(مقاله پژوهشی)

بررسی خصوصیات ساختاری وآنتی اکسیدانی فیلم زیست تخریب پذیر هیدروکسی پروپیل متیل سلولز حاوی صمغ آلژینات و اسانس چوبک و تأثیرآن برمقاومت اکسیداتیو روغن کره محلی

رقیه اشرفی یورقانلو[1*]، هاله همتی[2]، نغمه فعال همدانی[3]

۱- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی ،آموزشکده فنی دختران ارومیه، دانشگاه فنی وحرفه ای استان آذربایجان غربی، ارومیه، ایران.

۲- مربی، گروه علوم و صنایع غذایی ،آموزشکده فنی دختران ارومیه، دانشگاه فنی وحرفه ای استان آذربایجان غربی، ارومیه، ایران.

۳- استادیار،گروه شیمی معدنی، دانشکده ولیعصر (عج)، دانشگاه فنی و حرفهای، تهران، ایران.

تاریخ دریافت:۱۳۹۷/۰۷/۰۱ تاریخ پذیرش:۱۳۹۷/۱۱/۲۹

چکیده

در طی سالهای اخیر، فیلم‌های سنتزی و بیوپلیمری فعال مختلفی حاوی انواع آنتی اکسیدان های طبیعی و سنتزی طراحی شده و تأثیر آن‌ها بر روی افزایش پایداری اکسیداتیو محصولات غذایی مختلف به اثبات رسیده است. هدف از انجام این پژوهش، بررسی برخی از خصوصیات ساختاری وفعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم زیست تخریب پذیرتهیه شده از هیدروکسی پروپیل متیل سلولز –حاوی ضمغ آلژینات(Alginate) و اسانس چوبک *(Acanthophyllum)* و تأثیرآن برمقاومت اکسیداتی وروغن کره محلی بود. به همین منظور فیلم‌های بیونانوکامپوزیتی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز در سطوح(صفر،۱و ۱/۵ ٪ درصد) و اسانس چوبک در سطوح (۱،۳و ۵ درصد) تهیه شدند. بطور کلی نتایج حاکی از تاثیر بیشتر صمغ آلژینات نسبت به اسانس چوبک بر خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها بود. با افزودن آلژینات میزان انحلال پذیری در آب و نفوذپذیری به بخارآب (WVP) نسبت به فیلم خالص HPMC به طور معنی داری کاهش یافت($p<۰/۰۵$) که کمترین میزان نفوذپذیری به بخارآب به فیلم کامپوزیتی HPMC-AL1.5%-EO5% تعلق داشت که برابر $۳/۳۸\times۱۰^{-۱۰}$ g/m.h.Pa بود. با افزودن آلژینات بر میزان ضخامت و کدورت فیلم‌ها افزوده شد. همچنین با افزایش غلظت اسانس، خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها افزایش پیدا کرد به طوری که فیلم‌های حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد اسانس گیاه چوبک به ترتیب برابر ۴۰، ۵۳ و ۷۴ درصدخاصیت آنتی اکسیدانی بودند. ولی صمغ آلژینات اثر معنی داری بر روی خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها نداشت. نتایج آزمون پایداری در برابر اکسیداسیون روغن کره محلی برپایه آزمون رنسیمت مورد تجزیه وتحلیل قرارگرفت. نتایج نشان داد تفاوت معنی‌داری ۵ % ($P< ۰/۰۵$) بین فیلم HPMC حاوی اسانس با غلظت۱درصد با نمونه حاوی آنتی اکسیدان سنتزی(TBHQ) وجود ندارد .نمونه‌های فیلم حاوی اسانس چوبک به دلیل فعالیت آنتی‌اکسیدانی مناسب تأثیرمثبتی برکاهش روند اکسیداسیون روغن کره محلی داشته و می‌تواند جایگزین مناسبی برای استفاده از آنتی‌اکسیدان های سنتزی باشد.

واژه های کلیدی: اسانس چوبک، اکسیداسیون، روغن کره، فیلم هیدروکسی پروپیل متیل سلولز.

*مسؤول مکاتبات: Haleyeshab@gmail.com

۱- مقدمه

حجم بالای پسماندهای ناشی از مواد بسته بندی پلاستیکی در جهان از چالش‌های مساله ساز می‌باشد که می‌تواند با استفاده از روش‌های مناسب کاهش یابد. از جمله روش‌ها کاربرد بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر می باشد. (Shen *et al,* 2009). زیست تخریب پذیر بودن فیلم های خوراکی ونقش مؤثری که در کاهش آلودگیهای زیست محیطی دارند سبب شده است که اخیرا بسیاری ازمحققان به مطالعه‌ی ویژگیهای فیلمها و پوششهای خوراکی به عنوان مواد بسته بندی جدید و جایگزینی مناسب برای بسیاری از بسته بندی های پلاستیکی و فیلمهای پلیمری سنتزی روی آورند(Dainelli et al., 2008). در میان زیست پلیمرها، سلولز و مشتقاتش ترکیبات مناسبی هستند که برای ساخت فیلم‌های خوراکی به کار می‌روند، زیرا فاقد بو و مزه بوده و قابل‌تجزیه هستند. هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC) نیز یکی از ترکیباتی است که به علت ساختار خطی آن ظرفیت بسیار عالی برای تشکیل فیلم دارد. این پلیمر دارای ویژگی‌های مناسب دیگری نیز می‌باشد. به‌عنوان‌مثال، فاقد سمیت بوده، بی‌بو و بی‌مزه است، هزینه تهیه پایینی دارد و سد بسیار خوبی در برابر اکسیژن، دی‌اکسید کربن و لیپید است، ولی به دلیل ساختار آب دوست آن نفوذپذیری بالایی به بخارآب دارند که یکی از مهم‌ترین مشکلات آن است. این مشکل را می‌توان به وسیله ترکیبات آب گریز مانند اسیدهای چرب، واکس‌ها، سورفاکتانت‌ها و رزین‌ها بهبود بخشید. عدم سمیت و قابلیت خوراکی بودن HPMC توسط سازمان European Parliament FDA تائید شده است. HPMC دارای خواص مناسبی برای ساخت فیلم است و فیلمی با استحکام مناسب ایجاد می‌کنند و فیلم حاصل از آن شفاف، بی‌بو، بی‌مزه، مقاوم به عبور روغن و قابل‌حل در آب است، اما نفوذ پذیری بالایی به بخارآب دارد (Akhtar et al. 2013). از دیگر ترکیبات مناسب با پتانسیل بالا برای تشکیل فیلم‌های خوراکی آلژینات می‌باشد. آلژینات‌ها از اجزای ساختمانی دیواره سلولی جلبک‌های قهوه‌ای از طبقه فئوفسیه (Phaeophyceae) هستند و دلیل اطلاق این نام به این گروه از این صمغ‌ها این است که از مشتقات اسید آلژنیک هستند.آلژینات‌ها در اثر حرارت به‌سرعت منعقد نمی‌شوند و با سرد کردن نیز تشکیل ژل نمی‌دهند (Andrea et al. 2013). فیلم حاصل از آلژینات ها کاملاً براق و محلول در آب بوده و سبب حفظ آروما، طعم، مزه، رنگ، افزایش ارزش افزوده و ارزش غذایی محصول مانند حفظ ویتامین و اسیدهای آمینه ضروری بدن، جلوگیری از فعالیت آنزیم‌ها و کاهش ضایعات می‌شود. فیلم‌های آب‌دوست آلژینات عایق ضعیف رطوبت هستند اما استفاده از سدیم درفرمولاسیون فیلم، نفوذپذیری به بخارآب (WVP) این فیلم‌ها را کاهش داده و آن‌ها را در آب نامحلول می‌سازد(Embuscado and Huber, 2009). با وجود پیشرفت‌های نوین در صنعت غذا، به منظور افزایش ایمنی و عمرانبارمانی محصولات، همچنان بیماری‌ها و فساد میکروبی ناشی از غذا و نیز ترکیبات نامطلوب حاصل از اکسیداسیون چربی‌ها از نگرانی‌های اصلی در زمینه کیفیت و ایمنی غذایی محسوب می‌شود. ممانعت از رشد میکرو ارگانیسم‌های بیماری‌زا و عامل فساد در مواد غذایی معمولا از طریق نگهدارنده های شیمیایی بدست می‌آید. این مواد شیمیایی به عنوان ترکیبات ضد میکروبی که رشد میکرو ارگانیسم های نامطلوب را مهار می‌کنند، عمل می کنند باقیمانده برخی از مواد شیمیایی با ایجاد سرطان ارتباط دارد افزایش مقاومت آنتی‌بیوتیکی برخی از باکتری‌های پاتوژن مواد غذایی از نگرانی‌های دیگر است با افزایش آگاهی مصرف کنندگان از عوارض سوء نگهدارنده های شیمیایی بر سلامت انسان،گرایش آن‌ها در به کارگیری نگهدارنده های طبیعی به ویژه اسانس‌های گیاهی در فراورده‌های غذایی فزونی بخشیده است(Sánchez González et al., 2011). چوبک گیاهی است که به خانواده میخک (Caryophyllacea) و جنس آکانتافیلوم (Acanthophyllum) تعلق دارد. بر اساس منابع موجود بیشتر این گونه ها درقسمت های شرقی ایران استان

