

تولید فیلم نشاسته با استفاده از واکنش‌های نوری: بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی

وحید گودرزی^۱ و ایمان شهابی قهرخی^۲

تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۱۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

^۲ استادیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

*مسئول مکاتبه: Email: i.shahabi@znu.zc.ir

چکیده

آلودگی زیست محیطی ناشی از پلیمرهای نفتی و محدودیت منابع نفتی باعث توسعه پلیمرهای زیست پایه و حرکت به سوی کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی شده است. در این مطالعه، خواص کاربردی فیلم نشاسته اصلاح شده به وسیله پلیمریزاسیون نوری به عنوان یک ماده بسته بندی زیست تخریب پذیر مورد مطالعه قرار گرفته است. پرتو فرابنفش C در محدوده طول موج ۱۰۰ nm تا ۲۸۰ nm در بازه‌های زمانی ۱، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت بر روی محلول فیلم ساز اعمال شد. نتایج نشان داد زمانی که محلول فیلم ساز تحت تابش قرار می‌گیرد، استحکام کششی و مدول یانگ فیلم‌ها کاهش می‌یابد. با این حال، درصد افزایش طول و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن نمونه‌ها با افزایش زمان پرتودهی افزایش یافته است. تابش فرابنفش توانست آبریزی سطح، حساسیت فیلم نشاسته به آب و نفوذ پذیری به بخار آب در نمونه‌ها را بهبود بخشد. نتایج به طور کلی نشان داد که استفاده از پرتودهی در محدوده فرابنفش C می‌تواند روشی آسان و در دسترس برای اصلاح برخی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته محسوب شود.

واژگان کلیدی: نشاسته، واکنش نوری، پرتو فرابنفش، پلیمر زیست تخریب‌پذیر

مقدمه

خصوصیات مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی، در مقایسه با سایر مواد به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گرفتند. تجزیه شدن در یک زمان معقول و بدون ایجاد مشکلات زیستی پس از عمر مفید، یک ویژگی مطلوب برای بسته‌بندی‌ها می‌باشد. ولی متأسفانه مواد پلاستیکی به دلیل وزن مولکولی بالا، عدم حساسیت پیوندهای میان زنجیره‌ای و مقاومت بالا در برابر آب، در محیط زیست به راحتی قابل تجزیه نیستند. در سال‌های اخیر افزایش قیمت مواد نفتی و محدود بودن این منابع از

وظیفه اصلی بسته‌بندی مواد غذایی، حفظ ایمنی و افزایش ماندگاری مواد غذایی در طی فرآیند تولید، ذخیره سازی و حمل و نقل است. بسته‌بندی از مواد غذایی در مقابل عوامل محیطی مانند میکروارگانیسم‌ها، آلاینده‌های شیمیایی، اکسیژن، رطوبت، نور و غیره محافظت می‌کند (مارش و بوگوسا ۲۰۰۷ و ساپیکل و همکاران ۲۰۰۳). تا اواسط قرن بیستم مواد پلاستیکی به دلیل قیمت تمام شده پایین، سهولت استفاده، فرآیند پذیری خوب و

امروزه از پرتوهای یونیزه کننده، به منظور بهبود خصوصیات کاربردی بیوپلیمرهایی مانند پروتئین‌های آب پنیر (دیاز و همکاران ۲۰۱۶)، کفیران (شهابی قهفرخی و همکاران ۲۰۱۵) و نشاسته (نیازی و همکاران ۲۰۱۵) استفاده می‌شود. در این میان، پرتو فرابنفش به دلیل کارآمدی، مقرون به صرفه بودن و دوستداری محیط زیست، مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است (ناوایات و تاوین ۲۰۱۳).

پرتو فرابنفش، طیفی از امواج الکترومغناطیسی در محدوده بین پرتو ایکس و نور مرئی است. محدوده طول موج این پرتو بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر است. به علت تفاوت‌های موجود در خواص فیزیکی و اثرات بیولوژیکی، این پرتو توسط کمیسیون بین‌المللی روشنایی، به سه ناحیه فرابنفش A (۳۱۵ تا ۴۰۰ نانومتر)، فرابنفش B (۲۸۰ تا ۳۱۵ نانومتر) و فرابنفش C (۲۸۰ تا ۳۱۵ نانومتر) تقسیم‌بندی شده است. (کواکس و همکاران ۲۰۱۴).

پرتو فرابنفش با تشکیل رادیکال آزاد در محیط باعث اکسیداسیون سطح پلیمر و به تبع آن باعث تغییرات خصوصیات کریستالی ماتریس می‌شود. امروزه پرتوی فرابنفش به عنوان روشی برای اصلاح پلیمرها شناخته می‌شود. که غالباً به منظور پلیمریزاسیون، پایدارسازی، تهیه آلیاژها و کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود (کامپوس و همکاران ۲۰۱۲).

بنزوات سدیم^۱ یکی از رایج‌ترین حساسگرهای نوری^۲ است که به طور گسترده از آن برای ایجاد اتصالات عرضی و بهبود خصوصیات کاربردی بیوپلیمرها به کمک پرتو فرابنفش استفاده می‌شود (ژو و همکاران ۲۰۰۹a، کومار و سینگ ۲۰۰۸ و هاک و همکاران ۲۰۰۷) اما نگرانی‌های در مورد ایمنی و سلامت بنزوات سدیم وجود دارد که می‌تواند کاربرد آن را محدود کند (نایر ۲۰۰۰).

یک سو و نگرانی‌های زیست محیطی ناشی از افزایش مصرف مواد پلاستیکی در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی از سوی دیگر، نگرانی عمومی جهانی را بالا برده است و مبحث جدیدی با عنوان فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر را در این صنعت گشوده است (سرناسن ۲۰۰۳، ری و بوسمینا ۲۰۰۵ و الماسی و همکاران ۲۰۱۰).

