



بررسی خواص کاربردی و ضد میکروبی فیلم‌های ترکیبی نشاسته کاساوا و ژلاتین گاوی تقویت شده با نانو دی اکسید تیتانیوم

امیر حیدری*^۱، فاطمه صمیمی هشتجین^۲، عبدالرضا محمدی نافچی^۳

۱. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی

۲. کارشناس، مواد غذایی معاونت غذا و داروی استان اردبیل

۳. دانشیار، گروه صنایع غذایی، واحد دامغان، دانشگاه آزاد اسلامی

(تاریخ دریافت: ۹۶/۳/۵، تاریخ آخرین بازنگری: ۹۶/۵/۶، تاریخ پذیرش: ۹۶/۵/۷)

چکیده

یکی از بزرگ‌ترین پیشرفت‌های حاصل شده در صنعت بسته بندی مواد غذایی مرتبط با فناوری نانو است. در این پژوهش فیلم‌های خوراکی ترکیبی بر پایه نشاسته کاساوا و ژلاتین گاوی حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در غلظت‌های ۰، ۱، ۳ و ۵ درصد با استفاده از روش کاستینگ تهیه گردید و خواص فیزیکوشیمیایی، مکانیکی و عبوردهی نسبت به بخار آب و اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج افزایش استحکام کششی و مدول یانگ و هم‌چنین کاهش درصد کشیدگی را به دلیل افزایش غلظت نانو ذرات نشان دادند. خواص فیزیکوشیمیایی (میزان جذب آب و حلالیت) و خواص ممانعتی (بخار آب و اکسیژن) با افزایش میزان نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم کاهش معنی‌داری ($p < 0.05$) را نشان دادند. فیلم‌های خوراکی نشاسته کاساوا و ژلاتین تقویت شده با نانو دی اکسید تیتانیوم خواص ضد میکروبی خوبی را در مقابل باکتری اشیرشا کلی از خود نشان دادند. با توجه به بررسی‌های انجام شده، نانو دی اکسید تیتانیوم توانایی بهبود خواص اساسی فیلم‌های ترکیبی نشاسته کاساوا و ژلاتین را دارا می‌باشند و فیلم‌های حاصله می‌توانند به‌عنوان فیلم خوراکی و بسته بندی فعال در صنایع غذایی مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: فیلم نشاسته کاساوا، ژلاتین گاوی، نانو دی اکسید تیتانیوم، خواص مکانیکی، خواص ممانعتی، خواص ضد میکروبی.

۱- مقدمه

در بسته بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار گرفته است [۸، ۹]. از این ماده در تصفیه، گندزدایی، رنگ زدایی، بوزدایی، از بین بردن سلول‌های سرطانی و تهیه پوشش‌های محافظ در مقابل اشعه ماوراء بنفش و ایجاد درخشندگی استفاده می‌شود. دی اکسید تیتانیوم با جذب اشعه فرابنفش و به واسطه خاصیت فوتوکاتالیستی خود می‌تواند پوششی ضد باکتری روی سطوح ایجاد کند و همچنین مانع از عبور اشعه گردد. فیلم‌های حاصل از ترکیب نانو مواد و بیوپلیمرها و یا به اصطلاح نانو کامپوزیت‌های بیوپلیمری خواص کاربردی مطلوب‌تری از خود نشان می‌دهند که مهم‌ترین آن‌ها افزایش مقاومت مکانیکی و کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب می‌باشد [۷، ۱۰]. در مقالات از دی اکسید کربن اکسید تیتانیوم به‌عنوان یک ترکیب ایمن نامبرده شده است [۱۱، ۱۲].

هدف اصلی از این تحقیق تهیه فیلم‌های ترکیبی نشاسته کاساوا و ژلاتین تقویت شده با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و ارزیابی جنبه‌های کاربردی فیلم‌های حاضر از دیدگاه صنایع غذایی می‌باشد. زیست تخریب پذیر بودن و شکل پذیری خوب نشاسته کاساوا، مقاومت مکانیکی بالای ژلاتین گاوی ضد میکروبی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم موجب اهمیت کاربرد آن‌ها در تهیه فیلم‌های خوراکی جهت بسته بندی مواد غذایی و داروها می‌باشد. در این مقاله از ژلاتین به‌عنوان یک ترکیب کمکی برای تقویت فیلم‌های نشاسته استفاده شده است. با توجه به این‌که ژلاتین را می‌توان از ضایعات صنایع گوشت و شیلات استخراج نمود، نتیجه این تحقیق می‌تواند یک توجیه مناسب برای استفاده از دورریزهای این صنایع در صنعت بسته بندی باشد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، نشاسته کاساوا و ژلاتین گاوی از شرکت سیگما آلدریج آلمان خریداری شد. محیط کشت مولر هینتون آگار و محیط کشت نوترینت برات آگار از شرکت مرک آلمان، سویه استاندارد میکروبی (13330PTCC/ATCC 8739) اشرشیا کولی از مرکز کلکلسیون میکروبی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی، سایر مواد مورد استفاده از نوع آزمایشگاهی

بسته‌بندی نقش منحصر به فردی هم در سلامت غذا و همچنین برای مصرف کننده ایفا می‌کند و در نتیجه بسته بندی بخش مهمی از زنجیره غذایی می‌باشد. زیست تخریب پذیری مواد پلاستیکی سنتز شده از مشتقات نفتی بسیار کند بوده و این امر باعث افزایش آلودگی‌های زیست محیطی می‌گردد. به همین دلیل مواد به‌کار رفته برای بسته بندی غذاها نیز مانند سایر مواد بسته بندی مشکلات جدی را از لحاظ محیط زیست ایجاد می‌کنند. طی سال‌های اخیر یافتن جایگزینی مناسب برای پلاستیک‌های سنتزی توجه محققین را به خود را جلب کرده است. بیوپلیمرهای خوراکی که از منابع قابل تجدید کشاورزی حاصل می‌شوند گزینه‌ای مناسب در این زمینه به شمار می‌روند که می‌توانند به سهولت در محیط زیست تجزیه شوند [۱، ۲]. در کنار بحث بسته بندی، لایه‌های خوراکی نیز می‌توانند مانع از انتقال رطوبت، اکسیژن و سایر مواد غذایی محلول شوند. از میان لایه‌های خوراکی بر مبنای پروتئین، ژلاتین به خاطر فراورده‌های خوراکی و دارویی مانند اجزای روکش کپسول، گوشت و سوسیس مورد توجه قرار گرفته است [۳]. از طرف دیگر فیلم‌های پلی ساکاریدی مانند فیلم‌های نشاسته اگرچه قیمت پایینی داشته و قابلیت تجدید شونده‌گی و بازیافت زیستی دارند اما مانع مناسبی در برابر نفوذ رطوبت نیستند [۴]. رشد میکروب‌ها روی سطح مواد غذایی دلیل اصلی فساد مواد غذایی و بیماری‌زایی در مصرف کننده می‌باشد و به همین دلیل فیلم‌های خوراکی حاوی مواد ضد میکروبی، موجب مهار رشد باکتری‌ها در سطح مواد غذایی و در نتیجه افزایش ماندگاری آن‌ها می‌شوند [۵].

