

مقایسه اثر بسته بندی با فیلم نانو کامپوزیت سه جزئی شامل پلی لاکتیک اسید، کیتوسان و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر کیفیت و افزایش ماندگاری نان تست چاودار

زهرا سلطانی^۱، حمید توکلی پور^{۲*}، مهسا تبری^۳

^۱دانشجو دکترا گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

^۲استاد گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار، سبزوار، ایران

^۳استادیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، رشت، ایران

چکیده

در این مطالعه، فیلم‌های پلی لاکتیک اسید در ترکیب با نسبت‌های مختلف کیتوسان و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم برای افزایش مدت نگهداری نان چاودار سنتز شدند. شناسایی فیلم‌ها با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ انجام شد. بالاترین مقاومت کششی (1/66 مگاپاسکال)، ضخامت (0/140 میلی‌متر)، ظرفیت جذب آب (5/30 درصد) و کدورت (434/45)، همچنین مقادیر کمتر در نفوذپذیری بخار آب ($0/322 \times 10^{-7}$ گرم بر متر بر ثانیه پاسکال)، حلالیت در آب (2/83 درصد) و نفوذپذیری اکسیژن (7^{-}) $1/85 \times 10$ گرم بر متر بر ثانیه پاسکال) به پوشش پلی لاکتیک اسید-کیتوسان 3 درصد-دی اکسید تیتانیوم 5 درصد نسبت داده شد. این پوشش همچنین بالاترین مقادیر درخشندگی، زردی و قرمزی را نشان داد. کمترین سختی (0/383) و بیشترین مقدار فعالیت آب (0/756) مربوط به فیلم پلی لاکتیک اسید-کیتوسان 3 درصد-دی اکسید تیتانیوم 5 درصد بود. پوشش محتوی پلی لاکتیک اسید با کیتوسان 3 درصد و دی اکسید تیتانیوم 5 درصد بیشترین اثر کاهنده در مقابل کپک را گزارش داد و تفاوت معنی‌داری بین تیمارهای مختلف در طول زمان نگهداری مشاهده شد ($p \leq 0.05$). به طور کلی، نانو فیلم سه جزئی سنتز شده دارای پتانسیل عالی در افزایش ماندگاری نان چاودار به مدت ۱۵ روز است. از این رو، می‌توان آن را به عنوان پوششی کارآمد برای حفظ کیفیت نان استفاده کرد.

کلمات کلیدی: بسته بندی، نان چاودار، کیتوسان، دی اکسید تیتانیوم، پلی لاکتیک اسید

*مسئول مکاتبات: h.tavakolipour@gmail.com

نان یک غذای اصلی مهم در سراسر جهان است (۱۷). معمولاً کلمه «نان» به یکی از مهم‌ترین مواد غذایی اصلی گفته می‌شود که ترکیب اصلی آن آرد مخلوط شده با شیر یا آب است که به صورت خمیر در می‌آید و با یا بدون مخمر یا سایر مواد خمیر مایه بیولوژیکی پخته می‌شود. گندم با توجه به سطوح بالای گلوتن آن، رایج‌ترین غله‌ای است که برای تولید نان استفاده می‌شود، با این وجود بسیاری از مواد غذایی به غیر از اجزای ذکر شده را می‌توان در فرمولاسیون نان گنجانده تا تنوع، عملکرد و جذابیت محصول را افزایش دهد (۳۶). چاودار در کنار گندم غله اصلی نان در اروپا است. چاودار عمدتاً به عنوان نان در شمال اروپا تولید و مصرف می‌شود. تولیدکنندگان اصلی روسیه، لهستان، آلمان، بلاروس و اوکراین هستند. نان چاودار اغلب با استفاده از خمیر مایه تهیه می‌شود، فرآیندی که بر کیفیت غذایی و طعم نان چاودار تأثیر می‌گذارد. نشاسته مهم‌ترین ماده تشکیل دهنده آرد چاودار است که نقش عمده‌ای در بافت نان چاودار دارد. مشخص است که خواص پخت نشاسته بیشتر به تورم و ژلاتینه شدن آن بستگی دارد. علاوه بر این، نشاسته، پنتوسان‌ها و آنزیم‌های تجزیه پنتوسان‌ها بر ارزش پخت آرد چاودار تأثیر می‌گذارد (۳۵). نان چاودار منبع خوبی از فیبر غذایی، ریز مغذی‌ها و ترکیبات فعال زیستی مانند ترکیبات فنلی، ویتامین‌ها و مواد معدنی است (۱۸). نان یک سیستم پویا است که دستخوش تغییرات فیزیکی، شیمیایی و میکروبیولوژیکی می‌شود که ماندگاری آن را محدود می‌کند (۲۴). به دلیل ماهیت نان که به راحتی فاسد می‌شود، کیفیت و خوش طعم بودن آن در حین نگهداری کاهش می‌یابد و در نتیجه خواص فیزیولوژیکی، بیوشیمیایی، حسی و میکروبی آن تغییر می‌کند (۲۹). فساد میکروبیولوژیکی توسط باکتری‌ها، مخمرها و کپک‌ها شامل رشد کپک‌های قابل مشاهده، تولید نامرئی مایکوتوکسین‌ها و تشکیل طعم‌های غیرطبیعی است که ممکن است حتی قبل از اینکه رشد قارچ‌ها قابل مشاهده باشد تولید شوند. نان فاسد از این رو باعث نگرانی است، زیرا باعث ضایعات غذایی بسیار زیاد (یعنی ۵ تا ۱۰ درصد ضایعات تولید نان در جهان) و زیان اقتصادی برای صنعت نانواپی و مصرف‌کننده و همچنین مسمومیت انسان به دلیل آلودگی به مایکوتوکسین‌های قارچی می‌شود (۲۴). برای مقابله با این مسئله اقتصادی و ایمنی، صنعت نانواپی مدت‌هاست در تلاش است تا استراتژی‌ها و روش‌هایی را شناسایی و اجرا کند که امکان ماندگاری طولانی‌تر نان با کمترین تغییرات در کیفیت ارگانولپتیک نان و همچنین ایمنی نان را فراهم کند.

