



ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی و ریزساختاری فیلم خوراکی نانوکامپوزیتی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز حاوی نانورس و اسانس شوید

محمد فاقعی شهربابکی^۱، علیرضا شهاب لواسانی^{۲*}، نازنین زند^۳، لیلا ناطقی^۲، محمدرضا اسحاقی^۲

^۱ گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، واحد ورامین - پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، واحد ورامین - پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

^۳ استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، واحد ورامین - پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۰۲

چکیده

استفاده از پوشش‌های خوراکی به عنوان یک روش نگهداری مواد غذایی و به عنوان تکنیکی جهت حفظ و بهبود کیفیت در مدت زمان انبارمانی از اهمیت بالایی برخوردار است. هدف از مطالعه حاضر بهینه‌سازی فرمولاسیون فیلم نانوکامپوزیتی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز حاوی نانورس و اسانس شوید است. در این پژوهش نمونه‌ای از قبل بهینه شده فیلم نانوکامپوزیتی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز حاوی نانورس و اسانس شوید حاوی ۴/۲۶ درصد وزنی نانورس و میزان اسانس شوید برابر با ۱/۷۰ درصد مجدد آ تولید شد و پارامترهای تغییرات حرارتی و رنگ و حلالیت در آب نمونه بهینه در برابر نمونه کنترل و نمونه فاقد اسانس مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه بهینه فیلم HPMC^۱ دارای کمترین حلالیت در آب، بیشترین پارامتر روشنایی و زردی در مقایسه با سایر نمونه‌ها بود با افزایش میزان نانورس در نمونه‌های فیلم، میزان دمای انتقال شیشه‌ای افزایش یافته است. نمونه‌ی تخم مرغ پوشش داده شده با فیلم با فرمولاسیون بهینه، امتیاز حسی بالاتری را از نظر رنگ و رنگ زرده و انسجام به دست آورده است. با استناد به نتایج مطالعه حاضر، می‌توان بیان داشت استفاده از نمونه بهینه فیلم هیدروکسی پروپیل متیل سلولز حاوی نانورس و اسانس شوید قابلیت استفاده به عنوان پوشش خوراکی را دارد.

واژه‌های کلیدی: اسانس شوید، فیلم هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، طرح سطح پاسخ، نانورس

* shahabam20@yahoo.com

^۱ . هیدروکسی پروپیل متیل سلولز

مقدمه

طی سال‌های اخیر استفاده از پلی‌ساکاریدها، به عنوان پوشش‌های خوراکی زیست تخریب پذیر در صنایع غذایی توجه ویژه‌ای به خود جلب کرده است (۱-۳). عمده ترین ترکیباتی که برای ساخت فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی بکار می‌روند شامل پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و لیپیدها هستند. این ترکیبات زیست تخریب پذیر هستند و توانایی حمل افزودنی‌های مختلفی مانند رنگ‌های خوراکی، مواد معطر، ترکیبات آنتی اکسیدان، ترکیبات ضد میکروبی، ترکیبات ضد قهوه‌ای شدن و مواد مغذی را دارند که نسبت به مواد پلاستیک بر پایه مواد نفتی مزیت‌های بسیاری را دارند. از طرف دیگر نسبت به نفت راحت تر در دسترس هستند چرا که با صرف هزینه و عملیات کمتری به دست می‌آیند. این ویژگی‌ها همچنین باعث بهبود خواص عملکردی غذا، افزایش ماندگاری و تولید مواد غذایی کاملاً سالم می‌شود (۴). در بین پلیمرها، پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها دارای ویژگی مکانیکی مناسبی هستند؛ اما نفوذپذیری بالایی به بخار آب دارند؛ که این امر به دلیل ساختار آب دوست آن‌هاست در صورتی که لیپیدها به دلیل خاصیت آب گریزشان عکس این حالت را نشان می‌دهند؛ بنابراین استفاده از ترکیبات آب گریز مانند اسیدهای چرب و اسانس‌های روغنی در ساختار فیلم‌های آب دوست باعث بهبود خواص ممانعت کنندگی این فیلم‌ها می‌شود (۵).

هیدروکسی پروپیل متیل سلولز یکی از مشتقات سلولز است و توسط پروپیل اکسید و متیل کلرید ساخته می‌شوند. HPMC^۲ پلیمری غیر یونی است و در pH بین ۳ تا ۱۱ محلولی بسیار پایدار می‌سازند. همچنین مقاوم به دماهای بالا برای اکستروژن شدن (دمای ۱۲۰ تا ۱۹۰ درجه سلسیوس) است

