بیست و یکمین کنگره ملی
علوم و صنایع غذایی ایران
۷ تا ۹ آبان ۱۳۹۲ – دانشگاه شیراز
21st National Congress of Food Science and Technology

بررسی خصوصیات فیزیکی و ممانعتی بیونانوکامپوزیت پروتئین گاودانه حاوی نانو ذرات اکسید روی تولید شده با روش لیزر سایشی

مریم قدسی[1*]، محمد شاهدی باغ خندان ، مهدی کدیور[2]

[*]۱- دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی

۲- دانشگاه صنعتی اصفهان، اساتید گروه صنایع غذایی دانشکده کشاورزی

m.ghodsi_info@yahoo.com

چکیده: پروتئین یکی از بیوپلیمرهای ارزان قیمت است که فیلم هایی با خواص و ظاهر مناسب تشکیل می دهد. گاودانه از خانواده بقولات و یک دانه غنی از پروتئین است. فیلم بیوکامپوزیتی پروتئین گاودانه، حاوی نانو ذرات اکسید روی از افزودن ۵ w/v٪ پودر پروتئین گاودانه به همراه سطوح مختلفی از نانو ذرات اکسید روی، به آب مقطر با هدف ارتقاء بهبود خصوصیات فیزیکی وممانعتی فیلم های پروتئینی جهت افزایش ایمنی، سلامت و ماندگاری محصولات غذایی تولید شدند و از نظر ضخامت، کدورت، محتوای رطوبت، انحلال پذیری، و نفوذ پذیری نسبت به بخار آب مورد بررسی قرار گرفتند . فیلم های حاوی نانو ذرات اکسید روی تغییر معنی داری در میزان ضخامت و کدورت نسبت به فیلم شاهد نشان ندادند. نتایج نشان داد که تغییرات نفوذ پذیری نسبت به بخار آب این فیلم ها و محتوای رطوبت در سطح ۱ درصد و انحلال پذیری این فیلم ها در سطح ۵ درصد معنی دار بود.

واژه های کلیدی : *فیلم خوراکی، فیلم پروتئینی، نانو ذرات اکسید روی، خصوصیات مکانیکی، خواص عملکردی*

مقدمه:

"غذا زندگی است". به رسمیت شناختن نقش غذا و فرآیند مواد غذایی نقش بسزایی در حفظ سلامت بشر و افزایش طول زندگی او دارد. با جهانی شدن و پیشرفت های کنونی، تقاضا برای غذاهای سالم و با کیفیت بالا و از طرفی تغییرات در سلیقه مصرف کنندگان منجر به توسعه روش های ابتکاری و جدیدی در فناوری بسته بندی مواد غذایی شده است. به دلیل افزایش آگاهی افراد در این زمینه، ازدیاد آلودگی محیط زیست و همچنین نیاز به غذای سالم و محیط زیست عاری از آلودگی، استفاده از مواد زیست تجزیه پذیر بخصوص ضایعات تجدید پذیر کشاورزی گسترش یافته است [۵]. پلیمرهای زیستی به دلیل فراوانی در طبیعت و زیست تخریب پذیر بودن مورد توجه زیادی قرار گرفته اند [۴]. از طرف دیگر افت کیفیت غذا به دلیل تغییرات فیزیکوشیمیایی یا واکنش های شیمیایی است که عمدتا در اثر مهاجرت اکسیژن، مواد عطر و طعمی و مخصوصا آب بین غذا و محیط اطراف و یا درون بسته بندی ماده غذایی صورت می گیرد. بسته بندی های رایج توانایی به تاخیر انداختن افت یا جذب رطوبت بین ماده غذایی و محیط اطراف آن را دارند اما نمی توانند از انتقال رطوبت، چربی و سایر ترکیبات بین اجزاء موجود در درون بسته ماده غذایی ممانعت نمایند. فیلم ها و پوشش های خوراکی می توانند از انتقال رطوبت بین اجزاء موجود در درون بسته غذایی ممانعت نمایند. همچنین فیلم های بیوپلیمری وسیله ای بسیار خوب برای افزودن موادی مانند آنتی اکسیدان ها، مواد ضد میکروبی، رنگ ها و سایر مواد فعال هستند و پس از مصرف غذا و وارد شدن اینها به طبیعت در کوتاه مدت به آب، دی اکسید کربن و ترکیبات غیر آلی تجزیه شده و ضایعات سمی از خود در محیط باقی نمی گذارند [۸]. فیلم ها و پوشش های خوراکی از یکسو نوعی از مواد بسته بندی و از سوی دیگر جزئی از ترکیبات مواد غذایی می باشند و بصورت بالقوه می توانند عمر ماندگاری فرآورده های غذایی را افزایش دهند و باعث بهبود کیفیت سیستم های غذایی با کنترل انتقال جرم، رطوبت، نفوذ روغن، نفوذ گازهایی مانند اکسیژن، دی اکسید کربن و همچنین از دست رفتن طعم و رایحه شوند [۶]. فیلم های تهیه شده از پروتئین ها و پلی ساکاریدها دارای ویژگی های خوب مکانیکی هستند ولی بخاطر ماهیت آبدوستشان نفوذ پذیری بالایی در برابر رطوبت دارند، بنابراین به منظور بهبود عملکرد این مواد از چندین راهکار از جمله مخلوط کردن آنها با پلیمرهای سنتزی یا طبیعی دیگر، مخلوط کردن با ترکیبات آب گریز، ایجاد اتصالات عرضی و یا تبدیل آنها به کامپوزیت استفاده می کنند. اخیرا استفاده از نانو تقویت کننده ها برای تولید بیو نانوکامپوزیت ها راهکاری نوید بخش در جهت ایجاد فیلم هایی با خواص منحصر بفرد می باشد. گیاه گاودانه با نام علمی *Vicia Ervilia* از خانواده حبوبات می باشد و یک دانه غنی از پروتئین است [۵]. که در این تحقیق از نانو ذرات اکسید روی برای بهبود خصوصیات عملکردی آن استفاده شده است.

مواد و روش ها :

مواد: دانه گاودانه از بازار محلی تهیه شد. نانو ذرات اکسید روی به روش لیزر سایشی در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان تولید شدند. گلیسرول، کلرید کلسیم بدون آب، نیترات منیزیم از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

استخراج پروتئین: دانه های گاودانه با استفاده از آسیاب برقی کاملا خرد شده و پروتئین به روش مونسور و یوسف (۲۰۰۲) استخراج شد [۷].

تهیه فیلم بیونانو کامپوزیتی از پروتئین گاودانه و نانو ذرات نقره: برای تهیه فیلم بیو نانو کامپوزیتی، محلول w/v ۵٪ از پودر پروتئین گاودانه و آب مقطر برای فیلم شاهد وآب مقطر حاوی سطوح w/w ۰.۲۵، ۰.۵ و ۱٪ نانو ذرات اکسید روی برای فیلم حاوی نانو ذرات تهیه شد. محلول با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. گلیسرول به عنوان پلاستی سایزر به مقدار w/w ۵۰٪ به محلول اضافه و pH با استفاده از محلول سود ۱مولار روی ۱۱ تنظیم شد. سپس محلول به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد و پس از حباب زدایی قالب گیری و به مدت ۷ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

مشروط کردن فیلم: فیلم های تهیه شده قبل از انجام آزمایشات به مدت ۴۸ ساعت در محفظه ای با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۵۰٪ مشروط شدند. این رطوبت نسبی با استفاده از محلول اشباع نیترات منیزیم ایجاد شد.

اندازه گیری ضخامت فیلم ها: ضخامت فیلم ها توسط میکرومتر دیجیتالی در ۸ نقطه تصادفی در امتداد فیلم تعیین شد و میانگین گرفته شد و میانگین ضخامت قسمت های مختلف در همه اندازه گیری ها لحاظ شد.

اندازه گیری محتوای رطوبت فیلم ها: پس از مشروط کردن فیلم ها و رسیدنشان به تعادل رطوبتی، تکه هایی از فیلم با ضخامت تقریبا یکسان درون ظروف آلومینیومی که قبلا به وزن ثابت رسیده بودند قرار داده شدند. سپس در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد تا رسیدن به وزن ثابت حرارت داده شدند. سپس از روی میزان کاهش وزن نمونه ها نسبت به نمونه اولیه، درصد رطوبت فیلم های خوراکی تعیین شد. این آزمایش در سه تکرار برای هر نمونه فیلم انجام و تبخیر گلیسرول ناچیز در نظر گرفته شد.

اندازه گیری نفوذ پذیری به بخار آب فیلم ها: نفوذپذیری به بخار آب فیلم های بیونانوکامپوزیتی طبق روش استاندارد ASTM E 96 [۲] اندازه گیری شد. در این روش مقدار مشخصی کلرید کلسیم بدون آب به عنوان یک ماده جاذب رطوبت داخل ظروف شیشه ای در بسته مخصوصی ریخته و فیلم هایی که از قبل مشروط شده بودند، با قطر مشخص در دهانه این ظروف قرار گرفتند. سپس این ظروف شیشه ای داخل دسیکاتور با

رطوبت نسبی ۹۸٪ که با استفاده از محلول اشباع سولفات پتاسیم ایجاد شده بود، به مدت ۳ روز قرار داده شدند و وزن ظروف هر ۱۲ ساعت اندازه گیری شد. میزان نفوذ پذیری به بخار آب فیلم ها با استفاده از رسم منحنی تغییرات وزن ظروف حاوی کلریدکلسیم بدون آب نسبت به زمان و تعیین شیب این منحنی و از طریق فرمول زیر محاسبه شد.

$$WVP = \frac{wvtr}{p(R_1 - R_2)} \times X$$

که در این فرمول wvp نفوذ پذیری به بخار آب، wvtr سرعت انتقال بخار آب، x ضخامت فیلم (m)، p فشار بخار آب خالص در دمای ۲۴ درجه سانتی گراد (Pa)، R_1 رطوبت نسبی داخل دسیکاتور (۹۸٪) و R_2 رطوبت نسبی داخل ظروف شیشه ای است. این آزمون برای هر یک از نمونه ها سه مرتبه تکرار شد.

اندازه گیری شفافیت فیلم ها: مقدار کدورت فیلم ها با استفاده از قطعاتی از فیلم با ابعاد ۱۰×۴۰ میلیمتر و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی ماوراء بنفش (uv – vis) تعیین شد. سل خالی نیز به عنوان شاهد در نظر گرفته شد و آزمون در سه تکرار انجام شد. در این روش مقدار جذب در طول موج ۶۰۰ nm اندازه گیری و کدورت با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد :

$$Transparency = \frac{-\log T_{600}}{X}$$

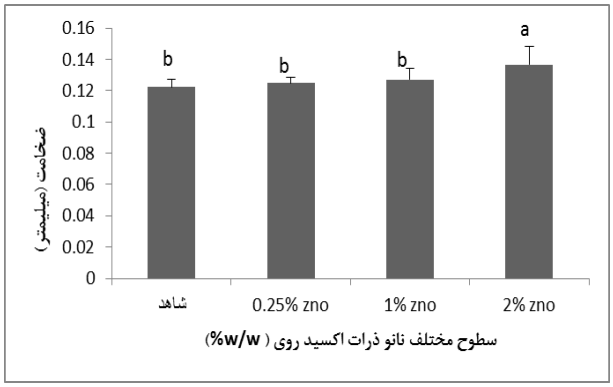
که در این فرمول T_{600} میزان عبور نور از فیلم در طول موج ۶۰۰ نانومتر و X ضخامت فیلم های خوراکی می باشد.

اندازه گیری حلالیت در آب فیلم ها: فیلم ها بصورت مربع هایی با ابعاد ۲×۲ سانتیمتر بریده شدند و به مدت ۳ ساعت در آون ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک شدند (W_1). حلالیت در آب فیلم ها با استفاده از قرار دادن فیلم ها به مدت ۱۲ ساعت درون ۵ میلی لیتر آب مقطر و پس ازآن قرار دادن فیلم ها به مدت ۲۴ ساعت درون آون ۱۰۵ درجه سانتی گراد (W_2) و از طریق اختلاف وزن ماده خشک اولیه فیلم با ماده خشک فیلم پس از انحلال توسط فرمول زیر تعیین شد :

$$Solubility = \left(\frac{(W_1 - W_2)}{W_1}\right) \times 100$$

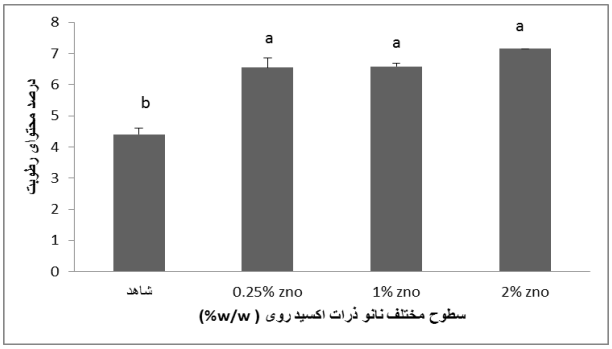
نتایج و بحث:

ضخامت فیلم ها: تاثیر درصدهای مختلف نانوذرات اکسید روی بر ضخامت فیلم ها معنی دار نبود (جدول ۱) که این موضوع نشان دهنده تاثیر کم نانو ذرات اکسید روی بر ضخامت فیلم هاست. بطور متوسط ضخامت فیلم های تهیه شده ۰/۱۲۵ ±۰.۰۲ میلیمتر بود و در بین فیلم های تهیه شده، فیلم شاهد با صفر درصد نانو ذرات اکسید روی کمترین ضخامت و فیلم تهیه شده حاوی ۲ درصد نانو ذرات اکسید روی بیشترین ضخامت را داشت. فیلم های حاوی سطوح پایین تری از نانو ذرات اکسید روی ضخامت یکنواخت تری در قسمت های مختلف داشتند و ضخامت فیلم حاوی ۱ و ۲ درصد نانو ذرات اکسید روی در قسمت های مختلف نوسان بیشتری داشت که علت آن را شاید بتوان به آگلومره شدن نانو ذرات در مقادیر بالا نسبت داد.



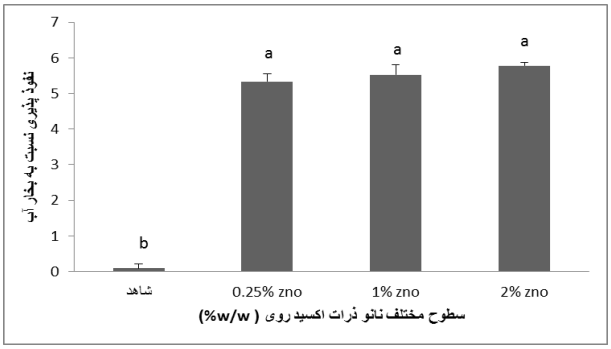
نمودار ۱: اثر سطوح مختلف نانو ذرات اکسید روی بر ضخامت فیلم ها

محتوای رطوبت فیلم ها: اثر سطوح مختلف نانو ذرات اکسید روی بر محتوای رطوبت فیلم های تولیدی در سطح ۱ درصد معنی دار بود (جدول ۱). فیلم های تولیدی حاوی سطوح مختلف از نانو ذرات اکسید روی رطوبت بیشتری را نسبت به فیلم شاهد در خود نگه می داشتند و این روند با افزایش مقدار نانو ذرات نسبت مستقیم داشت که احتمالا به دلیل تخریب شبکه فیلم بوده است. این تخریب منجر به افزایش تعداد مولکول های آبی شد که با استفاده از اتصالات هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری حضور داشتند.