بیوپلیمرهایی نظیر نشاسته، سلولز، صمغ‌ها، پروتئین‌ها (گیاهی یا حیوانی) و لیپیدها به عنوان جایگزین‌های مناسبی برای مواد نفتی و سنتزی مطرح شده‌اند. این مواد قابلیت تشکیل فیلم نازک خوراکی جهت استفاده در پوشش‌های مواد غذایی فرآوری شده را دارند (سیراکوزا و همکاران ۲۰۰۸).

در بین بیوپلیمرها، نشاسته یک ماده کاملاً شناخته شده با مفهوم سبز می‌باشد. این ماده زیست تخریب‌پذیر، خوراکی و به میزان زیاد در دسترس است، همچنین وابسته به منابع فسیلی نمی‌باشد. (ژی و همکاران ۲۰۱۳). فیلم‌ها بر پایه نشاسته خصوصیات فیزیکی مناسبی از خود نشان می‌دهند بطوریکه این فیلم‌ها بدون بو، بدون مزه، بی‌رنگ و نفوذ ناپذیر به اکسیژن می‌باشند (آوروس و بویلون ۲۰۰۴).

با وجود همه مزایایی که بیوپلیمر نشاسته در تولید فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر دارد اما خواص مکانیکی ضعیف و حساسیت آن به آب مانع اصلی در مقابل استفاده‌ی گسترده این بیوپلیمر در صنایع بسته‌بندی می‌باشد (آوروس و بویلون ۲۰۰۴). تحقیقات گسترده‌ای برای رفع این مشکلات انجام شده است که از جمله آن می‌توان به کامپوزیت کردن با سایر بیوپلیمرها (متدین و همکاران ۲۰۱۳)، استفاده از نانو فناوری (کاستیلو و همکاران ۲۰۱۵ و فی و همکاران ۲۰۱۳)، اصلاح شیمیایی نشاسته و ایجاد اتصالات عرضی (ردی و یانگ ۲۰۱۰) و استفاده از پرتوهای یونیزه کننده مانند فرابنفش (نیازی و بروکیوش ۲۰۱۵) و پرتو گاما (کیم و همکاران ۲۰۰۸) اشاره کرد.

² Photosensitizer

¹ Sodium benzoate

اندازه گیری محتوای رطوبت

محتوی رطوبت نمونه‌ها (MC) در سه تکرار بر اساس مقدار افت وزن نمونه مشخصی از فیلم در طی خشک کردن در آون آزمایشگاهی (K.M-85، پارس آزما، ایران) در دمای °C ۱۰۵ به کمک رابطه ۱ اندازه گیری شد.

$$MC = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad [1]$$

که در این رابطه W_1 وزن اولیه نمونه و W_2 وزن نمونه بعد از خشک کردن است.

اندازه گیری حلالیت فیلم‌ها

قطعات $2 \times 2 \text{ cm}^2$ از هر فیلم در دمای °C ۱۰۵ تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند (m_1). فیلم‌های خشک شده در ۵۰ ml آب مقطر غوطه‌ور و به مدت ۶ ساعت در دمای °C ۲۵ به آرامی هم زده شد. سپس باقیمانده فیلم‌ها در دمای °C ۱۰۵ تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند (m_2). مقدار حلالیت فیلم در آب (SW) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد (شهابی قهفرخی و همکاران ۲۰۱۵).

$$SW = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad [2]$$

اندازه گیری جذب آب

آزمون اندازه گیری جذب آب بر اساس اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از مشروط سازی در رطوبت نسبی ۵۰-۵۵٪ تعیین تعیین شد. قطعات $2 \times 2 \text{ cm}^2$ فیلم‌ها تا رسیدن به وزن ثابت (m_1) در محیطی با رطوبت نسبی صفر درصد (کلرید کلسیم) نگهداری شد. آنگاه نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم با رطوبت نسبی ۵۰-۵۵٪ تا رسیدن به وزن ثابت (m_2)، نگهداری شد. میزان جذب آب نمونه‌ها (MA) به کمک رابطه ۳ محاسبه شد (شهابی قهفرخی و همکاران ۲۰۱۵).

$$MA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad [3]$$

نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP^1)

آزمون نفوذ پذیری به بخار آب مطابق روش-1995 ASTM (method E96) به صورت وزن سنجی انجام شد.

با توجه به نگرانی هایی که در مورد استفاده از مواد نگهدارنده افزوده شده به مواد غذایی و مهاجرت چنین موادی از بسته بندی به ماده غذایی وجود دارد. لذا این پژوهش به دنبال آن است که بدون استفاده از بنزوات سدیم و صرفاً در محیط آبی با انجام واکنش های نوری، خصوصیات کاربردی فیلم نشاسته به عنوان یک ماده بسته بندی زیست تخریب پذیر بهبود داده شود.

مواد و روش‌ها

مواد

نشاسته گندم (۱۱ تا ۱۳ درصد رطوبت) از شرکت نشاسته البرز تهیه شد. نیترات منیزیم و گلیسرول از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. کلرید سدیم و کلرید کلسیم از شرکت دکتر مجلی (ایران) تهیه شد. برای انجام واکنش های پلیمریزاسیون نوری از لامپ فرابنفش در محدوده فرابنفش C با توان ۸ W استفاده شد.

