Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Journal of Food Processing and Preservation

Print ISSN: 2322 - 2069
Online ISSN: 2322 - 2794

Iranian Association of Food Scientists and Technologists

Investigation of physical and antioxidant properties of biodegradable sodium caseinate film containing nano titanium oxide and grape seed essential oil

Roghiye Ashrafi Yorghanlou[1] | Haleh Hemmati[2*] | Arezou Makhani Sadghyani[3] | Mahla Pirouzifard[4]

[1] Department of Food Science and Technology, Urmia Girls' Technical School, West Azerbaijan University of Technology.
[2] Department of Food Science and Technology, Urmia Girls' Technical School, West Azerbaijan University of Technology, Email: haleyeshab@gmail.com
[3] Saba Institute of Higher Education, West Azerbaijan Province.
[4] Department of Food Science and Technology, Urmia Girls' Technical School, West Azerbaijan University of Technology.

Article Info

Article type:
Research Full Paper

Article history:
Received: 30.11.2020
Revised: 18.01.2021
Accepted: 13.02.2021

Keywords:
Packaging
Polymers
Mechanical properties
Scanning electron microscope
Nanoparticles

ABSTRACT

Background and objectives: Today, contaminants from synthetic polymers have drawn attention to the use of biodegradable materials. Accumulation of oil-based plastics, which are mainly used in food packaging, is a serious environmental problem. Because of this, researchers' efforts to develop biodegradable films and coatings have increased. In fact, biodegradable films are a good alternative to plastic packaging. Over the past two decades, the study of biodegradable materials derived from proteins and carbohydrates has expanded widely. These macromolecules could be a good alternative to synthetic polymers derived from petroleum derivatives. Films based on these natural materials, due to their biodegradability, can be a promising solution to the environmental problems caused by synthetic polymers. In addition to biodegradability, these films have good mechanical properties and poor permeability to water vapor and it is necessary to improve their impermeability. Therefore, the aim of this study was to investigate the effect of adding titanium oxide nanoparticles and grape seed essential oil to sodium caseinate film as reinforcing agents to enhances its properties.

Materials and Methods: Sodium caseinate-based nanocomposite films were prepared at different levels of titanium oxide nanoparticles (0- 1.5%) and grape seed at different levels (0-500 ppm) based on the central composite experimental design (CCD). The effects of these variables on the physical and mechanical properties, water vapor permeability, antioxidant properties and microstructure of the produced films were investigated.

Results: The results showed that the addition of titanium oxide nanoparticles improved the mechanical properties of sodium caseinate films. In this regard, sodium caseinate films prepared from 1.5% titanium nanoxide and 500 ppm grape seed essential oil have the highest tensile strength. The results of electron microscopy test showed that the addition of titanium oxide nanoparticles and increasing its concentration led to the indirect penetration of water, which reduced the permeability of the films to water vapor to 4.89 kg/m. The addition of grape seed essential oil also caused antioxidant effects in the produced films. Therefore, the films

containing 250 ppm grape seed essential oil showed 74.86 % antioxidant activity.

Conclusion: The results showed that the addition of titanium oxide nanoparticles and grape seed essential oil may have positive effects on the physical and structural properties of sodium caseinate and help improve its properties.

Cite this article: Ashrafi Yorghanlou, R., Hemmati, H., Makhani Sadghyani, A., Pirouzifard, M. 2022. Investigation of physical and antioxidant properties of biodegradable sodium caseinate film containing nano titanium oxide and grape seed essential oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 13 (3), 1-16.

© The Author(s).
DOI: 10.22069/EJFPP.2022.18600.1645
Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

فرآوری و نگهداری مواد غذایی
شاپا چاپی: ۳۵۴۴-۲۴۲۳
شاپا الکترونیکی: ۳۸۰۳-۲۴۲۳

بررسی خواص فیزیکی و آنتی اکسیدانی فیلم زیست تخریب پذیر کازئینات سدیم حاوی نانو اکسید تیتانیوم و اسانس روغنی هسته انگور

رقیه اشرفی یورقانلو[۱] | هاله همتی[۲*] | آرزو مخانی صدقیانی[۳] | مهلا پیروزی‌فرد[۴]

۱. گروه علوم و صنایع غذایی آموزشکده فنی دختران ارومیه، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، آذربایجان غربی.
۲. گروه علوم و صنایع غذایی آموزشکده فنی دختران ارومیه، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، آذربایجان غربی. رایانامه: haleyeshab@gmail.com
۳. گروه علوم و صنایع غذایی، موسسه آموزش عالی صبا، آذربایجان غربی.
۴. گروه علوم و صنایع غذایی آموزشکده فنی دختران ارومیه، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، آذربایجان غربی.

اطلاعات مقاله

نوع مقاله:
مقاله کامل علمی-پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۱۰
تاریخ ویرایش: ۱۳۹۹/۱۰/۲۰
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۲۵

واژه‌های کلیدی:
بسته‌بندی
پلیمر
خواص مکانیکی
میکروسکوپ الکترونی روبشی
نانو ذره

چکیده

سابقه و هدف: امروزه آلودگی‌های ناشی از پلیمرهای سنتزی توجه همگان را به استفاده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر معطوف کرده است. تجمع پلاستیک‌هایی بر پایه نفت، که به‌طور عمده در بسته‌بندی موادغذایی استفاده می‌شوند، عامل یک مشکل جدی زیست محیطی است. به این دلیل تلاش‌های محققان به توسعه فیلم‌ها و پوشش‌های زیست تخریب‌پذیر افزایش یافته است. در واقع فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر جایگزین مناسبی برای بسته‌بندی‌های پلاستیکی هستند. در طی دو دهه اخیر مطالعه بر روی مواد زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها گسترش وسیعی یافته است. این ماکرومولکول‌ها می‌توانند جایگزین مناسبی برای پلیمرهای سنتزی حاصل از مشتقات نفتی به‌شمار روند. فیلم‌های تولیدی بر پایه این مواد طبیعی به‌دلیل زیست‌تخریب‌پذیر بودن، می‌توانند راه حل امیدوار کننده‌ای برای حل مشکلات محیطی ناشی از پلیمرهای سنتزی باشند. این فیلم‌ها علاوه بر زیست‌تخریب‌پذیری، از خواص مکانیکی خوب و نفوذپذیری ضعیفی نسبت به بخار آب برخوردار هستند و لازم است اقداماتی در جهت بهبود میزان نفوذ ناپذیری آنها انجام شود. لذا هدف از انجام این پژوهش بررسی تأثیر افزودن نانو ذره اکسید تیتانیوم و اسانس هسته انگور به‌عنوان عامل تقویت‌کننده خواص فیزیکی، مکانیکی و آنتی‌اکسیدانی فیلم کازئینات سدیم است.

