



دانشگاه گوارش و منابع طبیعی

بهره‌برداری و پرورش آبزیان

جلد هفتم، شماره دوم، تابستان ۱۳۹۷

<http://japu.gau.ac.ir>

DOI: .....

## ارزیابی خصوصیات فیلم دولایه آگار / کازئینات سدیم حاوی نانوذرات اکسید روی

زهرا غفوری آهنگر<sup>۱</sup>، \*پرستو پورعاشوری<sup>۲</sup>، سید مهدی اجاق<sup>۳</sup> و بهاره شعبانپور<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی کارشناسی ارشد گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، آستادیار گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، <sup>۲</sup>دانشیار گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، <sup>۳</sup>استاد گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۳۰

### چکیده

تحقیق حاضر به بررسی اثر افزودن نانواکسید روی بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ظاهری فیلم‌های دولایه آگار/ کازئینات سدیم پرداخته است. نانوذرات اکسید روی در غلظت‌های مختلف (۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی) به ماتریس پلیمری کازئینات سدیم در فیلم دولایه افزوده شد. خواص مکانیکی، رطوبت و حلالیت، نفوذپذیری به بخار آب، درصد جذب آب، خواص رنگی و شفافیت فیلم‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن ۲ درصد اکسید روی به فیلم دولایه باعث کاهش بیش از ۳۲ درصد نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های تولیدی شد. نرخ جذب آب و میزان حلالیت نیز با افزایش مقدار اکسید روی کاهش یافت. مقاومت کششی فیلم دولایه با افزایش غلظت اکسید روی تا ۲ درصد، از ۲۶/۰۵ مگاپاسکال به ۴۱/۴۸ مگاپاسکال افزایش یافت ولی ازدیاد طول در نقطه شکست با افزایش غلظت نانوذره تا ۱ درصد، روند افزایشی داشت. با افزایش غلظت نانوذرات اکسید روی به ۲ درصد، خاصیت نفوذپذیری نور کاهش و کدورت فیلم‌های تولیدی افزایش یافت.

**واژه‌های کلیدی:** فیلم دولایه، آگار، کازئینات سدیم، نانواکسید روی

### مقدمه

نقش اصلی بسته‌بندی، حفظ کیفیت و ایمنی ماده غذایی از طریق کنترل انتقال مواد بین ماده بسته‌بندی و فضای اطراف است. علاوه بر آن محافظ خوبی در برابر نور و آسیب‌های مکانیکی می‌تواند باشد (گومز استاکا و همکاران، ۲۰۰۹؛ بالدوین و همکاران، ۲۰۱۲). پلاستیک‌های حاصل از مشتقات نفتی

بیشترین استفاده را در صنعت بسته‌بندی دارند. افزایش مشکلات زیست محیطی با بسته‌بندی‌های پلاستیکی، تمایل به استفاده از پلیمرهای طبیعی جهت تولید بسته‌بندی زیست تخریب‌پذیر را افزایش داده است (وجدان و همکاران، ۲۰۱۶). زیست‌پلیمرها جایگزینی مناسب برای پلیمرهای سنتزی حاصل از مشتقات نفتی به شمار می‌روند (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۰۷). این فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی برای

\*مسئول مکاتبه: [pourashouri.p@gmail.com](mailto:pourashouri.p@gmail.com)

فابرا و همکاران، ۲۰۱۰)، ویژگی‌های ممانعتی ضعیف در برابر بخار آب (کروچتا و همکاران، ۱۹۹۰) و خواص مکانیکی ضعیف آن (سوتورنویت و کروچتا، ۲۰۰۱؛ ابراهیم و همکاران، ۲۰۱۰؛ لی و همکاران، ۲۰۱۰) از مشکلات استفاده از فیلم‌های کازئینات سدیم خالص است. بنابراین، به‌منظور بهبود خواص مکانیکی و مقاومت در برابر رطوبت، یکی از گزینه‌های موجود، ترکیب و تقویت پلیمرها با یکدیگر و دیگری افزودن نانوذرات به این ساختار می‌تواند باشد. نانوذرات به‌عنوان یک گزینه جهت بهبود خواص مکانیکی و ممانعتی فیلم‌های مبتنی بر پلیمرهای زیستی تخریب‌پذیر است (عبداللهی و همکاران، ۲۰۱۲). اکسیدهای فلزی مانند اکسید روی (ZnO)، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) به‌طور گسترده برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها و پوشش‌ها در برنامه‌های انسانی و حیوانی به‌کار می‌روند (لین و همکاران، ۲۰۰۹). لذا با توجه به مطالب بیان شده در این تحقیق، خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فیلم دولایه آگار/ کازئینات سدیم حاوی نانوذرات اکسید روی مورد مطالعه قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

**آماده‌سازی فیلم‌ها:** محلول آگار ۱/۵ درصد وزنی - حجمی به‌مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه حرارت داده شد. گلیسرول (۴/۰ درصد وزن پلیمر) به‌عنوان بهبود دهنده به محلول آگار اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه با همان دما همگن گردید. فیلم تک لایه آگار بر روی صفحات صاف تهیه و به‌مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد نیمه خشک گردیدند. در مرحله دوم، جهت تهیه محلول کازئینات سدیم ۸ درصد وزنی - حجمی، ۸ گرم کازئینات سدیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر بر روی همزن

