

تهیه و بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی، و ضد میکروبی فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی اتیلن سبک حاوی نانوذرات

نقره، اکسید روی، و اکسید مس

سیدهادی پیغمبردوست^{۱*}، سمیرا دهقانی^۲، سیدجمال‌الدین پیغمبردوست^۳

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

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

۳. استادیار گروه علوم و تکنولوژی پلیمر، دانشکده 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 پایه پلی اتیلن سبک حاوی نانوذرات فلزی شامل نقره (Ag)، اکسید روی (ZnO)، و اکسید مس (CuO) و بررسی خواص مکانیکی و ضد میکروبی آنها به عنوان 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 یک درصد وزنی به فیلم‌های پلی اتیلنی 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 نقطه 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 نقطه شکست را داشتند. فیلم‌های دارای نانوذرات ZnO بیشترین میزان اشعه فرابنفش را جذب کردند. در بررسی خواص ضد میکروبی فیلم‌ها که به روش شمارش کلنی انجام شد، کاهش ۹۹/۹ و ۹۰ درصدی به ترتیب در تعداد باکتری‌های اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس برای همه فیلم‌ها مشاهده شد. نانوذرات ZnO در مقابل استافیلوکوکوس اورئوس و نانوذرات CuO و Ag در برابر اشریشیاکلی مؤثرتر بودند.

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

مقدمه

فرایند بسته‌بندی موقعیت خاصی را در صنایع غذایی به خود 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 ۲ درصد از تولید ناخالص ملی کشورهای توسعه‌یافته را به خود اختصاص داده است. پیش‌بینی‌ها نشان می‌دهد که مقدار و اهمیت این بخش در حال افزایش است (Ahvenainen, 2003). هدف از بسته‌بندی فعال افزایش حفاظت از مواد غذایی و آشامیدنی موجود در بسته است. نکته اساسی در تعریف بسته‌بندی فعال این است که علاوه بر اهداف اولیه 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. نتیجه 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 زمینه پیشرفت بسته‌بندی ضد میکروبی از مراحل ابتدایی تا حالت پیشرفته امروزی است (Rooney, 1995). محققان در حال بررسی انواع متفاوتی از پلیمرها به عنوان پایه برای تولید این نوع بسته‌بندی هستند. پلی اتیلن با طیف گسترده‌ای از خواص فیزیکی در بسیاری از موارد کاربرد دارد. دلیل اساسی انطباق آن با کاربردهای گوناگون، در پیکربندی نیمه بلورین 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 ضد میکروبی نانوذرات فلزی را مطالعه کرده‌اند (Liu et al, 2009; et al, 2011; Bruna et al, 2012; Liorens

* نویسنده مسئول: peighambardoust@tabrizu.ac.ir

حاوی نانوذرات اکسید روی تهیه و گزارش کردند که عبور اشعه 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 مقایسه کیفیت آب پرتقال در حضور جداگانه نانوذرات نقره و روی در فیلم‌های پلی‌اتیلنی پرداختند و مشاهده کردند که خاصیت ضد میکروبی 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 نانوذره فلزی نقره، اکسید روی، و اکسید مس با درصدهای وزنی مشخص شده 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 ضد میکروبی فیلم‌های فعال نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات نقره، اکسید روی، و اکسید مس بود.

مواد و روش‌ها

مواد استفاده شده در تهیه فیلم

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

مواد استفاده شده در آنالیزهای میکروبی

برای آنالیزهای میکروبی از باکتری اشرشیاکلی ATCC 25922 به‌عنوان نماینده میکروارگانیسم‌های گرم منفی و از باکتری استفیلوکوکوس اورئوس ATCC 29523 به‌عنوان نماینده میکروارگانیسم‌های گرم مثبت استفاده شد که از بخش میکروبی‌شناسی دانشکده پزشکی دانشگاه علوم پزشکی تبریز تهیه شدند. برای کشت این دو میکروارگانیسم، از محیط‌های کشت اختصاصی وایولت ردبایل دکستروز آگار^۲ برای کشت اشریشیاکلی و محیط کشت مانیتول سالت آگار^۳ برای استفیلوکوکوس اورئوس استفاده شد. محیط کشت مانیتول سالت آگار از شرکت میرمدیا ایران و محیط کشت وایولت ردبایل آگار از شرکت شارلو ایتالیا تهیه شد.

