

مروری بر روش‌های اصلاح خصوصیات آب دوستی بیوپلیمر نشاسته به‌عنوان ماده زیست‌تخریب‌پذیر در بسته‌بندی مواد غذایی

حمید جهانگیر اصفهانی^۱، ایمان شهابی قهفرخی^{۲*}

تاریخ دریافت مقاله: بهمن ماه ۱۳۹۶

تاریخ پذیرش مقاله: شهریور ماه ۱۳۹۷

چکیده

امروزه بخش مهمی از مواد مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی، از مشتقات نفتی است. این مسئله باعث آلودگی‌های زیست‌محیطی فراوانی در جهان شده است. یکی از راهکارهای پیشنهادی برای مقابله با این مشکل، استفاده از فیلم‌های خوراکی و زیست‌تخریب‌پذیر، به‌عنوان جایگزین مناسبی برای پلیمرهای غیرقابل تجزیه نفتی است. در میان منابع طبیعی مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی، نشاسته به‌عنوان ماده دوستدار محیط‌زیست شناخته می‌شود. نشاسته به علت قابلیت تشکیل فیلم، دسترسی آسان، تجدیدپذیری و قیمت مناسب سبب شده تا به‌عنوان یک بیوپلیمر زیستی مورد پژوهش قرار گیرد؛ اما معایبی همچون، خاصیت آب‌دوستی شدید و خواص مکانیکی ضعیف، استفاده صنعتی از این ماده با ارزش را محدود ساخته است. وجود گروه‌های هیدروکسیل در سطح زنجیره‌های نشاسته، موجب ایجاد پیوند هیدروژنی بین این پلی‌ساکارید و آب شده است. همچنین وجود فضای خالی زیاد، در میان زنجیره‌های نشاسته سبب شده است تا مولکول‌های آب بتوانند به راحتی از این فضا عبور کنند. امروزه تحقیقات گسترده‌ای جهت کاهش خاصیت آب‌دوستی نشاسته انجام شده است؛ که می‌توان به اصلاح ژنتیکی، آنزیمی، شیمیایی (استریفیکاسیون، استیلاسیون، فسفریلاسیون)، استفاده از نانوذرات در ماتریس پلیمر، ترکیب نشاسته با لیپیدها و سایر بیوپلیمرها اشاره کرد. اساس کار اغلب روش‌های آب‌گریزکننده، مهار کردن گروه‌های هیدروکسیل نشاسته به شیوه‌های مختلف است. از جمله روش‌های مهار کردن گروه‌های آب‌دوست نشاسته می‌توان به تشکیل پیوندهای استری بین زنجیره‌های نشاسته و مواد آب‌گریزکننده، تشکیل امولسیون توسط اسید چرب و پرکردن خلل و فرج موجود در شبکه پلی‌ساکاریدی توسط نانو ذرات را نام برد.

واژه‌های کلیدی

۱- مقدمه

امروزه نفت و سایر مواد پتروشیمی، منشأ تولید بسیاری از مواد صنعتی از جمله پلیمرها و پلاستیک‌های سنتزی^۳ می‌باشند. از طرفی آلودگی‌های ناشی از این مواد و روش‌های مختلف آلودگی‌زدایی از آن‌ها مانند سوزاندن، دفن کردن و بازیافت، مشکلاتی را برای محیط‌زیست و سلامت مصرف‌کنندگان ایجاد کرده است [۸]. با توجه به

نشاسته، آب‌گریزی، بسته‌بندی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب، زیست‌تخریب‌پذیر

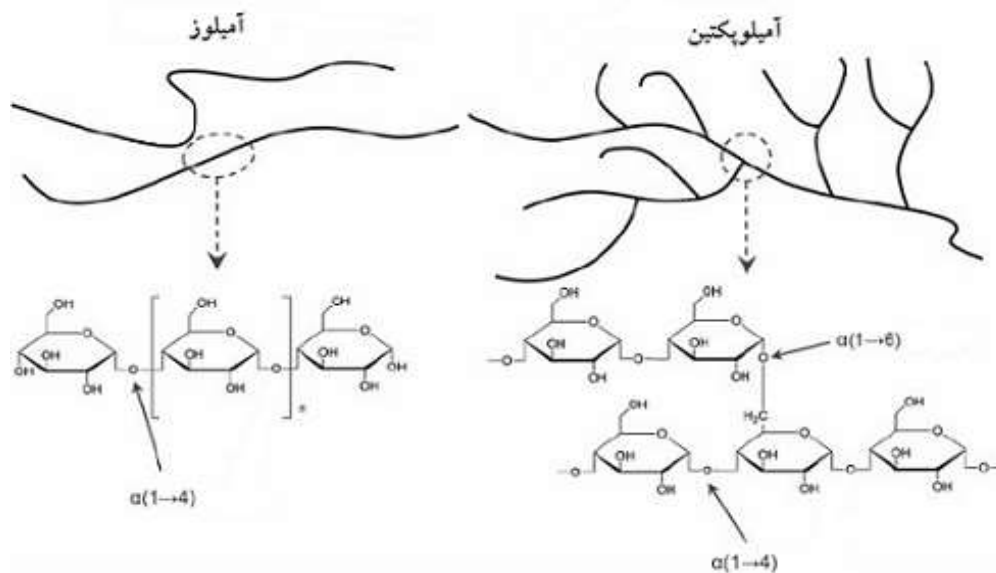
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، علوم و صنایع غذایی، فناوری مواد غذایی، دانشگاه زنجان (hamid.jahangiri@znu.ac.ir).

۲- استادیار و عضو هیئت‌علمی گروه صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان.

(*) نویسنده مسئول: i.shahabi@znu.ac.ir

ساختار نشاسته به‌صورت گرانولی است و شکل مولکولی گرانول‌ها تابع منبع گیاهی می‌باشد که در منابع مختلف همچون سیب‌زمینی، گندم، برنج و ذرت به‌صورت بیضوی، کروی و چندضلعی مشاهده می‌شود [۱۲]. گرانول‌های نشاسته متشکل از دو زنجیره آمیلوز^۱ و آمیلوپکتین^۲ با واحدهای آنهدروگلوکز^۳ است که توسط پیوندهای گلیکوسیدی^۴ به هم متصل شده‌اند [۱۳]. همان‌طور که در (شکل ۱) نشان داده شده است. آمیلوز ساختاری خطی داشته و پیوندهای درون زنجیره آن از نوع $\alpha(1-4)$ است درحالی‌که آمیلوپکتین ساختاری منشعب دارد و پیوندها در قسمت انشعاب هر شاخه از نوع $\alpha(1-6)$ هستند. از طرفی وزن مولکولی آمیلوز حدود 10^6 و آمیلوپکتین 10^8 دالتون است. وزن مولکولی بالای آمیلوپکتین موجب تحرک کم زنجیره‌های پلیمری، کاهش تمایل زنجیره‌ها برای همسو شدن و تشکیل پیوند هیدروژنی شده است [۱۴]. آمیلوز به علت ساختار خطی و وجود تعداد زیاد پیوند هیدروژنی، توانایی تشکیل فیلم قوی‌تری نسبت به

مدت زمان طولانی تجزیه پلیمرهای نفتی، تجدیدناپذیر بودن منابع فسیلی و مهاجرت مواد پلیمری از بسته‌بندی‌های سنتزی به مواد غذایی، استفاده از منابع طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیری همچون پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، لیپیدها و یا ترکیبی از آن‌ها، نظر پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۹]. زیست‌تخریب‌پذیری به تجزیه یک ماده توسط میکروارگانیسم‌های زنده نظیر: باکتری‌ها، قارچ‌ها، مخمرها و جلبک‌ها اطلاق می‌شود که در پی این تجزیه، ساختار شیمیایی آن ماده تغییر می‌کند و ترکیباتی مانند آب، دی‌اکسید کربن، متان و مواد معدنی تولید می‌شوند [۱۰]. در میان منابع زیست‌تخریب‌پذیر، نشاسته نوعی پلی‌ساکارید دوستدار محیط‌زیست است که به علت داشتن ماهیت پلیمری، قابلیت تشکیل فیلم را دارد. به‌طوری‌که فیلم‌های حاصل از آن بدون بو، مزه و نفوذناپذیر به اکسیژن هستند. از این‌رو، با توجه به تجدیدپذیری، قابلیت دسترسی آسان و قیمت مناسب، جهت ساخت فیلم و پوشش مواد غذایی، مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱].



