

## Photochemical Modification of Starch-Oleic Acid Composite as a Biodegradable Film in Food Packaging

HAMID JAHANGIR-ESFAHANI<sup>1</sup>, IMAN SHAHABI-GHAHFARROKHI<sup>1\*</sup>, RAHMATOLLAH POURATA<sup>2</sup>

1. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, 45371-38791, Zanjan, Iran.

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, 45371-38791, Zanjan, Iran

(Received: Aug. 3, 2019- Revised: June. 5, 2020- Accepted: June. 9, 2020)

### ABSTRACT

Starch is a bio-based, easy access and low price biopolymer which can be a good option to substitution of the synthetic polymers. But, the high water vapor permeability (WVP) and the low mechanical properties of starch films have limited the application of starch based polymer as a packaging material. The composition of starch with fatty acids, and development of the cross-links by irradiation are good approaches to reduce the hydrophilicity and WVP of starch based polymers. In this study, the starch-oleic acid composites were modified by UV ray and developed by solution casting. Then physical, chemical, and packaging properties of the composites were investigated. Regard to the results, water contact angle was increased and WVP of the specimens was decreased by oleic acid composition. But no change was observed by UV exposer of the starch-oleic acid solution. However, the tensile strength, elasticity and tensile energy to break were reduced by oleic acid emulsion in the matrix of biopolymer. But, the elasticity of the film specimens was increased, simultaneously. It can be concluded, the virgin starch-oleic acid composition was the best modification method to decreasing the sensibility of starch to moisture as a packaging material.

**Keywords:** Starch, Oleic acid, Ultraviolet ray, Biodegradable.

## اصلاح نوری کامپوزیت نشاسته-اسید اولئیک به عنوان فیلم زیست تخریب پذیر در بسته بندی مواد غذایی

حمید جهانگیر اصفهانی<sup>۱</sup>، ایمان شهابی قهفرخی<sup>۱\*</sup>، رحمت اله پورعطا<sup>۲</sup>

۱. گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۲. گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۵/۱۲ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۳/۱۶ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۳/۲۰)

### چکیده

نشاسته به علت طبیعی بودن، دسترسی آسان و قیمت ارزان می تواند گزینه مناسبی برای جایگزین شدن پلیمرهای مصنوعی و سنتتیک باشد. به علت نفوذپذیری بالای نشاسته نسبت به بخار آب و استحکام ضعیف آن، فیلم نشاسته خالص به تنهایی کارایی مطلوبی ندارد. ترکیب نشاسته با اسیدهای چرب و ایجاد اتصالات عرضی با استفاده از فرآیند پرتودهی، می تواند روش های خوبی برای کاهش خاصیت آب دوستی و نفوذپذیری نشاسته نسبت به بخار آب باشند. در این پژوهش، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کامپوزیت نشاسته-اسید اولئیک با استفاده از پرتو فرابنفش اصلاح شد، به این ترتیب فیلم امولسیون نشاسته-اسید اولئیک به روش قالب گیری به صورت محلول تهیه و خصوصیات کاربردی آن در بسته بندی مواد غذایی مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی ها نشان دادند که با افزودن اسید اولئیک به فیلم نشاسته، زاویه تماس افزایش و نفوذپذیری نسبت به بخار آب و جذب رطوبت کاهش یافته است، ولی پرتودهی توسط UV-C و افزایش زمان آن، در مقایسه با کامپوزیت نشاسته-اسید اولئیک، تأثیری معنی دار بر خصوصیات کاربردی آن در بسته بندی نداشته است. از طرفی، با افزودن اسید اولئیک اگرچه آب گریزی فیلم نشاسته به طور چشمگیری افزایش یافته است ولی مقاومت کششی، الاستیسیته و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن، کاهش و در مقابل کشش پذیری افزایش یافته است. به طور کلی نتیجه گیری می شود، استفاده از اسید اولئیک و عدم استفاده از پرتو فرابنفش در بهبود خواص مکانیکی و شیمیایی فیلم نشاسته، بهترین روش اصلاحی در این پژوهش بوده است.

**واژه های کلیدی:** نشاسته، اسید اولئیک، پرتو فرابنفش، زیست تخریب پذیر.

### مقدمه

به کمبود منابع نفتی و بالا بودن هزینه تولید آن ها، استفاده از منابع طبیعی و زیست تخریب پذیر تحت عنوان شیمی سبز<sup>۱</sup> گسترش یافته است. در این میان، نشاسته به عنوان یکی از مواد دوستدار محیط زیست شناخته می شود که به علت تشکیل فیلم، دسترسی آسان، طبیعی بودن، تجدیدپذیری و قیمت ارزان، این بیوپلیمر سبز مورد توجه محققان قرار گرفته است (Jamal & Sarem Nejad, 2015; Linthorst, 2010). به علت حلالیت و نفوذپذیری بالای نشاسته نسبت به بخار آب همچنین مقاومت مکانیکی ضعیف آن، استفاده صنعتی از این ماده به جای پلاستیک های سنتزی مشکل است. اخیراً پژوهش های متعددی در مورد اصلاح نشاسته انجام شده است؛ که در این میان می توان به ایجاد اتصالات عرضی توسط روش های مختلفی مانند پرتودهی و استفاده از اسیدهای چرب اشاره نمود (Mohanty et al., 2000; Singh et al., 2007).

از روغن ها و اسیدهای چرب، به دلیل ماهیت آب گریزی بالا، می توان در زنجیره های فیلم نشاسته استفاده کرد

امروزه کیفیت مواد غذایی مورد استفاده توسط انسان بسیار حائز اهمیت است و مصرف کنندگان معمولاً در جستجوی محصولات سالم، دارای ماندگاری بالا و عاری از مواد نگه دارنده می باشند. اگرچه کیفیت مواد غذایی امر قابل توجهی است، اما در صورتی که بسته بندی مناسبی برای آن محصول انتخاب نشده باشد، ماندگاری ماده غذایی کاهش یافته و در نتیجه منجر به فساد می شود (Ozdemir & Floros, 2004). وظیفه اصلی بسته بندی، حفاظت از ماده غذایی در برابر صدمات مکانیکی، حفظ عطر و طعم و ممانعت از نفوذ میکروارگانیسم ها به محصولات غذایی می باشد. بدین ترتیب بسته بندی مواد غذایی جایگاه ویژه ای را در صنایع غذایی به خود اختصاص داده است. امروزه بسته بندی های مختلفی همچون بسته بندی های با اتمسفر اصلاح شده، بسته بندی های ضد میکروبی و بسته بندی های زیست تخریب پذیر نظر پژوهشگران این حوزه را به خود جلب کرده است (Ghanbarzadeh & Almasi, 2009). در سال های اخیر با توجه

از ژلاتینه شدن نشاسته، جهت خروج حباب‌های هوا و سرد شدن آن، سوسپانسیون نشاسته در حالت سکون قرار گرفت. سپس مقدار ۴۰ درصد (وزنی-وزنی برپایه وزن خشک نشاسته) گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده به سوسپانسیون ژلاتینه افزوده شد. جهت پخش کامل نرم‌کننده در محلول، به مدت ۱۰ دقیقه محلول حاصل تحت فرآیند هم زدن قرار گرفت.

