بررسی بهبود ویژگی‌های ضد میکروبی و مقاومتی کاغذ بسته‌بندی با استفاده از کیتوزان

رضا دشتبانی [1*]، حسین رسالتی [2]، الیاس افرا [3]

تاریخ دریافت مقاله: اسفند ماه ۱۳۹۱
تاریخ پذیرش مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۲

چکیده

کیفیت کاغذ بسته‌بندی برای نگه‌داری مواد غذایی نقش مهمی در حفظ محصولات دارد. به همین دلیل امروزه پوشش‌دهی به عنوان یک فرآیند تکمیلی در فرایند تولید کاغذ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. معمولاً بهبود مقاومت‌های کاغذ از قبیل مقاومت به کشش، پارگی و همچنین بهبود خواص ضد میکروبی توسط افزودنی‌های مختلفی امکان‌پذیر می‌باشد. یکی از موادی که دارای این ویژگی می‌باشد کیتوزان[4] است. حضور این مواد در پوشش کاغذهای بسته‌بندی، فاز رشد میکروارگانیسم‌ها[5] را کاهش می‌دهد و با کنترل فساد میکروبی و جلوگیری از تغییرات ساختار مولکولی، زمان نگه‌داری و ایمنی محصول را افزایش می‌دهد.

کیتوزان دومین پلی‌ساکارید[6] طبیعی فراوان در طبیعت است که همانند سلولز خطی بوده و دارای خواص ضدمیکروبی، ضدقارچی و زیست‌تخریب‌پذیری[7]، می‌باشد. این پلی‌مر متشکل از واحدهای گلوکوزامین[8] و N-استیل گلوکوزامین[9] است که به وسیله‌ی دی استیلاسیون کیتین[10] از ضایعات خرچنگ و میگو تهیه می‌شود. در ایران با توجّه به منابع میگو در آب‌های جنوبی کشور، فرآوری این محصول، انبوهی از ضایعات به‌صورت سر و پوسته را به‌دنبال دارد که خود می‌تواند منبع مهم، ارزان و مقرون به صرفه‌ای برای تولید کیتین و کیتوزان به حساب آید. با توجّه به اینکه هر کیلو کیتوزان در جهان ۱۰ هزار دلار ارزش دارد در صورت صنعتی کردن تولید کیتوزان در ایران، این ماده می‌تواند علاوه بر سودآوری عالی، جایگزین بسیار مناسبی برای افزودنی‌های سنتزی و گران قیمت محسوب شود.

واژه‌های کلیدی

فیلم کیتوزان، کاغذ بسته‌بندی، مقاومت کاغذ و ویژگی‌های ضد میکروبی.

۱- مقدمه

تاکنون محققان بسیاری خصوصیات متفاوت کاغذهای پوشش شده[11] با کیتوزان را در آزمایشات کاربردی مورد بررسی قرار داده‌اند. فیلم‌های پلی‌مری[12] ساخته شده از کیتوزان به دلیل قابلیت شکل‌پذیری مطلوب، سبکی، مقاومت زیاد، تنوع خواص فیزیکی، چاپ‌پذیری خوب و فرایند تولید آسان در صنایع بسته‌بندی اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده‌اند. از جمله ویژگی‌های مورد نیاز کاغذ بسته‌بندی مخصوصاً بسته‌بندی‌های مواد غذایی، ویژگی‌های ممانعتی

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد صنایع خمیر و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
(* نویسنده مسئول: Rezadashtbani.68@gmail.com)
۲- استاد دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
۳- استادیار دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

4- Chitosan
5- Microorganisms
6- Polysaccharide
7- Biodegradable
8- Glucosamine
9- N-acetyl Glucosamine
10- Chitin
11- Coating
12- Polymeric films

در برابر مایعات گوناگون مثل آب، رطوبت، روغن و انواع محلول‌ها و نیز ممانعت در برابر نفوذ اکسیژن و همچنین ویژگی‌های مقاومتی آن‌ها می‌باشد.[۱] امروزه کاغذ و محصولات کاغذی به عنوان یکی از کالاهای مصرفی، جایگاه مهمی در زندگی انسان‌ها دارند. موارد استفاده از کاغذ و فرآورده‌های کاغذی بی‌انتهاست و هر روز محصولات جدیدی به بازار عرضه می‌شود. لذا برای تأمین ویژگی‌های کمی و کیفی، برخی از پیشرفته‌ترین فنّاوری‌ها مورد نیاز است. کاغذ و مقوا از پرمصرف‌ترین مواد اولیه در صنعت بسته‌بندی به شمار می‌آیند. سهم بسته‌های کاغذی در بسته‌بندی محصولات صنعتی بیش از ٤٠ درصد است و بعد از آن بسته‌بندی فلزی و مواد پلاستیکی سفت، هر یک با حدود ۱۸ درصد قرار دارند و ۲۰ درصد بقیه شامل شیشه، پلاستیک‌های نرم و سایر مواد است.[۲] صنعت بسته‌بندی با داشتن نقش کلیدی، یکی از ابزارهای مهم در بعد ملّی و بین‌المللی است. بنگاه‌های اقتصادی برای تقویت قدرت رقابت خود در بازارهای داخلی و خارجی، سال‌هاست که به موضوع بسته‌بندی توجّه دارند و از طراحی، گرافیک[1]، رنگ‌ها و به‌کار بردن بسته‌بندی مناسب برای افزایش سهم بازار خود در مقایسه با رقبا بهره می‌گیرند. علاوه بر این، اهمیت نگه‌داری و بسته‌بندی کالا، کمتر از تولید آن‌ها نمی‌باشد و در انتهای تولید هر کالایی، بسته‌بندی عامل تعیین‌کننده حفظ و نگه‌داری آن تا رسیدن به دست مصرف‌کننده و از طرفی بهترین و بزرگ‌ترین مروّج تبلیغ محصولات یک شرکت می‌باشد.