نقره به‌عنوان دارا بودن بیشترین خاصیت ضد میکروبی در مقابل طیف گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌ها شناخته شده است (*et al.*, Rhim 2013). به طوری که علاوه بر باکتری‌ها، روی قارچ‌ها و ویروس‌ها هم مؤثر است. خاصیت ضد میکروبی آن درازمدت است و فرآیند کمی دارد. از سوی دیگر سمیت آن برای سلول‌های یوکاریوت^۱ کم است و می‌توان آن را به انواع پلاستیک افزود (Zhou *et al.*, 2011). (Zapata *et al.* (2011) نانوذرات نقره را روی فیلم پلی‌اتیلنی نشانند و مشاهده کردند که خاصیت ضد میکروبی فیلم با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می‌یابد، اگرچه پخش همگن تر نانوذرات در درصدهای وزنی پایین تر امکان‌پذیر است. (Jokar *et al.* (2010) نانوذرات نقره را در فیلم پلی‌اتیلن دانسیته پایین به کار گرفتند و خواص ضد میکروبی فیلم را در غلظت‌های بالاتر از ۶۶۹ پی‌پی‌ام علیه باکتری استفیلوکوکوس اورئوس، 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 ضد میکروبی 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 دانسیته پایین قرار دادند. علاوه بر ایجاد خاصیت ضد میکروبی، افزایش مقدار این نانوذرات موجب بهبود مقاومت حرارتی فیلم شد. با این حال هیچ تغییر معنی‌داری در مقاومت مکانیکی فیلم مشاهده نشد. روی ماده معدنی کم‌مقداری است که در بیشتر غذاها وجود دارد و برای فعالیت تعداد زیادی از آنزیم‌ها ضروری است. نانوذرات روی نیز خاصیت ضد میکروبی و مزیت‌هایی همچون قیمت ارزان، ظاهر سفید، و مقاومت به اشعه 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 ضد میکروبی علیه انواع باکتری‌ها نشان دهند (Liorens *et al.*, 2011; et al., 2001; Brody (2005). Chae *et al.* (2005) فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌استایرن

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

1. Eukaryote

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

برای ارزیابی خواص مکانیکی فیلم‌ها، دو پارامتر استحکام کششی فیلم (TS) و درصد ازدیاد طول تا نقطه 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 اشعه فرابنفش با طیف‌سنج ANALYTIKAJENA مدل Specord 250 (آلمان) در محدوده 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 اولیه مطلوب در نوترینت براث استریل کشت داده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد گرمخانه‌گذاری شدند. فیلم‌های تولیدشده به‌صورت دایره‌هایی با قطر ۵ سانتی‌متر با ضخامت یکسان $5 \pm$ میکرومتر بریده شد و با الکل ۷۰ درجه هر دو سمت آن کاملاً تمیز شد و در داخل فالکون‌های ۱۵ سی‌سی حاوی اشیریشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس اضافه شدند. فالکون‌های حاوی فیلم و میکروارگانیسم‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه 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 100 میکرومتری، 0.1 سی‌سی از محلول میکروبی حاوی فیلم برداشته شد، سپس روی محیط مربوط (وایولت ردبایل دکستروز آگار برای اشیریشیاکلی و مانیتول سالت آگار برای استافیلوکوکوس اورئوس) ریخته و با سیم پخش‌کن استریل به‌طور یکنواخت روی محیط کشت پخش شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه 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 Minitab ۱۶ و تحلیل و ارزیابی One Way ANOVA در سطح احتمال ۵ درصد ($p < 0.05$) و آزمون توکی برای تأیید وجود اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها استفاده شد.