^۲ . هیدروکسی پروپیل متیل سلولز

به ویژه زمانی که با مقادیر مناسبی از نرم کننده‌هایی مانند گلیسرول یا سوریتول مخلوط می‌شود (۶). عدم سمیت و قابلیت خوراکی HPMC توسط سازمان غذا و داروی آمریکا تأیید شده است. HPMC دارای ویژگی مناسب برای ساخت فیلم است و فیلمی با استحکام مناسب، ایجاد می‌کنند و فیلم حاصل از آن شفاف، بی بو، بی مزه، مقاوم به عبور روغن و قابل حل در آب است؛ اما نفوذپذیری بالایی به بخار آب دارد (۷). البته میزان نفوذپذیری به بخار آب آن نسبت به فیلم‌های پروتئینی مانند کازئینات سدیم و همچنین متیل سلولز کمتر است (۵). اسانس‌های روغنی به دست آمده از گیاهان مختلف دارای خواص آنتی اکسیدانی گسترده‌ای هستند که مربوط به وجود گروه‌های هیدروژن دار در ساختار شیمیایی آن‌ها می‌باشد (۸). کاربرد اسانس‌ها به صورت مستقیم در غذا اغلب با مشکلاتی مانند ایجاد مسمومیت، آرومای قوی و تغییر طعم و ویژگی‌های ظاهری غذا مواجه بوده است که این‌ها به نوبه خود باعث کاهش استفاده از این ترکیبات طبیعی می‌شود. یکی از این راهکارها که اخیراً برای کاهش این مشکلات استفاده می‌شود، کار بردن این ترکیبات در ترکیب با بسته بندی مواد غذایی است. این روش باعث کاربرد مقدار بیشتری از اسانس فقط در سطح ماده غذایی و بدون افزودن مستقیم به ماده غذایی، افزایش خواص ضد میکروبی، آنتی اکسیدانی و از طرف دیگر باعث کاهش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها نیز می‌شوند (۵). یکی از گیاهان دارویی که می‌تواند پتانسیل استفاده در فیلم هیدروکسی پروپیل متیل سلولز را داشته باشد، گیاه شوید است. گیاه شوید با نام علمی *graveolens Anethum* گیاهی از تیره‌ی چتریان (Umbelliferae) می‌باشد که نام لاتین آن Dill است. عصاره این گیاه در درمان زخم‌های معده مؤثر بوده، ترشحات معده را مهار کرده و ایجاد زخم معده را در موش مهار می‌کند که به نظر می‌رسد به دلیل وجود ترپن‌ها و فلاونوئیدهای موجود در عصاره باشد. عصاره گیاه شوید دارای خواص پایین آورنده چربی و کلسترول خون بوده و

شیشه‌ای به قطر ۱۵cm ریخته و سپس در دمای ۳۵°C به مدت ۳۰ h خشک شد (۱۴).

اندازه‌گیری حلالیت فیلم در آب

$$\text{Solubility} = \frac{m1 - m2}{m1} \times 100$$

بررسی تغییرات حرارتی (DSC) فیلم

DSC یا Differential Scanning Calorimetry برای بررسی تغییرات حرارتی در نمونه‌های مختلف مانند پلیمرها استفاده می‌شود در این تکنیک نمونه‌ها در دمای یکسان قرار گرفته و برای آن‌ها یک چرخه حرارتی تعریف می‌شود. در طول این چرخه دما به تدریج افزایش یا کاهش یافته است و هم‌زمان با این تغییر دما، حرارت مورد نیاز برای تغییرات داخلی نمونه (ذوب، تجزیه و ترکیب) اندازه‌گیری می‌شود. با تحلیل دقیق این داده‌ها، می‌توان به دانستن ویژگی‌های حرارتی نمونه‌ها مانند دمای ذوب، تغییر و تحلیل رفتار حرارتی پی برد (۱۶).

بررسی تغییرات رنگ فیلم

سنجش رنگ فیلم‌ها (L*, a*, b*) با استفاده از دستگاه هانتربل (Color Flex انگلستان) روی نمونه‌ها ارزیابی گردید (۱۷).

خواص حسی تخم مرغ پوشش داده شده با فیلم

ویژگی‌های حسی از طریق آزمون هدونیک ۵ نقطه‌ای به روش Margeta و همکاران در سال ۲۰۱۹ مشخص شد. برای اجرای این آزمون از ۱۰ نفر از دانشجویان استفاده شد. ارزیاب‌ها پیش از انجام آزمون در مورد نحوه ارزیابی هر کدام از فاکتورها آموزش‌های لازم را دیدند. به نمونه تهیه شده از هر تیمار یک کد سه‌رقمی به صورت تصادفی اختصاص یافت و نمونه‌ها به همراه فرم نظرخواهی جهت ارزیابی خواص حسی به افراد ارزیاب داده شد. پس از بررسی نمونه توسط ارزیاب امتیاز ۵ به نمونه‌ای که از نظر ارزیاب عالی بود اختصاص یافت و اعداد ۱، ۲، ۳، ۴ به ترتیب به کیفیت‌های خیلی بد، بد، متوسط و خوب تعلق گرفت (۱۸).

دارای خواص ضد میکروبی است (۹). افزودن درصد پایینی از نانورس به پلیمرها ممکن است سبب بهبود خواص مکانیکی، پایداری حرارتی می‌شود؛ همچنین افزودن نانورس به پلیمر می‌تواند با کند نمودن انتشارهای مولکولی، سبب بهبود خواص مانع‌کنندگی پلیمر نسبت به رطوبت، اکسیژن، کربن‌دی‌اکسید، تابش فرابنفش در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی گردد. مونت موریلونیت^۳ (MMT)، به دلیل قیمت نسبتاً ارزان و مضر نبودن برای محیط زیست و در دسترس بودن در مقادیر زیاد، رایج‌ترین سیلیکات لایه‌ای مورد استفاده در تهیه فیلم‌ها و پوشش‌های نانوکامپوزیتی است (۱۰).

استفاده از اسانس و عصاره‌های گیاهی و نانوذرات به منظور بهبود خواص مکانیکی و نفوذپذیری فیلم‌های خوراکی زیست تخریب‌پذیر و استفاده از این فیلم‌ها و پوشش‌ها برای بهبود ماندگاری محصولات غذایی در پژوهش‌های پیشین نیز به خوبی گزارش شده است (۱، ۲، ۴، ۱۲، ۱۴). بنابراین هدف این مطالعه، بررسی تاثیر افزودن نانورس و اسانس شوید بر ویژگی‌های کیفی فیلم نانوکامپوزیتی و کیفیت تخم مرغ بود.