تهیه فیلم

محلول ۵٪ (wt%) نشاسته در آب مقطر تهیه گردید. این محلول به مدت ۱۰ دقیقه در دمای °C ۸۰ هم زده شد. سپس ۴۰٪ (wt%) گلیسرول نسبت به ماده خشک کل به عنوان پلاستیسیزر به محلول اضافه گردید. آنگاه محلول نشاسته در معرض لامپ فرابنفش و در فاصله ۵ cm قرار داده شد. در این مدت با استفاده از همزن مغناطیسی، محلول‌های نشاسته هم زده شد و پس از ۱، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت تابش فرابنفش C داخل پلیت‌های میکروبی یکبار مصرف قالب گیری شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک گردید. پس از جدا کردن فیلم‌ها از پلیت و قبل از تمامی آزمون‌ها، فیلم‌ها در یک دسیکاتور با استفاده از محلول اشباع نیترات منیزیم در دمای °C ۲۵، در رطوبت نسبی ۵۰-۵۵٪ به مدت حداقل ۴۸ ساعت مشروط شدند.

اندازه گیری ضخامت فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌ها به وسیله یک میکرومتر دستی با دقت ۰/۰۱ mm در ۱۰ نقطه تصادفی اندازه گیری شد.

¹ Water Vapor Permeability (WVP)

فاصله بین دو فک دستگاه ۵۰ mm و سرعت حرکت فک-ها ۱۰ mm/min انتخاب شد. فاکتورهای شامل استحکام کششی (TS)³، درصد ازدیاد طول (EB)⁴، مدول یانگ (YM)⁵ و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن (TEB)⁶ با استفاده از روابط ۹-۶ به دست آمدند.

$$TS = \frac{F_{Max}}{A_{Min}} \quad [۶]$$

$$EB = \frac{L_{Max}}{L_0} \times 100 \quad [۷]$$

$$YM = \frac{\text{stress}}{\text{strain}} \quad [۸]$$

$$TEB = A_{Stress-Strain} \quad [۹]$$

که در این روابط، F_{Max} حداکثر نیروی اعمال شده قبل از پاره شدن، A_{Min} حداقل سطح مقطع نمونه، L_{Max} طول نمونه در لحظه پاره شدن، L_0 طول اولیه نمونه، Stress مقدار تنش اعمال شده در محدوده خطی، Strain مقدار کرنش در محدوده خطی و $A_{Stress-Strain}$ مساحت سطح زیر نمودار تنش به کرنش است.

اندازه گیری ویسکوزیته ذاتی^۶

برای به دست آوردن ویسکوزیته ذاتی نمونه‌ها، از محلول‌های فیلم ساز، غلظت‌های مختلف تهیه شد. زمان عبور حلال (t_{slv}) و محلول‌ها (t_{slu}) در بین دو خط نشان یک ویسکومتر لوله موئین آبلود در دمای ۲۰ °C اندازه گیری شد. ویسکوزیته نسبی (η_{rel})^۷ از نسبت زمان جریان محلول‌ها به حلال برای غلظت‌های مختلف محاسبه شد. با استفاده از معادلات هاگینز^۸ (معادله ۱۰) و کرامر^۹ (معادله ۱۱) و با رسم منحنی تغییرات $\frac{\ln(\eta_{rel})}{C}$ و $\frac{\eta_{sp}}{C}$ بر حسب غلظت و از محل تلاقی امتداد این منحنی‌ها با محور عرضی، مقدار ویسکوزیته ذاتی به دست آمد (رئو ۲۰۱۰).

برای انجام آزمایش، درون ویال‌هایی با قطر ۱۳ mm و ارتفاع ۴۵ mm، کلرید کلسیم خشک ریخته شد. نمونه فیلم‌ها به صورت گرد بریده و در دهانه ویال به وسیله چسب دو طرفه چسبانده شد. به این ترتیب درون ویال‌ها رطوبت نسبی صفر درصد وجود داشت. آنگاه ویال‌ها درون دسیکاتور حاوی آب نمک اشباع با رطوبت نسبی ۷۵٪ و دمای ۲۵ °C قرار گرفتند. به این ترتیب اختلاف فشار بخار آب ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال در دو سمت فیلم ایجاد شد. در بازه زمانی ۲۴ ساعت، هر ساعت یک بار ویال‌ها به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ g وزن شد. آنگاه نمودار افزایش وزن ویال در برابر زمان رسم شد. با استفاده از رابطه‌های ۴ و ۵ به ترتیب آهنگ عبور بخار آب (WVTR)^۱ و نفوذ پذیری به بخار آب (WVP) محاسبه شد.

$$WVTR = \frac{S}{A} \quad [۴]$$

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P} \quad [۵]$$

که در اینجا S شیب منحنی افزایش وزن ویال در برابر زمان، A مساحت دهانه ویال، X میانگین ضخامت فیلم و ΔP اختلاف فشار بخار در دو سوی فیلم معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال است.

تعیین خواص مکانیکی فیلم‌ها

ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های فیلم از طریق آزمون‌های کششی با استفاده از یک دستگاه ارزیابی مکانیکی (STM-250، سنتام، ایران) و بر اساس روش استاندارد ۸۸۲ ASTM D تعیین شد. ابتدا فیلم‌ها به شکل مستطیل با طول ۱۰۰ mm و عرض ۱۰ mm بریده شدند. نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم با رطوبت نسبی ۵۵-۵۰٪ به مدت حداقل ۴۸ ساعت مشروط شدند.

⁶ Intrinsic viscosity

⁷ Relative viscosity

⁸ Huggins

⁹ Kraemer

¹ Water Vapor Transfer Rate (WVTR)

² Tensile strength (TS)

³ Elongation at break (EB)

⁴ Young's modulus (YM)

⁵ Tensile energy to break (TEB)

خطی وجود دارد (رائو ۲۰۱۰). بنابراین روشن است که با تابش پرتوی فرابنفش، پیوندهای گلوکوسیدی بین زنجیره‌های نشاسته شکسته می‌شود و برخی مونوساکاریدها و دی‌ساکاریدها تشکیل می‌شود که باعث کاهش وزن مولکولی و به تبع آن ویسکوزیته ذاتی می‌گردد. نتایج حاصل با یافته‌های برتولینی و همکاران (۲۰۰۱) مطابقت دارد. این محققین مشاهده کردند که ویسکوزیته ذاتی نشاسته‌های ذرت و کاساوا تحت تابش پرتوی فرابنفش کاهش می‌یابد. شهابی قهفرخی و همکاران (۲۰۱۵) نیز مشاهده کردند که تابش گاما باعث کاهش ویسکوزیته ذاتی فیلم‌های کفیران می‌گردد. این محققین علت این کاهش را شکستن زنجیره‌های بیوپلیمری تحت تابش، و در نتیجه کاهش وزن مولکولی دانسته اند.