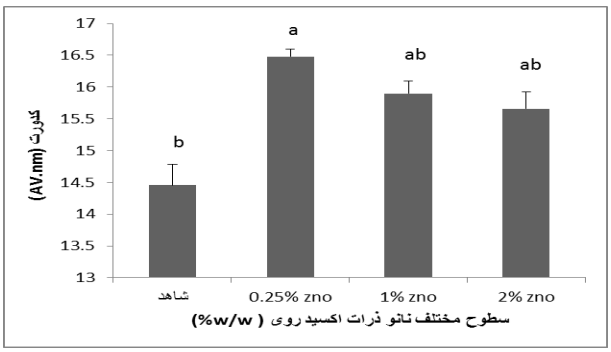
نمودار ۲: اثر سطوح مختلف نانو ذرات اکسید روی بر محتوای رطوبت فیلم ها

نفوذپذیری به بخـار آب فـیلم هـا: نفـوذ پـذیری نسـبت بـه بخـار آب فـیلم هـای تولیـدی در سـطح یـک درصـد معنـی دار بـود (جـدول ۱)، که این موضوع نشان می دهـد فـیلم هـای پروتئینـی خـوراکی بـا افـزودن سـطوح مختلـف نـانو ذرات اکسـید روی نسـبت بـه فـیلم شـاهد، نفـوذ پـذیری بیشـتری نسـبت بـه بخـار آب نشـان خواهنـد داد. امـا بـین سـطوح مختلـف نـانو ذرات افـزوده شـده تفـاوت آشـکاری در ایـن فـاکتور دیـده نشد. علت ایـن پدیـده مـی توانـد چسـبیدن ذرات نـانومتری اکسـید روی و تجمـع آنهـا در قسـمت هـایی از فـیلم و در نتیجـه تخریـب شـبکه فـیلم پروتئینی باشد.



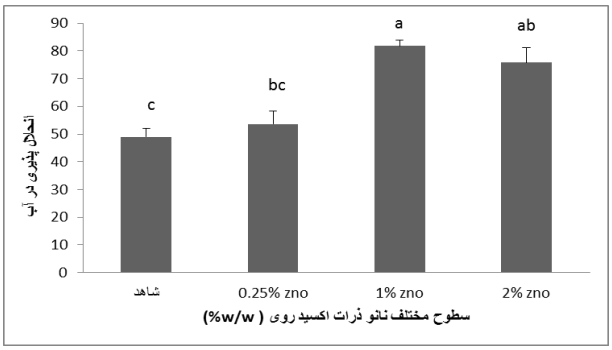
نمودار ۳: اثر سطوح مختلف نانو ذرات اکسید روی بر نفوذپذیری نسبت به بخارآب فیلم ها

شفافیت فـیلم هـا: اثـر سـطوح مختلـف نـانو ذرات اکسـید روی بـر شـفافیت فـیلم هـا معنـی دار نبـود (جـدول ۱) کـه ایـن نشـان دهنـده عـدم تـاثیر درصـدهای مختلـف نـانو ذرات اکسـید روی بـر ایـن فـاکتور بـود. در بـین فـیلم هـای تولیـدی فـیلم شـاهد کمتـرین کـدورت و فـیلم حاوی پایین ترین سطح نـانو ذرات اکسـید روی بیشـترین کـدورت را داشـت. علـت ایـن موضـوع را مـی تـوان بـه افـزایش مـواد جامـد محلـول فـیلم نسـبت داد. امـا در سـطوح بـالاتری از نـانو ذرات اکسـید روی افـزوده شـده، کـدورت فـیلم هـا کـاهش یافـت کـه علـت آن مـی توانـد ایجـاد فاصـله بین مولکول های پروتئین بع علت تجمع نانو ذرات در مقادیر بیشتر باشد.