فناوری نانو می‌تواند در مواردی مانند افزایش مقاومت به نفوذ در پوشش‌ها، افزایش ویژگی‌های ممانعتی، افزایش مقاومت در برابر گرما، گسترش خاصیت ضد میکروبی و سطوح ضد قارچ کارساز باشد [۶]. برخی از بهترین پیشرفت در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی مرتبط با فناوری نانو است. افزودن پرکننده‌های با حداقل اندازه در مقیاس نانو به فیلم‌های خوراکی و تولید پلیمرهای زیست نانو کامپوزیت می‌تواند راه حل جدیدی برای صنایع بسته بندی ارائه نماید [۷]. دی اکسید تیتانیوم یکی از اکسیدهای معدنی است در سال‌های اخیر در دنیای نانو به‌ویژه

تهیه شد.

از فیلمها و سرعت جداسازی به ترتیب ۵۰ میلی متر و ۳۰ میلی متر بر دقیقه بود. کش آمدگی تا نقطه شکست و استحکام کششی در نقطه پاره شدن و همچنین مدول یانگ توسط نرم افزار 32 TextureExponent محاسبه شد. برای هر نمونه ۸ تکرار مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲-۵- نفوذ پذیری بخار آب

برای این تست از روش اصلاح شده کاپ گراومتریک طبق روش استاندارد ملی آمریکا ASTM E96-05 استفاده شد [۱۵]. در این آزمون کاپها با آب پر شدند طوری که حدود ۱/۵ سانتی متر بین سطح فیلم و آب فاصله باشد. فیلمها به اندازه دهانه کاپ بریده شدند و به کمک خمیر بر روی کاپ نگه داشته شدند. دمای آزمایشگاه 25 ± 1 درجه سانتی گراد می باشد. در ابتدا وزن اولیه کاپها با ترازو با دقت 0.0001 اندازه گیری شد و سپس درون دسیکاتور که با سیلیکاژل برای تولید رطوبت نسبی صفر درصد پر شده بود قرار گرفتند. پس از آن هر ۲ ساعت یک بار کاپها توزین شد و تا ۷ نقطه این روند ادامه داشت. سپس از نمودار وزن به دست آمده در مقابل زمان برای تعیین نرخ عبور بخار آب (گرم بر سطح به ازای واحد زمان) استفاده شد. شیب قسمت خطی این نمودار نشان دهنده مقدار حالت پایدار نفوذ بخار آب از میان فیلم می باشد. عبوردهی بخار آب فیلم از ضرب کردن نرخ عبور بخار آب در ضخامت متوسط فیلم تقسیم بر اختلاف فشار بخار آب در دو طرف سطح فیلم محاسبه می شود.

$$(1) \quad \text{تغییرات وزن کاپ} = \frac{\text{نرخ عبور بخار آب}}{\text{زمان} \times \text{سطح عبور فیلم}}$$

$$(2) \quad \text{ضخامت متوسط} \times \text{نرخ عبور بخار آب} = \frac{\text{عبوردهی بخار آب}}{\text{اختلاف فشار بخار آب در دو طرف سطح فیلم}}$$

۲-۶- حلالیت فیلمها

حلالیت فیلمها در آب بر طبق نظر مایزورا و همکاران و با قدری تغییرات تعیین شد [۱۶]. تکه های از فیلم (۶۰۰ میلی گرم) بریده شده در یک دسیکاتور با رطوبت نسبی صفر درصد به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد حرارت

۲-۲ روش تهیه فیلمهای نانو بایوکامپوزیتی

محلولهای نانو ذرات با نسبت های ۱، ۳ و ۵ درصد کل مواد جامد فیلم به ترتیب ۰/۰۴، ۰/۱۲ و ۰/۲۰ گرم نانو دی اکسید تیتانیوم، در ۱۰۰ میلی لیتر آب پراکنده و در ۶۰ درجه سانتی گراد با تکان دادن مداوم برای ۱ ساعت گرما داده شد و سپس برای ۲۴ ساعت بدون حرارت بر روی شیکر قرارداده شد. در ادامه محلولها به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک یکنواخت شدند. به ۱۰۰ میلی لیتر از هر کدام از محلولهای فوق که حاوی درصد مشخصی از نانو ذرات می باشند، ۳/۶ گرم نشاسته کاساوا، ۰/۴ گرم ژلاتین به همراه ۱/۶ گرم گلیسرول به عنوان نرم کننده اضافه شده و با هم مخلوط شدند. انتخاب این مقدار از نرم کننده بر اساس مطالعات گذشته مبتنی بود [۱۳]. این مخلوط به مدت یک ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد برای کامل شدن ژلاتیناسیون حرارت داده شد و سپس تا دمای ۳۰ درجه سانتی گراد سرد شد. مقدار ۹۰ گرم در پلیتهایی به ابعاد 16×16 سانتی متر مربع ریخته شده و در دمای محیط خشک شدند. فیلمهای خشک شده از سطح پلیتهای جدا شدند و در 23 ± 2 درجه سانتی گراد و با رطوبت نسبی 50 ± 5 درصد داخل دسیکاتور نگه داری شدند. نمونه شاهد بدون افزودن نانو ذرات عینا شبیه مراحل فوق تهیه شد. تمام فیلمها در سه مرتبه آماده شدند.

۲-۳- ضخامت فیلم

ضخامت فیلمها به کمک ریزسنج با دقت 0.1 میلی متر به طور تصادفی در پنج موقعیت تعیین و میانگین آنها برای محاسبات استفاده شد.