افزایش مدت ماندگاری غذاهای نیمه فرآوری شده و فسادپذیر مانند ماهی مطلوب هستند (گومز استاکا و همکاران، ۲۰۱۰؛ امیرگلو و همکاران، ۲۰۱۰ و ایتوریگا و همکاران، ۲۰۱۲). از طرفی فرایند تولید آن‌ها ساده و کم‌هزینه بوده و همچنین قابل بازیافت هستند (بالدوین و همکاران، ۲۰۱۲). یکی از زیست‌پلیمرهای اصلی در تولید این فیلم‌ها، آگار است که عمدتاً از جلبک‌های دریایی جنس گلاسیلاریا<sup>۱</sup> استخراج می‌شود (ریم و ان‌جی، ۲۰۰۷). تولید فیلم از آگار به‌دلیل حساسیت ذاتی به آب و مقاومت نسبتاً کم در محیط مرطوب با محدودیت روبه‌رو است (دل‌اسی و همکاران، ۲۰۱۴). از این‌رو به‌منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی و نفوذپذیری در برابر بخار آب، به‌صورت ترکیب با پلی‌ساکاریدهای دیگر از قبیل نشاسته (وو و همکاران، ۲۰۰۹)، پروتئین شیر یا سویا (لتندر و همکاران، ۲۰۰۲) مورد استفاده قرار گرفته است. فیلم‌های حاصل از آگار، روشن، شفاف، محکم و حتی در غلظت‌های پایین انعطاف‌پذیر می‌باشند (فان و همکاران، ۲۰۰۹). استفاده از زیست‌پلیمرهای خالص، به‌دلیل شکنندگی و ضعف خصوصیتی نظیر ویژگی‌های مکانیکی، ممانعت پایین در برابر آب و مقاومت حرارتی پایین، برای استفاده در بسته‌بندی‌های مواد غذایی کاهش می‌یابد (ریم، ۲۰۱۱). برای رفع این مسأله از ترکیب پروتئین مانند (کازئینات سدیم) با این فیلم‌ها می‌توان استفاده نمود. فیلم‌های خوراکی مبتنی بر کازئین با توجه به کیفیت تغذیه‌ای بالا، خواص حسی عالی و بالقوه برای ارائه محصولات غذایی با حفاظت مناسب از محیط اطراف خود، مورد توجه برنامه‌های کاربردی مواد غذایی قرار گرفته است (آتارس و همکاران، ۲۰۱۰). ماهیت آبدوست فیلم‌های کازئینات سدیم (هان و جنادیوس، ۲۰۰۵؛

سنجش میزان حلالیت در آب ( $WS^2$ ): وزن اولیه نمونه‌های فیلم  $2/5 \times 2/5$  سانتی‌متر مربع پس از خشک‌شدن در دمای  $105$  درجه سانتی‌گراد به مدت  $24$  ساعت خشک و سپس نمونه‌های فیلم خشک‌شده در ظروف حاوی  $50$  میلی‌لیتر آب مقطر قرار گرفت. ظروف به مدت  $24$  ساعت در دمای اتاق ( $25$  درجه) در جای ثابت قرار داده شدند. پس از این مدت نمونه‌ها به وسیله کاغذهای صافی فیلتر و مجدداً در دمای  $105$  درجه سانتی‌گراد به مدت  $24$  ساعت خشک گردیدند (تونک و همکاران،  $2007$ ). میزان حلالیت فیلم‌ها در آب از روی تغییرات وزن فیلم پس از غوطه‌وری در آب نسبت به وزن اولیه نمونه‌ها محاسبه گردید.

اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب ( $WVP^3$ ): سنجش میزان نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب مطابق با روش شماره E96 مصوب ASTM صورت گرفت (ای‌اس‌تی‌ام،  $2002a$ ). درون سلول‌های اندازه‌گیری نفوذپذیری (قطر  $30$  میلی‌متر)  $10$  میلی‌لیتر آب ریخته و سپس سطح سلول‌ها به وسیله فیلم با استفاده از پارافین مذاب پوشانده شد و درون دسیکاتور حاوی سلیکاژل قرار داده شدند. تغییرات وزن سلول‌ها هر  $8$  ساعت یکبار و با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت  $0/0001$  گرم اندازه‌گیری شد. نرخ انتقال بخار آب بر حسب ( $g/m^2$ )  $^{-1}$  ثانیه گرم) معادل با شیب خطوط حاصله تقسیم بر سطح سلول بود و از رابطه  $1$  محاسبه شد (ای‌اس‌تی‌ام،  $2002a$ ).

$$(1) \text{ سطح سلول / شیب خط} = \text{نرخ انتقال بخار آب}$$

از ضرب نمودن نرخ انتقال بخار آب در ضخامت روکش‌ها و تقسیم آن در اختلاف فشار موجود در دو

مغناطیسی هیدراته شد. سپس به مدت  $30$  دقیقه در دمای  $45$  درجه سانتی‌گراد (مو و همکاران،  $2012$ )، روی هم‌زن مغناطیسی آماده‌سازی گردید. نانوذرات اکسید روی با نسبت‌های  $0/5$ ،  $1$  و  $2$  درصد وزن کازئینات سدیم، ابتدا به مدت  $6$  ساعت به کمک هم‌زن مغناطیسی با سرعت بالا پراکنده شده و سپس نانوذرات اکسید روی به محلول کازئینات سدیم افزوده شدند. به منظور پراکنده شدن نانوذرات دو دقیقه در دور  $13000$  توسط هم‌زن‌ایزر یکنواخت گردیدند (سوادکار و همکاران،  $2012$ ). محلول کازئینات سدیم/نانو اکسید روی بر لایه آگار نیمه‌خشک شده اضافه گردید تا فیلم دولایه شکل گیرد (آرانسیبیا و همکاران،  $2014$ ). در ادامه به منظور خشک شدن کامل، فیلم‌های تولیدی به مدت  $22$  ساعت در انکوباتور یخچال‌دار با دمای  $25$  درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از خشک شدن، فیلم‌ها جهت انجام تست‌های مربوطه درون کیسه‌های پلی‌اتیلن نگهداری شدند (اجاق و همکاران،  $2010$ ).