مواد و روش‌ها: فیلم‌های نانو کامپوزیتی بر پایه کازئینات سدیم در سطوح مختلف نانو ذرات اکسید تیتانیوم (صفر تا ۱/۵ درصد) و اسانس هسته انگور در سطوح مختلف (۰ تا ۵۰۰ ppm) و براساس طرح آزمایشی مرکب مرکزی (CCD) تهیه شدند. اثرات این متغیرات بر روی خصوصیات فیزیکی، مکانیکی، نفوذپذیری به بخار آب، ظرفیت آنتی‌اکسیدانی و ریز ساختاری فیلم‌های تولید شده مورد بررسی قرارگرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد افزودن نانو ذرات اکسید تیتانیوم، سبب بهبود خواص مکانیکی فیلم‌های کازئینات سدیم شده است که در این رابطه، فیلم‌های کازئینات سدیم تهیه شده از ۱/۵ درصد نانو اکسید تیتانیوم و ۵۰۰ ppm اسانس هسته انگور، بیشترین استحکام کششی را دارا بودند. نتایج آزمون

میکروسکوپ الکترونی نشان داد که با افزودن نانو ذرات اکسید تیتانیوم و نیز افزایش غلظت آن بدلیل ایجاد مسیر غیرمستقیم نفوذ آب تراوایی فیلم‌ها تا میزان ۴/۸۹ kg/m نسبت به بخار آب کم شد. افزودن اسانس هسته انگور نیز باعث ایجاد اثرات آنتی‌اکسیدانی در فیلم‌های تولیدی گردید؛ به‌طوری‌که فیلم‌های حاوی ۲۵۰ ppm اسانس هسته انگور فعالیت آنتی‌اکسیدانی به میزان ۷۴/۸۶ درصد را از خود نشان دادند.

نتیجه‌گیری: نتایج بدست آمده نشان داد که افزودن نانو ذرات اکسید تیتانیوم و اسانس هسته انگور می‌تواند اثرات مثبتی بر خصوصیات فیزیکی و ساختاری کازئینات سدیم داشته باشد.

استناد: : اشرفی یورقانلو، ر.، همتی، ه.، مخانی صدقیانی، الف.، پیروزی فرد، م. (۱۴۰۰). بررسی خواص فیزیکی و آنتی‌اکسیدانی فیلم زیست تخریب پذیر کازئینات سدیم حاوی نانو اکسید تیتانیوم و اسانس روغنی هسته انگور. *فرآوری و نگهداری مواد غذایی*، ۱۳ (۳)، ۱۶-۱.

DOI: 10.22069/EJFPP.2022.18600.1645

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

© نویسندگان.

مقدمه

امروزه بسته‌بندی مواد غذایی بخش مهمی از صنعت جهانی غذا را به خود اختصاص داده است که اهمیت آن در دنیا به‌دلیل افزایش تقاضای مصرف‌کنندگان برای دستیابی به غذای ایمن، اهمیت مدت ماندگاری مواد غذایی بسته‌بندی شده، کاهش هزینه‌ها، مسائل زیست محیطی و رفاه بیشتر مصرف‌کنندگان، روز به روز در حال افزایش است. در دهه‌های اخیر با ورود فناوری‌های نوین مانند بسته‌بندی‌های فعال، هوشمند و حتی نانوفناوری به عرصه بسته‌بندی مواد غذایی افق‌های جدید و روشنی در این صنعت ایجاد شده است. سیستم‌های بسته‌بندی متعارف مواد غذایی با ایجاد مانع بین ماده غذایی و محیط اطراف آن به صورت منفعلانه از مواد غذایی محافظت می‌کنند. در حالی‌که بسته‌بندی فعال مواد غذایی به‌عنوان سیستمی تعریف می‌شود که نه تنها قادر است به صورت یک مانع عمل کند، بلکه با ایجاد ارتباطی مطلوب با ماده‌غذایی از جمله آزادسازی ترکیبات مطلوب (ضدمیکروبی، آنتی‌اکسیدانی) و یا جداسازی و از بین بردن برخی از عوامل زیان‌آور (همانند اکسیژن و یا بخار آب) از ماده غذایی محافظت می‌کند. اثرات ناشی از این ارتباط معمولاً باعث پایداری غذا می‌گردد (۵). اکسیداسیون چربی‌ها پس از رشد میکروب‌ها مهم‌ترین عامل فساد مواد غذایی است. در این میان غذاهای چرب و یا حاوی اسیدهای چرب اشباع نشده بیش از همه در معرض فساد قرار دارند. اکسیداسیون چربی موجب بوی نامطلوب و فساد مواد غذایی شده و آن‌ها را غیر قابل مصرف می‌کند. در پاره‌ای از موارد نیز آلدهیدهای سمی تشکیل می‌شوند و تجزیه اسیدهای چرب اشباع نشده خواص غذایی را از بین می‌برد (۲). یکی از پیشرفت‌های مورد توجه که زیر مجموعه بسته‌بندی فعال قرار می‌گیرند، فیلم‌های خوراکی و تجزیه‌پذیر هستند. این بسته‌بندی‌ها در صنعت مواد غذایی می‌توانند واکنش‌هایی که در داخل بسته‌بندی‌ها اتفاق می‌افتد را کنترل و یا از بروز آن‌ها جلوگیری‌کند. بسته‌بندی‌های زیست‌سازگار بر پایه فیلم‌های خوراکی به‌دلیل دارا بودن مواد طبیعی، قابلیت تجدیدپذیری و عدم ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی روز به روز از اهمیت خاصی برخوردار می‌شوند (۲۱). پروتئین‌های کازئینی، پروتئین‌های رشته‌ای با ساختار مارپیچی تصادفی هستند و در شیر به‌صورت میسلی حضور دارند. میسل‌های کازئینی از اجزاء کازئین، فسفات کلسیم، سیترات و منیزیم تشکیل شده‌اند. استفاده از فیلم‌های بیوپلیمری به‌دلیل مشکلات مرتبط با عملکرد آن‌ها، حساسیت ذاتی به آب و مقاومت نسبتاً کم به ویژه در محیط‌های مرطوب با محدودیت‌هایی همراه است. کازئینات سدیم نیز از این ویژگی عمومی مستثنی نبوده و ویژگی آب دوستی و خصوصیات مکانیکی ضعیف آن در محیط‌های مرطوب و ناکافی بودن مقاومت حرارتی و سختی، کاربرد آن را در صنعت بسته‌بندی با مشکل روبه‌رو کرده است. بنابراین ممکن است جهت کاربرد مستقیم در تماس با غذا مناسب نباشند (۱۷). فناوری نانو و به‌طور خاص نانو مواد راه‌حل‌های امیدوارکننده‌ای را برای حل برخی از موانع کاربردی پلیمرهای زیستی با هدف بسته‌بندی مواد غذایی و نوشیدنی‌ها ارائه نموده است. قابلیت‌های بهبود یافته و مفاهیم جدید بسته‌بندی با پیشرفت‌ها در تحقیق و فناوری‌های تولید نانو مواد امکان‌پذیر شده‌اند. دی‌اکسید تیتانیوم در اندازه نانومتری یک فوتوکاتالیست ایده‌آل است با قابلیت جذب اشعه فرابنفش است. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل پایداری بسیار بالا و جذب نسبتاً یکنواخت نور مرئی به‌عنوان منبع رنگدانه سفید برای پلیمرها شناخته شده است و برای بهبود رنگ مواد