۲-۴- ویژگی های مکانیکی

استاندارد ASTM D882-10 برای تعیین کردن ویژگی های مکانیکی در شرایط استاندارد مورد استفاده قرار گرفت [۱۴]. نوارهای فیلم به طول ۱۰۰ میلی متر و عرض ۲۰ میلی متر بریده شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۳ درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۵۳ درصد مشروط شدند. طول مورد سنجش

داده شده و سپس درون بشر با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه قرار داده شد. این نمونه‌ها با تکان خوردن‌های دائمی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به همزده شدند. سپس مخلوط فیلم و آب بر روی یک کاغذ صافی که قبلاً به وزن ثابت رسیده و دقیقاً توزین شده بود صاف شد. کاغذ صافی به همراه نمونه تا رسیدن به وزن ثابت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. درصد حلالیت فیلم‌ها با توجه به میزان کاهش وزن در آب تقسیم بر وزن فیلم خشک شده اولیه محاسبه گردید.

۷-۲- ظرفیت جذب آب

برای بررسی میزان ظرفیت جذب آب تکه‌هایی از فیلم (۲×۲ سانتی‌متر) بریده شده و به مدت ۲ روز در دسیکاتور با رطوبت نسبی صفر درصد قرار داده شد. نمونه‌ها با ترازویی با دقت ۰/۰۰۱ توزین گردیده و درون دسیکاتوری که زیر آن آب قرار دارد، گذاشته می‌شود. بعد از ۲۴ ساعت نمونه‌ها توزین شدند و ظرفیت جذب آب از تقسیم وزن آب جذب شده به وزن خشک فیلم به دست آمد [۱۷].

۸-۲- نفوذ پذیری به اکسیژن

در این تحقیق اثرات نانو دی اکسید تیتانیوم در فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین حاوی نانو دی اکسید تیتانیوم بر سنتتیک رشد میکروبی باکتری اشرشیا کلی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر ضد میکروبی فیلم نشاسته کاساوا و ژلاتین حاوی نانو دی اکسید تیتانیوم بر باکتری‌های مورد بررسی، از کشت خطی و روش فلاسک استفاده گردید [۲۰]. برای این کار در شرایط استریل و در زیر هود، محیط کشت‌ها آماده گردید و معادل ۰/۵ مک فارلند از باکتری‌های تهیه شده به وسیله میله L شکل استریل در سطح محیط کشت، به صورت خطی کشت داده شد. بعد از گذشت ۲۴ ساعت فیلم‌های حاوی درصدهای متفاوت نانو دی اکسید تیتانیوم که با استفاده از پنس به محیط کشت مایع وارد گردید و مقدار ۰/۴ ml توئین و ۰/۱ ml از محیط کشت نوترینت برات به آن اضافه گردید. سپس مقداری از محلول را درون سل ریخته و جذب اندازه‌گیری می‌شود. هر دو ساعت یک‌بار تا هنگامی که رشد باکتری‌ها به مرحله مرگ برسد، این کار انجام می‌شود. این عملیات با گذشت ۴۸ ساعت به پایان رسید.

اندازه‌گیری نفوذپذیری فیلم‌ها به وسیله (Minneapolis, USA) Mocon Oxtran 2.21 انجام شد و با استفاده از نرم‌افزار نفوذپذیری WinPermTM و با کمک روش استاندارد ASTM D3985-05 نفوذ پذیری به اکسیژن به دست آمد [۱۸]. فیلم‌ها در پوشش‌های فویل آلومینیوم با یک فضای باز ۵ سانتی‌متر مربع قرار داده شدند و روی یک سل دیفیوژیون قرار داده شدند. آزمون‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، فشار اتمسفری و رطوبت نسبی ۵۰ درصد انجام شد. اکسیژن منتقل شده از میان فیلم‌ها با استفاده از حمل کننده گاز (N₂/H₂) به سنسورهای کالمتریک عبور داده می‌شود. ضریب نفوذپذیری بر اساس نرخ انتقال اکسیژن در حالت ثابت با در نظر گرفتن ضخامت فیلم محاسبه گردید. نتایج از روی نرم افزار دستگاه قرائت می‌شود.

۹-۲- ارزیابی خواص ضد میکروبی

۹-۲-۱- تهیه سوسپانسیون میکروبی ۰/۵ مک فارلند

استانداردهای مک فارلند با افزودن حجم خاصی از محلول

۱۰-۲- تجزیه و تحلیل آماری

آزمون‌های تجزیه و تحلیل واریانس یک راهه و آزمون دانکن برای ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی، و پارامترهای مختلف در میان انواع مختلف فیلم در سطح معنی‌دار ۹۵ درصد به کار برده شد. تجزیه و تحلیل با استفاده از گراف پد پریزم ۶ و ترسیم نمودارها با نرم افزار اکسل انجام شد. داده‌ها بیانگر میانگین \pm انحراف معیار می‌باشند. مشابه بودن حروف لاتین بیانگر عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- ارزیابی کیفی فیلم زیست تخریب پذیر خوراکی

فیلم‌های تهیه شده کاملاً یکنواخت بودند و به راحتی از سطح پلیت جدا شدند. مقادیر میانگین ضخامت کلی فیلم‌ها در جدول (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود فیلم‌ها ضخامت یکنواختی داشته و افزودن نانوذرات تأثیری بر ضخامت نمونه‌ها نداشته است.

۲-۳- بررسی اثر نانو دی اکسید تیتانیوم بر خواص مکانیکی فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین

نتایج خواص مکانیکی فیلم‌های تهیه شده از نشاسته کاساوا و ژلاتین تقویت شده با نانو دی اکسید تیتانیوم در شکل‌های ۱-۳ نشان داده شده است. هنگامی که غلظت نانو دی اکسید تیتانیوم در فیلم از صفر تا ۵ درصد افزایش می‌یابد، مقاومت به کشش این فیلم‌ها از ۱۶/۸۶ تا ۲۴/۷۹ مگاپاسکال به صورت