شکل ۱- ساختار شماتیکی و شیمیایی آمیلوز و آمیلوپکتین

- 1- Amylose
- 2- Amylopectin
- 3- Anhydroglucose
- 4- Glycosidic Bond

آمیلوپکتین دارد. از این رو، مقاومت مکانیکی فیلم های نشاسته با میزان آمیلوز بالا زیادتر است و فیلم های با نسبت آمیلوپکتین بالا به علت وجود انشعابات زیاد و زنجیره هایی با طول کوتاه، ترد و شکننده^۱ می باشند [۱۵].

فیلم های حاصل از نشاسته طبیعی دارای ۲۵٪ آمیلوز ۷۵٪ آمیلوپکتین است. به علت میزان بالای آمیلوپکتین، قابلیت شکنندگی^۲ فیلم نشاسته طبیعی زیاد است. روشن است که این نوع فیلم ها مقاومت به کشش زیاد و کشش پذیری کمی دارند. برای رفع این مشکل از یک پلاستیسایزر^۳ (مانند گلیسرول) جهت افزایش انعطاف پذیری زیست پلیمر استفاده می شود [۱۱]. پلاستیسایزر با کاهش برهمکنش های بین مولکولی، تحرک زنجیره های زیست پلیمر را افزایش داده و باعث کاهش دمای انتقال شیشه ای می شود. از طرفی استفاده بیش از حد از این ماده، موجب کاهش مقاومت مکانیکی و مهاجرت آن از پلیمر به مواد غذایی می گردد.

با وجود مزایای بسیاری که برای نشاسته بیان شد، برخی از محدودیت ها مانند رنگ مات فیلم های نشاسته، خاصیت آب دوستی بالا و مقاومت مکانیکی ضعیف، امکان بهره برداری از این سرمایه باارزش در صنعت بسته بندی را محدود ساخته است [۱۶]. امروزه یکی از مهم ترین مشکلاتی که در استفاده از نشاسته به عنوان فیلم و پوشش مواد غذایی وجود دارد؛ ویژگی آب دوستی آن است که باعث افزایش حلالیت و نفوذ پذیری پلیمر به بخار آب شده است [۱۷]. برای رفع این محدودیت، به اصلاح ساختار نشاسته با استفاده از روش های گوناگون پرداخته شده است.

۲- روش های اصلاح نشاسته

روش های اصلاح کردن نشاسته شامل: روش های اصلاح ژنتیکی، آنزیمی، شیمیایی، ترکیب با سایر پلیمرها، استفاده از نانو ذرات و پرتوهای یونیزه کننده می باشند.

در روش اصلاح ژنتیکی، منبع تولید نشاسته مورد دست ورزی ژنتیکی قرار می گیرد؛ به این ترتیب، نشاسته با میزان آمیلوز بالا تولید می گردد [۱۸]. در حالی که در روش آنزیمی، برخی از قسمت های نشاسته توسط آنزیم های آمیلولیتیک^۴ به ترکیباتی با وزن مولکولی پائین تر مثل مالتودکسترین^۵ یا دکسترین^۶ هیدرولیز^۷ می شود. اصلاح شیمیایی شامل ایجاد گروه های عاملی بر روی مولکول های نشاسته است که در پی آن تغییرات شگرفی در خصوصیات فیزیکوشیمیایی نشاسته مانند تغییر در رفتار ژلاتینه شدن و رتروداسیون^۸ ایجاد می شود [۹]. در این مقاله مروری، به بررسی برخی از روش های کاهش ویژگی آب دوستی نشاسته پرداخته شده است.

۲-۱- اصلاح شیمیایی نشاسته

۲-۱-۱- ایجاد اتصالات عرضی در ساختار نشاسته

توسط اسید سیتریک

یکی از روش های اصلاح شیمیایی نشاسته، ایجاد اتصالات عرضی در ساختار آن است [۲۰]. اتصالات عرضی در نشاسته به دو شکل درون مولکولی و برون مولکولی صورت می گیرد. اتصالات عرضی درون مولکولی در یک زنجیره پلیمری و برون مولکولی بین زنجیره های پلیمری اتفاق می افتند. اتصالات عرضی برون مولکولی، وزن مولکولی متوسط نشاسته را افزایش داده و منجر به ایجاد پل های شیمیایی بین مولکول های مختلف می گردد. این عمل باعث کاهش تورم نشاسته در آب و رطوبت نسبی آن می شود. از جمله ترکیباتی که به عنوان اتصال دهنده عرضی در نشاسته مورد استفاده قرار گرفته اند می توان به گلو تار آلدئید^۹، اسید بوریک^{۱۰} [۲۱]،

- 4- Amylolytic
- 5- Maltodextrin
- 6- Dextrin
- 7- Hydrolysis
- 8- Retrogradation
- 9- Glutaraldehyde
- 10- Boric Acid

- 1- Crisp and Brittle
- 2- Fragility
- 3- Plasticizer

نشاسته-کربوکسی‌متیل سلولز مورد بررسی قرار دادند. به‌طوری‌که نسبت‌های ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد اسید سیتریک (نسبت به وزن خشک نشاسته) به سوسپانسیون افزوده و پس از حرارت دادن، محلول حاصل در ظروف تفلونی قالب‌گیری شد. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، با افزایش غلظت اسید سیتریک تا ۱۰٪، میزان نفوذپذیری به بخار آب^۸ (WVP) و جذب رطوبت کاهش یافته است. ولی با افزایش بیش از ۱۰٪ اسید سیتریک، این مقادیر (نفوذپذیری به بخار آب و جذب رطوبت) روند صعودی داشته‌اند [۲۴].

به‌این‌ترتیب با افزودن اسید سیتریک بین گروه‌های کربوکسیل اسید سیتریک و هیدروکسیل نشاسته، پیوند استری تشکیل می‌شود که موجب تشدید خاصیت آب‌گریزی نشاسته می‌گردد. همچنین اسید سیتریک مسیر پریچ‌وخمی در بین زنجیره‌های نشاسته ایجاد می‌کند؛ که نفوذ مولکول‌های بخار آب را مشکل می‌سازد.

با افزایش بیش از حد اسید سیتریک، هرچند بخشی از آن موجب ایجاد اتصالات عرضی در بین مولکول‌های نشاسته می‌شود؛ ولی بخش اضافی آن همانند یک پلاستیسایزر ایفای نقش می‌کند و سبب تحرک زنجیره‌های نشاسته می‌شود. به‌این‌ترتیب موجب خنثی‌سازی اثر تشکیل اتصالات عرضی می‌شود که برای تشدید خاصیت آب‌گریزی مناسب نیست [۲۴].

