



## تهیه فیلم کامپوزیت کیتوزان-کتیرا و ارزیابی خواص فیزیکی و مکانیکی آن

سید مهدی اجاق<sup>۱\*</sup>، فاطمه شریعتمداری<sup>۲</sup>، افشین عادل<sup>۳</sup>، معظمه کردجی<sup>۳</sup>، مهدی عبداللهی<sup>۴</sup>

1. دانشیار، گروه فراوری محصولات شیلاتی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
2. کارشناسی ارشد، فراوری محصولات شیلاتی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
3. استادیار، گروه فراوری محصولات شیلاتی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
4. دانشجوی دکتری، فراوری محصولات شیلاتی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

(تاریخ دریافت: 95/8/22، تاریخ پذیرش: 95/10/12)

### چکیده

در این تحقیق، اثر ترکیب دو سطح کتیرا (15 و 30٪) بر فیلم کیتوزان 2٪ مورد مطالعه قرار گرفت و خصوصیات فیلم تولیدی بررسی شد. نتایج آزمون‌ها، بهترین خصوصیات را در غلظت 30٪ کتیرا در ترکیب با پلیمر کیتوزان به اثبات رسانید. درصد رطوبت و حلالیت فیلم با افزودن کتیرا به کیتوزان افزایش معنی‌داری نداشت ( $p > 0/05$ ). میزان نفوذپذیری به بخار آب در فیلم شاهد (کیتوزان) و فیلم کامپوزیت اختلاف معنی‌داری با یکدیگر داشتند ( $p < 0/05$ )، کم‌ترین میزان در کامپوزیت 15٪ مشاهده شد که  $1/53 (10^{-10} \text{ g/ms Pa})$  بود. مقاومت کششی فیلم کیتوزان با افزودن کتیرا تغییر معنی‌داری نداشت ( $p > 0/05$ ) ولی کم‌ترین مقاومت کششی در کامپوزیت 15٪ مشاهده شد. درصد افزایش طول با افزودن کتیرا کاهش یافت. افزودن کتیرا به فیلم کیتوزان تغییر معنی‌داری ( $p > 0/05$ ) در شفافیت آن ایجاد نکرد، اما از درجه شفافیت کاسته شد. به طوری که کم‌ترین شفافیت در کامپوزیت 30٪ مشاهده گردید. نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که افزودن کتیرا به کیتوزان باعث بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی این پلیمر در حالت فیلم و افزایش کارایی جهت بسته بندی ماهی گردد.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت، کتیرا، کیتوزان، کارایی .

**۱- مقدمه**

بسته‌بندی با مشکل روبه‌رو کرده است در نتیجه خواص کاری کیتوزان می‌تواند در ترکیب با سایر هیدروکلوئیدها مثل کتیرا بهبود یابد [18].

با توجه به آنچه گفته شد و با در نظر گرفتن این که صمغ کتیرا، خاص مناطقی در خاورمیانه چون ایران است و با توجه به روند افزایشی در استفاده از فراورده‌های این صمغ در صنایع غذایی، دارویی و آرایشی، مطالعه بر روش‌های مختلف استفاده از کتیرا ضروری به نظر می‌رسد.

**۲- مواد و روش‌ها****۱-۲- تهیه کامپوزیت**

ابتدا محلول کتیرا 0/5 %wt به‌وسیله هم‌زدن کتیرا در آب مقطر به مدت یک ساعت در دمای محیط و یک ساعت در دمای 70 درجه سانتی‌گراد تهیه گردید. محلول کیتوزان (با وزن مولکولی 190-310 کیلو دالتون) 2 %wt نیز با انحلال 2 گرم پودر کیتوزان در 100ml محلول اسید استیک (v/v 1٪)، به مدت 30 دقیقه در دمای 80 درجه سانتی‌گراد و با سرعت 1200 دور در دقیقه تهیه گردید. در مرحله بعد، محلول‌های فیلم به‌صورت وزنی/وزنی با نسبت‌های کتیرا: کیتوزان به ترتیب 100:0، 85:15، 70:30 تهیه و سپس دو محلول حاصل توسط هم‌وزن‌باز به مدت 10 دقیقه با دور 11000 هم‌وزن شدند و به مدت 1 ساعت در دمای محیط با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شدند. گلیسرول به‌میزان 50 درصد وزن پلیمر به محلول اضافه و به مدت 20 دقیقه در دمای 70 درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. محلول حاصله با استفاده از پارچه نظیف فیلتر شد و بعد از آن محلول به‌وسیله دستگاه تحت خلاء هواگیری شده و روی پلیت‌ها ریخته شدند و در انکوباتور با دمای 40 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت قرار گرفتند. بعد از این مدت زمان فیلم‌ها از روی پلیت جدا شده و آزمون‌های فیزیکی، مکانیکی روی آن‌ها انجام گرفت.

**۲-۲- خصوصیات فیلم****۱-۲-۲- طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)**

طیف FTIR در حالت عبور با استفاده از دستگاه FTIR اسپکتروفتومتر (Bruker، ساخت انگلستان) در گستره

مدت‌هاست که ماهیان به‌عنوان منبع پروتئین با کیفیت بالا در جیره انسان مطرح هستند [1]. بدن انسان توانایی ساخت اسیدهای چرب چندغیراشباع امگا-3 و امگا-6 را ندارد و این‌ها باید از جیره غذایی (به‌ویژه با مصرف ماهی) تامین شوند [2]. فساد پذیری و طول عمر کوتاه اسیدهای چرب غیراشباع، یک مشکل اصلی در نگهداری ماهی و فراورده‌های آن می‌باشد [3]. بسته‌بندی به‌عنوان یک محافظ فیزیکی محصول بوده و با ایجاد شرایط مناسب منجر به افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی می‌گردد. پروتئین‌ها، لیپیدها و پلی‌ساکاریدها بیوپلیمرهای اصلی مورد استفاده برای تولید فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی هستند. به‌خصوص بین پلی‌ساکاریدها، مشتقات سلولز، کیتوزان، نشاسته، آلژینات، کاراژینان و پکتین به علت توانایی زیاد تشکیل فیلم، ترجیح داده می‌شوند [4-7]. کلیه مواد بسته‌بندی تهیه شده از پلیمرهای زیستی می‌توانند سدی در برابر رطوبت، بخار آب، گازها و مواد محلول باشند و باعث افزایش کیفیت و ماندگاری غذاها شوند و نیز وسیله‌ای مناسب برای افزودن طیف گسترده‌ای از افزودنی‌ها مانند عناصر ضدقارچ، آنتی‌اکسیدان‌ها، ضد میکروب‌ها، رنگ‌ها و سایر ترکیبات غذایی هستند [8]. کیتوزان به‌دلیل وزن مولکولی بالا، قابلیت انحلال در محلول‌های اسیدی، فعالیت ضدباکتریایی و کلاته کردن مواد معدنی دو ظرفیتی، قابلیت تشکیل ژل و فیلم را دارا می‌باشد [9، 10]. کیتوزان زیست‌تخریب‌پذیر، سازگار با محیط زیست و دارای خواص چسبندگی است [11].

