

بررسی تأثیر استفاده از پلاسمای سرد بر ویژگی‌های سطحی و فیزیکوشیمیایی فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته

ژیان شیخی^۱، مهدی فرهودی^۲، سمیرا بیک زاده^۱، فاطمه کاظمیان^۱، سعیده شجاعی علی آبادی^۳، لیلا میرمقننای^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، کمیته تحقیقات دانشجویان، دانشکده تغذیه و علوم صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده تغذیه و علوم صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

۳- نویسنده مسئول: استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده تغذیه و علوم صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران، پست الکترونیکی: S_Shojaee@sbmu.ac.ir

۴- نویسنده مسئول: استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده تغذیه و علوم صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران، پست الکترونیکی: le_mirmoghtadaie@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۸/۴/۴

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۱/۱۷

چکیده

سابقه و هدف: پلاسمای سرد یک تکنولوژی سازگار با محیط زیست و غیرگرمایی است که به تکنولوژی مهمی جهت تغییر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی پلیمر تبدیل شده است. اخیراً، پلاسمای سرد در آلودگی‌زدایی و اصلاح مواد بسته‌بندی در صنعت بسته‌بندی مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی تأثیر استفاده از پلاسمای فشار پایین اکسیژن بر ویژگی‌های سطحی و فیزیکوشیمیایی فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته می‌باشد.

مواد و روش‌ها: تیمار پلاسمای فشار پایین اکسیژن توسط دستگاه کلیپر (Cleaner) در زمان‌های مختلف (۴، ۸ و ۱۲ دقیقه) بر فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته اعمال گردید. سپس ویژگی‌های سطحی و فیزیکوشیمیایی فیلم‌های تیمار نشده و تیمار شده با پلاسما مورد مقایسه قرار گرفت.

یافته‌ها: زبری و آبدوستی سطح فیلم‌ها بعد از پلاسمادهی افزایش یافت. مقاومت کششی فیلم‌های تیمار شده با پلاسما بهبود یافت. تیمار پلاسما نفوذپذیری به اکسیژن فیلم‌ها را کاهش داد، اما تغییر معنی‌داری در نفوذپذیری به بخار آب مشاهده نشد.

نتیجه‌گیری: در این مطالعه، اگرچه تیمار پلاسما باعث افزایش قدرت کشش‌پذیری و کاهش نفوذپذیری به اکسیژن فیلم ترکیبی شد، اما آبدوستی سطح فیلم را افزایش داد. لذا اصلاح فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته با تیمار پلاسما نیاز به مطالعات بیشتری دارد.

واژگان کلیدی: پلاسمای سرد، کیتوزان، نشاسته، فیلم خوراکی

• مقدمه

پلیمرهای پلی‌ساکاریدی مانند نشاسته و کیتوزان پتانسیل زیادی برای زیست تخریب‌پذیری و سازگاری با طبیعت دارند. نشاسته یکی از مهم‌ترین پلیمرهای پلی‌ساکاریدی می‌باشد که برای تولید فیلم‌های خوراکی تجزیه‌پذیر به دلیل توانایی شکل‌دهی بستر مداوم، تجزیه‌پذیری زیستی، قیمت پایین و دسترسی راحت توسعه یافته است. اگرچه فیلم نشاسته‌ای دارای معایبی از جمله قدرت آبدوستی زیاد و ویژگی‌های

فیلم‌ها و پوشش‌های پلیمری مصنوعی شیمیایی به طور وسیعی در بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما مشکل اساسی این فیلم‌ها عدم تجزیه‌پذیری در طبیعت می‌باشد. لذا امروزه توجه زیادی به ساخت و تولید بسته‌بندی‌های زیست تخریب‌پذیر تحت عنوان فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی (پروتئینی، لیپیدی و پلی‌ساکاریدی) شده است (۱).

اثر پلاسمای فشار پایین اکسیژن بر ویژگی‌های سطحی و فیزیکوشیمیایی فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته می‌باشد.

• مواد و روش‌ها

تهیه فیلم: تهیه فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته مطابق روش Li و همکاران در سال ۲۰۱۳ با انجام اصلاحات صورت گرفت (۴). ۴ گرم از پودر نشاسته گندم به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۰°C روی هم‌زن با دور متوسط هم‌زده شد. سپس گلیسرول به عنوان نرم کننده (Plasticizer) به میزان ۲ میلی‌لیتر اضافه گردید. ۲ گرم از پودر کیتوزان با وزن مولکولی متوسط به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱ درصد وزنی/حجمی اسیداستیک افزوده شد و روی هم‌زن با دور متوسط تا حل شدن کامل ذرات مخلوط گردید. سپس محلول نشاسته و محلول کیتوزان (صاف شده با فیلتر پارچه‌ای) با نسبت ۱ به ۱ حجمی/حجمی در دمای ۸۰°C به مدت ۱۰ دقیقه بر روی هم‌زن تا یکنواخت شدن کامل قرار داده شد. ۷۰ میلی‌لیتر از محلول حاصل به آرامی درون قالب‌های تفلون ریخته شد، و فیلم پس از خشک کردن محلول در داخل انکوباتور با دمای ۳۵°C به مدت ۲۰ ساعت تشکیل شد.