سنجش ضخامت فیلم‌ها: ضخامت نمونه‌ها به کمک ریزسنج دیجیتالی (mytutoyo، ساخت کشور ژاپن) (دقت  $0/001$  میلی‌متر) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌ها در پنج نقطه از هر نمونه تکرار شد. میانگین ضخامت محاسبه شده و در تعیین مقاومت کششی و نفوذپذیری به بخار آب استفاده گردید.

سنجش میزان رطوبت فیلم‌ها ( $MC^1$ ): نمونه‌ها با اندازه  $2/5 \times 2/5$  سانتی‌متر مربع و وزن مشخص درون پلیت‌های شیشه‌ای به مدت  $24$  ساعت در دمای  $105$  درجه سانتی‌گراد خشک گردید. پس از توزین درصد رطوبت محاسبه گردید (اجاق و همکاران،  $2010$ ).

2- Water solubility

3- Water vapor primability

1- Moisture content

(فاصله بین دو فک دستگاه) / (۱۰۰ × ازدیاد طول در نقطه شکست) = درصد ازدیاد طول

### سنجش رنگ سطحی و خواص ظاهری فیلم‌ها:

جهت تعیین رنگ فیلم‌های تولید شده از دستگاه رنگ‌سنج از نوع (loviband CAM-System 500) ساخت انگلستان استفاده گردید. پارامترهای رنگ از قبیل  $L^*$  (روشنایی)،  $a^*$  (قرمزی-سبزی) و  $b^*$  (آبی-زرد) برای هر نمونه ۵ بار به صورت تصادفی تکرار گردید و توسط دستگاه قرائت گردید.

(۵)

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2}$$

(۶)

$$100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} = \text{شاخص سفیدی}$$

به منظور سنجش میزان کدورت فیلم‌ها و انتقال نور نمونه‌های فیلم از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل (Biochrom, Libra S12, England) استفاده گردید. فیلم‌ها در درون سلول‌های اسپکتروفوتومتری قرار داده شد و اعداد مربوط به کدورت فیلم‌ها قرائت گردید. سنجش میزان عبور طیف نوری در طول موج‌های ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر ارزیابی گردید. همچنین جهت محاسبه میزان کدورت فیلم‌ها از رابطه‌ی زیر استفاده گردید (عبدالهی و همکاران، ۲۰۱۳).

(۷)

ضخامت فیلم / میزان جذب در ۶۰۰ نانومتر = کدورت فیلم

### تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS 20 انجام گرفت. پس از بررسی نرمال بودن داده‌ها، نتایج در قالب طرح کاملاً تصادفی آنالیز شدند. مقایسه میانگین داده‌ها از آزمون دانکن استفاده گردید. تمامی نتایج به صورت میانگین و انحراف معیار

سمت روکش میزان نفوذپذیری بخار آب بدست آمد و به صورت  $\text{m}^{-1} \text{pas}^{-1}$  پاسکال<sup>-۱</sup> متر<sup>-۱</sup> ثانیه گرم  $\text{m}^{-1} \text{pas}^{-1}$  گزارش شد.

ارزیابی منحنی جذب آب: محاسبه منحنی جذب آب توسط فیلم‌ها به کمک روش لاورگنا و همکاران (۲۰۱۰) صورت گرفت. نمونه‌های فیلم به صورت قطعات کوچک ۲×۲ سانتی‌متر مربع برش داده شدند. نمونه در ظرف درب‌دار حاوی ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر با pH=۷ و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. محتوای رطوبت فیلم نسبت به زمان از طریق رابطه‌ی زیر محاسبه گردید.

$$100 \times (\text{وزن فیلم خشک اولیه} - \text{وزن فیلم خشک پس از غوطه‌وری}) = \text{جذب رطوبت}$$

$$\frac{\text{وزن خشک اولیه روکش}}{\text{وزن خشک پس از غوطه‌وری}} = \text{جذب رطوبت}$$

### اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم‌ها: آزمایشات

کشش با استفاده از دستگاه تجزیه و تحلیل بافت و پیروی از روش d882-01 مصوب (ASTM) به وسیله دستگاه خواص مکانیکی - آنالیز بافت از نوع (TexVol) ساخت سوئیس انجام پذیرفت (ای‌اس‌تی‌ام، ۲۰۰۲b). فیلم‌ها به ابعاد ۱۰×۲/۵ سانتی‌متر مربع بریده شدند. فیلم‌ها بین دو فک دستگاه (TVT-300Xp, Pertten, Sweden) جهت اندازه‌گیری فاکتورهای مقاومتی قرار داده شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵ سانتی‌متر و سرعت حرکت فک‌ها ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه انتخاب شد. فاکتورهای شامل مقاومت کششی، درصد ازدیاد طول در نقطه شکست از روی منحنی‌های نیرو بر حسب تغییر شکل به دست آمدند (ای‌اس‌تی‌ام، ۲۰۰۲b).

(۳)

(عرض فیلم × ضخامت فیلم) / (حداکثر نیرو در لحظه پاره شدن) = مقاومت کششی

(۴)

کامپوزیت آگار/ لیگنین تا سطح ۲ درصد نتایج مشابهی را پیرامون تغییر مقادیر حلالیت با افزایش مقادیر نانوذرات گزارش نمودند.

