Koga O, Fujihara N, Yoshimura Y. Scanning electron micrograph of surface structures of soft-shelled eggs laid by regularly laying hens. *Poultry Science*. 1982; 61: 403-406. DOI:10.3382/ps.0610403.
- 18- Haugh RR. A new method for determining the quality of an egg. *US Egg Poultry*. 1937; 39: 27-49.
- 19- Funk EM. Egg science and technology. In: *Egg Science and Technology*. Stadelman, W.J. and Cotterill, O.J. (Eds.). AVI Publishing Company, Inc.1973; Westport, CT.
- 20- Chen JL, Zhao Y. Effect of molecular weight, acid, and plasticizer on the physicochemical and antibacterial properties of β -chitosan based films. *Journal of Food Science*. 2012; 77(5): E127-E136. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2012.02686.x.
- 21- Bizymis AP, Giannou V, Tzia C. Improved properties of composite edible films based on chitosan by using cellulose nanocrystals and beta-cyclodextrin. *Applied Sciences*. 2022; 12: 8729. DOI:10.3390/app12178729.
- 22- Adila SN, Suyatma NE, Firlieyanti AS, Bujang A. Antimicrobial and physical properties of chitosan film as affected by solvent types and glycerol as plasticizer. *Advanced Material Research*. 2013; 748: 155-159. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.74.8.155.
- 23- Nunthanid J, Puttipipatkachorn S, Yamamoto K, Peck GE. Physical properties and molecular behavior of chitosan films. *Films via Physical Treatment Approach. Polymers*. 2022; 14: 5216. DOI: 10.3390/polym14235216.
- 11- El-Hefian E, Nasef MM, Yahaya AH. Preparation and Characterization of Chitosan/Poly (vinyl alcohol) Blended Films: Mechanical, Thermal and Surface Investigations. *E-Journal of Chemistry*. 2011; 8(1): 91-96.
- 12- Bahrami SB, Kordestani SS, Mirza-deh H, Mansoori P. Poly (vinyl alcohol)-Chitosan Blends: Preparation, Mechanical and Physical Properties. *Iranian Polymer Journal*. 2003; 122 (2): 139-146.
- 13- Qiao C, Ma X, Wang X, Liu L. Structure and properties of chitosan films: Effect of the type of solvent acid. *LWT-Food Science and Technology*. 2021; 135: 109 984. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.109984.
- 14- Rachtanapun P, Homsaard N, Kodsangma A, Phongthai S, Leksawasdi N, Phimolsiripol Y, Seesuriyachan P, Chaiyaso T, Chotinan S, Jantrawut P, Ruksiriwanich W, Wangtueai S, Sommano SR, Tongdeesoontorn W, Sringarm K, Jantanasakulwong K. Effects of storage temperature on the quality of eggs coated by cassava starch blended with carboxymethyl cellulose and paraffin wax. *Poultry Science*. 2022; 101: 101509. DOI: 10.1016/j.psj.2021.101509.
- 15- ASTM International. ASTM E96, Standard test methods for water-vapor transmission of materials; ASTM International. 2016; West Conshohocken, PA, USA.
- 16- ASTM International. ASTM D882-18, Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting; ASTM Inter-