تیمار پلاسمای فشار پایین: سطح فیلم‌ها با استفاده از دستگاه پلاسمای کلینر با فرکانس رادیویی تیمار گردید. گاز اکسیژن جهت تولید پلاسمای استفاده گردید. نمونه فیلم روی پایه داخل دستگاه قرار گرفت، سپس جهت تولید پلاسمای، گاز اکسیژن با سرعت جریان ۵ sccm (standard cubic centimeters per minute) به دستگاه تزریق شد و تیمار نمونه‌ها در شرایط خلأ با فشار ۶۰۰ میلی‌تور و توان ۲۰-۳۰ وات صورت گرفت. پلاسمادهی با گاز اکسیژن در ۳ زمان مختلف (۴، ۸ و ۱۲ دقیقه) همانند اکسیژن ۴، اکسیژن ۸ و اکسیژن ۱۲ انجام گرفت.

آزمون‌ها

زبری سطح فیلم‌ها: زبری سطح فیلم‌هایی که قبلاً در رطوبت نسبی ۵۳٪ قرار داده شده بودند با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (Atomic Force Microscopy) (Dualscope/Rastroscope C26, DME, Denmark) بررسی گردید. مجموعه داده‌های حاصل از هر نمونه با کمک نرم‌افزار Dualscope/Rastroscope SPM به تصاویر سه‌بعدی تبدیل شد. پارامترهای کمی مربوط به زبری (Sa و Sq) نیز با این نرم‌افزار محاسبه گردید.

مکانیکی ضعیف در مقایسه با پلیمرهای مصنوعی مرسوم می‌باشد (۱).

کیتوزان دارای خصوصیات مختلفی است که در کاربرد آن به عنوان یک فیلم خوراکی تأثیر زیادی دارد: از جمله غیرسمی بودن، تجزیه‌پذیری زیستی، خاصیت ضدباکتریایی و ضدقارچی (۲). فیلم‌های کیتوزانی اگرچه نسبت به اکسیژن نفوذناپذیر و دارای ویژگی مکانیکی مناسبی هستند اما نسبت به بخار آب نفوذپذیر می‌باشند (۳).

مخلوط کردن روش مناسبی برای بهبود ویژگی‌های مواد پلیمری است و فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته در مقایسه با هر یک از پلیمرهای اولیه دارای ویژگی‌های ممانعتی (نفوذپذیری به بخار آب) و ویژگی‌های مکانیکی مناسب‌تری می‌باشد (۴). اگرچه این فیلم‌ها باز به خوبی پلیمرهای مصنوعی عمل نمی‌کنند.

پلاسمای سرد یک تکنولوژی غیر دمایی جدید می‌باشد که کاربرد قابل توجهی در اصلاح ویژگی فیلم‌های بسته‌بندی با ایجاد تغییرات سطحی در آنها دارد (۵). پلاسمای در واقع یک گاز یونیزه شده است که دارای ملکول‌های خنثی، الکترون‌ها، یون‌های مثبت و منفی می‌باشد که این ترکیبات فعال پلاسمای می‌تواند تغییرات فیزیکی و شیمیایی در سطح پلیمر ایجاد نمایند (۶).

از جمله تحقیقات انجام شده بر روی تأثیر استفاده از پلاسمای بر ویژگی‌های فیلم‌های خوراکی، بررسی اثر پلاسمای سرد با گازهای مختلف اکسیژن، نیتروژن، هوا، هلیوم و آرگون بر روی فیلم خوراکی سویا توسط Oh و همکاران در سال ۲۰۱۶ بود. در این مطالعه بعد از پلاسمادهی، کشش‌پذیری فیلم افزایش یافت و با بهینه‌سازی شرایط پلاسمادهی مقاومت کششی و نفوذپذیری به اکسیژن فیلم نیز بهبود پیدا کرد (۷). همچنین Song و همکاران در سال ۲۰۱۶، اثر تیمار پلاسمای سرد اکسیژن بر ویژگی‌های تجزیه‌پذیری و فیزیکوشیمیایی فیلم پلی‌لاکتیک اسید را مورد بررسی قرار دادند. بر اساس یافته‌ها، تغییر معنی‌داری در ویژگی‌های کششی و نوری فیلم‌ها بعد از پلاسمای مشاهده نشد، اما ویژگی‌های تجزیه‌پذیری و فیزیکوشیمیایی فیلم تیمار یافته بهبود یافت. پلاسمای باعث افزایش زبری و کاهش آبدوستی سطح فیلم گردید (۸). با وجود مطالعات گسترده بر روی اثرات تیمار پلاسمای بر ویژگی‌های فیلم‌های خوراکی (۹-۱۱)، تاکنون اثر پلاسمادهی بر روی فیلم‌های خوراکی ترکیبی مورد بررسی قرار نگرفته است، لذا هدف از این پژوهش بررسی

خشک پس از غوطه‌وری محاسبه گردید. درصد حلالیت فیلم در آب از رابطه زیر محاسبه گردید (۱۳).

(۴)

$$100 \times \frac{(\text{وزن فیلم خشک پس از غوطه‌وری} - \text{وزن ماده خشک اولیه})}{\text{وزن ماده خشک اولیه موجود در فیلم}} = \text{درصد حلالیت}$$

اندازه‌گیری زاویه تماس: تأثیر تیمار پلاسما بر روی آبدوستی سطح فیلم‌ها با استفاده از زاویه‌سنج (OCA 15 plus; Data physics Instruments, Filderstadt, Germany) در دمای اتاق صورت گرفت. قطره آب مقطر با قطر ۳ میکرومتر بر روی سطح فیلم قرار گرفت و عکس‌هایی از قطره آب گرفته شد (۱۴).