همچنین افزایش غلظت نانوذرات در فیلم‌های تولیدی باعث کاهش معنی‌دار ( $p < 0/05$ ) میزان نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب گردید (جدول ۱). میزان نفوذپذیری به بخار آب در فیلم دولایه آگار/ کازئینات سدیم فاقد نانوذرات از  $0/31 \times 10^{-1}$  پاسکال  $\times$  متر<sup>-۱</sup> ثانیه گرم) به  $0/23 \times 10^{-1}$  پاسکال  $\times$  متر<sup>-۱</sup> ثانیه گرم) در فیلم حاوی ۲ درصد نانوذره اکسید روی، کاهش پیدا کرد. کاهش میزان نفوذپذیری به بخار آب در تحقیق حاضر می‌تواند به دلیل تجمع نانوذرات اکسید روی (با افزایش غلظت) و به دنبال آن بسته شدن منافذ ریز موجود در فیلم‌ها و یا به دلیل افزایش خاصیت آب‌گریزی نانواکسید روی در اثر افزایش اندازه نانوذرات باشد. افزودن نانواکسید روی موجب ایجاد مسیر پر پیچ و خمی در مقابل عبور مولکول‌های بخار آب می‌گردد (یو و همکاران، ۲۰۰۹) و لایه‌های ایجاد شده سدی در برابر آب ایجاد می‌کند و ذرات آب را مجبور می‌کند تا فضای پر پیچ و خمی را طی کند، بنابراین افزودن آن به پلی‌مر موجب افزایش خواص بازدارندگی آن می‌شود (آدام و بیل، ۲۰۰۹). نفچی و همکاران (۲۰۱۲)، مرویزاده و همکاران، (۲۰۱۴) و رسکک و همکاران (۲۰۱۵) نتایج مشابهی را جهت کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب پس از ترکیب نانوذرات اکسید روی به ترتیب با پلیمرهای نشاسته ساگو، نشاسته تاپوکا/ ژلاتین گاوی و پلی‌اتیلن/ پلی‌کاپرولاکتون گزارش کردند.

ارائه گردید و مقایسه‌های آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام پذیرفت.

### نتایج و بحث

**خواص فیزیکی فیلم‌ها:** نتایج مربوط به درصد رطوبت، درصد حلالیت، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و جذب آب (جدول ۱) فیلم‌های دولایه آگار/ کازئینات سدیم در جدول ۱ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن نانواکسید روی تا ۱ درصد، میزان رطوبت موجود در فیلم‌های تولیدی افزایش پیدا کرد. به‌طور کلی با افزایش مقادیر نانوذرات در فیلم دولایه آگار/ کازئینات سدیم تغییرات معنی‌داری بین تیمارها مشاهده نشد ( $p < 0/05$ ). این نتایج با مطالعه وجدان و همکاران (۲۰۱۶) پیرامون افزودن درصدهای مختلف نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به فیلم دولایه آگار- ژلاتین همخوانی داشت که با افزودن مقادیر کم نانوذرات، رطوبت فیلم افزایش یافت. نفچی و همکاران (۲۰۱۲) نیز با مطالعه افزودن مقادیر مختلف نانواکسید روی به فیلم‌های نشاسته ساگو به نتایج مشابهی دست یافتند. طبق جدول ۱ افزودن نانواکسید روی به فیلم‌های دولایه منجر به کاهش معنی‌دار ( $p < 0/05$ ) درصد حلالیت فیلم‌های دولایه آگار/ کازئینات سدیم حاوی ۱ و ۲ درصد اکسید روی شد. این تغییر به دلیل تعاملات بین نانواکسید روی و پلیمر در ساختار فیلم مربوط می‌شود. افزایش محتوای نانوذرات اکسید روی در فیلم‌ها باعث تشکیل پیوندهای هیدروژنی بیشتری از اجزای نانوذرات و بستر پلیمری می‌شود (تونک و دومان، ۲۰۱۰). نفچی و همکاران (۲۰۱۲) پیرامون افزودن نانواکسید روی به نشاسته ساگو و شانکار و همکاران (۲۰۱۷) پیرامون افزودن نانو نقره به

جدول ۱- خواص فیزیکی فیلم دولایه حاوی درصد‌های مختلف نانو اکسید روی.

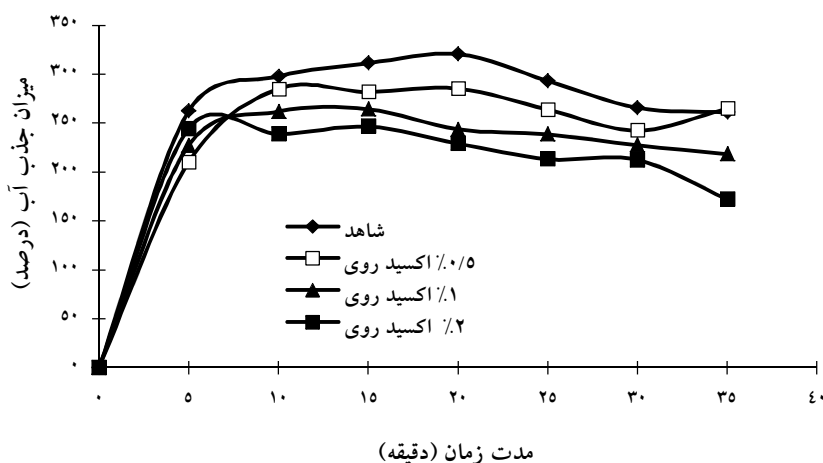
نوع فیلم	رطوبت (درصد)	حلالیت (درصد)	نفوذپذیری به بخار آب ( $10^{-10}$ g/ms Pa)
*آ-ک	$13/91 \pm 2/21^a$	$83/80 \pm 3/11^a$	$0/31 \pm 0/02^a$
**آ-ک-ر ۰/۵ درصد	$15/23 \pm 0/65^a$	$82/88 \pm 4/04^a$	$0/27 \pm 0/00^{ab}$
آ-ک-ر ۱ درصد	$15/84 \pm 0/02^a$	$66/11 \pm 2/17^b$	$0/25 \pm 0/00^{ab}$
آ-ک-ر ۲ درصد	$12/84 \pm 0/43^a$	$50/72 \pm 0/00^b$	$0/23 \pm 0/00^b$

