

# ارزیابی اثرات نانو اکسید روی بر خواص فیلمهای بایوکامپوزیتی بر پایه ژلاتین ماهی

عبدالرضا محمدی نافچی<sup>۱\*</sup>، فائزه میرزایی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه علوم و صنایع غذایی، واحد دامغان، دانشگاه آزاد اسلامی، دامغان، ایران

<sup>۲</sup>گروه مهندسی شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۹۴/۵/۲۰ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۴/۸/۱

## چکیده

هدف از این پژوهش بررسی اثر نانو اکسید روی بر خواص فیزیکوشیمیایی، مکانیکی، عبوردهی نسبت به بخار آب و اکسیژن و جذب تعادلی فیلمهای تولیدی از ژلاتین ماهی سرد آبی می باشد. فیلمهای ژلاتین در غلظت های ۰، ۱، ۳، ۵ و ۱۰٪ نانو اکسید روی با استفاده از روش کاستینگ تهیه شدند. آزمونهای مکانیکی، نفوذپذیری و فیزیکوشیمیایی فیلمها بر اساس روش استاندارد ملی امریکا انجام پذیرفت. آزمون مکانیکی کاهش درصد کشیدگی و افزایش استحکام کششی و مدول یانگ را به واسطه افزایش غلظت نانو ذرات نشان دادند. خواص فیزیکوشیمیایی از قبیل میزان جذب آب، حلالیت در آب، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و اکسیژن، با افزایش میزان نانو ذرات کاهش معنی داری ( $P < 0/05$ ) را نشان دادند. همچنین میزان جذب بالای اشعه UV در غلظت ۵٪ درصد مشاهده شد. نمودارهای FTIR نشان داد که تعاملات انجام شده تماماً فیزیکی بوده و برهمکنش شیمیایی رخ نداده است. بر همین اساس، نانو اکسید روی توانایی بهبود خواص اساسی فیلمهای ژلاتین ماهی را دارا بوده و می توانند به عنوان جاذب اشعه ماورا بنفش در ساخت فیلمهای خوراکی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه های کلیدی:** فیلم خوراکی، ژلاتین ماهی سرد آبی، نانو اکسید روی، جاذب اشعه ماورا بنفش

## ۱- مقدمه

می‌باشد که باعث محدود شدن استفاده از این بیوپلیمر در زمینه های مختلف می‌شود (۲۳). ژلاتین به واسطه فراوانی، قیمت نسبتاً پایین و خواص کارکردی، بسیار عالی است. اخیراً نیز علاقه روزافزونی در رابطه با کاربرد آن به عنوان ماده بسته‌بندی غذا به وجود آمده است (۱۷).

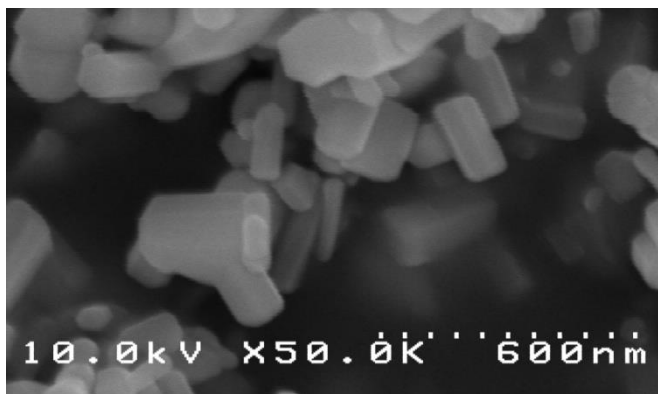
ژلاتین دارای رنگ زرد متمایل به قهوه‌ای و تقریباً بی بو و بدون مزه می‌باشد و در آب گرم، گلیسرول و اسیداستیک محلول و در حلال‌های آلی غیرمحلول می‌باشد. ژلاتین در دما حدود ۳۰ تا ۳۵ درجه حدود ۵ تا ۱۰ برابر وزن خود آب جذب می‌کند و به یک ژل آبکی تبدیل می‌شود. نقطه ژله‌ای شدن ژلاتینی که از ماهی گرفته می‌شود پائین‌تر از نقطه ژله‌ای شدن ژلاتین تهیه شده از گاو و خوک می‌باشد (۶). ژلاتین ماهی سردآبی، پروتئینی قابل حل در آب بوده و از پوست و استخوان ماهی های سردآبی به راحتی قابل استخراج است.

از میان نانو ذرات، اکسید روی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این نانو ذره علاوه بر جذب اشعه ماوراء بنفش مزایای دیگری نسبت به سایر پایدار کننده های نوری دارد که عبارتند از: توسط نور جذب شده تخریب نمی‌شود، مهاجرت نمی‌کند و در بسیاری از حالت‌ها خواص مکانیکی، الکتریکی و نوری پلیمر را افزایش می‌دهد. نانو اکسید روی به عنوان پرکننده عملکردی در کاربردهای کاتالیزورها، رنگدانه‌ها، مواد نوری، وسایل آرایشی، و همچنین افزودنی‌ها در بیشتر فرآورده های صنعتی استفاده می‌شود (۲).

فیلم‌های پروتئینی نفوذپذیری زیادی به مواد قطبی مانند بخار آب و نفوذپذیری کمی به مواد غیرقطبی مانند اکسیژن، آروما و روغن دارند. خواص مکانیکی فیلم‌های پروتئینی تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله نوع پروتئین، غلظت پروتئین در حلال، نوع و pH حلال، نوع و غلظت نرم کننده و روش تولید فیلم قرار می‌گیرد. معمولاً فیلمی از نظر مکانیکی مطلوب است که در عین حال که مقاومت مکانیکی آن بالا باشد، کشش پذیری و انعطاف پذیری آن نیز بالا باشد و ترد و شکننده نباشد (۳). جانگ و همکاران (۹)، خواص مکانیکی فیلم های ژلاتینی تهیه شده به روش کاستینگ و اکستروود را مقایسه کردند. فیلم های اکستروود بالاترین مقادیر کش آمدگی و کمترین مقدار استحکام کششی را داشتند.