صمغ‌ها به‌دلیل ایجاد شبکه در فیلم باعث افزایش میزان مقاومت به کشش فیلم می‌شوند [12، 13]. کتیرا، صمغ تراگاکانت پلیمری طبیعی است که به‌عنوان یک هیدروکلوئید باکیفیت در فهرست افزودنی‌های سالم قرار دارد [14-16]. این صمغ در ایران به میزان بسیار زیاد وجود دارد. کتیرا یک پلیمر آنیونی می‌باشد و این امکان وجود دارد که با مخلوط کردن آن با یک پلیمر کاتیونی مانند کیتوزان، بتواند به‌صورت قابل پخش در آب درآید [17]. ویژگی آب‌دوستی و به‌دنبال آن خصوصیات مکانیکی ضعیف کیتوزان در حضور آب و محیط‌های مرطوب و ناکافی بودن مقاومت حرارتی، سختی، ممانعت آن در برابر گازها و هزینه تهیه آن، کاربرد تنهای آن را در صنعت

از نظر رطوبتی تعدیل گردیدند. فیلم‌ها به شکل مستطیل به ابعاد  $10 \times 2/5$  سانتی‌متر مربع بریده شدند. فاصله بین دو فک دستگاه 5 سانتی‌متر و سرعت حرکت فک‌ها 50 میلی‌متر بر دقیقه انتخاب شد. فاکتورهایی شامل مقاومت کششی، درصد کرنش در نقطه شکست (تغییر طول نمونه تقسیم بر طول اولیه ضرب در 100) مطابق روش شماره D882-01 مصوب ASTM از روی منحنی‌های نیرو بر حسب تغییر شکل به دست آمدند [19].

### 2-2-5- ارزیابی منحنی جذب آب

محاسبه منحنی جذب رطوبت توسط فیلم به کمک روش توصیف شده توسط لاورگنا و همکاران صورت گرفت [20]. نمونه‌های فیلم به صورت قطعات کوچک به ابعاد  $2/5 \times 2/5$  سانتی‌متر برش داده شد و به مدت یک شب در دسیکاتور قرار گرفت. سپس نمونه‌ها با ترازوی دیجیتال با دقت 0/0001 توزین گردید تا وزن خشک اولیه نمونه‌ها محاسبه گردد و پس از آن نمونه در ظروف درب‌دار حاوی 50 میلی‌لیتر آب مقطر با  $\text{pH}=7$  و در دمای 25 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. به منظور تعیین میزان جذب، نمونه‌ها به صورت دوره‌ای از ظرف خارج شدند و پس از خشک کردن سطح آن‌ها به وسیله دستمال کاغذی مجدد توزین شدند و سپس به ظرف آب باز گردانده می‌شدند. فرایند توزین تا زمان رسیدن نمونه‌ها به تعادل رطوبتی ادامه پیدا کرد. محتوای رطوبت فیلم نسبت به زمان از طریق رابطه (2) محاسبه گردید.

$$(2) \quad \frac{\text{وزن خشک اولیه روکش}}{\text{جذب رطوبت}} = \frac{\text{فیلم خشک پس از غوطه وری} - \text{وزن فیلم خشک اولیه}}{\text{وزن خشک اولیه روکش}}$$

### 2-2-6- سنجش میزان حلالیت در آب

وزن اولیه نمونه‌های فیلم  $2/5 \times 2/5$  پس از خشک شدن در دمای 105 درجه سانتی‌گراد تعیین شد و سپس نمونه‌های فیلم در ظروف حاوی 50ml آب مقطر قرار گرفت. ظروف به مدت 24 ساعت در دمای محیط قرار داده شد. پس از این مدت نمونه‌ها به وسیله کاغذهای صافی که قبلاً خشک شده بود فیلتر و دوباره در دمای 105 درجه سانتی‌گراد خشک گردید. میزان حلالیت فیلم‌ها به کمک رابطه (3) محاسبه گردید [21].

$4 \text{ cm}^{-1}$  تعیین گردید. و در تفکیک پذیری  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$

### 2-2-2- سنجش ضخامت فیلم

ضخامت نمونه‌ها با یک ریزسنج دیجیتالی (0/001 mm) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌ها در پنج نقطه از هر نمونه تکرار شد. میانگین ضخامت محاسبه شده و در تعیین مقاومت کششی و نفوذپذیری به بخار آب استفاده گردید.

### 2-2-3- اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری فیلم

سنجش میزان نفوذپذیری فیلم نسبت به بخار آب مطابق روش شماره E96 مصوب ASTM صورت گرفت [19]. درون سلول‌های اندازه‌گیری نفوذپذیری، آب ریخته شد و سپس سطح سلول به وسیله فیلم با استفاده از گریس پوشانده شد و سلول‌ها درون دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند. آب در دمای 25 درجه سانتی‌گراد، رطوبت 100 ایجاد می‌کند. اختلاف رطوبت در دو سمت روکش در دمای 25 درجه سانتی‌گراد اختلاف فشار بخاری معادل  $2/337 \times 10^3$  پاسکال ایجاد می‌کند. تغییرات وزن سلول‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت 0/0001 گرم اندازه‌گیری شد. در تمام نمونه‌ها با رسم منحنی تغییرات وزن سلول نسبت به زمان، یک خط راست ( $R^2 > 0/99$ ) حاصل شد. نرخ انتقال بخار آب بر حسب ( $\text{متر}^{-2} \text{ ثانیه}^{-1} \text{ گرم}$ ) معادل با شیب خطوط حاصله تقسیم بر سطح سلول بود و از رابطه (1) حاصل شد [19].  
سطح سلول‌ها 0/00287 متر مربع بود.

$$(1) \quad \text{سطح سلول / شیب خط} = \text{نرخ انتقال بخار آب}$$

از ضرب نمودن نرخ انتقال بخار آب در ضخامت روکش‌ها و تقسیم آن در اختلاف فشار موجود در دو سمت روکش میزان نفوذپذیری بخار آب به دست آمد و به صورت  $10^{-10} \text{ g/ms Pa}$  گزارش شد.