روش تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت

برای مخلوط کردن مواد اولیه و انجام فرایند اکستروژن و تهیه نانوکامپوزیت مورد نظر، از اکسترودری با نام تجاری SM PLATEK ساخت کره استفاده شد. درجه حرارت مناطق گوناگون اکسترودر از قسمت تغذیه تا خروجی به ترتیب در ۱۲۵، ۱۴۵، ۱۵۵، ۱۷۰، ۱۸۵، ۱۹۵، ۱۹۵، ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. فشار اکسترودر ۱۲/۵ بار و دمای ذوب ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بود. پس از اطمینان از تمیز شدن مسیر و ایجاد شرایط مناسب، پلی‌اتیلن و نانوذرات فلزی (در درصد‌های وزنی ۰/۵ و ۱ درصد) به‌خوبی با هم مخلوط و از طریق کیف تغذیه وارد محفظه 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 حوضچه 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^۱ کشیده شدند و در انتهای دستگاه به دور لوله‌های چرخانده شدند. دمای نواحی متفاوت این اکسترودر نیز به ترتیب ۲۳۹، ۲۳۹، ۲۲۳، ۲۲۳، ۲۱۸، ۲۱۵، ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد بود (Emamifar et al., 2010).

تعیین مشخصات فیلم‌های نانوکامپوزیتی

میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای بررسی سطح شکست نمونه‌ها، آنها به مدت نیم‌ساعت در نیتروژن مایع ترد و سپس شکسته شدند تا سطح شکست تازه در آنها ایجاد شود. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ 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 مقایسه نحوه پخش نانوذرات و اطمینان از عدم تجمع و آگلومریزاسیون آنها، از آنالیز نقشه اشعه ایکس استفاده شد (Li & Li 2010).

1. Chill-Rolls

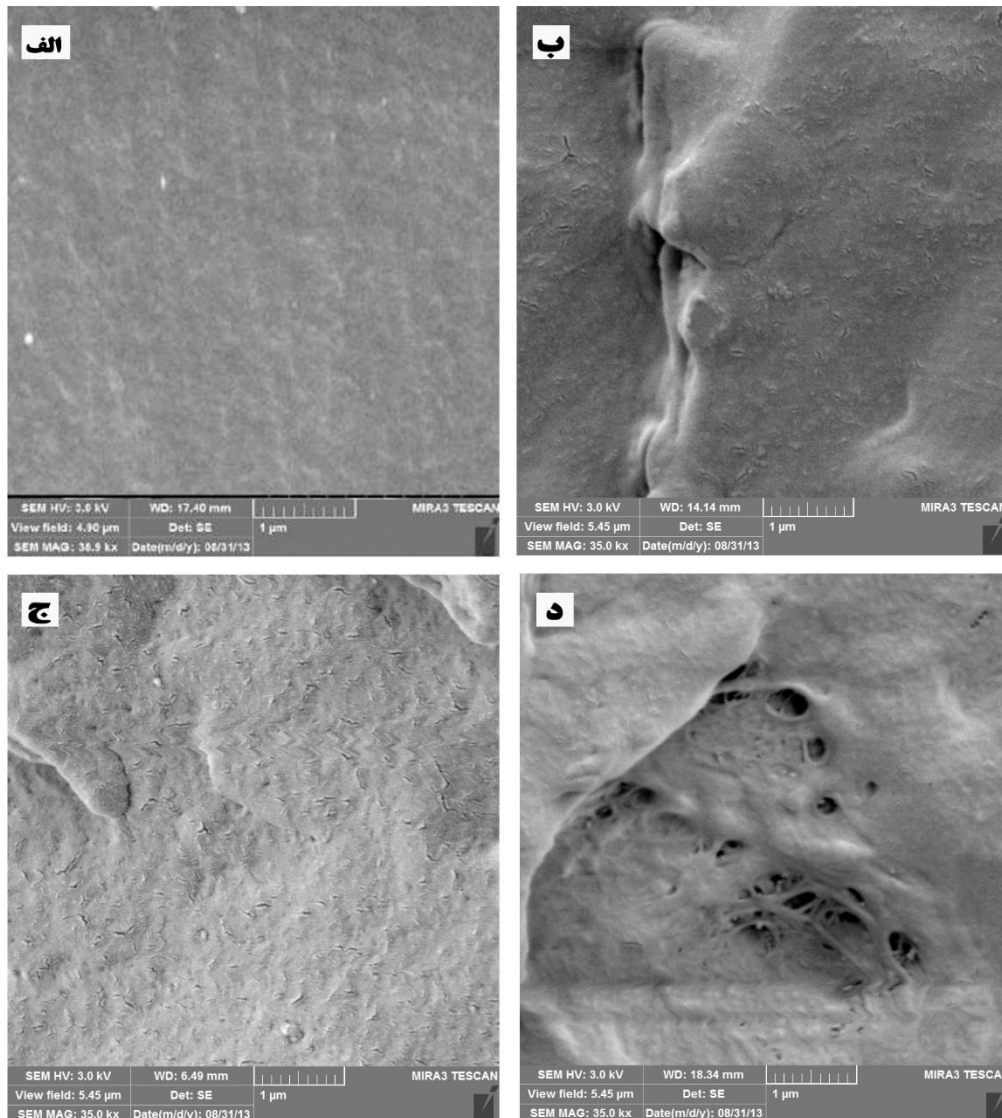
2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۱ مورفولوژی سطح شکست همگن پلی اتیلن خالص را در مقایسه با نمونه‌های نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد. سطح شکست تقریباً ناهمگن نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند نشان از تغییر بافت