زاویه تماس

تعیین خصوصیات کشش سطحی از طریق اندازه گیری زاویه تماس می‌تواند یک معیار مناسب برای تعیین میزان حساسیت به رطوبت فیلم‌های بیوپلیمری باشد (پرووال و همکاران ۲۰۰۲). زاویه تماس نیروهای غیرکواالانسی بین مایع و لایه اول مواد را اندازه گیری می‌کند. در صورتی که بین دو فاز تعامل قوی برقرار باشد، قطره آب بر روی سطح ماده پخش می‌شود و آنرا تر می‌کند (شیونکوسکا و همکاران ۲۰۱۰). افزایش زاویه تماس قطره آب با فیلم نشان دهنده افزایش خصوصیات آب‌گریزی سطح فیلم‌ها می‌باشد و می‌توان گفت که چنین فیلمی قابلیت بیشتری برای بسته‌بندی مواد غذایی را دارد.

نتایج حاصل از اندازه گیری زاویه تماس قطره آب با سطح فیلم‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. اصلاح فیلم نشاسته به وسیله پلیمریزاسیون نوری باعث افزایش زاویه تماس قطره آب و فیلم شده است. همانطور که در جدول ۱ مشخص است زاویه تماس فیلم نشاسته ۸۷/۶۷ درجه بود که این مقدار پس از پرتودهی به مدت یک

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H[\eta]^2 C \quad [10]$$

$$\frac{\ln(\eta_{rel})}{C} = [\eta] + K_K[\eta]^2 C \quad [11]$$

در این روابط، $[\eta]$ ویسکوزیته ذاتی، η_{sep} ویسکوزیته مخصوص، η_{rel} ویسکوزیته نسبی، K_H و K_K ضرایب کرامر و هاگینز و C غلظت محلول است.

اندازه گیری زاویه تماس

به منظور اندازه گیری زاویه تماس فیلم‌ها از روش قطره چسبنده^۱ که یک روش رایج در تعیین ویژگی ترشوندگی سطوح جامد می‌باشد استفاده شد. ۵ میکرولیتر آب مقطر به صورت یک قطره بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد و از زاویه تماس قطره با فیلم، با دوربین (AM2111، Dino-Light، تایوان) عکس گرفته شد. برای محاسبه زاویه تماس قطره آب با فیلم از نرم‌افزار (ImageJ 1.40g نسخه Java 1.6.0_05) استفاده شد. زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خطی که در راستای سطح فیلم رسم می‌شود نشان دهنده زاویه تماس است.

تجزیه و تحلیل آماری

در این مطالعه، به منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها از روش ANOVA در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده و به منظور مقایسه میانگین داده‌ها از روش دانکن در سطح احتمال ۹۵٪ استفاده شد. برای آنالیز داده‌ها از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ استفاده شد.

نتایج و بحث

ویسکوزیته ذاتی

ویسکوزیته ذاتی بیانگر بینشی از حجم هیدرودینامیکی اشغال شده توسط یک پلیمر است. (پیئرماریا و همکاران ۲۰۰۸) همانطور که در جدول ۱ مشخص است مقادیر ویسکوزیته ذاتی نمونه‌ها با افزایش زمان تابش دهی به طور معنی داری کاهش یافته است. طبق معادله مارک-هوینک، بین ویسکوزیته ذاتی و وزن مولکولی یک رابطه

¹ Sessile drop

تابش فرابنفش، زاویه تماس صفحات نشاسته‌ای، در بالاترین مقدار است و با افزایش دوز تابش، رفته‌رفته کاهش یافته است.

ساعت به ۱۰۵/۳۳ درجه رسید که نشان دهنده بهبود خصوصیات آبگریزی سطحی فیلم است. نتایج پژوهش حاضر با نتایج ژو و همکاران (۲۰۰۹) نیز هماهنگی بسیار خوبی دارد. آن‌ها نیز مشاهده کردند که در سطوح پایین

جدول ۱- تاثیر زمان های مختلف تابش فرابنفش C بر روی ویسکوزیته ذاتی محلول فیلم سازی و زاویه تماس فیلم نشاسته^{۱،۲}

ویسکوزیته ذاتی (dl/g)	زاویه تماس (درجه)	مدت زمان تابش (ساعت)
۳۷/۰±۹۶/۹۱a	۸۷/۲±۶۷/۵۲d	۰
۳۳/۱±۹۳/۰۹b	۱۰۵/۱±۳۳/۵۳a	۱
۲۷/۰±۷۶/۴۰c	۹۰/۱±۳۳/۵۳c	۶
۲۶/۰±۶۵/۳۵c	۹۳/۱±۶۷/۵۳c	۱۲
۲۰/۰±۸۴/۰۵۸d	۹۸/۲±۳۳/۰۸b	۲۴

۱ در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ اختلاف معنادار با هم دارند.

۲ میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

اصلاح بیوپلیمرها دارد (شهابی قهفرخی و همکاران ۲۰۱۵، شیونکوسکا و همکاران ۲۰۱۰ و ژای و همکاران ۲۰۰۴).