بسته‌بندی به‌کار می‌رود (۹). با توجه به تحقیقات ژو و همکاران (۲۰۰۹) افزودن نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم در فیلم‌های پروتئینی آب پنیر، می‌تواند خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها را به مراتب بهبود بخشد و بازدارندگی آن‌ها را نسبت به بخارات آب افزایش دهد (۲۱). جهت طولانی کردن ماندگاری موادغذایی، به‌طور عمده در فرآوری‌های صنعتی، آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی به آن‌ها اضافه می‌شود. یافته‌های متخصصان تغذیه نشان داده است که اثرات جانبی مضر این آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی افزوده شده مانند بوتیل‌هیدروکسی‌تولوئن[1] (BHT) و بوتیل‌هیدروکسی‌آنیسول[2] (BHA) در فرآوری موادغذایی ثبت شده است. امروزه در راستای حذف و یا کاهش ترکیبات شیمیایی و سنتزی در موادغذایی، تحقیقات زیادی برای جایگزین کردن مواد شیمیایی با ترکیبات طبیعی و یافتن آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی صورت گرفته است. ترکیبات فنلی و پلی‌فنل‌ها از مهم‌ترین ترکیبات فیتوشیمیایی می‌باشند که به‌علت داشتن گروه هیدروکسیل در ساختمان شیمیایی خود، به‌عنوان یکی از منابع آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی مطرح می‌باشد. اسانس‌ها و عصاره‌های حاصل از گیاهان دارویی با داشتن ترکیبات ضدمیکروبی، ضدسرطانی، آنتی‌اکسیدانی و عوامل حذف‌کننده رادیکال‌های آزاد از توان بسیار بالایی جهت به‌کارگیری به‌عنوان ترکیبات نگهدارنده طبیعی جدید در محافظت غذاهای خام و فرآوری‌شده برخوردار می‌باشند (۱۵). اسانس روغنی هسته انگور دارای عطر و طعم بسیار ملایمی است که عمدتاً از تری گلیسریدهایی تشکیل شده که حاوی بیش از ۹۰-۸۰ درصد اسیدهای چرب غیراشباع هستند. این روغن دارای ۱۵- ۱۴ درصد اولئیک اسید (۱۸:۱)، ۷۳-۶۱ درصد لینولئیک اسید (۱۸:۲)، ۰/۶-۰ درصد آلفالینولئیک اسید (۱۸:۳) و حدود ۱۸-۱۰ درصد اسید پالمتیک (۱۶:۰) و استئاریک اسید (۱۸:۰) است. اسانس روغنی هسته انگور دارای ۱/۵-۰/۸ درصد مواد غیرقابل صابونی شدن است، که غالباً متشکل از استرول و توکوفرول بوده و همچنین حاوی ترکیبات پروآنتروسیانیدینی از گروه آنتی‌اکسیدان‌های بیوفلاونیدی می‌باشد. اسانس روغنی هسته انگور نیز مانند سایر روغن‌های نباتی نظیر پالم و نارگیل حاوی منابع طبیعی توکوفرول‌ها و قدرت آنتی‌اکسیدانی بسیار بالاتری است، بنابراین علیرغم درجه اشباعیت بالا، بدلیل برخورداری از ترکیبات پایدار کننده فوق در مقابل شرایط اکسایشی پایدار است (۱۰). طی مطالعات انجام شده در تأثیر عصاره هسته انگور بر روی نان، گزارش شده است که نان مورد نظر نسبت به نمونه کنترل، دارای قدرت آنتی‌اکسیدانی بالاتری بود و با افزایش میزان عصاره، قدرت آنتی‌اکسیدانی نیز افزایش یافت (۱۴). در مطالعه‌ای دیگر اثر افزودن عصاره هسته انگور (۱درصد، وزنی/وزنی) بر خصوصیات فیزیکی و میکروبی فیلم ایزوله پروتئین سویا مورد بررسی قرار گرفته و نتایج نشان داد حضور عصاره هسته انگور در ترکیب فیلم خوراکی، ضخامت، سوراخ شدن، مقاومت و پایداری بافت را در مقایسه با نمونه‌های کنترل افزایش داد. همچنین به‌دلیل حضور عصاره هسته انگور، از فعالیت لیستریا مونوسیتوژنز جلوگیری شد و طول عمر نگهداری و ایمنی محصولات غذایی فوری که در این فیلم‌ها نگهداری می‌شدند نیز بهبود یافت (۲۰). هدف از انجام پژوهش حاضر بررسی تأثیر افزودن نانو ذره اکسید تیتانیوم و اسانس هسته

1. Butylated hydroxytoluene
2. Butylated hydroxyanisole

انگور به‌عنوان عامل تقویت‌کننده خواص فیزیکی، مکانیکی و آنتی‌اکسیدانی فیلم کازئینات سدیم است.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه: جهت تولید فیلم‌ها مواد اولیه شامل کازئینات سدیم (شرکت لبن پودر میلاد خراسان)، نانو اکسید تیتانیوم (سیگما-امریکا)، اسانس روغنی هسته انگور (گروه باغبانی دانشگاه ارومیه)، گلیسرول، توئین ۸۰ (مرک-المان) و ۲،۲- دی فنیل-۱- پیکریل-هیدرازیل (DPPH) (سیگما-امریکا) تهیه شدند.

تولید فیلم: ۴ گرم پودر کازئینات سدیم در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و همزنی به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۶ درجه سانتیگراد با دور ۱۲۰۰ rpm انجام شد (۷). همچنین محلول نانو اکسید تیتانیوم در سطوح ۰ تا ۱/۵ درصد (وزنی-حجمی) در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و همزنی با دور ۱۲۰۰rpm تهیه شد. جهت تولید فیلم، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول کازئینات سدیم به محلول نانو اکسیدتیتانیوم اضافه و به مدت یک ساعت هم‌زده شد. گلیسرول به میزان ۵۰ درصد وزنی- وزنی، کازئینات سدیم و توئین ۸۰ به میزان ۲ میلی‌لیتر به محلول فوق اضافه و به‌مدت نیم ساعت هم‌زده شد. اسانس هسته انگور نیز در سطوح صفر تا ۵۰۰ ppm به مخلوط اضافه گردید و به مدت ۲ دقیقه با دور ۱۲۰۰ rpm هم‌زده شد. میزان ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نهایی به روی پلیت ریخته شد و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید. فیلم‌ها در دسیکاتور در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نگهداری شدند تا برای انجام آنالیزها آماده گردند.