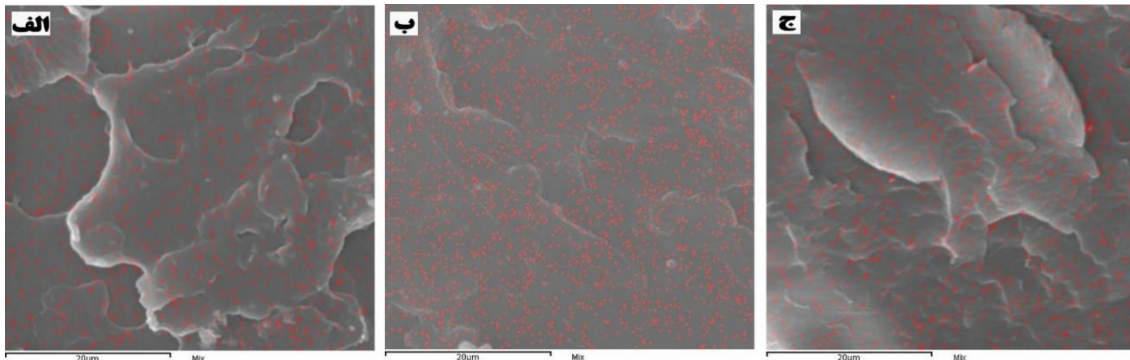
ناشی از حضور نانوذرات فلزی باشد به طوری که در پژوهشی مشابه (Li *et al.* (2009) با استفاده از همزن اولتراسونیک از میزان توده‌ای شدن نانوذرات کاستند و با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دادند که با کاهش توده‌ای شدن، مورفولوژی سطح شکست نیز همگن‌تر شد.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی سطح شکست: (الف) پلی اتیلن سبک خالص، (ب) نانوکامپوزیت حاوی ۵/۰ درصد نانوقره، (ج) نانوکامپوزیت حاوی ۵/۰ درصد نانواکسید روی، و (د) نانوکامپوزیت حاوی ۵/۰ درصد نانواکسید مس