روش‌های فیزیکی مانند تابش نور ماوراء بنفش (۲۰)، مادون قرمز (۱۷)، فرآیند هیدرواستاتیک بالا^۱ (۶)، تابش گاما (۱۲) و غیره برای غلبه بر این مشکل گزارش شده است. محدودیت‌هایی برای روش‌های ذکر شده وجود دارد به عنوان مثال نور UV تنها می‌تواند در استریل کردن سطح غذا نقش داشته باشد (۴۴). روش‌های شیمیایی شامل استفاده از مواد نگهدارنده در نان به دلیل اثربخشی آنها در جلوگیری یا مهار فساد میکروبی به طور کلی و رشد کپک به طور خاص رایج و گسترده است. سوربات پتاسیم و پروپیونات کلسیم از جمله مهارکننده‌های اصلی کپک نان هستند و اثر بازدارندگی آنها به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است (۱۹). مواد نگهدارنده شیمیایی دیگر شامل نیتريت‌ها و نیترات‌های سدیم یا پتاسیم و بنزوات‌ها هستند. واکنش به سوربات‌ها نادر است، اما شامل گزارش‌هایی از کهیر و درماتیت تماسی است. نیتريت‌ها و نیترات‌ها مشکوک به ایجاد سرطان معده است. بنزوات‌ها مشکوک به ایجاد آلرژی، آسم و بثورات پوستی هستند (۳۳). سیستم‌های بسته بندی مواد غذایی به گونه‌ای طراحی شده‌اند که مانعی برای مواد غذایی در برابر آلودگی محیط خارجی ایجاد کنند. آنها برای تضمین کیفیت و ایمنی مواد غذایی و همچنین افزایش ماندگاری و به حداقل رساندن تلفات مواد غذایی کلیدی هستند (۲۸). بسته بندی نان در طول سال‌ها بسیار تکامل یافته است. از بسته بندی در کاغذهای معمولی و بسته‌های کاغذی با روکش موم گرفته تا بسته‌های پلاستیکی مبتنی بر تک لایه (پلی اتیلن با چگالی کم^۲ و پلی پروپیلن) (۴). پلاستیک‌های مصنوعی مورد استفاده در بسته بندی مواد غذایی برای محیط زیست ناسازگار هستند. بنابراین، استفاده از مواد بسته بندی زیست تخریب پذیر آغاز شد. صنایع غذایی به دنبال امکان استفاده از مواد زیست تخریب پذیر مشتق از منابع طبیعی مانند سلولز و مشتقات آن، کیتوسان، نشاسته، آلژینات، پکتین و غیره است. در میان پلیمرهای زیستی، کیتوسان که یک پلی ساکارید موجود در پوسته سخت پوستان است و می‌تواند از طریق استیل زدایی کیتین تولید شود دارای ویژگی‌های عالی تشکیل فیلم، غیرسمی بودن، تجزیه پذیری زیستی، خصوصیات ضد باکتریایی و ضد قارچی است (۱۶). کیتوسان همچنین می‌تواند رنگ را حفظ کند و از دست دادن آب جلوگیری کند. فرآیندهای پوشش نانو می‌توانند کاهش وزن فیزیولوژیکی و رشد میکروبی را کاهش دهند. از طرفی، منجر به حفظ استحکام، محافظت از کیفیت و مهار تغییرات رنگ می‌شوند. سازمان غذا و داروی آمریکا^۳ گزارش داد که نانوذرات دی اکسید تیتانیوم غیر سمی و بی خطر برای استفاده در صنایع غذایی هستند. آنها فعالیت های ضد باکتریایی و شکل پذیری موثر فیلم دارند. دی اکسید تیتانیوم دارای ویژگی‌های مورفولوژی، فیزیکوشیمیایی و مکانیکی ویژه‌ای است و با تسلط بر نفوذ گازها، ماندگاری بسیاری از

¹ High hydrostatic pressure (HHP)

² Low-density polyethylene (LDPE)

³ American Food and Drug Administration US (FDA)

مواد غذایی را افزایش می‌دهد (۱۳). دی اکسید تیتانیوم یک نانوذره اکسید فلزی با سمیت کم و اقتصادی است. به دلیل زیست سازگاری عالی، فوتوکاتالیز و خواص ضد باکتریایی، به عنوان یک نانو کاربردی برای فیلم‌های بسته بندی مواد غذایی زیست تخریب پذیر شناخته می‌شود (۴۲).

در این پژوهش، فیلم ساده و اقتصادی حاوی پلی لاکتیک اسید، کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم با پتانسیل بالا برای افزایش ماندگاری نان چاودار تهیه شد. غلظت‌های مختلفی از نانو کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم به پلی لاکتیک اسید اضافه شد تا فیلم‌ها و پوشش‌های بسته‌بندی برای افزایش ماندگاری نان چاودار ایجاد شود. خواص ساختاری، فیزیکی، مکانیکی و انتقال نور فیلم‌های نانو تهیه شده و همچنین نفوذپذیری بخار آب^۱، ظرفیت جذب آب^۲، حلالیت در آب^۳ و نفوذپذیری اکسیژن^۴ مورد بررسی قرار گرفت. رنگ، سختی، فعالیت آبی^۵ و شمارش کپک نان با پوشش‌های مختلف طی 15 روز نگهداری مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد اولیه

پلی لاکتیک اسید تهیه شده از Nature Work LLC فرانسه، نانوذرات کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم تهیه شده از Dremil-Lafage فرانسه، گلیسرول، اولئیک اسید، گلیسرین، قرص رینگر، نیتروژن مایع و محیط کشت DG18 از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

۲-۲- تهیه نان تست چاودار

700 گرم آرد چاودار پس از الک کردن با الک مش ۱۲۰ با 2 گرم خمیر مایه، 2 گرم شکر، 3 گرم نمک و 200 میلی‌لیتر شیر مخلوط شدند و خمیر با دستگاه خمیر گیر (مدل Diosna ساخت آلمان) آماده شد. سپس، وزن‌های مشخص از خمیر آماده شده برش داده شد. به منظور انجام فرآیند تخمیر، قطعات خمیر برش داده شده در محفظه‌های مخصوص دارای رطوبت 80 تا 90 درصد و دمای

¹ Water vapor permeability (WVP)

² Water absorption capacity (WAC)

³ Water solubility

⁴ Oxygen permeability (OP)

⁵ Water activity (a_w)

34 تا 37 درجه سانتی گراد به مدت 45 دقیقه قرار داده شدند. روی خمیرها خط انداخته شد تا نان‌ها حجیم شوند. خمیرها به مدت 30 دقیقه در فر با دمای 180 درجه سانتی گراد قرار گرفتند تا پخته شوند. تکه‌های نان مستطیلی شکل از فر خارج و در دمای اتاق خنک شدند. سپس، در کیسه‌های پلی اتیلن بسته بندی و نگهداری شدند.

۲-۳- تهیه فیلم نانوکامپوزیت

1 گرم گرانول پلی لاکتیک اسید به 43 میلی‌لیتر کلروفرم اضافه شد. این مخلوط به مدت 8 ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس، غلظت‌های 1، 3 و 5 درصد از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و 1، 2 و 3 درصد نانوذرات کیتوسان به طور جداگانه به آن اضافه شد. ترکیب‌ها به مدت 20 دقیقه هم زده شدند. در نهایت، همگن شدن با هموژنایزر به مدت 2 دقیقه با سرعت 12000 دور در دقیقه انجام شد. محلول‌ها در ظروف شیشه‌ای ریخته و به مدت 4 ساعت در دمای اتاق نگهداری شدند. پس از تبخیر حلال، فیلم‌های تهیه شده از قالب‌ها جدا شدند و به مدت 24 ساعت در دمای اتاق قرار داده شدند تا حلال باقیمانده به طور کامل حذف شود. فیلم‌ها روی دیسک‌های مومی قرار داده شدند.