مواد و روش‌ها

تولید فیلم بر پایه هیدروکسی پروپیل متیل سلولز

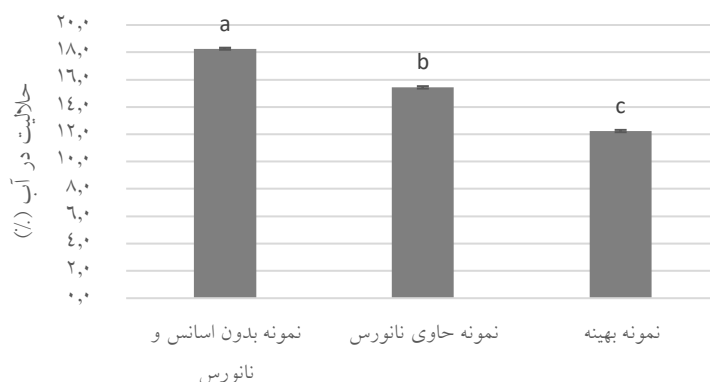
حاوی نانورس و اسانس شوید

برای تهیه فیلم در ابتدا ۴g از پودر هیدروکسی پروپیل متیل، سلولز در ۵۰ mL آب مقطر به مدت ۲h در دمای ۵۰°C به مدت ۶۵ با دور ۱۲۰۰rpm هم زده شد، سپس میزان ۲g گلیسرول به محلول اضافه گردید و در مرحله بعد، به مخلوط حاصل، ۴/۲۶ درصد وزنی نانورس و ۱/۷۰ درصد حجمی اسانس شوید افزوده شد (این مقادیر از طریق آزمایشات مقدماتی و با استفاده از روش سطح پاسخ و بهینه سازی عددی به دست آمد). سپس حرارت‌دهی در دمای ۲۴°C به مدت ۱۸ min انجام گردید. در نهایت محلول تهیه شده در پلیت‌های

نتایج

در میزان پارامتر حلالیت در آب نمونه‌ها شد ($p \leq 0.05$). در نمودار ۶ به بررسی جزئیات این تغییرات پرداخته شد. بیشترین و کمترین میزان انحلال در آب را به ترتیب نمونه‌های شاهد (بدون اسانس و نانورس) و نمونه بهینه (۴/۲۶ درصد وزنی نانورس و ۱/۱۷ درصد حجمی اسانس شوید) با مقادیری برابر با ۱۸/۲۶ و ۱۲/۲۴ درصد مشاهده شد.

بررسی خواص فیزیکی نمونه بهینه فیلم HPMC حاوی نانورس و اسانس شوید در مقایسه با نمونه شاهد (بدون اسانس و نانورس) و نمونه فاقد اسانس
بررسی حلالیت در آب
نتایج تجزیه و تحلیل واریانس نشان داد که اختلاف در فرمولاسیون نمونه‌های فیلم HPMC موجب تفاوت معنی‌دار



نمودار ۱- بررسی مقایسه میانگین پارامتر حلالیت در آب فیلم HPMC حاوی نانورس و اسانس شوید بهینه، نمونه شاهد و نمونه فاقد اسانس
*تفاوت در حروف انگلیسی کوچک بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشد.

*نتایج میانگین سه بار تکرار $\pm$ انحراف استاندارد می‌باشد

DSC، و مشابه با آنچه که در طیف FTIR ظاهر شد، تمامی ترموگراف‌ها شکل یکسانی داشتند که نشان می‌دهد افزودن اسانس و نانورس تفاوت چندانی در فیلم‌های تولیدی ایجاد نکرده است. چنین نتایجی در مطالعه‌ای که توسط Luis و همکاران (۲۰۱۷) نیز گزارش شد (۱۶). آنها مشاهده کردند که ترکیبات اضافه شده به فیلم‌های بر پایه زئین روی منحنی‌های DSC تأثیری چندانی نداشتند.

نتایج تغییرات حرارتی (DSC)

نتایج حاصل از بررسی تغییرات حرارتی فیلم HPMC در جدول ۱ بیان شده است. گزارش شده است که دمای ذوب پلیمرها به درجه بلورینگی، ترتیب ماکرومولکول‌ها و وزن مولکولی پلیمر بستگی دارد (Abdel-Zaher و همکاران، ۲۰۱۷). باتوجه به پیک‌های مشخص شده در ترموگراف

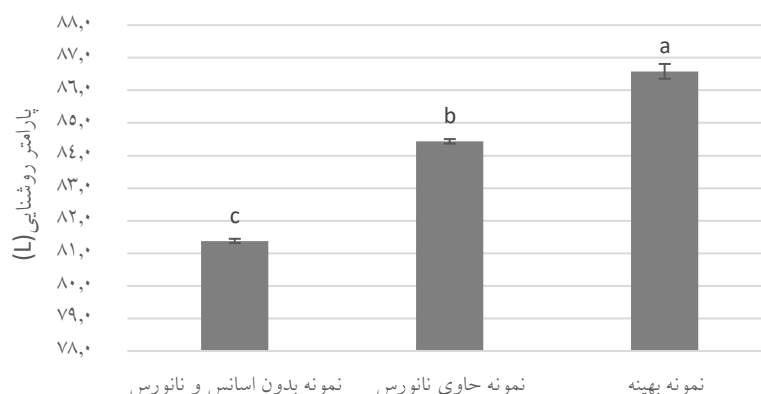
جدول ۱- کنترل دمای فرایند

نمونه	پیک ۱			پیک ۲			دمای انتقال شیشه‌ای		
	دمای شروع	دمای پایان	دمای (C°)	دمای شروع	دمای پایان	دمای (C°)	Tg	apex	دمای (C°)
شاهد HPMC	۲۵	۱۰۵	۶۲.۶	۲۱۱.۵	۲۵۱.۹	۲۳۱.۷	۱۴۸.۸		
HPMC+نانورس	۲۵	۹۷.۸	۶۱.۹	۱۹۹.۵	۲۴۱.۹	۲۲۰.۷	۱۶۶.۱		
HPMC+اسانس	۲۵	۱۰۰	۵۴.۱	۲۰۱.۳	۲۴۹.۳	۲۲۵.۳	۱۶۲		

بررسی تغییرات رنگ فیلم

بررسی میزان روشنایی رنگ نمونه‌های فیلم (L*)

در نتایج این پژوهش مشخص شد که تغییر در فرمولاسیون فیلم‌های تهیه شده با HPMC منجر به تغییرات معنی‌دار در پارامتر روشنایی (L*) شده است.