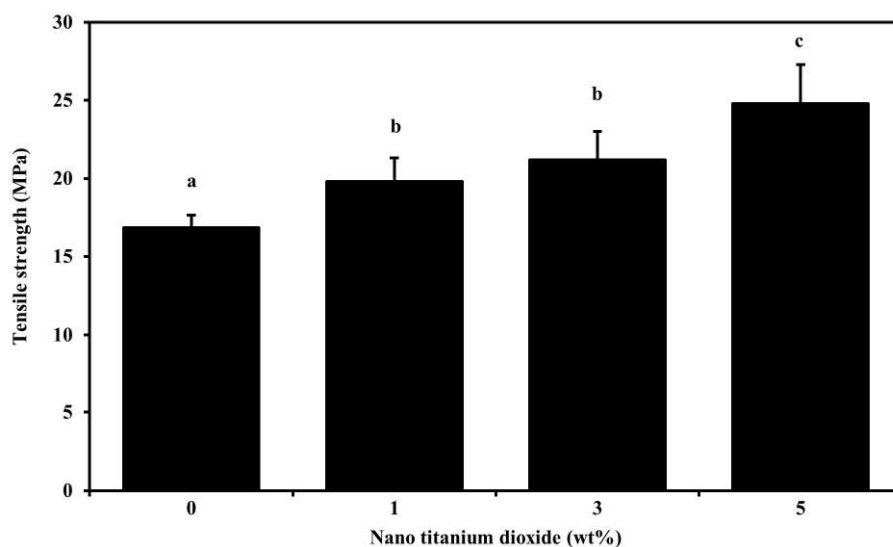
افزایش یافت ($p < 0.05$). افزایش در مقاومت کششی یک معیار اساسی و ضروری برای کاربردهای بسته بندی مواد غذایی است زیرا مقاومت کششی بالا به فیلم‌های بسته بندی اجازه می‌دهد که در برابر فشارهای نرمالی که در طی جابه‌جایی غذا، بارگیری و حمل و نقل مواجه می‌شوند مقاومت کنند [۲۱]. میزان درصد کشیدگی فیلم‌ها با افزایش غلظت نانو دی اکسید تیتانیوم از حدود ۲۳/۷۰ تا ۱۵/۶۳ درصد، کاهش معنی‌داری ($p < 0.05$) می‌یابد. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم استرس را به‌طور موثری به ماتریکس پلیمری منتقل می‌کنند که سبب افزایش قدرت و سفتی کامپوزیت می‌شود. مدول یانگ (نسبت تنش به کرنش در ناحیه خطی) نیز با افزایش غلظت نانو دی اکسید تیتانیوم از ۰/۷۶ تا ۱/۱۶ مگاپاسکال، افزایش معنی‌داری ($p < 0.05$) نشان می‌دهد.

۳-۳- قابلیت میزان جذب آب

شکل (۴) قابلیت میزان جذب آب را برای فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین حاوی نانو دی اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. با اضافه کردن نانو ذرات در فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین میزان جذب آب از ۴/۶۴ تا ۲/۱۸ (گرم آب به ازای هر گرم ماده خشک) به‌طور معنی‌داری ($p < 0.05$) کاهش می‌یابد. در این تحقیق، به‌دلیل اندازه خیلی کوچک نانو ذرات، آن‌ها به آسانی می‌توانند فضاهای خالی ماتریس فیلم خلل و فرج دار را پر کنند؛ لذا پخش آسان آب یا رطوبت مشکل می‌شود، در نتیجه سبب کاهش خاصیت آبدوستی فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین می‌شود. بر اساس مطالعات گزارش شده،

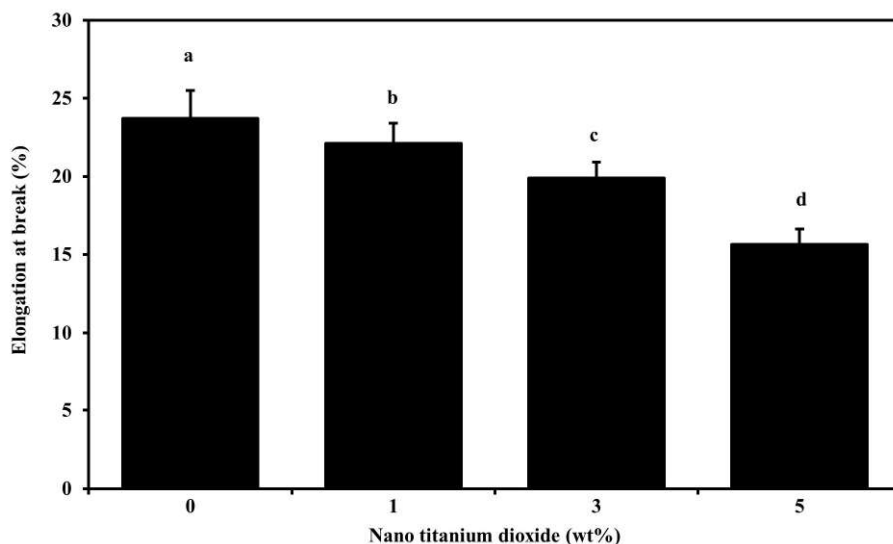
جدول (۱) میانگین ضخامت فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین حاوی نانو دی اکسید تیتانیوم
Table 1 The average thickness of cassava starch and bovine gelatin films with nano titanium dioxide

نمونه Sample	ضخامت متوسط (میلی متر) Average thickness (mm)
۰ درصد نانو دی اکسید تیتانیوم 0% nano titanium dioxide	0.12±0.01a
۱ درصد نانو دی اکسید تیتانیوم 1% nano titanium dioxide	0.12±0.03a
۳ درصد نانو دی اکسید تیتانیوم 3% nano titanium dioxide	0.13±0.02a
۵ درصد نانو دی اکسید تیتانیوم 5% nano titanium dioxide	0.13±0.01a



شکل (۱) نمودار مقاومت به کشش فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین با غلظت‌های مختلف نانو دی اکسید تیتانیوم

Fig. 1 Tensile strength at break of the cassava starch and bovine gelatin films with different nano titanium dioxide contents



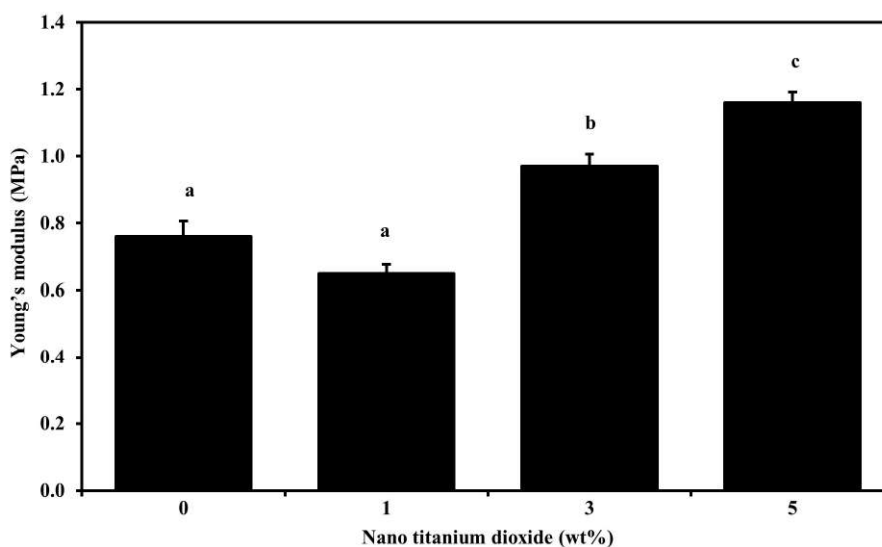
شکل (۲) نمودار درصد کشیدگی فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین با غلظت‌های مختلف نانو دی اکسید تیتانیوم

