

تولید فیلم‌های خوراکی زیست تخریب پذیر از محصولات بر پایه ذرت و بررسی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی آنها

فرشته حسینی^۱، محمد باقر حبیبی نجفی^۲، عبدالرسول ارومیه‌ای^۳، مهدی نصیری محلاتی^۴ و مسعود یاورمنش^۲

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۱۲

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ به ترتیب استاد و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

^۳ دانشیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرآیند، گروه پلاستیک

^۴ استاد گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

*مسئول مکاتبه: Email: fereshtehosseini@yahoo.com

چکیده

در سال‌های اخیر پلیمرهای طبیعی نظیر نشاسته به عنوان جایگزین‌هایی برای پلاستیک‌های حاصل از مشتقات نفتی در تولید فیلم‌های بسته بندی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در حال حاضر نشاسته‌های اصلاح شده مختلف با ویژگی‌های کاربردی جدید به بازار عرضه شده‌اند که می‌توانند در تولید فیلم‌های مذکور مورد استفاده قرار گیرند. در این پژوهش چهار نوع فیلم خوراکی از نشاسته معمولی، نشاسته پری ژلاتینه، نشاسته اکسید شده و آرد ذرت تهیه شده و ویژگی‌های مختلف فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های حاصل مورد مقایسه قرار گرفت. بررسی نتایج نشان داد که فیلم نشاسته اکسید شده به دلیل ظاهر مطلوب و شفافیت بالا مناسب بوده، اما حلالیت زیاد و نفوذپذیری بالا به بخار آب و خواص مکانیکی ضعیف از مطلوبیت آن می‌کاهد. همچنین فیلم نشاسته پری ژلاتینه با وجود تشابه بسیاری از خواص با نشاسته معمولی، به دلیل انتقال بخار آب بالا و استحکام کششی ضعیف عملکرد مناسبی ندارد. فیلم آرد ذرت نیز از نظر بسیاری ویژگی‌ها با فیلم نشاسته معمولی قابل رقابت بود. همچنین کلیه تیمارها زیست تخریب پذیری بسیار خوبی از خود نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: فیلم خوراکی، نشاسته ذرت، نشاسته اکسید شده، زیست تخریب پذیر

Production of biodegradable edible films from corn based products and investigation of their physical and mechanical properties

F Hosseini^{1*}, MB Habibi Najafi², A Oromiehie³, M Nasiri mahalati⁴ and M Yavarmanesh²

Received: February 4, 2012 Accepted: July 3, 2013

¹PhD Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

²Professor and Assistance Professor respectively, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

³Associate Professor, Department of Plastic, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), Tehran, Iran

⁴Professor, Department of Agronomy, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

*Corresponding author: Email: fereshtehosseini@yahoo.com

Abstract

In recent years, natural biopolymers such as starch have been paid more attention as alternatives to the petroleum-derived plastics for packaging films production. Nowadays, different modified starches with novel characteristics were proposed to the market and could be used in producing edible films. In this study, four corn-based edible films namely corn starch, pregelatinized starch, oxidized starch and corn flour were compared in all their physical and mechanical properties. Results showed that films obtained from oxidized starch have good appearance and transparency but because of high solubility and water vapor permeability (WVP) besides poor mechanical properties, is not much favorable candidate. Pregelatinized corn starch films were similar in many characteristics to simple corn starch but their WVP were high and did not have appropriate tensile strength. Films from corn flour were compatible in many functional aspects to simple corn starch films. However, all four type films exhibit highly biodegradable property.

Keyword: Edible film, Corn starch, Oxidized starch, Biodegradable.

مقدمه

میان پلیمرهای طبیعی نظیر نشاسته به دلیل زیست تخریب پذیری بالا، ارزانی، در دسترس بودن، ایمنی مصرف و کاربرد آسان توجه زیادی را به خود معطوف داشته اند (رومروباستیدا و همکاران ۲۰۰۵).

نشاسته از جمله فراوانترین و ارزانتترین پلیمرهای موجود در طبیعت است که از واحدهای گلوکز آرایش یافته در دو شکل آمیلوز و آمیلوپکتین تشکیل شده است. ویژگی های عملکردی نشاسته به نسبت حضور این دو ماکرومولکول با وزن مولکولی بالا و شکل فیزیکی آنها در ساختار گرانیولی نشاسته مربوط می باشد. قابلیت تشکیل فیلم نشاسته به محتوی آمیلوز موجود در آن

تأثیرات مخرب محیطی ناشی از تجمع مواد پلاستیکی و غیر تخریب پذیر یکی از مهمترین نگرانی ها در جهان امروز است. حجم قابل توجهی از این زباله ها مربوط به پلیمرهای مورد استفاده در بسته بندی مواد غذایی می باشند، از این رو در سالهای اخیر متخصصان و دست اندرکاران صنعت غذا به دنبال یافتن جایگزین های زیست تخریب پذیر مناسب برای پلیمرهای سنتزی بوده اند. فیلم های زیست تخریب پذیر با گردش آب، دی اکسید کربن، اکسیژن و نیتروژن در زنجیره غذایی راه حل بالقوه ای برای رفع این نگرانی ها می باشند. در این

مواد و روش‌ها

مواد

نشاسته ذرت معمولی، نشاسته ذرت پری ژلاتینه و نشاسته ذرت اکسید شده از شرکت گلوکوزان و آرد ذرت از بازار محلی تهیه گردید. هیدروکسید سدیم، اسید کلریدریک، کلرید سدیم و... از شرکت مرک آلمان و آنزیم آلفا آمیلاز از شرکت سروا آمریکا خریداری شد.

تهیه فیلم‌های نشاسته

به منظور تهیه فیلم، محلول ۳٪ نمونه های نشاسته و آرد در آب مقطر سرد تهیه شده و به مدت ۱ دقیقه در دمای محیط کاملاً به هم زده شد تا محلولی یکنواخت حاصل شود. سپس مقدار ۳۰٪ وزنی/حجمی نشاسته و آرد، گلیسرول به عنوان نرم کننده^۱ به محلول افزوده شده و سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۵ دقیقه بر روی اجاق برقی حرارت داده شد تا ژل مناسب تشکیل شود. در نهایت مقدار ۱۰۰ میلی لیتر از ژل مذکور بر روی قالب تفلونی با ضخامت ۳۰۰ میکرون به طور یکنواخت پهن شده و به مدت ۴۸ ساعت در مجاورت هوا و دمای محیط خشک گردید تا فیلم های مورد نظر بدست آیند. تصاویر فیلم های تهیه شده در شکل (۱) قابل مشاهده است.