نفوذپذیری نسبت به بخارآب (WVP): اندازه‌گیری انتقال بخار آب طبق روش ASTM E96-92 مورد استفاده در تحقیق کاساریگو و همکاران (۲۰۰۹) صورت گرفت. بدین منظور از فالکون‌هایی مخصوص با قطر ۲ سانتی‌متر استفاده شد. ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر داخل فالکون‌ها ریخته شد. قطعه‌ای از فیلم بریده شده روی درپوش فالکون قرار گرفته و درب ویال بسته شد. سپس فالکون‌ها توزین شده و درون دسیکاتور حاوی آب نمک ۲۴ درصد قرار گرفت. به مدت ۱۰ ساعت هر ۲ ساعت یک بار وزن فالکون‌ها اندازه‌گیری شد. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها از روی کاهش وزن فالکون تعیین شد. منحنی کاهش وزن فالکون با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم شیب خط کاهش وزن مربوط به هر ویال به سطح فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب WVTR[1] و نفوذپذیری به بخار آب WVP طبق روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید (۴). در رابطه ۱، WVTR آهنگ انتقال بخار آب (Kg/m^2 s)، L ضخامت فیلم (m)، P اختلاف فشار بخار آب نسبی برحسب پاسکال بین دو طرف فیلم و A سطح فیلم (m^2) می‌باشند.

$$WVTR = \frac{slope}{A}$$ رابطه ۱.

$$WVP = \frac{(WVTR \times L)}{P}$$ رابطه ۲.

تعیین خاصیت آنتی‌اکسیدانی: به‌منظور تعیین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها از طریق قدرت خنثی‌کنندگی رادیکال آزاد DPPH از روش سیری پاتراوان و همکاران (۲۰۱۰) استفاده شد. میزان جذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-2100 ساخت آمریکا در طول موج ۵۱۷ nm ثبت شد. ظرفیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها به‌صورت درصد بازدارندگی DPPH با استفاده از رابطه ۳ محاسبه گردید (۱۸). در این رابطه Abs_{DPPH} بیانگر میزان جذب نمونه شاهد و

1. Water Vapor Transmission Rate

$Abs_{film\ extract}$ میزان جذب نمونه حاوی اسانس روغنی هسته انگور است.

رابطه ۳.

$$\%\ \text{DPPH radical scavenging activity} = \frac{(Abs_{DPPH} - Abs\ film\ extract)}{AbsDPPH} \times 100$$

اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم‌ها: آزمون‌های کشش با استفاده از دستگاه بافت سنج مدل TA.XT Plus, Stable Micro Systems UK و طبق استاندارد [ASTM D882](22-91) اندازه‌گیری شد. قبل از انجام آنالیز نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم دمای ۲۵ و رطوبت ۸۹/۵۲ درصد به مدت ۲۴ ساعت مشروط شدند. سپس از هر فیلم نمونه‌ای به شکل دمبل با ابعاد ۰/۵ × ۸ سانتیمتر بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب ۳۰ mm و ۰/۸۳۳ معین و داده‌ها به کمک رایانه ثبت شد. فاکتورهای اندازه گیری شامل مقاومت کششی (TS)[1] و درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی[2] (E@b) می‌باشد. مقاومت کششی نمایانگر حداکثر قدرت مقاومتی یک فیلم در برابر تنش کششی اعمال شده می‌باشد که با استفاده از حداکثر تنش در منحنی تنش-کرنش طبق روابط ۴، ۵ و ۶ محاسبه می‌شود (۱).

رابطه ۴.

مساحت مقطع عرضی اولیه فیلم / حداکثر نیرو در لحظه پاره شدن = مقاومت کششی

رابطه ۵.

طول اولیه نمونه بین دو فک / مقدار اتساع تا لحظه پارگی = درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی

رابطه ۶.

ضخامت اولیه فیلم × عرض اولیه فیلم = مساحت مقطع عرضی اولیه فیلم

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): بررسی ریزساختار فیلم‌های تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan Vegan-3 موجود در پژوهشکده متالورژی تهران انجام گرفت. به‌منظور بررسی تأثیر نانوذرات اکسید تیتانیوم بر ریزساختارهای فیلم تولید شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم‌ها تهیه گردید. تصویربرداری از نمونه‌ها به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی با کاربری ۲۰ کیلووات و در بزرگنمایی یک میکرومتر انجام پذیرفت (۴).

تجزیه و تحلیل آماری

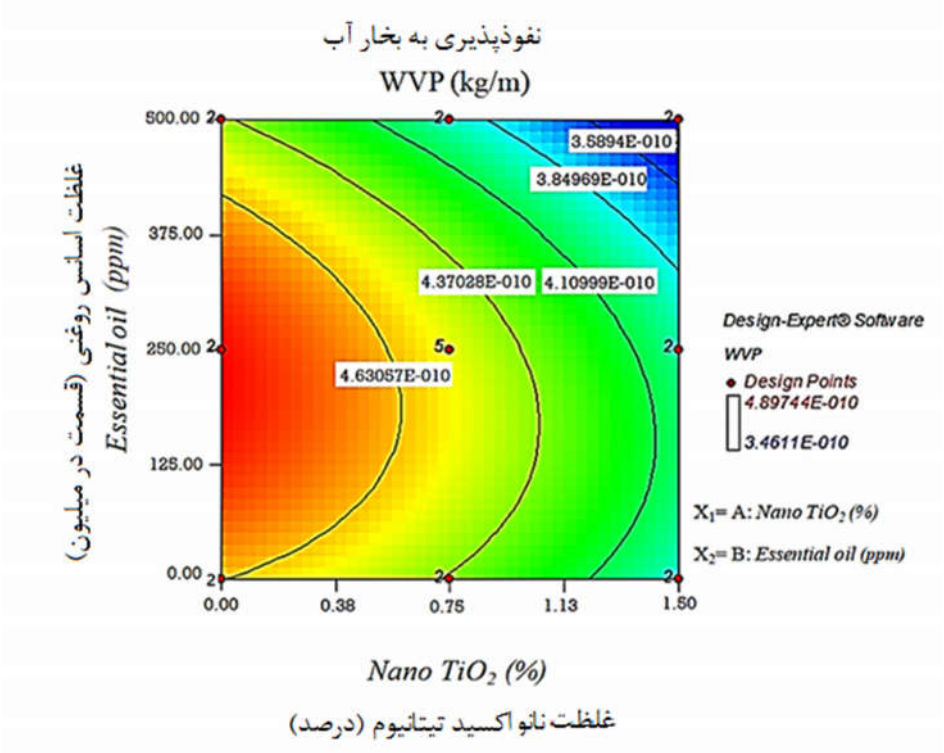
در این مطالعه برای بررسی متغیرهای اکسیدتیتانیوم (صفر تا ۱/۵ درصد) و اسانس روغنی هسته انگور (۰ تا ۵۰۰ ppm) بر اساس طرح آماری مرکب مرکزی CCD و مدل‌های مناسب آماری برازش شد. برای بررسی اثر خطی و برهمکنش متغیرها از نرم‌افزار Design Expert استفاده گردید. معنی‌دار داده‌ها در سطح احتمال ۵ درصد ($P<۰/۰۵$) لحاظ گردید.