آلودگی‌های ناشی از پلی‌مرهای مصنوعی و قوانین زیست‌محیطی بسیار جدّی، باعث گرایش صنعت به سمت استفاده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر[2] شده است. در طی دو دهه‌ی اخیر، مطالعه بر روی مواد زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از کربوهیدرات‌ها[3] گسترش وسیعی یافته است. یکی از این ماکرومولکول‌ها کیتوزان می‌باشد که دومین پلی‌ساکارید[4] فراوان در طبیعت بوده و به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی[5] زیاد، می‌تواند جایگزین مناسبی برای پلی‌مرهای مصنوعی محسوب شود.[٤، ۳]

این افزودنی در ساخت فیلم‌های پوششی، مورد استفاده قرار گرفته و در مقایسه با پلی‌مرهای مصنوعی دارای مزایای منحصر به فردی می‌باشد. جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها، بازدارندگی از تبادل گازهای کربن‌دی‌اکسید و اکسیژن، زیست‌تخریب‌پذیری و همچنین حفاظت محصول در مقابل صدمات مکانیکی از جمله مهم‌ترین مزایای این پوشش‌ها می‌باشد.[٥]

علاوه بر موارد ذکر شده، یکی دیگر از مهم‌ترین مزایای پوشش‌های تهیه شده از کیتوزان این است که این نوع پوشش‌ها می‌توانند به عنوان حامل برای افزودنی‌ها و ترکیبات مختلف مانند مواد ضد میکروبی عمل کنند که در این حالت به این نوع بسته‌بندی، بسته‌بندی فعال[6] گفته می‌شود. بسته‌بندی فعال می‌تواند نقش‌های متعدّدی از قبیل فعالیت ضد میکروبی، گرفتن اکسیژن، رطوبت و غیره را داشته باشد که در بسته‌بندی‌های رایج وجود ندارد. [٦]

امروزه بسیاری از کالاها در پوششی از جنس سلولز[7] قرار می‌گیرند که این مسئله بیانگر توجّه و اهمیت به این بخش از صنایع سلولزی است. حال با توجّه به این مهم و اینکه رشد و شکوفایی این صنعت مزایای بسیاری را به دنبال خواهد داشت و نیز جهت پیشی گرفتن از رقبا باید کیفیت را در این صنعت نهادینه نمود که یکی از شاخص‌های کیفی مهم برای کاغذهای بسته‌بندی، بهبود مقاومت‌های این فرآورده می‌باشد. استفاده از افزودنی‌های مقاومت خشک کاغذ نظیر کیتوزان علاوه بر تأمین خواص ضدمیکروبی می‌تواند راهکاری در جهت تولیدات با دوام این نوع محصولات سلولزی باشد.[۱]

1- Graphic
2- Biodegradable
3- Carbohydrate
4- Polysaccharide

5- Hydrogen
6- Active Packaging
7- Cellulose

۲- مزایای پوشش‌دهی کاغذ

پوشش‌دهی کاغذ یک فرآیند صنعتی مهم است که برای بهبود ظاهر و قابلیت چاپ‌پذیری[1] کاغذ استفاده می‌شود. در صنعت، سطح بسیاری از کاغذها را با ترکیبات مختلفی پوشش می‌دهند تا سفیدی، صافی، رنگ، چاپ‌پذیری و درخشش آن بهبود یابد. کیفیت کاغذ پوشش‌دهی‌شده توسط ویژگی‌های کاغذ پایه کنترل می‌شود. ویژگی‌های مقاومتی و کیفی پوشش کاغذ، تأثیر مهمی روی کارایی نهایی کاغذ پوشش‌دهی شده دارد. امروزه پوشش‌دهی به عنوان یک فرآیند تکمیلی در فرایند تولید کاغذ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از جمله ویژگی‌های مورد نیاز بسته‌بندی‌های مواد غذایی، ویژگی‌های ممانعتی در برابر مایعات گوناگون مثل آب، رطوبت، روغن، انواع محلول‌ها و نیز ممانعت در برابر نفوذ اکسیژن و همچنین ویژگی‌های مقاومتی آن‌ها می‌باشد.

برخی از مزایای این فرآیند به صورت خلاصه در زیر آمده است:

- با پوشش‌دهی، کاغذ از انعطاف‌پذیری خوبی برخوردار می‌شود.
- در اغلب موارد، کاغذهای پوشش‌دهی شده در مقابل پاره‌شدن، کشش و فشار مقاوم می‌شوند.
- در هنگام استفاده از این گونه کاغذ در بسته‌بندی، می‌توان خواص ممانعتی و مقاومتی مطلوبی در کاغذ ایجاد کرد. به‌عنوان مثال، فرآورده‌ی تولید شده در طی انتقال و توزیع نسبت به اثرات اقلیمی از قبیل گرما، سرما، رطوبت، بخار و همچنین از مواد خطرناک و آلاینده‌ها محافظت می‌شود.
- در اغلب موارد باعث بهبود قابلیت چاپ می‌شود.[۷]