تعیین ضخامت و دانسیته

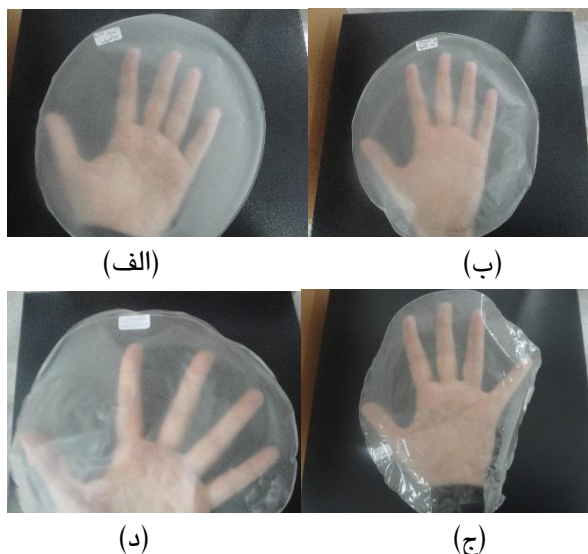
ضخامت فیلم های تولیدی توسط میکرومتر دیجیتال مدل IP54, China -QLR digit با دقت ۰/۰۰۱ میلی متر و در ۵ نقطه از نمونه های فیلم اندازه گیری گردید. دانسیته با استفاده از روش مولر و همکاران (۲۰۰۸) و رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

نسبت داده شده است (لوردین و همکاران ۱۹۹۵، رومروباستیدا و همکاران ۲۰۰۵، فو و همکاران ۲۰۱۱). در سال های اخیر پژوهشگران متعددی کاربرد نشاسته حاصل از منابع مختلف را برای تولید فیلم ها و پوشش های خوراکی به تنهایی (گارسیا و همکاران ۲۰۰۰، رومروباستیدا و همکاران ۲۰۰۵، دیاس و همکاران ۲۰۱۰) و یا بصورت کامپوزیت با دیگر پلیمرهای طبیعی و ترکیبات مختلف (مالی و همکاران ۲۰۰۵، لافارگ و همکاران ۲۰۰۷، تالجا و همکاران ۲۰۰۸، هرناندز و همکاران ۲۰۰۸، قنبرزاده و همکاران ۲۰۱۰) مورد بررسی قرار داده و ویژگی های عملکردی و مکانیکی فیلم های حاصل را تعیین نموده اند. در این میان فیلم های حاصل از نشاسته ذرت عملکرد خوبی از خود نشان داده اند (لیو و همکاران ۱۹۹۹، آنجلیر و همکاران ۲۰۰۶، برتوزی و همکاران ۲۰۰۷).

امروزه با توسعه محصولات غذایی، نشاسته های اصلاح شده ذرت با ویژگی های کاربردی جدید به بازار عرضه شده اند. همچنین مطالعات اندکی پیرامون استفاده از آرد که ترکیب همزمان پلی ساکارید، پروتئین و چربی می باشد به عنوان ماده اولیه در تولید فیلم خوراکی انجام شده است (بالدوین و همکاران ۱۹۹۵، دیاس و همکاران ۲۰۱۰). از آنجا که نشاسته معمولاً به عنوان یک ماده خام مناسب در ساختار فیلم های خوراکی مورد استفاده قرار می گیرد، فراهم نمودن اطلاعات مقایسه ای از انواع نشاسته ذرت موجود در بازار می تواند راهنمایی برای پژوهش های آینده در خصوص انتخاب نوع نشاسته ذرت برای استفاده در فیلم ها، پوشش ها و میکرو حامل های بر پایه نشاسته باشد. از این رو در این پژوهش با هدف مقایسه ویژگی های فیلم های زیست تخریب پذیر حاصل از محصولات متنوع ذرت، ۴ نوع فیلم خوراکی از نشاسته معمولی، نشاسته پری ژلاتینه، نشاسته اکسید شده و آرد ذرت تهیه شده و کلیه ویژگی های عملکردی و کاربردی فیلم های حاصل مورد بررسی قرار گرفت.

^۱-plasticizer



شکل ۱) فیلم تهیه شده از آرد ذرت (الف)، نشاسته پری ژلاتینه (ب)، نشاسته اکسید شده (ج)، نشاسته معمولی (د)

حلالیت فیلم در آب

میزان حلالیت فیلم‌ها در آب با استفاده از روش رومروباستیدا و همکاران (۲۰۰۵) تعیین گردید. درصد حلالیت از رابطه زیر محاسبه شد:

$$100 \times (\text{وزن نهایی} - \text{وزن اولیه}) / \text{وزن اولیه} = \text{درصد حلالیت (۲)}$$

پایداری در محلول‌های اسیدی و قلیایی

به این منظور قطعات با ابعاد یکسان (۲×۲ سانتیمتر) از فیلم‌ها تهیه و به مدت یک هفته در رطوبت نسبی صفر (دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم) نگهداری شدند. نمونه‌ها پس از توزین، در ارلن‌های محتوی ۲۵ سی سی محلول‌های ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک قرار گرفتند و به طور مداوم به مدت یک ساعت بر روی شیکر با دور ۵۰ rpm در دمای ۲۵ درجه به هم زده شدند (هو و همکاران ۲۰۰۹). قطعات باقیمانده فیلم با کمک فیلتر کاغذی از محلول جدا شده و تا رسیدن به وزن ثابت در آن ۶۰ درجه خشک و سپس توزین گردیدند. میزان پایداری فیلم‌ها در محلول‌های اسیدی و قلیایی بر اساس درصد حلالیت آنها در محلول‌های مذکور تعیین شد.