### 2-2-4- اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم

آزمایشات کشش با استفاده از دستگاه بافت سنج (Instronuniversal testing machine, HIWA, Model 200, Sweden) انجام گرفت. قبل از انجام آزمایشات، تمامی نمونه‌ها

(3) / (وزن ماده خشک اولیه موجود در فیلم) = درصد حلالیت  
(7) / (وزن مرطوب نمونه) = درصد رطوبت بر پایه وزن مرطوب  
(وزن آب  $\times 100$ )

### 7-2-2- سنجش رنگ سطحی و شفافیت فیلم

سنجش رنگ توسط دستگاه رنگ‌سنج Lovibond (CAM-System 500 Imaging Colorimeter) انجام گرفت. نمونه‌های فیلم به منظور سنجش رنگ روی کاشی استاندارد سفید رنگ قرار داده شد و سه فاکتور  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  (روشنایی،  $a^*$  قرمز/سبز و  $b^*$  زرد/آبی) نشان داده شده توسط دستگاه رنگ سنج یادداشت گردید. برای محاسبه اختلاف رنگ نمونه‌ها ( $\Delta E$ ) و شاخص سفیدی (WI) داده‌های به دست آمده برای سه فاکتور فوق مربوط به مرجع و نیز سه فاکتور  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  مربوط به هر نمونه در روابط ذیل قرار داده شد [22].

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (4)$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad (5)$$

به منظور سنجش میزان شفافیت فیلم‌ها و عبور نور نمونه‌های فیلم، به ابعاد  $9 \times 40$  mm در درون سلول‌های اسپکتروفتومتری قرار گرفت و به منظور سنجش میزان عبور نور در طول موج‌های 200-800 نانومتر توسط دستگاه اسکن گردید. همچنین به منظور محاسبه میزان شفافیت فیلم‌ها از رابطه (6) استفاده گردید.

(6)

ضخامت فیلم / میزان جذب در 600 نانومتر = کدورت فیلم

### 8-2-2- سنجش میزان رطوبت فیلم

نمونه‌های فیلم با وزن مشخص درون پلیت‌های شیشه‌ای که از قبل به تعادل رطوبتی رسیده و توزین شده بودند قرار گرفت. سپس به مدت 24 ساعت در دمای 105 درجه سانتی‌گراد خشک گردید. نمونه‌ها همراه با پلیت پس از این مدت خارج شده و پس از سرد شدن در دسیکاتور مجدداً توزین گردید. محتوای رطوبت روکش‌ها بر پایه وزن مرطوب از رابطه (7) محاسبه گردید [22].

### 3-2- تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه 16 انجام پذیرفت. ابتدا بررسی نرمال بودن داده‌ها با استفاده از آزمون کولموگراف-اسمیرنوف انجام گردید که نتایج این آزمون‌ها جهت آنالیز آماری داده‌های مربوط به تیمارهای آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. جهت مقایسه آماری ویژگی‌های فیلم از تجزیه واریانس یک طرفه در قالب آزمون دانکن استفاده شد.

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز فیلم کیتوزان و کامپوزیت حاوی 15٪ و 30٪ کتیرا در شکل (1) نشان داده شده است. پیک‌های بین فرکانس‌های  $3000$  و  $3500$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به باندهای کششی متقارن و نامتقارن N-H در گروه آمین و باندهای کششی هیدروکسیل‌های آزاد می‌باشد که در هر سه تیمار قابل تشخیص و قوی بود. پیک مشاهده شده در ناحیه  $3000 - 2800$   $\text{cm}^{-1}$  به باند کششی گروه CH مربوط می‌شود که در فیلم کیتوزان خالص شدیدتر بود. پیک موجود در ناحیه  $2391$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به C-H کششی می‌باشد که در کامپوزیت 15٪ پیک شدیدتری داشت و در کیتوزان تقریباً ناپدید شد. پیک موجود در  $1374$   $\text{cm}^{-1}$  در کیتوزان مربوط به ارتعاش کششی متقارن CH می‌باشد که در فیلم کامپوزیت از شدت این پیک کاسته شده است. جذب‌های قوی در نزدیکی  $\text{cm}^{-1}$  1000 - 1300 مربوط به C-N می‌باشد که در کامپوزیت‌ها با شدت کم‌تری دیده شد. علاوه بر این، پیک کوچک در نزدیکی  $1655$   $\text{cm}^{-1}$  وجود C=O کششی در فیلم را نشان می‌دهد. افزودن کتیرا موجب تغییراتی در پیوندهای کیتوزان شد که به وسیله کاهش پیک‌ها قابل مشاهده است. پیک مشاهده شده در  $3435$   $\text{cm}^{-1}$  به نوسانات کششی گروه‌های OH در صمغ کتیرا مرتبط می‌باشد. پیک موجود در  $2926$   $\text{cm}^{-1}$  به نوسانات کششی نامتقارن گروه‌های متیل مربوط می‌باشد. پیک مشاهده