بسته بندی بخش مهمی در زنجیره توزیع غذایی می‌باشد. اما مواد بسته بندی قدیمی که از مواد نفتی مشتق شده بودند هیچ یک زیست تخریب پذیر نبوده و از لحاظ زیست محیطی قابل قبول نیستند و خطرات فراوانی را ایجاد می‌کنند. طی سال های اخیر یافتن جایگزینی مناسب برای پلاستیک های سنتزی بطوری که زیست تخریب پذیری بالایی داشته و آلودگی زیست محیطی کمتری بر جای بگذارد توجه محققین را به خود را جلب کرده است و این ضرورت را ایجاد می‌کند که تغییری به سمت پلاستیک های زیستی صورت گیرد (۲). به دلایل زیست محیطی، تلاش های روز افزونی جهت یافتن مواد خوراکی زیست تجزیه پذیر صورت می‌گیرد. در تحقیقات علمی اخیر می‌توان مشاهده نمود که تمرکز بر فیلم‌های زیست تجزیه پذیر حاصل از ژلاتین خالص یا مخلوط شده با سایر مواد بیوپلیمری صورت گرفته است (۱۷). ژلاتین به خاطر فرآورده های خوراکی و دارویی مانند اجزای روکش کپسول، گوشت و سوسیس مورد توجه قرار گرفته است (۱۳). فیلم‌های ژلاتینی نسبت به رطوبت حساس بوده و حلالیت بالایی در آب دارند. همچنین نفوذپذیری بالایی نسبت به گازها دارند (۱۲). یکی از راه های رفع نقایص فیلم‌های پلیمری زیستی ایجاد ترکیب هایی از آن‌ها با نانو ذرات است که موجب تحقیق و توسعه نانو کامپوزیت های زیستی شده است. استفاده از نانو تکنولوژی در این پلیمرها می‌تواند باعث بهبود ویژگی‌ها و همچنین ارزش و کارایی آنها شود. این نانو کامپوزیت ها می‌توانند به طور قابل توجهی ویژگی های مکانیکی، حرارتی، ممانعتی و فیزیکوشیمیایی بهبود یافته ای در مقایسه با پلیمرهای فاقد نانوذرات نشان دهند (۴). در سال های اخیر فیلم و پوشش خوراکی بر پایه پروتئین با توجه به خواص عملکردی و ویژگی های تغذیه ای آن توجه زیادی را به خود جلب کرده است. یک نوع از پروتئین ها ژلاتین تهیه شده از کلاژن می‌باشد که کاربرد فراوانی در فیلم های خوراکی دارد (۲۰). فیلم‌های ژلاتینی علیرغم برخورداری از ویژگی های ممانعتی خوب در برابر اکسیژن، فاقد خواص مکانیکی و ممانعتی مناسب هستند که کاربردهای بالقوه شان را محدود می‌کند. ژلاتین ماهی سرد آبی فیلم‌های با خواص و ظاهر مناسب تشکیل می‌دهد، ولی مشکل اصلی آن آب دوستی نسبتاً بالا و پایین بودن خواص ممانعت کنندگی فیلم‌های حاصل از آن در مقایسه با فیلم‌های سنتزی رایج

دهد. اندازه این ذرات با توجه به تصویر در محدوده کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی (ESEM) از نانو ذرات اکسید روی

## ۲-۲ روش تهیه فیلمهای نانو بایوکامپوزیتی

محلول نانو ذرات اکسید روی با غلظت ۱، ۳ و ۵٪ (وزنی/وزنی) حل شد و در ۶۰ درجه سانتیگراد با هم زدن مداوم برای ۱ ساعت گرما داده شد و سپس برای ۲۴ ساعت بدون حرارت بر روی شیکر قرارداد شد تا محلول هموژن تولید شود. جهت اطمینان از همگن شدن محلولهای نانو به مدت یک ساعت محلولها در حمام اولتراسونیک یکنواخت شدند. ۸ گرم ژلاتین ماهی بر طبق روش کاستینگ و با اضافه کردن نسبت ۱ به ۳ از سوربیتول-گلیسرول ۴۰٪ (w/w از ژلاتین ماهی) با هم ترکیب شده به عنوان پلاستی سایزر اضافه شد و به مدت ۱ ساعت بر روی هات پلیت قرار داده شد. این دیسپرسیون ژلاتین تا ۸۵°C حرارت داده شد و سپس برای کامل کردن ژلاتیناسیون به مدت ۴۵ دقیقه نگهداری شد. سپس محلول تا دمای ۳۵ درجه سانتی گراد سرد شد. مقدار ۴۵ گرم از دیسپرسیون در پلیت ها ریخته شدند. این فیلمها در دمای محیط خشک شدند. فیلمهای خشک شده از سطح پلیتها جدا شدند و در  $2 \pm 23$  درجه سانتی گراد و با رطوبت نسبی  $5 \pm$  ۵۰ درصد داخل دسیکاتور نگه داری شدند تا اینکه آزمایش شوند. تمام فیلمها (شامل کنترل) در سه تکرار آماده شدند.

## ۲-۳ ضخامت فیلم

ضخامت فیلم باریزسنج مدل insize با قدرت تفکیک ۰/۰۱ میلی-متر به طور تصادفی در ۵ موقعیت تعیین و میانگین آنها برای محاسبات استفاده شد.

کارولین وهمکاران (۷)، اثر پلاستیک کننده های هیدروفوبیک روی خواص عملکردی فیلم های ژلاتینی را بررسی کردند. در این مطالعه فیلم های ژلاتینی با استفاده از پلاستیک کننده های هیدروفوبیک مشتق شده از اسید سیتریک و لستین سویا به عنوان امولسیفایر تولید و بررسی قرار گرفتند. مقادیر استحکام کششی از ۳۶ به ۱۰۳ MPa تغییر کرد. هر چند با افزایش غلظت پلاستیک کننده ها (استیل تری بوتیل سترات و تری بوتیل سترات) درصد کش آمدگی به ۵۷٪ کاهش یافت ولی هیچ ارتباطی بین مقادیر پلاستیک کننده و درصد کشیدگی در مقدارهای آزمایش شده مشاهده نشد. کونگ و همکارانش (۱۱)، خواص مکانیکی فیلم های ترکیبی ژلاتین را مطالعه کردند. مطالعات زیادی برای بهبود خواص مکانیکی فیلمهای پلی ساکارییدی با ترکیب شدن مواد هیدروفوب و پلاستیک کننده ها صورت گرفته است. محققان فوق گزارش کرده اند که ترکیب شدن ژلان در ژل های ژلاتینی منجر به افزایش سینرژیستی قدرت شبکه ژلی و بهبود ثبات و استحکام ژل شده است. میزان رطوبت در ماده غذایی از پارامتر-های کلیدی بوده و می تواند نشان دهنده تازگی ماده غذایی، کنترل کننده رشد میکروبی و ایجاد کننده بافت و طعم مناسب باشد (۱). بیشتر بایو پلیمرها در حالت طبیعی خود به رطوبت حساس و محلول در آب هستند که می توان با روش های مختلف مانند گنجانده شدن اجزای چربی از منشاء خوراکی در فیلم، کامپوزیت پروتئین-چربی، استفاده از نانو ذرات با ایجاد پیوند های عرضی حلالیت را کاهش داد (۱۸). هدف اصلی از این تحقیق تهیه فیلم های ژلاتینی به همراه نرم کننده مناسب و استفاده از نانوذرات اکسید روی می باشد تا با ارزیابی قابلیت های کاربردی آنها برای مصارف بسته بندی مواد غذایی بتوان پتانسیل ژلاتین برای کاربردهای صنعتی را بررسی نمود.