نمودار ۴: اثر سطوح مختلف نانو ذرات اکسید روی بر میزان کدورت فیلم ها

حلالیت در آب فیلم ها: انحلال پذیری در آب فیلم ها، در سطح ۵ درصد معنی دار بود (جدول ۱) و حلالیت در آب فیلم ها با افزودن مقادیر کمی از نانو ذرات اکسید روی تغییر محسوسی نداشته اما در سطوح بالا به علت تخریب شبکه پروتئنی توسط نانو ذرات تجمع یافته و نفوذ راحت تر مولکول های آب به درون شبکه فیلم، نفوذ پذیری افزایش یافت.



نمودار ۵: اثر سطوح مختلف نانو ذرات اکسید روی بر انحلال پذیری در آب فیلم ها

جدول ۱: مقایسه میانگین

تیمار	ضخامت (mm)	کدورت (Av.nm)	نفوذ پذیری به بخار آب (g.mm/m2.d.Kpa)	محتوای رطوبت (درصد)	انحلال پذیری (درصد)
شاهد	۲۲۱۶۷ b	۱۴/۴۵۷۷ b	۰/۰۹۰۹ b	۴/۴۰۶۷ b	۴۹/۰۰ c
۰.۲۵٪ اکسید روی	۱۹۹۶۷ b	۱۶/۴۷۹۲ a	۵/۳۳۱۱ a	۶/۵۴۳۳ a	۵۳/۶۸ bc
۱٪ اکسید روی	۲۲۲۰۰ b	۱۵/۸۹۶۶ ab	۵/۵۲۴۷ a	۶/۵۷۶۷ a	۸۱/۷۹ a
۲٪ اکسید روی	۳۶۶۳۳ a	۱۵/۶۵۷۰ ab	۵/۷۷۵۷ a	۷/۱۵۰۰ a	۷۵/۷۴ ab
میانگین	۰/۱۲۵۲۴۲	۱۵/۶۲۲۶۱	۴/۱۸۰۶۱۱	۶/۱۶۹۱۶۷	۶۵/۰۵۱۵۸
LSD	۰/۰۱۴۳	۱/۶۶۵۴	۰/۷۲۱	۱/۲۴۰۹	۲۳/۳۵۳

اعدادی که دارای حروف مشترک میباشند از نظر آماری دارای اختلاف در سطح ۰.۰۱ نمیباشند

جدول ۲: میانگین مربعات

منابع تغییرات	درجه آزادی	ضخامت	کدورت	نفوذ پذیری نسبت به بخار آب	محتوای رطوبت	انحلال پذیری
تیمار	۳	۰/۰۰۰۱۷ n.s	۲/۱۶۷۱۲ ns	۲۲/۴۰۰۰۸ **	۴/۳۷۴۴۹ **	۷۸۱/۴۸۹۵۳ *
خطای آزمایشی	۸	۰/۰۰۰۰۵	۰/۷۸۲۳۹	۰/۱۴۶۶۴	۰/۴۳۴۳۷	۱۵۳/۸۴۰۶۴
C.V		۶/۰۵۳۶۷۳	۵/۶۶۱۸۵۵	۹/۱۶۰۱۲۱	۱۰/۶۸۳۳۱	**۱۹/۰۰۶۶۷۹**

*، ** وns به ترتیب نشان دهنده معنی دار بودن در سطح ۵ درصد، یک درصد و عدم معنی دار بودن می باشد.