نفوذ پذیری به بخار آب: انجام آزمون نفوذپذیری به بخار آب فیلم مطابق با استاندارد (ASTM 1995) E96 انجام گرفت (۱۵). برای انجام آزمایش درون سلول‌های شیشه‌ای مقاوم به نفوذ بخار آب، کلرید کلسیم بدون آب به عنوان ماده‌ی جاذب رطوبت ریخته شد و فیلم خوراکی در دهانه‌ی ظرف قرار گرفت. دهانه ظرف توسط پارافین به طور کامل درزبندی گردید تا امکان ورود رطوبت از جایی غیر از سطح فیلم ممکن نباشد. سلول‌ها درون دسیکاتور حاوی آب نمک اشباع قرار گرفتند. به علت وجود کلرید کلسیم در داخل سلول‌ها و وجود آب نمک اشباع در دسیکاتور، به ترتیب رطوبت نسبی ۰ و ۷۵ درصد در سلول‌ها و دسیکاتور ایجاد شد. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در دمای ۲۵°C، فشار بخاری معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال ایجاد کرد. در بازه‌ی زمانی ۱۰ ساعت، هر ساعت یک بار سلول‌ها را از دسیکاتور خارج کردیم و تغییر در وزن سلول‌ها با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ ثبت شد و نمودار آن به صورت تابعی از زمان رسم گردید. یک سلول فاقد کلرید کلسیم که توسط فیلم پوشانده شده بود به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. سپس مقادیر WVTR (water vapor transmission rate) و WVP (water vapor permeability) از طریق فرمول‌های ذیل به دست آمد.

(۵)

$$WVTR = \frac{\text{شیب منحنی}}{\text{مساحت سطح فیلم}}$$

(۶)

$$WVP = \frac{WVTR \times \text{ضخامت}}{\text{اختلاف فشار}}$$

اندازه‌گیری نفوذپذیری فیلم‌ها به اکسیژن: سرعت انتقال اکسیژن طبق روش استاندارد ASTM D3985 و با استفاده از دستگاه OX-Tran (Mocon, Inc, Minneapolis, USA) در

ویژگی‌های مکانیکی: ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها شامل مقاومت به کشش (tensile strength) (مگا پاسکال) و افزایش طول تا نقطه شکست (elongation at yield) یا ازدیاد طول (%) توسط دستگاه بافت سنج TA.XT plus- Stable Micro Systems ساخت کشور انگلستان طبق روش شماره D882 مصوب ASTM تعیین گردید (۱۲). نمونه‌های فیلم در ابعاد ۱۰ × ۱/۵ سانتی‌متر برش داده شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵ سانتی‌متر و سرعت حرکت فک‌ها ۰/۸۳ میلی‌متر بر ثانیه انتخاب شد. فاکتورهای مقاومت به کشش و درصد "افزایش طول تا نقطه شکست" از روی منحنی‌های نیرو بر حسب تغییر شکل به دست آمدند. مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول نمونه‌ها از رابطه‌های زیر محاسبه گردید.

(۱)

$$\text{مقاومت به کشش} = \frac{\text{نیرو}}{\text{ضخامت نمونه} \times \text{عرض نمونه}}$$

(۲)

$$110 \times \frac{\text{فاصله کشیده شدن نمونه}}{\text{طول اولیه نمونه}} = \% \text{ ازدیاد طول}$$

میزان رطوبت: برای انجام این آزمون ظروف آلومینیومی خالی در آون با دمای ۱۱۰°C به وزن ثابت رسیدند و پس از سرد شدن در دسیکاتور توزین شدند. سپس نمونه‌های فیلم با ابعاد ۲ در ۲ سانتی‌متر درون کپسول‌ها (ظروف آلومینیومی) قرار داده شده و با ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم توزین شدند. کپسول‌های حاوی فیلم درون آون در دمای ۱۱۰°C قرار گرفتند تا به وزن ثابت برسند. پس از سرد شدن در دسیکاتور مجموعه وزن گردید. محتوای رطوبت فیلم‌ها بر پایه وزن مرطوب از رابطه زیر محاسبه گردید. باید توجه داشت که در این آزمایش تبخیر گلیسرول از درون فیلم ناچیز در نظر گرفته می‌شود (۱۳).

(۳)

$$\text{درصد رطوبت بر مبنای وزن مرطوب} = \frac{100 \times \text{وزن آب}}{\text{وزن نمونه ی مرطوب}}$$

حلالیت فیلم در آب: نمونه‌های فیلم در ابعاد ۲ در ۲ سانتی‌متر بریده شد و پس از تعیین وزن اولیه در دمای ۱۱۰°C، نمونه‌ها درون ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار گرفته و تحت شرایط ثابت در دمای ۲۵°C تحت هم زدن ملایم به مدت ۲۰ ساعت قرار گرفت. محلول حاصل توسط کاغذ صافی که قبلاً به وزن ثابت رسیده و توزین شده بود صاف گردید. کاغذ صافی همراه با مواد باقی‌مانده بر روی آن به وزن ثابت رسیده و توزین شده و با کم کردن وزن کاغذ صافی، وزن فیلم

تحلیل آماری داده‌ها

۱. تمامی آزمون‌ها با سه تکرار انجام گرفت و برای توصیف ویژگی‌های کمی از آمار توصیفی به کمک میانگین و انحراف معیار استفاده گردید.