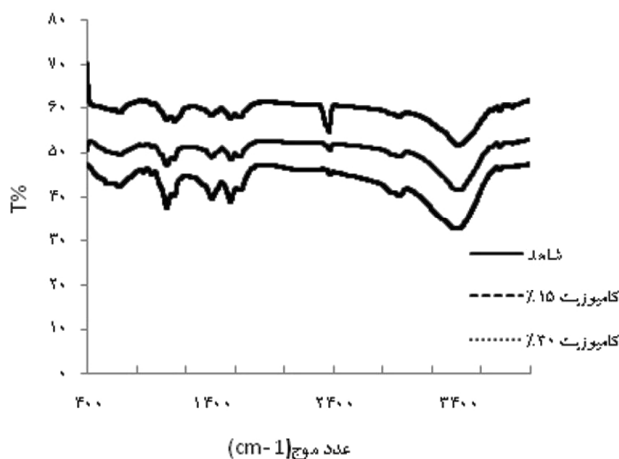
برای بالاتر بودن نسبی استحکام این فیلم ها تلقی شود. افزودن کتیرا موجب تغییرات سازشی در پیوندهای کیتوزان شد که به وسیله کاهش پیکها قابل مشاهده است. همه این پیکها در طیف فیلم کامپوزیت در طول موجهای مشابه اما با شدت کمتری ظاهر شدند. به طوری که کاهش پیک در ناحیه  $2391 \text{ cm}^{-1}$  به جذب C-H در کامپوزیت 15٪ مرتبط است که این پدیده از برقراری پیوند هیدروژنی بین گروههای OH فعال در ساختار کامپوزیتها و گروههای فعال کیتوزان ناشی می شود. در مجموع با کاهش شدت پیکها در فرکانسهای 1374، 2391، 3000 و  $3500 \text{ cm}^{-1}$  می توان نتیجه گرفت که احتمالاً یک ساختار ویژه در نتیجه واکنش بین کتیرا و گروههای فعال کیتوزان در فیلمهای کامپوزیتی در مقایسه با فیلم کیتوزان خالص به وجود آمده است.

### 3-2- خواص فیزیکی کامپوزیتها (درصد رطوبت،

درصد حلالیت، نفوذپذیری به بخار آب و جذب آب)

مقادیر درصد رطوبت، درصد حلالیت و نفوذپذیری نسبت به بخار آب در جدول (1) نشان داده شده است. همان طور

شده در ناحیه  $1740 \text{ cm}^{-1}$  در فیلم کامپوزیت به نوسانات کششی در آلدئیدها، کتونها و اسیدهای کربوکسیل نسبت داده می شود. پیک یافت شده در  $1626 \text{ cm}^{-1}$  به ویژگی نامتقارن گروه کربوکسیل مربوط می باشد [23]. طیف سنجی مادون قرمز ابزاری جهت بررسی وضعیت پیوندها و ریز ساختار مواد در شیمی آلی می باشد و به عبارتی برای مطالعه باندهای هیدروژنی و دیگر واکنشها به علاوه قابلیت آمیختن پلیمرها می باشد [24]. در طیف مادون قرمز به دست آمده از فیلمهای تولیدی حاضر توجه خاصی را باید به پیکهای بین فرکانسهای  $3500$  و  $3000 \text{ cm}^{-1}$  داشت که به ترتیب مربوط به باند کششی هیدروکسیل آزاد و باندهای کششی متقارن و نامتقارن NH- در گروه آمین می باشد [25] که در فیلم کیتوزان خالص قوی تر از کامپوزیتها بود. در واقع باندهای جذبی ناحیه بین  $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$  و همچنین ناحیه  $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$  به ساختار کربوهیدراتی (قندی) فیلمها مربوط است [26]. پیک مشاهده شده در ناحیه  $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$  به باند کششی گروه CH (کربن مرکزی-باند هیدروژنی) [26] مربوط می شود که در فیلم کیتوزان خالص شدیدتر بود و این می تواند دلیلی



شکل (1) نمودار FTIR کیتوزان خالص، کامپوزیت حاوی مقادیر مختلف کتیرا

جدول (1) خواص فیزیکی کامپوزیتها

نوع فیلم	ضخامت (mm)	رطوبت (%)	حلالیت (%)	نفوذپذیری به بخار آب $10^{-10} \text{ g/ms Pa}$
شاهد (کیتوزان خالص)	$0/1 \pm 0/02^a$	$42/17 \pm 1/078^a$	$8/82 \pm 3/13^a$	$2/80 \pm 0/59^a$
کیتوزان-کتیرا 15%	$0/09 \pm 0/01^a$	$46/14 \pm 1/88^a$	$10/73 \pm 2/71^a$	$1/53 \pm 0/15^b$
کیتوزان-کتیرا 30%	$0/09 \pm 0/006^a$	$45/05 \pm 5/06^a$	$9/30 \pm 1/50^a$	$1/80 \pm 0/079^b$

a و b حروف کوچک در هرستون نشان دهنده اختلاف معنی دار بین تیمارها در سطح  $p < 0/05$

در فیلم، که در نهایت به درون سیستم بسته‌بندی منتقل شده و در تماس با ماده غذایی قرار می‌گیرد [32]. فیلم شاهد (کیتوزان) در لحظات اول به میزان زیادی آب جذب کرده و متورم شد، اما همه فیلم‌ها به تعادل رسیدند و در مدت زمان 20 دقیقه غوطه‌وری متلاشی نشدند (شکل 2). میزان آب جذب کرده در فیلم کامپوزیت به مراتب کم‌تر از تیمار شاهد بود. نتایج مقدار جذب آب در فیلم کیتوزان و کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف کیتوزان پس از 20 دقیقه غوطه‌وری در آب در شکل (2) نشان داده شده است. با افزودن کیتوزان 15٪ میزان جذب آب از 572/79 درصد در فیلم کیتوزان به 193/44 درصد رسید. بعد از 10 دقیقه غوطه‌وری میزان جذب آب در کامپوزیت 30٪ افزایش و پس از 15 دقیقه کاهش یافت.

### 3-3- خواص مکانیکی کامپوزیت‌های تولیدی (مقاومت به کشش، درصد افزایش طول)

در جدول (2) نتایج مقاومت کششی و درصد افزایش طول در نقطه شکست فیلم‌های تولیدی مشاهده می‌شود. مقاومت کششی فیلم کیتوزان با افزودن کیتوزان تغییر معنی‌داری نداشت ولی کم‌ترین مقاومت کششی در کامپوزیت 15٪ مشاهده شد. درصد افزایش طول با افزودن کیتوزان کاهش پیدا کرد. به طوری که در نمونه شاهد از 30/49 به 18/84 و 21/63 در تیمار 15 و 30٪ رسید.