Fig. 2 Elongation at break of the cassava starch and bovine gelatin films with different nano titanium dioxide contents

۳-۴ حلالیت در آب

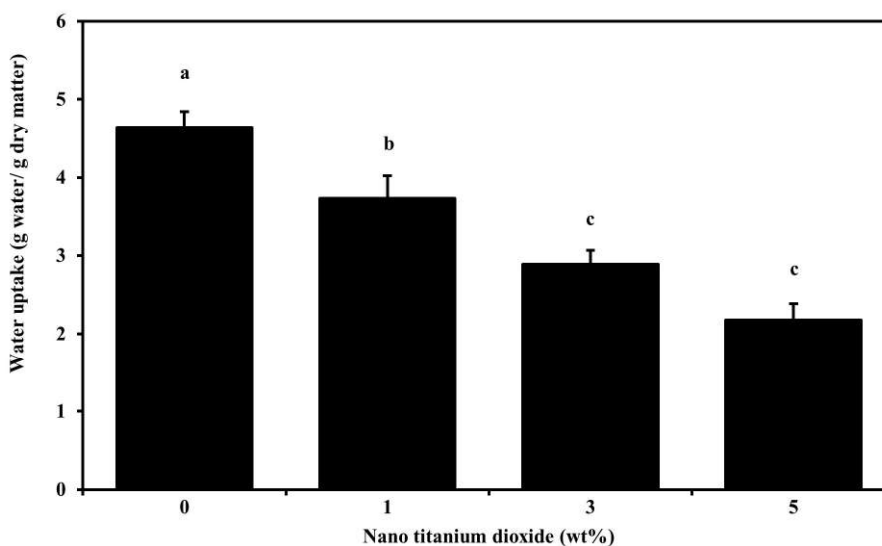
حلالیت در آب یک فاکتور مهم در تعریف کاربردهای ممکن برای فیلم‌های بیو پلیمر کامپوزیت است. بیش‌تر بایو پلیمرها در حالت طبیعی خود به رطوبت حساس و محلول در آب هستند که می‌توان با روش‌های مختلف مانند گنجاندن نانو ذرات یا با ایجاد پیوندهای عرضی حلالیت را کاهش داد. همان گونه که از نتایج شکل (۵) مشخص است با اضافه کردن ذرات نانو دی اکسید تیتانیوم در فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین،

افزایش محتوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در فیلم سبب افزایش باندهای هیدروژن بین دی اکسید تیتانیوم و اجزای ماتریکس است بنابراین مولکول‌های آب آزاد، در تعامل شدید با اجزای فیلم‌های نانو بایو کامپوزیت نیستند. محمدی نافچی و همکاران، نیز برای فیلم ژلاتین یا نشاسته با افزودن نانو دی اکسید روی کاهش جذب آب را نتیجه گرفتند که به واسطه پیوند هیدروژنی بین نانو ذرات اکسید روی و ماتریس پلیمر می‌باشد [۴].



شکل (۳) نمودار مدول یانگ فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین با غلظت‌های مختلف نانو دی اکسید تیتانیوم

Fig. 3 Young's modulus of the cassava starch and bovine gelatin films with different nano titanium dioxide contents

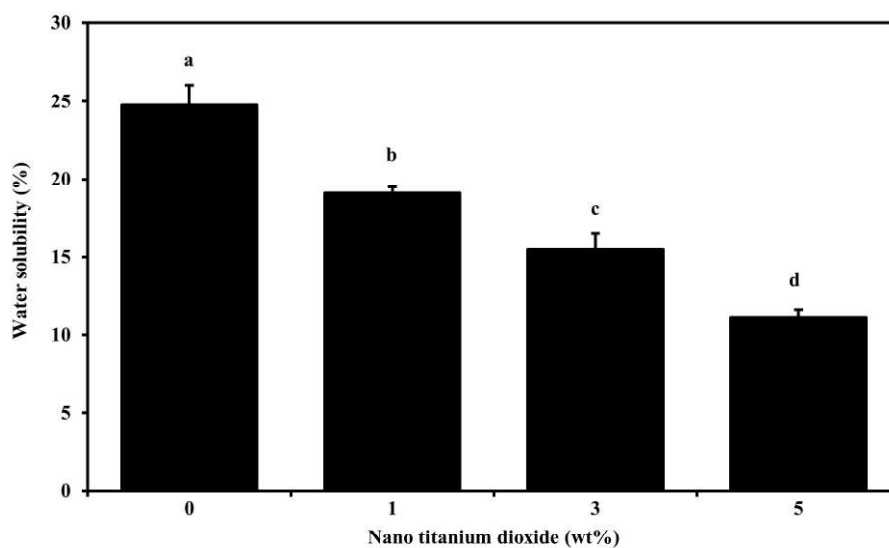


شکل (۴) میزان جذب آب فیلم‌های نشاسته کاساوا/ژلاتین، با غلظت‌های مختلف نانو دی اکسید تیتانیوم