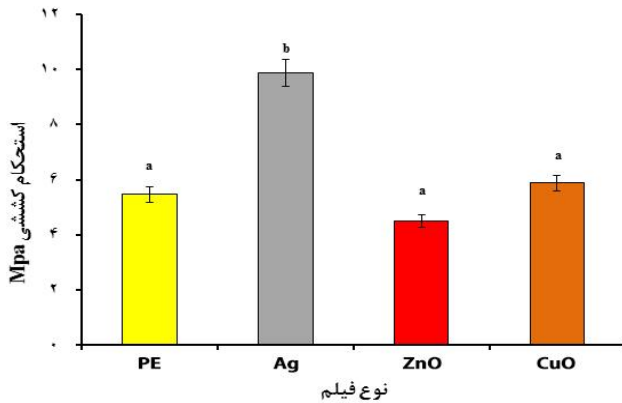
راستا محققانی مانند (Seo *et al.* (2011). Emamifar *et al.* (2010)، و (Zapata *et al.* (2011) به این نتیجه رسیدند که افزودن نانوذرات از یک مقادیر خاص به بعد موجب پخش نشدن مناسب آنها و حتی موجب کاهش خاصیت ضد میکروبی فیلم نیز خواهد شد که این می‌تواند ناشی از آگلومریزاسیون و در واقع کاهش به نسبت حجم کلی نانوذرات باشد.

برای اطمینان از نحوه پخش مناسب نانوذرات در بافت پلیمری، نقشه اشعه ایکس از نمونه‌ها نیز تهیه شد. شکل ۲ (الف، ب، و ج) نشان‌دهنده نقشه اشعه ایکس نانوذرات در نانوکامپوزیت‌ها است، همانطور که مشاهده می‌شود تقریباً نحوه پخش نانوذرات مناسب است و تجمع و آگلومریزاسیون در مناطق متفاوت سطح شکست ظاهراً مشاهده نمی‌شود. البته این می‌تواند به علت کم بودن میزان نانوذره مصرفی باشد. در این



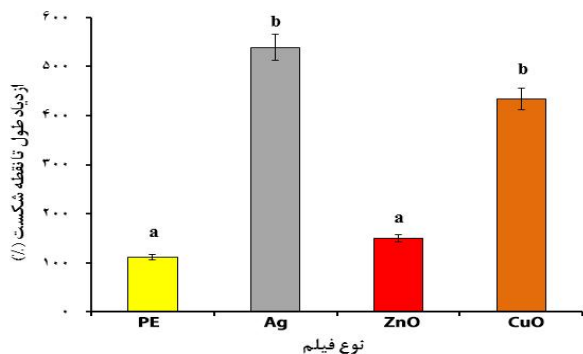
شکل ۲. تصاویر نقشه ایکس مورفولوژی سطح شکست: الف) نانوکامپوزیت حاوی (درصد نانوذرات اکسید روی، ب) نانوکامپوزیت حاوی (درصد نانوذرات نقره، و ج) نانوکامپوزیت حاوی (درصد نانوذرات اکسید مس)

توجیه پذیر باشد، به عبارت دیگر حضور نانوذرات در قابلیت حرکت مولکول‌های طولیل 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 ضد میکروبی مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی با اشکال متفاوت و لبه‌های تیز یا شرایط حمل‌ونقل دشوار کمک کند (Rooney, 1995).



شکل ۳. تأثیر افزودن درصد نانوذرات فلزی بر میزان استحکام کششی فیلم نانوکامپوزیتی پلی اتیلن سبک

*حروف یکسان نشان دهنده عدم تفاوت معنی دار است. بازه‌های خطا نشان دهنده انحراف معیار با احتمال آماری ۹۵ درصد است.



شکل ۴. تأثیر افزودن درصد نانوذرات فلزی بر میزان ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی اتیلن سبک

*حروف یکسان نشان دهنده عدم تفاوت معنی دار است؛ بازه‌های خطا نشان دهنده انحراف معیار با احتمال آماری ۹۵ درصد است.