یکی از مشکلات مهم در استفاده از بیوپلیمرها، تمایل به جذب آب بالا در آن‌ها است. بنابراین ایجاد راهکاری برای افزایش مقاومت بیوپلیمرها نسبت به آب، بسیار مهم است (تانگ و همکاران ۲۰۰۸). همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است؛ جذب آب در فیلم‌های اصلاح شده با تابش فرابنفش در مقایسه با نمونه شاهد به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر است. ولی با افزایش زمان پرتودهی مقدار جذب آب افزایش یافته است. به نظر می‌رسد پرتوهای یونیزه کننده با ایجاد اتصالات عرضی موجب تشدید خصوصیات هیدروفوبی در پلی ساکاریدها می‌شود (شهابی قهفرخی و همکاران ۲۰۱۵). این نتایج با تغییرات خصوصیات مکانیکی و زاویه تماس نمونه‌ها انطباق خوبی دارد. در تحقیقات پیش از این نیز نشان داده است که استفاده از پرتوهای یونیزه کننده موجب کاهش حساسیت بیوپلیمرها نسبت به رطوبت می‌شود (کیم و همکاران ۲۰۰۸، ناوایات و تاوین ۲۰۱۳ و شهابی قهفرخی

خصوصیات فیزیکی فیلم‌ها

نتایج حاصل از اندازه گیری ضخامت، محتوای رطوبت، حلالیت در آب و جذب آب فیلم نشاسته و فیلم نشاسته اصلاح شده به وسیله پلیمریزاسیون نوری در جدول ۲ نشان داده شده است. ضخامت فیلم‌های اصلاح شده با افزایش زمان تابش فرابنفش، کاهش یافته است. چنین تغییراتی بیانگر افزایش تراکم ساختاری با افزایش زمان پرتودهی است.

هر چند محتوای رطوبت فیلم‌های تحت تابش فرابنفش به طور قابل توجهی کمتر از فیلم شاهد بوده است. ولی با افزایش زمان پرتودهی مقدار رطوبت به طور قابل توجهی افزایش یافته است. به نظر می‌رسد کاهش رطوبت به دلیل تاثیر تابش فرابنفش در افزایش خواص آبگریزی فیلم‌ها، ازدیاد تراکم ساختاری و کاهش فضاهاى خالی برای نگهداری آب در ریزساختار باشد (لی و همکاران ۲۰۱۱). روند افزایشی در مقدار رطوبت در زمان‌های بالاتر می‌تواند به دلیل اثر تخریبی تابش فرابنفش در مدت زمان طولانی باشد. این نتایج هم خوانی خوبی با تحقیقات پیش از این در زمینه استفاده از پرتوهای یونیزه کننده در

می‌شود. آن‌ها دلیل این امر را تخریب مناطق آمورف و کریستالی بیوپلیمر تحت تابش در دوزهای بالا گزارش کردند. با این حال دیاز و همکاران (۲۰۱۶)، بر خلاف نتایج این مطالعه، مشاهده کردند که تابش فرابنفش در دوزهای بالا باعث کاهش حلالیت فیلم‌های پروتئین آب پنیر می‌شود. آنان تشکیل پیوندهای دی سولفید در ساختار فیلم را دلیل کاهش حلالیت گزارش کردند. به نظر می‌رسد این عدم هم خوانی به دلیل نوع بیوپلیمر مورد استفاده و روش تولید فیلم باشد.

در طی مطالعات قبلی گزارش شده است که تیمار نشاسته با تابش فرابنفش، در حضور یا عدم حضور حساسگر نوری، موجب تغییرات در برخی خواص فیزیکی و کاربردی شده است (گولاپ و همکاران ۱۹۹۳ و فای دورویچ و همکاران ۱۹۹۹). هر چند برخی از نتایج پیش از این با هم متناقض هستند ولی علت این تفاوت‌ها ممکن است به خاطر تفاوت در نوع پلیمرها، نوع لامپ پرتوی فرابنفش، نحوه تولید فیلم و مدت زمان پرتو دهی باشد.

و همکاران (۲۰۱۵). مقاومت بیوپلیمرها خوراکی و زیست تخریب‌پذیر در برابر حلالیت در آب جهت محافظت از مواد غذایی با فعالیت آبی بالا، یک ویژگی مهم می‌باشد. از طرف دیگر حلالیت فیلم‌ها در آب در مواقعی که از فیلم‌های خوراکی و زیست تخریب‌پذیر جهت نگهداری مواد محلول در آب استفاده می‌شود؛ از اهمیت بالایی برخوردار است (لی و همکاران ۲۰۱۱). همانطور که در جدول ۲ مشخص است به جز استفاده از ۱ ساعت پرتو دهی فرابنفش، در سایر موارد پرتو دهی نه تنها نتوانسته است مقدار حلالیت را کاهش دهد بلکه نتوانسته است به طرز قابل توجهی حلالیت را افزایش دهد. به نظر می‌رسد این افزایش به دلیل تخریب مناطق آمورف نشاسته تحت تابش فرابنفش در زمانهای طولانی باشد (برتولینی و همکاران ۲۰۰۱) نتایج این مطالعه با یافته‌های شهابی و همکاران (۲۰۱۵) هم خوانی خوبی دارد. این محققین مشاهده کردند که تابش گاما در دوزهای بالا باعث افزایش حلالیت فیلم‌های حاصل از بیوپلیمر کفیران

جدول ۲- خصوصیات فیزیکی فیلم نشاسته تولید شده با تابش UV-C در ساعات مختلف تابش دهی^{۱،۲}

مدت زمان تابش (ساعت)	مقدار ضخامت (mm)	میزان رطوبت (%)	میزان جذب آب (%)	میزان حلالیت (%)
۰	۰/۰±۱۵/۰۱a	۱۸/۱±۱۶/۲۹a	۱۳/۰±۹۴/۲۴a	۱۸/۰±۸۴/۴۳b
۱	۰/۰±۱۲/۰۰b	۱۳/۰±۳۷/۷۵c	۹/۱±۵۴/۳۳c	۱۷/۰±۶۶/۳۱c
۶	۰/۰±۱۲/۰۱b	۱۴/۰±۸۹/۸۳bc	۱۱/۰±۷۵/۱۴b	۱۸/۰±۱۰/۰۵bc
۱۲	۰/۰±۱۳/۰۱ab	۱۵/۱±۵۷/۰۶b	۱۱/۰±۵۸/۴۳b	۱۸/۰±۲۲/۶۰bc
۲۴	۰/۰±۱۳/۱۷ab	۱۶/۰±۷۵/۹۲ab	۱۱/۰±۶۹/۱۱b	۲۲/۰±۵۹/۸۳a

-۱ در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ اختلاف معنادار با هم دارند.

