



دانشگاه بوعلی سینا

چکیده

با توجه به اینکه بسته بندی هایی که در حال حاضر مورد استفاده قرار می گیرد از پلیمر های سنتزی و زیست تخریب ناپذیر هستند و باعث خسارت فراوان بر محیط زیست می شود ، محققان به دنبال جایگزین کردن فیلم ها و پوشش هایی برپایه پلیمر های طبیعی و زیست تخریب پذیر با بسته بندی های فعلی هستند. هدف از این مطالعه توسعه فیلم های نانوالیاف مبتنی بر پلی لاکتیک اسید با ظرفیت ضد میکروبی است. برای این منظور به میزان ۴٪(حجمی/حجمی) اسانس خالص و کپسوله شده در مزوپروس سیلیکا در نانوالیاف پلی لاکتیک اسید با الکتروسیسی بارگذاری شدند. علاوه براین قطر الیاف با افزودن این مواد به پلیمر به دلیل افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری افزایش یافت. نتایج حاصل از FTIR نشان داد که اسانس آویشن دناپی در نانوالیاف پلی لاکتیک اسید محصور شده است. بررسی خصوصیات نانوالیاف نشان داد که فیلم های حاوی اسانس کپسوله شده از مقاومت حرارتی،مقاومت مکانیکی خوبی برخوردارند و نفوذپذیری در برابر بخار آب هستند. بیشترین اثر ضد میکروبی بعد از ۲۴ ساعت مربوط به نانوالیاف حاوی اسانس خالص بود. از این رو نانوالیاف حاصل کاندید مناسبی هستند که می توانند در بسته بندی فعال مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرد.

مقدمه

امروزه بیشتر مواد غذایی درون یک بسته بندی عرضه می شوند تا از تغییرات در امان بمانند. بسته بندی می تواند ماده غذایی را در برابر آسیب های فیزیکی ، شیمیایی و بیولوژیکی محافظت کند، ماندگاری آن را افزایش دهد و کیفیت و ایمنی محصول را حفظ و یا بهبود بخشد. امروزه استفاده از مواد پلیمری پلاستیکی مشتق شده از مواد پتروشیمی بایستی محدود شود زیرا آن ها به دلیل تجزیه ناپذیر بودن و پایداری طولانی مدت در محیط زیست باعث ایجاد مشکلات اکولوژیکی می شوند. پلیمر پلی لاکتیک اسید متعلق به خانواده پلی استرهای آلیفاتیک است که می تواند توسط تخمیر کربوهیدرات یا سنتز شیمیایی مونومر اسید لاکتیک تولید شود. پلی لاکتیک اسید به دلیل زیست تخریب پذیری ، استحکام مکانیکی بالا، توانایی حرارتی عالی و شفافیت توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در مقایسه با همه تکنیک هایی که تا به امروز برای تهیه فیلم های نازک از ماتریس های پلیمری برای بسته بندی مواد غذایی استفاده می شود، الکتروسیسیسی یک تکنیک نوظهور برای تولید الیافی با قطری در محدوده نانومتر تا میکرون از انواع مختلف مواد پلیمری با کمک یک میدان الکتریکی با ولتاژ بالا است. با به کار بردن عوامل ضد میکروبی در مواد بسته بندی مواد غذایی رشد میکروارگانیسم ها مهار می شود ، بنابراین ماندگاری محصولات غذایی به طور قابل توجهی افزایش می یابد. اسانس ها متابولیت های ثانویه گیاهان است که از اندام های مختلف گیاهی مشتق شده اند. ترکیبات فنولی در اسانس ها می توانند باعث کاهش یا حذف میکروارگانیسم ها شود و اکسیداسیون لیپید ها را به حداقل برسانند. یکی از گونه های بومی آویشن در ایران، آویشن دناپی است که گیاهی پایا، پرسیاقه و به صورت بوته هایی بالشتی با گل های صورتی، بنفش و یاسی کم رنگ است. هدف از کپسوله کردن حفظ پایداری ترکیبات زیست فعال طی فراوری و نگهداری و جلوگیری از برهم کنش نامطلوب آن ها با ماتریس مواد غذایی است. علاوه بر ماتریس های آلی سنتزی، از مواد غیرآلی مانند مزوپروس سیلیکا نیز می توان برای کپسوله کردن ترکیبات ضد میکروبی استفاده کرد. مزوپروس سیلیکا به دلیل ساختار متخلخل، مساحت سطح بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم و اندازه ذرات کمتر از ۲۰۰ نانومتر و همچنین سازگاری زیستی بالا می تواند به عنوان یک مخزن عالی برای بارگیری مواد ضد میکروبی که می تواند میزان رهایش آن ها را کنترل کند، عمل کند.