\*آگار/کازئینات سدیم، \*\*آگار/کازئینات سدیم- نانو اکسید روی

حروف متفاوت در هر ستون (c,b,a)، نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین تیمارها می‌باشد ( $p < 0/05$ ).

نانو اکسید روی کاهش یافت. در نتیجه فیلم دولایه آگار/کازئینات سدیم فاقد نانوذرات اکسید روی بیشترین میزان جذب آب را نشان داد. این نتایج در راستای گزارش وجدان و همکاران (۲۰۱۶) با افزودن نانوذرات نقره به فیلم آگار/ژلاتین و شانکار و ریم (۲۰۱۷) طی افزودن نانوذرات نقره به فیلم آگار/لیگنین می‌باشد.

نتایج مربوط به میزان جذب آب در فیلم‌های حاوی درصد‌های مختلف نانو اکسید روی پس از ۳۵ دقیقه غوطه‌وری در آب در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل، افزودن نانو اکسید روی موجب کاهش معنی‌دار جذب آب در بین تیمارها شد ( $p < 0/05$ ). به طوری که پس از ۳۵ دقیقه میزان جذب آب از ۲۶۰/۹۹ درصد در فیلم دولایه شاهد به ۱۷۲/۱۱ درصد در فیلم دولایه حاوی ۲ درصد



شکل ۱- میزان جذب آب فیلم‌های دولایه حاوی درصد‌های مختلف نانو اکسید روی.

روی به ۴۱/۴۸ مگاپاسکال در فیلم دولایه حاوی ۲ درصد نانو اکسید روی افزایش یافت ( $p < 0/05$ ) که نشان‌دهنده اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات بر کازئینات سدیم است. خواص مکانیکی فیلم‌ها به شدت وابسته به اثر متقابل میان پرکننده‌ها و ماتریس پلیمری است

اندازه‌گیری خواص مکانیکی: ضخامت فیلم‌های دولایه آگار/ کازئینات سدیم با افزایش غلظت نانو اکسید روی تغییر معنی‌داری ( $p < 0/05$ ) نشان نداد. (جدول ۲) میزان مقاومت کششی فیلم‌های دولایه به طور معنی‌داری از ۲۶/۰۵ در فیلم فاقد نانو اکسید

درصد ازدیاد طول فیلم‌های دولایه به‌طور معنی‌داری از ۱۸/۸۲ در فیلم فاقد نانوآکسید روی به ۵۰/۵۲ در فیلم دولایه حاوی ۱ درصد نانوآکسید روی افزایش نشان داد و سپس با افزایش نانوذرات تا سطح ۲ درصد به میزان ناچیزی کاهش یافت. این میزان کاهش معنی‌دار نبوده است ( $p < 0/05$ ). علت این امر ممکن است به دلیل کاهش وزن مولکولی یا تغییر شکل نانوذرات باشد (پانتانی و همکاران، ۲۰۱۳). نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج پانتانی و همکاران (۲۰۱۳) با افزودن نانوآکسید روی به پلی‌لاکتیک اسید و رسکک و همکاران (۲۰۱۵) پیرامون افزودن درصد‌های مختلف نانوآکسید روی به پلی‌اتیلن/ پلی‌کاپرولاکتون مطابقت داشت.

(ما و همکاران، ۲۰۰۹). بهبود مقاومت کششی فیلم‌ها در حضور درصد‌های بالای نانوذره ممکن است به دلیل نقش پرکنندگی نانوذرات در ساختار شبکه پلیمری به دلیل نسبت منظر بسیار بالای این نانوذرات به‌عنوان یک پرکننده مناسب در ابعاد نانومتری و پراکنده‌شدن یکنواخت نانوذرات اکسید روی در بستر پلیمری کازئینات سدیم باشد. نتایج این تحقیق با نتایج روحی و همکاران (۲۰۱۳) پیرامون افزودن نانوآکسید روی به ژلاتین ماهی، رسکک و همکاران (۲۰۱۵) با افزودن نانوآکسید روی به پلی‌اتیلن/ پلی‌کاپرولاکتون و مطالعات مرویزاده و همکاران (۲۰۱۷) پیرامون افزودن نانوآکسید روی به نشاسته تاپیوکا/ ژلاتین گاوی همخوانی داشت.

جدول ۲- ضخامت و ویژگی‌های مکانیکی فیلم دولایه آگار/ کازئینات سدیم‌حاوی درصد‌های مختلف نانوذرات اکسید روی.