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 اندازه‌گیری شده وارد بر سطح مقطع اولیه 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 معنی دار نیست ($p > 0.05$) ولی تأثیر افزایش نانوذرات نقره از نظر آماری معنی دار است ($P < 0.05$). تأثیر نداشتن نانوذرات اکسید روی و اکسید مس می‌تواند ناشی از نبود پیوند شیمیایی قوی بین نانوذرات و بافت پلیمر و یا پخش نشدن مناسب نانوذرات باشد که حتی به مورفولوژی بافت زبرتر نیز منجر شده است که در این صورت تنش اعمال شده بر نانوکامپوزیت به‌خوبی منتقل نشده است. بنابراین ممکن است حتی استحکام فیلم کاهش یابد (Li & Li, 2010). در این راستا (2009) Li *et al.* با تأکید بر وجود نداشتن 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 پلی اتیلنی شدند.

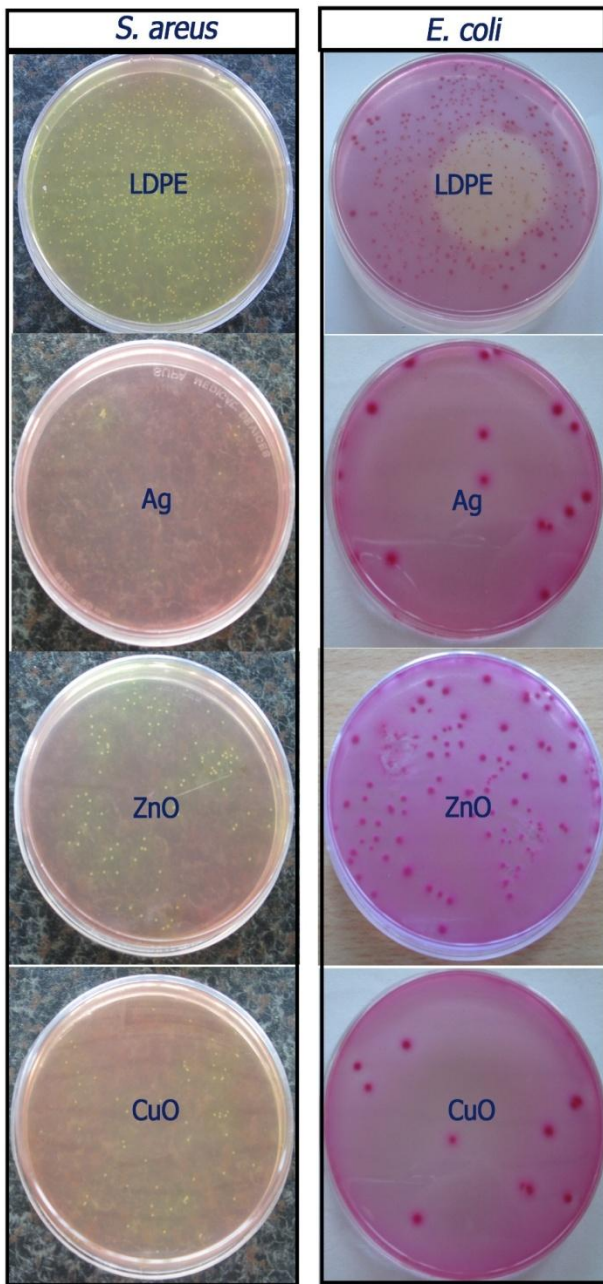
ویژگی دیگر ازدیاد طول تا نقطه شکست است که در نمونه‌های پلی اتیلن می‌تواند به‌صورت کرنش مشاهده شده (ϵ_b)، درصد کرنش، و یا نسبت کشش (λ_b) بلافاصله قبل از شکست نمونه گزارش شود که در این پژوهش به‌صورت درصد کرنش بیان شده است. افزودن هر سه نانوذره به فیلم پلی اتیلنی موجب افزایش پارامتر ازدیاد طول تا نقطه شکست شد (شکل ۴). آنالیزهای آماری نشان دهنده تأثیر معنی دار افزودن نانوذرات نقره و اکسید مس در افزایش این پارامتر است. این افزایش نیز می‌تواند با عدم اتصال قوی بین نانوذرات و رشته‌های پلیمر