نتایج و بحث

نفوذ پذیری به بخار آب: یکی از عوامل اصلی فساد رطوبت نسبی می‌باشد، به همین دلیل بازدارندگی نسبت به بخار آب یکی از مهم‌ترین ویژگی مورد استفاده برای بسته‌بندی موادغذایی به‌شمار می‌رود (۶). با توجه به شکل ۱، معنی‌داری مدل در پاسخ WVP نشانگر از توانایی مدل در پیش‌بینی رفتار WVP با تغییر مقدار اکسید تیتانیوم و اسانس بود. از طرفی دیگر اثرات خطی اکسید تیتانیوم، اسانس و اثر درجه دوم اسانس بر WVP معنی‌دار به‌دست آمد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار اکسید تیتانیوم تا ۱/۵ درصد و اسانس تا ۵۰۰ppm، WVP با شیب تندی کاهش یافت؛

1. Tensile Strength
2. Elongation at break

بطوریکه در ۰/۷۵درصد نانو ذره و غلظت اسانس ۲۵۰ ppm مقدار WVP ۴/۶۳ kg/m تعیین شد. با افزایش مقدار اکسید تیتانیوم به ۱/۵ درصد و غلظت اسانس به ۵۰۰ppm، مقدار WVP به kg/m ۳/۴۶ کاهش یافت. بیشترین مقدار WVP مربوط به فیلم خالص کازئینات سدیم است. ضریب تبیین ۰/۸۳ به معنای قدرت بالای مدل در پیش بینی رفتار WVP بود (جدول؟). فیلم‌های کازئینی کاملاً در آب محلول می‌باشند. همچنین واضح و شفاف بوده و ممانعت‌کنندگی بسیار بالایی نسبت به اکسیژن از خود نشان می‌دهند؛ اما نفوذپذیری به بخار آب آنها زیاد می‌باشد (۱۶). به‌طورکلی، به علت بالا بودن گروه‌های آب‌دوست در زنجیره‌های پلیمری فیلم‌های خوراکی کربوهیدراتی و پروتئینی، آن‌ها بازدارندگی کمی در برابر بخار آب دارند. براساس نتایج سایر محققان، به دلیل ماهیت گوناگون ترکیبات ضدمیکروبی و میزان و نوع پیوندهایی که در ساختار فیلم‌خوراکی ایجاد می‌کنند، ترکیبات ضد میکروبی می‌توانند منجر به افزایش و یا کاهش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های ضد میکروبی گردند و یا اصلاً تأثیر معنی‌داری را ایجاد نکنند.

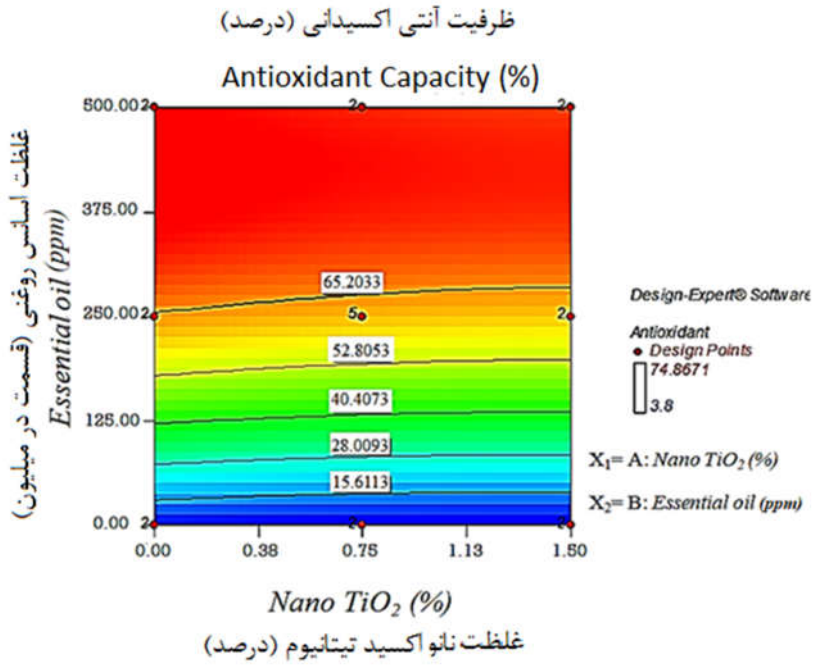


شکل ۱- اثرات نانو اکسید تیتانیوم و اسانس روغنی هسته انگور بر نفوذپذیری نسبت به آب فیلم‌ها

Figure 1- Effects of nano titanium oxide and grape seed essential oil on water vapor permeability of films

میزان خاصیت آنتی‌اکسیدانی: رادیکال DPPH یک رادیکال آزاد پایدار با اتم مرکزی نیتروژن است که در حضور آنتی‌اکسیدان، با احیا شدن و تولید مولکول پایدار، از ارغوانی به زرد تغییر رنگ می‌دهد. با توجه به داده‌های حاصل از شکل ۲، مدل پیش‌بینی شده برای پاسخ ظرفیت آنتی‌اکسیدانی کاملاً معنی‌دار بود (P<۰/۰۵). همچنین اثر خطی اسانس و اکسید تیتانیوم و اثر درجه دوم اسانس بر مقدار ظرفیت آنتی‌اکسیدانی معنی‌دار بود؛ بطوریکه با افزایش مقدار اکسید تیتانیوم تا ۱/۵ درصد مقدار خاصیت آنتی‌اکسیدانی برابر با