مواد و روش ها

مواد : گرانول پلی لاکتیک اسید (ساخت شرکت Nature Works ، با نام تجاری Ingeo 3D450 ، وزن مولکولی ۱۹۷۰۰۰ g/mol و چگالی ۱/۳۱ g/cm³)، کلروفوم (شرکت کبان کاوه آزما)، حلال دی متیل فرم آمید (شرکت Merck آلمان)، ستیل تری متیل آمونیوم و برومید (CTAB)، تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS)، اسانس آویشن دناپی به روش تقطیر یا بخار آب با استفاده از دستگاه کلونجر استخراج شد.

سنتز مزوپروس سیلیکا : ۵٪ گرم ستیل تری متیل آمونیوم و برومید (CTAB) در ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه حاوی ۱ میلی لیتر امونیاک غلیظ (۲۵٪ وزنی) حل شد. به محلول بدست آمده زمانی که بر روی همزن مغناطیسی در حال هم خوردن است ۳۰ میلی لیتر آن هگزان حاوی ۱.۵ میلی لیتر تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS) اضافه شد ، در نتیجه یک امولسیون سفید رنگ شکل گرفت. واکنش به مدت ۸ ساعت بر روی همزن مغناطیسی (۱۸۰ دور در دقیقه) در دمای

ارزیابی نانوالیاف الکتروریسی شده پلی لاکتیک اسید حاوی اسانس آویشن دناپی کپسوله شده در مزوپروس سیلیکا