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- مواد

ژلاتین ماهی از شرکت سیگما خریداری شد، گلیسرول و سوربیتول مایع و نمک های ایزوترم از شرکت مرک آلمان و نیترات منیزیم و کلرید کلسیم برای کنترل رطوبت نسبی از درجه آزمایشگاهی استفاده شد. نانو اکسید روی از دانشکده فیزیک دانشگاه علوم مالزی تهیه گردید. شکل شماره ۱، تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوذرات اکسید روی را نشان می

#### ۴-۲- ویژگی های مکانیکی

کاغذ صافی که قبلا به وزن ثابت رسیده و دقیقا 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 در آب از رابطه زیر محاسبه گردید:

آزمایشات خواص مکانیکی بر طبق استاندارد ASTM-D882 انجام گرفت. نوارهای فیلم به طول ۱۰۰ میلیمتر و عرض ۲۰ میلیمتر به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۳ °C و رطوبت نسبی ۵۳٪ تنظیم شد. آنالیز یافت مجهز شده با نرم افزار TextureExponent 32 به منظور اندازه گیری ویژگی های مکانیکی فیلم انجام گرفت. فاصله بین دو فک در ابتدا ۵۰ میلیمتر بوده و سرعت جدا شدن فک ها از یکدیگر ۳۰ میلیمتر بر دقیقه بود. ۸ تکرار از هر نمونه تازه تولید شده مورد ارزیابی قرار گرفت.

$$\text{وزن خشک شده نهایی فیلم} - \text{وزن خشک شده اولیه فیلم} = 100 \times \frac{\text{وزن خشک شده اولیه فیلم}}{\text{وزن خشک شده اولیه فیلم}}$$

#### ۲-۲- ظرفیت جذب آب (WAC)

با توجه به حلالیت بالای فیلمها از روش علیپور مازندرانی و همکاران (۲۶) ظرفیت جذب آب اندازه گیری شد. برای این کار تکه هایی از فیلم (2x2 cm) بریده و در دسیکاتور که زیر آن کلرید کلسیم (برای حذف کامل رطوبت) قرار داشت به مدت ۲ روز قرار داشت. نمونه ها با ترازویی با دقت ۰/۰۰۰۱ توزین گردید، درون دسیکاتوری که زیر آن آب قرار دارد، قرار داده می شود. و بعد از ۲۴ ساعت نمونه ها توزین شدند، و از طریق فرمول زیر میزان جذب آب بدست آمد:

$$\text{وزن خشک فیلم} / \text{وزن آب جذب شده} = \text{WAC}$$

#### ۲-۸- عبوردهی اشعه مرئی - ماورا بنفش

عبوردهی برای هر دو طیف جذب و عبور برای فیلم های نانوبایوکامپوزیت از ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر با استفاده از اسپکتوفتومتر مدل UV-1650PC ثبت شد، از صفحه خالی به عنوان مرجع استفاده شد.

#### ۲-۹- نفوذ پذیری به اکسیژن

$$WVP = \frac{WVTR \times t}{A(P1 - P2)}$$

اندازه گیری نفوذپذیری فیلمها به وسیله دستگاه MoconOxtran 2/21 انجام شد و با استفاده از نرم افزار نفوذپذیری WinPerm<sup>TM</sup> و با کمک روش استاندارد ASTM--D3985 05 به دست آمد. فیلمها در قابهای آلومینیوم با سوراخی به مساحت ۵cm<sup>2</sup> قرار داده شدند و روی یک سل دیفوزیون مخصوص دستگاه قرار داده شدند. آزمون در دمای ۲۵°C، فشار اتمسفری و رطوبت نسبی ۵۰٪ انجام شد. اکسیژن منتقل شده از عرض فیلمها با استفاده از حمل کننده گاز (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) به کمک

#### ۲-۵- نفوذ پذیری بخار آب (WVP)

از روش اصلاح شده کاپ گراومتریک به روش استاندارد ملی آمریکا ASTM E96-05 که برای تعیین میزان نفوذ پذیری در فیلمها استفاده شده است. در این آزمون کاپها با آب پر شدند و هوا حدود ۱/۵ سانتیمتر بین سطح فیلم و آب بود. فیلمها به اندازه دهانه کاپ بریده شدند و به کمک خمیر بر روی کاپ نگه داشته شدند. در ابتدا وزن اولیه کاپها با ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ اندازه گیری شد و سپس درون دسیکاتور که با سیلیکاژل (خشک کن) برای تولید رطوبت نسبی ۰٪ پر شده بود قرار گرفتند. پس از آن هر ۲ ساعت یک بار نمونه ها توزین شد و تا ۷ نقطه این روند ادامه داشت. سپس از نمودار وزن بدست آمده در مقابل زمان برای تعیین (WVTR) استفاده شد. شیب قسمت خطی این نمودار، نشان دهنده مقدار حالت پایا از نفوذ بخار آب در فیلم می باشد. (WVP) فیلم توسط ضرب کردن (WVTR) در ضخامت متوسط فیلم و تقسیم آن بر فشار بخار آب در سطح فیلم محاسبه می شود.

#### ۲-۶- حلالیت فیلمها

حلالیت فیلمها در آب بر طبق نظر مایزورا و دیگران (۱۵) با اندکی اصلاحات، تعیین شد. پس از تعیین میزان رطوبت موجود در هر فیلم میزان مواد جامد موجود در آن قابل تعیین بود با توجه به این مسأله، تکه های از فیلم (۶۰۰ میلی گرم) بریده شده در یک دسیکاتور به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. سپس درون بشر با ۱۰۰ سی سی آب دیونیزه قرار داده شد این نمونه ها به طور متناوب به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شدند. سپس مخلوط فیلم و آب بر روی یک