۲. برای مقایسه میانگین پاسخ‌های متغیرهای مستقل زمان تیماردهی، آنالیز واریانس دو طرفه (ANOVA) انجام شد و در صورت معنی دار بودن، برای تعیین تفاوت میانگین‌ها، آزمون تعقیبی دانکن (Duncan) در سطح معنی‌داری $\alpha = 0.05$ انجام شد.

۳. تجزیه و تحلیل داده‌ها با کمک نرم افزار SPSS vs.21 انجام گرفت.

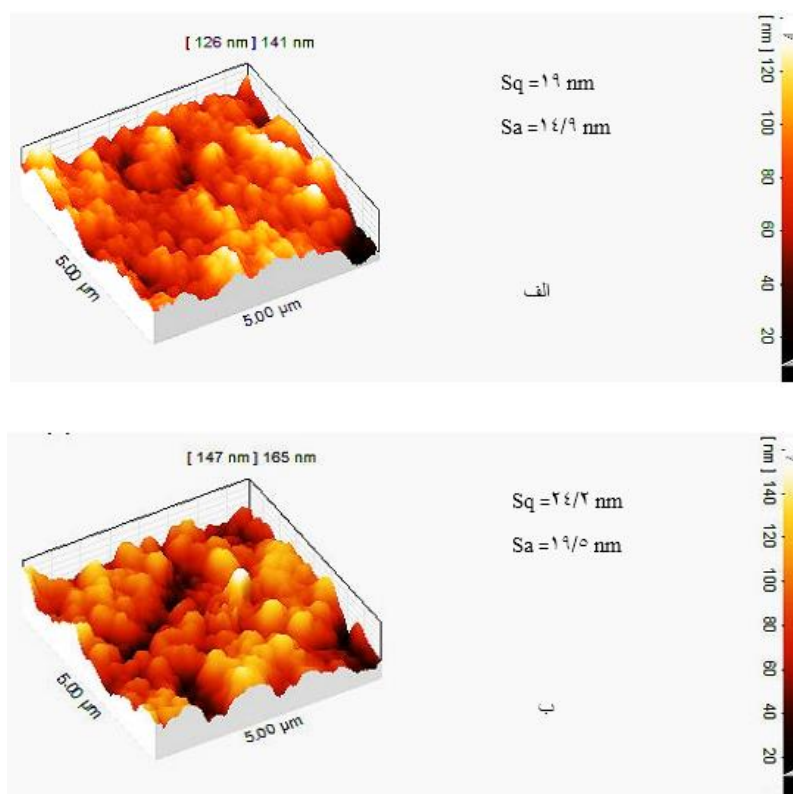
• یافته‌ها

نتایج زبری سطح فیلم: همان‌گونه که از شکل ۱ و پارامترهای زبری بر می آید، فیلم شاهد دارای کمترین میزان زبری سطح بود که بعد از تیمار پلاسمای زبری سطح آن افزایش یافت.

دمای 25°C و رطوبت نسبی 50% اندازه‌گیری شد. سرعت انتقال اکسیژن (OTR) بر حسب $\text{cm}^3 \text{ mm m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ بیان گردید (۱۶).

ویژگی‌های نوری: اندازه‌گیری رنگ فیلم با استفاده از دستگاه رنگ سنچ PN-48A- PNSHaR ساخت کشور چین انجام شد. به منظور کالیبراسیون و استاندارد کردن دستگاه برای اندازه‌گیری رنگ فیلم‌ها، از یک پلیت سفید استاندارد، استفاده گردید. پارامترهای تعیین شده در این دستگاه شامل L^* یا وضوح فیلم (از ۰ نشان دهنده سیاهی تا ۱۰۰ نشان دهنده سفیدی)، a^* (از ۸۰ - نشان دهنده سبز بودن تا ۱۰۰ نشان دهنده قرمز بودن) و b^* (از ۸۰ - نشان دهنده آبی بودن تا ۷۰ نشانه‌ی زرد بودن) مربوط به پلیت سفید استاندارد یا مرجع می باشد. رنگ نمونه‌های فیلم توسط سه فاکتور L^* ، a^* و b^* خوانده شده بر روی یک پلیت سفید (مرجع) تعیین گردید. اختلاف رنگ (ΔE) با استفاده از فرمول زیر اندازه‌گیری شد. مقادیر از هر نمونه با سه بار تکرار اندازه‌گیری انجام شد (۱۷).

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



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از سطح فیلم شاهد (الف)، اکسیژن ۱۲ (ب).

زاویه تماس سطح نشان داد که پلاسمای اکسیژن باعث کاهش زاویه تماس می شود. مقادیر زاویه تماس با زمان پلاسمادهی رابطه‌ی معکوس نشان داد. نفوذپذیری فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته به بخار آب بعد از تیمار با پلاسمای تغییر معنی‌داری نشان نداد ($p < 0.05$).

نتایج آزمون سرعت انتقال اکسیژن: نرخ انتقال اکسیژن فیلم شاهد $0.36 \text{ cm}^3 \text{ mm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ بود. پلاسمادهی فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته باعث تغییر میزان انتقال اکسیژن گردید و به $0.24 \text{ cm}^3 \text{ mm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ کاهش یافت.

نتایج ویژگی‌های نوری: جدول ۳ اختلاف رنگی کل، مقادیر ΔL ، Δb و Δa را در فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته قبل و بعد از تیمار با پلاسمای نشان می دهد. پلاسمای تغییر معنی‌داری در ویژگی‌های نوری فیلم ایجاد نکرد ($p < 0.05$).