استفاده مناسب از بسته‌بندی خوراکی شدیداً بستگی به ویژگی‌های مطلوب دیواره‌ای و مکانیکی دارد. از دست رفتن یکپارچگی مکانیکی در فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی به واسطه خواص مکانیکی ضعیف، کارایی‌شان به‌عنوان دیواره را کاهش می‌دهد [33]. به‌طور کلی قدرت مکانیکی مناسب برای بسته‌بندی مورد نیاز است تا بتواند فشار خارجی را تحمل کند [19]. مقاومت کششی (TS) حداکثر فشار متحمل شده توسط نمونه در طی آزمون کششی است؛ باید اشاره شود که مقاومت کششی بالاتر به‌علاوه درصد کشسانی برای فیلم‌های بسته‌بندی غذا ترجیح داده می‌شود. ترکیب پلی‌ساکاریدها با مقادیر مختلف پلیمرها برای بهبود خواص کششی موثر است [34]. برای فیلم‌های کیتوزان مقادیر TS گزارش شده در سایر مقالات بالاتر از مقادیر به‌دست آمده در تحقیق حاضر می‌باشد و

همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد رطوبت و حلالیت فیلم با افزودن کیتوزان افزایش معنی‌داری نداشت ولی با افزودن کیتوزان درصد رطوبت و حلالیت به‌صورت عددی افزایش یافت به طوری که در کیتوزان 15٪ بیش‌ترین میزان رطوبت و حلالیت مشاهده شد. میزان نفوذپذیری به بخار آب در فیلم شاهد (کیتوزان) و فیلم کامپوزیت اختلاف معنی‌داری با یکدیگر داشتند به طوری که با افزودن کیتوزان میزان نفوذپذیری از 2/80 ( $10^{-10}$  g/ms Pa) در فیلم کیتوزان به 1/80 ( $10^{-10}$  g/ms Pa) در فیلم کامپوزیت 30٪ کاهش پیدا کرد. کم‌ترین میزان نفوذپذیری در کامپوزیت 15٪ مشاهده شد که به 1/53 ( $10^{-10}$  g/ms Pa) رسید.

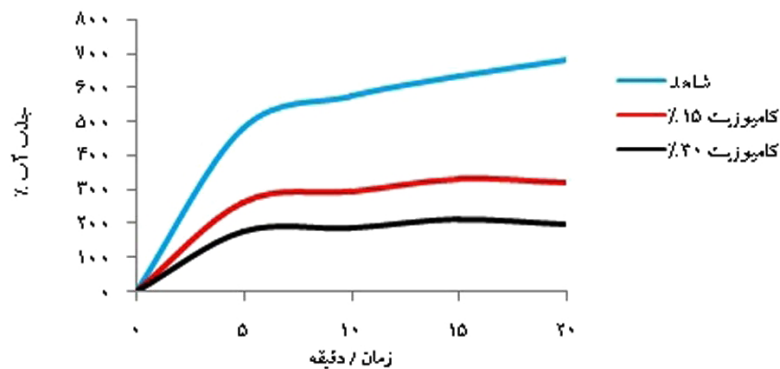
مقدار رطوبت یک پارامتر مرتبط با کل حجم خالی اشغال شده به‌وسیله مولکول‌های آب در ریز ساختار شبکه‌ای فیلم است، البته حلالیت در آب مرتبط با آب‌دوستی ماده است [27]. درصد رطوبت و حلالیت فیلم کیتوزان با افزودن مقادیر متفاوت کیتوزان تغییری نکرد (جدول 1) که با نتایج فاضل و همکاران، مطابقت داشت [28]. شاخص حلالیت فیلم در واقع اندازه‌گیری میزان مقاومت فیلم در مقابل آب است [8]. قسمت عمده کیتوزان نامحلول در آب است؛ از طرفی احتمالاً به‌خاطر این‌که میزان کیتوزان مصرفی کم بود تأثیری در حلالیت فیلم نخواهد داشت [28]. نفوذپذیری در مقابل آب پدیده‌ای است که دلالت بر انحلال‌پذیری آب و نفوذ مولکول‌های آب از طریق بستر فیلم دارد [29]. نفوذپذیری بالای فیلم‌های خوراکی در مقابل بخار آب نسبت به کاربرد و کارایی آن مطلوب نیست [30]. نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌ها نقش مهمی را در واکنش‌های تخریبی غذا ایفا می‌کند و بنابراین بیش‌ترین خصوصیت فیلم است که مورد مطالعه قرار گرفته است [31]. با افزودن کیتوزان به فیلم کیتوزان نفوذپذیری به بخار آب به‌طور معنی‌داری کاهش یافت (جدول 1). این رفتار فیلم‌های کیتوزان/ کیتوزان توسط این فاکتور می‌توان توضیح داد که واکنش بین مولکولی قوی بین کیتوزان و مولکول‌های کیتوزان منتج به فواصل بین مولکولی کوتاه‌تر می‌شود که تشکیل فیلم‌های فشرده‌تر می‌دهد و هم‌چنین افزایش طبیعت آب‌گریزی به‌علت افزایش غلظت کیتوزان را می‌توان به کاهش نفوذپذیری به بخار آب نسبت داد. جذب آب معیاری است برای تعیین خواص جذب رطوبت

این می‌تواند به ترکیب کیتوزان، حضور نرم کننده و روش تهیه فیلم مربوط باشد [9, 35, 36]. مقاومت به کشش فیلم کیتوزان با افزودن کتیرا تغییر معنی داری نداشت ولی کامپوزیت 30% مقاومت به کشش بیش تری نسبت به کامپوزیت 15% داشت. در تحقیق راثو و همکاران با افزودن صمغ گوار به فیلم کیتوزان مقاومت کششی افزایش یافت [34]. درصد افزایش طول، شاخص انعطاف پذیری و کشش پذیری فیلم‌ها می‌باشد، که در نقطه‌ای تعیین می‌شود که فیلم مورد نظر تحت آزمون کششی می‌شکند [37]. این درصد در فیلم کیتوزان با افزودن مقادیر متفاوت کتیرا به‌طور معنی داری کاهش یافت که با نتایج راثو و همکاران، در مورد تاثیر صمغ گوار بر فیلم کیتوزان، مطابقت داشت [34]. کاهش درصد کشسانی با افزایش کتیرا شاید به علت افزایش تعداد اتصالات عرضی بین مولکولی (احتمالا

پیوندهای هیدروژنی) و کاهش فاصله بین مولکولی باشد، در واقع واکنش بین مولکولی بین کتیرا و کیتوزان حرکت مولکولی را محدود می‌کند که می‌تواند دلیل دیگر کاهش درصد افزایش طول در فیلم کامپوزیت باشد. در مطالعه متیو و آبراهام، نیز با افزودن نشاسته به فیلم کیتوزان کاهش درصد کشسانی مشاهده شد [38]. به‌طور کلی ویژگی مکانیکی کامپوزیت‌ها بستگی به نیروهای بین مولکولی، سختی زنجیره و تناسب مولکولی پلیمرهای واحد مورد استفاده در تهیه کامپوزیت دارد [39].