نوع فیلم	ضخامت فیلم (mm)	مقاومت کششی فیلم (Mpa)	افزایش طول فیلم در لحظه پاره شدن (%)
*آ-ک	$0/16 \pm 0/02^a$	$26/05 \pm 0/45^b$	$18/82 \pm 1/87^c$
**آ-ک-ر ۰/۰۵٪	$0/15 \pm 0/02^a$	$30/18 \pm 3/09^b$	$36/13 \pm 5/41^b$
آ-ک-ر ۱٪	$0/16 \pm 0/02^a$	$38/99 \pm 1/77^a$	$50/52 \pm 3/11^a$
آ-ک-ر ۲٪	$0/16 \pm 0/03^a$	$41/48 \pm 3/10^a$	$47/61 \pm 0/93^a$

\*آگار/ کازئینات سدیم، \*\*آگار/ کازئینات سدیم- نانوآکسید روی

حروف نامشابه در هر ستون (a,b,c)، نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین تیمارها می‌باشد ( $p < 0/05$ ).

زنجیره‌های پلیمری و یکنواخت شدن ذرات نانو در ماتریس پلیمری است (اسپیتیا و همکاران، ۲۰۱۳). با افزایش مقادیر نانوذرات اکسید روی روند افزایش معنی‌دار در پارامتر  $b^*$  مشاهده شد به‌طوری‌که از ۱/۳۶ در فیلم فاقد نانوآکسید روی به ۳/۳۲ در فیلم حاوی ۲ درصد نانوآکسید روی افزایش یافت. افزودن نانوذرات اکسید روی تا ۲ درصد به فیلم دولایه موجب کاهش معنی‌دار در شاخص WI شد و میزان سفیدی از ۹۵/۶۹ در فیلم فاقد نانوذرات اکسید روی به ۹۵/۶۵، ۹۵/۶۱ و ۹۵/۱۹ به ترتیب در فیلم حاوی ۰/۵، ۱ و ۲

اندازه‌گیری رنگ و خواص نوری فیلم‌های تولیدی: نتایج مرتبط با بررسی شاخص‌های رنگ سطحی فیلم‌های مختلف در جدول ۳ گزارش شده است. با توجه به نتایج ارائه شده، افزودن نانوآکسید روی به فیلم سبب کاهش میزان شاخص a (سبزی- قرمزی) گردید. همچنین میزان روشنایی فیلم‌ها با افزودن نانوذرات تا ۰/۵ درصد ابتدا افزایش و سپس روند کاهشی را نشان داد اما اثر معنی‌دار روی پارامترهای  $L^*$  و  $a^*$  نداشت که احتمالاً به دلیل قرارگیری نانوذرات اکسید روی در لابه‌لای

آن‌ها دستخوش تغییر می‌شوند. نفچی و همکاران (۲۰۱۲)، شانکار و همکاران (۲۰۱۷) و مرویزاده و همکاران (۲۰۱۷) در مطالعات خود نشان دادند که افزودن نانوذرات به پلیمرهای مختلف سبب افزایش میزان شاخص  $b^*$  می‌گردد.

درصد نانو اکسید روی کاهش یافت. همچنین افزایش محتوای نانوذرات منجر به افزایش معنی‌دار در شاخص‌های  $\Delta E$ ،  $b^*$  و  $CI$  و  $C_{ab}$  فیلم‌های تولیدی شد (جدول ۳). در واقع این شاخص‌ها به نوعی تابع شاخص‌های اصلی رنگ بوده و بسته به میزان نوسان

جدول ۳- شاخص‌های مربوط به رنگ فیلم دولایه آگار/ کازئینات سدیم حاوی درصدهای مختلف نانوذرات اکسید روی.

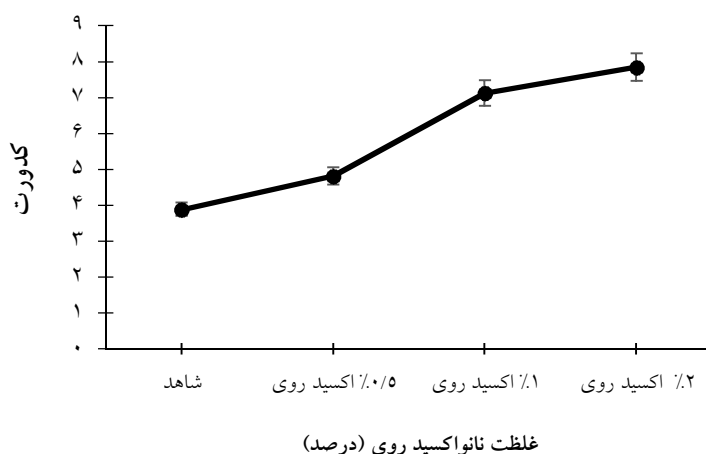
نوع فیلم	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	WI	CI	$C_{ab}$
*آ-ک	$94/18 \pm 0/23^a$	$2/14 \pm 0/16^a$	$1/36 \pm 0/29^c$	$1/59 \pm 0/07^{ab}$	$95/69 \pm 0/12^a$	$30/72 \pm 7/42^b$	$5/64 \pm 0/59^b$
**آ-ک-ر ۰/۵٪	$93/96 \pm 0/26^a$	$1/98 \pm 0/12^a$	$1/46 \pm 0/23^b$	$1/31 \pm 0/20^{ab}$	$95/65 \pm 0/09^a$	$29/69 \pm 4/57^b$	$5/74 \pm 0/41^b$
آ-ک-ر ۱٪	$93/83 \pm 0/35^a$	$1/73 \pm 0/26^a$	$1/73 \pm 0/26^b$	$1/22 \pm 0/38^b$	$95/61 \pm 0/11^{ab}$	$31/26 \pm 5/71^b$	$7/08 \pm 0/46^b$
آ-ک-ر ۲٪	$93/45 \pm 0/19^a$	$1/70 \pm 0/14^a$	$3/32 \pm 0/43^a$	$1/97 \pm 0/19^a$	$95/19 \pm 0/07^b$	$56/47 \pm 4/20^a$	$9/23 \pm 0/77^a$

\*آگار/ کازئینات سدیم، \*\*آگار/ کازئینات سدیم- نانو اکسید روی

حروف نامشابه در هر ستون (a,b,c)، نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین تیمارها می‌باشد ( $p < 0/05$ ).