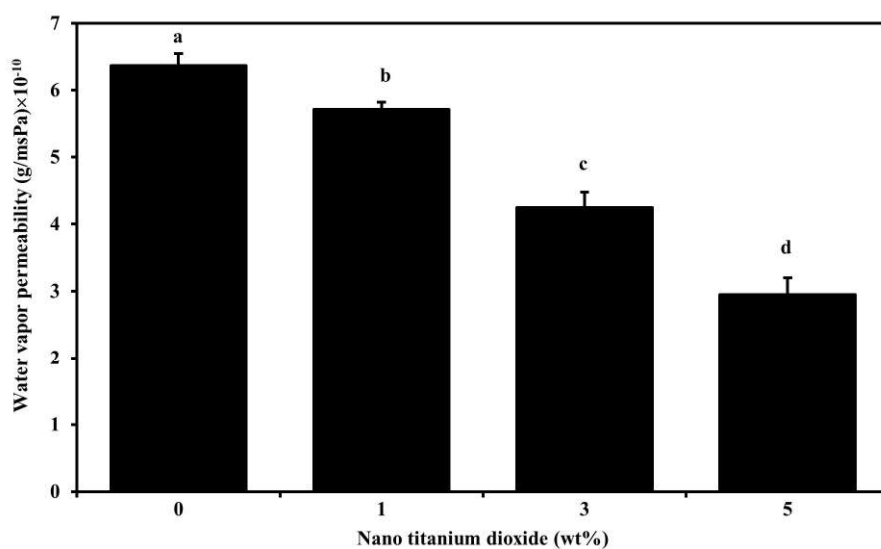
Fig. 4 Water uptake of the cassava starch and bovine gelatin films with different nano titanium dioxide contents

حلالیت فیلم‌ها از ۲۴/۷۵ تا ۱۱/۱۲ درصد به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. جذب رطوبت به دلیل گروه‌های هیدروکسیل موجود در نشاسته است که با آب پیوند برقرار می‌کند. در این تحقیق با افزودن نانو ذرات در ماتریکس بایوپلیمر گروه‌های هیدروکسیل قابل دسترس برای مولکول‌های آب کاهش پیدا می‌کنند. در نتیجه سبب کاهش خاصیت آبدوستی فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین می‌شوند. مورد مشابهی توسط تانک و همکاران برای تاثیر نانوذرات گزارش شده است [۲۲].

۳-۵- تعیین میزان نفوذ پذیری به بخار آب یکی از مهم‌ترین عملکردهای بسته بندی غذا، جلوگیری و یا به حداقل رساندن انتقال رطوبت بین غذا و محیط اطراف است. سپس نفوذ پذیری بخار آب باید به کم‌ترین حد ممکن برسد، تا محیط بسته بندی غذا بهینه سازی شده و عمر بالقوه محصول غذایی بر روی قفسه‌ی مغازه‌ها افزایش یابد [۲۳]. شکل (۶) نشان دهنده نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های کاساوا و ژلاتین، با درصدهای مختلف از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم



شکل (۵) میزان حلالیت در آب فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین، با غلظت‌های مختلف نانو دی اکسید تیتانیوم
 Fig. 5 Water solubility of the cassava starch and bovine gelatin films with different nano titanium dioxide contents



شکل (۶) میزان نفوذ پذیری به بخار آب فیلم‌های کاساوا و ژلاتین با غلظت‌های مختلف نانو دی اکسید تیتانیوم
 Fig. 6 Water vapor permeability of the cassava starch and bovine gelatin films with different nano titanium dioxide contents

می‌باشد. بعد از اضافه کردن نانو ذرات کاهش قابل توجه‌ای در میزان نفوذ پذیری به بخار آب ایجاد شد که می‌توان به مقاومت بیشتر از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در مقایسه با ماتریکس بایوکامپوزیت نسبت داد. بنابراین تلفیقی از نانو ذرات به ماتریکس یک مسیر غیر مستقیم برای عبور از میان مولکول‌های آب را ایجاد می‌کند [۲۴]. بازدارندگی ضعیف نسبت به بخار آب از عیب‌های اساسی فیلم‌های پلی ساکاریدی به حساب می‌آید و به علت ماهیت آبدوست پلی ساکاریدها،

فیلم‌های آن‌ها نفوذ پذیری بالایی نسبت به بخار آب دارند و این حساسیت نسبت به رطوبت باعث ایجاد تغییر در خواص کاربردی فیلم‌های پلی ساکاریدی در شرایط محیطی مختلف شده و در نتیجه کاربرد این فیلم‌ها در شرایط مختلف به‌ویژه در رطوبت‌های نسبی بالا را محدود می‌سازد. هنگامی که نانو ذره در ماتریکس پلیمری وجود دارد، یک ملکول آب باید مسیر پیچیده‌تری را نسبت به ترکیب خالص پلیمر طی کند [۲۵]. همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود خاصیت

بررسی کردند و نشان دادند که نفوذپذیری اکسیژن با زیاد شدن پلاستیسایزر افزایش می‌یابد و این روند را به افزایش در تحرک زنجیره‌ای پلیمری در حضور پلاستیسایزر نسبت دادند. از طرفی مشاهده کردند با افزایش نانو رس در ماتریکس نفوذپذیری به اکسیژن کاهش پیدا می‌کند [۲۹].

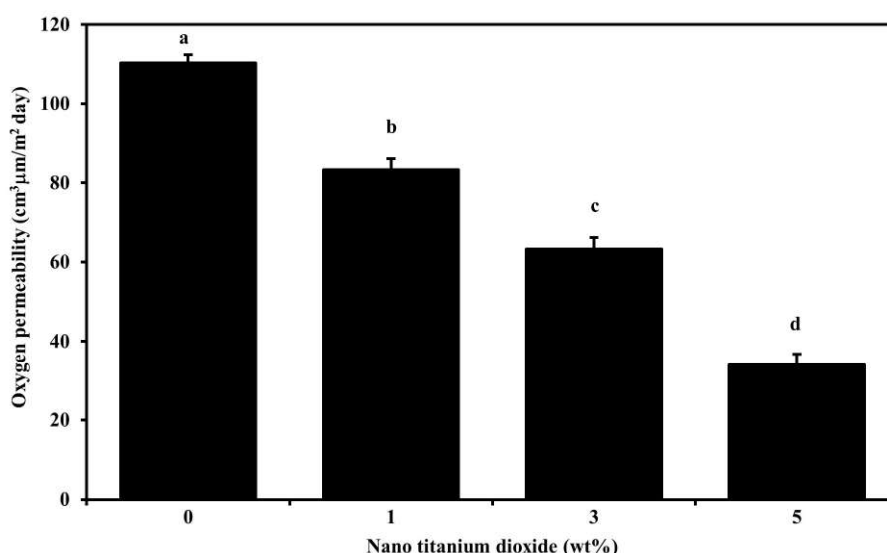
۳-۷- بررسی اثر نانو ذرات بر خواص ضد میکروبی فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین

فیلم‌های خوراکی می‌توانند حاوی آنتی‌اکسیدان و مواد ضد میکروبی باشند. چندین سال است که برای تاخیر یا جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها برای خیلی غذاها پوشش‌هایی در نظر گرفته شده است. رشد میکروبی تا حد زیادی یک پدیده سطحی است و بنابراین با محدود کردن رشد باکتری‌ها بر روی سطح غذاها عمر مفید بهبود پیدا خواهد کرد [۳۰]. شکل (۸) اثر نانو دی اکسید تیتانیوم بر میزان رشد میکروبی (اشریشیا کلی) بر روی فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش محتوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم میزان رشد میکروبی به‌طور قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند. هر چه سنتیک رشد میکروبی کاهش پیدا کند حاکی از بازدارندگی بیش‌تر است چون فاز تاخیری طولانی‌تر شده و فاز لگاریتمی کاهش می‌یابد، به عبارتی نانو ذرات دی

نفوذپذیری با افزایش غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از ۶/۳۷ تا ۲/۹۵ [10^{-10} g/msPa]، کاهش یافت. نانو ذرات به دلیل اندازه خیلی کوچک خود به آسانی می‌توانند فضاهای خالی ماتریکس فیلم خلل وفرج دار را پر کنند لذا پخش آسان آب یا رطوبت مشکل می‌شود [۲۶، ۲۷]. هم‌چنین این مسیر پیچ در پیچ اطراف لایه‌های نانو، مولکول‌های نفوذ کننده را وادار می‌کند که از یک مسیر طولانی از میان فیلم عبور کنند [۲۸].

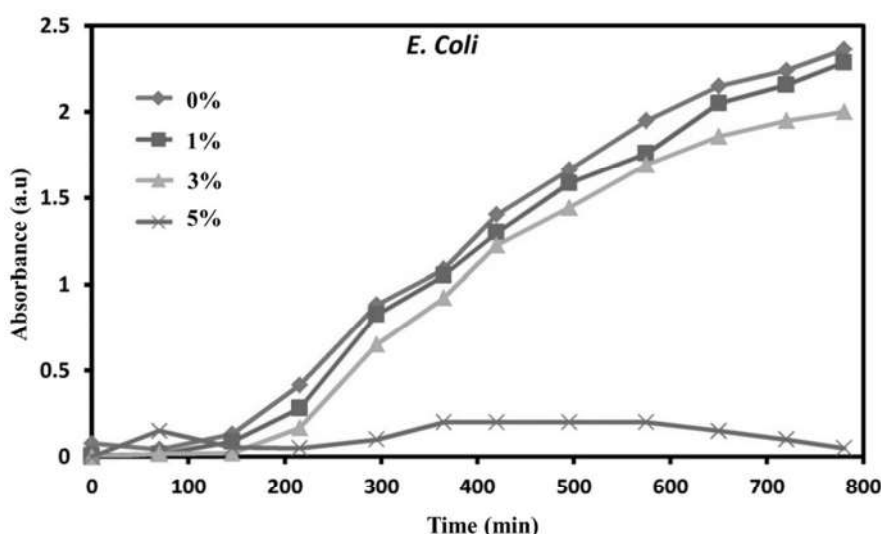
۳-۶- نفوذ پذیری نسبت به اکسیژن

بایوپلیمرها به دلیل وجود تراکم و فشردگی بالا بین زنجیره‌ها، وجود مقدار زیاد پیوندهای هیدروژنی، وجود حالت نیمه کریستالی، بازدارندگی عالی در مقابل اکسیژن دارند و همین امر استفاده از آن را در بسته بندی میوه‌ها و سبزی‌ها جهت کاهش سرعت تنفس و افزایش ماندگاری میسر می‌سازد. همان‌طور که در شکل (۷) نشان داده شده است با افزایش غلظت نانو دی اکسید تیتانیوم، میزان نفوذپذیری به اکسیژن از ۱۱۰/۳۳ تا $34/01 \text{ cm}^3 \mu\text{m}^2 \text{ day}$ کاهش معنی‌دار پیدا می‌کند که با نتیجه به‌دست آمده از کار زپا و همکاران مطابقت دارد. آن‌ها اثر پلاستیسایزر را بر ویژگی ممانعتی گاز اکسیژن در فیلم زیست تخریب پذیر نشاسته به همراه نانو ذرات رس



شکل (۷) میزان نفوذ پذیری به اکسیژن فیلم‌های کاساوا و ژلاتین با غلظت‌های مختلف نانو دی اکسید تیتانیوم

Fig. 7 Oxygen permeability of the cassava starch and bovine gelatin films with different nano titanium dioxide contents



شکل (۸) نمودار مدول یانگ فیلم‌های نشاسته کاساوا و ژلاتین با غلظت‌های مختلف نانو دی اکسید تیتانیوم

Fig. 8 Young's modulus of the cassava starch and bovine gelatin films with different nano titanium dioxide contents

۰ تا ۵ درصد در بافت فیلم نشاسته کاساوا و ژلاتین وارد شده و خواص عمومی و اختصاصی فیلم‌های خوراکی ارزیابی شد. بر اساس نتایج به دست آمده از این پژوهش نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با موفقیت باعث کاهش نفوذ پذیری به بخار آب و اکسیژن شدند و همچنین به خوبی خواص مکانیکی فیلم‌ها را افزایش دادند. افزودن این نانو ذرات سبب کاهش میزان قابلیت جذب آب و حلالیت این فیلم‌ها شده است. این فیلم‌ها علاوه بر این که خوراکی هستند خاصیت ضد میکروبی خوبی را در برابر باکتری اشیریشیا کلی از خود نشان دادند. در مجموع، این پژوهش نشان می‌دهد که فیلم نشاسته کاساوا و ژلاتین، به همراه نانو دی اکسید تیتانیوم پتانسیل خوبی را به عنوان فیلم‌های فعال دارد.

اکسید تیتانیوم از طریق کاهش سرعت رشد و طولانی کردن فاز تاخیری میکروارگانیسم‌ها و یا غیرفعال کردن، سبب نابودی میکروارگانیسم‌ها می‌گردد. غلظت ۵ درصد نانو دی اکسید تیتانیوم بیش‌ترین سطح بازدارندگی نسبت به باکتری اشیریشیا کلی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش محتوی نانو ذرات سنتتیک رشد میکروبی به‌طور قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین می‌توان گفت که فیلم‌های حاوی این نانو ذرات می‌توانند همانند یک بسته بندی فعال علیه میکروارگانیسم‌ها عمل کنند.