۷۴/۸ درصد می‌باشد. الماسی و همکاران (۲۰۲۱) در بررسی تأثیر بسته‌بندی نانوکامپوزیت حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در افزایش ماندگاری قارچ دکمه‌ای گزارش کردند که طی ۱۵ روز نگهداری نمونه‌های بسته‌بندی شده با فیلم‌های مختلف، فیلم حاوی ۱/۵ درصد TiO_2 با تابش نور UV، بیشترین تأثیر را در حفظ ترکیبات فنولی قارچ داشته است (۳). به‌دلیل معنی‌دار بودن اثر اسانس با افزایش مقدار اسانس تا ۲۵۰ ppm، ظرفیت آنتی‌اکسیدانی به شدت افزایش یافت ولی از غلظت ۲۵۰ ppm به بعد اثر اسانس روی این پاسخ غیرمعنی‌دار بود ($P>0/05$). کمترین مقدار خاصیت آنتی‌اکسیدانی مربوط به فیلم خالص کازئینات سدیم می‌باشد که برابر با ۳/۸ درصد می‌باشد. بالا بودن مقدار ضریب تبیین (۰/۹۹) هم نشان‌دهنده کارایی و صحت بالای مدل در پیش‌بینی رفتار ظرفیت آنتی‌اکسیدانی بود. نتایج تحقیقات دیگری نیز حاکی از افزایش قدرت آنتی‌اکسیدانی در اثر افزودن اسانس و عصاره گیاهی به ماتریس پروتئین فیلم‌ها می‌باشد (۱۱). در رابطه با اثر آنتی‌اکسیدانی اسانس و عصاره هسته انگور، نصیر مسلم و همکاران (۲۰۱۹) با بررسی اثر ترکیبی عصاره هسته انگور، اسانس گزنه و لیکوپن بر کیفیت سوسیس فرانکفورتر گزارش کردند که بالاترین خاصیت آنتی‌اکسیدانی در برابر فساد اکسیداتیو (عدد پراکسید) در تیمار شماره ۴ (لیکوپن ۵ درصد، اسانس گزنه ۲ درصد و عصاره هسته انگور ۲ درصد) که حاوی بیشترین مقدار عصاره هسته انگور در بین تیمارها بود مشاهده شد (۱۲).

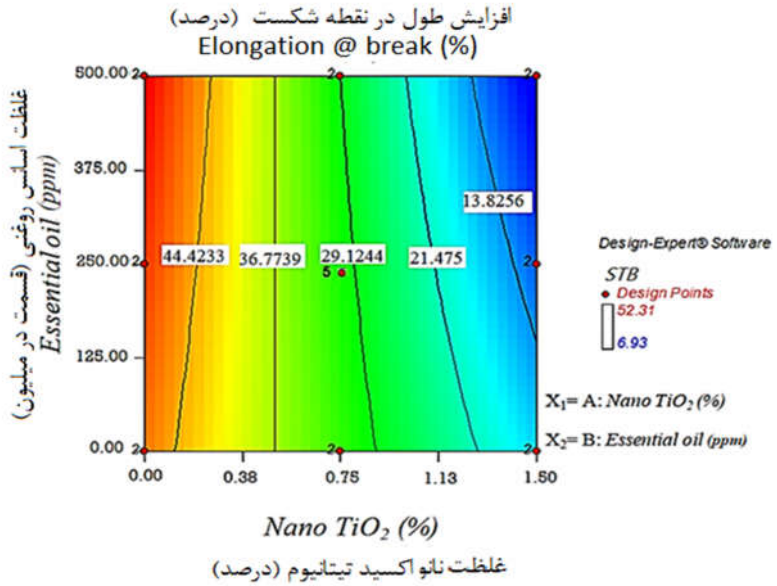


شکل ۲- اثرات نانو اکسید تیتانیوم و اسانس روغنی هسته انگور بر فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها

Figure 2- Effects of nano titanium oxide and grape seed essential oil on the antioxidant activity of films

خواص مکانیکی: افزایش سفتی فیلم‌ها بیانگر اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات و گواهی بر رفتار شکننده نانوکامپوزیت در اثر افزودن پرکننده یا فیلر به نانوکامپوزیت‌ها است. افزایش در استحکام کششی ممکن است به استحکام و سفتی ذاتی زنجیر اکسید تیتانیوم، توزیع یکنواخت نانو پرکننده‌ها در بستر

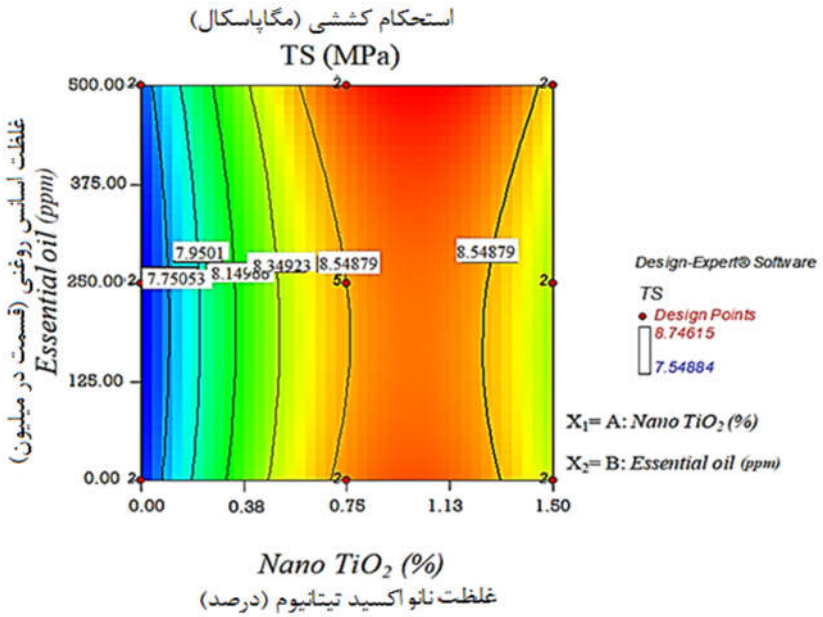
ماتریس پروتئینی و سازگاری بالا بین ذرات نانو و شبکه پروتئینی به‌دلیل سطح ویژه بالا و برهمکنش‌های ایجاد شده بین نانوذرات اکسید تیتانیوم و شبکه پروتئینی مربوط شود. کاهش آن‌ها در سطوح بالاتر نیز می‌تواند به‌دلیل تجمع احتمالی نانو ذرات اکسید تیتانیوم و عدم توزیع یکنواخت نانو ذرات در بستر پروتئینی باشد. به‌طور کلی حضور اسانس و عصاره سبب به‌هم خوردن تراکم ساختاری و کاهش مقاومت نمونه‌های حاوی اسانس در برابر نیروهای کششی و ازدیاد طول می‌شود. بر اساس گزارشات محققین مختلف، افزودن ترکیبات ضد میکروبی به بسپارهای مختلف به‌علت ایجاد تغییرات در سطح مولکولی، سبب تغییر خواص مکانیکی فیلم‌های تولید شده از این بسپارها می‌شود. این تغییرات به‌علت تخریب ماتریکس فیلم، در اغلب موارد در جهت کاهش مقاومت فیلم‌ها در برابر کشش می‌باشد. کاهش در میزان استحکام کششی (TS) در اثر افزایش نانو ذرات اکسید تیتانیوم از یک حد معین ممکن است به‌دلیل تغییر در نوع ساختار نانوکامپوزیت از پراکنشی به اینترکالاتی نانواکسید تیتانیوم در اثر افزایش میزان قدرت جذب نانو ذرات و عدم توزیع یکنواخت نانو ذرات در بستر پلیمری باشد (۱). همانگونه که در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود با افزایش مقدار اکسید تیتانیوم، ازدیاد طول در نقطه شکست تا ۶/۹ درصد کاهش یافت. بیشترین مقدار ازدیاد طول در نقطه شکست مربوط به فیلم خالص کازئینات سدیم برابر با ۵۲/۳ درصد می‌باشد. ولی در مقادیر پایین‌تر اکسید تیتانیوم، با بیشتر شدن مقدار اسانس تا ۵۰۰ ppm مقدار ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش نشان داد. مقدار ضریب تبیین ۰/۹۷ بدست آمده برای مقدار ازدیاد طول در نقطه شکست نشان دهنده کارآیی مدل در پیش‌بینی رفتار این پاسخ با توجه به متغیرهای مستقل (اسانس و اکسید تیتانیوم) بود. در مطالعه‌ای مشابه، اولیایی و همکاران (۲۰۱۷) با ارزیابی خصوصیات فیلم‌های زیست نانو کامپوزیتی نشاسته حاوی مونت موریلونیت و تیتانیوم دی‌اکسید عنوان کردند که افزایش غلظت TiO_2 در فیلم‌های حاوی ۳ درصد مونت موریلونیت باعث کاهش کشش‌پذیری و افزایش استحکام کششی می‌شود (۱۳).