-۲ میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

شاهد بوده است ولی با افزایش زمان پرتو دهی، این مقادیر به شکل قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. در مقابل درصد ازدیاد طول در فیلم‌های اصلاح شده با تابش فرابنفش در مقایسه با نمونه شاهد به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر است ولی با افزایش زمان پرتو دهی درصد ازدیاد طول کاهش یافته است. اصلاح فیلم نشاسته

خصوصیات مکانیکی فیلم‌ها

در جدول ۳ نتایج حاصل از اندازه گیری استحکام کششی، درصد افزایش طول در نقطه پاره شدن، مدول یانگ و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن نمونه‌ها نشان داده شده است. هرچند مقاومت کششی و مدول یانگ فیلم‌های تحت تابش به طور قابل توجهی کمتر از فیلم

شهابی قهفرخی و همکاران ۲۰۱۵، ناوایات و تاوین ۲۰۱۳، شیونکوسکا و همکاران ۲۰۱۰ و کیم و همکاران (۲۰۰۸)، نتایج متفاوتی مشاهده شده است. علت این تفاوت‌ها ممکن است به خاطر نوع پرتو یونیزه کننده، نحوه تولید فیلم، مدت زمان پرتو دهی، نوع بیوپلیمر و استفاده یا عدم استفاده از حساسگر نوری باشد. به نظر می‌رسد استفاده از تکنولوژی تابش در بهبود خصوصیات مکانیکی فیلم‌های بیوپلیمری، با توجه به نوع کاربرد آن‌ها، کارآمد باشد.

بر خلاف نتایج این مطالعه خان و همکاران (۲۰۰۶) مشاهده کردند که استحکام کششی فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه نشاسته و پلی وینیل الکل تیمار شده با تابش فرابنفش در ابتدا با افزایش شدت تابش افزایش یافت و پس از رسیدن شدت تابش به حداکثر مقدار خود، استحکام کششی کاهش یافت. این محققین دلیل افزایش استحکام کششی را افزایش تراکم اتصالات عرضی در زنجیره‌های پلیمری اعلام کردند. به نظر می‌رسد این عدم هم خوانی به دلیل ترکیب کامپوزیت و نحوه تولید فیلم باشد. با این حال آن‌ها مشاهده کردند که درصد ازدیاد طول فیلم‌های تیمار شده با تابش افزایش یافت.

به وسیله پلیمریزاسیون نوری باعث افزایش مقادیر انرژی کششی در لحظه پاره شدن شده است، هرچند این افزایش معنی دار نبود. به نظر می‌رسد که در این مطالعه پیوندهای گلوکوزیدی نشاسته پس از تابش با دریافت انرژی شکسته و تخریب شده‌اند که این امر کاهش مقاومت کششی فیلم‌ها را در پی داشته است. از طرف دیگر با شکسته شدن پیوندهای گلوکوزیدی بین گلوکزها در زنجیره اصلی نشاسته، غلظت مونوساکاریدها و دی-ساکاریدهای تشکیل شده افزایش می‌یابد و از آنجایی که این مونوساکاریدها و دی-ساکاریدها می‌توانند نقش پلاستی سایزری داشته باشند، انعطاف پذیری و تحرک زنجیره‌های پلیمری افزایش می‌یابد که این تئوری با افزایش مقادیر زیاد طول پس از تابش، قابل توجیه است. در طی مطالعات گذشته نیز مشخص شده است که تابش فرابنفش باعث تخریب نوری نشاسته می‌شود که نتیجه آن شکستن پیوندهای گلوکوسیدی به همراه کوتاه شدن زنجیره‌های آمیلوز است (بات و کریم ۲۰۰۹). در طی مطالعات متعددی که با هدف بررسی تاثیر پرتوهای یونیزه کننده در بهبود خصوصیات مکانیکی فیلم‌های بیوپلیمری صورت گرفته است (دیان و همکاران ۲۰۱۶،

جدول ۳- خصوصیات مکانیکی فیلم نشاسته تولید شده با تابش UV-C در ساعات مختلف تابش دهی^{۱،۲}

مدت زمان تابش (ساعت)	مقاومت کششی (MPa)	درصد افزایش طول (%)	مدول یانگ (MPa)	انرژی کششی در نقطه پاره شدن (MJ)
۰	۵/۰±۷۴/۲۲a	۳۵/۲±۸۴/۳۹c	۱۲۰/۸±۲۲/۲۷a	۱/۰±۰۱/۲۰a
۱	۳/۰±۰۴/۵۴c	۵۴/۶±۳۸/۳۷a	۳۵/۸±۹۳/۱۷d	۱/۰±۳۷/۴۰a
۶	۳/۰±۷۳/۸۲bc	۴۷/۵±۱۸/۶۱ab	۵۵/۱۳±۲۸/۰۲cd	۱/۰±۲۱/۱۷a
۱۲	۴/۱±۲۴/۰۱bc	۴۰/۶±۶۲/۶۰bc	۷۴/۱۳±۸۶/۲۸bc	۱/۰±۳۶/۳۸a
۲۴	۴/۰±۹۴/۲۰ab	۳۹/۵±۴۹/۲۶bc	۸۴/۱۲±۰۰/۴۸b	۱/۰±۴۰/۲۲a

۱- در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ اختلاف معنادار با هم دارند.