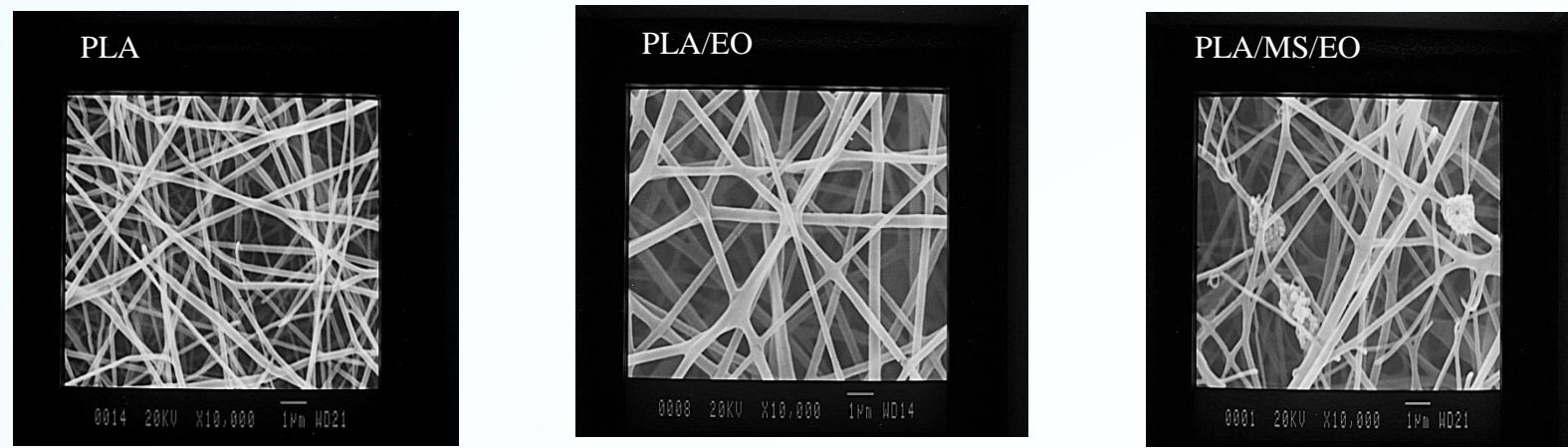
نویسنده : مونا بامیان ۱ *

اساتید راهنما: دکتر محمدرضا پژوهی الموتی ۱ ، دکتر سعید عزیزیان ۲

۱-گروه آموزشی بهداشت مواد غذایی ، دانشکده پیردامپزشکی ، دانشگاه بوعلی سینا همدان

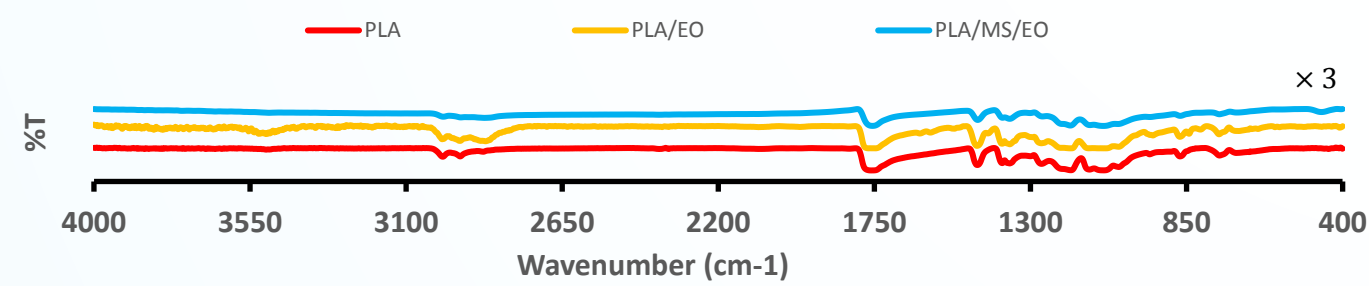
۲- گروه آموزشی شیمی فیزیک ، دانشکده شیمی ، دانشگاه بوعلی سینا همدان

پست الکترونیکی : mona.bamian2611@gmail.com



شکل ۱ : میکروگراف های SEM نانوالیاف

شکل ۲ طیف FT-IR نمونه ها را نشان می دهد. در طیف پلی لاکتیک اسید، پیک های موجود در محدوده ۲۹۴۴ و ۲۹۹۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن C-H است. پیک موجود در ۱۷۵۷ cm⁻¹ بیانگر ارتعاشات کششی متقارن C=O گروه های کربونیل پلی لاکتیک اسید است. پیک مشاهده شده در ۱۴۵۳cm⁻¹ مرتبط با ارتعاشات خمشی نامتقارن گروه های -CH₃ می باشد. پیک های موجود در محدوده ۱۳۶۰-۱۳۸۱ cm⁻¹ مرتبط با ارتعاشات خمشی و تغییر شکل متقارن و نامتقارن CH- هستند. پیک های ۱۰۸۸cm⁻¹ و ۱۱۸۳ به ارتعاشات کششی C-O مربوط می شود. پیک های ۷۵۴cm⁻¹ و ۸۶۸ مربوط به ساختار آمورف و کریستالی پلی لاکتیک اسید هستند. طیف FT-IR نانوالیاف پلی لاکتیک اسید حاوی اسانس خالص، دارای یک پیک گسترده در محدوده ۳۵۰۰cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی O-H گروه فنولیک اسانس می باشد. در طیف نانوالیاف حاوی اسانس کپسوله شده در مزوپروس سیلیکا پیک جذب در ۱۰۸۹cm⁻¹ به ۴۶۰ مربوط به ارتعاشات ساختمان حلقوی سیلیکات است. پیک موجود در ۱۰۸۹cm⁻¹ به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Siمرتبط است.