مقاومت در برابر نفوذ روغن

برای تعیین مقاومت فیلم‌ها ۵ میلی لیتر روغن گیاهی داخل لوله مک کارتی ریخته شده و درب لوله که منفذی به قطر ۱۸ میلی متر بر روی آن تعبیه شده بود، با قطعه‌ای از فیلم پوشانده شد. سپس لوله بصورت وارونه بر روی فیلتر کاغذی قرار داده شده و داخل دسیکاتور به مدت ۲ روز قرار گرفت. میزان نفوذپذیری در برابر روغن از رابطه زیر محاسبه شد:

$$Po = \frac{\Delta W \times FT}{A \times T} \quad (۳)$$

در این رابطه ΔW تغییر وزن کاغذ صافی (گرم)، FT ضخامت فیلم (میلی متر)، A مساحت تماس موثر (متر مربع) و T مدت زمان نخیره سازی (روز) می باشد (یان و همکاران ۲۰۱۱).

عبور نور و شفافیت

ویژگی ممانعت کنندگی در برابر نور مرئی در فیلم‌ها با استفاده از روش یان و همکاران (۲۰۱۱) و با استفاده از دستگاه UV-Vis اسپکتروفوتومتر مدل CAMSPECM550 ساخت انگلستان در طول موج تعیین شده اندازه گیری گردید. بدین منظور قطعات ۱×۴ سانتیمتری از فیلم‌ها بریده شده و ضخامت آنها در ۵

نفوذپذیری به بخار آب

میزان نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها بر اساس ASTM E96 (2001) و به روش دسیکانت^۱ تعیین شد. در این آزمایش ابتدا فیلم‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم که رطوبت نسبی ۵۳٪ ایجاد می‌کند، تعدیل رطوبتی گردیدند. برای انجام آزمایش از ظروف شیشه‌ای ویژه‌ای به قطر ۲/۵ و ارتفاع ۸ سانتیمتر استفاده شد. روی درپوش این ظروف منفذی به قطر ۱۸ میلی‌متر تعبیه شده بود که قطعه‌ای از فیلم مشروط شده در این منفذ قرار داده شد. در هر ظرف معادل ۴ گرم سولفات کلسیم که رطوبت نسبی معادل صفر ایجاد می‌کند، ریخته شد. سپس ظروف شیشه‌ای و محتویات آنها توزین شده و در داخل دسیکاتور حاوی محلول اشباع کلرید سدیم که رطوبت نسبی ۷۵٪ ایجاد می‌کند، قرار گرفتند. دسیکاتور داخل اینکوباتور ۲۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد و به مدت ۴ روز هر چند ساعت یکبار ظروف توزین گردیدند. میزان انتقال بخار آب از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$WVP = \frac{m L}{A t \Delta p} \left[\frac{g \text{ mm}}{m^2 d \text{ kPa}} \right] \quad (۸)$$

در این رابطه m میزان افزایش وزن ظروف بعد از گذشت زمان آزمون، L ضخامت فیلم، A مساحت موثر فیلم، t مدت زمان آزمون و Δp تفاوت فشار بخار بیرون و درون ظروف آزمایش می‌باشد.

ویژگی‌های مکانیکی

ویژگی‌های مکانیکی شامل مقاومت به کشش (TS) و درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%E) بر اساس استاندارد ASTM, D882 - 02 و با اندکی تغییرات به وسیله دستگاه بافت سنج LLOYD مدل RS 232 ساخت شرکت AMETEK آمریکا اندازه‌گیری گردید. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها از نظر میزان رطوبت

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. شفافیت از رابطه زیر محاسبه شد (هان و فلوروس ۱۹۹۷):

$$\text{Transparency} = \frac{A600}{X} \quad (۴)$$

در این معادله $A600$ میزان جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر و X متوسط ضخامت فیلم بر حسب میلی‌متر می‌باشد.

رنگ

رنگ نمونه‌های فیلم با استفاده از دستگاه هانترلب مدل colorflex ساخت امریکا و بصورت ارزش‌های CIELAB شامل L^* (روشنی)، a^* (قرمزی-سبزی) و b^* (زردی-آبی) ثبت گردید. نمونه پلاستیک شفاف سلفونان به عنوان شاهد انتخاب شده و تفاوت رنگ سنجی کل (ΔE) برای هر نمونه نسبت به نمونه شاهد از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (۵)$$

پارامتر C^* یا کروما از طریق تبدیل مختصات کارتیزین (a^* , b^*) به مختصات قطبی بر اساس فرمول زیر به دست آمد (زاردتو و روزا ۲۰۰۶):

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (۶)$$

همچنین ضریب سفیدی (whiteness index (WI) نمونه‌های فیلم بر اساس فرمول بولین و هاکسول (۱۹۹۸) از رابطه زیر تعیین گردید:

$$WI = 100 - \left[(100 - L)^2 + a^2 + b^2 \right]^{0.5} \quad (۷)$$

MSTAT-C و آزمون LSD در سطح $\alpha = 0.05$ صورت گرفت. برای رسم نمودارها از نرم افزار EXCEL استفاده شد.

نتایج و بحث

حلالیت فیلم‌ها در آب

نتایج آنالیز واریانس داده‌ها نشان داد که تفاوت حلالیت نمونه‌های فیلم محصولات مختلف ذرت در آب معنی‌دار است ($p < 0.05$). همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در میزان حلالیت فیلم‌های نشاسته معمولی، پری ژلاتینه و آرد ذرت تفاوت آماری معنی‌داری مشاهده نگردید، اما فیلم نشاسته اکسید شده به طور کامل در آب حل شد که این امر استفاده از آن را برای تولید فیلمها نامناسب می‌سازد، زیرا فیلم تولید شده بلافاصله در اثر تماس با سطح ماده غذایی مرطوب، حل شده و ساختار خود را از دست خواهد داد. لازم به ذکر است که به دلیل ویژگی آبدوستی نشاسته، فیلم‌های حاصل از آن قابلیت جذب آب و حلالیت بالایی از خود نشان می‌دهند که این امر کاربرد آنها را به تنهایی به عنوان پوشش و فیلم محدود می‌کند (شوگرن و همکاران ۱۹۹۳، مالی و همکاران ۲۰۰۵).

پایداری در محلول‌های اسیدی و قلیایی

هنگامی که نشاسته در ساختار یک فیلم طبیعی و خوراکی برای بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرد، ماده غذایی درون بسته بندی ممکن است کمی اسیدی و یا قلیایی باشد، این امر بر پایداری فیلم نشاسته تاثیرگذار خواهد بود.