نمودار ۱- بررسی مقایسه میانگین پارامتر روشنایی رنگ (L*)

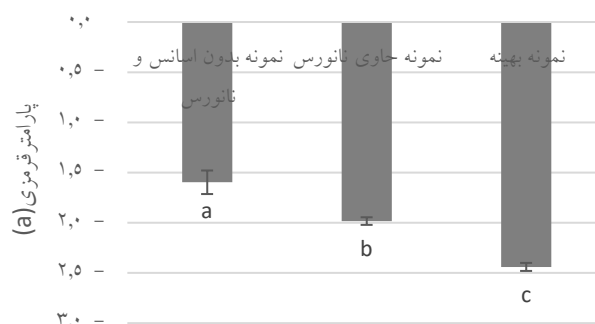
*تفاوت در حروف انگلیسی کوچک بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشد.

*نتایج میانگین سه بار تکرار $\pm$ انحراف استاندارد می‌باشد.

بررسی پارامتر قرمزی رنگ (a*)

در تجزیه و تحلیل واریانس پارامترها مشخص شد که تفاوت در نمونه‌های تولید شده موجب تفاوت معنی‌دار در میزان فاکتور a^* شده است که تفاوت مشخص شده نیز از نظر آماری با احتمال ۹۵٪ معنی‌دار بوده است ($p \leq 0.05$) و نتایج مقایسه میانگین دانکن به صورت نمودار ۲ گزارش شد.

همان گونه که از نمودار ۱ استنباط می‌شود بیشترین میزان روشنایی رنگ به ترتیب مربوط به نمونه‌های بهینه، نمونه حاوی نانورس و نمونه شاهد بوده است که مقادیر بیان شده برابر با ۸۶/۵۸، ۸۴/۴۴ و ۸۱/۳۸ می‌باشد. تفاوت مشاهده شده بین تمام نمونه‌ها در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار بوده است ($p \leq 0.05$).



نمودار ۲- بررسی مقایسه میانگین پارامتر قرمزی رنگ (a*)

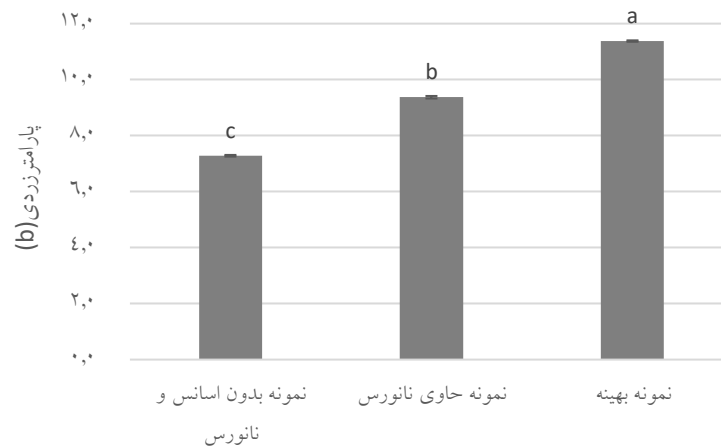
*تفاوت در حروف انگلیسی کوچک بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشد.

*نتایج میانگین سه بار تکرار $\pm$ انحراف استاندارد می‌باشد.

بررسی پارامتر زردی رنگ (b*)

نتایج ارائه شده در نمودار ۳ نشان می‌دهد که بیشترین فاکتور زردی نمونه‌ها را نمونه فیلم بهینه (۴/۲۶ درصد وزنی نانورس و ۱/۱۷ درصد حجمی اسانس) داشت است و کمترین میزان را نمونه شاهد داشته است که اختلاف مشاهده شده در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار بوده است ($p \leq 0.05$).

در نمودار ۲ نشان داده شده است که بیشترین و کمترین میزان قرمزی رنگ به ترتیب مربوط به نمونه‌های شاهد و بهینه (۴/۲۶ درصد وزنی نانورس و ۱/۱۷ درصد حجمی اسانس) بوده است. نمونه شاهد با مقدار قرمزی برابر با ۲/۴۴- با سایر نمونه‌های آزمون اختلاف آماری معنی‌داری داشته است ($p \leq 0.05$).

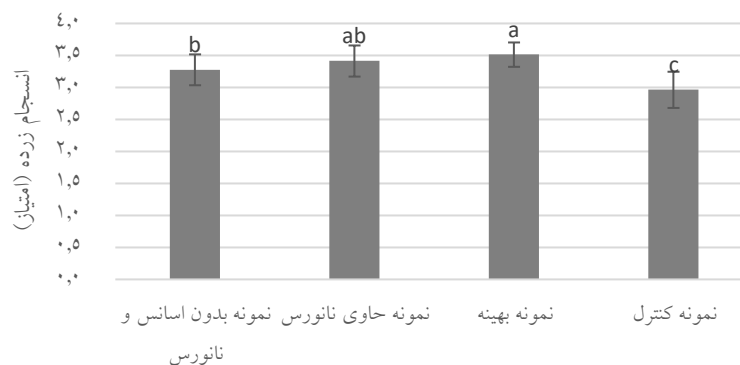


نمودار ۳ بررسی مقایسه میانگین پارامتر زردی رنگ (b*)

* تفاوت در حروف انگلیسی کوچک بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشد.

* نتایج میانگین سه بار تکرار $\pm$ انحراف استاندارد می‌باشد.