خیلی کوچک نانو ذرات، این مواد به آسانی می‌توانند فضاهای خالی ماتریس فیلم خلل و فرج دار را پر کنند و لذا پخش آب یا رطوبت مشکل می‌شود و در نتیجه سبب کاهش خاصیت آبدوستی فیلم‌های ژلاتین ماهی می‌شود. کاهش محتوای رطوبت فیلم‌های ژلاتینی در اثر افزودن ذرات نانو را نیز می‌توان به پر شدن فضاهای خالی ماتریس بایوپلیمرها توسط نانو ذرات نسبت داد. همان گونه که از نتایج پیداست انحلال‌پذیری فیلم‌های بایو نانو کامپوزیتی با افزایش میزان نانو ذرات کاهش می‌یابد. ژلاتین خالص به علت آبدوست بودن به شدت محلول در آب است. حضور پپتیدهای خطی حلال در آب و شاید حلالیت بالا به پلاستیسایزرهای هیدروفیل (گلیسرول) نسبت داده شود که برای ایجاد انعطاف‌پذیری کافی به فیلم‌ها افزوده شده است. همچنین در تحقیقی که توسط قاضی حسینی و همکاران (۲۲) انجام شد دریافتند که با افزایش محتوای نانو رس یا  $SiO_2$  به فیلم‌های پروتئین محلول در آب سویا حلالیت در آب کاهش پیدا می‌کند. با اضافه کردن نانو رس یا نانو  $SiO_2$  به ماتریکس فیلم کاهش در حلالیت آب مشاهده می‌کنیم که می‌توان به شکل گیری پیوند های هیدروژنی قوی بین ماتریکس پروتئین سویا و نانو ذرات ( $SiO_2$  یا رس) نسبت داد. در ماتریکس ژلاتین، ساپورت شده با ZnO-N نسبت به فیلم ژلاتین خالص، حلالیت کاهش قابل توجهی پیدا کرد. این یافته‌ها ممکن است به اثرات متقابل بین ZnO و ژلاتین در ساختار فیلم بایو پلیمر نسبت داده شود. بر اساس مطالعات گزارش شده، که افزایش محتوای نانو ذرات اکسید روی در فیلم سبب افزایش باندهای هیدروژن بین اکسید روی و اجزای ماتریکس است بنابراین، مولکول‌های آب آزاد، در تعامل شدید با اجزای فیلم‌های نانو بایوکامپوزیت نیستند (۸). مچاق و همکاران (۱۶)، گزارش دادند از آنجایی که ژلاتین حاوی طیف گسترده-ای از اسیدهای آمینه آبدوست است فیلم‌های با مقدار پروتئین و ضخامت بیشتر می‌توانند مولکول‌های آب بیشتری را از محیط جذب کنند. بنابراین فیلم با محتوای پروتئین بیشتر به احتمال زیاد در مقایسه با فیلم‌های حاوی پروتئین کمتر، رطوبت پسندتر است. با اضافه کردن نانو اکسید روی به شبکه فیلم کاهش مشاهده شده در انحلال‌پذیری آب را می‌توان به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین شبکه ژلاتینی و ذرات نانو نسبت داد. در این تحقیق با افزودن نانو ذرات اکسید روی در ماتریکس پلیمر گروه‌های هیدروکسیل قابل دسترس برای مولکول‌های آب کاهش پیدا

سنسورهای کالریمتریک ارزیابی می‌شود. ضریب نفوذپذیری  $CC-\mu m/(m^2 day atm)$  بر اساس نرخ انتقال اکسیژن در حالت ثابت با در نظر گرفتن ضخامت فیلم محاسبه شد.

### ۱۰-۲- تجزیه و تحلیل آماری

آزمایشات در طرح کاملاً تصادفی فاکتوریل کامل انجام شد. برای تجزیه و تحلیل نتایج از آزمون تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه و آزمون تعقیبی توکی در سطح معنی دار ۵٪ استفاده شد. تجزیه و تحلیل با استفاده از نرم افزار گراف پد پرایزم ۶، انجام شد. در تمامی جداول و شکل‌ها، متفاوت بودن حروف لاتین بر روی ستون‌ها نمایانگر اختلاف معنی دار در سطح ۵٪ احتمال می‌باشد ( $p < 0.05$ ).

### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۱- اثر نانو اکسید روی بر ضخامت فیلم‌های ژلاتین ماهی

ضخامت کلی فیلم‌های نانو کامپوزیتی بلست آمده با اضافه کردن نانو ذرات، بدون تغییر باقی ماند. مقادیر میانگین ضخامت کلی فیلم‌ها ۰/۱۲-۰/۱۴ میلی متر می‌باشد و در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- میانگین ضخامت فیلم‌های شاهد ژلاتین ماهی و نمونه-

های حاوی نانو اکسید روی	
نوع نمونه	ضخامت
۰٪ (نمونه شاهد)	$0.12 \pm 0.01^a$
۱٪ نانو اکسید روی	$0.13 \pm 0.01^a$
۳٪ نانو اکسید روی	$0.13 \pm 0.02^a$
۵٪ نانو اکسید روی	$0.14 \pm 0.01^a$

#### ۳-۲- محتوای رطوبت، حلالیت در آب و قابلیت جذب آب

بر طبق جدول ۲ مشاهده می‌شود که با اضافه کردن نانو ذرات در فیلم‌های ژلاتین ماهی، میزان جذب آب، محتوای رطوبت و حلالیت به طور معنی داری ( $p < 0.05$ ) کاهش می‌یابد. جذب رطوبت به دلیل گروه‌های هیدروکسیل موجود در ژلاتین است که با آب پیوند برقرار می‌کنند. با افزودن نانو ذرات اکسید روی در ماتریکس بایوپلیمر، گروه‌های هیدروکسیل قابل دسترس برای مولکول‌های آب کاهش پیدا می‌کنند و در نتیجه سبب کاهش خاصیت آبدوستی فیلم‌های ژلاتینی می‌شوند. به دلیل اندازه

جذب آب در فیلم‌های بیوپلیمری برحسب نوع کاربرد آن‌ها ضروری است. در این پژوهش درصد جذب آب در فیلم‌های خوراکی ژلاتین ماهی حاوی نانو اکسید روی کاهش یافت.

می‌کنند در نتیجه سبب کاهش خاصیت آبدوستی فیلم‌های ژلاتینی می‌شود. هنگامی که فیلم‌های ساخته شده از کربوهیدرات‌ها یا پروتئین‌ها آب جذب می‌کنند، منجر به تغییراتی در ساختار آن‌ها می‌شود. از این رو جزئیات مربوط به ویژگی‌های

جدول ۲- درصد حلالیت، قابلیت جذب آب و محتوی رطوبت فیلم‌های ژلاتین ماهی حاوی نانو اکسید روی

درصد حضور نانو ذره (%)	محتوای رطوبت (در رطوبت نسبی ۰.۵۸)	درصد حلالیت	قابلیت جذب آب (گرم آب به ازای هر گرم ماده خشک)
۰٪	۱۴/۳۳ ± ۰/۰۲ <sup>a</sup>	۹۹/۱۵ ± ۰/۰۷ <sup>a</sup>	۴/۵۶ ± ۰/۰۵ <sup>a</sup>
۱٪	۱۳/۷۵ ± ۰/۰۶ <sup>ab</sup>	۶۱/۰۸ ± ۰/۰۸ <sup>b</sup>	۳/۲۴ ± ۰/۱۰ <sup>b</sup>
۳٪	۱۳/۴۳ ± ۰/۰۳ <sup>b</sup>	۳۶/۶۴ ± ۰/۱۵ <sup>c</sup>	۲/۸۴ ± ۰/۱۴ <sup>b</sup>
۵٪	۱۳/۰۵ ± ۰/۱۰ <sup>b</sup>	۳۰/۰۷ ± ۰/۰۹ <sup>d</sup>	۲/۱۲ ± ۰/۱۲ <sup>c</sup>

همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است در فیلم‌های ژلاتینی ساپورت شده با نانو ذرات، با افزایش غلظت نانو اکسید روی، میزان نفوذپذیری به اکسیژن کاهش معنی دار پیدا می‌کند. این نتیجه با نتیجه به دست آمده از کار زیبا و همکاران در سال ۲۰۰۹ (۲۵)، مطابقت داشت. آن‌ها مشاهده کردند با افزایش نانو رس در ماتریکس نفوذپذیری به اکسیژن کاهش پیدا می‌کند. پرکننده‌ها می‌توانند به عنوان موانع نفوذناپذیر در حرکت مولکول‌های اکسیژن مطرح شوند (۲۵).