#### آماده‌سازی امولسیون اسید اولئیک

اسید اولئیک به میزان ۱٪ نسبت به وزن خشک نشاسته و توئین ۸۰ (امولسیفایر) به میزان ۱۰٪ نسبت به وزن اسید اولئیک با یکدیگر مخلوط شدند. جهت اتصال امولسیفایر با اسید چرب، ترکیب حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۵۰°C توسط همزن مغناطیسی همگن شد. چون اسید چرب غیر قطبی و محلول نشاسته قطبی می‌باشد، امتزاج اسید چرب با این محلول دشوار است. به‌منظور تشکیل امولسیون نشاسته- اسید اولئیک، مقدار ۱۰ گرم آب مقطر به مخلوط اسید اولئیک-امولسیفایر افزوده شد و ترکیب حاصل به مدت ۷ دقیقه توسط هم‌وزن‌ایزر اولتراسونیک (Probe Ultrasonic processor- Dr. Hielscher) یکنواخت گردید. آنگاه به‌منظور تهیه امولسیون فیلم‌سازی، امولسیون اسید چرب به‌تدریج به سوسپانسیون ژلاتینه شده نشاسته اضافه، و جهت پخش یکنواخت اسید اولئیک در نشاسته، سوسپانسیون حاصل به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد، سپس به مدت ۵ دقیقه تحت هم‌وزن‌ایزر اولتراسونیک قرار گرفت.

#### اصلاح نوری محلول فیلم‌سازی

پس از تهیه امولسیون نشاسته-اسید اولئیک، به منظور اصلاح نوری، محلول فیلم ساز در زمان‌های مختلف ۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه تحت لامپ UV-C و در فاصله پنج سانتی‌متری از لامپ‌ها قرار گرفتند. سپس مقدار مشخصی از هر محلول در قالب‌هایی با قطر ۱۵ سانتی‌متر ریخته شد. سرانجام نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط خشک شدند. پس از جدا کردن فیلم‌ها از پلیت و قبل از انجام تمامی آزمون‌ها، فیلم‌ها با استفاده از محلول اشیاع نیترات منیزیم در رطوبت نسبی ۵۵-۵۰ درصد و در دمای محیط به مدت حداقل ۴۸ ساعت درون دسیکاتور مشروط شدند.

#### اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌ها به‌وسیله میکرومتر دستی با دقت ۰/۱ mm در ۵ نقطه تصادفی اندازه‌گیری شدند. میانگین اعداد به‌دست‌آمده در محاسبات برخی آزمون‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

#### اندازه‌گیری زاویه تماس<sup>۱</sup>

به‌منظور اندازه‌گیری زاویه تماس فیلم‌ها از روش قطره چسبنده<sup>۲</sup>

(Ghanbarzadeh & Almasi, 2011). در این روش، امولسیون نشاسته با اسید چرب ساخته می‌شود؛ به‌طوری‌که پس از تشکیل محلول اولیه نشاسته، اسید چرب همراه با امولسیفایر به مخلوط افزوده شده و پس از اختلاط کامل، عملیات قالب‌گیری انجام می‌شود، به‌این‌ترتیب بین اسید چرب و نشاسته پیوند برقرار می‌شود. به‌واسطه‌ی ایجاد این پیوندها، گروه‌های هیدروکسیل نشاسته مهار، خاصیت آب‌دوستی نشاسته کاهش و مقاومت مکانیکی افزایش می‌یابد (Ghanbarzadeh & Almasi; 2009) (Slavutsky & Bertuzzi, 2015).

امروزه استفاده از پرتوهای یونیزه‌کننده به‌عنوان یک روش دوستدار محیط‌زیست حائز اهمیت است. به‌طوری‌که استفاده از این روش عاری از تولید زباله و آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌باشد (Kovács et al., 2014). پرتو فرابنفش C، به علت طول موج کوتاه و بسامد زیاد، پراثری‌ترین نوع پرتو فرابنفش محسوب می‌شود و قدرت تخریبی آن بالاتر است. طبق مطالعات انجام شده نتیجه‌گیری می‌شود که با تابش این پرتو به محلول نشاسته، به علت ایجاد رادیکال آزاد و تغییر پیوندها، ویژگی‌های پیکری زنجیره نشاسته دستخوش تغییراتی می‌شود بدین ترتیب ویژگی آب‌دوستی نشاسته تا حدودی اصلاح می‌گردد (Campos et al., 2012; Goudarzi et al., 2017).

گزارش‌های بسیار محدودی در مورد بیوکامپوزیت نشاسته - اسید اولئیک در دسترس است. از طرفی در هیچ مطالعه‌ای تأثیر توأم افزودن اسید اولئیک و پرتودهی با فرابنفش جهت آب‌گریزی نشاسته گزارش نشده است. هدف از این پژوهش اصلاح خواص فیزیکی‌وشیمیایی فیلم امولسیونی نشاسته - اسید اولئیک توسط زمان‌های مختلف پرتودهی با پرتو فرابنفش می‌باشد.

#### مواد و روش‌ها

نشاسته ذرت (۱۱-۱۳ درصد رطوبت) از شرکت زرین ذرت شاهرود تهیه شد. اسید اولئیک، امولسیفایر توئین ۸۰، نیترات منیزیم و گلیسرول از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. کلرید سدیم و کلرید کلسیم نیز از شرکت دکتر مجللی (ایران) تهیه شد. برای واکنش‌های پلیمریزاسیون نوری از لامپ فرابنفش ساخت شرکت فیلیپس (هلند) و در محدوده فرابنفش نوع C با توان ۸ وات استفاده شد.

#### تهیه فیلم نشاسته

سوسپانسیون ۵ درصد وزنی- وزنی نشاسته ذرت در آب مقطر تهیه شد. این محلول طی مخلوط شدن توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۸۵°C تحت حرارت قرار گرفت. پس

دسیکاتور حاوی کلرید کلسیم (رطوبت صفر درصد) تا رسیدن به وزن ثابت ( $m_1$ ) خشک شدند. برای جذب رطوبت، فیلم‌های خشک شده، در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم جهت فراهم کردن رطوبت (۵۵ - ۵۰ درصد) تا رسیدن به وزن ثابت ( $m_2$ )، نگهداری شدند. با توجه به اختلاف وزن فیلم‌ها، میزان جذب آب نمونه‌ها (MA) به کمک رابطه ۳ محاسبه شد (Almasi *et al.*, 2009).

$$MA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (\text{رابطه ۳})$$

#### اندازه‌گیری محتوای رطوبت<sup>۴</sup>

محتوای رطوبت (MC) نمونه‌ها در سه تکرار و بر اساس مقدار افت وزن نمونه مشخصی از فیلم طی خشک کردن در آون آزمایشگاهی (K.M-85، پارس آزما، ایران) در دمای  $105^\circ\text{C}$  به کمک رابطه ۴ اندازه‌گیری شد.

$$MC = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (\text{رابطه ۴})$$

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

#### اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌ها

قطعات  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  از هر فیلم در دمای  $105^\circ\text{C}$  تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند ( $m_1$ ). فیلم‌های خشک شده در ۵۰ ml آب مقطر غوطه‌ور و به مدت ۶ ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$  به آرامی هم زده شدند. سپس باقیمانده فیلم‌ها در دمای  $105^\circ\text{C}$  تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند ( $m_2$ ). مقدار حلالیت فیلم در آب (SW) با استفاده از رابطه ۵ محاسبه شد (Goudarzi, 2016).

$$SW = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{رابطه ۵})$$

#### تعیین خواص مکانیکی فیلم‌ها

ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های فیلم از طریق آزمون‌های کششی با استفاده از یک دستگاه ارزیابی مکانیکی (STM-5، سنتام، ایران) و بر اساس روش استاندارد ASTM D882 تعیین شد. ابتدا فیلم‌ها به شکل مستطیل با طول ۱۰۰ mm و عرض ۱۰ mm بریده شدند. نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم با رطوبت نسبی ۵۵-۵۰ درصد به مدت حداقل ۴۸ ساعت مشروط شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵۰ mm و سرعت حرکت فک‌ها ۱۰ mm/min انتخاب شدند.