از این رو در این مطالعه، پایداری فیلم‌های نشاسته در محلول‌های اسیدی و قلیایی ضعیف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۲ قابل مشاهده می‌باشد. فیلم‌های نشاسته در ابتدای قرار گرفتن در محیط قلیایی متورم شده و کمی افزایش حجم پیدا کردند اما در اثر گذشت زمان، مقاومت خود را از دست داده و حل شدند.

تعدیل گردیدند. فاصله بین دو فک قبل از شروع آزمون ۵۰ میلی‌متر، سرعت حرکت فک‌ها ۵۰ mm/min و سلول بار ۵۰ نیوتن تنظیم شد. مقاومت به کشش و درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی با روابط ذیل تعیین شدند:

$$\text{Tensile Strength} = \frac{\text{Maximum Load}}{\text{Cross sectional area of samples}} \quad (9)$$

$$\%E = \frac{\text{Elongation at breaking point}}{\text{original length}} \quad (10)$$

که Maximum load (بیشینه نیروی وارد شده به فیلم بر حسب نیوتن) و Cross-sectional area (سطح مقطع عرضی اولیه فیلم بر حسب متر مربع) Elongation at breaking point (مقدار اتساع تا لحظه پارگی بر حسب میلی‌متر) و original length (طول اولیه نمونه بین دو فک (میلی‌متر)) می‌باشد.

آزمون زیست تخریب پذیری

نمونه‌های فیلم در ابعاد $4 \times 4 \times 6$ سانتیمتر بریده شده و پس از توزین با ترازوی با دقت 0.0001 گرم، داخل فلاسک‌های محتوی ۲۵ میلی‌لیتر محلول آلفا-امیلاز (۲۰۰ unit/ml) قرار داده شدند. فلاسک‌ها به مدت ۳۶ ساعت داخل اینکوباتور شیکردار با دور ۱۲۰ rpm و دمای ۳۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. پس از طی زمان مورد نظر وضعیت نمونه‌ها از نظر هضم آنزیمی مورد بررسی قرار گرفت (گوهایو و همکاران ۲۰۰۶).

تعیین ریزساختار با میکروسکوپ نوری

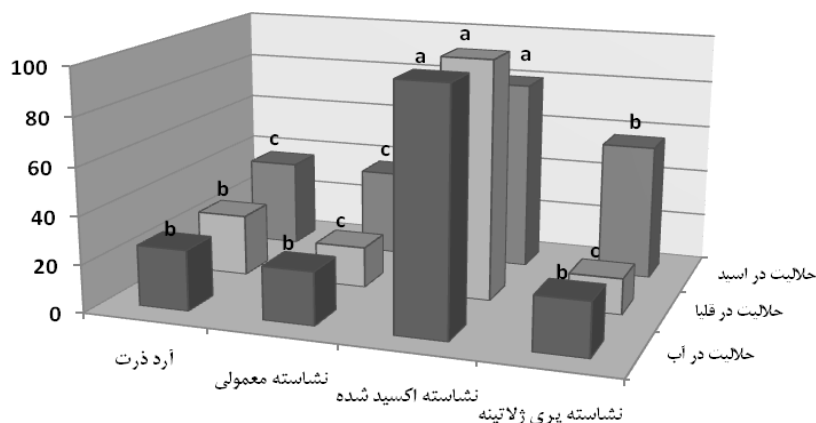
تصویرگیری از ریزساختار فیلمها با استفاده از میکروسکوپ Olympus مدل CH-2 ساخت ژاپن با بزرگنمایی ۱۰۰ و دوربین Dino-Eye ساخت تایوان صورت گرفت و تصاویر با فرمت JPEG ذخیره شدند.

روش آماری

کلیه آزمایشات فوق در ۳ تکرار انجام شده و در قالب طرح کاملاً تصادفی آنالیز واریانس گردیدند. آنالیز واریانس و مقایسه میانگین‌ها با استفاده از نرم افزار

فیلم حاصل از نشاسته معمولی ذرت بیشترین پایداری را در آب و محلول های اسیدی و قلیایی ضعیف نشان داد و فیلم نشاسته اکسید شده بیشترین حلالیت و کمترین پایداری را داشت ($P < 0.05$).

لازم به ذکر است که در محلول اسیدی این روند مشاهده نگردید. همچنین بر اساس نتایج کمی بدست آمده، فیلم های نشاسته در محیط قلیایی نسبت به محیط اسیدی پایداری بیشتری داشته و کمتر حل می شوند. در مجموع

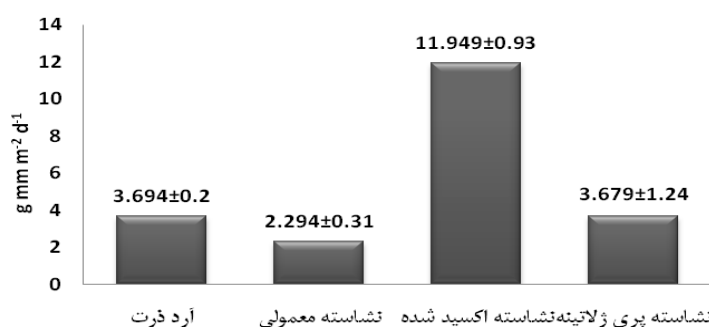


شکل ۲- مقایسه حلالیت فیلم های حاصل از محصولات مختلف ذرت در آب و محلول های اسیدی و قلیایی ضعیف* حروف غیر مشابه در هر ردیف بیانگر وجود اختلاف معنی دار آماری در سطح احتمال ۵ درصد خطا است.

داشته است. به طور کلی با توجه به آبدوست بودن نشاسته، نفوذ روغن ها از خلال فیلم های نشاسته به کندی صورت گرفته و پایداری آنها در برابر روغن ها و چربیها مناسب است.