۲-۴- آزمون‌های مربوط به فیلم

۲-۴-۱- آنالیز ویژگی مکانیکی

روش D882-91 مورد تایید انجمن تست و مواد آمریکا¹ برای آزمون استحکام کششی انجام شد (۲۲). نمونه‌های فیلم به قطعات 6×1/5 سانتی‌متر برش داده شد. نوار چسب 1 سانتی‌متری به دو سر نوارها زده شد تا از لغزش لایه‌ها جلوگیری شود. سپس استحکام کششی (معادله ۱) آنها با استفاده از دستگاه مخصوص بررسی شد.

$$TS = \frac{F_{max}}{L \times W} \quad (1)$$

در این معادله، حداکثر کشش در طول کشش، عرض لایه و ضخامت لایه به ترتیب با F_{max} ، L و W نشان داده شده است (۳۲). ماشین آزمایش استحکام کششی (مدل Instron ساخت سوئیس) می‌تواند اندازه طول و نیروهای اعمال شده را تعیین کند. چهار پارامتر اصلی

¹ American Society for Testing and Materials (ASTM)

مربوط به استحکام کششی عبارتند از ظرفیت نیرو، سرعت، دقت و صحت. ظرفیت نیرو یعنی دستگاه بتواند نیروی کافی برای شکستن نمونه را ایجاد کند.

۲-۴-۲- نفوذپذیری بخار آب

فنجان‌های شیشه‌ای با قطر داخلی 5/5 سانتی‌متر و ارتفاع 3/5 سانتی‌متر استفاده شد. داخل هر فنجان حدود 8 میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد تا بتواند رطوبت 100 درصدی را در داخل فنجان ایجاد کند (رطوبت داخل فنجان بیشتر از رطوبت بیرون بود). نمونه‌های فیلم در فنجان‌ها با پارافین مذاب قرار گرفتند و با واشر لاستیکی و گیره مهر و موم شدند. فنجان‌ها در خشک کن حاوی سیلیکا ژل قرار داده شدند و هر 12 ساعت یکبار وزن شدند. سپس، کاهش وزن با استفاده از ترازو دیجیتال تعیین شد و مقدار نفوذپذیری بخار آب با استفاده از معادله ۲ به دست آمد.

$$WVP = WVTR \frac{l}{\Delta P} \quad (2)$$

$$WVTR = \left(\frac{\Delta m}{\Delta t A} \right) \quad (3)$$

در اینجا نرخ انتقال بخار آب (گرم بر ثانیه)، ضخامت لایه (میلی‌متر) و اختلاف فشار جزئی بین داخل و خارج فنجان به ترتیب با $WVTR$ ، l و Δp نشان داده شده است. همچنین، $\Delta m/\Delta t$ و A به ترتیب وزن افزایش رطوبت در هر زمان (گرم بر ثانیه) و سطح در معرض لایه فیلم (متر مربع) هستند. با رسم وزن نهایی منهای وزن اولیه نمونه ($W_f - W_0$) در برابر زمان (t) می‌توان $WVTR$ (شیب منحنی) را بدست آورد (۹ و ۲۷).

۲-۴-۳- حلالیت

حلالیت با استفاده از روش سانچز-گترالز^۱ و همکاران بررسی شد (۳۲). قطعات فیلم به ابعاد 2×3 سانتی‌متر برش داده شد و به مدت 7 روز در خشک کن حاوی سیلیکاژل با رطوبت نسبی صفر نگهداری شد. پس از این مدت، نمونه‌ها به دقت وزن شدند و در بشرهای آزمایشگاهی حاوی 80 میلی‌لیتر آب دیونیزه قرار گرفتند. بشرها روی همزن با سرعت 50 دور در دقیقه در دمای 25 درجه سانتی‌گراد به مدت 1 ساعت به هم زده شدند. سپس، تکه‌های باقیمانده فیلم در آون با دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک شدند تا به وزن ثابت برسند و مجدداً توزین انجام شد. درصد حلالیت با معادله (4) محاسبه شد.

¹ Sánchez-González

$$Solubility (\%) = \frac{(Initial\ dry\ weight - Final\ dry\ weight)}{Initial\ dry\ weight} \times 100 \quad (4)$$

۲-۴-۴- ظرفیت جذب آب

فیلم‌هایی با ابعاد 2×2 سانتی‌متری در دسیکاتور حاوی کلرید کلسیم بی آب با رطوبت صفر در دمای محیط قرار داده شد. نمونه‌ها هر 24 ساعت یکبار تا رسیدن به وزن ثابت توزین شدند و سپس در خشک کن حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند و توزین مانند مرحله قبل انجام شد. پس از رسیدن به وزن ثابت، جذب آب در دو توزین متوالی در فواصل 24 ساعت محاسبه شد (۴). مقدار ظرفیت جذب آب از طریق رابطه 5 برآورد شد.

$$WAC (\%) = \frac{(W_2 - W_1)}{W_1} \times 100 \quad (5)$$

در این رابطه، W_1 و W_2 به ترتیب وزن نمونه قبل و بعد از ماندن در آب هستند (۸).

۲-۴-۵- نفوذپذیری اکسیژن

روش استاندارد ASTM-D3985-05 برای بررسی نفوذپذیری اکسیژن استفاده شد. فیلم‌ها در پوشش‌های فویل آلومینیومی بر روی یک سل انتشار قرار گرفتند. دمای 25 درجه سانتی‌گراد، فشار اتمسفر، رطوبت نسبی 50 درصد و همچنین گاز اکسیژن 21 درصد برای انجام آزمایش در نظر گرفته شد. اکسیژن منتقل شده بین فیلم‌ها با استفاده از گاز حامل (نیتروژن/هیدروژن) به حسگرها منتقل شد. سپس، تعیین نفوذپذیری اکسیژن با دستگاه تست سرعت انتقال اکسیژن (مدل Mocon Ox Tran 2/21، آمریکا) انجام شد. ضریب نفوذپذیری بر اساس نرخ انتقال اکسیژن در حالت ثابت با در نظر گرفتن ضخامت فیلم محاسبه شد.

۲-۴-۶- ضخامت فیلم

میکرومتر دیجیتالی (مدل Mitutoyo، ژاپن) برای تعیین ضخامت نمونه‌ها استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها در پنج نقطه در هر نمونه تکرار شد و میانگین ضخامت محاسبه شده در آزمایش‌ها استفاده شد.

۲-۴-۷- کدورت

برای تعیین کدورت از استاندارد ASTM D1003-00 استفاده شد. برش نمونه‌های فیلم در ابعاد 3×1 سانتی‌متر انجام شد و با نوار چسب به یک طرف سل کوارتز چسبانده شدند. در طول موج 400 تا 800 نانومتر و 200 تا 400 نانومتر، به ترتیب جذب نوری و انتقال نوری مربوط به فیلم‌ها توسط اسپکتروفوتومتر (مدل UVS 2100، کره) مشخص شد. رابطه ۶ محاسبه کدورت نمونه‌های فیلم را نشان می‌دهد.

$$Opacity = \frac{A_{600}}{X} \quad (6)$$

در این رابطه، Abs_{600} و X به ترتیب مقدار جذب را در 600 نانومتر و ضخامت فیلم‌ها بر حسب میلی‌متر را نشان می‌دهند (۱۰).

۲-۵- آماده‌سازی پوشش

فیلم در سه غلظت مختلف از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (5، 3، 1) کیتوسان، (3، 2، 1) و سوسپانسیون توسط اتوکلاو با دمای 121 درجه سانتی‌گراد استریل‌سازی شد. سپس، 50 میلی‌لیتر از هر سوسپانسیون با برس استریل شده روی برش‌های نان پخش شد و در شرایط ضدعفونی شده به مدت یک ساعت خشک شد.

۲-۵- آزمایشات فیزیکوشیمیایی نان

۲-۵-۱- رنگ

نمونه‌ها روی دستگاه اندازه‌گیری رنگ (DANATEL, CSC9203A) قرار گرفتند و فاکتورهای روشنایی (L^*)، قرمزی (a^*) و زردی (b^*) مورد مطالعه قرار گرفتند.

۲-۵-۲- بافت

این پارامتر که نشان دهنده حداکثر نیروی مورد نیاز در طول آزمایش فشار است توسط یک آنالیز کننده بافت مجهز به پروب فولادی تخت (Brookfield CT3-10000، آمریکا) اندازه‌گیری شد. تست بافت بر اساس تست فشار یک چرخه انجام شد. درجه سختی با حداکثر نقطه اولیه در نمودار نیرو-زمان تأیید می‌شود. 15 نمونه از هر تیمار طبق دستورالعمل دستگاه برای انجام این آزمایش مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای مشاهده شده در تحلیل پروفیل بافت سختی و چسبندگی است.

۲-۵-۳- فعالیت آب

1 گرم نمونه نان در دستگاه اندازه گیری فعالیت آب (Testo، آلمان) قرار داده شد و این پارامتر تعیین شد.

۲-۵-۴- آزمون های میکروبی

روش مطرح شده در استاندارد ملی ایران به شماره 10154 برای انجام این آزمون استفاده شد. 1 گرم از نمونه و 3 میلی لیتر نرمال سالین در هاون استریل شده (123 درجه سانتی گراد به مدت 1 ساعت) اضافه شد. همگن سازی به مدت 63 ثانیه انجام شد و رقت 1 از DG18 تهیه شد. 1 میلی لیتر از این رقت بر روی صفحه حاوی محیط کشت DG18 در دمای 25 درجه سانتی گراد به مدت 9 روز آغشته شد. شمارش تعداد کپک ها و مخمرها پس از انکوباسیون انجام شد (۲).

۲-۶- آنالیز آماری

تحلیل واریانس یک طرفه و طرح فاکتوریل کاملاً تصادفی برای بررسی ویژگی های داده های کمی استفاده شد. برای مقایسه میانگین داده ها، آزمون دانکن در سطح اطمینان 95 درصد با نرم افزار SPSS استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز تبدیل فوریه فروسرخ

طیف مربوط به پلی لاکتیک اسید و نانو کامپوزیت پلی لاکتیک اسید-کیتوسان- دی اکسید تیتانیوم با نسبت های مختلف کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت که گروه های عاملی و عدد موج آن ها در جدول ۱ آورده شده است. پیک های جذب در حدود 2990 cm^{-1} و 2940 cm^{-1} به ترتیب به CH_3 - نامتقارن و CH_3 متقارن اختصاص داده می شوند. پیک های موجود در 1745 cm^{-1} و 1079 cm^{-1} به ترتیب به دلیل وجود C=O و C-O است. باندهای 1449 cm^{-1} و 1358 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس خمشی CH_3 - نامتقارن و CH_3 - متقارن هستند (۳۸). در مورد طیف های نانو کامپوزیت پلی لاکتیک اسید-کیتوسان- دی اکسید تیتانیوم با نسبت های مختلف کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم، تغییرات قابل توجهی در قله ها مشاهده نمی شود. ارتعاشات

کششی C-O-C در پیوند گلیکوزیدی در حدود 1038 cm^{-1} مشاهده می‌شود (۴۰). پیک حدود 700 cm^{-1} نشان دهنده پیوند Ti-O-Ti است (۱۱). مشاهده می‌شود که مقادیر مختلف کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم باعث تغییر قابل توجهی در پیک‌ها نشده است.

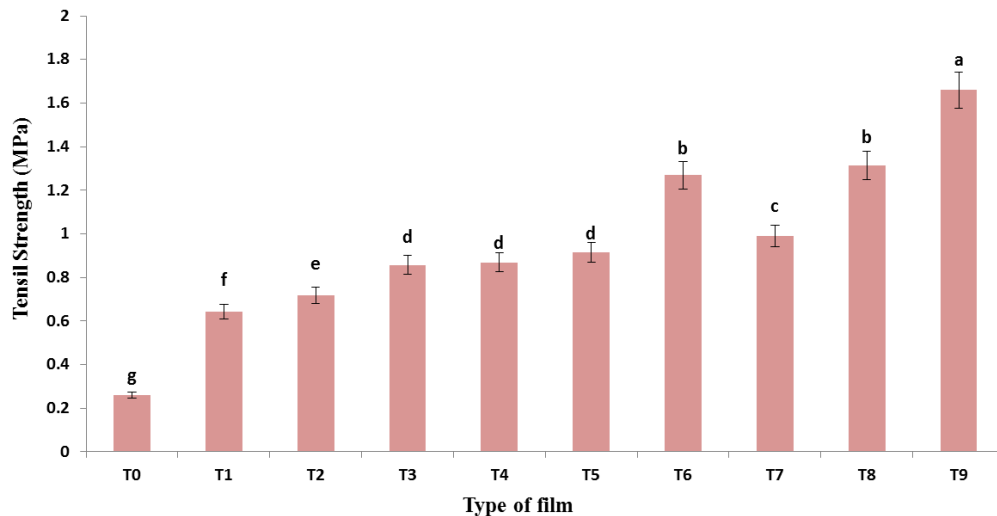
جدول ۱- گروه‌های عاملی و عدد موج مربوط به فیلم‌های پلی لاکتیک اسید و پلی لاکتیک اسید با نسبت‌های مختلف کیتوسان و دی

اکسید تیتانیوم

پلی لاکتیک اسید	
گروه عاملی	عدد موج (cm^{-1})
CH ₃ - نامتقارن	۲۹۹۰
CH ₃ متقارن	۲۹۴۰
C=O	۱۷۴۵
C-O	۱۰۷۹
CH ₃ - خمشی نامتقارن	۱۴۴۹
CH ₃ - متقارن	۱۳۵۸
پلی لاکتیک اسید-کیتوسان- دی اکسید تیتانیوم با نسبت‌های مختلف کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم	
C-O-C	۱۰۳۸
Ti-O-Ti	۷۰۰