شکل ۲ طیف FT-IR

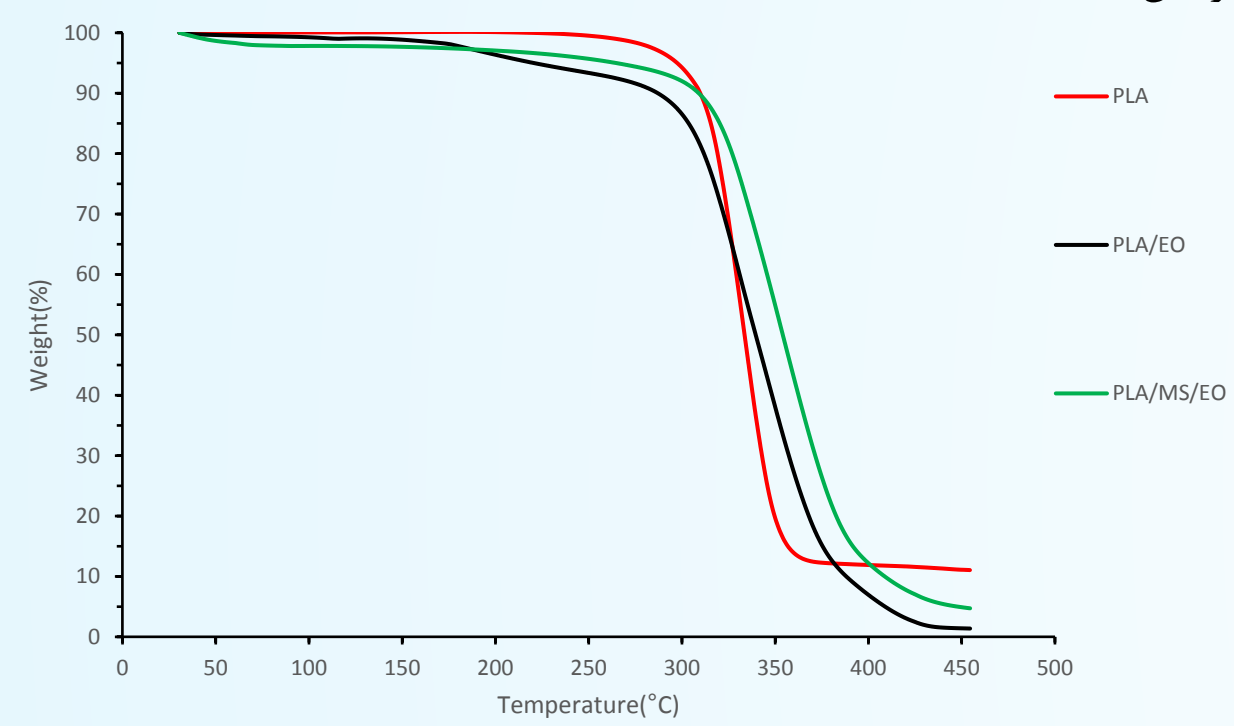
فیلم های نانو که برای بسته بندی و حفظ مواد غذایی استفاده می شود بایستی در برابر تنش های بیرونی مقاوم باشد و یکپارچگی خود را حفظ کند. جدول ۱_ خصوصیات مکانیکی شامل مقاومت کششی و افزایش طول در نقطه شکست مربوط به فیلم های الکتروریسی شده مبتنی بر پلی لاکتیک اسید را نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که حضور ترکیبات مختلف در نانوالیاف پلی لاکتیک اسید باعث افزایش مقاومت کششی شده و افزایش طول در نقطه شکست را به جز در نانوالیاف حاوی اسانس خالص کاهش داده است. نفوذپذیری در برابر بخار آب یا شاخص تراوایی بخار آب اغلب برای بررسی میزان انتقال بخار آب توسط بیوپلیمرها مورد مطالعه قرار می گیرد، زیرا این شاخص یک فاکتور کلیدی در بسته بندی مواد غذایی است. آب تاثیر بسیاری در واکنش های مخرب و رشد میکروبی در غذای بسته بندی شده دارد. در جدول مقادیر WVP فیلم های الکتروریسی شده خالص و حاوی ترکیباتی از قبیل اسانس خالص و یا کپسوله شده در مزوپروس سیلیکا نشان داده شده است. با افزودن اسانس WVP در مقایسه با نانوالیاف خالص افزایش یافته است و این به معنای کاهش خصوصیات مانعت کنندگی نانوالیاف است. این رویداد می تواند به دلیل وجود مقادیر نسبتا زیادی گروه الکی مانند تیمول و کاراکرل باشد. اما با کپسوله کردن اسانس در مزوپروس سیلیکا این شاخص در مقایسه با نانوالیاف حاوی اسانس خالص کاهش و در نتیجه خصوصیات مانعت کنندگی در برابر بخار آب بهبود یافته است.

جدول ۱ : خصوصیات نانوالیاف

Sample	Elongation of Break (%)	Tensile Strength (MPa)	WVP× 10 ⁻⁹ (g.m ⁻¹ .Pa ⁻¹ .s)	Viscosity(cP)	Average diameter of fiber (nm)
PLA	12±0.61 ^{ab}	1.28±0.16 ^d	0.67±0.07 ^c	13.16±0.53 ^a	179±37.87 ^a
PLA/EO	13.5±0.86 ^b	4.14±0.77 ^b	2.17±0.24 ^a	24.16±0.38 ^b	317.02±67.11 ^b
PLA/MS/EO	9.64±0.55 ^{cd}	2.49±0.28 ^c	0.79±0.09 ^c	46.66±0.38 ^b	320.65±74.89 ^b