نتایج حاصل از میزان جذب اشعه فرابنفش

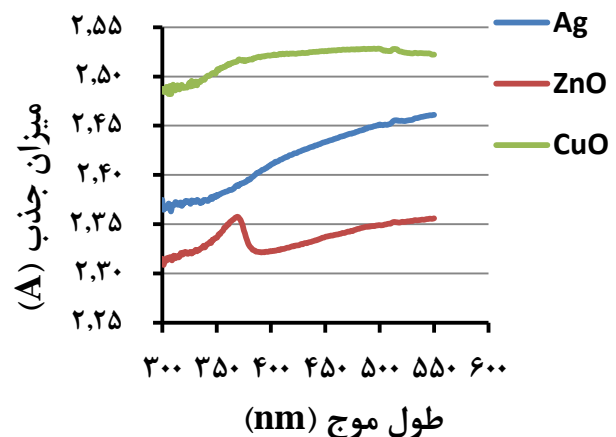
در زمینه اشعه فرابنفش دو عامل مهم و متضاد در بسته‌بندی مواد غذایی باید در نظر گرفته شود. اولین عامل حساسیت ماده غذایی بسته‌بندی شده به نسبت تأثیرات تحریک‌کننده این اشعه در تسریع انواع فسادهای شیمیایی است که در این حالت فیلم‌های نانوکامپوزیتی با حداقل میزان عبور اشعه می‌تواند مفید باشد. از سوی دیگر امروزه از این اشعه برای ضدعفونی کردن 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 فرآوری ماده غذایی، فسادهای محتمل، و شرایط نگهداری در نظر گرفته شود (Tewari & Juneja, 2007). شکل ۵ نشان‌دهنده تأثیر نوع نانوذرات فلزی موجود در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بر میزان جذب اشعه فرابنفش در محدوده ۳۰۰-۹۰۰ نانومتر است. پیک جذب ایجاد شده در منحنی فیلم نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات اکسید روی در محدوده ۳۷۰-۳۵۰ نانومتر است که نشان‌دهنده ویژگی منحصربه‌فرد جذب اشعه فرابنفش توسط این ترکیب فلزی است. این نتیجه با یافته‌های Seo و Bajpai *et al.* (2009) و *et al.* (2011) مطابقت می‌کند که این محققان نیز وجود پیک جذب نانوذرات اکسید روی را در این محدوده گزارش کردند. جذب بالای اشعه فرابنفش توسط این فیلم‌های نانوکامپوزیتی موجب استحکام نوری آنها و کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی و آرایشی و پوشش پلاستیک‌ها شده‌است. وجودناشتن پیک جذبی در فیلم‌های حاوی دو نانوذره دیگر نشان می‌دهد که تقریباً جذب فرابنفش ندارند و قابلیت استفاده در فرایندهایی را دارند که نیاز به عبور فرابنفش در آنها ضروری است.

نتایج حاصل از آزمایش‌های میکروبی

با توجه به تعداد اولیه هر دو باکتری (تعداد اولیه اشریشیاکلی برابر $10^9 \times 7/3$ و تعداد اولیه استافیلوکوکوس اورئوس $10^8 \times 8$ بوده است) و یافته‌های جدول ۱، هر سه نانوذره موجب کاهش ۹۰ درصدی در تعداد اولیه هر دو باکتری شدند. شکل ۶ میزان کاهش کیفی تعداد کلنی را در حضور سه نانوذره در مقایسه با پلی اتیلن خالص نشان می‌دهد.