بررسی خاصیت انسجام زرده تخم‌مرغ



نمودار ۴ بررسی مقایسه میانگین انسجام زرده تخم‌مرغ پوشش داده شده با فیلم HPMC

* تفاوت در حروف انگلیسی کوچک بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشد.

* نتایج میانگین سه بار تکرار $\pm$ انحراف استاندارد می‌باشد.

کرده‌اند که با هم تفاوت آماری معنی‌داری را نداشتند ($p > 0.05$)، اما تفاوت مشاهده بین نمونه بهینه با سایر نمونه‌ها

با استناد به نمودار ۴ مشخص است که زرده نمونه بهینه و نمونه حاوی نانورس بالاترین امتیاز انسجام زرده را دریافت

بررسی خاصیت رنگ زرده تخم‌مرغ

معنی‌دار بوده است ($p \leq 0.05$) و کمترین میزان انسجام زرده را نمونه کنترل داشته است که فاقد پوشش فیلم بوده است.



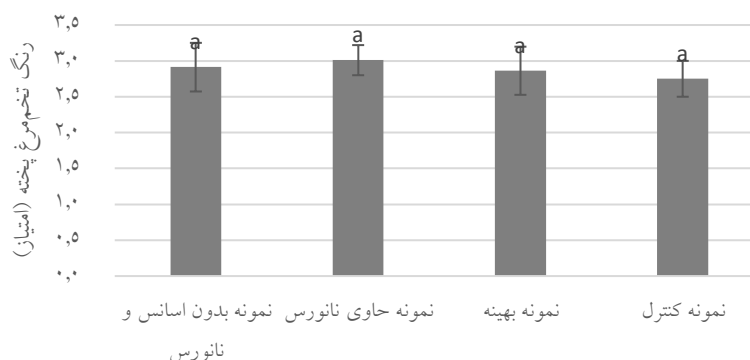
نمودار ۵ بررسی مقایسه میانگین رنگ زرده تخم‌مرغ پوشش داده شده با فیلم HPMC

*تفاوت در حروف انگلیسی کوچک بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشد.

*نتایج میانگین سه بار تکرار $\pm$ انحراف استاندارد می‌باشد

بررسی خاصیت رنگ تخم‌مرغ پخته

تغییرات رنگ زرده تخم‌مرغ بین نمونه‌های مختلف تخم‌مرغ معنی‌دار نبوده است و نشان از عدم تأثیر تغییرات در فیلم پوششی بر رنگ زرده تخم‌مرغ دارد ($p > 0.05$).



نمودار ۶ بررسی مقایسه میانگین رنگ تخم‌مرغ پخته پوشش داده شده با فیلم HPMC

*تفاوت در حروف انگلیسی کوچک بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشد.

*نتایج میانگین سه بار تکرار $\pm$ انحراف استاندارد می‌باشد.

در نمودار ۶ مشخص شد که تفاوت معنی‌داری از نظر ارزیابی در شاخص رنگ تخم‌مرغ پخته وجود ندارد و پوشش فیلم توانسته است تأثیر محسوسی بر این پارامتر داشته باشد ($p > 0.05$).

بحث و بررسی

بررسی حلالیت در آب

با توجه به نتایج مشاهده شده بیشترین و کمترین میزان انحلال در آب به ترتیب، مربوط به نمونه‌های فیلم شاهد و نمونه بهینه بوده است. در برخی موارد، می‌توان با افزایش غلظت وزنه مولکولی HPMC، انحلال‌پذیری آن در آب را کاهش داد و به‌عنوان یک ماده بسته‌بندی با خاصیت محدودکنندگی در مقابل آب استفاده کرد (۲۲-۱۹). مطالعات مختلفی در مورد تأثیر نانوذرات بر روی خصوصیات فیلم‌های هیدروکسی پروپیلن متیل سلولز (HPMC) انجام شده است. برخی از این مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از نانوذرات در فرمولاسیون فیلم‌های HPMC می‌تواند به افزایش انحلال‌پذیری فیلم در آب منجر شود. HPMC یک پلیمر هیدروفیلیک است و به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره مولکولی آن، قابلیت انحلال در آب را دارد. بنابراین، فیلم‌های HPMC محیط‌های آبی، مانند محلول‌های آبی و محیط‌های رطوبتی، به خوبی عمل می‌کنند و می‌توانند به‌عنوان پوشش‌های حفاظتی و بسته‌بندی در برخی از محصولات غذایی و دارویی استفاده شوند. Otoni و همکاران (۲۰۱۸) نشان داد استفاده از نانوذرات سیلیکا باعث افزایش انحلال‌پذیری فیلم‌های HPMC در آب شده و همچنین خواص مکانیکی و مورفولوژیکی فیلم‌ها را تحت تأثیر قرار داده است (۲۳). دلیل افزایش انحلال‌پذیری فیلم‌های HPMC با افزودن نانوذرات به فرمولاسیون، به چندین دلیل است: اولاً نانوذرات به‌عنوان عامل تقویت‌کننده در فیلم‌های HPMC عمل و خواص مکانیکی فیلم را بهبود می‌بخشند. دوماً، نانوذرات سطح بیشتری را برای تعامل با آب ارائه می‌دهند. به عبارت دیگر، با افزودن نانوذرات به فرمولاسیون، سطح فیلم افزایش می‌یابد که باعث افزایش تعامل فیلم با آب می‌شود. همچنین، حضور نانوذرات در فیلم می‌تواند تعداد بیشتری از مناطق پذیرایی آب را در فیلم ایجاد کند که باعث افزایش سرعت و میزان انحلال‌پذیری آن می‌شود. سوماً، نانوذرات می‌توانند خصوصیات هیدروفیلیک فیلم را تغییر دهند (۲۴، ۲۵). میزان

انحلال‌پذیری فیلم‌های HPMC در آب بستگی به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها دارد (۲۶). Shaalan و همکاران (۲۰۲۱) نشان داد که استفاده از نانوذرات نیکل اکسید (NiO) در فرمولاسیون فیلم‌های پلی‌وینیل الکل (PVA) باعث کاهش حلالیت در آب فیلم شده است. (۲۷).