۲-۳- استحکام کششی

توانایی فیلم‌های مورد نظر برای بسته بندی مواد غذایی را می‌توان با ویژگی مکانیکی آن مانند استحکام کششی مورد ارزیابی قرار داد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، بین تیمارهای مختلف اختلاف معنی داری مشاهده شد ($p \leq 0.05$). با توجه به نتایج، فیلم حاوی پلی لاکتیک اسید-کیتوسان ۳ درصد-دی اکسید تیتانیوم ۵ درصد بیشترین میزان استحکام کششی را دارد. پراکندگی یکنواخت دی اکسید تیتانیوم در کیتوسان می‌تواند منجر به افزایش استحکام فیلم شده باشد. این نتایج با نتیجه تحقیق ژانگ و همکاران مطابقت داشت (۴۱). از طرفی، پلی لاکتیک اسید بدون کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم حداقل میزان استحکام کششی را نشان داد. در واقع، با افزودن نانوذرات کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم، فیلمی با استحکام کششی بالاتر ایجاد شد. تشکیل پیوندهای هیدروژنی ممکن است در افزایش استحکام کششی فیلم‌ها موثر باشد (۷).



شکل ۱- استحکام کششی فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی نسبت‌های مختلف کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم

۳-۳- مقاومت در برابر آب

۳-۳-۱- نفوذپذیری بخار آب

ویژگی‌های مکانیکی و یکپارچگی ساختاری محصول بسته بندی شده را می‌توان با مقادیر کم نفوذپذیری بخار آب بهبود بخشید. نفوذپذیری بخار آب مربوط به تیمارهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت که با توجه به جدول ۲ تفاوت معناداری وجود دارد ($p \leq 0.05$). با افزایش مقادیر دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان، نفوذپذیری بخار آب به طور قابل توجهی کاهش یافت (از ۰/۴۹۶ به ۰/۳۲۲). مسدود شدن میکرو مسیرهای بخار آب در شبکه فیلم به علت حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم نامحلول در آب است. همچنین، در خود ماتریس پلیمری در نواحی سطح توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تغییر ایجاد می‌شود (۳۸). طبق مطالعه دلگادو-آلوارادو^۱ و همکاران، نفوذپذیری بخار آب فیلم‌های کیتوسان- دی اکسید تیتانیوم در حضور کیتوسان همراه با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم کاهش داشته است. این کاهش را به سبب وجود دی اکسید تیتانیوم بیان کردند که یک ساختار متراکم ایجاد کرد و از انتشار بخار آب از طریق فیلم جلوگیری کرد (۵). نانوذرات در ساختار پلیمری منجر به ایجاد یک مسیر پیچ در پیچ می‌شود. در نتیجه، مولکول‌های نفوذ کننده مسیر طولانی‌تری را طی می‌کنند تا از عرض فیلم عبور کنند، که افزایش زمان عبور این مولکول‌ها در عرض

¹ Delgado-Alvarado

لایه را در پی دارد. تومازین^۱ و همکاران نشان دادند که فیلم‌های حاوی پروتئین مانند ژلاتین دارای خواص مکانیکی خوبی هستند، اما به رطوبت بسیار حساس هستند و مقاومت کمی در برابر نفوذ بخار آب نشان می‌دهند (۳۷).

جدول ۲- نتایج نفوذپذیری بخار آب در فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی نسبت‌های مختلف کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم

فیلم	نفوذپذیری بخار آب ($10^{-7} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
تیمار صفر	0.496 ± 0.07^a
تیمار ۱	0.475 ± 0.03^{ab}
تیمار ۲	0.448 ± 0.05^{bc}
تیمار ۳	0.423 ± 0.15^c
تیمار ۴	0.389 ± 0.11^d
تیمار ۵	0.371 ± 0.14^{de}
تیمار ۶	0.358 ± 0.00^{ef}
تیمار ۷	0.347 ± 0.08^{efg}
تیمار ۸	0.329 ± 0.07^{fg}
تیمار ۹	0.322 ± 0.16^g

T0: PLA, T1: PLA+CS 1% TiO₂ 1%, T2: PLA+CS 1% TiO₂ 3%, T3: PLA+CS 1% TiO₂ 5%, T4: PLA+CS 2% TiO₂ 1%, T5: PLA+CS 2% TiO₂ 3%, T6: PLA+CS 2% TiO₂ 5%, T7: PLA+CS 3% TiO₂ 1%, T8: PLA+CS 3% TiO₂ 3%, T9: PLA+CS 3% TiO₂ 5%

۳-۳-۲- انحلال پذیری

جدول ۳ نشان دهنده انحلال پذیری فیلم‌ها با مقادیر مختلف دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان است. مشاهده می‌شود که حلالیت لایه‌ها در آب با افزایش مقدار دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان به طور قابل توجهی کاهش یافت ($p \leq 0.05$). زیرا درجه بالایی از اتصال عرضی از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های NH₂ و OH مربوط به پلیمر با گروه‌های OH روی سطح دی اکسید تیتانیوم ایجاد می‌شود (۳۱).

¹ Thomazine

جدول ۳- نتایج انحلال پذیری فیلم پلی لاکتیک اسید با نسبت‌های مختلف کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم

فیلم	انحلال پذیری (درصد)
تیمار صفر	$11/881 \pm 0/624^a$
تیمار ۱	$10/429 \pm 0/689^{ab}$
تیمار ۲	$9/857 \pm 0/811^{abc}$
تیمار ۳	$9/762 \pm 0/330^{abc}$
تیمار ۴	$8/833 \pm 0/270^{bc}$
تیمار ۵	$7/595 \pm 0/322^{cd}$
تیمار ۶	$5/833 \pm 0/526^{de}$
تیمار ۷	$4/976 \pm 0/541^{ef}$
تیمار ۸	$4/048 \pm 0/393^{ef}$
تیمار ۹	$2/833 \pm 0/043^f$

۳-۳-۳- ظرفیت جذب آب

با افزایش نسبت کیتوسان، ظرفیت جذب آب افزایش یافته است (جدول ۴) که به دلیل خاصیت آب دوستی کیتوسان است. این ماهیت ممکن است بر میزان ظرفیت جذب آب فیلم به دلیل وجود گروه‌های NH_2 و OH در ساختار کیتوسان تأثیر گذارد (۲). وجود دی اکسید تیتانیوم و تعامل آن با NH_2 و OH می‌تواند منجر به عدم ظرفیت جذب آب بیش از حد شود. (۳۰).