نتایج ویژگی‌های مکانیکی: چنانکه از جدول ۱ بر می آید اعمال پلاسمای اکسیژن باعث افزایش مقاومت کششی فیلم به طور معنی‌دار گردید. با افزایش زمان اعمال پلاسمای، افزایش بیشتری مشاهده شد. در مقادیر درصد ازدیاد طول فیلم‌ها بعد از اعمال پلاسمای تغییر معنی‌داری مشاهده نگردید ($p < 0.05$).

نتایج آزمون‌های فیزیکی (میزان رطوبت، حلالیت، زاویه تماس با آب و نفوذپذیری به بخار آب): ویژگی‌های فیزیکی فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته شامل میزان رطوبت، حلالیت، زاویه تماس با آب و نفوذپذیری به بخار آب در جدول ۲ مشاهده می شود. میزان رطوبت فیلم‌ها بعد از پلاسمادهی به طور معنی‌داری کاهش یافت ($p < 0.05$). افزایش معنی‌داری در درصد حلالیت در آب فیلم بعد از اعمال پلاسمای اکسیژن نسبت به فیلم شاهد مشاهده شد ($p < 0.05$)، که با افزایش زمان اعمال پلاسمای حلالیت نیز افزایش یافت. نتایج آزمون

جدول ۱. ویژگی‌های مکانیکی فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته شاهد و تیمار یافته با پلاسمای اکسیژن^{a, b}

نمونه	قدرت کششی (مگاپاسکال)	افزایش طول (درصد)
شاهد	10.59 ± 0.50^c	17.58 ± 0.63^a
اکسیژن ۴	13.00 ± 0.61^b	17.84 ± 0.78^a
اکسیژن ۸	14.37 ± 0.27^{ab}	18.00 ± 0.59^a
اکسیژن ۱۲	15.12 ± 0.93^a	18.43 ± 0.75^a

^a انحراف استاندارد $\pm$ میانگین

^b مقادیر باحروف متفاوت براساس آزمون دانکن در سطح ($p < 0.05$) در هر ستون با یکدیگر اختلاف معنی‌دار دارند.

جدول ۲. ویژگی‌های فیزیکی فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته شاهد و تیمار یافته با اکسیژن^{a, b}

نمونه	نفوذپذیری به بخار آب (گرم بر ثانیه متر پاسکال $\times 10^{-12}$)	حلالیت در آب (%)	مقدار رطوبت (%)	زاویه تماس با آب (درجه)
شاهد	0.49 ± 0.11^a	26.46 ± 1.32^d	13.57 ± 0.97^a	80.63 ± 1.93^a
اکسیژن ۴	0.34 ± 0.14^a	30.99 ± 0.71^c	8.81 ± 1.42^b	42.82 ± 2.65^b
اکسیژن ۸	0.69 ± 0.12^a	37.18 ± 1.67^b	7.72 ± 0.67^b	41.40 ± 0.89^b
اکسیژن ۱۲	0.66 ± 0.19^a	42.11 ± 1.80^a	8.84 ± 0.19^b	27.00 ± 1.11^c

^a انحراف استاندارد $\pm$ میانگین

^b مقادیر باحروف متفاوت براساس آزمون دانکن در سطح ($p < 0.05$) در هر ستون با یکدیگر اختلاف معنی‌دار دارند.

جدول ۳. ویژگی‌های نوری فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته شاهد و تیمار یافته با پلاسمای اکسیژن^{a, b}

نمونه	ΔL	Δa	Δb	ΔE
شاهد	90.56 ± 0.60^a	-5.90 ± 0.86^a	13.25 ± 0.83^a	91.88 ± 0.99^a
اکسیژن ۱۲	90.65 ± 0.31^a	-6.17 ± 0.60^a	12.97 ± 0.82^a	91.86 ± 0.14^a

^a انحراف استاندارد $\pm$ میانگین

^b مقادیر با حروف متفاوت براساس آزمون دانکن در سطح ($p < 0.05$) در هر ستون با یکدیگر اختلاف معنی‌دار دارند.