مقاومت در برابر نفوذ روغن

مطابق شکل ۳، نفوذپذیری نسبت به روغن فیلم نشاسته معمولی از سایر فیلم ها پایین تر بوده و فیلم نشاسته اکسید شده کمترین مقاومت را در برابر نفوذ روغن



شکل ۳- مقایسه میزان نفوذ روغن در فیلم های حاصل از محصولات مختلف ذرت

میزان پذیرش و کاربرد آن افزایش خواهد یافت زیرا ویژگیهای ظاهری محصول مورد بسته بندی در آن به طور کامل قابل مشاهده خواهد بود. نتایج اندازه گیری ویژگی های رنگی نمونه های فیلم نشاسته در جدول ۱ آورده شده است. همانگونه که

رنگ

رنگ از جمله مهمترین ویژگی های یک فیلم خوراکی است که نقش مهمی در ظاهر و بازاریابی آن دارد. به طور کلی، هرچه یک فیلم پلیمری شفاف تر بوده و به پلاستیکهای حاصل از پلیمرهای سنتزی شبیه تر باشد،

مشاهده می شود، فیلم تهیه شده از آرد ذرت بالاترین ارزش های رنگی را به خود اختصاص داده و به عبارت دیگر میزان روشنی، ته رنگ سبز و ته رنگ آبی آن بیشتر از سایر نمونه ها بوده است. لازم به یادآوری است که ارزش a^* میزان قرمزی-سبزی نمونه ها را نشان می دهد، بطوریکه اعداد مثبت نشان دهنده قرمزی و اعداد منفی نشان دهنده سبزی رنگ نمونه ها می باشند. به همین ترتیب b^* بیانگر زرد-آبی بودن رنگ بوده و ارزش b^* منفی نشان می دهد که نمونه مورد آزمون دارای ته رنگ آبی می باشد.

همچنین فیلم آرد ذرت بیشترین تفاوت کالریمتریک را نسبت به نمونه شاهد (پلاستیک شفاف سلوفان) نشان

داده و بیشترین ΔE را داشته است، به عبارت دیگر کدرتر از سایر نمونه ها بوده (جدول ۱).
نمونه های نشاسته معمولی و پری ژلاتینه تفاوت رنگ سنجی معنی داری با هم نداشته اند ($P > 0.05$).
کروما معیار تفاوت یک رنگ از رنگ خاکستری می باشد و بصورت معیار خلوص تعریف می شود. محاسبه میزان کروما در نمونه ها حاکی از بیشترین میزان خلوص رنگ در نمونه های فیلم نشاسته اکسید شده می باشد. فیلم تهیه شده از آرد ذرت کمترین کروما را داشته است که با توجه به ترکیبات مختلف موجود در آرد و ناخالص بودن آن نسبت به نشاسته، این نتیجه قابل انتظار بود.

جدول ۱- ویژگی های رنگی نمونه های فیلم تهیه شده از محصولات مختلف ذرت

آرد ذرت	نشاسته معمولی	نشاسته اکسید شده	نشاسته پری ژلاتینه	
33.968 ± 1.34^a	29.647 ± 1.09^c	21.327 ± 0.83^d	31.250 ± 0.42^b	L^*
-0.297 ± 0.04^a	-0.273 ± 0.04^a	-0.095 ± 0.09^b	-0.268 ± 0.04^a	a^*
-1.002 ± 0.08^a	-0.648 ± 0.07^c	-0.827 ± 0.10^b	-1.017 ± 0.06^a	b^*
5.372 ± 0.18^a	4.993 ± 0.08^b	4.075 ± 0.14^c	5.116 ± 0.08^b	ΔE
66.40 ± 1.34^d	70.357 ± 1.09^b	78.678 ± 0.83^a	68.758 ± 0.43^c	C

*حروف غیر مشابه در هر ردیف بیانگر وجود اختلاف معنی دار آماری در سطح احتمال ۵ درصد خطا است.

عبور نور و شفافیت

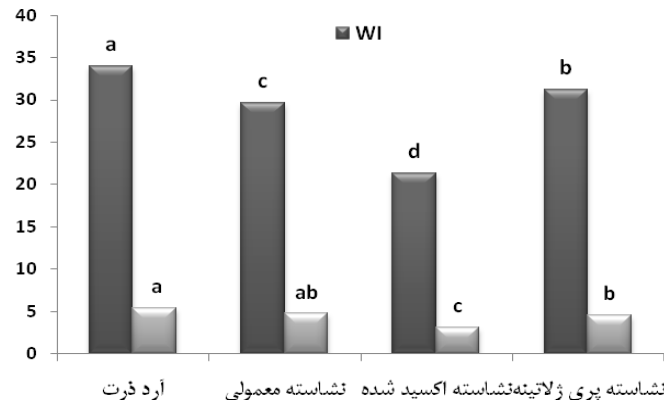
شفافیت یک ویژگی بسیار مهم برای فیلم هایی است که به عنوان پوشش یا بسته بندی برای مواد غذایی مورد استفاده قرار می گیرند (گونتارد ۱۹۹۲). همچنین شفافیت یک شاخص موثر و کارآمد در تعیین اطلاعات مربوط به اندازه ذرات پراکنده شده در ماتریکس پلیمر است، بطوریکه ذرات و گرانول های بزرگتر از طول موج مرئی، مسیر عبور نور را مسدود نموده و باعث افزایش کدورت فیلم می شوند (پیپپورن و همکاران ۲۰۰۷).

تا تغییرات احتمالی شفافیت که مربوط به تغییر ضخامت فیلم باشد، حذف گردد. آنالیز واریانس نتایج بدست آمده از آزمون میزان شفافیت و عبور نور فیلم ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (شکل ۴) حاکی از آن است که تفاوت شفافیت انواع فیلم های مورد آزمون در سطح احتمال ۵ درصد خطا معنی دار است ($P < 0.05$) بطوریکه فیلم های نشاسته اکسید شده شفاف تر از سایر فیلم ها می باشند و تفاوت جذب آنها در طول موج مورد آزمون با بلانک دستگاه (آب مقطر) کمترین میزان بوده است که نشان دهنده اندازه ذرات کوچکتر گرانول های نشاسته اکسید شده می باشد. همچنین در محاسبه ضریب سفیدی مشخص شد نمونه های فیلم آرد ذرت سفیدتر از سایر نمونه ها بوده و نمونه های نشاسته اکسید شده سفیدی

لازم به ذکر است که چون شفافیت تحت تاثیر ضخامت فیلم قرار می گیرد (وو و همکاران ۲۰۰۹)، در این مطالعه ضخامت فیلم به دقت کنترل شده و در انواع نمونه های تولید شده تفاوت معنی داری با یکدیگر نداشت (جدول ۳)

و اندازه ذرات بزرگتر آن می باشد. لازم به ذکر است که نتایج بدست آمده از محاسبه WI ، بسیار نزدیک به ارزش های L^* تعیین شده بود، بنابراین هریک از این شاخص ها می تواند ملاک قضاوت برای شاخص دیگر نیز قرار گیرد.