بررسی تغییرات حرارتی (DSC)

گزارش شده است که دمای ذوب پلیمرها به درجه بلورینگی، ترتیب ماکرومولکول‌ها و وزن مولکولی پلیمر بستگی دارد (Abdel-Zaher و همکاران، ۲۰۱۷). (با توجه به پیک‌های مشخص شده در ترموگراف DSC، و مشابه با آنچه که در طیف FTIR ظاهر شد، تمامی ترموگراف‌ها شکل یکسانی داشتند که نشان می‌دهد افزودن اسانس و نانورس تفاوت چندانی در فیلم‌های تولیدی ایجاد نکرده است. چنین نتایجی در مطالعه‌ای که توسط Luís و همکاران (۲۰۱۷) نیز گزارش شد. (Luís, Domingues, & Ramos, 2019) آنها مشاهده کردند که ترکیبات اضافه شده به فیلم‌های بر پایه زئین روی منحنی‌های DSC تأثیری چندانی نداشتند. به‌طور کلی در مطالعه ما در تمامی نمونه‌ها یک پیک گسترده از ۲۵ تا ۱۰۵ برای فیلم شاهد، از ۲۵ تا ۹۷٫۸ برای فیلم حاوی نانورس، و از ۲۵ تا ۱۰۰ برای فیلم حاوی اسانس مشاهده شد. نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، در این محدوده دما، امکان تجزیه پیوندهای هیدروژنی ساختار HPMC یا پیوندهای هیدروژنی اسانس (و احتمالاً نانورس) و HPMC در این محدوده دمایی نیز وجود دارد. این نتایج با آنچه که Otoni و همکاران (۲۰۱۸) در رابطه با فیلم‌های HPMC گزارش کردند مشابهت داشت (Otoni, Lorevice, de Moura, & Mattoso, 2018). این محققان نیز وجود این پیک گرماگیر را به تبخیر آب موجود در فیلم‌ها نسبت دادند. در فیلم‌های ما با بررسی دمای شروع و پایان پیک گرماگیر مشخص است که این پیک در فیلم شاهد وسیع‌تر بوده که نشان می‌دهد میزان آب موجود در ساختار این فیلم بیشتر است و با افزودن نانورس و اسانس بازه آن کاهش یافته که می‌تواند به دلیل درگیری این ترکیبات با زنجیره هلی پلیمری و کاهش آب ساختاری فیلم

باشد. این نتایج با آنچه که در FTIR فیلم‌ها مشاهده شد مطابقت داشت.

بررسی تغییرات رنگ

نتایج مندرج در پژوهش نشان داد که نمونه بهینه بیشترین میزان روشنایی، زردی و اختلاف رنگ و کمترین پارامتر قرمزی را داشته است. مشخصات رنگی بسته‌بندی یکی از عوامل مهم در جذابیت و انتخاب محصول توسط مشتری است و به نوع ترکیبات بکار رفته و فرایند ساخت فیلم بستگی دارد. فیلم‌های خوراکی معمولاً به‌صورت شفاف، شیری و یا رنگی وجود دارند. به‌طور کلی بسته‌بندی شفاف برای مشتری جذابیت بیشتری دارد که محصول داخل بسته‌بندی قابل رویت است (۲۸، ۲۱). هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC) یک پلیمر غیر یونیک است که به‌عنوان افزودنی در ساخت فیلم‌های پلیمری استفاده می‌شود. HPMC می‌تواند بر روی رفتار رنگی فیلم تأثیر بگذارد، به‌ویژه در مواردی که فیلم شفاف است و رنگ در آن مهم است (۲۰). افزودن نانوذرات به ساختار فیلم نیز می‌تواند بر روی رفتار رنگی فیلم تأثیر بگذارد. به‌طور کلی، افزایش سطح ویژه نانوذرات می‌تواند به بهبود پایداری رنگ و کاهش تغییر رنگ در طول زمان کمک کند. به‌علاوه، نانوذرات می‌توانند به‌عنوان فیلترهای نوری عمل کنند و به بهبود شفافیت و کنترل درصد نفوذ نور در فیلم‌ها کمک کنند (۲۹). به‌طور کلی، تأثیر HPMC و نانوذرات بر روی رفتار رنگی فیلم‌ها بستگی به خواص شیمیایی و فیزیکی آن‌ها و شرایط ساخت فیلم دارد. استفاده از نانوذرات در ساختار فیلم‌ها، به‌عنوان یک افزودنی نوین، بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی فیلم‌ها را ممکن می‌کند. نانوذرات با ابعاد نانومتری، به دلیل ویژگی‌های خاص خود، مانند بزرگی سطح به حجم، برخورداری از خواص نوری و الکتریکی و غیره، می‌توانند بهبود شفافیت، مقاومت مکانیکی، پایداری رنگ، مقاومت در برابر رطوبت و حرارت، مقاومت در برابر پوسیدگی و زنگ‌زدگی و سایر خواص فیلم‌ها را افزایش دهند، نانورس یا نانوذرات نقره، به‌عنوان یک نوع از نانوذرات، می‌تواند به‌عنوان فیلر در ساخت فیلم‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

نانوذرات نقره، به دلیل ویژگی ضدباکتری بودن، می‌توانند برای بهبود خواص ضدعفونی‌کننده فیلم‌ها استفاده شوند. همچنین، نانوذرات نقره می‌توانند به‌عنوان فیلترهای نوری عمل کرده و به بهبود شفافیت و کنترل درصد نفوذ نور در فیلم‌ها کمک کنند (۳۰).