• بحث

یکی از ویژگی‌های مهم فیلم‌های خوراکی خواص مکانیکی آنها است که دانستن اطلاعات کمی در مورد پارامترهای مکانیکی (مقاومت کششی و درصد افزایش طول) فیلم‌های خوراکی جهت طراحی فرآیند بسته‌بندی و پیش‌بینی توانایی آنها در حفظ یکپارچگی خود در طی زمان استفاده به عنوان بسته‌بندی بسیار مهم است. مقاومت کششی، مقاومت فیلم به تنش و درصد افزایش طول، کشش پذیری فیلم و انعطاف پذیری فیلم را نشان می‌دهند (۱۸). بعد از تیمار با پلاسما مقاومت کششی فیلم افزایش یافت. پلاسما قادر به انجام واکنش‌های مختلفی مانند ایجاد پیوندهای عرضی (Cross linking)، کنده‌کاری (etching) (تغییرات شیمیایی یا فیزیکی در سطح توسط ذرات فعال پلاسما)، ایجاد گروه‌های عاملی و تجزیه سطح پلیمرها می‌باشد (۷). در این بررسی احتمالاً پلاسما با ایجاد پیوندهای عرضی و کنده‌کاری در سطح باعث بهبود مقاومت کششی فیلم‌ها شده است. سطح فیلم‌ها یکنواخت نبوده و دارای پستی و بلندی‌های نامنظمی می‌باشد که می‌تواند در بعضی نقاط باعث پارگی پلیمر شود. پلاسما با کنده‌کاری، سطحی یکنواخت تر ایجاد کرده و باعث از بین رفتن نقاط ضعیف می‌شود در نتیجه مقاومت کششی افزایش می‌یابد (۱۰). همچنین پلاسما باعث شکستن پیوندهای C-C و C-H و جایگزین شدن آنها با پیوندهای دارای انرژی پیوند بالاتر از جمله C-OH، C-O-C و C=O می‌شود (۶)، در نتیجه ایجاد این پیوندهای عرضی می‌تواند دلیل دیگری جهت افزایش مقاومت کششی فیلم ترکیبی تیمار یافته با پلاسما باشد (۴). افزایش مقاومت کششی توسط پلاسما ی هلیم بر روی پارچه بافته نشده پلی پروپیلن در اثر افزایش زبری و یکنواخت شدن سطح توسط QIU و همکاران در سال ۲۰۰۲ نیز مشاهده شد (۱۰). همان گونه که نتایج نشان می‌دهد رابطه مستقیم بین زمان و اثرگذاری پلاسما مشاهده می‌شود زیرا با افزایش زمان پلاسمادهی تعامل شیمیایی بیشتری بین پلاسما و سطح پلیمر صورت می‌گیرد که این بهبود بیشتر مقاومت کششی فیلم‌ها را سبب می‌شود (۱۹). تجزیه سطح پلیمر از دیگر واکنش‌هایی است که در اثر پلاسما رخ می‌دهد. با تجزیه پلیمر در اثر شکستن یا تضعیف پیوندهای موجود در ساختار سطحی در اثر پلاسما، ترکیبات آلی با وزن مولکولی پایین در سطح ایجاد می‌شود در نتیجه فضای آزاد در شبکه پلیمر ناشی از فواصل ایجاد شده در ساختار سطحی افزایش یافته و این باعث افزایش کشش‌پذیری می‌گردد (۷)، اما در این مطالعه نه تنها افزایش کشش‌پذیری با

تجزیه سطح پلیمر در اثر تیمار پلاسما مشاهده نگردید بلکه به علت پیوندهای عرضی ایجاد شده انتظار می‌رفت کشش‌پذیری کاهش یابد.

تصاویر میکروسکوپی حاصل از سطح فیلم نشان داد که تیمار پلاسما سبب افزایش زبری سطح می‌گردد (شکل ۱). افزایش زبری سطح به علت کنده‌کاری ایجاد شده توسط بمباران سطح به وسیله ذرات فعال از جمله رادیکال، یون، الکترون و... موجود در پلاسما می‌باشد. این ذرات فعال می‌توانند با شکستن پیوندها، باز شدن زنجیره‌ها و تجزیه پلیمر باعث کنده‌کاری شیمیایی، یا اینکه با حذف ذرات با وزن مولکولی پایین از سطح باعث کنده‌کاری فیزیکی شوند (۶). نتایج مشابهی در افزایش زبری فیلم‌های خوراکی تیمار شده با پلاسما موجود می‌باشد. در سال ۲۰۱۵، Pankaj و همکاران مشاهده کردند که زبری فیلم نشاسته تیمار شده با پلاسما ی اتمسفری افزایش می‌یابد. آنها همچنین ملاحظه کردند با افزایش زمان پلاسمادهی زبری سطح پلیمر نیز افزایش می‌یابد (۶).

داده‌های زاویه تماس سطح فیلم با آب و همچنین آزمون حلالیت نشان‌دهنده افزایش قطبیت بعد از پلاسمادهی می‌باشد که با افزایش زمان اعمال پلاسما اثرگذاری نیز افزایش یافته است. زاویه تماس قطره آب با یک سطح معیاری از میزان ترشوندگی آن سطح می‌باشد به طوری که هر چقدر این زاویه کوچکتر باشد، آبدوستی سطح بیشتر است (۶). زاویه تماس فیلم شاهد $1/93 \pm 80/63$ درجه می‌باشد که نشان دهنده طبیعت نسبتاً آبدوست سطح فیلم ترکیبی می‌باشد که با اعمال پلاسما این آبدوستی افزایش یافت. شکل‌گیری گروه‌های قطبی و هیدروفیل حاوی اکسیژن همانند C-O-H، C-O-C و C=O بعد از پلاسمادهی باعث آبدوست شدن سطح و کاهش زاویه تماس می‌گردد (۶). از طرف دیگر هنگامی که سطح دارای ممان دو قطبی (وقتی تجمع بار مثبت و منفی مولکول روی هم قرار نگیرد) باشد یعنی ترکیبات قطبی روی سطح ایجاد شود، با آب و ترکیبات پایه آب که قطبی هستند بهتر باند برقرار خواهد کرد، در نتیجه شاهد کم شدن زاویه تماس و افزایش چسبندگی در سطح خواهیم بود (۲۰). همان‌طور که از نتایج برمی‌آید حلالیت فیلم‌ها به دلیل افزایش گروه‌های قطبی در سطح بعد از اعمال پلاسما اکسیژن افزایش یافته است. در واقع حلالیت نشانه‌ای از قطبیت سطح می‌باشد (۲۱). اگرچه حلالیت پلیمرها افزایش یافت اما نفوذپذیری به بخار آب در زمان‌های مختلف پلاسمادهی بدون تغییر ماند. نفوذپذیری به بخار آب یک مکانیسم توده‌ای است که بیشتر