فاکتورهای شامل مقاومت کششی (TS)<sup>۵</sup>، درصد ازدیاد

استفاده شد. در این روش با استفاده از یک سرنگ، یک قطره آب مقطر با حجم ۵ میکرو لیتر، بر روی سطح پلیمر قرار داده شد. بلافاصله با استفاده از یک دوربین با بزرگنمایی و قدرت تفکیک بالا (Dino-Light- AM 2111، تایوان) و هم‌زمان با تابش نور مستقیم از سمت مقابل دوربین به قطره آب، تصویر قطره آب تهیه شد. آنگاه زاویه بین سطح پلیمر و قطره آب توسط نرم‌افزار Image J 1.40g (نسخه Java 1.6.0\_05) اندازه‌گیری شد (Goudarzi *et al.*, 2017).

#### آزمون نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)<sup>۱</sup>

برای محاسبه میزان تبادل مولکول‌های آب از دو سطح پلیمر، از آزمون WVP مطابق روش ASTM E96-95 استفاده شد. برای انجام آزمایش، فنجانک‌هایی با قطر دهانه ۱۳ mm و ارتفاع ۴۵ mm مورد استفاده قرار گرفتند. درون فنجانک‌ها کلرید کلسیم خشک (جهت ایجاد رطوبت نسبی صفر درصد) ریخته شد. نمونه فیلم‌ها به صورت گرد بریده شد و در قسمت درپوش فنجانک‌ها به وسیله چسب دوطرفه چسبانده شدند. فنجانک‌ها با تمام محتویاتشان به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت  $0.0001$  گرم (Precise Gravimetric AG- Precise - سوئیس) توزین شدند، سپس درون دسیکاتور حاوی محلول اشباع کلرید سدیم (ایجاد رطوبت ۷۵٪ در دمای  $25^\circ\text{C}$ ) قرار گرفتند. به این ترتیب اختلاف فشار بخار آب  $1753/55$  پاسکال در دو سمت فیلم ایجاد شد. طی دو روز و در بازه‌های زمانی خاص، فنجانک‌ها توسط ترازو با دقت  $0.0001$  g توزین شدند. آنگاه نمودار افزایش وزن آن‌ها نسبت به زمان رسم شد. با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ به ترتیب آهنگ عبور بخار آب (WVTR)<sup>۲</sup> و نفوذپذیری به بخار آب (WVP) محاسبه شد (Goudarzi & Shahabi-Ghahfarrokhi, 2017).

$$WVTR = \frac{S}{A} \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P} \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در این رابطه‌ها S بیانگر شیب افزایش وزن فنجانک‌ها در برابر زمان، A نشان‌دهنده مساحت سطح دهانه فنجانک، X نشان‌دهنده ضخامت فیلم و  $\Delta P$  بیانگر اختلاف فشار در دو طرف فنجانک که معادل  $1753/55$  پاسکال است.

#### آزمون جذب رطوبت<sup>۳</sup>

آزمون اندازه‌گیری جذب رطوبت بر اساس اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از مشروط سازی در رطوبت نسبی ۵۵-۵۰ درصد تعیین شد. برای انجام این آزمون قطعات  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  از فیلم‌ها در

4 Moisture content  
5 Tensile strength (TS)

1 Water vapor permeability (WVP)  
2 Water Vapor Transfer Rate (WVTR)  
3 Moisture absorption

تصادفی و به منظور مقایسه میانگین داده‌ها از روش دانکن در سطح احتمال ۹۵٪ استفاده شد. برای آنالیز داده‌ها از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۴ استفاده شد.

### نتایج و بحث

#### آزمون طیف‌سنجی با پرتو فرسرخ FTIR

جذب امواج فرسرخ توسط یک مولکول، باعث ایجاد حرکات ارتعاشی در پیوندهای آن می‌شود که اساس و مبنای طیف‌سنجی فرسرخ را تشکیل می‌دهد. هر ماده‌ای مانند اثرانگشت، طیف فرسرخ مخصوص به خود را دارد. تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کووالانسی دارند، فرکانس‌های متفاوتی از پرتو الکترومغناطیس ناحیه فرسرخ را جذب می‌کنند.

شکل ۱- طیف‌های FTIR فیلم‌های نشاسته، نشاسته - اسید اولئیک و نشاسته- اسید اولئیک اصلاح شده با ۹۰ دقیقه پرتو فرابنفش را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، پیک مشاهده شده در عدد موجی  $3425\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه O-H نشاسته است. عدد موجی  $2852\text{ cm}^{-1}$  و  $2922\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش C-H است. پیک ظاهر شده در عدد موجی  $1669\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به گروه C=C در اسید اولئیک می‌باشد (Goudarzi & Shahabi-Ghahfarrokhi, 2018). همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، با افزودن اسید اولئیک به نشاسته در عدد موجی  $1669\text{ cm}^{-1}$  پیک مربوط به آن ظاهر شده است. با اعمال پرتو دهی پیک مربوط به گروه C=C حذف شده است. با افزودن اسید اولئیک به نشاسته شدت پیک در عدد موج  $1669\text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است و با اعمال پرتو دهی این پیک تقریباً حذف شده است. به نظر می‌رسد فرآیند پرتو دهی موجب اتصال گروه C=C اسید اولئیک به گروه C=C اسید اولئیک دیگر و یا اتصال گروهی مانند O-H به گروه C=C در اسید اولئیک شده است.

#### زاویه تماس

یکی از آزمون‌های رایج در تعیین میزان ترشوندگی سطحی مواد بسته‌بندی، آزمون زاویه تماس قطره آب است. این آزمون معمولاً بیانگر درجه آب‌دوستی یا آب‌گریزی سطح فیلم است. زاویه تماس برای یک مایع، در محل تماس قطره مایع با سطح جامد تشکیل می‌شود (Feng *et al.*, 2002). هرچه زاویه تماس بین آب و سطح جامد بیشتر شود، تمایل گروه‌های عاملی پلیمر به برقراری پیوند با آب کاهش می‌یابد. به‌طور کلی اگر زاویه تماس قطره آب

طول (EB) <sup>۱</sup>، مدول یانگ (YM) <sup>۲</sup> و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن (TEB) <sup>۳</sup> با استفاده از **Reference source not found** تا **found** تا **Reference source not found** به دست آمدند.

$$TS = \frac{F_{Max}}{A_{Min}} \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$EB = \frac{L_{Max}}{L_0} \times 100 \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$YM = \frac{\text{stress}}{\text{strain}} \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$TEB = A_{\text{Stress-Strain}} \quad (\text{رابطه ۹})$$

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

#### طیف‌سنجی فرسرخ (FTIR)

برای ارزیابی تغییرات ایجاد شده در استخلاف‌های شیمیایی فیلم‌ها از دستگاه طیف‌سنجی FTIR در دمای اتاق استفاده شد. به این ترتیب فیلم‌های پودر شده با پودر KBr به صورت قرص درآمد و در محدوده عدد موج  $4000\text{ cm}^{-1}$  تا  $400\text{ cm}^{-1}$  و رزولوشن  $4\text{ cm}^{-1}$  اندازه‌گیری شدند.