۳- خصوصیات و موارد کاربرد کیتوزان

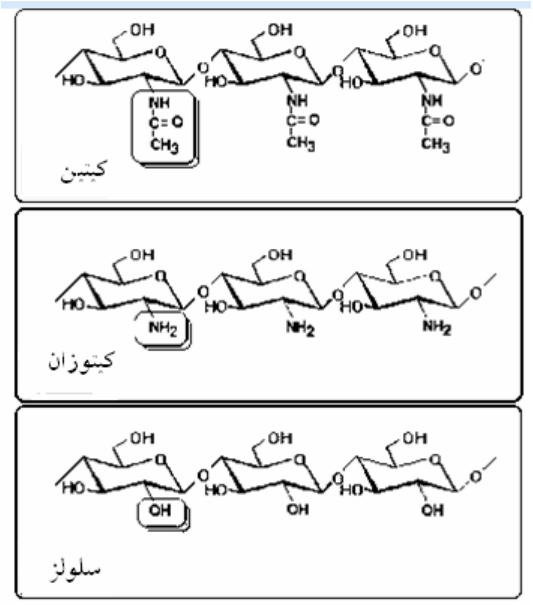
زیست‌پلی‌مر کیتوزان، نوعی پلی‌ساکارید کاتیونی[2] بوده و یک ماده پوشش‌دهنده‌ی محافظتی می‌باشد که باعث ممانعت از رشد میکروارگانیسم‌ها، قارچ‌ها و باکتری‌ها می‌شود.[۸]

این پلی‌مر با داشتن ویژگی‌های مطلوب، پتانسیل خاصی برای کاربردهای متنوع در تولید محصولات تجاری دارد. یک خصوصیت بسیار مطلوبش، زیست‌سازگاری[3] عالی آن می‌باشد و هیچ گونه سمّیّتی نسبت به انسان‌ها و حیوانات ندارد، همچنین همان‌طور که قبلاً نیز ذکر شد زیست‌تخریب‌پذیر بوده، نفوذ پذیری انتخابی و فعالیت ضد میکروبی داشته و قابلیت تشکیل ژل[4] و فیلم را داراست.

هر دو زیست‌پلی‌مر کیتین و کیتوزان از واحدهای گلوکوزامین[5] و N-استیل گلوکوزامین (۲-استیل‌آمینو ۲-دزوکسی-D[6]- گلوکوپیرانوز[7]) ساخته شده‌اند که توسط پیوندهای گلوکوزیدی $\beta(1\rightarrow4)$ به هم متصل می‌باشند. در(شکل ۱) ساختار سه پلی‌مر کیتین، کیتوزان و سلولز آورده شده است. کیتوزان یک گروه آمینی در موقعیت کربن شماره ۲ دارد.

1- Printability

2- Cationic polysacharide
3- Biocompatibility
4- Gel
5- Glucosamine
6- Dextrorotatory
7- Glucopyranos



شکل ۱- نمایی از ساختار مولکولی کیتین، کیتوزان و سلولز

معمولاً کیتوزان از طریق دی‌استیلاسیون[1] کیتین در محیط قلیایی و از پوست خرچنگ و میگو به دست می‌آید. فرآیند تبدیل کیتین به کیتوزان بایستی در شرایط مناسبی انجام شود تا تولید کیتوزانی با کیفیت زیاد و خلوص بالا را تضمین نماید.[۹] کاربردها و قابلیت‌های کیتوزان مستقیماً مربوط به خصوصیات فیزیکی- شیمیایی آن می‌باشد. به این دلیل که چون از منابع مختلفی به دست می‌آید، فرآیندهای مختلف استخراج[2]، خالص‌سازی[3] و غیره باعث ایجاد تغییراتی در درجه‌ی استیله‌شدن[4]، ثبات حرارتی و سطح کریستالیته‌ی کیتوزان می‌شود.[۱۰]

کیتوزان به‌واسطه‌ی داشتن تمامی این خصوصیات و سایر خواص فیزیکی- شیمیایی جالب، تاکنون موضوع پژوهش‌های گسترده‌ای از محققان در زمینه‌های پزشکی، دارویی، غذایی و صنعتی بوده است.

1- Deacetylation
2- Extraction
3- Purification
4- Acetylation

۳-۱- مکانیسم فعالیت ضدمیکروبی کیتوزان

کیتوزان دارای فعالیت ضدمیکروبی شناخته‌شده‌ای می‌باشد. چندین پژوهشگر اظهار نموده‌اند که این پلی‌ساکارید در طیف گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌ها، از قبیل جلبک، قارچ و باکتری دارای فعالیت ضد میکروبی مطلوبی می‌باشد. فرض بر این است که مکانیسم عمل کیتوزان به‌گونه‌ای است که این پلی‌مر در دیواره‌ی سلولی میکروارگانیسم‌های اصلاح‌کننده‌ی پتانسیل الکتریکی غشای سلولی فعالیت می‌کند.[۱۰]

بر طبق یافته‌های سنتوس[5] و همکاران (۲۰۱۱)، با توجّه به فعالیت ضد میکروبی کیتوزان، سمیت بسیار کمی برای این پلی‌مر گزارش شده است. مکانیسم فعالیت ضد میکروبی آن، هنوز به صورت کامل مشخص نشده است، اما تا کنون چندین مکانیسم[6] در منابع پیشنهاد شده است. شواهد موجود حاکی از آن است که گروه‌های آمینو[7] در مولکول کیتوزان هنگامی که در تماس با سیّالات فیزیولوژیکی[8] قرار می‌گیرند، پروتون‌دار[9] می‌شوند و اگر به گروه‌های آنیونی[10] میکروارگانیسم‌ها متصل شوند، باعث هم چسبی سلول‌های میکروبی و جلوگیری از رشد آن‌ها می‌شوند.[۱۰] از سوی دیگر یادا[11] و هیسه[12] (۲۰۰٤)، گزارش کردند هنگامی که کیتوزان با سلول‌های باکتری ارتباط برقرار می‌کند، جایگزین شدن عنصر Ca^{2+} را در نقاط آنیونی غشاء، تقویت کرده و باعث تخریب سلول‌ها می‌شود. سایر مطالعات پیشنهاد نموده‌اند که فعالیت ضد میکروبی به‌طور عمده‌ای با خصوصیات فیزیکی- شیمیایی پلی‌مر و ویژگی‌های دیواره سلولی میکروارگانیسم‌ها مرتبط می‌باشد.[۱۱]