- 29- Wardhono EY, Pinem MP, Susilo S, Siom BJ, Sudrajad A, Pramono A, Meliana Y, Guénin E. Modification of physio-mechanical properties of chitosan-based films via physical treatment approach. *Polymers*. 2022; 14: 5216. DOI: 10.3390/polym14235216.
- 30- Sheng L, Huang MJ, Wang J, Xu Q, Hammad HHM, Ma MH. A Study of Storage Impact on Ovalbumin Structure of Chicken Egg. *Journal of Food Engineering*. 2018; 219: 1-7.
- 31- Bhale S, No HK, Prinyawiwatkul W, Farr AJ, Nadarajah K, Meyers SP. Chitosan Coating Improves Shelf Life of Eggs. *Journal of Food*. 2003; 68(7): 2378-2383.
- 32- Silversides FG, Scott TA. Effect of storage and layer age on quality of eggs from two lines of hens. *Poultry Science*. 2001; 80: 1240-1245.
- 33- Liu Y, Wang Sh, Lan W, Qin W. Fabrication and testing of PVA/Chitosan bilayer films for strawberry packaging. *Coatings*. 2017; 7: 109. DOI: 10.3390/coatings7080109.
- 34- Olarte-Paredes A, Salgado-Delgado JN, Rubio-Rosas E, Salgado-Delgado AM, Hernández-Cocoletzi H, Salgado-Delgado R, Moreno-Carpintero E, Castaño VM. Physico-chemical properties of a hybrid biomaterial (PVA/Chitosan) reinforced with conductive fillers. *Applied Science*. 2021; 1: 3040. DOI: 10.3390/app11073040.
- Drug Development and Industrial Pharmacy. 2001; 27(2): 143-157. DOI: 10.1081/ddc-100000481.
- 24- Sharmin N, Rosnes JT, Prabhu L, Böcker U, Sivertsvik M. Effect of citric acid cross linking on the mechanical, rheological and barrier properties of chitosan. *Molecules*. 2022; 27: 5118. DOI: 10.3390/molecules27165118.
- 25- Kumar N, Pratibha, Trajkovska Petkowska A, Khojah E, Sami R, Al-Mushhin AAM. Chitosan edible films enhanced with pomegranate peel extract: study on physical, biological, thermal, and barrier properties. *Materials*. 2021; 14: 3305. DOI: 10.3390/ma14123305.
- 26- Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta PK. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2009; 45: 372-376. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2009.07.006.
- 27- Xu D, Wang J, Ren D, Wu X. Effects of chitosan coating structure and changes during storage on their egg preservation performance. *Coatings*. 2018; 8: 317. DOI:10.3390/coatings8090317.
- 28- Suresh PV, Raj KR, Nidheesh T, Pal GK, Sakhare PZ. Application of chitosan for improvement of quality and shelf life of table eggs under tropical room conditions. *Journal of Food Science and Technology*. 2015; 52: 6345-6354.

Optimization of Chitosan Film and Effect of Mixing Ratio in Chitosan-Polyvinyl Alcohol Coating on Internal Quality Parameters of Eggs

Pezhman Riazi Kermani¹, Dariush Khademi Shurmasti^{*2}, Abdollah Alizadeh Karsalari³

1- M.S., Department of Agriculture, Savadkooh Branch, Islamic Azad University, Savadkooh, Iran

2- Assistant Professor, Department of Agriculture, Savadkooh Branch, Islamic Azad University, Savadkooh, Iran

3- Assistant Professor, Department of Chemistry, Savadkooh Branch, Islamic Azad University, Savadkooh, Iran

* Corresponding Author: Dkhademi@gmail.com

Received: 16/1/2023, Accepted: 22/2/2023

Abstract

In order to optimize the chitosan film formation solution with level, molecular weight and solvent and then use it in the composite coating in the appropriate mixing ratio, in a completely random design using the 23 factorial methods with 3 factors, level (2 and 4%), molecular weight (high and low) and solvent (acetic acid and citric acid), was carried out to investigate the physical and mechanical properties of chitosan film. Then the selected film-forming solution was incorporated in the chitosan-polyvinyl alcohol composite coating, aiming of achieving the optimal mixing ratio and affecting the internal quality parameters of eggs, in a completely randomized design with 6 treatments including uncoated eggs (control), coated with pure coating of chitosan and polyvinyl alcohol separately as well as composite coatings of chitosan: polyvinyl alcohol (25, 50 and 75% of each component). The results showed the highest tensile strength and Young's modulus (0.16 and 2.45 MPa, respectively) and water vapor impermeability ($2.17 \cdot 10^{-8}$ g/msPa) in 4% chitosan film with high molecular weight dissolved in acetic acid and the highest elongation at break (54.33%) was observed in chitosan film dissolved in citric acid ($P < 0.05$). Also, eggs coated with chitosan-polyvinyl alcohol in a ratio of 25:75 have the lowest weight loss (0.57%) and the highest values of Haugh unit (61.00) and yolk index (0.37) ($P < 0.05$). Therefore, it is possible to use chitosan-polyvinyl alcohol composite coating in the optimal mixing ratio (25% chitosan: 75% polyvinyl alcohol) as a packaging material to extend the shelf life of eggs for at least 2 weeks at ambient temperature.

Keywords: Composite Coating, Molecular Weight, Acidic Solvent, Chitosan, Polyvinyl Alcohol (PVA)