### ۳-۳- میزان نفوذ پذیری به بخار آب و اکسیژن

جدول ۳، نشان دهنده نفوذپذیری فیلم‌های ژلاتین ماهی با درصد‌های مختلف از نانو ذرات اکسید روی نسبت بخار آب و اکسیژن 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 اکسید روی در مقایسه با ماتریکس بایوکامپوزیت نسبت داد. بنابراین وارد کردن نانو ذرات به بافت بیوپلیمری، یک مسیر غیر مستقیم برای عبور از میان مولکول‌های آب را ایجاد می‌کند (۲۴).

### ۳-۴- بررسی اثر نانو اکسید روی بر خواص مکانیکی فیلم-

#### های ژلاتین ماهی

نتایج خواص مکانیکی بدست آمده از دستگاه آنالیز بافت در شکل‌های ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد هنگامی که غلظت نانو اکسید روی در فیلم از صفر تا ۵٪ افزایش می‌یابد، مقاومت به کشش مربوط به این فیلم‌ها از ۱۸/۰۴ تا حدود ۳۸/۳۵ مگاپاسکال به صورت معنی داری افزایش یافت ( $p < 0.05$ ) که با توجه به نتایج حاصل از تحقیقات جیوآگرو همکاران در سال ۲۰۰۹ (۱۰)، نتایج مشابهی به دست آمد. این محققین نشان دادند هر چه میزان نانو ذرات ترکیبی  $ZnO - CMC$  از صفر تا ۵ درصد وزنی افزایش پیدا کند، قدرت کششی هم از ۹/۳ Mpa تا ۸/۹ Mpa افزایش می‌یابد، که این مربوط است به تعامل خوب

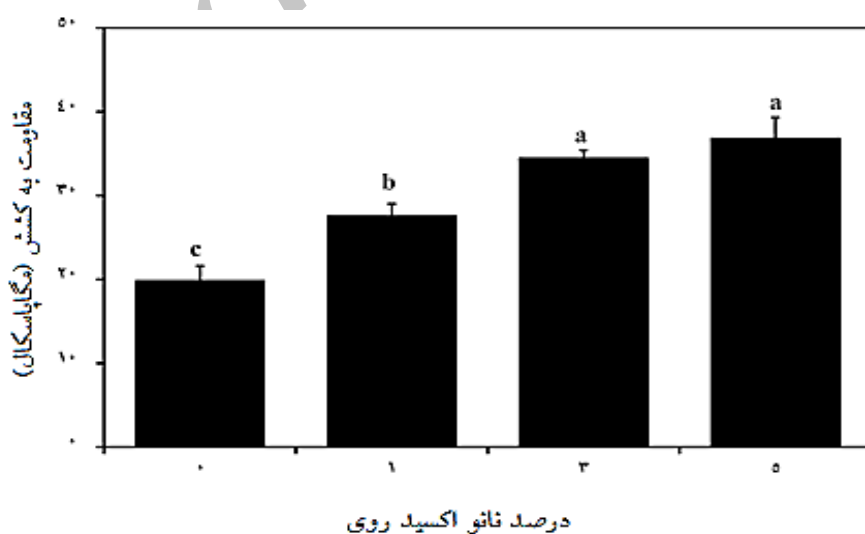
نتایج حاصل از این پژوهش با نتایج بدست آمده از تحقیقات سایر محققین کاملاً مطابقت داشت (۱۴، ۲۵). نانو ذرات به علت ساختار ریز خود می‌توانند به راحتی در فضاها خالی از ماتریکس متخلخل فیلم پر شوند، در نتیجه به سختی رطوبت یا آب را از دست می‌دهند (۲۲). هنگامی که نانو ذره در ماتریکس پلیمری وجود دارد، یک ملکول آب باید مسیر پیچیده تری را نسبت به ترکیب خالص پلیمر طی کند تنوری که توسط سلن و همکاران بیان شد (۲۱). بنابراین فیلم‌های ساپورت شده با ZnO می‌توانند مولکول‌های آب بیشتری را در سیستم بسته بندی نگه دارند و در نتیجه عمر مفید برخی مواد غذایی مانند میوژات و سبزیجات را افزایش دهند.

جدول ۳- بررسی میزان نفوذ پذیری اکسیژن و بخار آب فیلمهای ژلاتین ماهی با درصدهای مختلف نانو اکسید روی

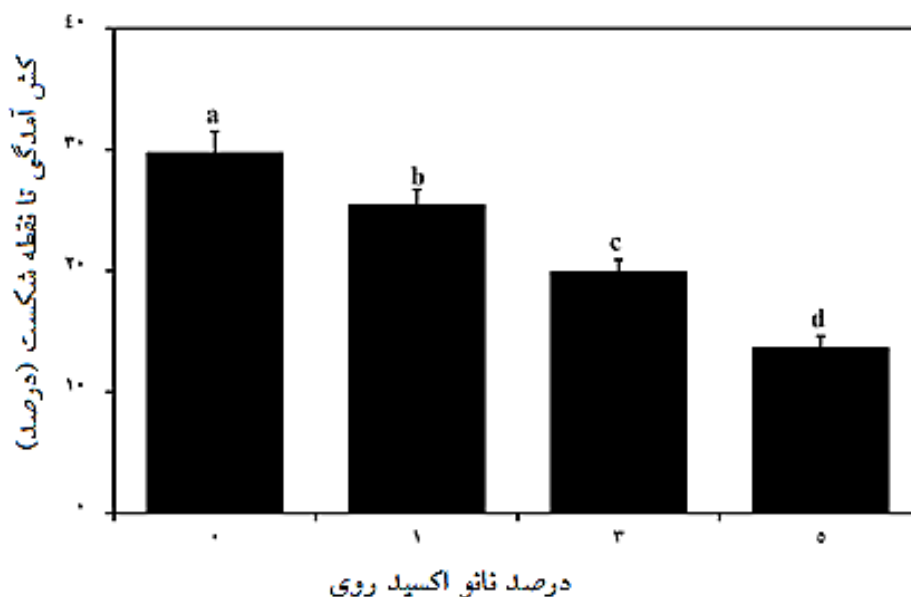
نوع نمونه	نفوذ پذیری به اکسیژن [cm <sup>3</sup> μm/(m <sup>2</sup> -day)]	۱۰ <sup>۷</sup> × نفوذپذیری به بخار آب [g m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]
۰٪ (نمونه شاهد)	۲۰۰/۶۲ ± ۰/۰۴ <sup>a</sup>	۷/۱۳ ± ۰/۱۵ <sup>a</sup>
۱٪ نانو اکسید روی	۱۴۷/۰۹ ± ۰/۱۹ <sup>b</sup>	۳/۷۸ ± ۰/۰۸ <sup>b</sup>
۳٪ نانو اکسید روی	۱۳۲/۵۶ ± ۰/۱۸ <sup>c</sup>	۲/۴۴ ± ۰/۱۸ <sup>c</sup>
۵٪ نانو اکسید روی	۹۵/۲۳ ± ۰/۰۵ <sup>d</sup>	۱/۳۵ ± ۰/۱۹ <sup>d</sup>