خراسان (و نواحی مجاورآن) افغانستان و ترکمنستان شناسایی شده اند. قسمت‌های پایینی گیاه کاملا چوبی،گل‌ها سفید، طولگ یاه ۲۰-۲۵ سانتیمتر،گلبرگ ها۵ عدد، نوک پهن و سفید و درانتها قرمزاست. ریشه گیاه چوبک منبعی سرشار از ساپونین ها می باشد به طوری که از مهمترین و فعال ترین ترکیبات موجود درآن محسوب شده و بر همین اساس بسیاری از تحقیقات قبلی انجام شده با محوریت این گیاه عمدتا بر رویش ناسایی ساختار و تعیین ویژگی های فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی آنها متمرکز بوده است. علاوه بر ساپونین، پلی ساکارید و ترکیبات صمغی محلول در آب (هیدروکلوئید) نیز از دیگر ترکیبات با اهمیت بوده که وجود آن ها در ریشه گونه های مختلف این گیاه گزارش شده است .Azom, J (and sakamoto, 2003). بنابراین تلفیق اسانس‌های روغنی با HPMC علاوه بر ایجاد خاصیت ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدانی در فیلم‌ها باعث کاهش نفوذپذیری به بخارآب به علت طبیعت آب‌گریز آن نیز می‌شود که این کار باعث کاربرد گسترده‌تر آن‌ها و افزایش مقبولیت این فیلم‌ها در صنعت غذا شده است (Krochta et al.1997). طبق تعریف کمیسیون بین المللی کدکسکره فرآورده چربی است که منحصرا از شیر به دست آمده باشد و باید دارای حداقل ۸۰ درصد چربی، حداکثر ۲ درصد ماده خشک غیر چرب و حداکثر ۱۶ درصد رطوبت باشد. مطابق با اعلام دپارتمان کشاورزی ایالات متحده USDA (۲۰۱۰) یک قاشق سوپ خوری کره (۱۴ گرم) دارای ۴۲۰ کیلوژول (۱۰۰ کیلو کالری) انرژی و ۱۱ گرم چربی است که از این مقدار ۷ گرم چربی اشباع و ۳۰ میلی گرم کلسترول می باشد. مقادیر لاکتوز در کره بسیار جزئی است و لذا مصرف این فراورده برای مبتلایان به عدم تحمل لاکتوز مشکل ساز نیست (مرکزاطلاع رسانی تغذیه‌ای دپارتمان کشاورزی ایالات متحده آمریکا). با توجه به بالا بودن کلسترول و اسیدهای چرب اشباع عنوان می‌گردد که مصرف کره برای بیماران قلبی عروقی گزینه مناسبی نمی‌باشد اما در مقایسه با روغن های گیاهی هیدروژنه و به خصوص مارگارین که به عنوان جایگزین اصلی کره مطرح است، عدم وجود اسید چرب ترانس مزیت رقابتی کره محسوب می‌گردد. طبق تعریف استاندارد ملی ایران شماره ۱۲۵۴روغن کره منحصرا از شیر، خامه یا کره به وسیله روش‌هایی که منجر به حذف کامل آب و مواد جامد غیر چرب می‌گردد، بدست می آید و بر حسب ضرورت برای خنثی نمودن اسیدهای چرب آزاد از مواد قلیایی مجاز استفاده می‌شود.لذا هدف از انجام پژوهش حاضر تولید فیلم زیست تخریب پذیر بر پایه هیدروکسی پروپیل متیل سلولز حاوی صمغ آلژینات و اسانس چوبک و بررسی اثر این ترکیبات بر خصوصیات ساختاری و آنتی‌اکسیدانی و بررسی امکان استفاده از اسانس چوبک در فیلم زیست‌ت خریب پذیر به عنوان ترکیبی طبیعی جهت بهبود پایداری اکسیداسیون و زمان ماندگاری روغن کره محلی می‌باشد. اثراین ترکیب بر پایداری اکسیداتیو روغن کره محلی بکر(بدون هیچ آنتی اکسیدانی) و آنتی اکسیدان سنتزی (TBHQ) مقایسه شده است.

۲- موادوروشها

۲-۱- مواد

در این پژوهش هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، سدیم آلژینات،۲ و۲- دی فنیل-۱- پیکریل-هیدرازیل (DPPH) از (سیگما- امریکا)، گلیسرول، توئین۸۰،آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQو کلسیم کلرید بدون آب از (مرک- آلمان)، اسانس چوبک(یاسوج- ایران)و روغن کره از بازار محلی ارومیه تهیه گردید.

۲-۲-روش تهیه فیلم

به منظور تهیهٔ فیلم ابتدا ۴گرم پودر هیدروکسی پروپیل متیل سلولز در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۲ ساعت در دمای C^0 ۶۵ با دور rpm ۱۲۰۰ هم زده شد. سدیم آلژیناتنیز در سطوح ۰/۵ تا ۱/۵ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت یک ساعت در دمای$C^0$40 با دور rpm۱۲۰۰ مخلوط گردید. سپس

محلول هیدروکسی پروپیل متیل سلولز و محلول سدیم آلژینات با همدیگر مخلوط شده و اسانس چوبک به میزان تعیین شده (۱، ۳ و ۵ درصد) و گلیسرول به میزان ۵۰٪ وزن پایه فیلم (۲گرم) به فرمولاسیون اضافه گردیدند. محلول آماده شده را به ظروف شیشه‌ای مستطیلی شکل در ابعاد ۱۲×۲۰ و ارتفاع ۱ سانتی متر ریخته و به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط گذاشته شد تا فیلم‌ها خشک شوند.

۲-۳-اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر (مدل Shoka-Gulf ساخت ایران) با دقت ۰/۰۱ mm استفاده شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه‌ی مختلف فیلم انجام گرفت و سپس میانگین آن‌ها محاسبه شد(Hosseini et al.,2009). میانگین ضخامت محاسبه شده در تعیین مقاومت کششی و نفوذپذیری به بخارآب استفاده گردید.

۲-٤- نفوذپذیری نسبت به بخارآب WVP

اندازه‌گیری انتقال بخارآب بر اساس استاندارد ASTM E96-92 مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار از فالکون‌های مخصوص با قطر ۲ cm استفاده شد. روی این فالکون‌ها منفذی به قطر ۷ mm ایجاد شد. ۱۰ میلی گرم کلسیم کلرید بدون آب در دمای ۲۰ C^0 و RH=%۱۰۰ داخل فالکون‌ها ریخته شد. قطعه‌ای از فیلم بریده شده روی درپوش فالکون قرار گرفته و درب فالکون بسته شد. سپس فالکون‌ها توزین شده و درون دسیکاتور حاوی ۲۴ درصد آب نمک(Nacl)، در فشار بخاری معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال و دمای ۲۰C^0، قرار گرفتند. به مدت ۱۰ ساعت هر ۲ ساعت یک بار وزن ویال‌ها اندازه‌گیری شد. مقدار بخارآب انتقال یافته از فیلم‌ها از روی کاهش وزن فالکون تعیین شد. منحنی کاهش وزن فالکون‌ها با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه‌ی رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم شیب خط کاهش وزن مربوط به هر فالکون به سطح فیلم که در معرض انتقال بخارآب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب WVTR و نفوذپذیری به بخار آب WVP طبق روابط زیر محاسبه گردید.(Muller et al.,2008)

رابطه (۲-۱)

$$WVTR = \frac{Slope}{A}$$

رابطه‌ی (۲-۲)

$$WVP = \frac{WVTR \times L}{\Delta P}$$

WVTR[1]: آهنگ انتقال بخار آب ($Kg/m^2\ s$)

L: ضخامت فیلم (m)

P□: اختلاف فشار بخار آب نسبی بر حسب پاسکال بین دو طرف فیلم

A: سطح فیلم (m^2)

۲-۵- اندازه‌گیری حلالیت در آب

اندازه‌گیری حلالیت در آب طبق روش ریم و همکاران (۲۰۱۴) انجام پذیرفت. تکه هایی از فیلمبه ابعاد ۲×۲ سانتیمترمربع بریده شد و پس از توزین در ۱۰۵C^0به مدت ۶ ساعت خشک و سپس وزن گردید (W_1)، در مرحله‌ی بعدی فیلم در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر غوطه‌ور و به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۵ C^o با دور ۲۵۰ rpm به هم زده شد. سپس محلول از کاغذ صافی واتمن شماره ۴ عبور داده شد و در آخرین وزن (W_2) آن بعد از خشک کردن در آون بدست آمد.