طی پژوهشی که توسط محققان در سال (۲۰۱۶)، انجام شده است، مقداری نشاسته ذرت در اسید سولفوریک حل شد و پس از گذشت زمان و همگن شدن محلول، نشاسته هیدرولیز شده، با اسید سیتریک ترکیب گردید. سپس نشاسته استری‌شده در زمان‌های ۲، ۴ و ۶ ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. آن‌ها با انجام این واکنش مشاهده کردند که با افزایش مدت‌زمان حرارت، گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح زنجیره‌های نشاسته، به‌طرف داخل زنجیره مولکولی تمایل پیدا کرده‌اند. همچنین با اندازه‌گیری زاویه تماس دریافتند که

اپی‌کلروهیدرین^۱، فسفراکسی‌کلراید، سدیم تری‌متافسفات^۲، سدیم تری‌پلی‌فسفات [۲۲] و ۱،۲،۳،۴-دی‌اپوکسی بوتان^۳ اشاره کرد. با توجه به سمیت مواد شیمیایی و هزینه بالای آن‌ها، جایگزین کردن مواد طبیعی مناسبی که ارزان، غیرسمی و در دسترس بوده و همچنین کارایی مواد شیمیایی بیان‌شده را تا حد زیادی داشته باشند؛ توجه محققین را به خود جلب کرده است. نتایج حاصل از مطالعات، حاکی از آن است که اسیدهای آلی موجود در مرکبات می‌توانند جایگزین خوبی برای مواد شیمیایی بیان‌شده باشند. اسید سیتریک یکی از اسیدهای آلی می‌باشد که مصرف آن توسط FDA^۴ برای سلامتی انسان کاملاً بی‌ضرر شناخته‌شده است. این اسید در ساختار خود دارای یک گروه هیدروکسیل^۵ (OH) و سه گروه کربوکسیل^۶ (COOH) است و به دلیل وجود ساختار چند کربوکسیلی احتمال استریفیکاسیون^۷ بین گروه‌های کربوکسیل اسید سیتریک و گروه‌های هیدروکسیل نشاسته زیاد است [۲۳]. چون گروه‌های کربوکسیل اسید سیتریک می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل در دو مولکول نشاسته مجاور اتصالات عرضی برقرار کنند، تعداد گروه‌های OH در دسترس نشاسته برای تشکیل پیوند با آب کاهش یافته و پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌های نشاسته و اسید سیتریک تشکیل می‌شوند؛ که باعث افزایش مقاومت کششی در فیلم‌های نشاسته می‌گردد. علاوه بر آن، اسید سیتریک در فیلم نشاسته به‌عنوان یک پلاستیسایزر (نرم‌کننده) ایفای نقش می‌کند. به‌این‌ترتیب، سبب افزایش انعطاف‌پذیری پلیمر می‌شود؛ بنابراین ایجاد اتصالات عرضی توسط اسید سیتریک و تشکیل پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی در بین زنجیره‌های نشاسته، می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی و کاهش حساسیت فیلم نسبت به آب کمک کنند. محققان در سال ۲۰۰۹، اثر مقادیر مختلف اسید سیتریک را بر روی فیلم

- 1- Epichlorohydrin
- 2- Sodium Trimetaphosphat
- 3- 1, 2, 3, 4-Diepoxybutane
- 4- Food and Drug Administration
- 5- Hydroxyl
- 6- Carboxyl
- 7- Estrification

8- Water Vapor Permeability

زاویه تماس قطره آب با سطح فیلم نشاسته اصلاح نشده ۳۸ درجه بوده است در حالی که زاویه تماس نشاسته استری شده با اسید سیتریک که به مدت ۲، ۴ و ۶ ساعت حرارت داده شده است، به ترتیب ۵۳، ۵۷ و ۶۳ درجه بوده است. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می دهد که با ایجاد اتصالات عرضی و همچنین افزایش میزان حرارت دهی، راندمان آب گریزی رو به افزایش بوده است [۲۵].

۲-۱-۲- استیلاسیون^۱

یکی از روش های اصلاح شیمیایی نشاسته، استیلاسیون می باشد. در این روش، گروه های استیل (COCH₃) جایگزین گروه های هیدروکسیل نشاسته می شود. از آنجایی که گروه های هیدروکسیل در سطح زنجیره های نشاسته قرار دارند، با مهار کردن آنها تا حدودی می توان خصوصیات آب دوستی نشاسته را اصلاح کرد. طی پژوهشی که در مورد استیلاسیون نشاسته با استیک اسید و استیک آنهیدرید^۲ توسط محققان در سال (۲۰۰۸)، انجام شده است؛ مشاهده شد که اضافه کردن اسید استیک و سپس استیک آنهیدرید در حضور کاتالیزور اسید متانوسولفونیک^۳ در محلول نشاسته، موجب ایجاد تغییرات شیمیایی در ساختار آن و جایگزین شدن گروه استیل به جای گروه هیدروکسیل در این زنجیره شده است. از آنجایی که گروه استیل نسبت به گروه هیدروکسیل دارای خاصیت آب گریزی بیشتری است، با واکنش استیلاسیون تا حدودی می توان زاویه تماس آب با سطح پلیمر در فیلم نشاسته را افزایش داد. بررسی حاصل از این پژوهش نشان می دهد که زاویه تماس قطره آب با سطح پلیمر از ۴۳/۱ به ۶۸/۲ درجه افزایش یافته است؛ که بیانگر افزایش خاصیت آب گریزی در نشاسته بوده است [۲۶].

در پژوهش های اخیر از امواج ماکروویو نیز جهت استیلاسیون نشاسته استفاده شده است. محققان در سال (۲۰۱۱)، طی پژوهشی تأثیر امواج ماکروویو را بر روی

ژلاتیناسیون^۴ نشاسته و اصلاح خاصیت آب دوستی آن مورد بررسی قرار دادند. آنها نشاسته را در غلظت های مختلفی از اسید استیک و استیک آنهیدرید مخلوط کرده و محلول حاصل را تحت تابش امواج الکترومغناطیسی ماکروویو قرار دادند.

بدین ترتیب، در ساختار شیمیایی نشاسته، تغییراتی به وجود آمد. نتایج حاصل، حاکی از آن است که نسبت ۱:۱ اسید استیک- استیک آنهیدرید بیشترین عملکرد را در اصلاح ویژگی های نشاسته داشته است. با انجام این واکنش، گروه های هیدروکسیل موجود در سطح زنجیره نشاسته کمتر شده است که سبب می شود حلالیت و جذب آب در نشاسته کاهش یابد [۲۷].

۲-۱-۳- استریفیکاسیون^۵

یکی از روش های انحلال سرد نشاسته، استفاده از محلول سدیم هیدروکسید (سود سوزآور) با غلظت ۲/۵ مولار، به جای آب است. از این روش برای استری کردن نشاسته استفاده می گردد. به طوری که ابتدا نشاسته فلیپایی شده و پس از آن، با اضافه کردن اسید کلریدریک و استیک اسید محلول نشاسته خنثی می شود.

محققان در سال (۲۰۰۹) طی پژوهشی اقدام به اصلاح سطحی فیلم نشاسته نمودند. آنها ابتدا از نشاسته و گلیسرول، فیلم تولید کردند و پس از خشک شدن فیلم، قطعاتی از آن را برش زدند. سپس فیلم های برش زده را به روش غوطه وری، با محلول سدیم هیدروکسید (سود سوزآور) در غلظت های مختلف (۱٪، ۲٪ و ۷٪) پوشش دهی کردند. پس از این، فیلم فلیپایی شده را با محلول آکتینیل سوکسینیک آنهیدرید پوشش دهی نمودند. آنها فیلم پوشش داده شده را در دماهای ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتی گراد و در زمان های ۱، ۳، ۶ و ۸ ساعت (جهت انجام فرآیند استریفیکاسیون) در آن قرار دادند.