۲۰۰۹مطابقت داشت (۱۰). این مطلب گویای این است که چگونگی قرار گرفتن ذرات نانو در زنجیره های پلیمر بر اثر بخشی آن ها بر خواص مکانیکی بسیار حائز اهمیت است (۱۴). از طرف دیگر داده های حاصل از خواص مکانیکی و خواص فیزیکوشیمیایی کاملا یکدیگر را توجیه می کنند. همان طور که گزارش شد، با افزایش غلظت ترکیبات نانو میزان رطوبت فیلم ها کاهش پیدا می کند. کاهش میزان رطوبت فیلم ها انعطاف پذیری آن ها را کاهش داده و به استحکام آن ها کمک می کند. نتایج خواص مکانیکی به خوبی نتایج ایزوترم جذب تعادلی را تفسیر نموده و تایید می کند.

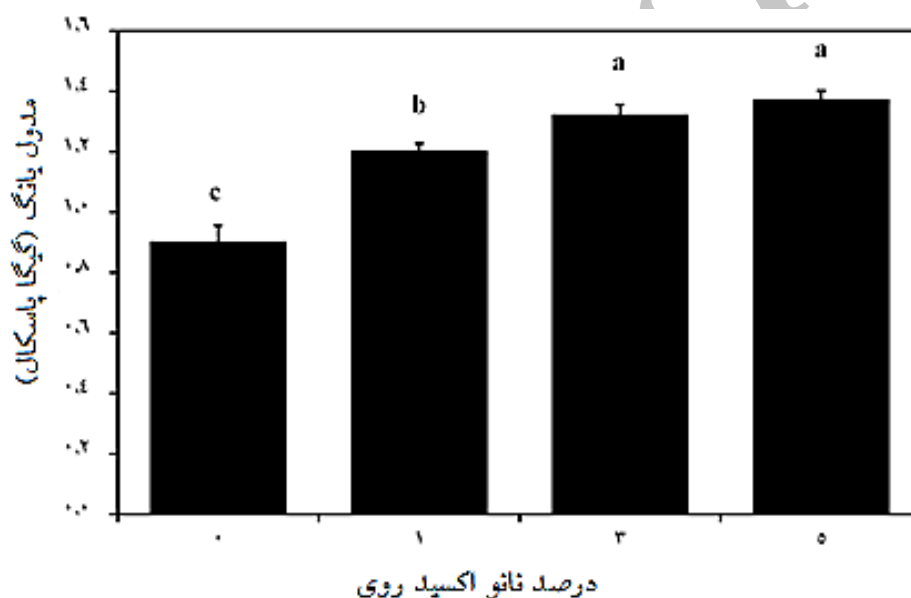
بین ZnO\_CMC و ماتریکس گلیسرول- نشاسته نخود می باشد. در حالت کلی می توان گفت که با توزیع یکنواخت نانو ذرات در ساختمان پلیمر و ایجاد سطح اتصال دهنده بین مولکول ها و نیز تشکیل پیوندهای یونی بین نانو ذرات و ترکیبات تشکیل دهنده پلیمر استحکام کششی افزایش می یابد. در این تحقیق مشاهده شد که میزان درصد کشیدگی با افزایش غلظت نانو اکسید روی از حدود ۲۸/۹۷ تا ۱۱/۹۴ درصد، کاهش معنی داری (p<۰/۰۵) می یابد. و مدول یانگ (نسبت تنش به کرنش در ناحیه خطی) نیز با افزایش غلظت نانو اکسید روی از ۱۳۹۷/۱۸ تا ۹۱۲/۴۹ مگاپاسکال، افزایش معنی داری (p<۰/۰۵) داشت. این نتایج با نتایج بدست آمده از تحقیقات جیوآگو و همکاران در سال



شکل ۲- نمودار مقاومت به کشش فیلمهای ژلاتین ماهی با غلظت های مختلف نانو اکسید روی



شکل ۳- نمودار درصد کشیدگی فیلم های ژلاتین ماهی با غلظت های مختلف نانو اکسید روی



شکل ۴- نمودار مدول یانگ فیلم های ژلاتین ماهی با غلظت های مختلف نانو اکسید روی

نیز نشان دادند که اثرات نانو ذرات بر بایو پلیمرها بیشتر فیزیکی است تا شیمیایی.

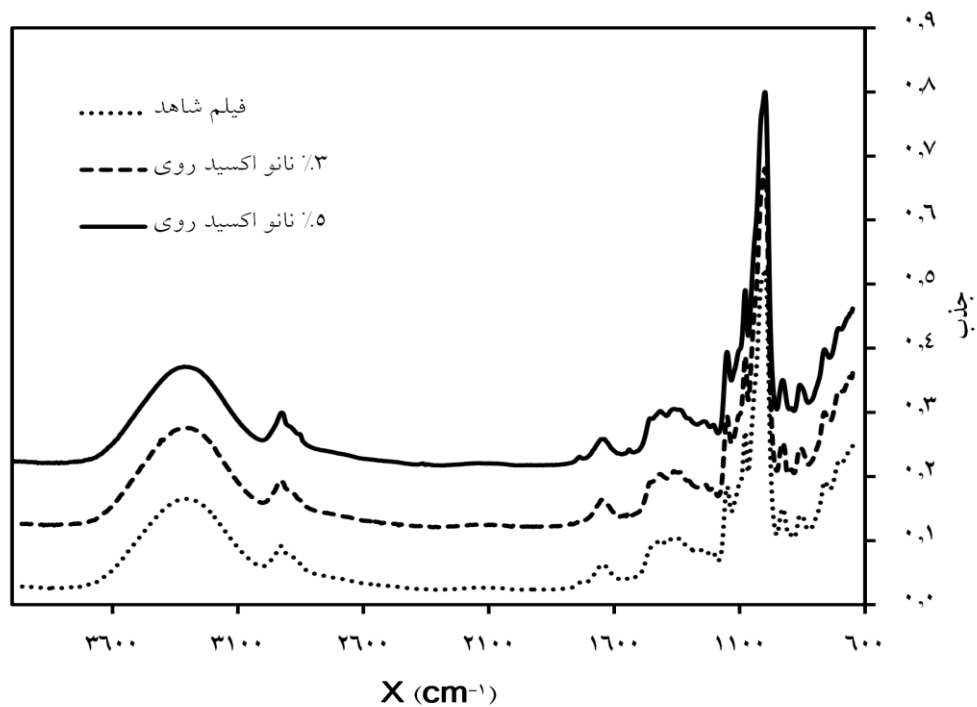
### ۳-۵- میزان جذب و عبور نور فرابنفش از فیلم های ژلاتین ماهی حاوی نانو ذرات اکسید روی

شکل های ۶ و ۷ به ترتیب میزان جذب و عبور نور در طول موج- های ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر را از فیلم های ژلاتین ماهی حاوی نانو اکسید روی در غلظت های مختلف نشان می دهد. همان گونه که

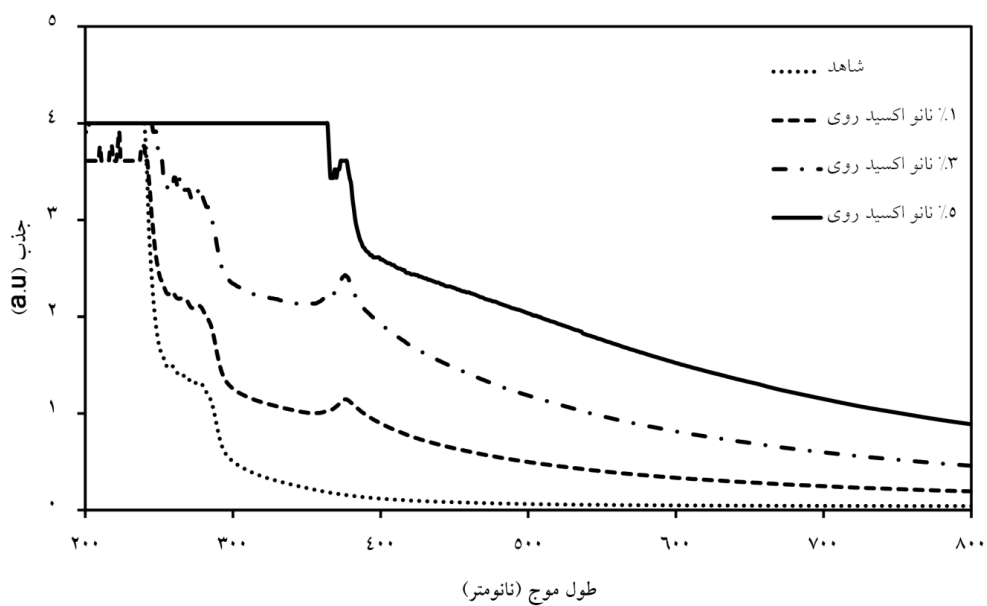
### ۴-۳ جستجوی پیوند با روش FTIR

طیف FTIR از ماتریکس فیلم های ژلاتین ماهی در شکل ۵ نشان داده شده است. کاملاً واضح است که هیچ گروه عاملی جدیدی بعد از به کاربردن نانو ذرات اکسید روی ظاهر نشده است. این نشان می دهد تنها تعامل فیزیکی بین نانو ذرات و ماتریکس فیلم رخ می دهد. نتایج مشابهی از طیف FTIR فیلم های ژلاتین ماهی و نانو ذرات اکسید روی مشاهده شد که به دلیل تکراری بودن در اینجا نشان داده نشده است. محمدی و همکاران (۱۹)،

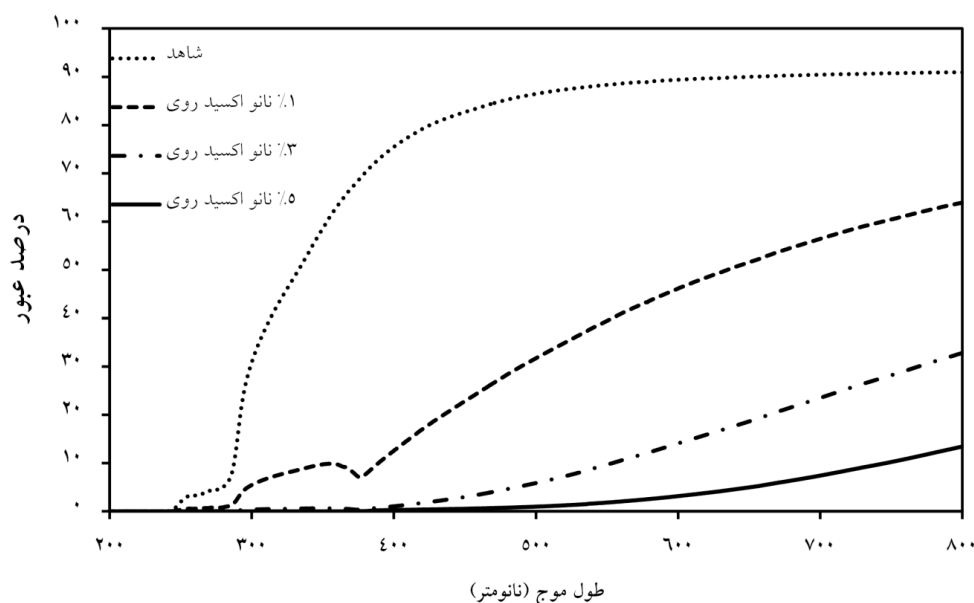




شکل ۵- طیف FTIR فیلم‌های ژلاتین ماهی حاوی ۰، ۳ و ۵٪ نانو اکسید روی



شکل ۶- نمودار جذب UV-vis، توسط فیلم ژلاتین ماهی حاوی نانو اکسید روی.



شکل ۷- نمودار عبور UV-vis، توسط فیلم ژلاتین ماهی حاوی نانو اکسید روی.

کنندگی فوق العاده آن‌ها نسبت به گازها آن‌ها را به عنوان گزینه های بسیار مناسب برای تهیه بسته بندی های زیست سازگار خوراکی پیشنهاد می‌کند.

#### ۵- منابع

- ۱) ایران منش، م. ۱۳۸۷. پوشش‌ها و فیلم خوراکی. مجله فناوری و توسعه صنعت بسته بندی، سال چهارم، شماره ۳۵، خرداد ماه ۸۷.
- ۲) قنبرزاده، ب. الماسی، ه. و زاهدی، ی. ۱۳۸۸. بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر و خوراکی در بسته بندی مواد غذایی و دارویی. فصل اول، انتشارات دانشگاه صنعتی امیر کبیر، پلی تکنیک تهران، صفحات ۲۰-۱.
- ۳) قنبرزاده، ب. رزمی راد، ا. الماسی، ه. زاهدی، ی. ۱۳۸۸. مروری بر خواص کاربردی فیلم های خوراکی حاصل از پروتئین های آب پنیر. مجله مهندسی شیمی ایران، شماره ۴۱، صفحات ۳۱-۲۰.