شکل ۶. تعداد کلنی مشاهده شده در حضور LDPE (کنترل) و نانوکامپوزیت‌های حاوی یک درصد نقره، اکسید روی، و اکسید مس برای دو میکروارگانیسم استافیلوکوکوس اورئوس (ستون سمت چپ) و اشریشیاکلی (ستون سمت راست)



شکل ۵. نمودار مقایسه میزان جذب اشعه فرابنفش در سه نوع فیلم نانوکامپوزیتی حاوی درصد نانوذره در محدوده طول موج ۳۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر

(2009) Li et al. نشان می‌دهد که خاصیت ضدباکتریایی اکسید روی در برابر استافیلوکوکوس اورئوس بیش از اشیشیاکلی 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 به دلیل ایجاد حفره در غشای باکتری‌های گرم منفی مانند اشیشیاکلی در مقابله با آنها موفق‌تر از نانوذرات دیگر بوده‌اند که این استدلال با یافته‌های (2010) Emamifar et al. مطابقت دارد.

جدول ۱. نتایج شمارش کلنی‌های رشد یافته در حضور فیلم‌های نانوکامپوزیتی

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

*حروف یکسان نشان‌دهنده عدم تفاوت معنی‌دار است.

نانوذرات و در نتیجه تأثیرات متقابل^۲ 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 نقطه شکست بیشترین تأثیر را داشتند، در حالی که نانوذرات اکسید روی مطابق انتظار بیشترین مقدار اشعه فرابنفش در فیلم نانوکامپوزیتی را جذب کردند. فیلم‌های نانوکامپوزیتی تولیدی خاصیت ضد میکروبی بسیار خوبی نشان دادند، به طوری که موجب کاهش ۹۹/۹ درصدی اشیشیاکلی و کاهش ۹۰ درصدی استافیلوکوکوس اورئوس شدند. نانوذره اکسید روی در کاهش استافیلوکوکوس اورئوس و نانوذرات نقره و اکسید مس در کاهش اشیشیاکلی مؤثرتر عمل کردند. هر کدام از نانوذرات‌ها در تغییر خواص فیزیکی فیلم نانوکامپوزیتی و ایجاد خاصیت ضد میکروبی نقش متفاوتی را ایفا کردند که تأکید بر لزوم بررسی استفاده ترکیبی از آنها برای ایجاد بهترین خواص، مطابق با نیازهای بسته‌بندی غذا است.

نانوذرات اکسید روی به طور معنی‌داری ($p < 0.001$) باعث کاهش تعداد کلنی‌های باکتری استافیلوکوکوس اورئوس به نسبت دو نانوذره دیگر شدند. در صورتی که بین عملکرد نقره و اکسید مس تفاوت معنی‌داری وجود نداشت. اما در کاهش اشیشیاکلی 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

با توجه به قیمت بالای نانوذرات نقره که استفاده صنعتی از آن را محدود می‌کند، می‌توان از نانوذرات اکسید روی و یا اکسید مس با در نظر گرفتن خاصیت ضد میکروبی آنها در برابر انواع باکتری‌های گرم مثبت یا گرم منفی، در فیلم بسته‌بندی ضد میکروبی به صورت مناسب استفاده کرد. مکانیسم‌های متفاوتی برای عملکرد ضد میکروبی نانوذرات فلزی بیان شده است 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^۱ مانند پراکسید هیدروژن، رادیکال‌های هیدروکسیل، و سوپراکسیدها (Li et al, 2009; et al, 2010; Emamifar), و آسیب به دیواره 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). استفاده ترکیبی از نانوذرات علاوه بر بهره‌گیری از خواص گوناگون آنها به صورت همزمان شاید بتواند موجب کاهش میزان مصرفی هر کدام از

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 for potential 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. *Polymer for Advanced Technologies*, 16(11-12), 846-850.
- Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M. & Soleimani-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. & Soleimani-Zad, S. (2010) Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange 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 Technology*, 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 properties 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 to inactivate 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., Trbojevič, R. & Fernandez, A. (2012) Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food 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-ZnO composite nanofibrous membranes. *Food Chemistry*, 132(1), 419-427.
- Zapata, P.A., Tamayo, L., Páez, M., Cerda, E., Azócar, I. & Rabagliati, F.B. (2011) Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particles produced 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 slices. *Journal of Food Quality*, 34(3), 171-176.