- 1- Acetylation
- 2- Acetic Anhydride
- 3- Methanesulfonic Acid

- 4- Gelatinization
- 5- Estrification

از نشاسته اصلاح شده توسط این روش در ساخت فیلم و کامپوزیت‌های بسته‌بندی استفاده کرد.

۲-۲- ترکیب اسید چرب با نشاسته

می‌توان از روغن‌ها و اسیدهای چرب به دلیل داشتن ماهیت آب‌گریزی بالا، در بیوپلیمرهای نشاسته استفاده کرد. این روش به دو حالت، مورد استفاده قرار گرفته است. در روش اول، امولسیون نشاسته با اسید چرب ساخته می‌شود؛ به طوری که پس از تشکیل محلول اولیه فیلم خوراکی، درصدهای مختلفی از اسید چرب همراه با امولسیفایر به مخلوط افزوده شده و پس از اختلاط کامل، جهت تولید فیلم، قالب‌گیری می‌شود. با اختلاط کامل موارد بیان شده، علاوه بر تشکیل امولسیون، به کمک امولسیفایر^۲، بین اسید چرب و نشاسته پیوند ایجاد می‌شود. به‌واسطهٔ ایجاد این پیوندها، گروه‌های هیدروکسیل نشاسته مهار می‌شوند. در روش دوم پس از تشکیل فیلم و خشک شدن کامل آن، به روش غوطه‌وری یا اسپری کردن، لایه نازکی از چربی روی فیلم حاصل پوشش می‌دهند، سپس پوشش خشک می‌شود [۳۰]. نتایج حاصل از مطالعات حاکی از آن است که با افزایش میزان اسید چرب به فیلم نشاسته، بازدارندگی آن‌ها در مقابل بخار آب تا حد زیادی افزایش می‌یابد؛ اما اگر اسید چرب، بیش از حد مجاز به پلیمر افزوده شود هرچند زاویه تماس آب با سطح فیلم افزایش می‌یابد ولی نفوذپذیری فیلم نسبت به بخار آب کاهش می‌یابد؛ زیرا در مقادیر بالا، اسید چرب به‌عنوان پلاستیسایزر ایفای نقش می‌نماید. در نتیجه تحرک زنجیره های پلیمر نشاسته افزایش یافته و به دلیل ایجاد فضای آزاد بین زنجیره‌های شبکه پلیمری، بازدارندگی نسبت به عبور مولکول‌های آب کاهش می‌یابد.

محققان در سال (۲۰۰۹)، تأثیر افزودن غلظت‌های مختلف اسید اولئیک به فیلم کربوکسی متیل سلولز^۳ (CMC) را مورد آزمایش قرار دادند. نتایج حاصل

این پژوهشگران دریافتند که زاویه تماس فیلم‌های پوشش‌دهی شده در غلظت ۲٪ سدیم هیدروکسید، بیشترین مقدار است. همچنین در جذب رطوبت فیلم‌ها، کمترین مقدار جذب مربوط به میزان ۱٪ سدیم هیدروکسید بوده است. از لحاظ دما و زمان، بهترین نتایج حاصل از پژوهش، برای دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد در زمان ۶ ساعت گزارش شده است؛ که بیانگر کاهش رطوبت فیلم‌های پوشش‌دار نسبت به فیلم استریفیه نشده (از ۵۵/۶٪ به ۳۹/۶٪) و افزایش زاویه تماس سطح فیلم‌ها (از ۵۷/۴ به ۱۰۵/۲) بوده است [۲۸].

۲-۱-۴- فسفریلاسیون^۱

یکی از روش‌های اصلاح شیمیایی نشاسته فسفریلاسیون می‌باشد که گروه‌های هیدروکسیل نشاسته با فسفر واکنش می‌دهند. محققان در سال (۱۳۹۵)، طی پژوهشی فسفریلاسیون نشاسته گندم را مورد مطالعه قرار دادند. در این روش پس از انحلال نشاسته در آب، از سدیم تری‌متافسفات و سدیم تری‌پلی‌فسفات برای فسفریله کردن نشاسته استفاده کردند. در این حالت pH قلیایی محلول، با افزودن اسید کلریدریک خنثی شد. نتایج حاصل از آزمون حلالیت نشاسته در آب نشان می‌دهد؛ استفاده از محلول ۲٪ سدیم تری‌متافسفات و سدیم تری‌پلی‌فسفات برای فسفریله کردن نشاسته در دماهای مختلف موجب کاهش چشمگیر حلالیت نشاسته فسفریله نسبت به نشاسته طبیعی شده است [۱].

محققان در سال (۲۰۱۰)، دریافتند که میزان حلالیت نشاسته در آب با افزایش دما برای نشاسته طبیعی روند صعودی دارد. درحالی‌که با افزایش درصد فسفریلاسیون نشاسته ذرت، تغییرات چشمگیری در حلالیت، با افزایش دما مشاهده نکردند. آن‌ها دلیل پائین بودن حلالیت نشاسته فسفریله را، به ایجاد اتصالات بین‌مولکولی قوی در اثر فرآیند فسفریلاسیون و تمایل کمتر نشاسته فسفریله شده در واکنش با مولکول‌های آب گزارش کردند [۲۹]. بدین ترتیب می‌توان

2- Emulsifier

3- Carboxymethyl Cellulose

1- Phosphorylation

از آزمون، بیانگر آن است که افزایش میزان اسید اولئیک تا حد خاصی (۰/۶٪) ماده خشک کربوکسی متیل سلولز، موجب افزایش زاویه تماس و کاهش نفوذپذیری فیلم به بخار آب می گردد. آن‌ها دریافته‌اند، با افزایش مقادیر بیش از ۰/۶٪ اسید اولئیک هرچند زاویه تماس افزایش یافته است، ولی به دلیل ایفای نقش پلاستیسایزر اسید چرب، میزان بازدارندگی پلیمر نسبت به عبور مولکول‌های آب کاسته شده است.

۲-۲-۱- افزودن اسانس‌های روغنی در ترکیب پلیمر

اسانس‌های روغنی دارای خواص آنتی‌اکسیدان و ضد میکروبی می‌باشند. همچنین، به علت ماهیت روغنی و خاصیت آب‌گریزی، می‌توان از آن‌ها در تولید فیلم‌های خوراکی آب‌گریز استفاده کرد.

محققان در سال (۲۰۱۰)، تأثیر افزودن اسانس روغنی دارچین به کیتوزان را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که با افزودن این اسانس روغنی، ساختار شبکه پلیمری دستخوش تغییراتی شده است، همچنین استحکام کششی و نیز قدرت بازدارندگی در برابر عبور بخار آب افزایش یافته است [۳۱].

محققان در سال (۲۰۱۳)، تأثیر افزودن غلظت‌های مختلف اسانس مرزه به فیلم کاپاکاراگینان را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافته‌اند که فیلم‌های دارای ۳٪ اسانس مرزه، نفوذپذیری به بخار آب را حدود ۷۷٪ نسبت به فیلم‌های بدون اسانس روغنی کاهش داده‌اند. با توجه به نتایج حاصل، روشن است که با افزودن اسانس مرزه به فیلم کاراگینان، سرعت انتقال بخار آب کاهش یافته است [۳۲].