۲- میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

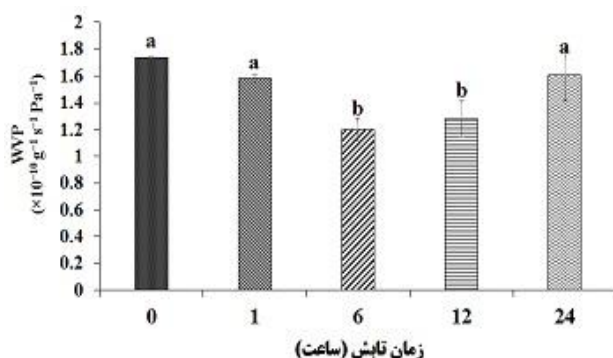
و اتمسفر اطرافش است. بنابراین نفوذپذیری به بخار آب در مواد بسته‌بندی باید تا حد ممکن کم باشد (ژو و همکاران ۲۰۰۹). فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر تولید شده

نفوذ پذیری به بخار آب

یکی از مهمترین کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی به حداقل رساندن انتقال رطوبت بین غذای بسته‌بندی شده

آبدوستی مانند گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره‌های نشاسته باشد. ولی پس از آن به دلیل آسیب دیدگی شدید زنجیره نشاسته و تولید مونو و دی‌ساکاریدهایی که نقش پلاستی‌سایزری دارند مقدار نفوذ پذیری به بخار آب افزایش یافته است. بر خلاف نتایج پژوهش حاضر، دیان و همکاران تاثیر معنی‌داری از تابش فرابنفش بر روی نفوذ پذیری به بخار آب در فیلم‌های پروتئین آب پنی‌ر مشاهده نکردند به نظر می‌رسد این عدم هم‌خوانی به دلیل تفاوت در نوع پلیمر مورد استفاده و روش تولید فیلم باشد. کیم و همکاران (۲۰۰۸) نیز تاثیر تابش گاما بر روی مقادیر نفوذ پذیری به بخار آب فیلم‌های نشاسته را بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند که تابش به طور معنی‌داری مقادیر نفوذ پذیری به بخار آب فیلم‌ها را کاهش می‌دهد. این محققین دلیل این امر را متراکم شدن ساختار پلیمر تحت تابش دانستند.

از پلی‌ساکاریدها بسیار به آب حساس هستند و قدرت سد کنندگی ضعیفی نسبت به بخار آب دارند. این مشکلات به دلیل ماهیت آب دوست مواد تشکیل دهنده این فیلم‌ها و مقادیر قابل توجه پلاستی‌سایزهای آب دوست در فیلم‌ها می‌باشد (گیولبرت و همکاران ۱۹۹۶). مقادیر نفوذ پذیری به بخار آب فیلم‌های نشاسته تولید شده در زمان‌های مختلف پرتو دهی در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد تابش فرابنفش باعث کاهش مقادیر نفوذ پذیری به بخار آب شده است. نفوذ پذیری به بخار آب برای فیلم نشاسته ($10^{-10} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) $1/74$ بوده است. که با افزایش زمان پرتو دهی به ۶ ساعت به $1/2 (\times 10^{-10} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ کاهش یافته است. پس از آن نفوذ پذیری به بخار آب تا $10^{-10} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ $1/61$ افزایش یافته است. به نظر می‌رسد کاهش مشاهده شده تا ۶ ساعت به دلیل کاهش استخلاف‌های



شکل ۱- مقادیر نفوذ پذیری به بخار آب فیلم‌های تولید شده در ساعات مختلف تابش دهی

نتیجه گیری

زاویه تماس آب، میزان رطوبت، جذب آب و حلالیت در آب) باشد حتماً از زمان‌های کمتر که در این تحقیق یک ساعت مناسب‌ترین است، استفاده می‌شود ولی اگر هدف تقویت خصوصیات مکانیکی (مدول یانگ و مقاومت به کشش) فیلم باشد حتماً از زمان‌های طولانی که در این تحقیق ۲۴ ساعت مناسب‌ترین است، استفاده می‌شود. از این رو بر اساس کاربرد فیلم می‌بایستی زمان پرتو دهی را تعیین کرد.

در این مطالعه، خواص کاربردی فیلم نشاسته اصلاح شده به وسیله پلیمریزاسیون نوری به عنوان یک ماده بسته بندی زیست تخریب پذیر مورد مطالعه قرار گرفت. استفاده از فرابنفش در مدت زمان کوتاه باعث بهبود برخی از خصوصیات و تضعیف برخی خصوصیات دیگر فیلم شده است بنابراین اگر هدف بهبود خصوصیات وابسته به آب فیلم نشاسته (نفوذ پذیری به بخار آب،