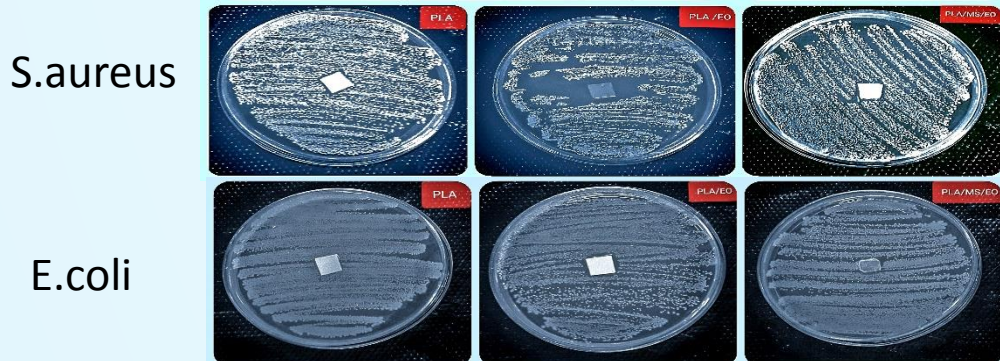


شکل ۳ منحنی های TGA مرتبط با نانوالیاف سنتز شده را نشان می دهد. در نانوالیاف پلی لاکتیک اسیدخالص دمای شروع تغییر وزن گرمایی در حدود ۲۸۰ درجه سلسیوس اندازه گیری شد ، علاوه بر این دمایی که در آن بیشترین تخریب گرمایی رخ داده است در حدود ۳۳۵ درجه سلسیوس بود. هنگامی که اسانس خالص و یا کپسوله شده به نانوالیاف افزوده شد دمای شروع تخریب گرمایی به دمای پایین تر منتقل شد که می تواند به تخریب اسانس نسبت داده شود. همچنین به دلیل وجود نانوذرات مزوپروس سیلیکا وزن باقی مانده حاصل از نانوالیاف حاوی اسانس کپسوله شده توسط مزوپروس سیلیکا در مقایسه با اسانس خالص در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس افزایش یافت .



شکل ۳ منحنی های TGA

فیلم های مورد نظر پس از تهیه به روش دیسک دیفیوژن خاصیت ضد میکروبی بر علیه باکتری استفیلوکوکوس ارتوس و اشرشیا کلای مورد ارزیابی قرار گرفت. بر طبق نتایج بدست آمده نانوالیاف پلی لاکتیک اسید خالص فاقد اثر ضد میکروبی بود و نانوالیاف حاوی اسانس خالص اثر ضد میکروبی بیشتری در مقایسه با نانوالیاف حاوی اسانس کپسوله شده داشت. این نتیجه را می توان به رهایش آهسته اسانس از مزوپروس سیلیکا نسبت داد. در این مطالعه اثر ضد میکروبی در برابر استفیلوکوکوس ارتوس در مقایسه با اشرشیا کلای بیشتر بود. دلیل این امر را می توان به مقاومت باکتریایی بیشتر باکتری های گرم منفی در مقایسه با باکتری های گرم مثبت نسبت داد.



شکل ۴ : تصاویر آنتی باکتریال نانوالیاف

نتیجه گیری نهایی

برطبق این نتایج نانوالیاف پلی لاکتیک اسید حاوی اسانس آویشن دناپی کپسوله شده در مزوپروس سیلیکا پتانسیل خوبی برای استفاده در سیستم های بسته بندی دارد و به کار بردن آنها باعث بهبود کیفیت ماده غذایی و افزایش ماندگاری آن می شود. با این وجود بهتر است قبل از به کارگیری این مواد در صنعت بسته بندی جنبه های سم شناسی و ایمنی آن برای مصرف کنندگان مورد بررسی قرار گیرد.

منابع

1. Appendini, P., & Hotchkiss, J. H. (2002). Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3(2), 113-126 .
2. Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polyactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience*, 4(9), 835-864
3. Bakkali, F., Averbek, S., Averbek, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils-a review. *Food and Chemical Toxicology*, 46(2), 446-475 .
4. Bernardos, A., Piacenza, E., Sancenon, F., Hamidi, M., Maleki, A., Turner, R. J., & Martínez-Máñez, R. (2019). Mesoporous silica-based materials with bactericidal properties. *Small*, 15(24), 1900669
5. Zhang, C., Li, Y., Wang, P., & Zhang ,H. (2020). Electrospinning of nanofibers: Potentials and perspectives for active food packaging. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 19(2), 479-502.