جدول ۴- نتایج ظرفیت جذب آب فیلم‌های تهیه شده

فیلم	ظرفیت جذب آب (درصد)
تیمار صفر	$2/392 \pm 0/101^g$
تیمار ۱	$3/433 \pm 0/208^f$
تیمار ۲	$3/651 \pm 0/075^{ef}$
تیمار ۳	$3/826 \pm 0/132^e$
تیمار ۴	$4/304 \pm 0/092^d$
تیمار ۵	$4/526 \pm 0/2^{cd}$
تیمار ۶	$4/816 \pm 0/11^{bc}$
تیمار ۷	$4/899 \pm 0/119^{bc}$
تیمار ۸	$5/046 \pm 0/12^{ab}$
تیمار ۹	$5/300 \pm 0/088^a$

3-3-4- نفوذپذیری اکسیژن، ضخامت و کدورت

با افزایش مقادیر کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم، مقدار نفوذپذیری اکسیژن به طور قابل توجهی کاهش یافت ($p \leq 0.05$) (جدول ۵). این تغییرات را می توان به تعامل بین دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان در ترکیب فیلم برای تشکیل ساختار متراکم تر و منظم تر نسبت داد (۲۶). مقدار ضخامت با افزایش مقدار دی اکسید تیتانیوم تا 3 درصد، ثابت بود و افزایش مقدار ضخامت را می توان در 5 درصد دی اکسید تیتانیوم مشاهده کرد ($p \leq 0.05$) (جدول ۵). دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک عامل تقویت کننده توانست ضخامت فیلم را کمی افزایش دهد که ممکن است نشان دهنده توزیع مناسب آن در فضای بین کیتوسان باشد (۲۶). در مطالعات پیشین با افزایش غلظت دی اکسید تیتانیوم از 0 به 2 درصد، ضخامت لایه افزایش یافت که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد (۲۱). با افزایش مقدار دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان در فیلم، کدورت به طور قابل توجهی افزایش یافت و به دنبال آن شفافیت کاهش قابل توجهی داشت (جدول ۵). بیشترین کدورت مربوط به فیلم با کیتوسان 3 درصد و دی اکسید تیتانیوم 5 درصد است که به اثر پراکندگی نور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم نسبت داده می شود (۲۳). از طرفی، پلی لاکتیک اسید بیشترین و پلی لاکتیک اسید-کیتوسان-دی اکسید تیتانیوم با نسبت کیتوسان 3 درصد و دی اکسید تیتانیوم 5 درصد کمترین شفافیت را دارند. ماهیت رنگ زرد دی اکسید تیتانیوم منجر به شفافیت کم می شود (۴۴).

جدول ۵- نفوذپذیری اکسیژن، ضخامت و شفافیت و کدورت فیلم های تهیه شده

کدورت	شفافیت	ضخامت (میلی متر)	نفوذپذیری اکسیژن ($10^{-7} \text{g}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	فیلم
$80/24 \pm 0/82^h$	$669/93 \pm 1/65^a$	$0/135 \pm 0/00011^c$	$5/08 \pm 0/0289^a$	تیمار صفر
$83/21 \pm 1/08^g$	$660/74 \pm 1/22^a$	$0/135 \pm 0/00015^c$	$4/88 \pm 0/0577^{ab}$	تیمار ۱
$252/36 \pm 4/05^d$	$480/48 \pm 1/15^d$	$0/137 \pm 0/00005^b$	$4/60 \pm 0/025^{bc}$	تیمار ۲
$329/04 \pm 1/93^c$	$394/76 \pm 1/35^e$	$0/140 \pm 0/00015^a$	$4/18 \pm 0/152^c$	تیمار ۳
$125/33 \pm 3/6^f$	$670/51 \pm 1/01^b$	$0/137 \pm 0/0001^b$	$3/41 \pm 0/115^d$	تیمار ۴
$261/57 \pm 2/68^d$	$473/45 \pm 1/43^d$	$0/137 \pm 0/00005^b$	$3/25 \pm 0/132^{de}$	تیمار ۵
$385/00 \pm 1/91^b$	$339/28 \pm 1/03^f$	$0/140 \pm 0/00015^a$	$2/85 \pm 0/173^{ef}$	تیمار ۶
$177/45 \pm 1/49^e$	$555/15 \pm 1/44^c$	$0/137 \pm 0/00005^b$	$2/41 \pm 0/115^{efg}$	تیمار ۷
$384/12 \pm 1/71^c$	$389/33 \pm 1/32^e$	$0/137 \pm 0/00011^b$	$2/00 \pm 0/132^{fg}$	تیمار ۸
$434/45 \pm 1/5^a$	$293/54 \pm 1/01^g$	$0/140 \pm 0/00017^a$	$1/85 \pm 0/1^g$	تیمار ۹

۳-۴- آنالیز نان در پوشش بسته بندی

۳-۴-۱- رنگ نان

با توجه به جدول ۶ هیچ تغییری در شاخص روشنایی در روز اول مشاهده نشد. پس از 15 روز، شاخص روشنایی نان چاودار با افزایش دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان در پوشش بسته بندی افزایش یافت. بیشترین درخشندگی در نان مربوط به 3 درصد کیتوسان و 5 درصد نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بود. پس از 15 روز نگهداری، افزایش در پارامتر درخشندگی برای نان بسته بندی شده توسط کیتوسان: دی اکسید تیتانیوم با نسبت های 2:5 (T6) و 3:5 (T9) مشاهده شد. پس از 15 روز نگهداری، با افزایش میزان دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان، شاخص قرمز نان نسبت به روز اول به طور قابل توجهی کاهش یافت ($p \leq 0.05$). در روز 15، بیشترین قرمزی نان به پوشش حاوی 3 درصد کیتوسان و 5 درصد نانوذرات دی اکسید تیتانیوم اختصاص دارد. این جدول نشان می دهد که تفاوت معنی داری بین تیمارهای مختلف در طول نگهداری در میزان شاخص زردی وجود دارد، به طوری که با افزایش میزان دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان، این پارامتر در طول نگهداری به طور معنی داری کاهش یافت ($p \leq 0.05$). پس از 15 روز نگهداری، بیشترین و کمترین شاخص زردی نان چاودار به ترتیب مربوط به نمونه های T9 و T0 بود. آرد چاودار حاوی مقادیر بالایی از فیبر، ویتامین ها، مواد معدنی و اسیدهای آمینه ضروری است. بنابراین، افزایش شاخص قرمزی و زردی نان با افزایش کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم در فیلم در روز 15 قابل قبول است. همچنین چاودار حاوی پلی فنول است که رنگ محصول پخته شده را تغییر می دهد. زلفی و همکاران، افزایش پارامتر روشنایی و کاهش قرمزی را در فیلم های کامپوزیت کفیران-آب پنیر حاوی 1-5 درصد نانوذرات دی اکسید تیتانیوم گزارش کرده اند (۴۵).