### 3-4- رنگ سطحی، نفوذپذیری نسبت به نور و شفافیت کامپوزیت‌ها

مقادیر  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  اختلاف رنگی کل ( $\Delta E$ ) و شاخص



شکل (2) جذب آب در فیلم کامپوزیت (شاهد: فیلم کیتوزان خالص؛ کامپوزیت: فیلم کیتوزان حاوی مقادیر مختلف کتیرا)

جدول (2) خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها

نوع فیلم	مقاومت کششی (MPa)	افزایش طول (%)
شاهد (کیتوزان خالص)	$2/85 \pm 0/85^a$	$30/49 \pm 4/81^a$
کیتوزان-کتیرا 15%	$1/60 \pm 0/41^a$	$18/84 \pm 1/66^b$
کیتوزان-کتیرا 30%	$2/14 \pm 0/49^a$	$21/63 \pm 1/87^b$

a و b حروف کوچک در هرستون نشان دهنده اختلاف معنی دار بین تیمارها در سطح  $p < 0/05$

جدول (3) ویژگی‌های رنگ سطحی کامپوزیت‌ها

نوع فیلم	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	WI
شاهد	$92/48 \pm 0/29^b$	$2/26 \pm 0/36^b$	$-0/9 \pm 0/41^b$	$4/14 \pm 0/24^a$	$92/08 \pm 0/31^b$
کیتوزان-کتیرا 15%	$94/55 \pm 0/33^a$	$2/7 \pm 0/00^a$	$-0/4 \pm 0/00^a$	$3/74 \pm 0/01^b$	$93/9 \pm 0/29^a$
کیتوزان-کتیرا 30%	$94/5 \pm 0/37^a$	$2/7 \pm 0/00^a$	$-0/4 \pm 0/00^a$	$3/74 \pm 0/01^b$	$93/85 \pm 0/33^a$

a و b حروف کوچک در هرستون نشان دهنده اختلاف معنی دار بین تیمارها در سطح  $p < 0/05$

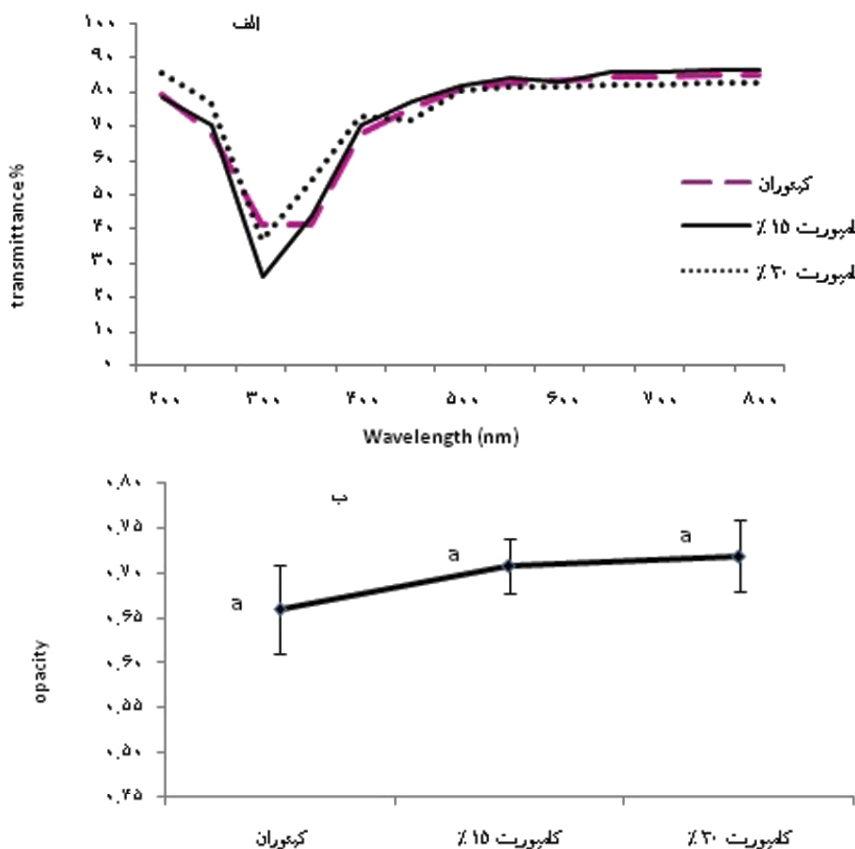
۱۵٪ در طول موج ۲۶۰ نانومتر مشاهده گردید. افزودن کتیرا به فیلم کیتوزان تغییر معنی‌داری ( $p > 0/05$ ) در شفافیت آن ایجاد نکرد اما با افزودن کتیرا از میزان شفافیت کاسته شد (افزایش کدورت) به طوری که کم‌ترین شفافیت در کامپوزیت ۳۰٪ مشاهده گردید (شکل ۳-ب).