5- Santos
6- Mechanism
7- Amino
8- Physiologic
9- Protein
10- Anionic
11- Yadav
12- Bhise

فرضیات دیگری بیان‌کننده‌ی برهم‌کنش بین بار مثبت کیتوزان و بار منفی دیواره‌ی سلولی میکروبی می‌باشند که بدین طریق باعث تخریب و افت اجزای مهم بین‌سلولی میکروارگانیسم‌ها می‌شود. کیتوزان با وزن‌مولکولی کم به درون سلول نفوذ کرده و به دی اِن آی‌ی(DNA) میکروارگانیسم‌ها متصل می‌شود و از تکثیر و در نتیجه از انتقال آن‌ها خودداری می‌کند. در حالی‌که کیتوزان با وزن مولکولی زیاد به غشای سلول متصل می‌شود. در منابع مشاهده شده است که وزن‌مولکولی کیتوزان بر حلالیت و فعالیت ضد میکروبی آن تأثیرگذار است. از سوی دیگر، قدرت ضد میکروبی با افزایش وزن مولکولی کیتوزان محلول در آب، افزایش می‌یابد.[۱۰]

سایر محققان بیان کرده‌اند که این پلی‌مر با وزن‌مولکولی کمتر، به‌راحتی به درون دیواره‌ی سلولی قارچ نفوذ می‌کند و سریع بر اجزای حیاتی سلول‌ها و فعالیت‌های فیزیولوژیکی تأثیر می‌گذارد.[۱۲، ۱۰]

چانگ[1] و همکاران (۲۰۰٤)، در هنگام بررسی رابطه‌ی بین فعالیت ضد میکروبی کیتوزان و خصوصیات دیواره‌ی سلولی باکتری، مشاهده کردند که پلی‌ساکاریدها به‌واسطه‌ی دارا بودن ساختار فسفولیپیدی[2] و کربوکسیلیک‌اسیدی[3] دیواره‌ی سلولی باکتری، فعالیت باکتری‌کشی و ضدقارچی بهتری برای باکتری‌های گرم‌منفی[4] نسبت به باکتری‌های گرم‌مثبت[5] دارند. این نتایج نشان می‌دهد که تأثیر کیتوزان در دو نوع باکتری متفاوت می‌باشد؛ در مورد باکتری‌های گرم‌مثبت، فرضیه این است که کیتوزان با وزن‌مولکولی زیاد می‌تواند لایه‌هایی را پیرامون سلول بازدارنده‌ی جذب مواد غذایی تشکیل دهد. در حالی که کیتوزان با وزن‌مولکولی کم به‌راحتی در باکتری گرم‌منفی نفوذ می‌کند و باعث ایجاد مشکلاتی در متابولیسم[6] این میکروارگانیسم‌ها می‌شود.[۱۳]

٤- استفاده از فیلم‌های پوششی کیتوزان در بسته‌بندی‌های ضد میکروبی

در سالیان اخیر، مواد بسته‌بندی ضد میکروبی برای بهبود ذخیره‌سازی مواد غذایی توسعه یافته‌اند. بسیاری از مولکول‌ها با داشتن خواص ضد میکروبی، به‌عنوان ترکیبات محافظتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند تا رشد عوامل بیماری‌زا و میکروارگانیسم‌های مخرب مواد غذایی را محدود سازند.[۱۵، ۱٤]

منظور از بسته‌بندی ضد میکروبی، بهبود ایمنی و کیفیت فرآورده‌های غذایی می‌باشد. چندین عامل در بسته‌بندی ضد میکروبی باید مورد توجّه قرار گیرد، یکی از مهم‌ترین آن‌ها وضعیت تنظیمی و مکانیسم‌های عملکرد عامل ضدمیکروبی می‌باشد.[۱٦]

فعالیت ضد میکروبی این پلی‌مر برای باکتری‌های گرم‌منفی و مثبت، به‌ترتیب ۱۰۰ الی ۱۰۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۱۰۰ الی ۱۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.[۱۰]

اغلب مواد مورد استفاده در کاغذهای بسته‌بندی مواد غذایی، غیرقابل تخریب بوده و مشکلات زیست‌محیطی فراوانی را به دنبال دارند، اما در صورت جایگزین نمودن این مواد با پلی‌مرهای مصنوعی زیست‌تخریب‌پذیر نظیر کیتوزان، این مشکلات به طور چشمگیری کاهش می‌یابند. علاوه بر این، استفاده از این پلی‌مرها مقادیر زباله‌ها و ضایعات را کاهش داده و تأثیر مطلوبی در کاهش سمیت پساب‌های صنعتی دارند.[۱٦، ۱۷]

برخی از افزودنی‌های ضد میکروبی بر پخش یا آزادسازی عامل ضد میکروبی تکیه دارند. این آزادسازی ارتباط تنگاتنگی با گروه‌های آمینی کیتوزان دارد. هر چه گروه‌های آمینی کیتوزان بیشتر باشد این پلی‌مر به مقدار بیشتری دی‌استیله شده در نتیجه اثرگذاری بیشتر می‌شود.[۱٦]

پوشش‌دهی با کیتوزان، به‌علت دارا بودن قابلیت تشکیل فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر و فیلم‌های خوراکی

1- Chung
2- Phospholipids
3- Carboxylic acids
4- Gram-negative
5- Gram-positive
6- Metabolical

فعال می‌تواند آلودگی اولیه در سطوح ماده‌ی غذایی را محدود سازد و تأثیرات زیست‌محیطی را کاهش دهد.