تحقیق با نتایج مطالعات پردا و همکاران (۲۰۱۱) پیرامون افزودن نانوذرات سلولز به فیلم کازئینات سدیم و پانتانی و همکاران (۲۰۱۳) پیرامون افزودن نانوذره اکسید روی به پلی‌لاکتیک اسید همخوانی داشت. در توضیح می‌توان بیان داشت که اختلاط فاز کوچکتر و وابسته (نانوذرات) در فاز پیوسته (پلیمر)، باعث کم شدن میزان شفافیت و افزایش میزان ماتی فیلم‌ها می‌شود (اسپیتیا و همکاران، ۲۰۱۳).

روند تغییرات مربوط به شاخص کدورت فیلم‌های تولیدی مختلف در شکل ۲ گزارش شده است. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار نانوذرات تا سطح ۲ درصد، کدورت فیلم‌های تولیدی به‌طور معنی‌داری افزایش یافت ( $p < 0/05$ ). میزان کدورت از ۳/۸۸ در فیلم دولایه آگار/ کازئینات سدیم حاوی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد نانو اکسید روی تغییر یافت. نتایج حاصل از این



شکل ۲- کدورت فیلم‌های دولایه آگار/ کازئینات سدیم حاوی ۰، ۰/۵، ۱ و ۲ درصد نانو اکسید روی.



- for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-91. Annualbook of ASTM, American Society for Testing and Material. Philadelphia, PA.
7. Atarés, L., Bonilla, J., and Chiralt, A. 2010. Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, 100(4): 678-687.
  8. Baldwin, E.A., Hagenmaier, R., and Bai, J. (Eds.). 2011. *Edible coatings and films to improve food quality*. CRC Press.
  9. De Lacey, A.L., López-Caballero, M.E., and Montero, P. 2014. Agar films containing green tea extract and probiotic bacteria for extending fish shelf-life. *LWT-Food Science and Technology*, 55(2): 559-564.
  10. Emiroğlu, Z.K., Yemiş, G.P., Coşkun, B.K., and Candoğan, K. 2010. Antimicrobial activity of soy edible films incorporated with thyme and oregano essential oils on fresh ground beef patties. *Meat science*, 86(2): 283-288.
  11. Espitia, P.J.P., Soares, N.D.F.F., Teófilo, R.F., dos Reis Coimbra, J.S., Vitor, D.M., Batista, R.A., and Medeiros, E.A.A. 2013. Physical-mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, 94(1): 199-208.
  12. Fabra, M.J., Talens, P., and Chiralt, A. 2010. Water sorption isotherms and phase transitions of sodium caseinate-lipid films as affected by lipid interactions. *Food hydrocolloids*, 24(4): 384-391.
  13. Ghanbarzadeh, B., Musavi, M., Oromiehie, A.R., Rezayi, K., Rad, E.R., and Milani, J. 2007. Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT-Food Science and Technology*, 40(7): 1191-1197.
  14. Gómez-Estaca, J., López de Lacey, A., Gómez-Guillén, M.C., López-Caballero, M.E., & Montero, P. 2009. Antimicrobial activity of composite edible films based

## نتیجه‌گیری کلی

تحقیق حاضر نشان داد که افزودن نانوذرات اکسید روی به فیلم دولایه آگار/ کازئینات سدیم حاوی ۲ درصد نانواکسید روی به شکل قابل ملاحظه‌ای موجب بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی فیلم‌ها شده و از میزان حساسیت آن‌ها به رطوبت می‌کاهد. با توجه به نتایج این مطالعه به نظر می‌رسد فیلم دولایه آگار/ کازئینات سدیم غنی شده با نانواکسید روی پتانسیل فراوانی جهت کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی دارد، بنابراین توصیه می‌شود قابلیت آن در نگهداری مواد غذایی در تحقیقی جداگانه مورد بررسی قرار گیرد.

## منابع

1. Abdollahi, M., Rezaei, M., and Farzi, G. 2012. A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. *Journal of Food Engineering*, 111(2): 343-350.
2. Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Rezaei, M., and Behrooz, R. 2013. Comparing physico-mechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. *Food Hydrocolloids*, 32(2): 416-424.
3. Adame, D., and Beall, G.W. 2009. Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. *Applied Clay Science*, 42(3): 545-552.
4. Arancibia, M., Giménez, B., López-Caballero, M.E., Gómez-Guillén, M.C., and Montero, P. 2014. Release of cinnamon essential oil from polysaccharide bilayer films and its use for microbial growth inhibition in chilled shrimps. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2), 989-995.
5. ASTM. 2002a. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-91. Annualbook of ASTM, American Society for Testing and Material. Philadelphia, PA.
6. ASTM. 2002b. Standard test methods

- resistance of biodegradable milk protein films containing agar and pectin. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(21): 6017-6022.
23. Li, L.H., Deng, J.C., Deng, H.R., Liu, Z.L., and Li, X.L. 2010. Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films. *Chemical Engineering Journal*, 160(1): 378-382.
  24. Lin, W., Xu, Y., Huang, C.C., Ma, Y., Shannon, K.B., Chen, D.R., and Huang, Y.W. 2009. Toxicity of nano- and micro-sized ZnO particles in human lung epithelial cells. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(1): 25-39.
  25. Ma, X., Chang, P.R., Yang, J., and Yu, J. 2009. Preparation and properties of glycerol plasticized-peastarch/zinc oxide-starch bionanocomposites. *Carbohydrate polymers*, 75(3): 472-478.
  26. Marvzadeh, M.M., Nafchi, A.M., and Jokar, M. 2014. Improved physicochemical properties of tapiocastarch/bovine gelatin biodegradable films with zinc oxide nanorod. *Journal of Chemical Health Risks*, 4(4).
  27. Marvzadeh, M.M., Oladzadabbasabadi, N., Nafchi, A.M., and Jokar, M. 2017. Preparation and characterization of bionanocomposite film based on tapioca starch/bovine gelatin/nanorod zinc oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 99: 1-7.
  28. Mu, C., Guo, J., Li, X., Lin, W., and Li, D. 2012. Preparation and properties of dialdehyde carboxymethylcellulose crosslinked gelatin edible films. *Food Hydrocolloids*, 27(1): 22-29.
  29. Nafchi, A.M., Alias, A.K., Mahmud, S., and Robal, M. 2012. Antimicrobial, rheological, and physicochemical properties of sago starch films filled with nanorod-rich zinc oxide. *Journal of food engineering*, 113(4): 511-519.
  30. Pantani, R., Gorrasi, G., Vigliotta, G., Murariu, M., and Dubois, P. 2013. PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics. *European Polymer Journal*, 49(11): 3471-3482.
  - on fish gelatin and chitosan incorporated with clove essential oil. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 18(1-2), 46-52.
  15. Gómez-Estaca, J., López de Lacey, A., López-Caballero, M.E., Gómez-Guillén, M.C., and Montero, P. 2010. Biodegradable gelatin-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. *Food Microbiology*, 27(7): 889-896.
  16. Han, J.H., and Gennadios, A. 2005. Edible films and coatings: A review. *Innovations in food packaging. Food science and technology international series London: Elsevier.*, Pp: 239-259.
  17. Ibrahim, M.M., El-Zawawy, W.K., and Nassar, M.A. 2010. Synthesis and characterization of polyvinylalcohol/nanospherical cellulose particle films. *Carbohydrate Polymers*, 79(3): 694-699.
  18. Iturriaga, L., Olabarrieta, I., and de Marañón, I.M. 2012. Antimicrobial assays of natural extracts and their inhibitory effect against *Listeria innocua* and fish spoilage bacteria, after incorporation into biopolymer edible films. *International journal of food microbiology*, 158(1): 58-64.
  19. Yu, J., Yang, J., Liu, B., and Ma, X. 2009. Preparation and characterization of glycerol plasticized-peastarch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. *Bioresource Technology*, 100(11): 2832-2841.
  20. Krochta, J.M., Pavlath, A.E., and Goodman, N. 1990. Edible films from casein-lipid emulsions for lightly processed fruits and vegetables. *Engineering and food*, 2: 329-340.
  21. Lavorgna, M., Piscitelli, F., Mangiacapra, P., and Buonocore, G.G. 2010. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, 82(2): 291-298.
  22. Letendre, M., D'aprano, G., Lacroix, M., Salmieri, S., and St-Gelais, D. 2002. Physicochemical properties and bacterial

38. Tunç, S., and Duman, O. 2010. Preparation and characterization of biodegradable methylcellulose/montmorillonite nanocomposite films. *Applied Clay Science*, 48(3): 414-424.
39. Savadekar, N.R., and Mhaske, S.T. 2012. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate polymers*, 89(1): 146-151.
40. Shankar, S., and Rhim, J.W. 2017. Preparation and characterization of agar/lignin/silver nanoparticles composite films with ultraviolet light barrier and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids*, 71: 76-84.
41. Sothornvit, R., and Krochta, J.M. 2001. Plasticizer effect on mechanical properties of  $\beta$ -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, 50(3): 149-155.
42. Vejdani, A., Ojagh, S.M., Adeli, A., and Abdollahi, M. 2016. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the physicomechanical and ultraviolet light barrier properties of fish gelatin/agar bilayer film. *LWT-Food Science and Technology*, 71: 88-95.
43. Wu, Y., Geng, F., Chang, P.R., Yu, J., and Ma, X. 2009. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. *Carbohydrate Polymers*, 76(2): 299-304.
44. Yu, J., Yang, J., Liu, B., and Ma, X. 2009. Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. *Bioresource Technology*, 100(11): 2832-2841.
31. Pereda, M., Amica, G., Rácz, I., and Marcovich, N.E. 2011. Preparation and characterization of sodium caseinate films reinforced with cellulose derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 86(2): 1014-1021.
32. Phan, T.D., Debeaufort, F., Voilley, A., and Luu, D. 2009. Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava and arabinoxylan blends. *Journal of Food Engineering*, 90: 548-558.
33. Rešček, A., Kratofil Krehula, L., Katančić, Z., and Hrnjak-Murgić, Z. 2015. Active bilayer PE/PCL films for food packaging modified with zinc oxide and casein. *Croatica Chemica Acta*, 88(4): 461-473.
34. Rhim, J.W., and Ng, P.K. 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(4): 411-433.
35. Rhim, J.W. 2011. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 86(2): 691-699.
36. Rouhi, J., Mahmud, S., Naderi, N., Ooi, C.R., and Mahmood, M.R. 2013. Physical properties of fish gelatin-based bio-nanocomposite films incorporated with ZnO nanorods. *Nanoscale research letters*, 8(1): 364.
37. Tunc, S., Angellier, H., Cahyana, Y., Chalier, P., Gontard, N., and Gastaldi, E. 2007. Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting. *Journal of Membrane Science*, 289(1): 159-168.