تحقیق در زمینه رنگ مواد غذایی و فاکتورهای تاثیرگذار بر آن هم‌چنان به‌عنوان بخش مهمی از تحقیقات در زمینه مواد غذایی است [40]. رنگ بسته‌بندی یک عامل مهم اثرگذار بر ظاهر عمومی محصول و پذیرش مصرف‌کننده می‌باشد [37]. فیلم کیتوزان دارای ظاهری شفاف و اندکی زرد رنگ بود که با نتایج ریم و همکاران، اجاق و همکاران و نیز عبداللهی و همکاران هم‌خوانی داشت [22, 41, 42]. افزودن کتیرا به فیلم کیتوزان باعث افزایش معنی‌دار  $L^*$  یا روشنی فیلم‌ها شد (جدول 3). شاخص  $a^*$  نیز با افزودن کتیرا به‌طور معنی‌داری در ناحیه مثبت افزایش یافت. افزایش معنی‌دار شاخص  $b^*$  با افزودن کتیرا، افزایش رنگ زرد-قهوه‌ای را به‌علت ترکیب کتیرا

سفیدی فیلم‌ها در جدول (3) مشاهده می‌شود. در حالت کلی فیلم‌های تولیدی ظاهری زرد رنگ و نیمه شفاف داشتند. افزودن کتیرا به فیلم کیتوزان باعث افزایش معنی‌دار ( $p < 0/05$ ) شاخص  $L^*$  یا روشنی فیلم‌های کیتوزانی گردید. مقادیر  $a^*$  و  $b^*$  نیز با افزودن کتیرا افزایش پیدا کردند. اختلاف رنگی کل فیلم‌ها با افزودن کتیرا از 4/14 در فیلم شاهد به 3/74 در کامپوزیت 15 و 30 درصد کاهش پیدا نمود. شاخص سفیدی فیلم‌ها با افزودن کتیرا به‌طور معنی‌داری ( $p < 0/05$ ) افزایش پیدا کرد.

### 3-5- نفوذپذیری فیلم‌های تولیدی نسبت به نور

نفوذپذیری در طول موج‌های بین ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومترو هم‌چنین شفافیت فیلم‌ها، در شکل (3) نشان داده شده است. افزودن کتیرا موجب کاهش نفوذپذیری فیلم‌های کیتوزانی در ناحیه فرابنفش و طول موج‌های کم‌تر از ۲۷۰ تا ۴۵۰ نانومتر گردید (شکل 3-الف). کم‌ترین میزان نفوذپذیری در کامپوزیت



شکل (3) میزان عبور نور (الف) و مقادیر شفافیت (ب) در فیلم کیتوزان حاوی مقادیر مختلف کتیرا



می‌شود می‌تواند یک سد عالی برای جلوگیری از اکسایش چربی ناشی از القای نوری باشد [44]. نتایج اسکن فیلم کیتوزان و کامپوزیت (شکل 3) نشان داد که فیلم‌های کامپوزیت توانستند نور کم‌تری را در ناحیه 450 - 250 از خود عبور دهند.

#### 4. نتیجه‌گیری

اثر ترکیب دو پلیمر کیتوزان و کتیرا در نسبت‌های 100 : 0، 85 : 15، 70 : 30 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها نشان داد که فیلم کامپوزیت حاوی 30% کتیرا دارای خواص به نسبت مطلوب‌تری نسبت به سایر تیمارها بود و می‌تواند به عنوان کامپوزیت مناسب در فیلم‌های نگه‌داری آبیان معرفی گردد.

تا سطح 30% را نشان می‌دهد. با توجه به این که کتیرا دارای خلوص بسیار بالایی است؛ در تحقیق فاضل و همکاران نیز مشخص شد که افزودن کتیرا به فیلم خوراکی نشاسته نه تنها رنگ فیلم را افزایش نداد بلکه باعث کاهش میزان رنگ فیلم شد که با نتایج تحقیق حاضر مطابقت داشت [28]. در این مطالعه فیلم کامپوزیت شفاف‌ترین بود و کم‌ترین میزان اختلاف رنگی را داشت. شفافیت فیلم‌ها نیز ویژگی مهمی است چون به‌طور مستقیم بر ظاهر محصول پوشش داده شده اثر می‌گذارد [43]. از طرف دیگر می‌تواند بر سرعت اکسیداسیون چربی‌ها و در نهایت کیفیت محصول اثرگذار باشد [34]. به عبارتی مقادیر بالاتر شفافیت فیلم‌ها نشان‌دهنده میزان جذب بالاتر است. جذب نور بالاتر فیلم‌ها، وقتی در سیستم غذایی به کار برده

#### منابع

- Estaca, J., López-Caballero, E., Giménez, B., Montero, P. (2009). Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends Food Sci. Technol.*, 20, 3-16.
- [6] Dehnad, D., Emam-Djomeh, Z., Mirzaei, H., Jafari, S. M., Dadashi, S. (2014). Optimization of physical and mechanical properties for chitosan-nanocellulose biocomposites. *Carbohydr Polym.*, 105, 222-228.
- [7] Wang, H., Zhang, R., Zhang, H., Jiang, S., Liu, H., Sun, M., Jiang, S. (2015). Kinetics and functional effectiveness of nisin loaded antimicrobial packaging film based on chitosan/poly (vinyl alcohol). *Carbohydr Polym.*, 127, 64-71.
- [8] Rhim, J.W., Ng, P.K. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 47, 411-433.
- [9] Chen, R.H., Lin, J.H., Yang, M.H. (1994). Relationships between the chain flexibilities of chitosan molecules and the physical properties of their casted films. [1] Weber, J., Bochi, V.C., Ribeiro, C.P., Victório, A.D.M., Emanuelli, T. (2008). Effect of different cooking methods on the oxidation, proximate and fatty acid composition of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fillets. *Food Chem.*, 106, 140-146.
- [2] De Castro, F.A.F., Pinheiro Sant'Ana, H.M., Campos, F.M., Costa, N.M.B., Silva, M.T.C., Salaro, A.L., Franceschini, S.D.C.C. (2007). Fatty acid composition of three freshwater fishes under different storage and cooking processes. *Food Chem.*, 103, 1080-1090.
- [3] Schirmer, B.C., Heiberg, R., Eie, T., Mørtrø, T., Maugesten, T., Carlehøg, M., Langsrud, S.A. (2009). Novel packaging method with a dissolving headspace combined with organic acids prolongs the shelf life of fresh salmon. *Int. J. Food Microbiol.*, 133, 154-160.
- [4] Kumar, M.N.V.R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive Functional Polymers.*, 46, 1-27.
- [5] Gómez-Guillén, M.C., Pérez-Mateos, M., Gómez-