کمتری نشان داده و به عبارت دیگر شفاف تر می-باشند ($P < 0.05$). همانگونه که قبلا ذکر گردید شفافیت تحت تاثیر اندازه ذرات فیلم می باشد که سفیدتر بودن و به عبارت دیگر کدورت بیشتر فیلم تهیه شده از آرد ناشی از حضور ناخالصی های بیشتر در ماتریکس پلیمر



شکل ۴-مقایسه شفافیت و ضریب سفیدی نمونه های فیلم تهیه شده از محصولات مختلف ذرت

رطوبت کاهش می یابد (کرومووا و همکاران ۲۰۰۰). نشاسته پری ژلاتینه حاوی گرانول های متورم شده و نشاسته است که پس از جذب آب مجدد خشک شده و بصورت پودر درآمده اند، بنابراین جذب آب مجدد این ذرات کمتر و غیر یکنواخت تر از نشاسته معمولی بوده و ساختار فیلم حاصل از آن نسبت به سایر فیلم ها ناهمگن تر می باشد که این عدم یکنواختی حتی با دست کشیدن روی سطح فیلم نیز قابل تشخیص است. این توضیحات، میزان WVP بالاتر فیلم نشاسته پری ژلاتینه را توجیه می کند.

لازم به ذکر است که یک عملکرد مهم بسته بندی مواد غذایی، ممانعت یا به حداقل رساندن انتقال رطوبت بین اتمسفر محیط و ماده غذایی است. به همین دلیل ارزش WVP پایین تر، یک ویژگی مطلوب برای فیلم بسته بندی می باشد (مالی و همکاران ۲۰۰۴). بر این اساس می توان گفت فیلم تهیه شده از نشاسته پری ژلاتینه به دلیل انتقال بخار آب بالاتر، نسبت به سایر محصولات ذرت، فیلم نامطلوب تری تولید می کند.

نفوذپذیری به بخار آب

میزان نفوذپذیری به بخار آب تعیین شده برای نمونه های فیلم مورد آزمون در جدول ۲ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می شود اختلاف میزان WVP برای فیلم های آرد ذرت، نشاسته معمولی و نشاسته اکسید شده از نظر آماری در سطح احتمال خطای ۵ درصد معنی دار نیست ($P > 0.05$)، اما فیلم نشاسته پری ژلاتینه در مقایسه با سایر فیلم ها بیشترین انتقال بخار آب را داشته است.

اندازه ذرات از جمله عوامل تاثیر گذار بر میزان WVP فیلم های خوراکی است، به طوری که هر چه اندازه ذرات کوچک تر باشد، ساختار فیلم همگن تر شده و WVP کاهش بیشتری نشان می دهد (پرز-گاگو و همکاران ۲۰۰۱). همچنین هرچه پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در بین زنجیرهای نشاسته و اتصالات عرضی قوی از نوع کووالانسی در ساختار پلیمر بیشتر باشد، پیوستگی ماتریکس پلیمر افزایش می یابد. در نتیجه انسجام و یکپارچگی فیلم افزایش یافته و حساسیت آن به نفوذ

جدول ۲- میزان انتقال بخار آب نمونه های فیلم تهیه شده از محصولات مختلف ذرت

آرد ذرت	نشاسته معمولی	نشاسته اکسید شده	نشاسته پری ژلاتینه
۶,۱۴۳±۰,۳۳ ^b	۵,۹۳۱±۰,۲۲ ^b	۴,۷۲۹±۰,۵۲ ^b	۹,۰۶۳±۰,۹۶ ^a
WVP (g mm m-2 d-1 KPa-1)			

*حروف غیر مشابه در هر ستون بیانگر وجود اختلاف معنی دار آماری در سطح احتمال ۵ درصد خطا است.

ویژگی‌های مکانیکی

بر اساس نتایج آنالیز واریانس و مقایسه میانگین‌ها، حضور پروتئین و لیپید در ساختار فیلم تهیه شده از آرد سبب افزایش معنی دار دانسیته آن در مقایسه با فیلم های نشاسته خالص شده است ($P < 0.05$). همچنین مطابق جدول ۳، ویژگیهای مکانیکی فیلم‌ها بر اساس نوع نشاسته مورد استفاده در ساختار آنها تفاوت معنی دار در سطح ۵٪ خطا داشته است، به طوری که میزان مقاومت به کشش در فیلم های نشاسته معمولی معادل ۸/۵۱ نیوتن بر متر مربع تعیین شد که بین انواع فیلم مورد آزمون بالاتر بود ($P < 0.05$) و فیلم نشاسته اکسید شده کمترین مقاومت به کشش (۱/۸۵ نیوتن بر متر مربع) را از خود نشان داد. بیشترین درصد ازدیاد طول تا پارگی مربوط به فیلم تهیه شده از آرد ذرت و کمترین آن در فیلم نشاسته اکسید شده مشاهده شد.

شاخه های طبیعی جانبی در نشاسته (آمیلوپکتین) در مقاومت فیلم و خواص مکانیکی آن تاثیرگذار است. حضور زنجیره های جانبی از ارتباط بین مولکولی جلوگیری کرده و ویژگی فیلم پذیری پلی ساکارید را ضعیف می کنند، بنابراین فیلم های بر پایه آمیلوپکتین شاخه دار ضعیف و شکننده هستند، در حالی که مولکول های خطی آمیلوز تشکیل فیلم های قوی و انعطاف پذیر می دهند (زوبل ۱۹۹۸، مالی و همکاران ۲۰۰۴).

استحکام یک پلیمر، توسط ترکیبات نرم کننده هم تحت تأثیر قرار می گیرد به طوری که با افزایش میزان نرم کننده استحکام کششی کاهش می یابد (قنبرزاده و همکاران ۲۰۱۰). در این تحقیق میزان نرم کننده (گلسیرول) مورد استفاده ثابت بوده و تفاوت خواص

مکانیکی فیلم‌ها منحصراً به تفاوت ساختار شیمیایی آنها نسبت داده می شود. بر این اساس فیلم نشاسته معمولی به دلیل دارا بودن آمیلوز بیشتر و مقاومت بالاتر شبکه ژلی دارای استحکام کششی بهتری است، در حالی که نشاسته اکسید شده به دلیل پایین تر بودن میزان آمیلوز و فیلم تولید شده از آرد به دلیل حضور ناخالصی‌ها و ترکیبات مختلف که یکنواختی بافت فیلم را تحت تأثیر قرار می دهند، استحکام کششی کمتری نشان دادند. همچنین می توان گفت به دلیل غیر یکنواخت بودن ماتریکس ژل در فیلم نشاسته پری ژلاتینه، میزان استحکام کششی نسبت به نشاسته معمولی پایین تر است.