#### ارزیابی رنگ فیلم‌های تولیدشده

به منظور تعیین پارمترهای رنگی فیلم‌ها (L, a, b) از یک دستگاه رنگ‌سنج (RGB-1002, Lutron Electronic Enterprise Co. Taiwan) استفاده شد. از یک کاغذ سفید به عنوان پس زمینه با پارامترهای رنگی استاندارد ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) استفاده شد. اختلاف رنگ کلی ( $\Delta E$ ) اندیس زردی (YI) و اندیس سفیدی (WI) نیز با استفاده از **Reference source not found** تا **Error** محاسبه شدند.

**Reference source not found** محاسبه شدند.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

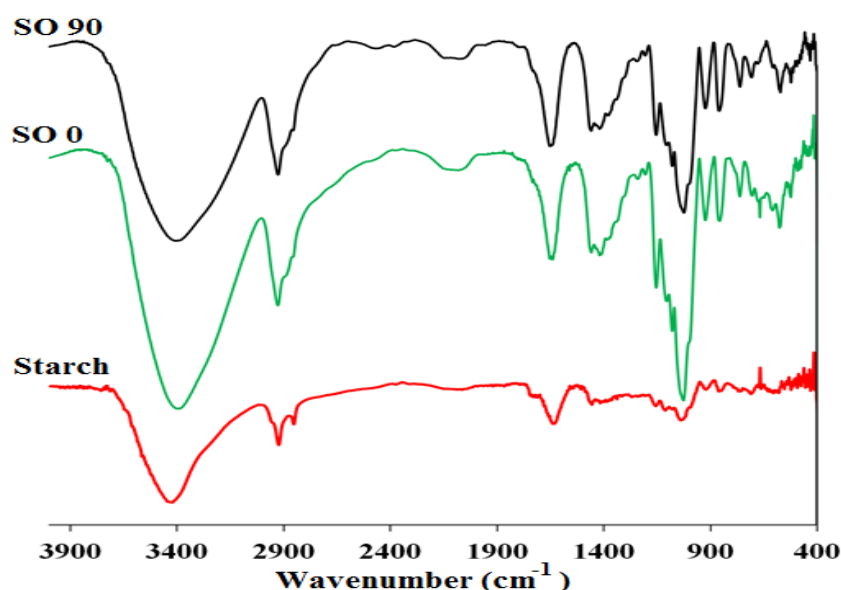
$$YI = \frac{142.86 b}{L} \quad (\text{رابطه ۱۲})$$

#### آنالیزهای آماری

در این پژوهش، تمامی آزمون‌ها با سه تکرار و به منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها از روش ANOVA در قالب طرح کاملاً

درجه باشد؛ آن سطح آب‌گریز است (Li et al., 2007; Sorrentino et al., 2007).

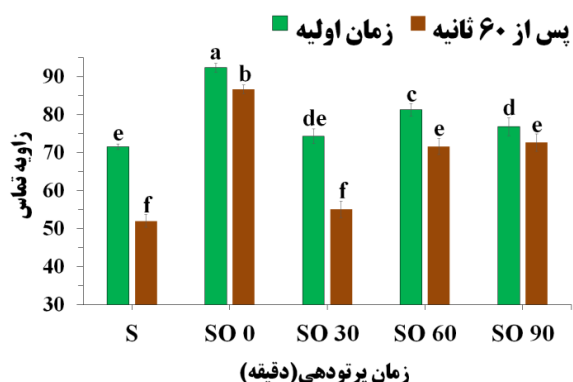
با سطح پلیمر، کمتر از ۹۰ درجه باشد، پلیمر آب‌دوست محسوب می‌شود؛ درحالی‌که اگر زاویه تماس ۹۰ درجه یا بیشتر از ۹۰



شکل ۱. نمودار FTIR فیلم نشاسته (starch)، نشاسته-اسید اولئیک (SO 0) و نشاسته-اسید اولئیک اصلاح شده با ۹۰ دقیقه پرتودهی UV-C (SO 90)

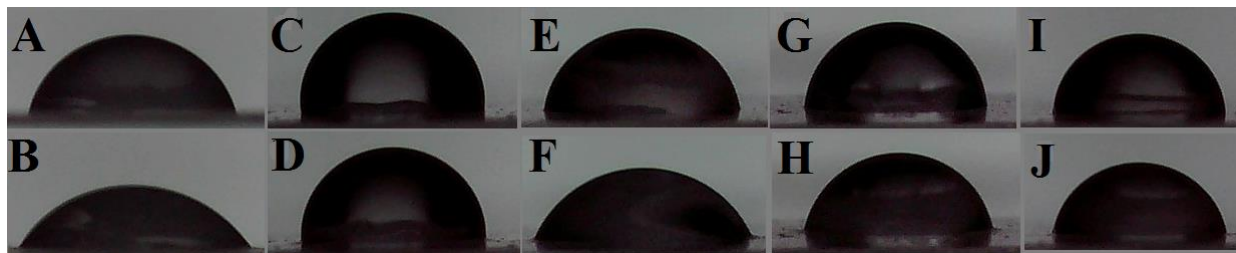
می‌رسد پرتو فرابنفش، اثر معکوسی در آب‌گریزی فیلم نشاسته-اسید اولئیک دارد. نتایج پژوهش حاضر با نتایج شهابی قهفرخی و همکاران (۲۰۱۸)، هماهنگی بسیار خوبی دارد. آن‌ها نیز مشاهده کردند که زاویه تماس فیلم نشاسته اصلاح شده با UV-C در زمان یک ساعت، بیشتر از سایر زمان‌های پرتودهی بوده و با افزایش زمان پرتودهی به بیش از یک ساعت زاویه تماس کاهش می‌یابد (Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2019).

همان‌طور که در شکل ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، زاویه تماس قطره آب با سطح فیلم نشاسته خالص بلافاصله پس از تماس ۷۱/۵۹ درجه بوده است و پس از ۶۰ ثانیه به ۵۱/۹۸ درجه کاهش یافته است. با افزودن اسید اولئیک، زاویه تماس فیلم نشاسته بلافاصله پس از تماس با قطره، به ۹۲/۳۷ درجه افزایش یافته است. پس از گذشت ۶۰ ثانیه، زاویه تماس این بیوپلیمر به ۸۶/۶۷ درجه کاهش یافته است. این نتایج بیانگر آب‌گریز شدن نشاسته با افزودن اسید اولئیک است. به نظر می‌رسد، مهار گروه‌های هیدروکسیل نشاسته با اسید اولئیک می‌تواند دلیل خوبی برای افزایش آب‌گریزی این بیوپلیمر باشد. اختلاف زاویه بین زمان اولیه و زمان ۶۰ ثانیه دلیل خوبی برای اثبات جذب رطوبت در این تیمار می‌باشد یعنی میزان جذب رطوبت در بیوکامپوزیت نشاسته-اسید اولئیک بسیار کمتر از نشاسته خالص بوده است که پس از گذشت ۶۰ ثانیه قطره آب باقی‌مانده بر روی پلیمر، با گروه‌های آب‌دوست شبکه پلیمری واکنش نداده و زاویه تماس کاهش چشمگیری نداشته است.



شکل ۲- زاویه تماس فیلم‌های نشاسته (S) و نشاسته اسید اولئیک (SO) همراه با تأثیر زمان‌های مختلف (۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) پرتودهی با UV-C. حروف متفاوت نمایش داده شده بر روی نمودار بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ بر اساس آزمون دانکن است.