۲-۲-۲- استفاده از منابع نشاسته‌ای چرب

نشاسته یولاف به‌طور طبیعی در ساختار خود دارای ۱ تا ۳ درصد چربی می‌باشد و چون چربی آن به‌صورت پیوندی با آمیلوز نشاسته است، از جدایی و دوفاز شدن چربی جلوگیری می‌شود. فیلم‌های تولید شده از نشاسته یولاف،

یکنواختی خوبی داشته و قدرت بازدارندگی بالایی نسبت به عبور مولکول‌های آب از خود نشان می‌دهند. بدین ترتیب می‌توان از منابع نشاسته‌ای چرب در ساخت کامپوزیت‌های مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی استفاده نمود.

۲-۳- پرتوهای یونیزه کننده

از پرتوهای یونیزه کننده فرابنفش و گاما، جهت مقابله با آفات، پاستوریزه کردن و استریل کردن مواد غذایی استفاده می‌شود. علاوه بر کاربردهای بیان شده برای این پرتوها، می‌توان به‌منظور بهبود خواص فیزیکوشیمیایی زیست پلیمر نشاسته نیز، از آن‌ها استفاده نمود.

۲-۳-۱- اصلاح نوری نشاسته توسط پرتو فرابنفش

پرتو فرابنفش طیفی از امواج الکترومغناطیسی است که در محدوده ۴۰۰ - ۱۰۰ نانومتر قرار دارد. به علت تأثیرات متفاوتی که از این پرتو مشاهده شده است آن را به سه ناحیه A، B و C تقسیم‌بندی کرده‌اند. ناحیه فرابنفش نوع A که نزدیک به نور مرئی می‌باشد. در محدوده ۳۱۵-۴۰۰ نانومتر، فرابنفش نوع B در محدوده ۲۸۰ - ۳۱۵ نانومتر و فرابنفش نوع C در محدوده ۲۸۰-۱۰۰ نانومتر قرار دارد که نزدیک به پرتو ایکس است. به‌طور کلی فرابنفش C، پراثرترین نوع فرابنفش محسوب می‌شود و قدرت تخریبی آن بالاتر از انواع دیگر است. با تابش این پرتو به محلول نشاسته یا فیلم نشاسته، به علت ایجاد رادیکال آزاد و تغییر پیوندها، ویژگی‌های پیکری زنجیره نشاسته دستخوش تغییراتی می‌شود [۳۳].

محققان در سال (۱۳۹۵)، طی پژوهشی تأثیر تابش پرتو فرابنفش نوع C بر محلول نشاسته را در زمان‌های مختلف (۱، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت) مورد بررسی قرار دادند و پس از بازه‌های زمانی تعیین شده، از محلول نشاسته پرتو دیده به روش قالب‌ریزی فیلم تهیه کردند. آن‌ها گزارش کردند که استفاده از پرتو فرابنفش C، در مدت‌زمان کوتاه (۱ ساعت)

1- Carrageenan

است که به‌عنوان ماده تشکیل‌دهنده شبکه، ایفای نقش می‌کند و بخش دیگر، پرکننده‌های شبکه پلیمری هستند که این ترکیبات نیز باید زیست‌تخریب‌پذیر باشند. بدین ترتیب تفاوت در طول زنجیره‌ها، نوع مونومرها، درجه بلورینگی و نوع پیوند بین رشته‌ای در بیوپلیمرهای مختلف، باعث بهبود خواص فیلم تولید شده می‌شوند.

از جمله مواد زیست‌تخریب‌پذیری که به‌عنوان پرکننده در ترکیب با نشاسته استفاده شده است، می‌توان به مشتقات سلولزی مانند متیل سلولز^۲ (MC) و کربوکسی متیل سلولز (CMC) اشاره کرد. محققان در سال (۲۰۰۸)، دریافتند که افزودن مقادیر کمتر از ۱۰٪ کربوکسی متیل سلولز به ترکیب فیلم نشاسته، موجب کاهش چشمگیری در میزان نفوذپذیری به بخار آب می‌شود [۳۷].

طبق یافته‌های محققان در سال (۱۳۹۲)، مشاهده شد که افزودن ۳۰٪ MC (متیل سلولز) به نشاسته اصلاح‌شده با اسید سیتریک (۵٪)، موجب افزایش بازدارندگی نسبت به رطوبت و نفوذ بخار آب شده است. از نتایج حاصل از مطالعات، می‌توان دریافت که با افزودن CMC به نشاسته، گروه‌های هیدروکسیل نشاسته با گروه‌های کربوکسیل موجود در کربوکسی‌متیل سلولز تشکیل پیوند می‌دهند.

به‌این ترتیب، سرعت عبور مولکول‌های آب از پلیمر کاهش می‌یابد. البته باید توجه داشت که با افزایش CMC (کربوکسی متیل سلولز) در فیلم نشاسته، به دلیل خاصیت آب‌دوستی آن، اثر معکوسی مشاهده خواهد شد [۳].

محققان در سال (۲۰۱۶)، تأثیر افزودن محلول ۲٪ کفیران را به محلول ۵٪ نشاسته مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که پلی‌ساکارید کفیران می‌تواند به‌عنوان پرکننده مناسبی برای بیوپلیمر نشاسته باشد. این ماده می‌تواند خواص مکانیکی و آب‌دوستی نشاسته را تا حدودی اصلاح نماید [۳۳].

بهترین حالت بوده و موجب کاهش میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب، کاهش جذب آب، حلالیت، رطوبت و افزایش زاویه تماس شده است [۲].

۲-۳-۲- اصلاح نوری نشاسته توسط پرتوگاما

امروزه علاوه بر ویژگی ضدعفونی‌کننده پرتوگاما، از این پرتو در ایجاد تغییرات ساختاری و اصلاح خواص آب‌دوستی پلی‌ساکاریدها نیز استفاده می‌شود. محققان در سال (۲۰۱۵)، با بررسی تأثیر اشعه گاما بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی بیوپلیمرهای کفیران، دریافتند که اشعه گاما می‌تواند به‌عنوان روش اصلاحی در جهت بهبود خواص مکانیکی، افزایش زاویه تماس و کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب مورد استفاده قرار گیرد. [۳۴].

محققان در سال (۲۰۰۸)، تأثیر تابش پرتوگاما بر روی خواص فیلم‌های نشاسته‌ای را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این مطالعه، نشان داد با افزایش انرژی تابش گاما، میزان نفوذپذیری به بخار آب کاهش یافته است. این محققین گزارش کردند که فناوری تابش، راه‌حل مفیدی برای ایجاد اتصالات عرضی است [۳۵].

محققان در سال (۲۰۰۹)، تأثیر تابش گاما با سطوح مختلف انرژی را در بهبود خواص عملکردی فیلم پروتئین زئین^۱ مورد آزمایش قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند که تابش گاما، باعث تغییر ساختار مولکولی زئین و کاهش خواص بازدارندگی زئین نسبت به عبور مولکول‌های آب می‌شود [۳۶].