مقاومت آنها در برابر گازها نسبتاً خوب ارزیابی شده است. پلاسمای اکسیژن با تأثیر بر قطبیت سطح و ایجاد پیوندهای عرضی در سطح سبب کاهش سرعت انتقال اکسیژن فیلم شد (۲۴). افزایش قطبیت باعث افزایش چگالی انرژی هم‌چسبی (cohesive energy density) پلیمر می‌گردد. با افزایش چگالی انرژی هم‌چسبی باز شدن زنجیره‌های پلیمر سخت‌تر بوده در نتیجه عبور اکسیژن از بستر پلیمری کاهش می‌یابد (۲۴). افزایش پیوندهای عرضی در سطح دلیل دیگری برای کاهش نرخ انتقال اکسیژن از سطح فیلم تیمار شده با پلاسما می‌باشد. البته مطالعات قبلی همانند مطالعه Pankaj و همکاران در سال ۲۰۱۴ بر روی فیلم کازئینات سدیم و همچنین مطالعه Pankaj و همکاران در سال ۲۰۱۵ بر روی فیلم ژلاتین تغییر در نفوذپذیری به اکسیژن بعد از تیمار با پلاسما مشاهده نکردند، اما در این بررسی کاهش نفوذپذیری بعد از پلاسمادهی مشاهده گردید (۲۵، ۲۲).

پلاسمای اکسیژن تأثیر معنی‌داری بر ویژگی‌های نوری فیلم‌ها ایجاد نکرد. به طور کلی در این بررسی اگرچه تیمار پلاسما باعث افزایش قدرت کشش‌پذیری و کاهش نفوذپذیری به اکسیژن فیلم ترکیبی شد اما آبدوستی سطح فیلم را افزایش داد. لذا اصلاح فیلم ترکیبی کیتوزان نشاسته با پلاسما نیاز به مطالعات بیشتری دارد.

تحت تأثیر فشار بخار و اختلاف غلظت بخار آب بین دو طرف سطح قرار می‌گیرد و کمتر تحت تأثیر ویژگی‌های سطحی مانند شکل و مقدار گروه‌های عاملی سطح می‌باشد (۲۲). از طرف دیگر نفوذپذیری به بخار آب پلیمرهای آبدوست به میزان زیادی تحت تأثیر میزان رطوبت پلیمر قرار می‌گیرد. با افزایش میزان رطوبت، تحرک مولکول‌های آب در ساختار پلیمر افزایش می‌یابد به همین دلیل بخار آب بیشتری عبور می‌کند (۲۳). در این بررسی به علت تحت خلاء بودن تیمار پلاسما میزان رطوبت فیلم‌ها بعد از پلاسمادهی به طور معنی‌داری کاهش یافته است. بنابراین با وجود افزایش قطبیت سطح، نفوذپذیری به بخار آب تغییر معنی‌داری نشان نداد. در سال ۲۰۱۵، Pankaj و همکاران مشاهده کردند نفوذپذیری به بخار آب فیلم ژلاتین تیمار شده با پلاسمای سرد تغییر معنی‌داری نشان نداد، آنها نتیجه‌گیری کردند که ویژگی‌های توده‌ای مانند نفوذپذیری به بخار آب تحت تأثیر فرآیند پلاسما که یک فرآیند سطحی می‌باشد قرار نمی‌گیرد (۲۲).

نفوذپذیری به گازها از جمله اکسیژن به دلیل نقش آن در تنفس، واکنش‌های پس از برداشت و اکسیداسیون لیپیدها مبحث مهمی در کاربرد فیلم‌ها در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد. داده‌های کمی درباره نفوذپذیری به گاز فیلم‌های خوراکی بر پایه پلی‌ساکارید موجود است. بطور کلی

• References

- Andrade CT, Simão RA, Thiré RM, Achete CA. Surface modification of maize starch films by low-pressure glow 1-butene plasma. *Carbohydrate polymers*. 2005;61(4):407-13.
- Biliaderis CG, Izydorczyk MS. *Functional food carbohydrates*: CRC Press; 2006.
- Elsabee MZ, Abdou ES. Chitosan based edible films and coatings: A review. *Materials Science and Engineering: C*. 2013;33(4):1819-41.
- Li H, Gao X, Wang Y, Zhang X, Tong Z. Comparison of chitosan/starch composite film properties before and after cross-linking. *International journal of biological macromolecules*. 2013;52:275-9.
- Pankaj SK, Bueno-Ferrer C, Misra N, Milosavljević V, O'donnell C, Bourke P, et al. Applications of cold plasma technology in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*. 2014;35(1):5-17.
- Pankaj SK, Bueno-Ferrer C, Misra N, O'Neill L, Tiwari B, Bourke P, et al. Dielectric barrier discharge atmospheric air plasma treatment of high amylose corn starch films. *LWT-Food Science and Technology*. 2015;63(2):1076-82.
- Oh YA, Roh SH, Min SC. Cold plasma treatments for improvement of the applicability of defatted soybean meal-based edible film in food packaging. *Food Hydrocolloids*. 2016;58:150-9.
- Song AY, Oh YA, Roh SH, Kim JH, Min SC. Cold oxygen plasma treatments for the improvement of the physicochemical and biodegradable properties of polylactic acid films for food packaging. *Journal of food science*. 2016;81(1):E86-E96.
- Pankaj SK, Bueno-Ferrer C, Misra N, Bourke P, Cullen P. Zein film: effects of dielectric barrier discharge atmospheric cold plasma. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;131(18).
- Qiu Y, Zhang C, Hwang Y, Bures B, McCord M. The effect of atmospheric pressure helium plasma treatment on the surface and mechanical properties of ultrahigh-modulus polyethylene fibers. *Journal of adhesion science and technology*. 2002;16(1):99-107.
- Pankaj S, Bueno-Ferrer C, O'Neill L, Tiwari B, Bourke P, Cullen P. Characterization of dielectric barrier discharge atmospheric air plasma treated chitosan films. *Journal of food processing and preservation*. 2017;41(1):e12889.
- Properties ASDoM, editor *Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting* 1995: American Society for Testing and Materials.