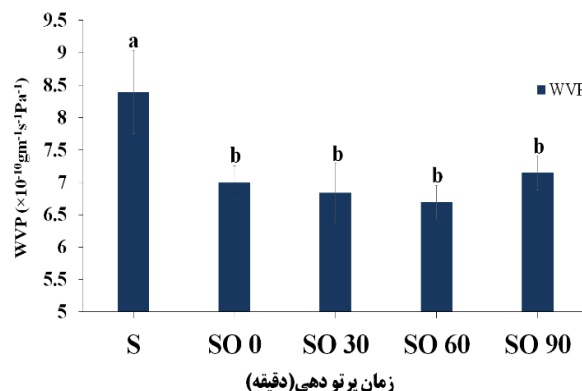
با اعمال پرتودهی توسط UV-C، زاویه تماس فیلم‌های نشاسته-اسید اولئیک کاهش یافته است. این کاهش بیشتر در زمان پرتودهی ۳۰ دقیقه گروه SO 30 مشاهده شد و با افزایش زمان پرتودهی تا ۶۰ دقیقه، زاویه تماس نیز افزایش یافت. به نظر



شکل ۳- تماس قطره آب با سطح فیلم‌ها (A) فیلم نشاسته بلافاصله بعد از تماس و B پس از ۶۰ ثانیه، C SO 0 بلافاصله بعد از تماس و D پس از ۶۰ ثانیه، E SO 30 بلافاصله بعد از تماس و F پس از گذشت ۶۰ ثانیه، G SO 60 بلافاصله بعد از تماس و H پس از ۶۰ ثانیه، I SO 90 بلافاصله بعد از تماس و J پس از ۶۰ ثانیه

### نفوذپذیری نسبت به بخار آب

به منظور جلوگیری از تبادل گاز و رطوبت بین محیط و ماده غذایی بسته‌بندی شده، پلیمر مورد استفاده برای بسته‌بندی، باید تا حد امکان کمترین نفوذپذیری نسبت به گازها و بخار آب را داشته باشد. یکی از مهم‌ترین الزامات در استفاده از بیوپلیمرهای طبیعی به عنوان بسته‌بندی مواد غذایی، کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب به پایین‌ترین حد ممکن است. ایجاد اتصالات عرضی، افزایش پیوستگی ماتریکس پلیمر و کاهش فضاهای آزاد بین زنجیره‌ها نیز به کاهش تبادل مولکول‌های آب از دو طرف بیوپلیمر منجر می‌شود (Gontard et al., 1994). همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم نشاسته خالص  $8/39 \times 10^{-10} \text{ gm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$  می‌باشد و این مقدار با افزودن اسید اولئیک به  $6/99 \times 10^{-10} \text{ gm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$  کاهش یافته است. به نظر می‌رسد به علت ماهیت آب‌گریز روغن‌ها و همچنین حالت آمورف نشاسته، با افزودن اسید اولئیک به محلول نشاسته، این ماده در فضاهای خالی موجود در شبکه نشاسته به دام افتاده و با مهار استخلاف‌های آب‌دوست این ماده، نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش می‌یابد. نتایج پیش از این در مورد تأثیر اسید اولئیک بر کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم کربوکسی متیل سلولز هم‌خوانی خوبی با نتایج حاصل از این پژوهش دارد (Ghanbarzadeh & Almasi, 2011).



شکل ۴- نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های نشاسته (S) و نشاسته اسید اولئیک (SO) همراه با تأثیر زمان‌های مختلف (۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) پرتو دهی با UV-C. حروف متفاوت نمایش داده شده بر روی نمودار بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ بر اساس آزمون دانکن است.

### محتوای رطوبت

محتوای رطوبت به میزان آب به دام افتاده در شبکه پلیمر اطلاق می‌شود که به‌طور طبیعی از هنگام تشکیل فیلم در آن وجود دارد (Li et al., 2011). همان‌طور که در **Reference source** **not found** مشاهده می‌شود، با افزودن اسید اولئیک به محلول نشاسته و اعمال پرتو دهی، هر چند یک روند افزایشی در محتوای رطوبت فیلم‌ها مشاهده می‌شود ولی این افزایش به جز نمونه SO 30 در بقیه موارد معنی‌دار نبوده است. علت این تغییرات را می‌توان به تحرک زیاد مولکول‌های نشاسته به علت نقش روان‌کنندگی اسید اولئیک و همچنین حضور امولسیفایر توئین ۸۰ نسبت داد. به نظر می‌رسد، توئین ۸۰ تمایل زیادی به واکنش با مولکول‌های آب دارد. به این ترتیب فضای بیشتری برای حضور رطوبت در ساختار فیلم ایجاد می‌شود (Vargas et al., 2009). از سوی دیگر شکسته شدن زنجیره نشاسته در حضور پرتوی فرابنفش و تولید مونو و دی ساکاریدها و ماهیت آب‌دوستی این مواد باعث تشدید محتوای رطوبت در نمونه‌های پرتو دیده می‌شود (Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2015; Sionkowska et al., 2010).

### حلالیت

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزودن اسید اولئیک به فیلم نشاسته و استفاده از فرآیند پرتو دهی، تغییرات معنی‌داری در میزان حلالیت فیلم‌های نشاسته مشاهده نشد. به نظر می‌رسد در اثر تابش فرابنفش بر محلول نشاسته-اسید اولئیک، الیگو، دی و مونوساکاریدهایی که خاصیت آب‌دوستی بیشتری نسبت به نشاسته دارند تولید می‌شوند، به این ترتیب مواد تولید شده روند کاهش حلالیت فیلم، در اثر اتصالات عرضی ایجاد شده می‌شوند. در هیچ مطالعه‌ای تأثیر اسید اولئیک و پرتو دهی به‌طور هم‌زمان بررسی نشده است. با این حال اکرامی و همکاران، تأثیر اسید اولئیک و اسید استئاریک در سه غلظت (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد) را جهت افزایش آب‌گریزی فیلم ثعلب مورد بررسی قرار دادند. این محققین دریافتند که هر دو اسید چرب در بالاترین سطح مصرفی دارای کمترین حلالیت می‌باشند. به نظر می‌رسد



نمودار بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ بر اساس آزمون دانکن است.

### خواص مکانیکی

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های مواد بیوپلیمری مورد استفاده برای بسته‌بندی، خصوصیات مکانیکی است. مقاومت و انعطاف‌پذیری فیلم‌های بسته‌بندی، از مهم‌ترین پارامترهای موردنظر در بررسی نتایج آزمون مکانیکی است. مقاومت مکانیکی بالا باعث می‌شود که حین حمل‌ونقل و انبارداری، در اثر وارد شدن تنش‌های مکانیکی مختلف به فیلم بسته‌بندی، صدماتی مانند پارگی و سوراخ‌شدگی رخ ندهد. انعطاف‌پذیری بالا نیز باعث می‌شود که فیلم بدون ایجاد شکستگی و ترک‌خوردگی با شکل ماده غذایی تطابق داشته باشد و به راحتی به‌عنوان پوشش، سطح ماده غذایی را بپوشاند.

یکی از مهم‌ترین معایب بیوپلیمرهای طبیعی مانند نشاسته، داشتن خصوصیات مکانیکی ضعیف است که با فیلم‌های پلاستیکی رایج در بسته‌بندی مواد غذایی قابل مقایسه نمی‌باشند. به همین دلیل بهبود ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های نشاسته‌ای به‌منظور جایگزینی آن‌ها با پلاستیک‌های سنتزی موردتوجه پژوهشگران واقع شده است.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزودن اسید اولئیک به فیلم نشاسته خالص، مقاومت کششی و الاستیسیته (مدول یانگ) کاهش و در مقابل درصد ازدیاد طول یا انعطاف‌پذیری افزایش یافته است. از طرفی با اعمال پرتودهی بر امولسیون نشاسته-اسید اولئیک تمامی پارامترهای خواص مکانیکی نیز افزایش یافته است. طبق مطالعات انجام‌شده نتیجه‌گیری می‌شود که ویژگی‌های مکانیکی یک بیوپلیمر تحت تأثیر اتصال‌دهنده‌های عرضی و نرم‌کننده‌ها قرار دارد. معمولاً اتصال‌دهنده‌های عرضی و نرم‌کننده‌ها اثر متضاد بر روی خواص مکانیکی فیلم‌ها ایجاد می‌کنند. به‌طورکلی با افزایش میزان اتصال‌دهنده‌های عرضی مقاومت کششی افزایش و انعطاف‌پذیری کاهش می‌یابد درحالی‌که نرم‌کننده‌ها اثری کاملاً برعکس دارند. اسید اولئیک در فیلم نشاسته، هم به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی و هم به‌عنوان یک نرم‌کننده ایفای نقش می‌نماید. نوع نقش اسید اولئیک به میزان استفاده از آن بستگی دارد (Sreedhar *et al.*, 2006). در این مطالعه به نظر می‌رسد با افزودن اسید اولئیک به نشاسته، اسید اولئیک به‌عنوان یک نرم‌کننده ایفای نقش نموده و با ایجاد حالت روان‌کنندگی در بین زنجیره‌های نشاسته، مقاومت کششی را کاهش و انعطاف‌پذیری را افزایش داده است. در مطالعات پیش از این نیز، اثر اسید اولئیک را بر کربوکسی متیل سلولز و کفیران مورد بررسی قرار گرفته است و مشخص شد که

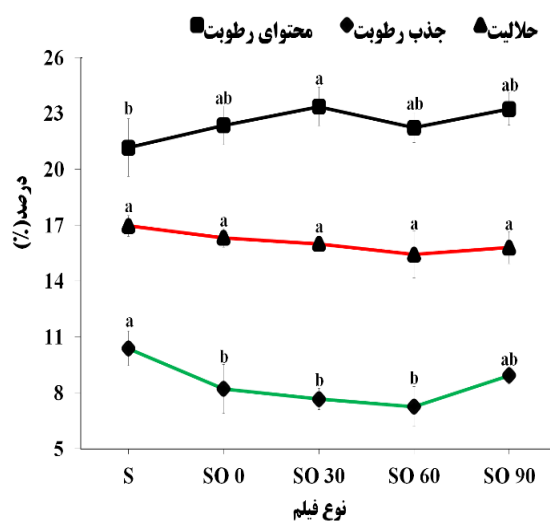
عدم تطابق نتایج این دو مطالعه به دلیل غلظت مصرفی اسید اولئیک، تأثیر پرتو فرابنفش و نوع بیوپلیمر مورد استفاده می‌باشد (Ekrami *et al.*, 2016).

### جذب رطوبت

از آنجایی که مواد غذایی معمولاً دارای رطوبت نسبی بالایی هستند و ممکن است در محیطی با رطوبت نسبی متفاوت با ماده غذایی نگهداری شوند، انتخاب ماده پلیمری مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی امری مهم است. اگر ماده بسته‌بندی به رطوبت حساسیت زیادی داشته باشد، با قرار گرفتن در محیطی که دارای رطوبت نسبی بالایی است علاوه بر تغییر خواص کاربردی، موجب افت کیفیت ماده بسته‌بندی و کاهش زمان ماندگاری آن خواهد شد (Krumova *et al.*, 2000).

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزودن اسید اولئیک به فیلم نشاسته، میزان جذب رطوبت کاهش یافت. با اعمال پرتودهی نیز، روند کاهش جذب رطوبت در فیلم نشاسته مشاهده شد ولی این کاهش معنی‌دار نبود. اگرچه تأثیر هم‌زمان اسید اولئیک و پرتو فرابنفش در کاهش جذب رطوبت فیلم نشاسته مؤثر بوده است ولی اسید اولئیک نقش مهم‌تری در کاهش جذب رطوبت داشته است.

نتایج حاصل از این مطالعه هماهنگی خوبی با نتایج تحقیقات پیش از این، در مورد تأثیر اسید اولئیک بر کاهش جذب رطوبت فیلم متیل سلولز دارد (Park *et al.*, 1993). همچنین گونتارد و همکاران (۱۹۹۴)، نتایج مشابهی را در مورد تأثیر سایر لیپیدها بر روی کاهش جذب رطوبت فیلم گلوتن‌گندم گزارش کردند (Gontard *et al.*, 1994).



شکل ۵- حلالیت در آب، محتوای رطوبت و جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته (S) و نشاسته-اسید اولئیک (SO) همراه با تأثیر زمان‌های مختلف (۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) پرتودهی با UV-C. حروف متفاوت نمایش داده شده بر روی



همكاران نيز مشاهده كردند كه استحكام كشي فيلم‌هاي زيست‌تخریب‌پذير بر پايه نشاسته و پلی وینیل الکل تیمار شده با تابش فرابنفش در ابتدا با افزایش شدت تابش افزایش یافت و پس از رسیدن شدت تابش به حداکثر مقدار خود، استحکام كشي کاهش یافت. این محققین دلیل افزایش استحکام كشي را افزایش تراکم اتصالات عرضی در زنجیره‌های پلیمری بیان کردند (Khan et al., 2006).

با افزایش غلظت اسید اولئیک، مقاومت كشي کاهش بیشتر و انعطاف‌پذیری، افزایش بیشتری داشته است (Ghanbarzadeh and Almasi, 2011; Ghasemlou et al., 2011).

با اعمال پرتودهی و افزایش زمان آن، تمامی پارامترهای مورد بررسی افزایش یافته است. به نظر می‌رسد با افزودن اسید اولئیک، این ماده به عنوان یک نرم‌کننده ایفای نقش نموده و با اعمال پرتودهی در حضور UV-C، به عنوان یک اتصال‌دهنده عرضی موجب تقویت ساختار پلیمری نشاسته شده است. خان و

جدول ۱- مقاومت مکانیکی فیلم نشاسته (S) و نشاسته- اسید اولئیک (SO) همراه با تأثیر زمان‌های مختلف (۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) پرتودهی با UV-C\*\*

نوع فیلم	مقاومت كشي (MPa)	درصد افزایش طول (%)	مدول یانگ (MPa)	انرژی كشي در نقطه پاره شدن (MJ)
S	۶/۰±۹۰/۵۴a	۲۶/۷±۳۵/۹۶c	۲۰۶/۲۶±۱۲/۲۵a	۱/۰±۴۴/۵۱b
SO۰	۳/۰±۷۷/۳۸c	۳۹/۱۱±۷۰/۷۴bc	۱۰۹/۲۰±۹۹/۰۸c	۱/۰±۲۴/۴۱b
SO۳۰	۴/۰±۶۲/۳۰bc	۵۶/۵±۲۸/۰۰ab	۱۰۷/۱۱±۴۲/۲۰c	۲/۰±۰۹/۳۰ab
SO۶۰	۵/۰±۲۳/۸۶b	۶۰/۱۳±۹۱/۸۱a	۱۵۶/۲۴±۳۴/۷۹b	۲/۱±۶۸/۰۲a
SO۹۰	۴/۰±۲۴/۵۳bc	۴۶/۱۰±۸۰/۵۶ab	۱۴۸/۲۵±۵۱/۵۱bc	۱/۰±۶۴/۶۳ab