شکل ۳- اثرات نانو اکسید تیتانیوم و اسانس روغنی هسته انگور بر میزان افزایش طول در نقطه شکست فیلم‌ها

Figure 3- Effects of nano titanium oxide and grape seed essential oil on elongation at break point of films

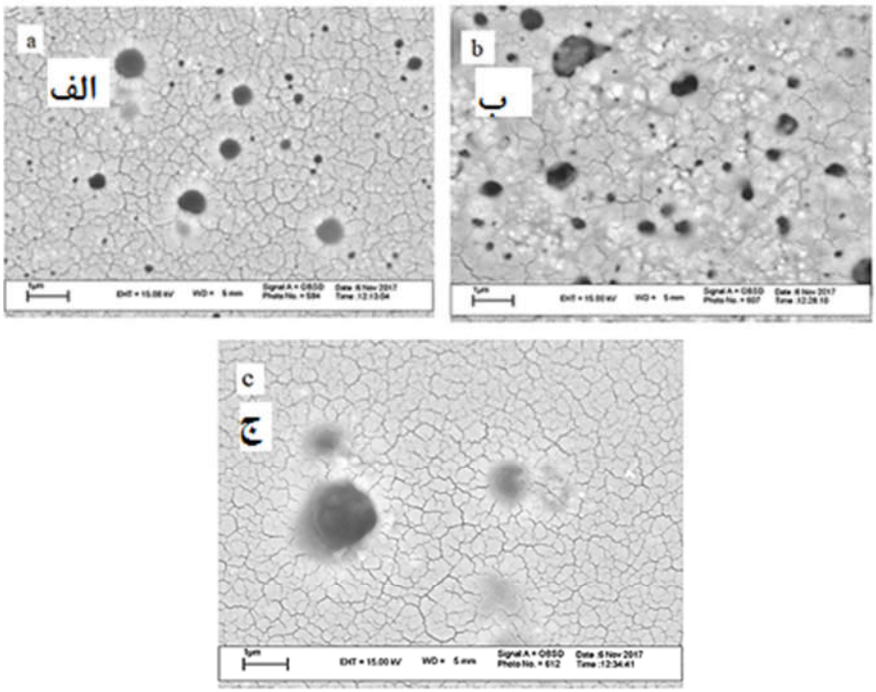
مقاومت کششی: اثر اسانس روغنی هسته انگور بر مقاومت کششی غیرمعنی‌دار بود ولی اثر خطی و درجه دوم اکسید تیتانیوم روی این متغیر وابسته معنی‌دار بود (جدول؟). همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار اکسید تیتانیوم تا ۱/۵ درصد، مقدار مقاومت کششی به میزان ۸/۷ مگاپاسکال افزایش یافت. ضریب تبیین ۰/۹۶ هم مشخص‌کننده دقت و صحت بالای مدل در مدل‌سازی پاسخ مقاومت کششی با توجه به مقادیر متغیر اسانس و اکسید تیتانیوم بود.



شکل ۴- اثرات نانو اکسید تیتانیوم و اسانس روغنی هسته انگور بر مقاومت کششی فیلم‌ها

Figure 4- Effects of nano titanium oxide and grape seed essential oil on tensile strength of films

میکروسکوپ الکترونی روبشی: فیلم‌های حاوی کازئینات سدیم دارای ساختار منظم و کاملاً فشرده بوده و آرایش فضایی زنجیره‌های پلیمر در بستر ماتریس بصورت یکنواخت باقی مانده و مانع ایجاد ناهمواری سطحی در ماتریس می‌گردد. همانطور که در شکل ۵ نیز مشخص است سطح فیلم شاهد (کازئینات سدیم خالص) تقریباً خشک و دارای ترک می‌باشد. زبری سطح فیلم شاهد و برجستگی‌هایی که در قسمت‌هایی از فیلم مشاهده می‌شود به احتمال زیاد بدلیل وجود گرانول‌های پروتئینی می‌باشد (۸). تراکم مناسب فیلم حاوی اسانس بدلیل برقراری اتصالات محکم بین ترکیبات پروتئینی آبدوست و اسانس هنگام خشک شدن فیلم‌ها می‌باشد. با افزودن نانوذرات اکسید تیتانیوم به شبکه پروتئینی بدلیل تراکم مناسب نانو اکسید تیتانیوم و انحلال کامل نانو در ماتریس فیلم پروتئینی سطح کامپوزیت صاف‌تر و ترک‌های موجود در سطح فیلم‌های فاقد نانو درسطح نانوفیلم کمتر می‌شود. با افزایش نانوذرات اکسید تیتانیوم حالت ترک‌خوردگی شبکه از بین رفته و غیریکنواختی بیشتری نسبت به فیلم شاهد مشاهده می‌شود. سانگ و همکاران (۲۰۱۳)، طی گزارشی اعلام نمودند که افزودن نانو ذرات رس به فیلم‌های پروتئینی سبب می‌شود که فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی نانو ذرات رس از غیریکنواختی بیشتری نسبت به فیلم شاهد برخوردار باشد و دلیل آن را قرار گرفتن نانوذرات در میان شبکه به‌هم پیوسته پروتئین و تخریب پیوستگی شبکه بیان نمودند (۱۹).