13. Shojaee-Aliabadi S, Hosseini H, Mohammadifar MA, Mohammadi A, Ghasemlou M, Ojagh SM, et al. Characterization of antioxidant-antimicrobial κ -carrageenan films containing Satureja hortensis essential oil. *International journal of biological macromolecules*. 2013;52:116-24.
14. Rahmani B, Hosseini H, Khani M, Farhoodi M, Honarvar Z, Feizollahi E, et al. Development and characterisation of chitosan or alginate-coated low density polyethylene films containing Satureja hortensis extract. *International journal of biological macromolecules*. 2017;105:121-30.
15. ASTM E. Standard test methods for water vapor transmission of materials.
16. ASTM. Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor. *Annual Book of American Standard Testing Methods*. 1995:472-7.
17. Honarvar Z, Farhoodi M, Khani MR, Mohammadi A, Shokri B, Ferdowsi R, et al. Application of cold plasma to develop carboxymethyl cellulose-coated polypropylene films containing essential oil. *Carbohydrate polymers*. 2017;176:1-10.
18. Chana-Thaworn J, Chanthachum S, Wittaya T. Properties and antimicrobial activity of edible films incorporated with kiam wood (*Cotyleobium lanceotatum*) extract. *LWT-Food Science and Technology*. 2011;44(1):284-92.
19. Hwang YJ, Mccord MG, An JS, Kang BC, Park SW. Effects of helium atmospheric pressure plasma treatment on low-stress mechanical properties of polypropylene nonwoven fabrics. *Textile Research Journal*. 2005;75(11):771-8.
20. De Geyter N, Morent R, Leys C, Gengembre L, Payen E. Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(16-17):7066-75.
21. Kim S, Ustunol Z. Solubility and moisture sorption isotherms of whey-protein-based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2001;49(9):4388-91.
22. Pankaj S, Bueno-Ferrer C, Misra N, O'Neill L, Tiwari B, Bourke P, et al. Characterization of dielectric barrier discharge atmospheric air cold plasma treated gelatin films. *Food packaging and shelf life*. 2015;6:61-7.
23. Bonilla J, Atarés L, Vargas M, Chiralt A. Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. *Journal of Food Engineering*. 2013;114(3):303-12.
24. Miller KS, Krochta J. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in food science & technology*. 1997;8(7):228-37.
25. Pankaj SK, Bueno-Ferrer C, Misra N, O'Neill L, Tiwari B, Bourke P, et al. Physicochemical characterization of plasma-treated sodium caseinate film. *Food research international*. 2014;66:438-44.

Effect of Using Cold Plasma Treatment on the Surface and Physicochemical Properties of Starch-chitosan Composite Film

Sheikhi Zh¹, Farhoodi M², Beikzadeh S¹, Kazemian-Bazkiaee F¹, Shojaaee-Aliabadi S^{*3}, Mirmoghadaie L^{*4}

- 1- Students' Research Committee, Faculty of Nutrition Sciences and Food Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 2- Assistant Prof, Dept. of Food Sciences and Technology, Faculty of Nutrition Sciences and Food Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 3- *Corresponding author: Assistant Prof, Dept. of Food Sciences and Technology, Faculty of Nutrition Sciences and Food Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran. Email: S_Shojaee@sbmu.ac.ir
- 4- *Corresponding author: Assistant Prof, Dept. of Food Sciences and Technology, Faculty of Nutrition Sciences and Food Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran. Email: le_mirmoghadaie@yahoo.com

Received 6 Feb, 2019

Accepted 25 Jun, 2019

Background and Objectives: Cold plasma is an eco-friendly and non-thermal technique, which has become an important technology to change the physical and chemical features of polymers. Recently, cold plasma has been considered in the decontamination and modification of packaging materials in the food industry. Therefore, the objective of this study was to survey the effect of using low-pressure oxygen plasma treatment on the surface and physicochemical properties of starch-chitosan composite films.

Materials & Methods: The low-pressure oxygen plasma treatment of starch-chitosan composite films was carried out using a plasma cleaner system at various times (4, 8 and 12 min). Afterwards, the surface properties and physicochemical properties of untreated and plasma-treated films were compared.

Results: The surface roughness and hydrophilicity of the films were increased after plasma treatment. The tensile strength of the plasma-treated films was improved. Plasma treatments decreased the oxygen permeability of the films but no significant change in their water vapor permeability was observed.

Conclusion: In this study, although plasma treatment increased the tensile strength and decreased oxygen permeability of the films, their surface hydrophilicity was increased too. There is a need for further studies to modify the starch-chitosan composite film by plasma treatment.

Keywords: Cold plasma, Chitosan, Starch, Edible film