نکته‌ی قابل توجّه این است که عملکرد مواد بسته‌بندی پس از افزودن ماده‌ی فعال بایستی حفظ شود حتّی اگر مواد، در بر گیرنده‌ی فرمول‌بندی‌های ناهمگنی باشند.[۱۸]

در پژوهشی، یامین[1] و همکاران (۱۹۹۷)، از مخلوط کیتوزان و نشاسته در تهیه‌ی ماده پوشش‌دهنده‌ی کاغذ بسته‌بندی استفاده نمودند. ابتدا محلول ۲ درصد استیک‌اسید تهیه شده و کیتوزان در آن حل شد. با حل کردن مستقیم نشاسته در آب‌مقطر در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، محلول ۱ درصد نشاسته تهیه شد. سپس این دو محلول در هم‌زن با هم مخلوط شدند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که کیتوزان به‌عنوان یک ماده‌ی پشتیبانی‌کننده از نشاسته در این کمپلکس[2] عمل می‌نماید. به عبارت دیگر، برهم‌کنش‌های تشدیدکننده بین این دو پلی‌ساکارید باعث بهبود خصوصیات این فیلم شد. علاوه بر این، مخلوط فیلم‌های کیتوزان و نشاسته، مقاومت کششی کاغذ را بهبود بخشیدند. آنالیزهای[3] XRD[4] از ساختار این فیلم نشان داد که برهم‌کنش بین کیتوزان و نشاسته باعث عدم کریستالی[5]شدن نشاسته در مخلوط فیلم شده است. همچنین به‌علت داشتن خاصیت ضدباکتری کیتوزان، مخلوط فیلم‌های تهیه شده می‌تواند به‌عنوان مواد زیست تخریب‌پذیر مورد استفاده قرار گیرند.[۱۹]

۵- تأثیرکیتوزان روی ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای بسته‌بندی

تعیین ویژگی‌های مکانیکی فرآورده‌های کاغذی تنها محدود به فهم بعد علمی آن نمی‌باشد بلکه جنبه‌های کاربردی و فنی آن را نیز در بر می‌گیرد. کیتوزان به‌عنوان یک افزودنی مقاومت خشک[6] همواره مورد توجّه صنعت بوده است و با افزایش شاخص کشش، پارگی و ترکیدگی، ویژگی‌های مکانیکی کاغذ را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، کیتوزان به کاغذ خاصیت ضد آب می‌دهد[۲۰]، اما وقتی یک ماده‌ی ضد میکروبی به فیلم پوششی کاغذ بسته‌بندی افزوده می‌شود، این احتمال وجود دارد که خواص فیزیکی و یا مکانیکی کاغذ را تغییر دهد. برای مثال این مواد ممکن است باعث کاهش شفافیت و نیز برخی از خواص مکانیکی شوند.

به‌همین دلیل ساختار پلی‌مر، نقش مهمی را در این زمینه ایفا می‌کند و پلی‌مرهای مورد استفاده در این نوع کاغذها بایستی به‌درستی انتخاب شوند تا بتوانند نسبت به انواع مختلفی از تنش‌ها در طی جابه‌جایی، ذخیره‌سازی و حین مصرف مقاوم باشند و با داشتن خصوصیات ممانعتی، یکپارچگی خود را حفظ کنند.[۷] به‌ویژه هنگامی که قرار است این کاغذها در دماهای بسیار پایین استفاده شوند، دارا بودن عملکرد مکانیکی خوب نظیر مقاومت کششی، مقدار طویل‌شدگی[7] و قابلیت تغییر شکل‌پذیری[8] بسیار مهم می‌باشد.[۲۱]

خصوصیات مکانیکی فیلم‌های پوششی، علاوه بر ساختار فیزیکی- شیمیایی کیتوزان به‌طور عمده‌ای با توزیع و دانسیته‌ی برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی و بین‌مولکولی شبکه‌ی ایجاد شده در فیلم‌های کیتوزان مرتبط می‌باشند. مقایسه‌ی خواص مکانیکی فیلم‌های پوششی کیتوزان مشکل می‌باشد چرا که در درجات مختلفی از دی‌استیله‌شدن، پخش و توزیع وزن‌مولکولی مختلف بوده و در نتیجه غلظت‌های کیتوزان و همچنین نحوه‌ی تهیه فیلم و شرایط آزمون متفاوت می‌شود.[۲۲]

در پژوهشی، لی[9] و همکاران (۲۰۰۶)، ارتباط بین کیتوزان در فیلم پوشش‌دهنده را با مقاومت کششی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مشاهده نمودند که بهبود قابل

1- Yumin
2- Complex
3- Analysis
4- X-Ray Diffraction
5- Crystalline

6- Dry Strength Resin
7- Elongation
8- Deformability
9- Li

ملاحظه در مقاومت کششی فیلم‌ها بیانگر وجود برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در کیتوزان بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی[1] به دست آمده از سطح کاغذهای مبنا و مقایسه‌ی آن‌ها با کاغذهای پوشش داده‌شده نشان داد که پوشش‌دهی یک فیلم پیوسته‌ای را بر روی الیاف ایجاد کرده است.[۲۳] آنالیزهای آزمایش کششی برای تعیین مقاومت کششی، درصد طویل‌شدگی و مدول الاستیسیته در مواد بسته‌بندی پلی‌مری امری ضروری بوده زیرا برای به دست‌آوردن اطّلاعات مکانیکی در مورد مواد زیست‌پلی‌مری و مقایسه‌ی آن‌ها با مواد پوششی مصنوعی این مقادیر مهم هستند.[۲٤] یکی از مهم‌ترین این آنالیزها، FTIR[2] می‌باشد که از آن برای مطالعه‌ی تغییرات در پیوند هیدروژنی یا سایر برهم‌کنش‌ها بین گروه‌های شیمیایی مرتبط با کیتوزان و الیاف کاغذ در فیلم پوششی استفاده می‌شود.

٦- تأثیر کیتوزان بر روی سایر ویژگی‌های ممانعتی کاغذهای بسته‌بندی

ذخیره‌سازی مواد غذایی با چربی زیاد نظیر تکّه‌های خشک مواد غذایی، نیازمند لایه‌های نازک بسته‌بندی با خصوصیات ممانعتی خوب نسبت به روغن می‌باشد. بر طبق اظهارات آقای لانگ[3] و همکاران (۲۰۰۲)، تکه‌های خشک مواد غذایی عموماً در کاغذ، بسته‌بندی می‌شوند و به‌منظور جلوگیری از عبور چربی از محصول، این بسته‌بندی نیازمند ویژگی‌های ممانعتی خوب در برابر لکه‌دارشدگی می‌باشد. لکه‌دارشدگی کاغذهای بسته‌بندی، اغلب ایجادکننده‌ی مشکلاتی در زیبایی محصول می‌باشد تا اینکه در کیفیت محصول باشد. مکانیسم لکه‌دارشدگی برای بسته‌بندی‌های مواد غذایی پیچیده می‌باشد و شرایط ذخیره‌سازی و انتقال نظیر دما و رطوبت، تأثیر عمده‌ای بر روی رفتار این مکانیسم دارد. لانگ[4] و همکاران همچنین بیان کردند که دو مکانیسم عمده‌ی لکه‌دارشدگی در بسته‌بندی‌های مواد غذایی وجود دارد: نخست لکه‌دارشدگی فعال در طی انتقال و دوم لکه‌دارشدگی استاتیک[5] در طی ذخیره‌سازی. فشارهای زیاد بر کاغذ بسته‌بندی حاوی محصول، بر لکه‌دارشدگی فعال در طی لرزش تاثیرگذار می‌باشد. لکه‌دارشدگی استاتیک نیز، در طبیعت بیشتر به‌صورت شیمیایی شناخته می‌شود.[۲۵]

تاکنون خصوصیات مقاومت به چربی کاغذهای پوشش شده با کیتوزان در آزمایشات کاربردی بسیاری مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج داد که کیتوزان به‌واسطه‌ی داشتن بار مثبت(شارژ مثبت) بر روی گروه‌های آمینی خود در شرایط اسیدی، با مولکول‌های دارای بار منفی از قبیل چربی‌ها و لیپیدها پیوند برقرار می‌کند و بدین طریق می‌تواند به‌راحتی نقش ممانعتی خود را در برابر این مواد ایفا کند و به‌عنوان یک ماده‌ی مقاوم به چربی استفاده شود.[۱۲،۱۵،۱۹،۲۰] کیتوزان به‌واسطه‌ی درجه‌ی کریستالیته[6] زیاد و داشتن پیوندهای هیدروژنی[7] قوی بین زنجیرهای مولکولی، خصوصیات مقاوم به اکسیژن عالی را از خود نشان می‌دهد.[۲۸]

در پژوهش دیگری، والدیا[8] و همکاران (۲۰۱۰)، مطالعه‌ای بر روی پوشش‌های پلی‌مر زیستی در کاغذهای بسته‌بندی انجام دادند. نتایج نشان داد که این پوشش‌ها، منافذ را در کاغذ پوشانده و یک فیلم همگن و یکپارچه‌ای تشکیل می‌دهند و بدین‌طریق انتقال اضافی رطوبت را در محصولات غذایی به تأخیر انداخته و موانع خوبی برای روغن و اکسیژن می‌باشند. همچنین استفاده از عوامل ضدمیکروبی از قبیل کیتوزان در پوشش‌ها برای استفاده در بسته‌بندی‌های کاغذی باعث محافظت از محتوای غذایی

1- SEM: Scanning electron microscopy
2- Fourier Transform Infrared
3- Lange
4- Lange
5- Static
6- Crystallity
7- Hydrogen
8- Khwaldia

بسته در مقابل رشد و توسعه انواع میکروارگانیسم‌ها می‌شود.

۷- نتیجه گیری

امروزه تمایل مصرف‌کنندگان برای استفاده از مواد ضد میکروبی طبیعی به علت ایمنی آن‌ها بسیار افزایش پیدا کرده است. نگرانی‌های زیست‌محیطی نظیر تولید گازهای گلخانه‌ای و هزینه‌ی بسیار زیاد مواد شیمیایی، باعث روی‌آوردن به سمت مواد تجدید شونده و زیست تخریب‌پذیر به‌عنوان جایگزینی مناسب برای پلی‌مرهای مصنوعی شده است. کیتوزان به عنوان پلی‌مری زیستی در مواد پوشش‌دهنده در تولید کاغذهای بسته‌بندی استفاده شده و قابلیت نفوذ در برابر بخار آب، گازها و روغن را بهبود می‌بخشد. همچنین به واسطه‌ی تشکیل یک فیلم بر روی الیاف، علاوه بر تقویت خواص ممانعتی کاغذ، خواص مقاومتی آن را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد.

کیتوزان از روش‌های مختلفی تهیه می‌شود که این روش‌ها در زیر به صورت خلاصه ذکر شده‌اند:

۱- روش شیمیایی: که همان تخریب اسیدی[1] بوده و به صورت تصادفی باعث هیدرولیز[2] شده و تعداد زیادی منومر به وجود می‌آورد.

۲- روش فیزیکی: که با استفاده از پرتودهی[3]، پلی‌مرهای بیولوژیکی[4] را تخریب می‌نماید.

۳- روش آنزیمی: در این روش دپلیمریزاسیون[5] در مکان‌های انتخاب‌شده و مشخصی تحت شرایط ملایم اتفاق می‌افتد.

متداول‌ترین روش تولید کیتوزان، همان روش اول یعنی وارد کردن کیتین در محیط قلیایی هیدروکسید پتاسیم و در دمای جوش می‌باشد. در این شرایط، این ماده توسط اسید، ساختاری کریستالی پیدا می‌کند و آنرا می‌توان از محلول اسیدی توسط محیط قلیایی بازیابی کرد. تولید کیتوزان به عنوان فرآیندی زیستی، کاربردی و مقرون به‌صرفه بوده و با توجّه به منابع گسترده‌ی میگو در آب‌های جنوبی کشور، فرآوری این محصول انبوهی از ضایعات را به‌دنبال دارد که خود می‌تواند منبع مهمی برای تولید این پلی‌مر محسوب شود.

نخستین بار در جهان، محققین ایرانی در مرکز تحقیقات ارتمیای[6] شیلات ایران مستقر در ارومیه پس از ۳ سال تحقیق روی ارتمیا تنها موجود زنده دریاچه ارومیه، موفق به تولید کیتین از پوسته تخم این سخت‌پوست و تبدیل آن به کیتوزان شدند. طبق تحقیقات صورت گرفته در این مرکز، نیاز جهانی به کیتوزان سالیانه ۲۰۰ هزار تن گزارش شده است در حالی که فقط ۳ هزار تن در دو کشور ویتنام و چین از پوست خرچنگ و میگو تولید می‌شود. با توجّه به اینکه هر کیلو کیتوزان در جهان ۱۰ هزار دلار ارزش دارد در صورت صنعتی کردن تولید کیتوزان، امکان تولید سالیانه ۱۴۰ کیلوگرم از این فرآورده گرانبها در ایران وجود خواهد داشت.

مکانیسم عملکرد کیتوزان به این صورت است که به دلیل داشتن وزن مولکولی کمتر تمایل زیادی برای حمله به غشاهای دارای بار منفی داشته و به‌راحتی درون دیواره‌ی سلولی قارچ نفوذ می‌کند و با کنترل میزان رشد میکروارگانیسم‌ها سریعاً بر اجزای حیاتی سلول‌ها و فعالیت‌های فیزیولوژیکی آن‌ها تأثیر می‌گذارد. از کاربردهای دیگر این ماده در بسته‌بندی‌های مواد غذایی اثر آنتی‌اکسیدانی[7] آن می‌باشد که با جذب فلزاتی که کاتالیزور[8] واکنش اکسیداسیون چربی هستند، مانع از اکسیداسیون می‌شوند. مواد ضد میکروبی باید در مقدار دزی به‌کار روند که بتوانند روی تمام میکروارگانیسم‌های موجود اثر بگذارند و در عین حال برای مصرف توسط انسان ایمن باشند. پوشش‌دهی کاغذ با کیتوزان می‌تواند به عنوان یک فرآیند بالقوه برای بهبود کیفیت مواد غذایی در

1- Acidic degradation
2- Hydrolysis
3- Exposuring
4- Biological polymers
5- Dipolymerization

6- Artemia
7- Anti-oxidant
8- Catalyst

بسته‌بندی‌های کاغذی محسوب شود و مانـدگاری و ایمنـی محصول را افزایش دهد.

در مجموع می‌توان گفت با سرمایه‌گذاری بیشتر در بخش تولید کاغذهای مورد استفاده در صنعت بسته بندی و بهبـود کیفیت آن‌ها و استفاده از فیلم‌های ضد میکروبی مطلوب، در آینده نیاز کشور به واردات این فرآورده کاهش یافته و باعـث صرفه‌جویی اقتصادی می‌شود.

۸- منابع

۱. سپیده دم، م.ج. بهزادی، ف. «بررسی تـأثیر اسـتفاده از کربوکسی‌متیل‌سلولز به‌منظـور بهبـود مقاومـت‌هـای کششی در کاغـذهای بـسته‌بنـدی». فـصلنامه علمـی-ترویجی علوم و فنون بسته‌بندی، سـال سـوم، شـماره ۱۱، صفحه ۱۱-٤. پاییز۱۳۹۱.

۲. همزه، ی. عیـسی پـور، ر. «رونـد توسـعه صـنایع کاغذهای بـسته‌بنـدی بـا نگـاهی بـر بـازار کـارتن و کاغذهای مصرفی آن در کشور». اولـین همـایش ملّـی نقشه راه تأمین مواد اولیه و توسعه‌ی صـنایع چـوب و کاغذ کشور در افق ١٤٠٤، دانشگاه علوم کـشاورزی و منابع طبیعی گرگان. ۱۳۹۰.