۲-۴- استفاده از بیوکامپوزیت‌ها

یکی از روش‌های بهبود فیلم‌های نشاسته‌ای، ترکیب آن‌ها با سایر بیوپلیمرها و تولید فیلم‌های بیوکامپوزیت است. بیوکامپوزیت‌ها (فیلم‌های مرکب زیست‌تخریب‌پذیر) دسته‌ای از فیلم‌های بیوپلیمری هستند که شامل دو بخش اصلی می‌باشند: بخش نخست، پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر

۲-۵- استفاده از نانو ذرات

استفاده از فناوری نانو در زمینه پلیمرهای مواد غذایی، از جدیدترین پیشرفت‌ها در عرصه صنعت بسته‌بندی است. نانو کامپوزیت‌ها پلیمرهایی هستند که در ترکیب آن‌ها از تقویت‌کننده‌هایی استفاده شده است؛ که حداقل یکی از ابعاد آن‌ها در ابعاد نانو و کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد [۳۸]. زمانی که در مقیاس نانومتری یک سطح زبر تشکیل شود، فصل مشترک بین هوا و آب (هنگامی که قطره آبی، روی سطح پلیمر قرار گرفته است)، افزایش یافته و نیروی موئینگی بین قطره و سطح شدیداً کم می‌شود؛ بنابراین قطره آب شکل کروی به خود می‌گیرد و امکان ایستایی قطرات آب روی سطح از بین می‌رود. علاوه بر این، استفاده از نانو ذرات سبب شده تا با افزایش نسبت سطح به حجم، میزان فصل مشترک بین سطح نانو ذره و ماتریس پلیمر افزایش یابد. بدین ترتیب تخلخل و فضای خالی بین پلیمری، با نانو ذرات پر می‌شود و مسیری غیرمستقیم برای عبور مولکول‌های آب ایجاد می‌شود. به‌طور کلی نسبت سطح به حجم بالا و ایجاد برهمکنش‌های بیشتر با رشته‌های پلیمری، باعث می‌شود که استفاده از نانو پرکننده‌ها به بهبود قابل‌توجهی در خواص فیزیکوشیمیایی بیوپلیمرها کمک کنند.

۲-۵-۱- نانورس

نانورس‌ها یا نانو سیلیکات‌های لایه‌ای، پرکاربردترین نانو ذرات در صنایع بسته‌بندی هستند. این مواد به دلیل قیمت مناسب، قابلیت دسترسی آسان، زیست‌سازگاری و ایجاد زبری نسبی در پلیمر، در تولید نانو کامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مونت‌موریلونیت^۱ (MMT)، مهم‌ترین و پرکاربردترین نوع نانو رس می‌باشد؛ که شامل یک‌لایه هشت‌وجهی هیدروکسید آلومینیوم یا منیزیم می‌باشد. این لایه، در بین دولایه چهاروجهی سیلیکا قرار گرفته است. به‌این‌ترتیب بین

لایه‌های مجاور، نیروهای واندروالسی^۲ وجود دارند. این لایه‌های سیلیکاتی دارای ضخامت ۱ نانومتر و طول ۲۰ نانومتر تا چند میکرومتر هستند [۴]. گزارش‌های مختلفی درباره تأثیر نانو رس‌ها بر خواص ساختاری و مکانیکی فیلم نشاسته ارائه شده است.

محققان در سال (۱۳۹۲)، تأثیر غلظت‌های مختلف MMT را بر خواص کاربردی و ساختاری فیلم نشاسته-کربوکسی‌متیل سلولز مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها دریافتند که با افزایش مقدار نانورس، زبری سطح و استحکام کششی افزایش یافته و زاویه تماس و نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش یافته است. از آنجایی‌که مونت‌موریلونیت در ساختار خود دارای گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد، ماده‌ای آب‌دوست تلقی می‌شود. با افزایش مقدار بیش از حد این ماده، تمایل قطرات آب برای تشکیل پیوند با MMT بیشتر و سبب کاهش زاویه تماس می‌شود. از طرفی با افزایش میزان نانو رس، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و جذب رطوبت کاهش یافته است. این امر ناشی از صحت تئوری مسیرهای زیگزاگی و پریپیچ‌وخم در اثر افزودن نانو ذرات است (شکل ۲) [۵].



شکل ۲- تأثیر نانو ذرات لایه‌ای در ایجاد مسیر زیگزاگی در پلیمرها

محققان در سال (۲۰۰۸)، تأثیر افزودن درصد‌های مختلف نانو رس را بر روی خواص کاربردی فیلم نشاسته مورد بررسی قرار دادند. مشاهده شد که با افزودن نانورس مقاومت مکانیکی فیلم افزایش یافته و از کشش‌پذیری آن کاسته شده است. به‌عبارت‌دیگر با افزودن نانورس انعطاف‌پذیری فیلم کمتر می‌شود. از طرفی میزان جذب رطوبت و نفوذپذیری نسبت به

1- Montmorillonite

2- Van der Waals forces

می‌شود. بدین ترتیب از عبور پرتوهای نوری جلوگیری می‌کند. دی‌اکسید تیتانیوم دارای دو لایه انرژی است که یک لایه کم انرژی و دیگری پرانرژی می‌باشد. وجود این دو لایه باعث ایجاد یک تراز انرژی در بین آنها شده است که فاصله پیوندی نامیده می‌شود. از آنجایی که دی‌اکسید تیتانیوم دارای انرژی پیوندی نسبتاً بالایی (۳/۲ الکترون‌ولت) است، نانو ذرات آن به‌طور معمول توسط پرتو فرابنفش نوع A تحریک می‌شوند. نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل داشتن گروه‌های دارای بار مثبت بر روی سطح، ماهیت قطبی داشته و با ماتریس‌های پلیمری سازگار است [۴۱].

محققان در سال (۱۳۹۴)، تأثیر مقادیر مختلف نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم را در تهیه فیلم نشاسته مورد مطالعه قرار دادند. آنها دریافتند که با افزایش مقادیر نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم^۱ تا یک حد خاص، زبری نسبی افزایش یافته و نفوذپذیری به بخار آب کاهش می‌یابد. ولی افزایش بیش از اندازه این نانوذره اثر معکوسی در میزان آب‌گریزی خواهد داشت [۷].

۳- آزمون‌های مورد استفاده در میزان آب‌دوستی و آب‌گریزی نشاسته

۳-۱- آزمون زاویه تماس^۲

یکی از عوامل تعیین‌کننده در میزان آب‌دوستی یک سطح، زاویه تماس آب با آن است. همان‌طور که در (شکل ۳) نمایش داده شده است، زاویه تماس برای یک مایع، در محل تماس قطره مایع با سطح جامد تشکیل می‌شود [۳۳]. هرچه زاویه تماس بین مایع و سطح جامد بیشتر شود تمایل گروه‌های آب‌دوست پلیمر به برقراری پیوند با آب کاهش می‌یابد، به طوری که اگر زاویه تماس قطره با سطح پلیمر، زیر ۹۰ درجه باشد پلیمر آب‌دوست محسوب می‌شود (شکل ۳- الف)، در حالی که اگر زاویه

بخار آب به شدت کاهش یافته است. آنها دریافتند که پیوندهای قوی تشکیل شده بین ماتریس نشاسته و لایه‌های سیلیکات، دلیل اصلی بهبود خواص مکانیکی و بازدارندگی نسبت به عبور بخار آب از فیلم نشاسته بوده است.

۲-۵-۲- نانوبلور سلولز

نانوبلورهای سلولز، رشته‌هایی با ضخامت ۲ تا ۳ نانومتر و طول حدوداً ۱ میکرومتر هستند که به دلیل دارا بودن سطح مخصوص بالا و ویژگی‌های مکانیکی مطلوب، به‌عنوان عامل تقویت‌کننده ماتریس پلیمر، مورد استفاده قرار می‌گیرند.