شکل ۵- ریزنگاشت میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه فیلم های تولیدی با بزرگنمایی µm ۱ (الف: نمونه فیلم شاهد (کازئینات خالص)، ب: نمونه فیلم ۰/۷۵ درصد نانو اکسید تیتانیوم و ppm ۲۵۰ اسانس روغنی هسته انگور و ج: نمونه فیلم حاوی۱/۵ درصد نانو اکسید تیتانیوم و ppm ۵۰۰ اسانس روغنی هسته انگور)

Figure 5- Scanning electron microscopic image of the films (A: control film sample (pure caseinate), B: film sample of 0.75% nano titanium oxide and 250 ppm grape seed essential oil, and C: film sample containing 1.5% nano titanium oxide and 500 ppm of grape seed essential oil)

نتیجه‌گیری

به‌کارگیری نانوتقویت‌کننده‌های نانو اکسید تیتانیوم باعث بهبود عملکرد کلی کازئینات سدیم و عاملی برای گسترش استفاده از آن به‌عنوان بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر می‌باشد. با در نظر گرفتن نتایج بدست آمده از این پژوهش ترکیب مقادر اندک نانو اکسید تیتانیوم با ماتریس شبکه پروتئینی، باعث بهبود قابل ملاحظه‌ای در خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم گردید. تعامل مناسب بین ماتریس پروتئینی و نانو اکسید تیتانیوم به عنوان عامل اصلی کاهش WVP و حساسیت آبی و بهبود خواص مکانیکی فیلم کازئینات سدیم بیان شد. با افزایش غلظت نانو اکسید تیتانیوم، خصوصیات ممانعتی بهبود یافت و با توجه به نتایج آزمون SEM سطح فیلم‌های کامپوزیتی غیریکنواخت شد. بررسی سازگاری اسانس روغنی هسته انگور با کازئینات سدیم به منظور تولید و بررسی اثرات فیلم فعال بیونانوکامپوزیتی نیز نتایج رضایت‌بخشی در پی داشت و ترکیب اسانس قدرت آنتی‌اکسیدانی خوبی به فیلم‌ها بخشید.

References

1. Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M., and Miraki, R. 2013. Plasticizers for zein: their effect on tensile properties and water absorption of zein films. Cereal Chemistry 81. 1-5.
2. Ahvenainen. R. 2003.Active and intelligent packaging: an introduction. Novel food packaging Techniques J. 5-21.
3. Almasi, H., Pourfathi, B., and Mokhtari zonouzi, R. 2021. Studying of the effect

of low density poly ethylene (LDPE) based antimicrobial nanocomposite packaging containing TiO2 nanoparticles on the shelf-life extension of button mushroom (*Agaricus bisporus*). Geometric J. of Iranian Biosystem, 50:10. 196-209.

4. Casariego, A., Souza, B., Cerqueira.m M., Texeira, J., Cruz, Diaz, R., and Vicente, A. 2009. Chitosan0clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticales concentration. Food Hydrocolloids. 23. 1895- 1902.
5. Day, b, P. 2008. Active packaging of food. Smart Packaging Technologies for Fast Moving Consumer Goods. Wiley & Sons, Ltd. 1- 18.
6. Ghanbarzadeh. B, Almasi. H, Entezami. A. 2010. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. Innovative Food Science and Emerging Technologies. 11. 697–702.
7. Karami Moghaddam, A., Friday Imam, Z., and Yassini, S. 2014. Investigation of physical, mechanical, inhibitory, and antimicrobial properties of sodium caseinate film containing pomegranate peel extract. Iranian Biosystems Engineering J. 45: 2. 121-130.
8. Kowalczyk, D., and Baranika, B. 2011. Effect of plasticizers, pH and heating of film- forming solution on the properties of pea protein isolates films. J. of Food Engineering. 105: 2. 295-305.
9. Lim, G. 0., Jang, S., and Song. K. B. 2010. Physical and antimicrobial properties of elidium corneum/nano-clay composite film containing grapefruit seed extract or thymol. Food Engineering J. 98. 415-420.
10. Luque-Rodrígueza. J.M, Luque de Castroa. M.D, P.Pérez-Juanb. 2005. Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane. Talanta. 68:1. 126-130.
11. Moradi, M and Tajik, H, Razavi Rohani, Oromiehie, A & Malekinejad, H, Aliakbarlu, Hadian. 2012. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract. LWT - Food Science and Technology. 46. 477–484.
12. Nasir Muslim, N., Ariayi, P., and Ahmadi, M. 2019. The combined effect of grape seed extract, nettle essential oil and lycopene on the quality of Frankfurter sausage, J. of Innovation in Food Science and Technology. 10: 4. 1-11.
13. Oleyaei, S. A., Ghanbarzadeh, A. A., Moayedi, A. A., Mousavi Baygi, S. F., and Bakhshamin, M. R. 2017. Characterization of functional properties of starch based nanobiocomposite films containing montmorillonite and titanium dioxide. Iranian Food Science and technology Research J. 13: 4. 611-626.
14. Peng, X., Jinyu, Ma., Cheng, Ka. W ., Jiang, Y., Chen, F., and Wang M. 2010. The effects of grape seed extract fortification on the antioxidant activity and quality attributes of bread. Food Chemistry. 119. 49 -53.
15. Perron, N. R., and Brumaghim, J. L. 2009. A review of the antioxidant mechanisms of polyphone compounds related to iron binding. Cell Biochem Biophys. 53. 75-100.
16. Pires, C., Ramos, C., Teixerira, B., and Batista, M. 2013. Hake protein edible films incorporated with essential oils: physical, mechanical, antioxidant and antimicrobial properties. Food Hydrocolloid. 30. 224-231.
17. Ruggerone, R., Plumr, C. J. G., Herrena, N. N., Bourgeat-Lami, E., and Manson, J-A. E. 2009. Highly filled polystyrene-Laponit nanocomposites prepared by emulsion polymerization. European polymer J. 45. 621-629 .
18. Siripatrawan. U., and Harte. B. R. 2010. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. Food Hydrocolloids. 24. 770-775.
19. Song, N.B., Jo, W.S., Song, H.Y., Chung, K.S., Won, M., Song, K.B. 2013. Effect of plasticizers and nano-clay content on physical properties of chicken feather protein composite films. Food Hydrocolloid. 31. 340-345.
20. Sivarooban, N., Hettiarachchy, S., and Johnson, M. G. 2006. Physical and antimicrobial properties of grape Wang seed extract, nisin, and EDTA

incorporated soy protein edible films. Food Research International. 41. 761-765.

21. Zhou, A., and S.Y., and Gunasekaran, S. 2009. Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO_2 nanoparticles. J of Nano scale Food Science, Engineering, and Technology. 74: 7. 50-56.