درصد حلالیت با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه گردید:

رابطه‌ی (۲-۴)

$$Solubility\ (\%) = (\frac{M_1 - M_2}{M_1}) \times 100$$

1-Water Vapor Transmission Rate

۲-۶- عبور نور و شفافیت

ویژگی ممانعت‌کنندگی در برابر نور مرئی در فیلم‌ها با استفاده از روش یان و همکاران (۲۰۱۱) و با استفاده از دستگاه UV_Vis اسپکتروفتومتر مدل UV-2100 ساخت آمریکا در طول موج تعیین شده اندازه‌گیری گردید. بدین منظور قطعات ۱×۴ سانتیمتری از فیلم‌ها بریده شده و ضخامت آن‌ها در ۵ نقطه در امتداد فیلم اندازه‌گیری شد و سپس قطعه فیلم در دیواره شفاف داخل سل کوارتزی دستگاه قرار داده شده و میزان جذب نمونه قرائت گردید. میزان عبور نور از رابطه زیر محاسبه شد.

رابطه‌ی (۲-۵)

$$Opacity = \frac{A600}{X} \times 100$$

دراین معدله A600 میزان جذب در طول موج 600 نانومتر و X متوسط ضخامت فیلم بر حسب میلی‌متر می باشد.

۲-۷- تعیین خاصیت آنتی‌اکسیدانی

توانایی از دست دادن اتم هیدروژن توسط ترکیبات فنولیک یا میزان بی رنگ گردن کردن محلول بنفش ۲ و ۲- دی فنیل-۱- پیکریل- هیدرازیل عصاره متانولی فیلم‌ها مورد سنجش قرار گرفت. در این آزمون از DPPH به عنوان ترکیبات رادیکالی پایدار استفاده گردید. میزان جذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-2100 ساخت آمریکا در طول موج ۵۱۷ nm ثبت شد. ظرفیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها به صورت درصد بازدارندگی DPPH با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید(Abdollahi et al., 2012).

رابطه‌ی (۲-۶)

$$DPPH_{scavenging\ activity}(\%) = \frac{(Abs_{control} - Abs_{samples})}{Abs_{control}} \times 100$$

Abs_{DPPH}: میزان جذب نمونه شاهد

$Abs_{film\ extract}$: میزان جذب نمونه حاوی اسانس

۲-۸- اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم‌ها

آزمون تنش-کرنش یکی از پر کاربردترین آزمون‌های تعیین رفتار مکانیکی فیلم‌ها می‌باشد.آزمون‌های کشش با استفاده از دستگاه بافت سنج مدل TA.XT Plus, Stable Micro Systems UK و طبق استاندارد [ASTM D882](22-91) اندازه‌گیری شد(رضایی و الماسی، ۱۳۹۶). قبل از انجام آنالیز نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم (دمای ۲۵ C^0) به مدت ۲۴ ساعت مشروط شدند. سپس از هر فیلم نمونه‌ای به شکل دمبل با ابعاد ۸×۰/۵ cm بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب۳۰ و ۰/۸۳۳میلی متر بر ثانیه معین و داده‌ها به کمک رایانه ثبت شد. فاکتورهای فاکتورهای اندازه گیری شامل مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی می باشد. مقاومت کششی نماینگر حداکثر قدرت مقاومتی یک فیلم در برابر تنش کششی اعمال شده می‌باشد که با استفاده از حداکثر تنش در منحنی تنش-کرنش طبق رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود.

رابطه‌ی (۲-۹)

مساحت مقطع عرضی اولیه فیلم / حداکثر نیرو در لحظه پاره شدن = مقاومت کششی

رابطه‌ی (۲-۱۰)

طول اولیه نمونه بین دو فک / مقدار اتساع تا لحظه پارگی = درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی

رابطه‌ی (۲-۱۱)

ضخامت اولیه فیلم ×عرض اولیه فیلم = مساحت مقطع عرضی اولیه فیلم

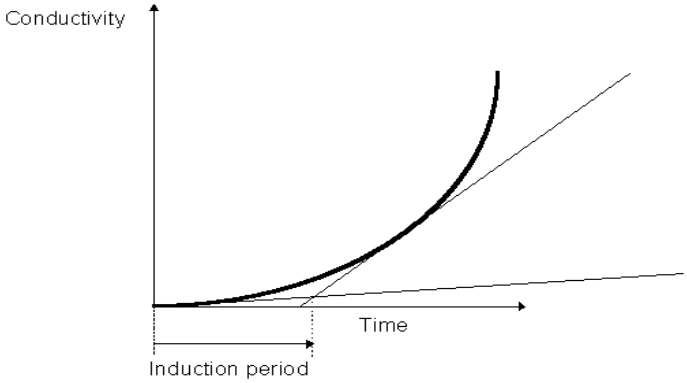
۲-۹- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشیSEM

بررسی ریز ساختار فیلم‌های تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan Vegan-3 (مدل JDM-35، ساخت انگلستان) موجود دردانشگاه علمی محققی اردبیل انجام پذیرفت. به منظور بررسی تاثیر افزودن صمغ سدیم آلژینات بر روی ریزساختارهای فیلم تولید شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم‌ها تهیه گردید. ابتدا فیلم‌ها به کمک چسب نقره بر روی پایه آلمینیومی چسبانده

شدند. پایه‌ها در یک دستگاه پوشش دهنده/ پاشنده تا نقطه بحرانی خشک شده و به مدت پنج دقیقه با طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی با کاربری ۲۰ کیلووات، در بزرگ‌نمائی ۱۰۰۰۰ برابر و قدرت تفکیک ۲ μm انجام پذیرفت (Casariego et al., 2009).

۲-۱۰- تعیین پایداری اکسیداتیو

تعیین پایداری روغن ها و چربی ها در مقابل اکسیداسیون، به روش رنسیمت اندازه‌گیری می‌شود که اساس آن اندازه گیری محصولات حاصل از اکسیداسیون روغن ها و چربی ها است. زمان پایداری با استفاده از رنسیمت مدل Metrohm برای ۱۰ گرم نمونه روغن و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد اندازه گیری گردید. جریانی از هوا (1/h ۲۰) از نمونه روغن مورد نظر که به دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد رسیده بود، عبور داده شد. گازهایی که در طول فرایند اکسید شدن همراه با هوا آزاد می شوند از یک ظرف حاوی آب دی یونیزه عبور داده شد. الکترود موجود در این ظرف، برای اندازه گیری هدایت ویژه تعبیه شده است. پایان زمان پایداری هنگامی است که هدایت ویژه نسبت به زمان شروع، افزایش سریع پیدا می کند. زمان پایداری روغن بر حسب ساعت در ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شد (تابعی و همکاران، ۲۰۰۸).