4) Al-Hassan, A.A., Norziah, M.H., (2012). Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. Food Hydrocolloids 26(1), 108-117.

5) Ammala, A., Hill, A.J., Meakin, P., Pas, S.J., Turney, T.W., (2002). Degradation Studies of Polyolefins Incorporating Transparent Nanoparticulate Zinc Oxide UV Stabilizers. Journal of Nanoparticle Research 4(1), 167-174.

از نتایج پیداست حضور نانو ذرات در فیلم های ژلاتین ماهی میزان جذب نور را افزایش و میزان عبور نور را کاهش می دهند. محمدی و همکاران (۱۹)، نیز با به کار بردن نانو اکسید روی بر فیلم نشاسته ای نشان دادند که درصدهای بسیار کم این نانو ذره می تواند عبور اشعه ماورا بنفش را به شدت محدود کند. به طور کلی جذب نور بالای فیلم های خوراکی وقتی که در مواد غذایی استفاده شوند می تواند مانع بسیار خوبی برای جلوگیری از نور و اکسیداسیون چربی باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر نانو اکسید روی در غلظت‌های بین ۰ تا ۵٪ در بافت فیلم ژلاتین ماهی وارد شده و خواص عمومی و اختصاصی فیلم‌های خوراکی ارزیابی شد. افزودن نانو ذرات میزان قابلیت جذب آب و همچنین حلالیت فیلم‌ها و محتوای رطوبت آن‌ها را کاهش داد. نتایج نشان می‌دهد که نانو ذرات باعث کاهش عبور اکسیژن و بخار آب شده و همچنین به خوبی خواص مکانیکی فیلم‌ها را افزایش دادند. جستجوی گروه‌های عاملی به کمک تکنیک FTIR نشان داد که کلیه این تعاملات فیزیکی بوده و با ورود نانو ذرات به بافت فیلم ژلاتین ماهی خواص آن‌را به خوبی در درصدهای بسیار پایین تحت تاثیر قرار داده است. این نانو ذرات علاوه بر این که خوراکی هستند قابلیت جذب تا ۱۰۰٪ نور در ناحیه ماوراء بنفش را دارا می‌باشند. از طرفی خواص ممانعت

- 17) Gómez-Guillén, M.C., Ihl, M., Bifani, V., Silva, A., Montero, P., (2007). Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae* Turcz). *Food Hydrocolloids* 21(7), 1133-1143.
- 18) Hazaveh, P., Mohammadi Nafchi, A., Abbaspour, H., (2015). The effects of sugars on moisture sorption isotherm and functional properties of cold water fish gelatin films. *International Journal of Biological Macromolecules* 79, 370-376.
- 19) Mohammadi Nafchi, A., Moradpour, M., Saeidi, M., Alias, A.K., (2014). Effects of nanorod-rich ZnO on rheological, sorption isotherm, and physicochemical properties of bovine gelatin films. *LWT - Food Science and Technology* 58(1), 142-149.
- 20) Cao, N., Yang, X., Fu, Y., (2009). Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids* 23(3), 729-735.
- 21) Akbariazam, M., Ahmadi, M., Javadian, N., Mohammadi Nafchi, A., (2016). Fabrication and characterization of soluble soybean polysaccharide and nanorod-rich ZnO bionanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules* 89, 369-375.
- 22) Ghazihoseini, S., Alipoormazandarani, N., Mohammadi Nafchi, A., (2015). The Effects of Nano-SiO<sub>2</sub> on Mechanical, Barrier, and Moisture Sorption Isotherm Models of Novel Soluble Soybean Polysaccharide Films, *International Journal of Food Engineering*, p. 833.
- 23) Yakimets, I., Wellner, N., Smith, A.C., Wilson, R.H., Farhat, I., Mitchell, J., (2005). Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. *Polymer* 46(26), 12577-12585.
- 24) Yu, D., Cai, R., Liu, Z., (2004). Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60(7), 1617-1624.
- 25) Zeppa, C., Gouanvé, F., Espuche, E., (2009). Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: Thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science* 112(4), 2044-2056.
- 26) Alipoormazandarani, N., Ghazihoseini, S., Mohammadi Nafchi, A., (2015). Preparation and characterization of novel bionanocomposite based on soluble soybean polysaccharide and halloysite nanoclay. *Carbohydrate Polymers* 134, 745-751.
- 6) Bower, C.K., Avena-Bustillos, R.J., Olsen, C.W., McHugh, T.H., Bechtel, P.J., (2006). Characterization of Fish-Skin Gelatin Gels and Films Containing the Antimicrobial Enzyme Lysozyme. *Journal of Food Science* 71(5), M141-M145.
- 7) Andreuccetti, C., Carvalho, R.A., Grosso, C.R.F., (2009). Effect of hydrophobic plasticizers on functional properties of gelatin-based films. *Food Research International* 42(8), 1113-1121.
- 8) Mohammadi Nafchi, A., Karim, A.A., (2013). Mechanical, Barrier, Physicochemical, and Heat Seal Properties of Starch Films Filled with Nanoparticles. *Journal of Nano Research* 25, 90-100.
- 9) Park, J.W., Scott Whiteside, W., Cho, S.Y., (2008). Mechanical and water vapor barrier properties of extruded and heat-pressed gelatin films. *LWT - Food Science and Technology* 41(4), 692-700.
- 10) Yu, J., Yang, J., Liu, B., Ma, X., (2009). Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. *Bioresource Technology* 100(11), 2832-2841.
- 11) Lee, K.Y., Shim, J., Lee, H.G., (2004). Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. *Carbohydrate Polymers* 56(2), 251-254.
- 12) Shaili, T., Abdorreza, M.N., Fariborz, N., (2015). Functional, thermal, and antimicrobial properties of soluble soybean polysaccharide biocomposites reinforced by nano TiO<sub>2</sub>. *Carbohydrate Polymers* 134, 726-731.
- 13) Oladzadabbasabadi, N., Ebadi, S., Mohammadi Nafchi, A., Karim, A.A., Kiahosseini, S.R., (2017). Functional properties of dually modified sago starch/ $\kappa$ -carrageenan films: An alternative to gelatin in pharmaceutical capsules. *Carbohydrate Polymers* 160, 43-51.
- 14) Li, X.H., Xing, Y.G., Li, W.L., Jiang, Y.H., Ding, Y.L., (2010). Antibacterial and Physical Properties of Poly(vinyl chloride)-based Film Coated with ZnO Nanoparticles. *Food Science and Technology International* 16(3), 225-232.
- 15) Maizura, M., Fazilah, A., Norziah, M.H., Karim, A.A., (2007). Antibacterial Activity and Mechanical Properties of Partially Hydrolyzed Sago Starch-Alginate Edible Film Containing Lemongrass Oil. *Journal of Food Science* 72(6), C324-C330.
- 16) McHugh, T.H., Avena-Bustillos, R., Krochta, J., (1993). Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *Journal of Food Science* 58(4), 899-903.