۳. میرزایی، ر. دهقانی فیروزآبادی، م.ر. رسالتی، ح. مقصودلو، ی. «اثر پوشش‌های زیستی بر ویژگی‌های کاغذ بسته‌بندی». فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون بسته‌بندی، سال سوم، شماره ۱۱، صفحه ۱۹-۱۲. پاییز ۱۳۹۱.

٤. قنبـرزاده، ب. پزشـکی نجـف‌آبـادی، ا. الماسـی، ه. «فیلم‌های خوراکی فعال در بسته‌بنـدی مـواد غـذایی». فصلنامه علوم و صـنایع غـذایی، دوره ۸، شـماره ۳۱، صفحه ۱۳۵-۱۲۳. پاییز ۱۳۹۰.

5. Ghanbarzadeh, B., Oromiehie, A.R., Musavi, M., Massimiliano Falcone, P., Emam D-Jomeh, Z. and Razmi Rad, E. "Study of mechanical properties, oxygen permeability and AFM topography of zein films plasticized by polyols". Packaging technology and science, 20, 155–163, 2007.

6. Han, J.H. and Rooney, M.L. "Personal communications, active food packaging workshop, annual conference of the canadian". Institute of food science and technology May 26, 2002.

7. Freddi, G., Romano, M., Massafra, M.R. and Tsukada, M.J. "Chitosan/gelatin scaffolds obtained by soft lithography". Journal of applied polymer science, 56, 1537–1545, 1995.

8. Coma, V., Martial-Gros, A., Garreau, S., Copinet, A., Salin, F. and Deschamps, A. "Edible anti-microbial films based on chitosan matrix". J food sci, 67, 1162–1169, 2002.

9. Khan, R.A., Salmieri, S., Dussault, D., Tufenkji, N., Calderon, J.U., Kamal, M.R., Safrany, A. and Lacroix, M. "Preparation and thermo-mechanical characterization of chitosan loaded methylcellulose-based biodegradable films: effects of gamma radiation". J polym environ, 20, 43–52, 2012.

10. Santos, D., Tenório, P. and Sampaio, F. "Chitosan as an oral antimicrobial agent". Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances, 542-550, 2011.

11. Yadav, A.V. and Bhise, B. "Chitosan: a potencial biomaterial effective against typhoid". Cur Sci, 87(9), 1176-1178. 2004.

12. Tsai, G.J. and Hwang, S.P. "In vitro and in vivo antibacterial activity of shrimp chitosan against some intestinal bacteria". Fisher Sci, 70, 675-681, 2004.
2005.

13. Chung, Y.C., Su, Y.P., Chen, C.C., Jia, G., Wang, H.L., Wu, J.C.G. and Lin, J.G. "Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall". Acta pharmacol Sin, 25(7), 932-936, 2004.

14. Coma, V., Sebti, I., Pardon, P., Deschamps, A. and Pichavant, F.H.

"Anti-microbial edible packaging based on cellulosic ethers, fatty acids and nisin incorporation to inhibit Listeria innocua and Staphylococcus aureus ". J food protect, 64, 470–475, 2001.
15. Ghanbarzadeh, B., Musavi, M., Oromiehie, A.R., Rezayi, K., Razmi Rad, E. and Milani, J. "Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films". LWT, 40, 1191–1197, 2007.
16. Cooksey, K. "Effectiveness of antimicrobial food packaging materials". Food additives and contaminants, 22(10), 980–987, 2005.
17. Auras, R., Singh, S.P. and Singh, J.J. "Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs existing PET and oriented PS for fresh food service containers". Packaging technology and science, 18, 207-216, 2005.
18. Quintavalla, S. and Vicini, L. "Antimicrobial food packaging in meat industry". Meat science, 62, 373–380, 2002.
19. Yumin, D., Zuyong, X. and Rong, L. "Blend films of chitosan/starch". Journal of natural sciences, 2(2), 220-224, 1997.
20. Mucha, M. and Miskiewicz, D. **"**Chitosan blends as fillers for Paper**".** Journal of applied polymer science, 77. 3210-3215, 1999.
21. Wihodo, M. and Moraru, C.I. "Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: a review". Journal of food engineering, 114, 292–302, 2013.
22. Leceta, I., Guerrero, P. and de la Caba, K. "Functional properties of chitosan-based films". Carbohydrate polymers, 93, 339– 346, 2013.
23. Li, B., Kennedy, J.F., Peng, J.L., Yie, X. and Xie, B.J. "Preparation and performance evaluation of glucomannan–chitosan–nisin ternary antimicrobial blend film". Carbohydrate polymers, 65, 488–494, 2006.
24. Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. and Rosa, M.D. "Biodegradable polymers for food packaging: a review". Trends in food science & technology, 19, 634-643, 2008.
25. Lange, J., Pelletier, C. and Wyser, Y. "Novel method for testing the grease resistance of pet food packaging". Packaging technology and science, 15, 64–74, 2002.
26. Gallstedt, M. and Hedenqvist, M.S. "Packaging-related mechanical and barrier properties of pulp–fiber–chitosan sheets". Carbohydrate polymers, 63, 46–53, 2006.
27. Ham-pichavant, F., Se`be, G., Pardon, P. and Coma, V. "Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications". Carbohydrate polymers, 61, 259–265, 2005.
28. Kjellgren, H., Gallstedt, M., Engstrom, G. and Jarnstrom, L. "Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper". Carbohydrate polymers, 65, 453–460, 2006.

آدرس نویسنده

گرگـان – دانـشگاه علـوم کـشاورزی و منـابع طبیعی- دانشکده مهندسی چوب و کاغذ.