جدول ۶- مشخصات درخشندگی نان، قرمزی نان و زردی نان با فیلم‌های مختلف در روز 1 و 15 روز پس از نگهداری

نمونه	L*		a*		b*	
	روز ۱	روز ۱۵	روز ۱	روز ۱۵	روز ۱	روز ۱۵
تیمار صفر	۶۷/۴۱±۰/۸۲ ^{Aa}	۶۲/۸۶±۰/۶۵ ^{Be}	۸/۱۲±۰/۵۴ ^{Aa}	۵/۴۵±۰/۰۵۴ ^{Be}	۱۲/۷۵±۰/۴۳ ^{Aa}	۹/۱۸±۰/۰۴۵ ^{Be}
تیمار ۱	۶۷/۴۱±۰/۸۲ ^{Aa}	۶۴/۳۴±۰/۲۲ ^{Bde}	۸/۱۲±۰/۵۴ ^{Aa}	۶/۳۰±۰/۰۳۴ ^{Bde}	۱۲/۷۵±۰/۴۳ ^{Aa}	۹/۹۶±۰/۰۲۸ ^{Bde}
تیمار ۲	۶۷/۴۱±۰/۸۲ ^{Aa}	۶۵/۴۱±۰/۱۵ ^{Bcd}	۸/۱۲±۰/۵۴ ^{Aa}	۶/۶۷±۰/۰۸۲ ^{Bcde}	۱۲/۷۵±۰/۴۳ ^{Aa}	۱۰/۵۰±۰/۰۶۲ ^{Bcd}
تیمار ۳	۶۷/۴۱±۰/۸۲ ^{Aa}	۶۴/۸۸±۰/۳۵ ^{Bcd}	۸/۱۲±۰/۵۴ ^{Aa}	۶/۸۴±۰/۰۲۸ ^{Bbcd}	۱۲/۷۵±۰/۴۳ ^{Aa}	۱۱/۱۱±۰/۰۶۶ ^{Bbcd}
تیمار ۴	۶۷/۴۱±۰/۸۲ ^{Aa}	۶۶/۰۲±۰/۰۱ ^{Bbc}	۸/۱۲±۰/۵۴ ^{Aa}	۶/۴۷±۰/۰۳۹ ^{Babcd}	۱۲/۷۵±۰/۴۳ ^{Aa}	۱۰/۹۳±۰/۰۱۱ ^{Bbcd}
تیمار ۵	۶۷/۴۱±۰/۸۲ ^{Aa}	۶۶/۲۲±۰/۴۳ ^{Bbc}	۸/۱۲±۰/۵۴ ^{Aa}	۷/۵۹±۰/۰۷۱ ^{Babcd}	۱۲/۷۵±۰/۴۳ ^{Aa}	۱۱/۴۷±۰/۰۷۹ ^{Babc}
تیمار ۶	۶۷/۴۱±۰/۸۲ ^{Aa}	۶۷/۵۱±۰/۰۳ ^{Aab}	۸/۱۲±۰/۵۴ ^{Aa}	۷/۷۳±۰/۰۹۴ ^{Babc}	۱۲/۷۵±۰/۴۳ ^{Aa}	۱۲/۷۱±۰/۰۲۶ ^{Aa}
تیمار ۷	۶۷/۴۱±۰/۸۲ ^{Aa}	۶۵/۲۳±۰/۴۴ ^{Bcd}	۸/۱۲±۰/۵۴ ^{Aa}	۷/۰۴±۰/۰۵۸ ^{Babcd}	۱۲/۷۵±۰/۴۳ ^{Aa}	۱۱/۰۶±۰/۰۵۸ ^{Bbcd}
تیمار ۸	۶۷/۴۱±۰/۸۲ ^{Aa}	۶۵/۷۹±۰/۳۲ ^{Bcd}	۸/۱۲±۰/۵۴ ^{Aa}	۷/۷۷±۰/۰۳۸ ^{Aab}	۱۲/۷۵±۰/۴۳ ^{Aa}	۱۱/۹۴±۰/۰۸۸ ^{Aab}
تیمار ۹	۶۷/۴۱±۰/۸۲ ^{Aa}	۶۷/۹۲±۰/۰۱۶ ^{Aa}	۸/۱۲±۰/۵۴ ^{Aa}	۷/۹۹±۰/۰۱۶ ^{Aa}	۱۲/۷۵±۰/۴۳ ^{Aa}	۱۱/۶۲±۰/۰۱۷ ^{Aa}

۳-۴-۲- خواص بافتی نان

۳-۴-۲-۱- سختی

با توجه به جدول ۷، سختی نان چاودار با افزایش دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان در بسته بندی به طور قابل توجهی در روز 15 کاهش یافت. کمترین سختی بافت نان مربوط به پوشش فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی کیتوسان 3 درصد و دی اکسید تیتانیوم 5 درصد و بیشترین مقدار سختی مربوط به پوشش حاوی پلی لاکتیک اسید خالص بود. با از دست رفتن آب از سطح نان سختی افزایش می‌یابد (۳). از آنجایی که پارامتر نفوذ اکسیژن با افزایش درصد نانوذرات دی اکسید تیتانیوم کاهش می‌یابد، رطوبت قطعات نان حفظ شده و سختی بافت کاهش می‌یابد. در نتیجه، پوشش فیلم پلی لاکتیک اسید با 3 درصد کیتوسان و 5 درصد دی اکسید تیتانیوم در ارائه نان نرم تر نسبت به سایر پوشش‌ها در طول نگهداری موثرتر بود.

۳-۲-۲-۲- فعالیت آب

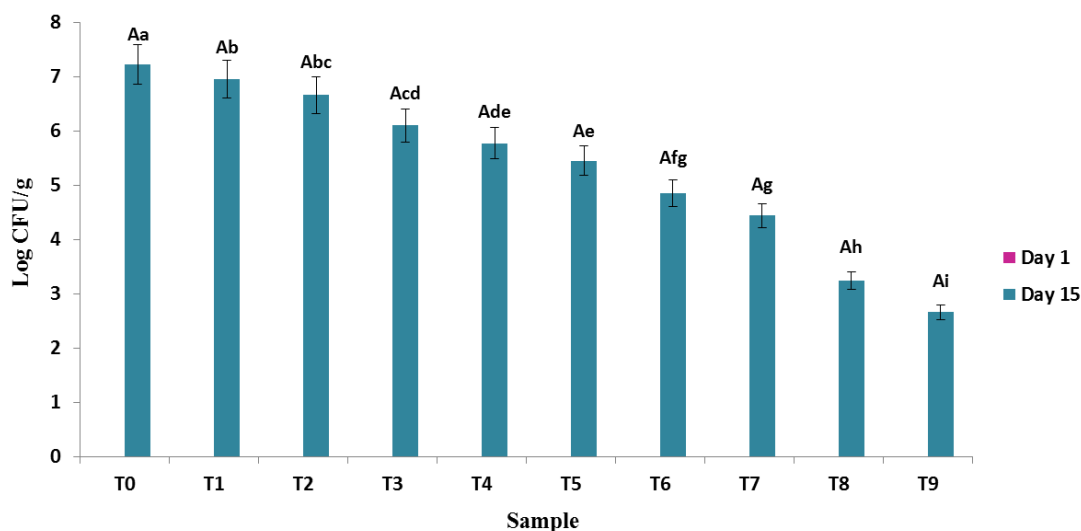
مقادیر کم فعالیت آب با افزایش سفتی نان ارتباط دارد. مطالعات قبلی گزارش دادند که حداقل تفاوت در مقدار فعالیت آب در طول نگهداری، تاخیر در پس روی را نشان می‌دهد که منجر به کاهش سرعت بیات شدن نان می‌شود (۱۴). مقادیر فعالیت آب برای همه نمونه‌ها پس از 15 روز نگهداری در جدول ۷ آورده شده است. نتایج بیان کننده افزایش مقدار فعالیت آب در نان چاودار با افزایش نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان در پوشش بسته بندی به دلیل توزیع بیشتر و یکنواخت تر این نانوذرات و به دنبال آن کند شدن عبور بخار آب است. پس، می‌توان گفت که تیمار T9 حاوی کیتوسان 3 درصد و دی اکسید تیتانیوم 3 درصد کمترین سفتی و بیشترین تازگی را در بین نمونه‌ها دارد.