منابع مورد استفاده

- ASTM, 1995. Annual Book of ASTM. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E96-95.
- Almasi H, Ghanbarzadeh B and Entezami AA, 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules* 46, 1-5.
- Averous L and Boquillon N, 2004. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers* 56, 111-122.
- Bertolini AC, Mestres C, Raffi J, Buléon A, Lerner D and Colonna P. 2001. Photodegradation of cassava and corn starches. *Journal of agricultural and food chemistry* 49, 675-682.
- Bhat R and Karim A, 2009. Impact of radiation processing on starch. *Comprehensive reviews in food science and food safety* 8, 44-58.
- Campos A, Marconcini J, Martins-Franchetti S and Mattoso L, 2012. The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. *Polymer Degradation and Stability* 97, 1948-1955.
- Castillo LA, López OV, Ghilardi J, Villar MA, Barbosa SE and García MA, 2015. Thermoplastic starch/talc bionanocomposites. Influence of particle morphology on final properties. *Food Hydrocolloids* 51, 432-440.
- Díaz O, Candia D and Cobos Á, 2016. Effects of ultraviolet radiation on properties of films from whey protein concentrate treated before or after film formation. *Food Hydrocolloids* 55, 189-199.
- Fei P, Shi Y, Zhou M, Cai J, Tang S and Xiong H., 2013. Effects of nano-TiO₂ on the properties and structures of starch/poly (ϵ -caprolactone) composites. *Journal of Applied Polymer Science* 130, 4129-4136.
- Fiedorowicz M, Tomasik P, You S and Lim ST, 1999. Molecular distribution and pasting properties of UV-irradiated corn starches. *STARCH-STUTTGART*- 51, 126-131.
- Gholap A, Marondeze L and Tomasik P, 1993. Dextrinization of starch with nitrogen laser. *Starch-Stärke* 45, 430-432.
- Guilbert S, Gontard N and Gorris LG, 1996. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *LWT-Food Science and Technology* 29, 10-17.
- Khan MA, Bhattacharia S, Kader M and Bahari K, 2006. Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend. *Carbohydrate polymers* 63, 500-506.
- Kim JK, Jo C, Park HJ and Byun MW, 2008. Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of a starch-based film. *Food Hydrocolloids* 22, 248-254.
- Kovács V, Gondor OK, Szalai G, Majláth I, Janda T and pál M, 2014. UV-B radiation modifies the acclimation processes to drought or cadmium in wheat. *Environmental and Experimental Botany* 100, 122-131.
- Li Y, Jiang Y, Liu F, Ren F, Zhao G and Leng X, 2011. Fabrication and characterization of TiO₂/ whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids* 25, 1098-1104.
- Marsh K and Bugusu B, 2007. Food packaging—roles, materials, and environmental issues. *Journal of food science* 72, R39-R55.
- Motedayen AA, Khodaiyan F and Salehi EA, 2013. Development and characterisation of composite films made of kefir and starch. *Food chemistry* 136, 1231-1238.
- Nair B, 2000. Final report on the safety assessment of Benzyl Alcohol, Benzoic Acid, and Sodium Benzoate. *International Journal of Toxicology* 22, 345-352.
- Nawapat D and Thawien W, 2013. Effect of UV-treatment on the properties of biodegradable rice starch films. *Int Food Res J* 20, 1313-1322.
- Niazi MBK and Broekhuis AA, 2015. Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starch films. *European Polymer Journal* 64, 229-243.
- Péroval C, Debeaufort F, Despré D and Voilley A, 2002. Edible arabinoxylan-based films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure, and other physical characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 3977-3983.
- Piermaria JA, Mariano L and Abraham AG, 2008. Gelling properties of kefir, a food-grade polysaccharide obtained from kefir grain. *Food Hydrocolloids* 22, 1520-1527.

- Rao MA, 2010. Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications: principles and applications. Springer Science & Business Media.
- Ray SS and Bousmina M, 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science* 50, 962-1079.
- Reddy N and Yang Y, 2010. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry* 118, 702-711.
- Shahabi-Ghahfarrokhi I, Khodaiyan F, Mousavi M and Yousefi H, 2015. Effect of γ -irradiation on the physical and mechanical properties of kefiran biopolymer film. *International journal of biological macromolecules* 74, 343-350.
- Sionkowska A, Skopinska-Wisniewska J, Planecka A and Kozłowska J, 2010. The influence of UV irradiation on the properties of chitosan films containing keratin. *Polymer Degradation and Stability* 95, 2486-2491.
- Siracusa V, Rocculi P, Romani S and Dalla Rosa M, 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology* 19, 634-643.
- Suppakul P, Miltz J, Sonneveld K and Bigger SW, 2003. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. *Journal of food science* 68, 408-420.
- Tang S, Zou P, Xiong H and Tang H, 2008. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers* 72, 521-526.
- Tharanathan RN, 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology* 14, 71-78.
- Xie F, Pollet E, Halley PJ and Avérous L, 2013. Starch-based nanobiocomposites. *Progress in Polymer Science* 38, 1590-1628.
- Zhai M, Zhao L, Yoshii F and Kume T, 2004. Study on antibacterial starch/chitosan blend film formed under the action of irradiation. *Carbohydrate Polymers* 57, 83-88.
- Zhou J, Ma Y, Zhang J and Tong J, 2009a. Influence of surface photocrosslinking on properties of thermoplastic starch sheets. *Journal of applied polymer science* 112, 99-106.
- Zhou J, Wang S and Gunasekaran S, 2009b. Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles. *Journal of food science* 74, N50-N56.

Production of starch film by photochemical reactions: Physicochemical characterization

V Goudarzi¹ and I Shahabi-Ghahfarrokhi^{2*}

Received: June 05, 2014 Accepted: July 13, 2015

¹MSc Student, Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran

²Assistant Professor, Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran

*Corresponding author: Email: i.shahabi@znu.zc.ir

Abstract

Environmental pollutions and limitation of petroleum resource were brought about development of biobased polymers and progress in reducing dependence to fossil fuels. In current study, the functional properties of modified starch by photochemical reactions as a biodegradable food packaging material were investigated. Starch film-forming solutions were exposed to ultraviolet C (UV-C) ray with a wavelength range 100 to 280 nm for different times (1, 6, 12, and 24 h). Tensile strength and Young's modulus of the film specimens were decreased with increasing irradiation time. Elongation at break, and tensile energy to break of the film specimens were increased, simultaneously. Hydrophobicity, moisture sensitivities, and water vapor permeability of starch films, were improved with UV-C irradiation. It can be concluded, UV-C is an easy and accessible process to modify starch-based biodegradable films.

Keywords: Photochemical reaction, Ultraviolet radiation, Biodegradable polymer