شکل ۲-۱- منحنی تعیین زمان پایداری روغن

۲-۱۱- تجزیه و تحلیل آماری

در این مطالعه برای بررسی متغیرهای صمغ آلژینات در سطوح (صفر، ۱و ۱/۵ گرم)و اسانس چوبک (۱ تا ۵ (۱ ، ۳ و ۵درصد) از طرح آماری مرکب مرکزی CCD و مدل‌های مناسب آماری برازش شد. برای بررسی اثر خطی و بر همکنش متغیرها از نرم افزار SAS استفاده گردید. سطوح معنی‌داری داده‌ها در سطح احتمال ۵ % (P<۰/۰۵) لحاظ گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ضخامت فیلم ها

نتایج نشان داد که فقط اثر صمغ آلژینات بر ضخامت فیلم‌های تولیدی معنی دار بود(p<۰/۰۵)، در حالیکه اثر ساده اسانس چوبک و اثر متقابل اسانس و صمغ بر تغییرات ضخامت فیلم‌های خوراکی تولیدی موثر نبود (p>۰/۰۵). مقایسه میانگین ها نشان داد که با افزودن صمغ آلژینات از مقدار ۰/۵ تا ۱/۵ درصد بر ضخامت فیلم‌ها افزوده شد، به طوری که بیشترین ضخامت به فیلم‌های حاوی ۱/۵ درصد آلژینات در غلظت های مختلف اسانس تعلق داشت که برابر ۱۷۳/۳۳- ۱۷۲/۶۶ میکرومتر بود و نسبت به فیلم شاهد با ضخامت ۱۴۳/۳۳ میکرومتر اختلاف معنی داری داشتند. قادرمزی و همکاران (۱۳۹۴) با بررسی اثراسانس پونه کوهی بر ویژگیهای فیلم خوراکی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز گزارش دادند که اختلاف معنی داری بین ضخامت فیلم های بدون اسانس و

فیلم ترکیب شده با اسانس پونه کوهی پس از خشک شدن وجود دارد. این محققین عنوان کردند که دلیل ضخامت کمتر فیلم حاوی اسانس به احتمال زیاد به خاطر قرارگرفتن اسانس در فضاهای خالی بین زنجیره های پلیمر است و بنا به ماهیت آبگریزی اسانس می‌تواند در جلوگیری از جذب رطوبت زیاد توسط گلیسرول ترکیب شده با فیلم نیز موثر باشد، درحالی که گلیسرول در فیلم بدون اسانس بدون هیچ مانعی می تواند حداکثر رطوبت را جذب خود کند و باعث افزایش ضخامت فیلم گردد. در حالی که داشپور و همکاران (۲۰۱۴) نشان دادند که با بکاربردن اسانس میخک در ساختار فیلم کربوکسی متیل سلولز، ضخامت فیلم‌ها نسبت به انواع بدون اسانس افزایش معنی داری پیدا کرد.

جدول ۳-۱- مقایسه میانگین ویژگی های فیزیکوشیمیایی فیلم های HPMC حاوی مقادیر مختلف اسانس چوبک و صمغ آلژینات

نوع فیلم	ضخامت (µm)	حلالیت در آب (٪)	نفوذپذیری به بخار آب (g/h.Pa.m)	خواص نوری (عبور نور)
HPMC	۱۴۹/۰۶^{c}	۵۱/۶۵^{a}	۵/۸۳×۱۰$^{-۱۰a}$	۳۸/۴۲۹^{a}
HPMC-AL0.5%-EO1%	۱۵۴/۵۲^{b}	۴۴/۳۹^{b}	۳/۱۵×۱۰$^{-۱۰c}$	۲۹/۶۳۲^{c}
HPMC-AL0.5%-EO3%	۱۵۷/۶۳^{b}	۴۲/۴۱^{bc}	۳/۶۹×۱۰$^{-۱۰b}$	۲۹/۵۳۳^{bc}
HPMC-AL0.5%-EO5%	۱۵۸/۱۱^{b}	۴۲/۹۲^{bcd}	۳/۲۷×۱۰$^{-۱۰b}$	۲۹/۷۰۱^{b}
HPMC-AL1%-EO1%	۱۵۸/۱۷^{b}	۴۰/۴۷^{cd}	۳/۰۴×۱۰$^{-۱۰c}$	۲۵/۲۸۳^{e}
HPMC-AL1%-EO3%	۱۵۸/۵۲^{b}	۳۸/۱۸^{d}	۳/۱۹×۱۰$^{-۱۰c}$	۲۵/۶۸۲^{e}
HPMC-AL1%-EO5%	۱۵۹/۲۷^{b}	۳۸/۰۰^{d}	۳/۵۸×۱۰$^{-۱۰d}$	۲۶/۲۳۱^{d}
HPMC-AL1.5%-EO1%	۱۷۰/۹۵^{a}	۲۸/۶۳^{e}	۲/۳۷×۱۰$^{-۱۰d}$	۲۴/۷۰۵^{g}
HPMC-AL1.5%-EO3%	۱۷۱/۰۴^{a}	۲۶/۵۹^{e}	۲/۷۱×۱۰$^{-۱۰e}$	۲۴/۰۵۱^{fg}
HPMC-AL1.5%-EO5%	۱۷۲/۴۹^{a}	۲۶/۲۴^{e}	۲/۲۷×۱۰$^{-۱۰f}$	۲۴/۱۸۴^{f}

حروف غیر مشترک در هر ستون نشان دهنده معنی دار بودن در سطح $p<۰/۰۵$ می باشد.

۳-۲- آزمون حلالیت فیلم‌ها در آب

حلالیت در آب می تواند یکی از مهمترین خصوصیات برای فیلم‌های خوراکی به دلیل مقاومت در برابر آب بویژه در محیط های مرطوب باشد. در واقع می توان گفت که حلالیت فیلم‌ها در آب، تعیین کننده انتشار ترکیبات آنتی اکسیدانی و ضد میکروبی از فیلم‌های فعال است زمانی که برای پوشش مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد (عبدالهی و همکاران، ۲۰۱۲). طبق نتایج مشخص شد که مانند ویژگی ضخامت، در مورد حلالیت نیز صمغ آلژینات تاثیر بیشتری نسبت به اسانس داشت. مقایسه میانگین نتایج حلالیت درآب نشان می‌دهد که بین فیلم‌ها اختلاف معنی‌داری وجود دارد($p<۰/۰۵$). همان طورکه مشاهده می‌شود بیشترین میزان حلالیت مربوط به فیلم HPMC خالص با مقدار ۵۱/۶۵ ٪ بود و با افزودن مقادیر مختلف صمغ آلژینات به فرمولاسیون فیلم ها،از میزان حلالیت آن‌ها بطور معنی داری کاسته شد بطوریکه کمترین میزان حلالیت به فیلم کامپوزیتی HPMC-AL1.5%-EO1% تعلق داشت که برابر ۲۶/۲۴ ٪ بود (جدول ۳-۱). با افزایش میزان صمغ آلژینات به دلیل برهمکنش های بین مولکولی با HPMC ساختار فیلم فشرده و منسجم‌تر شده و خاصیت کریستالی آن افزایش می‌یابد در نتیجه انتشار مولکول‌های آب به درون پلیمر کاهش یافته که مجموعه این عوامل سبب کاهش حلالیت فیلم های بر پایه HPMC با افزایش غلظت

آلژینات شده است (پریدا و همکاران، ۲۰۱۲). به طور کلی اگرچه اثر اسانس بر حلالیت معنی دار نبود ولی همان طور که مشاهده می شود در غلظت ثابتی از صمغ، افزودن اسانس منجر به کاهش حلالیت فیلم‌ها نسبت به نمونه شاهد شده است و با افزایش غلظت، بر میزان این تاثیر افزوده شدهاست. نتایج این تحقیق نشان داد که با به‌کاربردن ترکیبی از صمغ و اسانس در ساختار فیلم حلالیت آن بطور قابل توجهی کاهش نشان می یابد.این پدیده مربوط به اینترکشن بین ترکیبات اسانس و گروه‌های هیدورکسیل زنجیره‌های HPMC است که منجر به افزایش خاصیت آبگریزی فیلم‌ها شده است.در همین راستا جاهد و همکاران (۲۰۱۷) با بررسی اثر اسانس مرزنجوش بخارایی و نانوفیبرهای سلولز و لیگنوسلولز در ساختار فیلم کیتوزانی مشاهده کردند که با افزودن ۵ ٪ اسانس و ۴ ٪ ترکیبات نانوفیبر (نسبت به ماده خشک) به ساختار فیلم‌های فعال، حلالیت آن‌ها بطور معنی داری نسبت به نمونه کنترل کاهش یافت که آن را به پیوندهای بین ترکیبات اسانس و زنجیره کیتوزان و در نتیجه افزایش آب گریزی فیلم‌ها نسبت دادند.داشپور و همکاران (۲۰۱۴) و لوپز-متا و همکاران (۲۰۱۳) نیز به نتایج مشابهی دست یافتند.

۳-۳- آزمون نفوذ پذیری به بخار آب (WVP)

میزان نفوذ پذیری به بخار آب در فیلمهای خوراکی با نوع کاربرد آنها مرتبط است، به طوری که نمی توان هر نوع غذایی را با یک پلیمر یکسان بسته بندی نمود. بنابراین کاربرد بسیاری از فیلم‌های زیست تخریب پذیر ساخته شده از زیست بسپارها، به دلیل باز دارندگی نسبتا کم به بخارات آب، محدود است (پناهی و همکاران، ۱۳۹۶). نتایج حاکی از معنی دار بودن اثر مستقل صمغ آلژینات و همچنین اثر متقابل آن با اسانس چوبک بر تغییرات WVP فیلم‌ها بود($p<۰/۰۵$)، درحالی که اثر مستقل اسانس براین پارامتر معنی‌دار نبود($p>۰/۰۵$). همان طور که مشاهده می‌شود میزان نفوذپذیری به بخارآب در فیلم خالص HPMC برابر $۵/۸۳\times۱۰^{-۱۰}$ g/m.h.Pa بود که نسبت به فیلم‌های تیمار شده بیشترین مقدار بود. با افزودن مقادیر مختلف صمغ آلژینات، میزان WVP در همه نمونه‌های فیلم کاهش معنی‌داری پیدا کرد($p<۰/۰۵$)،و با افزایش غلظت این ترکیب از ۰/۵ تا ۱/۵ درصد بر میزان بازدارندگی فیلم‌ها نسبت به بخارات آب افزوده گردید. بدین ترتیب کمترین میزان WVP به فیلم کامپوزیتی HPMC-AL1.5%-EO5% تعلق داشت که برابر $۲/۲۷\times۱۰^{-۱۰}$ g/m.h.Pa بود. با توجه به معنی‌داری بودن اثر متقابل اسانس و صمغ آلژینات، افزودن اسانس نیز سبب تشدید بازدارندگی اثر صمغ گردید، بدین معنی که در غلظت یکسانی از صمغ آلژینات، فیلم‌هایی که حاوی مقدار بیشتری اسانس چوبک بودند، WVP کمتری داشتند، اگرچه اثر اسانس نسبت به صمغ در بازدارندگی فیلم‌ها نسبت به بخارات آب،کمتر بود. همچنین مشخص شد که اثر بازدارندگی صمغ آلژینات وابسته به غلظت بود و با افزایش غلظت آن در بستر فیلم، میزان WVP بیشتر کاهش پیدا کرد. علت کاهش نفوذ پذیری به رطوبت در اثر افزودن صمغ آلژینات به هیدروکسی پروپیل متیل سلولز این است که در این غلظت ها زنجیره آلژینات- هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، اتصالا تک ووالانسی با یکدیگر دارند و پراکندگی مناسب صمغ آلژینات درماتریس هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، مسیر پیچ خورده ای برای عبور مولکولهای آب ایجاد کرده و متقابلا مسیرآب بلوکه شده و نفوذ بخارآب را در سراسر فیلم پوششی مورد نظر، محدود می‌سازد(طبری و همکاران،۱۳۹۵). نتایج حاضر مشابه با نتایج تحقیق چانگدائو و همکاران (۲۰۱۲) بود که از دی‌آلدئیدکربوکسی متیل سلولز جهت ایجاد اتصال با ژلاتین استفاده و به مطالعه اثر این اتصالات روی نفوذپذیری فیلم‌ها پرداختند.

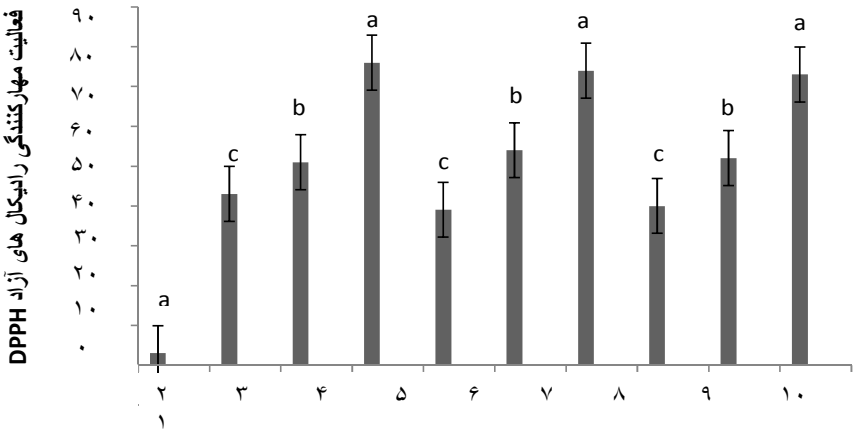
۳-٤- آزمون نوری فیلم‌ها(میزان شفافیت)

شفافیت فیلم از این نظر مهم است که می‌تواند تاثیر مستقیم بر ظاهر محصولات پوشش داده شده در صنعت بسته‌بندی

بگذارد. از سوی دیگر این شاخص می‌تواند بر سرعت اکسیداسیون لیپیدها و در نتیجه کیفیت مواد غذایی موثر باشد(گومز و همکاران، ۲۰۰۷). نتایجمربوطبهمیزان عبور نور فیلم ها که در طول موج ۶۰۰nm اندازه‌گیری شد در جدول ۳-۱ نشان داده شده است.همانطور که مشاهده می شود بیشترین میزان این پارامتر مربوط به نمونه فیلم خالص HPMC با مقدار ۳۸/۴۲۹ بود و با افزودن صمغ آلژینات در غلظت‌های مختلف بر میزان کدورت فیلم‌ها افزوده شد و میزان عبور نور کاهش نشان داد. این در حالی بود که افزودن اسانس سبب افزایش عبور نور و شفافیت بیشتر فیلم‌ها گردید که البته طبق نتایج بدست آمده، اثر صمغ آلژینات در جلوگیری از عبور طول موج ۶۰۰nm به مراتب بیشتر از اثر افزایش عبور نور توسط اسانس بود. فابرا و همکاران (۲۰۰۹) گزارش دادند که خواص نوری فیلم‌های خوراکی به ساختار داخلی شبکه تشکیل شده در طول خشک کردن فیلم، قابلیت مخلوط شد فازها، رنگ بخش های افزوده شده، نوع دیسپرسیون و اندازه ذرات پراکنده بستگی دارد. لازم به ذکر است که مفید بودن فیلم کدر یا شفاف بستگی به کاربرد آن در مواد غذایی مختلف دارد. برای مثال برای مواد غذایی پر چرب، به دلیل حساسیت بالا به اکسیداسیون فیلم با کدورت بالا مناسب تر است.

۳-۵- ظرفیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها

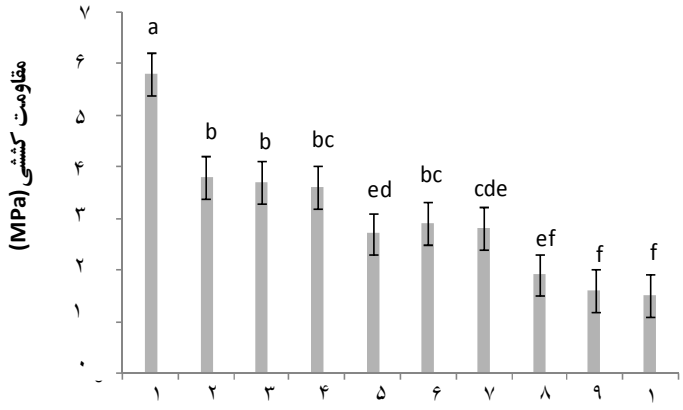
شکل ۳-۱ قدرت مهارکنندگی رادیکال آزاد DPPH را در فیلم HPMC فعال حاوی اسانس چوبک و صمغ آلژینات را نشان می‌دهد. همان طورکه انتظار میرفت، فیلم شاهد، از خاصیت آنتی اکسیدانی بسیارپایینی برخوردار بود (۳ درصد)، اما با افزودن اسانس چوبک، خاصیت مهارکنندگی رادیکال آزاد به شدت افزایش یافت. طبق نتایج به دست آمده در غلظت ثابتی از صمغ آلژینات، درصد مهار کنندگی رادیکال های آزاد فیلم‌های حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد اسانس گیاه چوبک به ترتیب برابر ۴۰، ۵۳ و ۷۴ درصد بود و همانطور که مشاهده می شود با تغییر غلظت صمغ آلژینات در فرمولاسیون فیلم، تفاوت معنی داری در خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم‌های HPMC ایجاد نشد ($p>۰/۰۵$). بدین ترتیب فیلم‌های فعال حاوی ۱ درصد اسانس و ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد آلژینات دارای فعالیت آنتی‌اکسیدانی به ترتیب برابر ۳۹/۷۸، ۴۰/۰۳ و ۴۰/۰۶ درصد بودند که با افزایش اسانس تا غلظت های ۳ و سپس ۵ درصد فعالیت آنتی اکسیدانی تا حدود ۵۳/۹-۵۰/۹۸ و ۷۴/۵۲-۷۴/۶۹ درصد افزایش پیدا کرد که در غلظت ثابت اسانس اختلاف معنی داری بین داده‌ها مشاهده نگردید (شکل ۳-۱). در تحقیقات مشابهی رضایی و الماسی (۱۳۹۶) تأثیر نانو رس و اسید سیتریک را بر روی خواص فیزیکیوآنتی اکسیدانی فیلم فعال نشاسته–CMC حاوی عصاره آویشن مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آن ها نشان داد که با افزودن ۵٪ عصاره در فیلم ها، بالاترین فعالیت مهارکنندگی در بین تیمارها بدست آمد که برابر ۶۴ ٪ بود. همچنین آن‌ها مشاهده کردند که با افزودن نانو رس و اسیدسیتریک در غلظت های مختلف، خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم حاوی عصاره، به طور قابل توجهی کاهش یافت که دلیل این امر را افزایش انسجام ساختاری،کاهش تورم فیلم در محلول متانول و احتمالاً کاهش میزان ترکیبات فنولی آزاد شده از فیلم، در حین اندازه گیری فعالیت آنتی اکسیدانی بیان کردند.



شکل ۳-۲- اثر اسانس چوبک و صمغ آلژینات بر خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم های بر پایه HPMC

۳-۶- آزمون مقاومت کششی

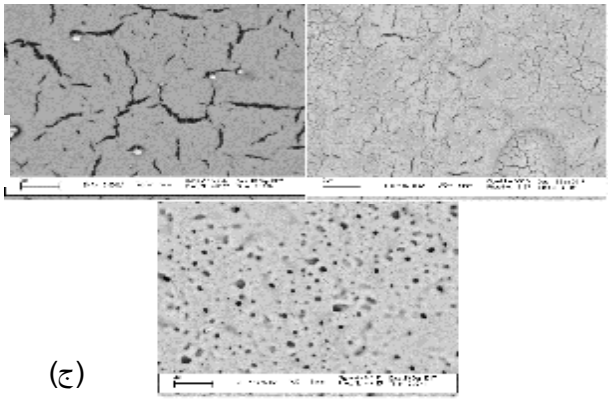
نتایج نشان داد که در بین متغیرها فقط اثر مستقل صمغ آلژینات بر استحکام کششی فیلم های HPMC معنی دار بود ($p<۰/۰۵$)، ولی اثر اسانس به تنهایی و همچنین اثر متقابل این دو متغیر بر مقاومت کششی فیلم ها معنی دار نبود ($p>۰/۰۵$). نتایج مقایسه میانگین اثر غلظت های مختلف اسانس بادرنجبویه و صمغ آلژینات بر میزان مقاومت کششی فیلم های HPMC در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود بیشترین میزان این پارامتر مربوط به فیلم HPMC خالص است که برابر MPa ۵/۶۵ بود. بکاربردن صمغ آلژینات و اسانس تاثیر منفی بر مقاومت کششی فیلم ها داشت به طوری که با افزودن ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد آلژینات در ترکیب با غلظت های مختلف اسانس، استحکام کششی به ترتیب تا ۳/۵-۳/۲ (حاوی ۵-۱ درصد اسانس)، ۲/۳-۲/۷۵ و ۱/۶-۱/۱ MPa کاهش یافت که اختلاف بین فیلم های حاوی مقادیر مختلف آلژینات از نظر این پارامتر معنی دار بود ($p<۰/۰۵$). در حالیکه در غلظت ثابت صمغ، افزایش مقدار اسانس تغییر معنی داری در مقاومت کششی فیلم ها ایجاد نکرد ($p>۰/۰۵$) اگرچه بصورت ترکیبی با صمغ اثر کاهشی بر مقاومت کششی فیلم ها در مقایسه با نمونه کنترل داشت. همانطور که اشاره شد اگرچه اثر مستقل اسانس بر مقاومت کششی معنی دار نبود ولی بطور غیر مستقیم با کاهش نیروهای چسبندگی کل شبکه پلیمر و تضعیف پیوندهای بین آلژینات و پلیمر HPMC سبب کاهش مقاومت کششی فیلم ها می شود. همچنین ترکیبات فنلی اسانس، باعث کاهش چگالی شبکه فیلم و در نتیجه جابجایی آسانتر زنجیره های پلیمر تحت استرس های مکانیکی می شوند (اختر و همکاران، ۲۰۱۳). در همین راستا قادرمزی و همکاران (۱۳۹۴) گزارش دادند که در اثر افزودن مریم گلی به فیلم HPMC مقاومت کششی ۳ برابر و مدول یانگ بیشتر از ۲ برابر کاهش نشان داد. این محققین بیان کردند که هنگامی که غلظت اسانس زیاد باشد واکنش های ضعیفی بین پلیمر و اسانس روغنی ایجاد می شود و این امر باعث کاهش مقاومت کششی و درصد کرنش تا نقطه شکست رشته های پلیمر می شود در حالی که در غلظت های پایین تر این اتفاق کمتر رخ می دهد.



شکل ۳-۳- اثر اسانس چوبک و صمغ آلژینات بر مقاومت کششی فیلم های بر پایه HPMC

۳-۷- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

جهت مشاهده و ارزیابی مورفولوژی فیلم‌ها و پلیمرها از تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) استفاده می‌شود. در مورد کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها تصاویر SEM می تواند میزان همگن بودن، چروکیدگی سطح فیلم، توزیع یکنواخت نانوذرات و نانوفیبرها داخل شبکه پیوسته فیلم، وجود فضای خالی، جهت گیری تصادفی نانوذرات و وجود تجمع و تراکم این ذرات را نشان دهد. شکل ۳-۴ تصاویر SEM از سطح مقطع فیلم خالص HPMC و فیلم های کامپوزیت HPMC-AL1.5%-EO5% و HPMC-AL0.5%-EO5% را در بزرگنمایی ۲ میکرومتر نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود فیلم شاهد دارای سطحی ناصاف با شکاف و ترک های نسبتا درشتی است که منجر به زبر شدن سطح فیلم می شود. با افزودن ۵ درصد اسانس بادرنجبویه و ۰/۵ درصد صمغ آلژینات (شکل ۳-۴؛ ج)، اندازه حفرات درشت تر و تعداد آن ها بیشتر شده است ولی اندازه ترک و شکاف‌ها کوچکتر و تعداد آن‌ها بیشتر شده است. در ادامه با افزودن مقدار آلژینات تا مقدار ۱/۵ درصد در غلظت ثابتی از اسانس چوبک، حفرات بسیار کمتر شده و تقریبا از بین رفته است ولی تعداد ترک و شکاف های بسیار ریز در سطح فیلم بطور قابل توجهی افزایش یافته است (شکل ۳-۴؛ ب). افزایش ترک خوردگی هاو ریزتر شدن آن ها در اثر افزودن اسانس و آلژینات منجر به کاهش مقاومت مکانیکی فیلم‌ها می شود، بطوریکه نتایج استحکام کششی فیلم‌ها نیز این موضوع را تایید می‌کند. در واقع حضور اسانس باعث غیریکنواخت شدن ساختار پلیمر HPMC شده است که این حالت می‌تواند نتیجه فراریت ترکیبات اسانس (بی نظمی هایی از قبیل حباب های هوا و منافذ) و نیز اثر امولسیون روغن در آب در بستر فیلم HPMC باشد. علت ایجاد ترک خوردگی و بی نظمی زیاد بویژه در غلظت‌های بالاتر آلژینات نیز احتمالا به دلیل توزیع غیر یکنواخت، عدم سازگاری آلژینات با پلیمر HPMC و در نتیجه افزایش زبری سطح فیلم‌ها و تخریب ریزساختار زیست پلیمرها باشد. در پژوهش آکوستا و همکاران (۲۰۱۳) نیز مشاهده شد که قطره‌های اسانس درون ساختار بسپاری نشاسته پراکنده شده و در نتیجه باعث ایجاد فیلمی با منافذ کوچک شد. با توجه به تحقیقات انجام شده و مقایسه آن با نتایج این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که صمغ آلژینات سازگاری مناسبی با پلیمر HPMC نداشته است و افزودن اسانس نیز بر افزایش این ناسازگاری و بی نظمی افزوده است در نتیجه تاثیر منفی بر ویژگی های مکانیکی فیلم ها گذاشته است بطوری که باعث کاهش مقاومت کششی و درصد کشش پذیری فیلم های HPMC شده است.



(ب) (الف)

(ج)

شکل ۳-٤- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)الف) فیلم خالص HPMC ب) فیلم فعال HPMC-AL1.5%-EO5% و ج) فیلم فعال HPMC-AL0.5%-EO5%

۳-۸- تعیین پایداری اکسیداتیو نمونه های روغن کره

نتایج آزمایشات به شرح جدول ذیل می‌باشد.

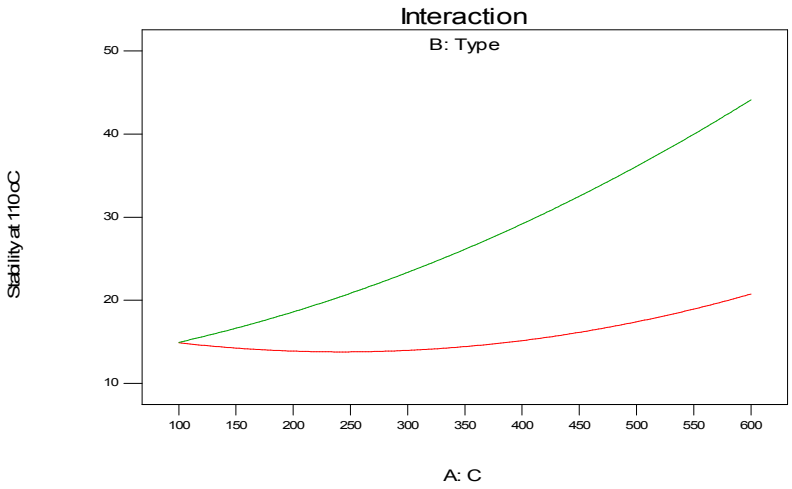
جدول ۳-۳ - مقادیر پایداری اکسیداتیو نمونه های روغن در ۱۱۰°C

حاوی ۱٪ اسانس =A حاوی ۳٪ اسانس=B ،حاوی ۵٪ اسانس=C(اسانس چوبک)،(T= TBHQ)

شماره نمونه	آنتی اکسیدانppm	پایداری در°C ۱۱۰ (ساعت)
شاهد	۰	۷/٤٥
۱	T	۱۷/۲۹
۲	T	۱۳/۷٦
۳	T	۱۳/۲٥
٤	T	۱۲/۰۸
٥	A۱	۲۳/۱۱
٦	A۱	۱۹/۷۲
۷	A۱	۲۲/٦۳
۸	A۱	۱۸/٥۲
۹	B۳	۱٥/۳٤
۱۰	B۳	۱٥/۷۳
۱۱	B۳	۱۳/٤۷
۱۲	B۳	۱۳/٦۹
۱۳	C٥	۱٤/٥۲
۱٤	C٥	۱۳/۰۸
۱٥	C٥	۱٤/۱۹
۱٦	C٥	۱۸/٥۷
۱۷	B۳	۱۷/۹۳
۱۸	*B۳*	۱٥/۲۸
۱۹	*B۳*	۱٦/٦٤
۲۰	*B۳*	۲۰/۹۳

معادلات ذیل رابطه بین میزان پایداری اکسیداتیو نمونه‌های روغن در ۱۱۰°C را با نوع و غلظت آنتی اکسیدان نشان می دهد:

R1 (Natural antioxidant) = 16.96 -0.026294*C+5.43E-05* C^2
R2 (Sentetic antioxidant) = 12.35438 +0.020347*C+5.43E-05* C^2



شکل ۳-۵ تاثیر نوع و غلظت آنتی اکسیدان‌ها بر پایداری اکسیداتیو روغن کره

ارزیابی پایداری اکسیداتیو یا دوره القایی به روش رنسیمت در ۱۱۰°C نشان داد که افزایش غلظت هر دونوع آنتی اکسیدان میزان پایداری اکسیداتیو نمونه های روغن را افزایش داد (شکل ۳-۵). نمونه شاهد (روغن زرد بدون آنتی اکسیدان) کمترین زمان پایداری (۷/۹۷ ساعت) را نشان داد. تیمار ۷ (آنتی اکسیدان طبیعی با غلظت ۱ درصد) فعالیت آنتی اکسیدانی بیشتری نسبت به سایر نمونه ها داشت (۲۲/۶۳ ساعت). غلظت ۱ درصد آنتی اکسیدان طبیعی مشابه اثر آنتی اکسیدان سنتزی در غلظت ۲۰۰پی پی ام می‌باشد که با نتایج مطالعات گلی و همکاران (۲۰۰۵) مطابقت دارد. نتایج آنها نشان داد که غلظت های مختلف ترکیبات فنولیک موجود در پوست پسته قادرند به خوبی روند اکسیداسیون را کند نمایند و اثرعصاره ها درغلظت۱درصد را مشابه اثر آنتی اکسیدان های سنتزی در غلظت۲۰۰ پی پی ام دانسته اند. تحقیقات زیادی در پایداری روغنهای خوراکی با آنتی اکسیدان های طبیعی از منابع گیاهی مختلف صورت گرفته است. روزبهان وهمکاران (۱۳۸۷) به منظور بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره استخراجی از تفاله انگور مقادیر ۵۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ پی پی ام عصاره به روغن خام سویا اضافه کردند. نتایج آنها در گزارش اعداد پر اکسیدوتیو باربیتوریک در مدت زمان ۱۳ روز نشان دادکه غلظت ۱۵۰پی پی ام عصاره حاوی تانن تفاله انگور دارای فعالیت مناسبی در مهار اکسیداسیون روغن سویا بود و از نظر آماری تفاوت معنی داری بین سطوح ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ پی پی ام مشاهده نشد .نتایج حاصل از غلظت های مذکور در مقایسه با آنتی اکسیدان های سنتزی با غلظن ۲۰۰ پی پی ام از کارایی بالاتری برخوردار بودند. نگرو و همکاران (۲۰۰۳)عصارۀ تفاله انگور که حاوی تانن بود را در سطوح مختلف به روغن افزودند.آن‌ها غلظت‌های۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۶۰ پی پی ام را انتخاب نمودند. مقدار فعالیت آنتی اکسیدانی عصارۀ طبیعی۲۰/۲۱، ۴۷/۵۵، ۶۴/۶۷، ۷۳/۵ و ۸۷/۴۷ و برای بوتیل هیروکسی تولوئن(BHT) معادل ۴۸/۷۹، ۷۰/۱۴، ۷۶/۷۴، ۷۹/۲۲ و ۸۷/۱۴ درصد به ترتیب برای غلظت های۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۶۰ پی پی ام بود. نتایج مطالعات زندی و گوردون

(۱۳۸۰)، حاکی از مشابهت تاثیر غلظت ۰/۰۲ ٪ آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ و ۰/۱ ٪ مریم گلی در به تاخیر انداختن اکسیداسیون می‌باشد.

٤- نتیجه گیری

ازآنجا که ارتباط مستقیم بین خصوصیات فیزیکی شیمیایی و ساختاری فیلمها وجود دارد، دراین تحقیق خصوصیات ساختاری فیلم هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، با آزمون SEM مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به نتایج آزمون‌های مربوط به اکسایش روغن فیلم حاوی ۵٪ اسانس به عنوان فیلم بهینه که نتایجی تقریبا برابر با آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ داشت انتخاب شد. مطابق با نتایج به دست آمده فیلم مورد نظر، به طور نسبی ساختار منسجمی دارد که خصوصیات فیزیکوشیمیایی آن را توجیه می کند. بررسی خواص آنتی اکسیدانی گیاه چوبک نشان داد، که می‌توان این گیاه را به عنوان منبع جدیدی از آنتی اکسیدان‌ها معرفی نمود و به عنوان جایگزینی برای آنتی اکسیدان های سنتزی در صنایع غذایی و دارویی استفاده نمود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که چوبک به عنوان آنتی اکسیدان طبیعی، توانایی واکنش با رادیکال های حاصل از اکسیداسیون لیپیدها را داشته و موجب قطع واکنش های زنجیری،کند نمودن فرآیند اکسیداسیون وکاهش سرعت اکسیداسیون خود به خودی می شود.

٥- منابع

۱. رضایی، س.، الماسی، ه. ۱۳۹٦. مطالعه تأثیر نانورس و اسید سیتریک بر روی خواص فیزیکی وآنتی اکسیدانی فیلم فعال نشاسته –CMC حاوی عصاره آویشن. *نشریه پژوهش های صنایع غذایی*، جلد ۲۷، شماره ۱، ۹۸-۸۵.

۲. روزبهان، ی.، علیپور، د.، برزگر، م؛ عزیزی، م. ۱۳۸۷، فعالیت آنتی اکسیدانی ترکیبات فنولیک تفاله انگور. *فصلنامه علوم و صنایع غذایی*، دوره ۵، شماره ۳، ۷٤-٦۹.

۳. زندی، پ.، گوردون، م. ۱۳۸۰. «فعالیت آنتی اکسیدانی پنج گونه بومی جنس سالویا». مجله *کشاورزی دانشگاه تهران*، دوره ۳، شماره ۱، ۱٤-۷.