محققان در سال (۱۳۹۳)، تأثیر افزودن غلظت‌های مختلف نانوبلورهای سلولز را بر خواص فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیت نشاسته مورد مطالعه قرار دادند. آنها دریافتند که با افزایش میزان غلظت نانو بلور سلولز تا ۹٪، انحلال‌پذیری در آب، جذب رطوبت و نفوذپذیری نسبت به بخار آب به پائین‌ترین حد خود رسیده است. این کاهش حاکی از آن است که نانو بلورهای سلولز، در میان زنجیره‌های مولکولی نشاسته قرار گرفته است و با تشکیل پیوند با نشاسته تا حد زیادی از عبور مولکول‌های آب جلوگیری می‌کند [۶].

محققان در سال (۲۰۰۸)، اثر غلظت‌های (۰٪-۳۰٪) نانوبلور سلولز را در فیلم نشاسته مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که پس از گذشت ۷۲ ساعت، میزان جذب رطوبت در فیلم خالص نشاسته، ۷۰٪ بوده است در حالی که در فیلم دارای ۳۰٪ نانوبلور سلولز به ۳۵٪ رسیده است. این کاهش بیانگر تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی، در بین نانوبلورهای سلولز و نشاسته بوده است [۳۹].

۲-۵-۳- نانو دی‌اکسید تیتانیوم

دی‌اکسید تیتانیوم ماده‌ای خنثی، غیرسمی و طبیعی است که به دلیل خاصیت ضدباکتریال، توانایی نابودی طیف گسترده‌ای از میکروب‌ها را دارد [۴۰]. با افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ماتریس پلیمر رنگ فیلم حاصل سفید

1- Titanium Dioxide

2- Contact Angle

تماس ۹۰ درجه یا بیشتر از ۹۰ درجه باشد سطح آب‌گریز است (شکل ۳-ب). در صورتی که زاویه تماس ۱۵۰ درجه و یا بیشتر از آن باشد، سطح فوق آب‌گریز محسوب می‌شود (شکل ۳-ج) [۴۸].



شکل ۳- نحوه قرارگیری قطره آب در حالت آب‌دوستی (الف)، آب‌گریزی (ب) و فوق آب‌گریزی در سطوح مختلف

در این روش یک قطره آب، روی سطح پلیمر قرار داده می‌شود. بلافاصله با استفاده از یک دوربین با بزرگ‌نمایی و قدرت تفکیک بالا و هم‌زمان با تابش نور مستقیم از پشت به قطره آب، تصویر آن تهیه می‌شود. آنگاه زاویه بین سطح پلیمر و قطره آب توسط نرم‌افزارهای مناسب از جمله Image J محاسبه می‌شود [۲].

۳-۲- آزمون نفوذپذیری نسبت به بخار آب^۱

برای محاسبه میزان تبادل مولکول‌های آب از دو سطح پلیمر، معمولاً از آزمون نفوذپذیری به بخار آب مطابق روش ASTM (1995 E96) توسط فنجانک‌های پر شده با کلسیم کلرید (جهت ایجاد رطوبت صفر درصد) استفاده می‌شود. به طوری که قطعه‌ای از پلیمر برش زده شده و در دهانه فنجانک‌های پر شده با کلسیم کلرید چسبانده می‌شود. فنجانک‌ها در دسیکاتور پر شده با محلول اشباع سدیم کلرید (جهت ایجاد رطوبت ۷۵٪) قرار داده می‌شود. آنگاه تغییرات وزن فنجانک‌ها تا رسیدن به وزن تعادل ثبت می‌شود. هرچه شبکه پلیمری فشرده‌تر و فضای آزاد بین پلیمرها کمتر باشد، بازدارندگی پلیمر نسبت به عبور مولکول‌های آب بیشتر و پلیمر دارای آب‌گریزی بالاتری است [۴۰].

۳-۳- آزمون جذب رطوبت^۲

جذب رطوبت یکی از آزمون‌هایی است که معرف ماهیت آب‌گریزی بیوپلیمرها می‌باشد. مقدار جذب رطوبت به میزان فضاهاى خالی بین زنجیره‌های شبکه پلیمری و ماهیت شیمیایی پلیمر بستگی دارد. هرچه فضای موجود بین زنجیره‌ها کمتر باشد بیانگر ویژگی آب‌گریزی بالاتر در بیوپلیمر است [۷]. برای انجام این آزمون قطعاتی از فیلم‌ها در دسیکاتور حاوی کلسیم کلرید (رطوبت صفر درصد) تا رسیدن به وزن ثابت خشک می‌شود. سپس بیوپلیمر برای بازجذب رطوبت در دسیکاتور حاوی محلول اشباع منیزیم نترات جهت فراهم کردن رطوبت (۵۵٪ - ۵۰٪) قرار داده می‌شود. با توجه به اختلاف وزن، قبل از نمونه‌گذاری و پس از آن، میزان رطوبت جذب‌شده توسط پلیمر محاسبه می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

نشاسته یکی از مناسب‌ترین پلی‌ساکاریدهایی است که می‌توان از آن در بسته‌بندی غذایی و صنعتی استفاده کرد. با وجود ماهیت آب‌دوستی زیاد نشاسته، آب‌گریز کردن آن برای استفاده در صنعت بسته‌بندی از اهمیت به سزایی برخوردار است. امروزه محققین در سطح جهان در پی تشدید هرچه بیشتر خاصیت آب‌گریزی نشاسته هستند. به طوری که روش‌های آسان و ارزان‌قیمت به کمک مواد زیست‌سازگار توسعه داده شده است. در بین روش‌های مورد بررسی، ایجاد اتصالات عرضی با استفاده از اسید سیتریک و تولید امولسیون‌های بر پایه اسیدهای چرب از اهمیت خاصی در کاهش ماهیت آب‌دوستی نشاسته برخوردار است؛ زیرا در این روش‌ها از مواد زیست‌سازگار، ارزان و غیرسمی استفاده شده است. علاوه بر این، امروزه استفاده از نانو ذرات در عرصه بسته‌بندی، پیشرفت بسیاری داشته است. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته به نظر می‌رسد؛ استفاده توأم این روش‌ها با

1- Water Vapor Permeability

2- Moisture Absorption

رس»، مجله نوآوری در علوم و فناوری مواد غذایی، سال پنجم، شماره ۴.

۶. غلامی، ر و همکاران. (۱۳۹۳)، «بررسی خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته سیب‌زمینی - نانوبلور سلولز (NCC) استخراج‌شده از پنبه»، مجله تحقیقات مهندسی کشاورزی، جلد ۱۵، شماره ۴، ۳۸-۲۷.

۷. اولیائی، ا و همکاران. (۱۳۹۴)، «تولید و بررسی نانو ساختار و خواص فیزیکوشیمیایی فیلم زیست کامپوزیت نشاسته حاوی نانو ذرات TiO_2 »، فصلنامه فناوری‌های نوین غذایی، سال دوم، شماره ۸، ۱۰۱-۸۷.

8. Fang, J. and Fowler, P. (2003).

“The use of starch and its derivatives as biopolymer sources of packaging materials.” *Journal of Food Agriculture and Environment*, 1: p. 82-84.

9. Park, S. Hettiarachchy, N. and Were, L. (2000). “Degradation

behavior of soy protein- wheat gluten films in simulated soil conditions.” *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(7): p. 3027-3031.

10. van der Zee, M. (2005).

“Biodegradability of polymers: mechanisms and evaluation methods, in *Handbook of biodegradable polymers.*” Rapra Technology. p.

11. Averous, L. and Boquillon, N. (2004). “Biocomposites based

on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours.” *Carbohydrate Polymers*, 56(2): p. 111-122.