نتیجه گیری کلی :

گرچه در زمینه استفاده از نانوذرات اکسید روی در فیلم ها و لایه های سنتزی مطالعات زیادی صورت گرفته اما در مورد بکارگیری آن در لایه های تهیه شده از منابع طبیعی و زیست تخریب پذیر گزارشات زیادی در دسترس نمی باشد. اثر ضد میکروبی نانو ذرات اکسید روی به خوبی شناسایی شده و به اثبات رسیده است [۹]، بنابر در این مطالعه سعی شد اثر افزودن این نانو ذره بر خصوصیات ظاهری و عملکردی فیلم پروتئینی حاوی آن بررسی شود. با توجه به نتایج بدست آمده از این مطالعه مشخص گردید که افزودن این نانو ذره اثر نامطلوبب بر خواص عملکردی فیلم ها، از جمله انحلال پذیری، نفوذ پذیری نسبت به بخار آب و کدورت فیلم ها دارد که علت اصلی آن چسبیدن و تجمع نانو ذرات در قسمت های خاصی از فیلم است. بدیهی است با بررسی بیشتر خصوصیات فیلم و از جمله ویژگیهای مکانیکی آن بهتر می توان در مورد مقدار مورد نیاز نانوذرات اکسید روی تصمیم گیری نمود. اما از آنجائیکه اکسید روی دارای رنگ سفید است، برای کاربرد هم زمان با ترکیبات ضد میکروبی دیگری مانند نانو ذرات نقره که رنگ تیره ای دارند، مناسب است و در این صورت علاوه بر اینکه خصوصیات ضد میکروبی آن را افزایش می دهد، سبب بهبود رنگ فیلم کامپوزیتی نیز خواهد شد.

تشکر و قدردانی:

بـه درگـاه خداونـد سـجده شـکر بـه جـا مـی آورم کـه مسـیر زنـدگی ام را در جهـت علـم آمـوزی قـرار داد. همچنـین از اسـاتید گرانقـدرم آقایان دکتر محمد شاهدی و دکتر مهدی کدیور که همواره مرهون راهنمایی های بی دریغشان بوده ام کمال تشکر را دارم.

منابع:

[1] Abdullah,Y., M. Muwalla, Y. H. Mohammed, (1999), Evaluation of Various Lambs, *Journal of* Animal *Science*, 23 : 475 - 482.

[2] ASTM, Designation E96-00, (2000), Standard method for water vapor transmission of materials. *In mannual book of ASTM standard*, American Society For Testing And Materials.

[3] Farran, M. T., W. S. Halaby, G. W. Barbour, M. G. Uwayjan, F. T. Sleiman, V. M., (2005), Ashkarian, Effects of feeding ervil (*Vicia ervilia*) seeds soaked in water or acetic acid on performance and internal organ size of broiler and production and egg quality of laying hens, *Poultry Science*, 84: 1723-1728.

[4] Jitendra, K. P., R. P. Singh, (2005), Green Nanocomposites from Renewable Resources: Effect of Plasticizer on the Structure and Material Properties of Clay-filled Starch, *Starch/Stärke* 57 : 8–15.

[5] Kolybaba, M., L.G. Tabil, S. Panigrahi, W.J. Crerar, T. Powell, B. Wang, (2003), *Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future*, In: Jones ،ed .*An ASAE Meeting Presentation*. 1-15.

[6] MEI, Y., Y, ZHAO, (2003), Barrier and Mechanical Properties of Milk Protein-Based Edible Films Containing Nutraceuticals, *Journal of Agricultural and Food Chemistry 51* (7) : 1914 – 1918.

[7] Monsoor, M. A., H. K. M. Yusuf, (2002), In vitro protein digestibility of lathyrus pea (Lathyrus satirus), lentil (Lens culinaris), and chickpea (Cicer arietinum), *Food Science* and *Technology International* 37: 97–99.

[8] Petersen, K., P. V. Nielsen, G. Bertelsen,M. Lawther, M. B. Olsen,N. H. Nilsson, G. Mortensen, (1999), Potential of biobased materials for food packaging, *Trends in Food Science & Technology* 10 : 52- 68.

[9] Tankhiwale, R., S. K. Bajpai, (2012), Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging, *Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 90 : 16– 20.