بررسی خواص حسی

نتایج نشان داد که نمونه‌های تخم‌مرغ پوشش داده شده با فیلم حاوی نانورس و اسانس شوید به‌صورت فرمولاسیون بهینه توانسته است امتیازات قابل قبولی را از ارزیاب‌ها دریافت کند. احتمالاً استفاده از فیلم هیدروکسی پروپیل متیل سلولز حاوی نانورس و اسانس برای پوشش‌دهی تخم‌مرغ، باعث بهبود ویژگی‌های حسی آن‌ها شده است. نانورس‌ها به‌عنوان یک جزء از فیلم پوشش‌دهی، می‌توانند بهبودی در مقاومت سطحی و حفظ رطوبت تخم‌مرغ ایجاد کنند. همچنین، اسانس‌ها ممکن است بتوانند به‌عنوان یک عامل طعم‌دهنده و عطر دهنده در تخم‌مرغ‌ها عمل کنند (۳۰). به‌علاوه، تحقیقات گذشته نشان داده‌اند که پوشش دادن به تخم‌مرغ با فیلم‌های مختلف می‌تواند بهبودی در ویژگی‌های حسی تخم‌مرغ ایجاد کند. برای مثال، یک تحقیق مشابه در سال ۲۰۱۰ نشان داد که پوشش دادن به تخم‌مرغ با فیلم پلی‌پروپیلن می‌تواند بهبودی در ویژگی‌های حسی آن‌ها ایجاد کند (۱). همچنین، تحقیقات دیگری نیز نشان داده‌اند که استفاده از فیلم‌های پوشش‌دهی طبیعی مانند کیتوزان و کاراگینان نیز می‌تواند بهبودی در ویژگی‌های حسی تخم‌مرغ ایجاد کند (۳۱).

جمع‌بندی

در این تحقیق تلاش شد که فرمولاسیون فیلم نانوکامپوزیتی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز حاوی نانورس و اسانس شوید بهینه سازی شود. برای این هدف، از روش سطح پاسخ استفاده شد و نمونه بهینه نهایی به صورت میزان ۴/۲۶ درصد وزنی نانورس و میزان اسانس شوید برابر با ۱/۷۰ درصد حجمی استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش استفاده از نانورس دمای انتقال

شیشه ای افزایش یافته است و فیلم بهینه ی تولید شده دارای بیشترین حلالیت در آب، بیشترین مقدار پارامتر روشنایی و تمایل به زردی نمونه را داشته است و همچنین، ارزیابی حسی نشان داد که تخم مرغ های پوشش داده شده با فیلم بهینه دارای رنگ و انسجام زرده ی بهتری نسبت به سایر نمونه ها هستند.

منابع

1. Suppakul P, Jutakorn K, Bangchokedee Y. Efficacy of cellulose-based coating on enhancing the shelf life of fresh eggs. *Journal of Food Engineering*. 2010;98(2):207-13.
2. Torrico DD, Jirangrat W, No HK, Prinyawiwatkul W, Ge B, Ingram D. A novel emulsion coating and its effects on internal quality and shelf life of eggs during room temperature storage. *International journal of food science & technology*. 2010;45(11):2241-9.
3. Wardy W, Torrico DD, Jirangrat W, No HK, Saalia FK, Prinyawiwatkul W. Chitosan-soybean oil emulsion coating affects physico-functional and sensory quality of eggs during storage. *LWT-Food Science and Technology*. 2011;44(10):2349-55.
4. Moghimi R, Aliahmadi A, Rafati H. Antibacterial hydroxypropyl methyl cellulose edible films containing nanoemulsions of *Thymus daenensis* essential oil for food packaging. *Carbohydrate polymers*. 2017;175:241-8.
5. Sánchez-González L, Saavedra JIQ, Chiralt A. Physical properties and antilisterial activity of bioactive edible films containing *Lactobacillus plantarum*. *Food Hydrocolloids*. 2013;33(1):92-8.
6. de Matos Fonseca J, Pabón NYL, Valencia GA, Nandi LG, Dotto MER, Moreira RdFPM, et al. Ethylene scavenging properties from hydroxypropyl methylcellulose-TiO₂ and gelatin-TiO₂ nanocomposites on polyethylene supports for fruit application. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;178:154-69.
7. Akhtar M-J, Aider M. Study of the barrier and mechanical properties of packaging edible films fabricated with hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) combined with electro-activated whey. *Journal of Packaging Technology and Research*. 2018;2:169-80.
8. Kulisic T, Radonic A, Katalinic V, Milos M. Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. *Food chemistry*. 2004;8.40-633:(4)5
9. Ben-Nun L. Health effects of dill. *Medical Research in Biblical Times*. 2022.
10. Al-Tayyar NA, Youssef AM, Al-Hindi RR. Edible coatings and antimicrobial nanoemulsions for enhancing shelf life and reducing foodborne pathogens of fruits and vegetables: A review. *Sustainable Materials and Technologies*. 2020;26:e00215.
11. Myers RH. Response surface methodology—current status and future directions. *Journal of Quality Technology*. 1999;31(1):30-44.
12. Lee JY, Garcia CV, Shin GH, Kim JT. Antibacterial and antioxidant properties of hydroxypropyl methylcellulose-based active composite films incorporating oregano essential oil nanoemulsions. *Lwt*. 2019;106:164-71.
13. Jafarzadeh S, Nafchi AM, Salehabadi A, Oladzaad-Abbasabadi N, Jafari SM. Application of bio-nanocomposite films and edible coatings for extending the shelf life of fresh fruits and vegetables. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021;291:102405.
14. Ashrafi Yourghanloo R, Hemmati H, Faal Hamedani N. Study Investigate Physicochemical and Antioxidant Properties of Biodegradable Film Prepared from Hydroxy Propyl Methyl Cellulose Containing Alginate and Essential Oil of *Acanthophyllum* and Its Effect on Oxidative Resistance of Local Oil. *Journal of Innovation in Food Science and Technology*. 2021;12(4):111-26.
15. کریمی ز، پورفرد مع، خانی ما، طریقی س. تأثیر توم نانوذرات نقره/ اکسید روی بر خواص کاربردی فیلم های بسته بندی پلی وینیل الکل. نشریه پژوهش های علوم و صنایع غذایی ایران. 17-407:(4)15;2019
16. Luís Â, Domingues F, Ramos A. Production of hydrophobic zein-based films bioinspired by the lotus leaf surface: characterization and bioactive properties. *Microorganisms*. 2019;7(8):267.
17. حسینی سمه، رضوی سه، موسوی سمع. بررسی خواص ضد میکروبی، فیزیکی و مکانیکی فیلم های خوراکی تولید شده از کیتوزان محتوی اسانس های آویشن و میخک. مجله علوم و صنایع غذایی ایران. 50-41:(2)5;2008
18. Margeta P, Kralik G, Grčević M, Hanžek D, Kralik Z. Importance of sensory evaluation in assessment of egg quality. *Poljoprivreda*. 2019;25(1):56-63.
19. Rowe R. The molecular weight and molecular weight distribution of hydroxypropyl methylcellulose used in the film coating of tablets. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 1980;32(1):116-9.
20. Rotta J, Ozório RÁ, Kehrwald AM, de Oliveira Barra GM, Amboni RDdMC, Barreto PLM. Parameters of color, transparency, water solubility, wettability and surface free energy of chitosan/hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol. *Materials Science and Engineering: C*. 2009;29(2):619-23.
21. Ghadermazi R, Hamdipour S, Sadeghi K, Ghadermazi R, Khosrowshahi Asl A. Effect of various additives on the properties of the films and coatings derived from hydroxypropyl methylcellulose—A review. *Food science & nutrition*. 2019;7(11):3363-77.
22. Joshi H, Wilson T. Calorimetric studies of dissolution of hydroxypropyl methylcellulose E5 (HPMC E5) in water. *Journal of pharmaceutical sciences*. 1993;82(10):1033-8.
23. Otoni CG, Lorevice MV, de Moura MR, Mattoso LH. On the effects of hydroxyl substitution degree and molecular weight on mechanical and water barrier properties of hydroxypropyl