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

† میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

### رنگ سنجی

نشاسته معمولاً فیلم‌هایی با ظاهر نامطلوب تولید می‌کند. به طوری که رنگی متمایل به زرد و حالت ابری و کدر دارند. شفافیت و جلای فیلم‌های نشاسته‌ای بسیار کم می‌باشد از این رو بسته‌بندی مواد غذایی با چنین فیلمی برای مصرف‌کننده رضایت‌بخش نیست (Ashton and Fletcher, 1962). پارامترهای رنگی  $(L, a, b)$ ، اختلاف رنگی  $(\Delta E)$ ، اندیس زردی (YI) و اندیس سفیدی (WI) بیوکامپوزیت نشاسته- اسید اولئیک و تأثیر پرتو فرابنفش در تغییر این معیارهای رنگی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، پارامتر  $L$  با افزودن اسید اولئیک کاهش یافته است. این کاهش را می‌توان به رنگ زرد اسید اولئیک نسبت داد که با اضافه شدن به نشاسته، روشنایی آن را کم کرده است. با اعمال پرتودهی توسط UV-C میزان  $L$  کاهش یافت. درحالی‌که افزایش زمان پرتودهی اثر معنی‌داری بر روی  $L$  نداشت. پیش‌از این نیز، نتایج مشابهی در مورد عدم تأثیر معنی‌دار UV-A و UV-C تا مدت‌زمان ۶ ساعت بر پارامتر  $L$  گزارش شده است (Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2019).

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، پارامتر  $a$  (قرمز- سبز) با اضافه کردن اسید اولئیک کاهش یافته است. ولی

زمان‌های مختلف پرتودهی تأثیری بر روی این پارامتر نداشته است. از طرفی پارامتر  $b$  (زرد-آبی) با افزودن اسید اولئیک به فیلم نشاسته افزایش یافته است. درحالی‌که افزایش زمان پرتودهی اثر معنی‌داری بر روی  $b$  نیز نداشت. به نظر می‌رسد کاهش  $a$  و افزایش  $b$  مربوط به رنگ زرد مایل به سبز اسید اولئیک است. هرچند پژوهش‌های پیش از این تأثیر پرتودهی با UV بر روی پارامترهای رنگی را نشان داده بود (Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2019)، ولی به نظر می‌رسد کوتاه بودن زمان پرتودهی و رنگ اسید اولئیک مانع از بروز تغییرات چشمگیر در اثر پرتودهی شده است.

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، افزودن اسید اولئیک به تنهایی تأثیر چشمگیری بر  $\Delta E$  نداشته است. ولی با اعمال پرتودهی توسط UV-C و افزایش زمان آن، این پارامتر کاهش یافته است. ولی تفاوت چشمگیری با فیلم نشاسته و نشاسته-اسید اولئیک نداشته است. اندیس سفیدی نیز با افزودن اسید اولئیک و اعمال پرتودهی تفاوت معنی‌داری با فیلم نشاسته نشان نداده است. درحالی‌که اندیس زردی به شدت تحت تأثیر افزودن اسید اولئیک قرار گرفته است. نتایج حاصل از تابش UV-C هم‌خوانی خوبی با یافته‌های گودرزی و همکاران داشت. آنان

این پژوهش تطابق زیادی با تأثیر پرتوگاما بر فیلم کفیران و پرتو فرابنفش A و C بر فیلم نشاسته داشته است (Shahabi-Ghahfarrokhi *et al.*, 2019; Shahabi-Ghahfarrokhi *et al.*, 2015)

گزارش کردند که تابش پرتو فرابنفش A و C شاخص‌های رنگی  $\Delta E$ , WI فیلم نشاسته- دی‌اکسید تیتانیوم را به طور قابل‌ملاحظه‌ای تغییر داده است (Shahabi-Ghahfarrokhi *et al.*, 2017; Goudarzi and Shahabi-Ghahfarrokhi *et al.*, 2017). همچنین نتایج

جدول ۲- پارامترهای رنگ سنجی ( $L, a, b$ )، اختلاف رنگ ( $\Delta E$ )، اندیس سفیدی (WI) و اندیس زردی (YI) فیلم نشاسته (S) و نشاسته-اسید اولئیک (SO) همراه با تأثیر زمان‌های مختلف (۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) پرتو دهی با UV-C\*

نوع فیلم	L	a	b	$\Delta E$	WI	YI
S	۹۵/۰±۳۴/۱۸a	۲/۰±۱۵/۱۹a	-۱/۰±۴۲/۰۶b	۵/۰±۳۳/۱۸ab	۹۴/۰±۶۷/۱۹ab	-۲/۰±۱۳/۱۰b
SO۰	۹۴/۰±۶۵/۲۴b	-۰/۰±۱۶/۱۷b	۰/۰±۰۴/۴۰a	۵/۰±۳۷/۲۴ab	۹۴/۰±۶۳/۲۴ab	۰/۰±۰۷/۶۱a
SO۳۰	۹۴/۰±۲۰/۲۲c	-۰/۰±۰۵/۲۶b	-۰/۰±۲۱/۲۵a	۵/۰±۸۱/۲۳a	۹۴/۰±۱۹/۲۳b	-۰/۰±۳۲/۳۸a
SO۶۰	۹۴/۰±۲۵/۲۱c	۰/۰±۰۱/۰۰b	-۰/۰±۰۱/۰۰a	۵/۰±۰۹/۷۳ab	۹۴/۰±۹۱/۷۳ab	-۰/۰±۰۱/۰۰a
SO۹۰	۹۴/۰±۲۳/۲۳c	-۰/۰±۱۶/۱۷b	۰/۰±۱۱/۳۲a	۴/۰±۷۸/۲۴b	۹۵/۰±۲۲/۲۴a	۰/۰±۱۷/۴۸a

\* در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ اختلاف معنادار با هم دارند.  
<sup>‡</sup> میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

اولئیک نسبت داده شد. با اعمال پرتو دهی و افزایش زمان آن، تمامی پارامترهای مربوط به خواص مکانیکی افزایش یافت که دلیل این پدیده به ایجاد اتصالات عرضی در حضور UV-C گزارش شد. در مقایسه رنگ فیلم‌ها نیز مشاهده شد که با افزودن اسید اولئیک، پارامترهای L و a کاهش و b و YI افزایش یافته است. دلیل این امر به ماهیت زرد رنگ اسید اولئیک نسبت داده شد. با اعمال پرتو دهی هر چند پارامتر L کاهش یافت ولی تأثیر معنی‌داری در میزان a, b و YI مشاهده نشد. با توجه به نتایج حاصل، اگرچه فرآیند پرتو دهی، نقش قابل توجهی روی بهبود خصوصیات مکانیکی دارد ولی حضور اسید اولئیک به تنهایی نقش مؤثرتری در بهبود پارامترهای کیفی داشته است. در صورت استفاده از اسید اولئیک جهت اصلاح ساختار نشاسته، استفاده از فرآیند پرتو دهی نه تنها موجب افزایش آب‌گریزی نشاسته نمی‌شود بلکه موجب تخریب ساختار و کاهش آب‌گریزی فیلم نشاسته خواهد بود؛ به طور کلی به منظور تشدید خاصیت آب‌گریزی فیلم نشاسته، استفاده از اسید اولئیک و عدم استفاده از فرآیند پرتو دهی پیشنهاد می‌شود. از سوی دیگر با توجه به احتمال باقی ماندن رادیکال‌های آزاد به صورت دست نخورده در بیوپلیمرهای پرتو دهی شده، به نظر می‌رسد این بیوپلیمرها کیفیت مناسب خوراکی را نداشته باشند.

هیچگونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد.

## نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش، خاصیت آب‌دوستی نشاسته اصلاح، و از آن فیلم‌های مقاوم به رطوبت تهیه شد. از اسید اولئیک با غلظت ثابت (۱٪) و سپس زمان پرتو فرابنفش به‌عنوان متغیر، در ۴ مقدار (۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) استفاده شد. نتایج حاصل نشان دادند که با افزودن اسید اولئیک به فیلم نشاسته، زاویه تماس افزایش و نفوذپذیری نسبت به بخار آب و جذب رطوبت کاهش یافته است، ولی پرتو دهی توسط UV-C تأثیر معنی‌داری بر این پارامترها نداشته است. علت این پدیده به ماهیت آب‌گریز اسید اولئیک نسبت داده شد. نتایج آزمون‌های محتوای رطوبت و حلالیت نیز نشان دادند که حضور اسید اولئیک و فرآیند پرتو دهی نه تنها تغییرات مؤثری در بهبود خاصیت آب‌دوستی نشاسته نداشته است، بلکه محتوای رطوبت در بازه زمانی ۳۰ دقیقه پرتو دهی، افزایش یافته است. علت این عامل به تخریب ساختار نشاسته توسط UV-C و تولید مونومر، دی و الیگو ساکاریدهایی که ماهیت آب‌دوستی بالایی دارند، همچنین حضور امولسیفایر توئین ۸۰ نسبت داده شد.

نتایج حاصل از این مطالعه حاکی از آن است که با افزودن اسید اولئیک اگرچه آب‌گریزی فیلم نشاسته به‌طور چشمگیری افزایش یافته است ولی مقاومت کششی، الاستیسیته و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن، کاهش و در مقابل کشش‌پذیری افزایش یافته است. دلیل این امر به خاصیت نرم‌کنندگی اسید

## REFERENCES

ASTM, *Annual Book of ASTM*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995, E96-

95.

Almasi, H. Ghanbarzadeh, B. and Pezeshki, N. A.

- (2009). Improving the physical properties of starch and starch-carboxymethyl cellulose composite biodegradable films. *Food Science and Technology*, 6(22): 1-11 (In Farsi)
- Ashton, H. and Fletcher, D. (1962). Development and use of color standards for egg yolks. *Poultry Science* 41, 1903-1909.
- Campos, A. d. Marconcini, J. Martins-Franchetti, S. and Mattoso, L. (2012). The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. *Polymer degradation and stability* 97, 1948-1955.
- Ekrami, M. Emam-Djomeh, Z. Karami moghadam, A.(2016). Effect of fatty acids on physical, mechanical and moisture barrier based edible film-properties of salep. *Journal of food Science and Technology*.57, 157-167.(In Farsi).
- Feng, L. Li, S. Li, Y. Li, H. Zhang, L. Zhai, J. Song, Y. Liu, B. Jiang, L. and Zhu, D. (2002). Superhydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced materials* 14, 1857-1860.
- Ghanbarzadeh, B. and Almasi, H. Effect of Oleic Acid and Glycerol on the Permeability and Optical Properties of Carboxymethyl Cellulose Based Edible Films. *Journal of food industry research*.19,25-34
- Ghanbarzadeh, B. and Almasi, H. (2009). Investigating of physical properties of carboxymethyl cellulose-oleic acid composite biodegradable edible films. *Journal of food Science and Technology*.6, 35-42.(In Farsi)
- Ghanbarzadeh, B. and Almasi, H. (2011). Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International journal of biological Macromolecules* 48, 44-49.
- Ghasemlou, M. Khodaiyan, F. Oromiehie, A. and Yarmand, M. S. (2011). Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefir and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules* 49, 378-384.
- Gontard, N. Duchez, C. CUQ, J. L. and Guilbert, S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International journal of food science & technology* 29, 39-50.
- Goudarzi, V. Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2015). Production of starch film by photochemical reactions: Physicochemical characterization. *Journal of food industry research*.26, 519-530.(In Farsi).
- Goudarzi, V. and Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2018a). Development of photo-modified starch/kefir/TiO<sub>2</sub> bio-nanocomposite as an environmentally-friendly food packaging material. *International journal of biological macromolecules* 116, 1082-1088.
- Goudarzi, V. and Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2018b). Photo-producible and photo-degradable starch/TiO<sub>2</sub> bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. *International journal of biological macromolecules* 106, 661-669.
- Goudarzi, V. Shahabi-Ghahfarrokhi, I. and Babaei-Ghazvini, A. (2017). Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO<sub>2</sub> bio-nanocomposite: Characterization. *International journal of biological macromolecules* 95, 306-313.
- Jamal Abadi, M. and Sarem Nejad, S. (2015). Investigation on the Physicochemical Properties of Ultrasound Treated Wheat Starch. *Food Science and Technology* 13, 127-136.
- Khan, M. A. Bhattacharia, S. Kader, M. and Bahari, K. (2006). Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend. *Carbohydrate polymers* 63, 500-506.
- Kovács, V. Gondor, O. K. Szalai, G. Majláth, I. Janda, T. and Pál, M. (2014). UV-B radiation modifies the acclimation processes to drought or cadmium in wheat. *Environmental and experimental botany* 100, 122-131.
- Krumova, M. Lopez, D. Benavente, R. Mijangos, C. and Perena, J. (2000). Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol). *Polymer* 41, 9265-9272.
- 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, 1350-1368.
- Li, Y. Jiang, Y. Liu, F. Ren, F. Zhao, G. and Leng, X. (2011). Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids* 25, 1098-1104.
- Linthorst, J. (2010). An overview: origins and development of green chemistry. *Foundations of chemistry* 12, 55-68.
- Mohanty, A. Misra, M. and Hinrichsen, G. (2000). Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular materials and Engineering* 276, 1-24.
- Ozdemir, M. and Floros, J. D. (2004). Active food packaging technologies. *Critical reviews in food science and nutrition* 44, 185-193.
- Park, H. Weller, C. Vergano, P. and Testin, R. (1993). Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *Journal of Food Science* 58, 1361-1364.
- Shahabi-Ghahfarrokhi, I. Goudarzi, V. and Babaei-Ghazvini, A. (2019). Production of starch based biopolymer by green photochemical reaction at different UV region as a food packaging material: Physicochemical characterization. *International journal of biological macromolecules* 122, 201-209.
- Shahabi-Ghahfarrokhi, I. Khodaiyan, F. Mousavi, M. and Yousefi, H. (2015). Effect of  $\gamma$ -irradiation on the physical and mechanical properties of kefir biopolymer film. *International journal of biological macromolecules* 74, 343-350.
- Singh, J. Kaur, L., and McCarthy, O. (2007). Factors

- influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food hydrocolloids* 21, 1-22.
- Sionkowska, A. Skopinska-Wisniewska, J. Planecka, A. and Kozłowska, J. (2010). The influence of UV irradiation on the properties of chitosan films containing keratin. *Polymer Degradation and Stability* 95, 2486-2491.
- Slavutsky, A. M. and Bertuzzi, M. A. (2015). Formulation and characterization of nanolaminated starch based film. *LWT-Food Science and Technology* 61, 407-413.
- Sorrentino, A. Gorrasi, G. and Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology* 18, 84-95.
- Sreedhar, B. Chattopadhyay, D. Karunakar, M. and Sastry, A. (2006). Thermal and surface characterization of plasticized starch polyvinyl alcohol blends crosslinked with epichlorohydrin. *Journal of Applied Polymer Science* 101, 25-34.
- Vargas, M. Albors, A. Chiralt, A. and González-Martínez, C. (2009). Characterization of chitosan-oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids* 23, 536-547.