- of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydr Polym.*, 82, 291-298.
- [21] Hosseini, M.H., Razavi, S.H., Mousavi, M.A. (2009). Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. *J. Food Process Preserv.*, 33, 727-743.
- [22] Ojagh, S.M., Rezaei, M., Razavi, S.H., Hosseini, S.M.H. (2010). Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chem.*, 122, 161-166.
- [23] Kora, A.J., Arunachalam, J. (2012). Green fabrication of silver nanoparticles by gum tragacanth (*Astragalus gummifer*): a dual functional reductant and stabilizer. *J. Nanomater.*, 2012, 1-8.
- [24] Zhang, M., Li, X.H., Gong, Y.D., Zhao, N.M., Zhang, X.F. (2002). Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG. *Biomater.*, 23, 2641-2648.
- [25] Siripatrawan, U., Harte, B.R. (2010). Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocoll.*, 24, 770-775.
- [26] Zhang, H. Y., Tehrany, E. A., Kahn, C. J. F., Ponçot, M., Linder, M., Cleymand, F.)2012(. Effects of nanoliposomes based on soya, rapeseed and fish lecithins on chitosan thin films designed for tissue engineering. *Carbohydr Polym.*, 88, 618-627.
- [27] Jiang, Y.F., Li, Y., Chai, Z., Leng, X.J. (2010). Study of the physical of whey protein isolate and gelatin composite films. *J Agric Food Chem.*, 58, 5100-5108.
- [28] Fazel, M., Azizi, M., Abbasi, S., Barzegar, M. (2012). The effect of tragacanth, glycerin and oil on properties of potato starch-based edible film. *J. Food Sci. Technol.*, 9, 97-106.
- Carbohydr Polym.*, 24, 41-46.
- [10] Aider, M. (2010). Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. *LWT- Food Sci Techno.*, 43, 837-842.
- [11] Tiwary, A.K., Rana, V. (2010). Cross-linked chitosan films: effect of crosslinking density on swelling parameters. *Pak. J. Pharm. Sci.*, 23, 443-448.
- [12] Chen, C.H., Lai, L.S. (2008). Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films in the presence of plasticizer. *Food Hydrocoll.*, 22, 1584-1595.
- [13] Bosquez-Molina, E., Tomás, S.A., Rodríguez-Hueto, M.E. (2010). Influence of CaCl on the water vapor permeability and the surface morphology of mesquite gum based edible films. *LWT- Food Sci. Techno.*, 43, 1419-1425.
- [14] Anderson, D.M.W. (1989). Evidence for the safety of gum tragacanth (*Asiatic Astragalus* spp.) and modern criteria for the evaluation of food additives. *Food Addit Contam.*, 6, 1-12.
- [15] Imeson, A. P. (2012). Thickening and gelling agents for food. Springer Science and Business Media.
- [16] Weiping, W., Phillips, G.O., Williams, P.A. (2000). Tragacanth and karaya. *Handbook of hydrocolloids*, pp 231-246.
- [17] Almond, S.W., Scott, E. (1984). Method of improving the dispersibility of water soluble anionic polymers. U.S Patent, 4487866 A.
- [18] Xu, Y., Ren, X., Hanna, M.A. (2006). Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. *J. Appl Polym. Sci.*, 99, 1684-1691.
- [19] ASTM. (2008). D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM International, West Conchohocken.
- [20] Lavorgna, M., Piscitelli, F., Mangiacapra, P., Buonocore, G.G. (2010). Study of the combined effect

- tion of ferulic acid incorporated starch–chitosan blend films. *Food Hydrocoll.*, 22, 826–835.
- [39] Joseph, S., Thomas, S. (2002). Modeling of tensile moduli in polystyrene/polybutadiene blends. *J. Polym. Sci. B Polym Phys.*, 40, 755-764.
- [40] MacDougall, D. B. (Ed.). (2002). Colour in food: improving quality. Woodhead Publ.
- [41] Rhim, J., Hong, S., Park, H., Ng, P. (2006). Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 5814-5822.
- [42] Abdollahi, M., Rezaei, M., Farzi, G. (2012). A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. *J. Food Eng.*, 111, 343-350.
- [43] Chen, C.H., Kuo, W.S., Lai, L.S. (2010). Water barrier and physical properties of starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum films: Impact of surfactant lamination. *Food hydrocoll.*, 24, 200-207.
- [44] Gómez-Guillén, M.C., Ih, M., Bifani, V., Silva, A., Montero, P. (2007). Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugnimolinae turcz.*). *Food Hydrocoll.*, 21, 1133-1143.
- [29] Oses, J., Fabregat-Vazquez, M., Pedroza-Islas, R., Tomas, S.A., Cruz-Orea, A., Mate, J.I. (2009). Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. *J. Food Eng.*, 92, 56-62.
- [30] Pereda, M., Marcovich, N.E., Aranguren, M.I. (2008). Characterization of chitosan/caseinate films. *J Appl Polym Sci.*, 107, 1080-1090.
- [31] Hagenmaier, R.D., Shaw P.E. (1990). Moisture permeability of edible films made with fatty acid and hydroxypropyl methyl cellulose. *J Agric Food Chem.*, 38, 1799-1803.
- [32] Srinivasa, P.C., Ramesh, M.N., Tharanathan, R.N. (2007). Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food hydrocoll.*, 21, 1113-1122.
- [33] Sothornvit, R., Krochta, J.M. (2005). Plasticizers in edible films and coatings, In *Inovations in Food Packaging*. (Jung H. Han, ed.), Academic Press, UK, pp 403-433.
- [34] Rao, M.S., Kanatt, S.R., Chawla, S.P., Sharma, A. (2010). Chitosan and guar gum composite films: Preparation, physical, mechanical and antimicrobial properties. *Carbohydr Polym.*, 82, 1243-1247.
- [35] Butler, B.L., Vergano, P.J., Testin, R.F., Bunn, J.M., Wiles, J.L. (1996). Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *J Food Sci.*, 61, 953-956.
- [36] Caner, C., Vergano, P.J., Wiles, J.L. (1998). Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage. *J Food Sci.*, 63, 1049-1053.
- [37] Bourtoom, T., Chinnan, M.S. (2008). Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. *LWT- Food Sci Techno.*, 41, 1633-1641.
- [38] Mathew, S., Abraham, E. (2008). Characterisa-