methylcellulose films. Carbohydrate polymers. 2018;185:105-11.

.24 Bao Y, Wang T, Kang Q, Shi C, Ma J. Micelle-template synthesis of hollow silica spheres for improving water vapor permeability of waterborne polyurethane membrane. Scientific reports. 2017;7(1):1-14.

.25 Vieira ACF, de Matos Fonseca J, Menezes NMC, Monteiro AR, Valencia GA. Active coatings based on hydroxypropyl methylcellulose and silver nanoparticles to extend the papaya (*Carica papaya* L.) shelf life. International Journal of Biological Macromolecules. 2020;164:489-98.

.26 Xu Y, Ren X, Hanna MA. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. Journal of applied polymer science. 2006;99(4):1684-91.

.27 Shaalan N, Hanafy T, Rashad M. Dual optical properties of NiO-doped PVA nanocomposite films. Optical Materials. 2021;119:111325.

.28 Roy S, Rhim J-W. Anthocyanin food colorant and its application in pH-responsive color change indicator films. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2021;61(14):2297-325.

.29 Thompson C, Fleming R, Zou M. Transparent self-cleaning and antifogging silica nanoparticle films. Solar energy materials and solar cells. 2013;115:108-13.

.30 Farnejad S, Nouri M, Safari Dolatabad S. Obtaining of chickpea protein isolate and its application as coating enriched with essential oils from *Satureja Hortensis* and *Satureja Mutica* in egg at room temperature. International Journal of Food Science & Technology. 2022;57(1):400-7.

.31 Caner C, Cansiz Ö. Chitosan coating minimises eggshell breakage and improves egg quality. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2008;88(1):56-61.

Evaluation of physical and microstructural properties of hydroxypropylmethyl nanocomposite edible film Cellulose contains nanoclay and essential oil

Evaluation of physical and microstructural properties of hydroxypropylmethyl nanocomposite edible film Cellulose contains nanoclay and essential oil

Mohamad Faghei Shahrabaki¹, Alireza Shahab Lavasani^{2*}, Nazanin Zand³, Leyla Nateghi², Mohammad Reza Eshaghi²

¹ Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

² Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

³ Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

Abstract

The use of edible coatings as a food storage method and as a technique to maintain and improve quality during storage is of great importance. The aim of this study is to optimize the formulation of hydroxypropyl methyl cellulose nanocomposite film containing nanoclay and dill essential oil. In this research, An optimized sample of hydroxypropyl methyl cellulose nanocomposite film containing nanoclay and dill essential oil containing 26.4% by weight of nanoclay and 1.70% dill essential oil was reproduced and its physical and microstructural parameters included Elongation to breaking point, solubility in water and permeability to water vapor were evaluated by infrared spectroscopy and thermal changes of the optimal sample were evaluated against the control sample and the sample without essential oil. The results showed that the optimal sample of HPMC film had the lowest force required to tear, the lowest water vapor penetration and the lowest solubility in water, compared to other samples. The results of FTIR analysis also showed that all the peaks in the control film were more intense than the spectra of the films containing nanoclay and essential oil, and with the increase in the amount of nanoclay in the film samples, the glass transition temperature increased. Based on the results of the present study, it can be said that using the optimal sample of hydroxypropyl methyl cellulose film containing nanoclay and dill essential oil can be used as an edible coating.

Keywords: dill essential oil, hydroxypropyl methyl cellulose film, response surface design, nanosoil

* shahabam20@yahoo.com