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر نانو دی اکسید تیتانیوم در غلظت‌های بین

منابع

- plastics from agro-wastes for food packaging applications*. 2017, Academic Press. 223-263.
- [3] Battisti, R., N. Fronza, Á. Vargas Júnior, S.M.d. Silveira, M.S.P. Damas, and M.G.N. Quadri. (2017). Gelatin-coated paper with antimicrobial and antioxidant effect for beef packaging. *Food Pack. Shelf Life*, [1] Heydari, A., I. Alemzadeh, and M. Vossoughi. (2013). Influence of glycerol and clay contents on biodegradability of corn starch nanocomposites. *Int. J. Eng., Trans. B: App.*, 27203-214.
- [2] Gonçalves de Moura, I., A. Vasconcelos de Sá, A.S. Lemos Machado Abreu, and A.V. Alves Machado, *Bio-*

2242-2250.

[13] Almasi, H., B. Ghanbarzadeh, and N.A. Pezeshki. (2009). Improving the physical properties of starch and starch-carboxymethyl cellulose composite biodegradable films. *Iranian J. Food Sci. Tech.*, 6(3), 1-11.

[14] ASTM. (2010). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, D882, Annual Book of ASTM standards, American Society for Testing & Materials, Philadelphia, PA, USA.

[15] ASTM. (2005). Standard test methods for water vapor transmission of materials, E96/E96M-05. Annual book of ASTM standards, American Society for Testing & Materials, Philadelphia, PA, USA.

[16] Maizura, M., A. Fazilah, M.H. Norziah, and A.A. Karim. (2007). Antibacterial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch-alginate edible film containing lemongrass oil. *J. Food Sci.*, 72(6), 324-330.

[17] Kiatkamjornwong, S., W. Chomsaksakul, and M. Sonsuk. (2000). Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide. *Radiat. Phys. Chem.*, 59(4), 413-427.

[18] ASTM. (2005). Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor, D3985. *Annual book of ASTM standards*, American Society for Testing & Materials, Philadelphia, PA, USA.

[19] Lin, W., Y. Xu, C.-C. Huang, Y. Ma, K.B. Shannon, D.-R. Chen, and Y.-W. Huang. (2009). Toxicity of nano- and micro-sized ZnO particles in human lung epithelial cells. *J. Nanoparticle Res.*, 11(1), 25-39.

[20] Maizura, M., A. Fazilah, M.H. Norziah, and A.A. Karim. (2007). Antibacterial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch-alginate edible film containing lemongrass oil. *J. Food Sci.*, 72(6), 324-330.

11, 115-124.

[4] Nafchi, A.M., A.K. Alias, S. Mahmud, and M. Robal. (2012). Antimicrobial, rheological, and physicochemical properties of sago starch films filled with nanorod-rich zinc oxide. *J. Food Eng.*, 113(4), 511-519.

[5] Nouri, L. and A.M. Nafchi. (2014). Antibacterial, mechanical, and barrier properties of sago starch film incorporated with betel leaves extract. *Int. J. Biol. Macromol.*, 66, 254-259.

[6] Nafchi, A.M., M. Moradpour, M. Saeidi, and A.K. Alias. (2014). Effects of nanorod-rich ZnO on rheological, sorption isotherm, and physicochemical properties of bovine gelatin films. *LWT-Food Sci. Tech.*, 58(1), 142-149.

[7] Heydari, A., I. Alemzadeh, and M. Vossoughi. (2013). Functional properties of biodegradable corn starch nanocomposites for food packaging applications. *Mat. Des.*, 50954-961.

[8] Shaili, T., M.N. Abdorreza, and N. Fariborz. (2015). Functional, thermal, and antimicrobial properties of soluble soybean polysaccharide biocomposites reinforced by nano TiO₂. *Carbohydr. Polym.*, 134, 726-731.

[9] Nassiri, R. and A. MohammadiNafchi. (2013). Antimicrobial and barrier properties of bovine gelatin films reinforced by nano TiO₂. *J. Chem. Health Risks*, 3(3), 12-28.

[10] Marvizadeh, M.M., A.M. Nafchi, and M. Jokar. (2014). Improved physicochemical properties of tapioca starch/bovine gelatin biodegradable films with zinc oxide nanorod. *J. Chem. Health Risks*, 4(4), 25-31.

[11] Skocaj, M., M. Filipic, J. Petkovic, and S. Novak. (2011). Titanium dioxide in our everyday life; is it safe?. *Radiology Oncology*, 45(4), 227-247.

[12] Weir, A., P. Westerhoff, L. Fabricius, and N. von Goetz. (2012). Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environ. Sci. Tech.*, 46(4),

- starch/clay nanocomposites: Thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. *J. App. Polym. Sci.*, 112(4), 2044-2056.
- [30] Li, J.H., R.Y. Hong, M.Y. Li, H.Z. Li, Y. Zheng, and J. Ding. (2009). Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Prog. Org. Coat.*, 64(4), 504-509.
- [21] Yu, J., J. Yang, B. Liu, and X. Ma. (2009). Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. *Bioresour. Technol.*, 100(11), 2832-2841.
- [22] Tunc, S., H. Angellier, Y. Cahyana, P. Chalier, N. Gontard, and E. Gastaldi. (2007). Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting. *J. Membr. Sci.*, 289(1-2), 159-168.
- [23] Hosseini, S.F., M. Rezaei, M. Zandi, and F.F. Ghavi. Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films. *Food Chem.*, 136(3-4), 1490-1495.
- [24] Yu, D., R. Cai, and Z. Liu. (2004). Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. *Spectrochim. Acta, Part A*, 60(7), 1617-1624.
- [25] Thellen, C., C. Orroth, D. Froio, D. Ziegler, J. Lucciarini, R. Farrell, N.A. D'Souza, and J.A. Ratto. (2005). Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly(l-lactide) blown films. *Polym.*, 46(25), 11716-11727.
- [26] Tang, J., Y. Wang, H. Liu, and L.A. Belfiore. (2004). Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization. *Polym.*, 45(7), 2081-2091.
- [27] de Moura, M.R., L.H.C. Mattoso, and V. Zucolotto. (2012). Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. *J. Food Eng.*, 109(3), 520-524.
- [28] Sothornvit, R. and N. Pitak. (2007). Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. *Food Res. Int.*, 40(3), 365-370.
- [29] Zeppa, C., F. Gouanvé, and E. Espuche. (2009). Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable