Archive of SID

مهندسی بیوسیستم ایران، دورهٔ ۴۶، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۴ (ص ۳۵۴- ۳۴۷)

تهیه و بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی، و ضدمیکروبی فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن سبک حاوی نانوذرات نقره، اکسید روی، و اکسید مس

سیدهادی پیغمبردوست[1*]، سمیرا دهقانی[2]، سیدجمال‌الدین پیغمبردوست[3]

۱. دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکدهٔ کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز

۲. کارشناس ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکدهٔ کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز

۳. استادیار گروه علوم و تکنولوژی پلیمر، دانشکدهٔ مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز

(تاریخ دریافت : ۱۳۹۴/۱/۱۸- تاریخ تصویب : ۱۳۹۴/۳/۲۳)

چکیده

هدف از این مطالعه تولید فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایهٔ پلی‌اتیلن سبک حاوی نانوذرات فلزی شامل نقره (Ag)، اکسید روی (ZnO)، و اکسید مس (CuO) و بررسی خواص مکانیکی و ضدمیکروبی آنها به‌عنوان فیلم‌های فعال در بسته‌بندی مواد غذایی برای کاهش شدت فرایندهای لازم در صنایع غذایی و میزان نگهدارنده‌های شیمیایی در غذا بود. در این پژوهش نانوذرات فلزی با یک‌درصد وزنی به فیلم‌های پلی‌اتیلنی که به روش اکستروژن مذاب تهیه شدند، اضافه شد. برای بررسی مورفولوژی سطح شکست نانوکامپوزیت از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. خواص مکانیکی فیلم با اندازه‌گیری استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطهٔ شکست بررسی شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی پخش همگن نانوذرات را در بافت پلیمری نشان داد. بررسی خواص مکانیکی فیلم‌ها نشان داد که فیلم‌های حاوی Ag بالاترین استحکام کششی و فیلم‌های حاوی CuO بیشترین ازدیاد طول تا نقطهٔ شکست را داشتند. فیلم‌های دارای نانوذرات ZnO بیشترین میزان اشعهٔ فرابنفش را جذب کردند. در بررسی خواص ضدمیکروبی فیلم‌ها که به روش شمارش کلنی انجام شد، کاهش ۹۹/۹ و ۹۰درصدی به ترتیب در تعداد باکتری‌های اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس‌اورئوس برای همهٔ فیلم‌ها مشاهده شد. نانوذرات ZnO در مقابل استافیلوکوکوس‌اورئوس و نانوذرات CuO و Ag در برابر اشریشیاکلی مؤثرتر بودند.

کلیدواژگان: اکسید روی، اکسید مس، بسته‌بندی فعال، خواص ضدمیکروبی، نانوذرات فلزی نقره.

مقدمه

فرایند بسته‌بندی موقعیت خاصی را در صنایع غذایی به‌خود اختصاص داده است. انتخاب مواد و سیستم‌های بسته‌بندی مناسب بخش جدایی‌ناپذیر در فراوری غذا و طراحی محصول است. بخش بسته‌بندی صنعت مهم جهانی است که حدود ۲درصد از تولید ناخالص ملی کشورهای توسعه‌یافته را به‌خود اختصاص داده است. پیش‌بینی‌ها نشان می‌دهد که مقدار و اهمیت این بخش در حال افزایش است (Ahvenaine, 2003). هدف از بسته‌بندی فعال افزایش حفاظت از مواد غذایی و آشامیدنی موجود در بسته است. نکتهٔ اساسی در تعریف بسته‌بندی فعال این است که علاوه بر اهداف اولیهٔ هر بسته‌بندی، یعنی دربرگیری، حفاظت، راحتی مصرف، و ایجاد ارتباط، نقش مهم دیگری در مواد غذایی برعهده داشته باشد. تمرکز اصلی بسته‌بندی فعال بر تطابق خواص بسته‌بندی با خواص غذاست. نتیجهٔ این تطبیق، بهینه‌سازی ماندگاری، فرایندها، فرمولاسیون، و عرضه است که قبلاً غیرممکن بود. با افزودن موانع می‌توان موجب بهبود ایمنی بسته‌بندی غذا شد که این زمینهٔ پیشرفت بسته‌بندی ضدمیکروبی از مراحل ابتدایی تا حالت پیشرفتهٔ امروزی است (Rooney, 1995). محققان در حال بررسی انواع متفاوتی از پلیمرها به‌عنوان فیلم پایه برای تولید این نوع بسته‌بندی هستند. پلی‌اتیلن با طیف گسترده‌ای از خواص فیزیکی در بسیاری از موارد کاربرد دارد. دلیل اساسی انطباق آن با کاربردهای گوناگون، در پیکربندی نیمه‌بلورین آن نهفته است که می‌تواند در کنترل متغیرهای مولکولی و فرایندی باشد. امروزه مواد فلزی با ساختار میکرو و نانو در پلیمرهای در تماس با مواد غذایی برای افزایش خواص مکانیکی و بهبود خواص ایجاد مانع و برای جلوگیری از کاهش تخریب نوری پلاستیک اضافه می‌شوند. محققان بسیاری خواص ضدمیکروبی نانوذرات فلزی را مطالعه کرده‌اند (Bruna *et al*, 2012; Liorens *et al*, 2011; Liu *et al*, 2009). در میان کاتیون‌های فلزی، یون

* نویسندهٔ مسئول: peighambardoust@tabrizu.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

نقره به‌عنوان دارابودن بیشترین خاصیت ضدمیکروبی در مقابل طیف گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌ها شناخته شده است (Rhim *et al*, 2013). به‌طوری‌که علاوه بر باکتری‌ها، روی قارچ‌ها و ویروس‌ها هم مؤثر است. خاصیت ضدمیکروبی آن درازمدت است و فرآریت کمی دارد. از سوی دیگر سمیّت آن برای سلول‌های یوکاریوت[1] کم است و می‌توان آن را به انواع پلاستیک افزود (Zhou *et al*, 2011). Zapata *et al*. (2011) نانوذرات نقره را روی فیلم پلی‌اتیلنی نشاندند و مشاهده کردند که خاصیت ضدمیکروبی فیلم با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می‌یابد، اگرچه پخش همگن‌تر نانوذرات در درصدهای وزنی پایین‌تر امکان‌پذیر است.Jokar *et al*. (2010) نانوذرات نقره را در فیلم پلی‌اتیلن دانسیتهٔ پایین به‌کار گرفتند و خواص ضدمیکروبی فیلم را در غلظت‌های بالاتر از ۶/۶۹ پی‌پی‌ام علیه باکتری استافیلوکوکوس‌اورئوس، اشریشیاکلی، و مخمر کاندیدا آلبیکنز مشاهده کردند. حضور نانوذرات نقره در این فیلم تغییر معنی‌داری در خواص مکانیکی فیلم ایجاد نکرد. اما مقادیر بالایی از نانوذرات می‌تواند موجب تضعیف خواص مکانیکی فیلم شود. مس از مواد معدنی ضروری موجود در اکثر مواد غذایی است که معمولاً به حالت یونی است و در بیشتر مواد در غلظت کمتر از ۲ میلی‌گرم در کیلوگرم وجود دارد. در غلظت‌های کم، مس برای پروتئین‌های فلزی و آنزیم‌ها کوفاکتور است و همچنین خاصیت شدید ضدمیکروبی دارد (Liorens *et al*., 2011). *et al*. (2012) Bruna خاک رس نوع مونتموریلونیت را با نانوذرات مس به روش تبادل کاتیونی اصلاح کردند و در فیلم پلی‌اتیلن دانسیتهٔ پایین قرار دادند. علاوه بر ایجاد خاصیت ضدمیکروبی، افزایش مقدار این نانوذرات موجب بهبود مقاومت حرارتی فیلم شد. با این‌حال هیچ تغییر معنی‌داری در مقاومت مکانیکی فیلم مشاهده نشد. روی مادهٔ معدنی کم‌مقداری است که در بیشتر غذاها وجود دارد و برای فعالیت تعداد زیادی از آنزیم‌ها ضروری است. نانوذرات روی نیز خاصیت ضدمیکروبی و مزیت‌هایی همچون قیمت ارزان، ظاهر سفید، و مقاومت به اشعهٔ فرابنفش بر نقره دارند (Shankar *et al*., 2014). آنها همچنین کاربردهای بسیار متنوعی دارند و می‌توانند روی مواد معدنی مانند هیدروکسید آپاتیت بارگذاری شوند و فعالیت ضدمیکروبی علیه انواع باکتری‌ها نشان دهند (Brody *et al*., 2001; Liorens *et al*., 2011). Chae *et al*. (2005) فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌استایرن حاوی نانوذرات اکسید روی تهیه و گزارش کردند که عبور اشعهٔ فرابنفش با افزایش مقدار نانوذرات اکسید روی کاهش یافت. همچنین خواص مکانیکی فیلم اندکی با افزودن نانوذرات اکسید روی کاهش یافت. Emamifar *et al*. (2010) نیز به مقایسهٔ کیفیت آب پرتقال در حضور جداگانهٔ نانوذرات نقره و روی در فیلم‌های پلی‌اتیلنی پرداختند و مشاهده کردند که خاصیت ضدمیکروبی نقره بیش از روی است. برخی از محققان مانند Wang *et al*. (2012) به بررسی خواص فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر در حضور نانوذرات فلزی پرداختند. در پژوهش حاضر، سه نوع نانوذرهٔ فلزی نقره، اکسید روی، و اکسید مس با درصدهای وزنی مشخص‌شده به پلی‌اتیلن سبک افزوده شدند. فیلم‌های نهایی به روش اکستروژن مذاب تهیه و خواص گوناگون آنها بررسی و مقایسه شد. هدف اصلی از انجام این پژوهش بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی، و ضدمیکروبی فیلم‌های فعال نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات نقره، اکسید روی، و اکسید مس بود.

مواد و روش‌ها

مواد استفاده‌شده در تهیهٔ فیلم

در این تحقیق از پلیمر پلی‌اتیلن دانسیته پایین LH0075 پتروشیمی بندر امام استفاده شد. نانوذرات نقره در اندازهٔ ۳۵ نانومتر، نانوذرات اکسیدروی محصول شرکت TECNAN اسپانیا با میانگین اندازهٔ ذرات ۳۰-۲۰ نانومتر و نانوذرات اکسید مس در اندازهٔ کمتر از ۵۰ نانومتر از شرکت نوترینو چین خریداری شدند.

مواد استفاده‌شده در آنالیزهای میکروبی

برای آنالیزهای میکروبی از باکتری اشرشیاکلی ATCC 25922 به‌عنوان نمایندهٔ میکروارگانیسم‌های گرم منفی و از باکتری استافیلوکوکوس اورئوس ATCC 29523 به‌عنوان نمایندهٔ میکروارگانیسم‌های گرم مثبت استفاده شد که از بخش میکروب‌شناسی دانشکدهٔ پزشکی دانشگاه علوم پزشکی تبریز تهیه شدند. برای کشت این دو میکروارگانیسم، از محیط‌های کشت اختصاصی وایولت رِدبایل دکستروز آگار[2] برای کشت اشریشیاکلی و محیط کشت مانیتول سالت آگار[3] برای استافیلوکوکوس‌اورئوس استفاده شد. محیط کشت مانیتول سالت آگار از شرکت میرمدیا ایران و محیط کشت وایولت ردبایل آگار از شرکت شارلو ایتالیا تهیه شد.

1. Eukaryote

2. Violet Red Bile Dextrose Agar (VRBDA)
3. Mannitol Salt Agar (MSA)

www.SID.ir

Archive of SID

روش تهیهٔ فیلم‌های نانوکامپوزیت

برای مخلوط‌کردن مواد اولیه و انجام فرایند اکستروژن و تهیهٔ نانوکامپوزیت مورد نظر، از اکسترودری با نام تجاری SM PLATEK ساخت کره استفاده شد. درجهٔ حرارت مناطق گوناگون اکسترودر از قسمت تغذیه تا خروجی به ترتیب در ۱۲۵، ۱۴۵، ۱۵۵، ۱۷۰، ۱۸۵، ۱۹۵، ۱۹۵، و۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد تنظیم شد. فشار اکسترودر ۱۲٫۵ بار و دمای ذوب ۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد بود. پس از اطمینان از تمیزشدن مسیر و ایجاد شرایط مناسب، پلی‌اتیلن و نانوذرات فلزی (در درصدهای وزنی ۰٫۵ و ۱درصد) به‌خوبی با هم مخلوط و ازطریق قیف تغذیه وارد محفظهٔ اکسترودر شد. مواد طی عبور از داخل اکسترودر ذوب و با اعمال انواع نیروهای برشی و فشار به‌طور کامل با هم مخلوط شدند. مذاب حاصل به‌صورت رشته از قالب انتهایی اکسترودر خارج و پس از عبور از حوضچهٔ آب سرد برای خنک‌شدن، وارد دستگاه گرانول‌ساز شد. در بخش تولید فیلم نیز از نوعی اکسترودر دوپیچه همانند اکسترودر بخش کامپاند با نام تجاری Ghioldys.r.l ساخت ایتالیا استفاده شد. در این مرحله گرانول‌های تهیه‌شده از قسمت تغذیه وارد دستگاه شدند و بعد از حرارت‌دهی و اختلاط، به‌صورت فیلمی نازک روی غلتک خنک‌کننده پخش و همزمان با خنک‌شدن با چند غلتک سرد متوالی[1] کشیده شدند و در انتهای دستگاه به دور لوله‌ای چرخانده شدند. دمای نواحی متفاوت این اکسترودر نیز به ترتیب ۲۳۹، ۲۳۹، ۲۲۳، ۲۲۳، ۲۱۸، ۲۱۵، ۱۸۵ درجهٔ سانتی‌گراد بود (Emamifar *et al*., 2010).

تعیین مشخصات فیلم‌های نانوکامپوزیتی

میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای بررسی سطح شکست نمونه‌ها، آنها به‌مدت نیم‌ساعت در نیتروژن مایع ترد و سپس شکسته شدند تا سطح شکست تازه در آنها ایجاد شود. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی[2] استفاده‌شده در این تحقیق، دستگاه موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت Tescan جمهوری چک بود. تفکیک‌پذیری این دستگاه تا ۱ نانومتر و قدرت بزرگنمایی آن تا ۱ میلیون برابر با اعمال ولتاژ ۳۰ کیلوولت بود. برای مقایسهٔ نحوهٔ پخش نانوذرات و اطمینان از عدم تجمع و آگلومریزاسیون آنها، از آنالیز نقشهٔ اشعهٔ ایکس استفاده شد (Li & Li 2010).

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

برای ارزیابی خواص مکانیکی فیلم‌ها، دو پارامتر استحکام کششی فیلم (TS) و درصد ازدیاد طول تا نقطهٔ شکست (E) در دمای اتاق با روش استاندارد ASTM D882 اصلاح‌شده اندازه‌گیری شد. در این آزمون از دستگاه ماشین آزمون عمومی (اینستران) (Tiniusolsen مدل H10KS 0721، انگلستان) موجود در معاونت غذا و داروی شهرستان ارومیه استفاده شد.

آنالیزهای میزان جذب فرابنفش

میزان جذب اشعهٔ فرابنفش با طیف‌سنج ANALYTIKAJENA مدل Specord 250 (آلمان) در محدودهٔ ۹۰۰-۳۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. فیلم پلی‌اتیلن خالص به‌عنوان مرجع مقایسه در نظر گرفته شد (Seo *et al*., 2011).

آنالیزهای میکروبی

ابتدا میکروارگانیسم‌ها برای رسیدن به تعداد اولیهٔ مطلوب در نوترینت براث استریل کشت داده و به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجهٔ سانتی‌گراد گرمخانه‌گذاری شدند. فیلم‌های تولیدشده به‌صورت دایره‌هایی با قطر ۵ سانتی‌متر با ضخامت یکسان ۵ ± ۴۵ میکرومتر بریده شد و با الکل ۷۰ درجه هر دو سمت آن کاملاً تمیز شد و در داخل فالکون‌های ۱۵ سی‌سی حاوی اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس‌اورئوس اضافه شدند. فالکون‌های حاوی فیلم و میکروارگانیسم‌ها به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجهٔ سانتی‌گراد گرمخانه‌گذاری شدند. برای شمارش تعداد کلنی‌های تشکیل‌شده در واحد میلی‌لیتر (cfu/ml)، رقت‌هایی تا 10^{-6}یا 10^{-7} تهیه شد. سپس با کمک نمونه‌بردار ۱۰۰میکرومتری، ۰٫۱ سی‌سی از محلول میکروبی حاوی فیلم برداشته شد، سپس روی محیط مربوط (وایولت ردبایل دکستروز آگار برای اشریشیاکلی و مانیتول سالت آگار برای استافیلوکوکوس‌اورئوس) ریخته و با سیم پخش‌کن استریل به‌طور یکنواخت روی محیط کشت پخش شد و به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجهٔ سانتی‌گراد گرمخانه‌گذاری شد. بعد از ۲۴ ساعت تعداد کلنی‌های تشکیل‌شده شمارش و در رقت مشخص ضرب شد. هر کشت به‌صورت دو تکرار و در دو رقت متوالی انجام شد (Hong & Rhim, 2012).

آنالیزهای آماری

در این پژوهش برای آنالیز آماری از نرم‌افزار Minitab۱۶ و تحلیل و ارزیابی One Way ANOVA در سطح احتمال ۵درصد ($p<۰/۰۵$) و آزمون توکی برای تأیید وجود اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها استفاده شد.

1. Chill-Rolls
2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

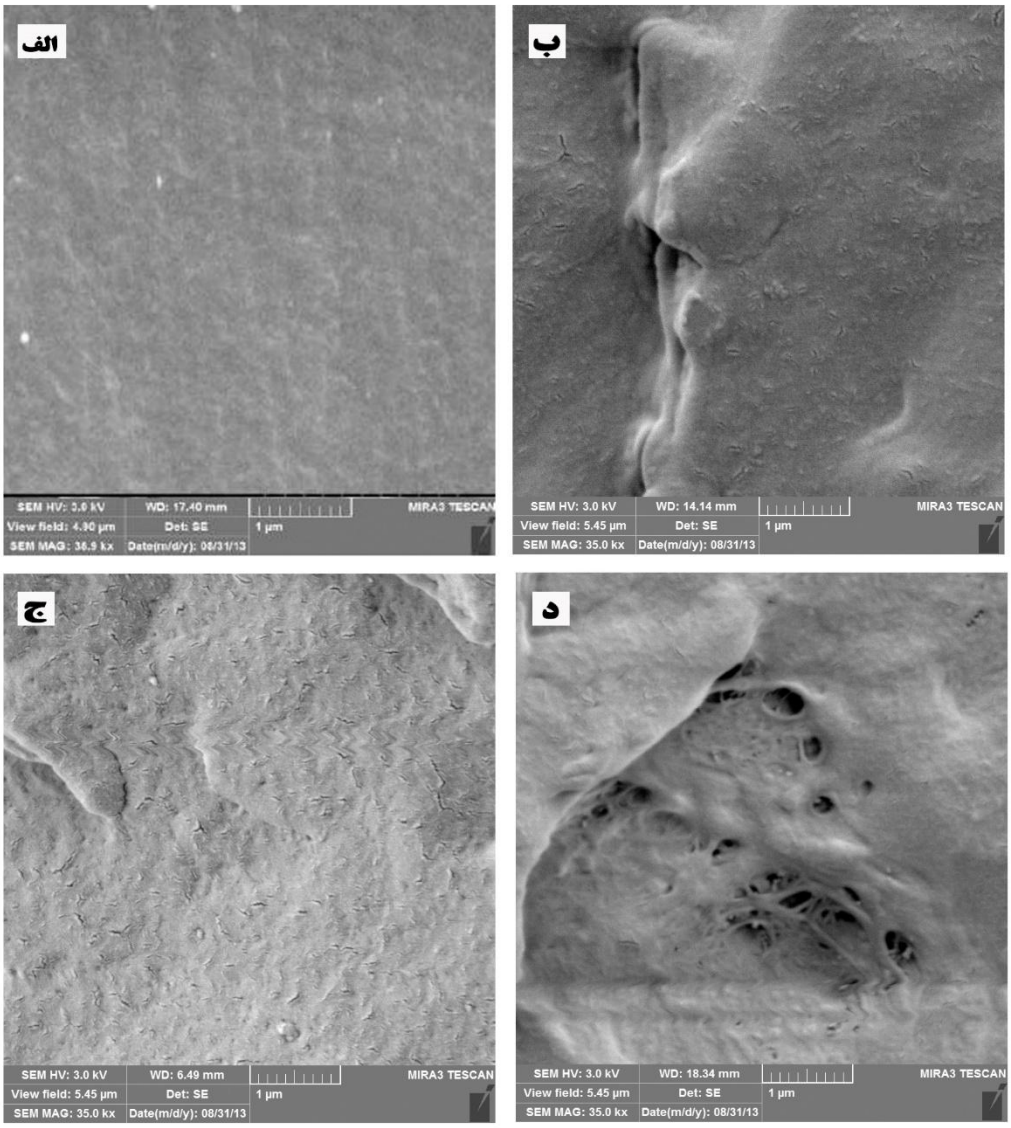
www.SID.ir

Archive of SID

نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۱ مورفولوژی سطح شکست همگن پلی‌اتیلن خالص را در مقایسه با نمونه‌های نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد. سطح شکست تقریباً ناهمگن نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند نشان از تغییر بافت ناشی از حضور نانوذرات فلزی باشد به‌طوری که در پژوهشی مشابه Li *et al.* (2009) با استفاده از همزن اولتراسونیک از میزان توده‌ای‌شدن نانوذرات کاستند و با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دادند که با کاهش توده‌ای‌شدن، مورفولوژی سطح شکست نیز همگن‌تر شد.

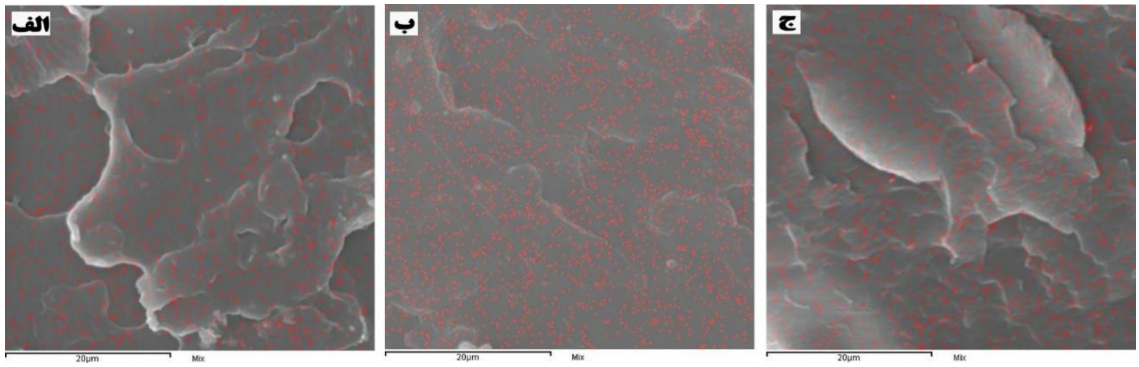


شکل۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی سطح شکست: الف) پلی‌اتیلن سبک خالص، ب) نانوکامپوزیت حاوی ۰/۵درصد نانونقره، ج) نانوکامپوزیت حاوی ۰/۵درصد نانواکسید روی، و د) نانوکامپوزیت حاوی ۰/۵درصد نانواکسید مس

برای اطمینان از نحوهٔ پخش مناسب نانوذرات در بافت پلیمری، نقشهٔ اشعهٔ ایکس از نمونه‌ها نیز تهیه شد. شکل ۲ (الف، ب، و ج) نشان‌دهندهٔ نقشهٔ اشعهٔ ایکس نانوذرات در نانوکامپوزیت‌ها است، همانطور که مشاهده می‌شود تقریباً نحوهٔ پخش نانوذرات مناسب است و تجمع و آگلومریزاسیون در مناطق متفاوت سطح شکست ظاهراً مشاهده نمی‌شود. البته این می‌تواند به‌علت کم‌بودن میزان نانوذرهٔ مصرفی باشد. در این راستا محققانی مانند Seo *et al.* (2011)، Emamifar *et al.* (2010)، و Zapata *et al.*(2011) به این نتیجه رسیدند که افزودن نانوذرات از یک مقادیر خاص به بعد موجب پخش‌نشدن مناسب آنها و حتی موجب کاهش خاصیت ضدمیکروبی فیلم نیز خواهد شد که این می‌تواند ناشی از آگلومریزاسیون و درواقع کاهش به نسبت حجم کلی نانوذرات باشد.

www.SID.ir

Archive of SID

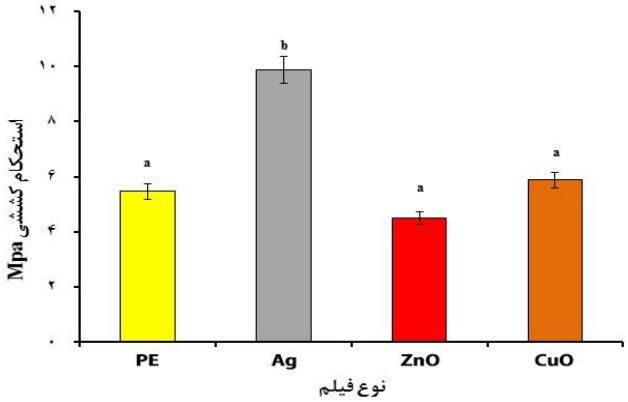


شکل۲. تصاویر نقشهٔ ایکس مورفولوژی سطح شکست: الف) نانوکامپوزیت حاوی ۱درصد نانوذرات اکسید روی، ب) نانوکامپوزیت حاوی ۱درصد نانوذرات نقره، و ج) نانوکامپوزیت حاوی ۱درصد نانوذرات اکسید مس

نتایج حاصل از اندازه‌گیری خواص مکانیکی

در این پژوهش برای بررسی تأثیر نانوذرات فلزی بر خواص مکانیکی فیلم، دو پارامتر استحکام کششی و ازدیاد طول اندازه‌گیری شدند. استحکام کششی یک نمونه معمولاً به‌عنوان حداکثر نیروی اندازه‌گیری‌شده وارد بر سطح مقطع اولیهٔ نمونه در آزمون کششی گزارش می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، افزودن نانوذرات اکسید روی و اکسید مس موجب کاهش استحکام کششی فیلم می‌شود که این تأثیر از نظر آماری معنی‌دار نیست ($p>0/05$) ولی تأثیر افزایش نانوذرات نقره از نظر آماری معنی‌دار است ($P<0/05$). تأثیرنداشتن نانوذرات اکسید روی و اکسید مس می‌تواند ناشی از نبود پیوند شیمیایی قوی بین نانوذرات و بافت پلیمر و یا پخش‌نشدن مناسب نانوذرات باشد که حتی به مورفولوژی بافت زبرتر نیز منجر شده است که در این صورت تنش اعمال‌شده بر نانوکامپوزیت به‌خوبی منتقل نشده است. بنابراین ممکن است حتی استحکام فیلم کاهش یابد (Li & Li, 2010). در این راستا Li *et al.* (2009) با تأکید بر وجودنداشتن اتصال کافی بین نانوذرات و بافت پلیمر، با اصلاح نانوذرات اکسید روی توسط ترکیبی به نام سیلان اتصال بین نانوذرات و پلیمر را تقویت کردند و باعث ایجاد مورفولوژی بافت همگن‌تر نانوکامپوزیت و افزایش خواص مکانیکی فیلم پلی‌اتیلنی شدند.

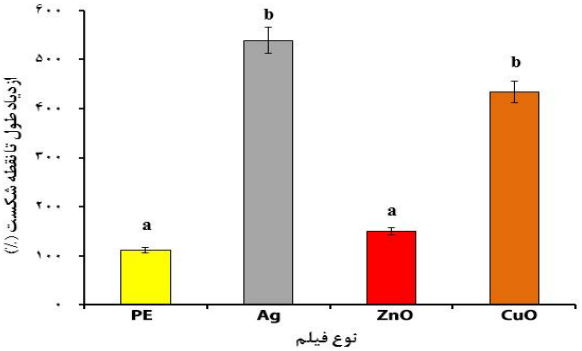
ویژگی دیگر ازدیاد طول تا نقطهٔ شکست است که در نمونه‌های پلی‌اتیلن می‌تواند به‌صورت کرنش مشاهده‌شده (ε_b)، درصد کرنش، و یا نسبت کشش (λ_b) بلافاصله قبل از شکست نمونه گزارش شود که در این پژوهش به‌صورت درصد کرنش بیان شده است. افزودن هر سه نانوذره به فیلم پلی‌اتیلنی موجب افزایش پارامتر ازدیاد طول تا نقطهٔ شکست شد (شکل ۴). آنالیزهای آماری نشان‌دهندهٔ تأثیر معنی‌دار افزودن نانوذرات نقره و اکسید مس در افزایش این پارامتر است. این افزایش نیز می‌تواند با عدم اتصال قوی بین نانوذرات و رشته‌های پلیمر توجیه‌پذیر باشد، به‌عبارت دیگر حضور نانوذرات در قابلیت حرکت مولکول‌های طویل پلیمر تداخلی ایجاد نکرده است، حتی در لغزیدن آنها روی همدیگر هم مؤثر بوده است (Bruna *et al*, 2012). استحکام فیزیکی فیلم می‌تواند در تعیین فیلم ضدمیکروبی مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی با اشکال متفاوت و لبه‌های تیز یا شرایط حمل‌ونقل دشوار کمک کند (Rooney, 1995).



شکل۳. تأثیر افزودن۱درصد نانوذرات فلزی بر میزان استحکام کششی فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن سبک

*حروف یکسان نشان‌دهندهٔ عدم تفاوت معنی‌دار است.

بازه‌های خطا نشان‌دهندهٔ انحراف معیار با احتمال آماری ۹۵درصد است.



شکل ۴. تأثیر افزودن ۱درصد نانوذرات فلزی بر میزان ازدیاد طول تا نقطهٔ شکست فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن سبک

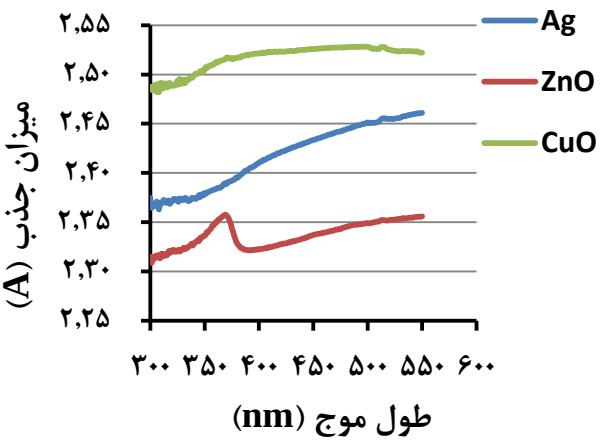
*حروف یکسان نشان‌دهندهٔ عدم تفاوت معنی‌دار است؛ بازه‌های خطا نشان‌دهندهٔ انحراف معیار با احتمال آماری ۹۵درصد است.

www.SID.ir

Archive of SID

نتایج حاصل از میزان جذب اشعهٔ فرابنفش

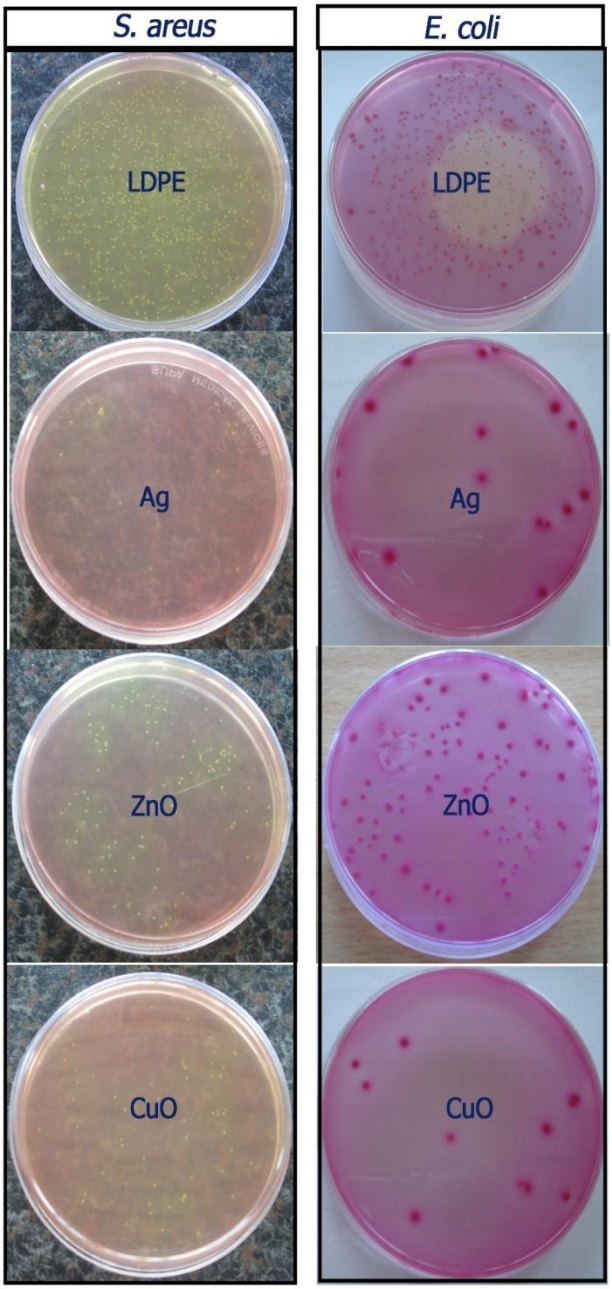
در زمینهٔ اشعهٔ فرابنفش دو عامل مهم و متضاد در بسته‌بندی مواد غذایی باید در نظر گرفته شود. اولین عامل حساسیت مادهٔ غذایی بسته‌بندی‌شده به نسبت تأثیرات تحریک‌کنندهٔ این اشعه در تسریع انواع فسادهای شیمیایی است که در این حالت فیلم‌های نانوکامپوزیتی با حداقل میزان عبور اشعه می‌تواند مفید باشد. از سوی دیگر امروزه از این اشعه برای ضدعفونی‌کردن فیلم‌های بسته‌بندی، تجهیزات، و یا خود غذا استفاده می‌شود که در این حالت فیلم‌هایی با حداکثر عبور باید استفاده شوند. بنابراین در انتخاب و به‌کارگیری فیلم‌های بسته‌بندی فعال باید شرایطی همچون فراوری مادهٔ غذایی، فسادهای محتمل، و شرایط نگهداری در نظر گرفته شود (Tewari & Juneja, 2007). شکل ۵ نشان‌دهندهٔ تأثیر نوع نانوذرات فلزی موجود در نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده بر میزان جذب اشعهٔ فرابنفش در محدودهٔ ۹۰۰-۳۰۰ نانومتر است. پیک جذبی ایجادشده در منحنی فیلم نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات اکسید روی در محدودهٔ ۳۷۰-۳۵۰ نانومتر است که نشان‌دهندهٔ ویژگی منحصربه‌فرد جذب اشعهٔ فرابنفش توسط این ترکیب فلزی است. این نتیجه با یافته‌های Bajpai *et al.* (2009) و Seo *et al.* (2011) مطابقت می‌کند که این محققان نیز وجود پیک جذبی نانوذرات اکسید روی را در این محدوده گزارش کردند. جذب بالای اشعهٔ فرابنفش توسط این فیلم‌های نانوکامپوزیتی موجب استحکام نوری آنها و کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی و آرایشی و پوشش پلاستیک‌ها شده‌است. وجودنداشتن پیک جذبی در فیلم‌های حاوی دو نانوذرهٔ دیگر نشان می‌دهد که تقریباً جذب فرابنفش ندارند و قابلیت استفاده در فرایندهایی را دارند که نیاز به عبور فرابنفش در آنها ضروری است.



شکل ۵. نمودار مقایسهٔ میزان جذب اشعهٔ فرابنفش در سه نوع فیلم نانوکامپوزیتی حاوی۱درصد نانوذره در محدودهٔ طول موج ۳۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر

نتایج حاصل از آزمایش‌های میکروبی

با توجه به تعداد اولیهٔ هر دو باکتری (تعداد اولیهٔ اشریشیاکلی برابر $۷/۳\times۱۰^{۹}$ و تعداد اولیهٔ استافیلوکوکوس‌اورئوس ۸×۱۰^{۸} بوده است) و یافته‌های جدول ۱، هر سه نانوذره موجب کاهش ۹۰درصدی در تعداد اولیهٔ هر دو باکتری شدند. شکل ۶ میزان کاهش کیفی تعداد کلنی را در حضور سه نانوذره در مقایسه با پلی‌اتیلن خالص نشان می‌دهد.



شکل ۶. تعداد کلنی مشاهده‌شده در حضور LDPE (کنترل) و نانوکامپوزیت‌های حاوی یک‌درصد نقره، اکسید روی، و اکسید مس برای دو میکروارگانیسم استافیلوکوکوس‌اورئوس (ستون سمت چپ) و اشریشیاکلی (ستون سمت راست)

www.SID.ir

Archive of SID

نانوذرات اکسید روی به‌طور معنی‌داری ($p<۰/۰۰۱$) باعث کاهش تعداد کلنی‌های باکتری استافیلوکوکوس‌اورئوس به نسبت دو نانوذرهٔ دیگر شدند. در صورتی‌که بین عملکرد نقره و اکسید مس تفاوت معنی‌داری وجود نداشت. اما در کاهش اشریشیاکلی به ترتیب نانوذرات نقره، اکسید مس، و اکسید روی مؤثر بودند. علت این تفاوت در عملکرد نانوذرات در برابر باکتری‌ها شاید به نوع مکانیسم ضد میکروبی آنها مربوط باشد. با اینکه در منابع موجود بررسی مقایسه‌ای چندانی بین خاصیت ضد میکروبی نانوذرات انجام نشده است، با این حال یافته‌های Li *et al*. (2009) نشان می‌دهد که خاصیت ضدباکتریایی اکسید روی در برابر استافیلوکوکوس‌اورئوس بیش از اشریشیاکلی است که این احتمالاً به علت تفاوت در ساختار غشای سلولی باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی و یا تفاوت در حساسیت این غشا به نسبت پراکسید هیدروژن تولیدشده از سطح نانوذرات اکسید روی باشد. از سوی دیگر نانوذرات نقره شاید به‌دلیل ایجاد حفره در غشای باکتری‌های گرم منفی مانند اشریشیاکلی در مقابله با آنها موفق‌تر از نانوذرات دیگر بوده‌اند که این استدلال با یافته‌های Emamifar *et al*. (2010) مطابقت دارد.

جدول ۱. نتایج شمارش کلنی‌های رشدیافته در حضور فیلم‌های نانوکامپوزیتی

نوع نانوکامپوزیت	لگاریتم تعداد کلنی اشریشیاکلی $۱۰^{۸}$	لگاریتم تعداد کلنی استافیلوکوکوس اورئوس $۱۰^{۷}$
نقره	$۰/۲\pm۰/۱^{a}$	$۱/۷\pm۰/۳^{b}$
اکسید روی	$۱۶\pm۰/۴^{c}$	$۰/۱\pm۰/۰۲^{a}$
اکسید مس	$۳/۶\pm۰/۳^{b}$	$۱/۴\pm۰/۳^{b}$

*حروف یکسان نشان‌دهندهٔ عدم تفاوت معنی‌دار است.

با توجه به قیمت بالای نانوذرات نقره که استفادهٔ صنعتی از آن را محدود می‌کند، می‌توان از نانوذارت اکسید روی و یا اکسید مس با درنظرگرفتن خاصیت ضدمیکروبی آنها در برابر انواع باکتری‌های گرم مثبت یا گرم منفی، در فیلم بسته‌بندی ضدمیکروبی به‌صورت مناسب استفاده کرد. مکانسیم‌های متفاوتی برای عملکرد ضدمیکروبی نانوذرات فلزی بیان شده‌است که از مهمترین آن‌ها فعالیت کاتالیزوری اکسیداسیون و احیا است که موجب تأثیر بر DNA، جایگاه فعال آنزیم‌ها، و فعالیت ریبوزوم‌ها شده است و در فعالیت‌های متابولیکی اختلال ایجاد می‌کند (Bruna *et al*, 2012; Liorens *et al*, 2011). القای گونه‌های اکسیژن فعال[1] مانند پراکسید هیدروژن، رادیکال‌های هیدروکسیل، و سوپراکسیدها (Emamifar *et al*, 2010; Li *et al*, 2009)، و آسیب به دیوارهٔ سلولی (Li *et al*, 2011) از مکانیسم‌های پیشنهادی دیگر است. در این میان برخی از محققان به بررسی تغییرات مورفولوژیکی میکروارگانیسم‌ها در حضور نانوذرات پرداخته‌اند (Liu *et al*, 2009). استفادهٔ ترکیبی از نانوذرات علاوه بر بهره‌گیری از خواص گوناگون آنها به‌صورت همزمان شاید بتواند موجب کاهش میزان مصرفی هر کدام از نانوذرات و درنتیجه تأثیرات متقابل[2] احتمالی آنها باشد.

نتیجه‌گیری

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پخش مناسب نانوذرات در بافت پلی‌اتیلن را نشان داد. نانوذرات نقره در افزایش استحکام کششی و نانوذرات نقره و اکسید مس در افزایش ازدیاد طول تا نقطهٔ شکست بیشترین تأثیر را داشتند، در حالی‌که نانوذرات اکسید روی مطابق انتظار بیشترین مقدار اشعهٔ فرابنفش در فیلم نانوکامپوزیتی را جذب کردند. فیلم‌های نانوکامپوزیتی تولیدی خاصیت ضدمیکروبی بسیار خوبی نشان دادند، به‌طوری که موجب کاهش ۹۹/۹درصدی اشریشیاکلی و کاهش ۹۰درصدی استافیلوکوکوس‌اورئوس شدند. نانوذرهٔ اکسید روی در کاهش استافیلوکوکوس‌اورئوس و نانوذرات نقره و اکسید مس در کاهش اشریشیاکلی مؤثرتر عمل کردند. هر کدام از نانوذرات‌ها در تغییر خواص فیزیکی فیلم نانوکامپوزیتی و ایجاد خاصیت ضدمیکروبی نقش متفاوتی را ایفا کردند که تأکیدی بر لزوم بررسی استفادهٔ ترکیبی از آنها برای ایجاد بهترین خواص، مطابق با نیازهای بسته‌بندی غذا است.

1. Reactive Oxygen Spicies (ROS)

2. Synergistic effects

www.SID.ir

Archive of SID

REFERENCES

Ahvenainen, R. (2003) Novel food packaging techniques. Woodhead Pub. Inc., England.

Brody, A.L., Strupinsky, E.R. & Kline, L.R. (2001) Active packaging for food applications. Florida: CRC Press LLC, Boca Raton

Bajpai, S.K., Chand, N. & Chaurasia, V. (2009) Investigation of water vapor permeability and antimicrobial property of Zinc oxide nanoparticles loaded chitosan-based edible film. *Applied polymer science*, 115(2), 674-683.

Bruna, J.E., Peñaloza, A., Guarda, A., Rodríguez, F. & Galotto, M.J. (2012) Development of MtCu2+/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity forpotential use in food packaging. *Applied Clay Science*, 58, 79-87.

Chae, D.W. & Kim, B.C. (2005) Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing. *Poymer for Advanced Technologies*, 16(11-12), 846–850.

Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M. & Soleimanian-Zad, S. (2011) Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of Lactobacillus plantarum in orange juice. *Food Control*, 22(3-4), 408-413.

Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M. & Soleimanian-Zad, S. (2010) Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of freshorange juice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(4), 742–748.

Hong, S. & Rhim, J. W. (2012) Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion. *LWT-Food Science and Technology*, 48(1), 43-51.

Jokar, M., Abdul Rahman, R., Ibrahim, N.A., Abdullah, L.C. & Ping Tan C. (2010) Melt production and antimicrobial efficiency of low-density polyethylene (LDPE)-silver nanocomposite film. *Food Bioprocess Technolgy*, 5(2), 719–728.

Li, L.H., Deng, J.C., Deng, H.R., Liu, Z.L. & Li, X.L. (2010) Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films. *Chemical Engineering*, 160(1), 378–382.

Li, S.C. & Li, Y.N. (2010) Mechanical and antimicrobial proprties of modified nano-ZnO/high density polyethylene composite films with low doped content of nano-ZnO. *Applied Polymer Science*, 116(5), 2965-2969.

Li, X., Xing, Y., Jiang, Y., Ding, Y. & Li, W. (2009) Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film toinactivate food pathogens. *Food Science and Technology*, 44(11), 2161–2168.

Li, X., Li, W., Jiang, Y., Ding, Y., Yun, J., Tang, Y. & Zhang, P. (2011) Effect of nano-ZnO-coated active packaging on quality of fresh-cut‘Fuji’ apple. *Food Science and Technology*, 46(9), 1947–1955.

Liorens, A., Lloret, E., Picouet, P.A., Trbojevich, R. & Fernandez, A. (2012) Metallic-based microand nanocompositesin food contactmaterials and activefood packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 24(1), 19-29.

Liu, Y., He, L., Mustapha, A., Li, H., Hu, Z.Q. & Lin, M. (2009) Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157:H7. *Applied Microbiology*, 107(4), 1193–1201.

Rhim, J.W., Wang, L.F. & Hong, S.I. (2013) Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. *Food Hydrocolloids*, 33(16)327-335

Rooney, M.L. (1995) Active food packaging. Australia: Blackie Academic & Professional

Seo, J., Jeon, G., Sung Jang, E., Khan, S.B. & Han, H. (2011) Preparation and properties of poly(propylene carbonate) and nanosized ZnO composite films for packaging applications. *Applied Polymer Science*, 122(2), 1101-1108.

Shankar, S., Teng, X., Li, G. & Rhim, J.W. (2014) Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite Films. Food Hydrocolloids, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.12.001

Tewari, G. & Juneja, V.K.(2007) Advances in Thermal and Non-Thermal Food Preservation: Blackwell Publishing

Wang, Y., Zhang, Q., Zhang, C. & Li, P. (2012) Characterisation and cooperative antimicrobial properties of chitosan/nano-ZnOcomposite nanofibrous membranes. *Food Chemistry*, 132(1), 419-427.

Zapata, P.A., Tamayo, L., Páez, M., Cerda, E., Azócar, I. & Rabagliatil, F.B. (2011) Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particlesproduced by metallocenic ‘‘in situ’’ polymerization: synthesis,characterization, and antimicrobial behavior. *European Polymer Journal*, 47(8), 1541–1549.

Zhou, L., Lv, S., He, G., He, Q. & Shi, B. (2011) Effect of PE/AG2O nano-packaging on the quality of apple sclices. *Journal of Food Quality*, 34(3), 171-176.

www.SID.ir