٤. قادرمزی، ر.، کرامت، ج.، گلی، س. ا. ح. ۱۳۹۵. ویژگیهای فیزیکی و آنتی اکسیدانی فیلم زیست تخریب پذیرهیدروکسی پروپیل متیل سلولزحاوی اسانس میخک. *نشریه پژوهش های صنایع غذایی*، جلد ۲٦، شماره۲، ۱۵۹-۱٤۵.

۵. طبری کوچکسرایی، ف.، رضایی، م.، آریایی، پ.، عبدلهی، م. ۱۳۹۵. ارزیابی برخی ویژگیهای فیزیکی و مکانیکی فیلم خوراکی تهیه شده از کربوکسی متیل سلولز وکتیرا. *نشریه پژوهشهای علوم وصنایع غذایی ایران*، جلد ۱۲، شماره ۱؛ ۸۸-۹۷.

٦. پناهی، م.، برزگر، ح.، حجتی، م. ۱۳۹٦. تولید و ارزیابی خصوصیات فیلم خوراکی نشاسته ای حاوی اسانس صمغ بنه. *نشریه پژوهش و نوآوری در علوم و صنایع غذایی*، جلد ٦، شماره ۱، ۳۸-۲۵.

7. Abdollahi. M., Rezaei, M., and Farzi, G. 2012. A novel bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanolay into chitosan. *Juornal of food Engineering*,111: 343-350.
8. Akhtar, M. J., Jacquot, M., Jamshidian, M.,Imran, M., Arab-Tehrany, E. & Desobry, S. 2013.Fabrication and physicochemicalcharacterization of HPMC films withcommercial plant extract: Influence of lightand film composition.*Food hydrocolloids*,31:420-427.
9. Andrea C.K., Bierhalz, Mariana A. da Silva, Herminio C.de sousa , Mara E.M. Braga Theo G. 2013.

KiecKbusch.InFluence of natamycin Loding methods on the Physical characteristis of alginate active Films. *The journal Of supercritical Fluid*; 76: 74-82.

10. Azom, J. and sakamoto, M. 2003. Gellulosic system precent in seed of plant. Trends in Glycocience and Glycotechnology; *Juornal of food Engineering*, 15: 1-14.
11. Casariego, A., Souza, B., Cerqueira.m M., Texeira, J., Cruz, Diaz, R., and Vicente, A. 2009.Chitosan0clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticales concentration. *Food Hydrocolloids*, 23: 1895- 1902.
12. Changdao, M., Jimin, G., Xinying, L., Wei,L., Defu, L. 2012. Preparation and propertiesof dialdehyde carboxymethyl cellulosecrosslinked gelatin edible films. *Food Hydrocolloids*., 27: 22-29.
13. Daineli, D., Gontard, N., spyropoulos, D., Zondervan van den Beuken, E., and Tobback, P. 2008. Active and intellingent food packaging: legal aspect and safety concerns. *Tarnds in food sinence and Technology*.19; S103-S112.
14. Embuscado ME and Huber KC. 2009. Edible Films and Coatings for Food Applications New York.Springer Dordrecht Heidelberg.65: 76-84.
15. Fabra, M.J., Talens, P., Chiralt, A. 2009. Microstructure and optical properties of sodiumcaseinate films containing oleic acid–beeswax mixtures. *Food Hydrocoll*, 23 (3) ; 676–683.
16. Gomez-Guillen, M.C., Ihl, M., Bifani, V., Silva, A., P. 2007. Montero, Edible films made fromtuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves(Ugni molinae Turcz).*Food Hydrocoll*, 21: 1133–1143.
17. Han, j. H. 2014. Chapter Edible Films and Coatings: A Review. *In Innovations in Food Packaging Second Edition*, 12: 213-255.
18. Hosseini, M., Razavi, S., Mousavi, M. A. 2009.Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. *Journnal of Food Process and preservation*,33(6): 727-743.
19. Krochta, JM and De Muklder-Johnston CD. 1997. Edible and biodegradable polymer films. *Food Technology and Nutrition*, 51: 61-74.
20. Negro, C., Tomassi, L., Miceli, A. 2003. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. Bioreso. *Technol*, 87: 41-44.
21. Penge, Y., Wu, Y., and Li, Y. 2013. Development of tea extracts and chitosan composite Films For active packaging materials. *International gournal of biological macromolecules*.59: 282-289.
22. Sánchez-González, L., Chiralt, A. González-Martínez, C. & Cháfer, M. 2011. Effect of essential oils on properties of film forming emulsions and films based on hydroxyl propyl methylcellulose and chitosan. *Journal of Food Engineering*. 105: 246–253.
23. Shen L, Haufe J and Patel MK. 2009. Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-Based Plastics. Commissioned by European Polysaccharide Network of Excellence and European Bioplastics: the Netherlands. *Food Technology & Nutrition*, 43: 25-32.
24. Rhim, J. W., and Kirn, Y. T. 2014. Chapter 17 - Biopolymer-Based Composite Packaging Materials with Nanoparticles. In "lnnovalions in Food Packaging (Second Edition)" (.I. H. Han, Ed.). Academic Press. San Diego,39: 413-442.
25. Muller, C. M. O., Yamashita, F., and Laurindo, J. B. 2008. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach.*Carbohydrate polymers*, 72: 82-87.
26. Dashipour A., Khaksar R., Hosseini H., Shojaee-Aliabadi S., Ghanati K. 2014. Physical, antioxidant and antimicrobial characteristics of carboxymethyl

cellulose edible film cooperated with clove essential oil, *Zahedan Journal. Res. Med. Sci,* 16 : 34-42.

27. López-Mata M.A. Ruiz-Cruz S., Silva-Beltrán N.P. 2013. Physicochemical, antimicrobial and antioxidant properties of chitosan films incorporated with carvacrol, *Molecules. Food Technology and Nutrition*, 18: 13735–13753.

(Original Research Paper)

Study Investigate Physicochemical and Antioxidant Properties of Biodegradable Film Prepared from Hydroxy Propyl Methyl Cellulose Containing Alginate and Essential Oil of Acanthophyllum and Its Effect on Oxidative Resistance of Local Butter Oil

Roghayyeh Ashrafi Yourghanloo[1], Haleh Hemmati[2], Naghmeh Faal Hamedani[3]

1-Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Urmia Girls' Technical College, Technical and Vocational University of West Azerbaijan Province, Urmia, Iran.
2-Instructor, Department of Food Science and Technology, Urmia Girls' Technical College, Technical and Vocational University of West Azerbaijan Province, Urmia, Iran.
3-Department of Chemistry, Faculty of Valiasr, Tehran Branch, Technical and Vocational University, Tehran, Iran.

Received:23/09/2018 Accepted: 18/02/2019

Abstract

In recent years, synthetic and biologically active antioxidant films contain a variety of natural and synthetic antioxidants have been designed and their effect on the oxidative stability of various food products has been proven. The aim of this study was to investigate some physicochemical and antioxidant properties of biodegradable film prepared from hydroxy propyl methyl cellulose containing Acanthophyllum alginate and its effect on oxidative resistance of local butter oil. For this purpose, bionanocomposite films containhydroxy propyl methyl cellulose at levels (0,1 and 1.5%,) and essential oil(1,3 and 5%) were prepared. In general, the results indicated that alginate gum was more effective than Hawk's Essence on the physical and mechanical properties of films. By adding alginates, water solubility and water vapor permeability (WVP) decreased significantly compared to pure HPMC film ($p < 0.05$), with the lowest WVP content belonging to HPMC-AL1.5% -EO5% composite film Which was equal to g / mhPa of 10.3 × 10.3 / 3. Adding the alginate increased the thickness and opacity of the films . Also, with increasing essential oil concentration, the antioxidant properties of the films increased, so that the films containing 1, 3 and 5% essential oil of lemon balm had 40, 53 and 74 percent antioxidant properties respectively. But ginger alginate did not have a significant effect on this property of the films. Results of the stability test against the oxidation of virgin olive oil were analyzed based on the Rensmet test. Results showed does not exist a significant difference of 5% ($P < 0.05$) between HPMC film containing essential oil at 1% concentration and synthetic antioxidant TBHQ . Due to its antioxidant activity, film samples containing Chojbak essential oil have a positive effect on reducing the process of oxidation of local butter oil and can be a good alternative to the use of synthetic antioxidants.

Keywords: Acanthophyllum Essence , Oxidation, Butter Oil, Hydroxy Propyl Methyl Cellulose Film

*Corresponding Author: Haleyeshab@gmail.com