زیست تخریب پذیری

نتایج آزمون آنزیمی نشان دهنده حساسیت و زیست تخریب پذیری بالای انواع فیلم نشاسته در برابر آنزیم آلفا آمیلاز بود، بطوری که نمونه های فیلم نشاسته اکسید شده در همان ساعت اولیه اینکوباتورگذاری به طور کامل هضم شده و محلول آنزیمی کاملاً شفاف گردید. سایر نمونه های فیلم نیز پس از طی مدت آزمون کاملاً متلاشی شده و ساختار فیلمی خود را از دست دادند.

جدول ۳- ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نمونه های فیلم تهیه شده از محصولات مختلف ذرت

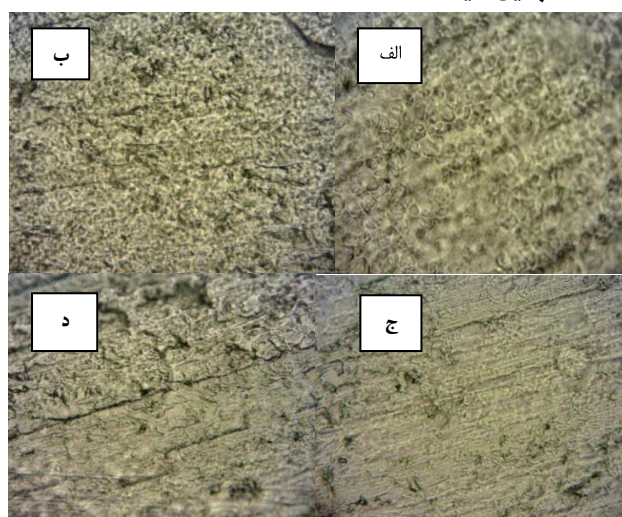
%E	TS(N/m ²)	دانسیته (g/m ³)	ضخامت (mm)	
۱۸/۷۲±۲/۵۶ ^a	۴/۴۴±۰/۲۶ ^c	۱/۰۵۳±۰/۰۶ ^a	۰/۰۹۸±۰/۰۰۴ ^a	آرد ذرت
۵/۳۰±۰/۹۳ ^c	۸/۵۱±۱/۳۵ ^a	۰/۸۸۴±۰/۰۷ ^{bc}	۰/۰۹۶±۰/۰۰۳ ^a	نشاسته معمولی
۰/۰۴±۰/۰۱ ^d	۱/۸۵±۰/۵۴ ^d	۱/۰۳۶±۰/۱۳ ^{ab}	۰/۱۱±۰/۰۳ ^{۱a}	نشاسته اکسید شده
۹/۶۲±۱/۶۲ ^b	۶/۸۰±۰/۴۶ ^b	۰/۸۱۱±۰/۰۸ ^c	۰/۱۰۵±۰/۰۰۲ ^a	نشاسته پری ژلاتینه

*حروف غیر مشابه در هر ستون بیانگر وجود اختلاف معنی دار آماری در سطح احتمال ۵ درصد خطا است

تعیین ریزساختار با میکروسکوپ نوری

تصاویر میکروسکوپی فیلم های محصولات مختلف ذرت در شکل ۵ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود در ساختار فیلم آرد ذرت (الف)، به دلیل وجود ترکیباتی نظیر پروتئین و لیپید به همراه نشاسته، فضای موجود بین گرانول های نشاسته توسط سایر ترکیبات پر شده و ساختار فیلم فشردگی و تراکم بیشتری دارد. در صورتی که در تصویر (ب) که مربوط به نشاسته معمولی است، گرانول های متورم شده نشاسته به خوبی در ماتریکس فیلم قابل تفکیک و مشاهده هستند. در ساختار فیلم نشاسته اکسید شده (تصویر د)، گرانول های نشاسته بسیار کوچک می باشند که شفافیت بالای فیلم حاصل از آن را توجیه می کند. همچنین ریز ساختار

فیلم نشاسته پری ژلاتینه نسبت به سایر فیلم ها غیر یکنواخت تر می باشد (شکل ج). با توجه به اینکه در تولید این نوع نشاسته، ابتدا عمل ژلاتیناسیون نشاسته صورت گرفته و پس از جذب آب توسط گرانول ها، فرایند خشک کردن انجام شده است، در هنگام حل شدن مجدد گرانول های پری ژلاتینه شده، عمل جذب آب یکنواخت نبوده و شبکه ژلی نشاسته همگن نخواهد بود. از این رو فیلم نشاسته پری ژلاتینه ظاهری غیر یکنواخت دارد که با چشم غیر مسلح نیز این تفاوت ساختاری نسبت به فیلم های نشاسته معمولی قابل مشاهده است. چنگ و همکاران (۲۰۱۰) نیز به نتایج مشابهی با این پژوهش در تحقیق خود اشاره کرده اند.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی فیلم های محصولات مختلف ذرت

(الف) آرد ذرت، (ب) نشاسته معمولی، (ج) نشاسته پری ژلاتینه، (د) نشاسته اکسید شده

مجموع نتایج بدست آمده از آزمایشات مختلف نشان داد که:

نتیجه گیری کلی

تولید فیلم‌های بسته بندی در مقایسه با نشاسته معمولی می‌گردد.