12. Abbas, K. S.K. Khalil, and Hussin, A.S.M. (2010).

“Modified starches and their usages in selected food products: a review study.”

هم نیز موجب افزایش قابل‌توجهی در آب‌گریزی نشاسته می‌شود. امید است که بتوان در آینده نه‌چندان دور این منبع دوستدار محیط‌زیست تا حد قابل قبولی برای استفاده در صنایع بسته‌بندی اصلاح شود. در این صورت، نشاسته می‌تواند به‌عنوان جایگزین مناسبی برای پلیمرهای برگرفته از منابع نفتی در صنایع بسته‌بندی مورد استفاده قرار گیرد.

۵- منابع

۱. یوسفی، ع و همکاران. (۱۳۹۵)، «برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی و رئولوژیکی نشاسته‌های فسفریله و هیدروکسی پروپیله گندم»، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، شماره ۵۸، دوره ۱۳، ۱۶۰-۱۴۵.

۲. گودرزی و. شهابی قهرخی، ا. (۱۳۹۵)، «تولید فیلم نشاسته با استفاده از واکنش‌های نوری: بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی»، نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، جلد ۲۶، شماره ۳.

۳. آقا بابائی، ع. کسائی، م. (۱۳۹۲)، «مطالعه خواص مختلف لایه‌های نازک تشکیل‌شده از نشاسته واکسی ذرت - اسیدسیتریک و نشاسته - متیل سلولز برای پوشش». نشریه پژوهش‌های علوم و صنایع غذایی ایران، جلد ۹، شماره ۱، ۸۰-۶۸.

۴. اولیائی، ا و همکاران. (۱۳۹۶)، «اثر مونت موریلونیت (MMT) بر مشخصه‌های ساختاری، نوری و حرارتی فیلم‌های نانویوکامپوزیتی نشاسته سیب‌زمینی تولیدشده در ایران»، فصلنامه فناوری‌های نوین غذایی، سال ۴، شماره ۱۵.

۵. قنبرزاده، ب و همکاران. (۱۳۹۲)، «مطالعه ریخت‌شناسی و خواص بازدارندگی نسبت به رطوبت فیلم بیونانوکامپوزیت زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته - CMC- نانو

- treatment.**" Carbohydrate polymers, 78(3): p. 588-595.
21. Yin, Y. et al. (2005). "**Starch crosslinked with poly (vinyl alcohol) by boric acid.**" Journal of Applied Polymer Science, 96(4): p. 1394-1397.
 22. Seker, M. and Hanna M.A. (2006). "**Sodium hydroxide and trimetaphosphate levels affect properties of starch extrudates.**" Industrial Crops and Products, 23(3): p. 249-255.
 23. Shi, R. et al. (2007). "**Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending.**" Carbohydrate Polymers, 69(4): p. 748-755.
 24. Almasi, H. GHANBARZADEH, B. and PEZESHKI, N.A. (2009). "**Improving the physical properties of starch and starch-carboxymethyl cellulose composite biodegradable films.**"
 25. Zhou, J. et al. (2016). "**Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid.**" International journal of biological macromolecules, 91: p. 1186-1193.
 26. Chi, H. et al. (2008). "**Effect of acetylation on the properties of corn starch.**" Food Chemistry, 106(3): p. 923-928.
 27. Diop, C.I.K. et al. (2011). "**Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates.**" Food chemistry, 126(4): p. 1662-1669.
 28. Zhou, J. et al. (2009). "**Effect of surface esterification with octenyl succinic anhydride on hydrophilicity of corn starch films.**" Journal of applied Journal of Agricultural Science, 2(2): p. 90.
 13. Carvalho, A.J. *Starch:* (2008). "**Major sources, properties and applications as thermoplastic materials.**" Elsevier, Amsterdam.
 14. Avérous, L. and Halley, P.J. (2009). "**Biocomposites based on plasticized starch.**" Biofuels, bioproducts and biorefining, 3(3): p. 329-343.
 15. Cunha, A.G. and Gandini, A. (2010). "**Turning polysaccharides in to hydrophobic materials: a critical review. Part 2. Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates.**" Cellulose, 17(6): p. 1045-1065.
 16. Ghanbarzadeh, B. Almasi H. and Oleyaei S.A. (2014). "**A novel modified starch/carboxymethyl cellulose/montmorillonite bionanocomposite film: structural and physical properties.**" International journal of food engineering, 10(1): p. 121-130.
 17. Mali, S. et al. (2005). "**Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect.**" Carbohydrate Polymers, 60(3): p. 283-289.
 18. Jagannath, J. et al. (2003). "**Mechanical and barrier properties of edible starch-protein-based films.**" Journal of applied polymer science, 88(1): p. 64-71.
 19. Choi, S.G. and Kerr, W.L. (2003). "**Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed 1 H NMR.**" LWT-Food Science and Technology, 36(1): p. 105-112.
 20. Shin, S.I. et al. (2009). "**Structural characteristics of low-glycemic response rice starch produced by citric acid**

- films." Radiation Physics and Chemistry, 78(7): p. 651-654.
37. Ma, X. P. Chang, R. and Yu, J. (2008). "Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites." Carbohydrate Polymers, 72(3): p. 369-375.
 38. Li, X.M. Reinhoudt, D. and Crego-Calama M. (2007). "What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces." Chemical Society Reviews, 36(8): p. 1350-1368.
 39. Ghanbarzadeh, B. Oleyaei, S.A. and Almasi, H. (2015). "Nanostructured materials utilized in biopolymer-based plastics for food packaging applications." Critical reviews in food science and nutrition, 55(12): p. 1699-1723...
 40. Li, Y. et al. (2011). "Fabrication and characterization of TiO₂/whey protein isolate nanocomposite film." Food Hydrocolloids, 25(5): p. 1098-1104.
 41. Zhou, J. S. Wang, and Gunasekaran, S. (2009). "Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles." Journal of food science. 74(7).
 - polymer science, 114(2): p. 940-947.
 29. Koo, S.H. Lee K.Y. and Lee H.G. (2010). "Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch." Food Hydrocolloids, 24(6): p. 619-625.
 30. Slavutsky, A.M. and Bertuzzi, M.A. (2015). "Formulation and characterization of nanolaminated starch based film." LWT-Food Science and Technology, 61(2): p. 407-413.
 31. Ojagh, S.M. et al. (2010). "Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water." Food Chemistry, 122(1): p. 161-166.
 32. Shojaee-Aliabadi, S. et al. (2013). "Characterization of antioxidant-antimicrobial κ-carrageenan films containing Satureja hortensis essential oil." International journal of biological macromolecules, 52: p. 116-124.
 33. Goudarzi, V. Shahabi-Ghahfarrokhi, I. and Babaei-Ghazvini A. (2017). "Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization." International journal of biological macromolecules, 95: p. 306-313.
 34. Shahabi-Ghahfarrokhi, I. et al. (2015). "Effect of γ-irradiation on the physical and mechanical properties of kefir biopolymer film." International journal of biological macromolecules, 74: p. 343-350.
 35. Kim, J.K. et al. (2008). "Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of a starch-based film." Food Hydrocolloids, 22(2): p. 248-254.
 36. Soliman, E. and Furuta M. (2009). "Influence of γ-irradiation on mechanical and water barrier properties of corn protein-based

آدرس نویسنده

زنجان- کیلومتر ۵ جاده قدیم میانه - تبریز -
 دانشگاه زنجان - دانشکده کشاورزی - کد پستی
 ۴۵۳۷۱۳۸۷۹۱