- بسیاری از ویژگی‌های مهم و کاربردی فیلم تهیه شده از آرد ذرت نظیر حلالیت در آب، پایداری در محیط اسیدی، شفافیت و نفوذپذیری به بخار آب، مشابه فیلم تهیه شده از نشاسته معمولی بود که این امر بیانگر امکان استفاده از آرد به عنوان ماده اولیه مناسب برای تولید فیلم‌های خوراکی می‌باشد. در عین حال به دلیل وجود ترکیباتی نظیر پروتئین‌ها و چربی‌ها در ساختار آرد، فیلم حاصل استحکام کششی کمتری داشت. لازم به ذکر است که در این تحقیق میزان نرم کننده برای همه تیمارها یکسان در نظر گرفته شده بود و احتمال می‌رود که با کم کردن میزان گلیسرول در فرمولاسیون فیلم تهیه شده از آرد (به دلیل وجود چربی‌ها که همانند نرم کننده عمل می‌کنند) بتوان فیلمی با خواص مشابه فیلم نشاسته معمولی از آرد تولید نمود.

- فیلم تهیه شده از نشاسته اکسید شده ذرت با وجود ظاهر مناسب و شفافیت بالا، به دلیل حلالیت بسیار زیاد در آب، ناپایداری در محیط‌های قلیایی و اسیدی و خواص مکانیکی بسیار ضعیف، برای تولید فیلم خوراکی مطلوب نیست، اما می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای تلفیق با فیلم‌های شفاف سنتزی باشد، زیرا بدون تغییر چشمگیر در شفافیت ظاهری آنها، سبب افزایش زیست تخریب پذیری فیلم‌های مذکور خواهد شد.

- فیلم نشاسته پری ژلاتینه از نظر بسیاری ویژگی‌ها مانند حلالیت در آب، پایداری در محیط‌های قلیایی، رنگ، شفافیت، مقاومت به هضم آنزیمی و نفوذپذیری نسبت به روغن مشابه نشاسته معمولی است، اما به دلیل ناهمگن بودن ماتریکس فیلم، نفوذپذیری به بخار آب آن بالاتر و استحکام کششی آن کمتر از نشاسته معمولی می‌باشد. این امر سبب تضعیف قابلیت نشاسته پری ژلاتینه برای

منابع مورد استفاده

- Angellier H, Boisseau SM, Dole P, Dufresne A, 2006. Thermoplastic starch – waxy maize starch nanocrystals/nanocomposites. *Biomacromolecules*, 7:531–539.
- ASTM, 2001. Standard methods of test for water vapor transmission of materials in sheet form, method ASTM E 96-00. In *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Material.
- ASTM, 2002. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-02. In *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Material.
- Baldwin E A, Nisperos-Carriedo M O, Baker R A, 1995. Use of edible coatings to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 35: 509–524.
- Bertuzzi M A, Castro Vidaurre E F, Armada M, Gottifredi J C, 2007. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, 80:972–978.
- Bolin H R, and Huxsoll C C, 1991. Control of Minimally Processed Carrot (*Daucus carota*) Surface Discoloration Caused by Abrasion Peeling. *Journal of Food Science*, 56(2): 416–422.
- Cheng W J, Chen J C, Liu D H, Ye X Q, Ke F S, 2010. Impact of ultrasonic treatment on properties of starch film-forming dispersion and the resulting films. *Carbohydrate Polymers*, 81:707–711.
- Dias A B, Muller C M O, Larotonda F D S, Laurindo J B, 2010. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, 51:213–219.
- Fu ZQ, Wang LJ, Li D, Wei Q, Adhikari B, 2011. Effects of high-pressure homogenization on the properties of starch-plasticizer dispersions and their films *Carbohydrate Polymers*, 86:202–207.
- Garcia M A, Martinho M N, Zaritzky N E, 2000. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Starke*, 52:118–124.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H, Entezami A, 2010. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11: 697–702.

- Gontard N, Guilbert S, Cuq J L, 1992. Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 57:190–195.
- Guohua Z, Ya L, Cuilan F, Min Z, Caiqiong Z, Zongdao C, 2006. Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated-cornstarch/poly(vinyl alcohol) blend film. *Polymer Degradation and Stability*, 91:703-711.
- Han J Hand Floros J D, 1997. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *Journal of Plastic Film and Sheet*, 13:287–298.
- Hernandez O, Emaldi U, Tovar J, 2008. In vitro digestibility of edible films from various starch sources. *Carbohydrate Polymers*, 71: 648–655.
- Hu G, Chen J, Gao J, 2009. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. *Carbohydrate Polymers*, 76: 291–298.
- Krumova M, Lopez D, Benavente R, Mijangos C, Perena J M, 2000. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer*, 41: 9265.
- Lafargue D, Lourdin D, Doublier J L, 2007. Film-forming properties of a modified starch/j-carrageenan mixture in relation to its rheological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 70:101–111.
- Liu H, Ramsden L, Corke H, 1999. Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated, wx and normal maize starch. *Carbohydrate Polymers*, 40:175–182.
- Lourdin D, Della Valle G, Colonna P, 1995. Influence of amylase content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, 27:275–280.
- Mali S, Grossmann M V E, Garcia M A, Martino M N, Zaritzky N E, 2005. Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, 157–164.
- Mali S, Karam L B, Ramos L P, Grossmann M V E, 2004. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52:7720–7725.
- Muller C M O, Yamashita F, 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.
- Perez-Gago MB and Krochta J M, 2001. Lipid particle size effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein-beeswax emulsion films. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49: 996–1002.
- Piyaporn K, Duangdao A, Duanghathai P, Kawee S, 2007. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, 67: 155–163.
- Romero-Bastida C A, Bello-Perez L A, Garcia M A, Martino M N, Solorza-Feria J, Zaritzky, NE, 2005. Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers*, 60: 235–244.
- Shogren R L, Fanta G F, Doane W M, 1993. Development of starch based plastics – A reexamination of selected polymer systems in historical perspective. *Starch/Starke*, 45: 276–280.
- Talja R A, Helen H, Roos Y H, Jouppila K, 2008. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. *Carbohydrate Polymers*, 71: 269–276.
- Wu H X, Liu C H, Chen J G, Chang P R, Chen Y, Anderson D P, 2009. Structure and properties of starch/_-zirconium phosphate nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 77: 358–364.
- Yan Q, Hou H, Guo P, Dong H, 2011. Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. Article in press, In *Carbohydrate Polymers*.
- Zardetto S and Rosa MD, 2006. Study of the effect of lamination process on pasta by physical chemical determination and near infrared spectroscopy analysis. *Journal of Food Engineering*, 74: 402–409.
- Zobel H F, 1988. Molecules to granules: a comprehensive starch, review. *Starch*, 40: 44–50.