جدول ۷- نتایج سختی نان و فعالیت آب با فیلم‌های مختلف در روزهای 1 و 15 ام پس از نگهداری

نمونه	سختی (N)		فعالیت آب	
	روز ۱	روز ۱۵	روز ۱	روز ۱۵
تیمار صفر	0.32 ± 0.02 Ba	1.35 ± 0.02 Aa	0.79 ± 0.04 Aa	0.65 ± 0.005 Bd
تیمار ۱	0.32 ± 0.02 Ba	1.16 ± 0.02 Ab	0.79 ± 0.04 Aa	0.68 ± 0.003 Bc
تیمار ۲	0.32 ± 0.02 Ba	1.02 ± 0.04 Abcd	0.79 ± 0.04 Aa	0.68 ± 0.006 Bc
تیمار ۳	0.32 ± 0.02 Ba	0.97 ± 0.03 Acde	0.79 ± 0.04 Aa	0.69 ± 0.002 Bc
تیمار ۴	0.32 ± 0.02 Ba	1.04 ± 0.01 Abc	0.79 ± 0.04 Aa	0.71 ± 0.001 Bb
تیمار ۵	0.32 ± 0.02 Ba	0.93 ± 0.02 Acde	0.79 ± 0.04 Aa	0.72 ± 0.003 Bb
تیمار ۶	0.32 ± 0.02 Ba	0.87 ± 0.02 Ade	0.79 ± 0.04 Aa	0.72 ± 0.005 Bb
تیمار ۷	0.32 ± 0.02 Ba	0.80 ± 0.02 Aef	0.79 ± 0.04 Aa	0.75 ± 0.005 Ba
تیمار ۸	0.32 ± 0.02 Ba	0.68 ± 0.04 Af	0.79 ± 0.04 Aa	0.75 ± 0.004 Ba
تیمار ۹	0.32 ± 0.02 Ba	0.38 ± 0.015 Ag	0.79 ± 0.04 Aa	0.75 ± 0.002 Ba

۳-۵- آنالیز میکروبیولوژیکی

کپک‌ها، مخمرها و باکتری‌ها عوامل مهم فساد میکروبی نان هستند. شایع‌ترین دلیل فساد نان، رشد کپک است که باعث آلودگی پس از فرآوری می‌شود. رشد کپک در محیط‌های مرطوب و به ویژه روی نان به سرعت رخ می‌دهد (۲۴). شکل ۲ نشان می‌دهد که بین تیمارهای مختلف در طول زمان نگهداری تفاوت معنی داری وجود دارد ($p \leq 0.05$). کاهش لگاریتمی تعداد کپک در نان چاودار با افزایش دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان در پوشش بسته بندی مشاهده می‌شود که به فعالیت ضد میکروبی نانوکامپوزیت کیتوسان-دی اکسید تیتانیوم نسبت داده می‌شود. پوشش دی اکسید تیتانیوم روی کیتوسان به عنوان یک بستر بیوپلیمری به عنوان یک عامل ضد میکروبی تماسی شناخته می‌شود زیرا حذف باکتری‌ها بدون انتشار زیست کش‌ها^۱ از طریق این کامپوزیت امکان پذیر است (۲۵). مطالعات متعددی در رابطه با کامپوزیت زیستی کیتوسان-دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک عامل ضد میکروبی در بسته بندی مواد غذایی انجام شده است. سیرپاتراوان^۲ و همکاران، نقش ضد میکروبی فیلم نانوکامپوزیت کیتوسان-دی اکسید تیتانیوم (دی اکسید تیتانیوم 1 درصد) را در بسته بندی مواد غذایی بیان کردند (۳۴). همچنین، ژانگ و همکاران، ویژگی‌های ضد میکروبی کیتوسان-دی اکسید تیتانیوم را با استفاده از تکنیک شمارش کلونی^۳ در برابر چهار میکروارگانیسم بیماری‌زای غذایی از جمله اشریشیا کلی^۴، استافیلوکوکوس اورئوس^۵، کاندیدا آلبیکانس^۶ و آسپرژیلوس نایجر^۷ مورد مطالعه قرار دادند (۴۶).



¹ Biocides

² Siripatrawan

³ Colony count technique

⁴ Escherichia coli

⁵ Staphylococcus aureus

⁶ Candida albicans

⁷ Aspergillus niger

شکل ۲- لگاریتم CFU/g نان چاودار در مقابل فیلم پلی لاکتیک اسید و پلی لاکتیک اسید همراه با نسبت‌های مختلف دی اکسید تیتانیوم و کیتوسان در طول نگهداری

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، فیلم‌های بسته‌بندی نانو با ترکیب پلی لاکتیک اسید به همراه نسبت‌های مختلف کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم تهیه شدند. گروه‌های عاملی پلی لاکتیک اسید به تنهایی و پلی لاکتیک اسید در ترکیب با کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم با طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز آنالیز شد. خواص مکانیکی فیلم با حضور دی اکسید تیتانیوم به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود بخشید. حلالیت آب، نفوذپذیری بخار آب، ظرفیت جذب آب، نفوذپذیری اکسیژن، و ویژگی‌های سد نور فرابنفش-مرئی فیلم پلی لاکتیک اسید با افزودن کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم نتایج بهتری را نشان دادند. انتقال کاهشی مربوط به فیلم پلی لاکتیک اسید-کیتوسان-دی اکسید تیتانیوم در ناحیه نور مرئی منجر به ساده شدن اثر ضد میکروبی این فیلم شد. پس از 15 روز نگهداری، پارامترهای درخشندگی، زردی و قرمزی در نان چاودار با افزایش میزان کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم در پوشش فیلم، افزایش یافت. علاوه بر این، حداقل سختی و حداکثر فعالیت آب مربوط به پوشش پلی لاکتیک اسید- دی اکسید تیتانیوم 5 درصد- کیتوسان 3 درصد بود. بنابراین، فیلم نانوکامپوزیت شامل پلی لاکتیک اسید- دی اکسید تیتانیوم می‌تواند ماندگاری نان چاودار را افزایش دهد. بنابراین، افزودن نانوذرات کیتوسان و دی اکسید تیتانیوم به پلی لاکتیک اسید می‌تواند در زمینه بسته بندی مواد غذایی و پوشش نگهداری نان چاودار استفاده شود.

- [1] Al-Mahsaneh M, Aljarrah M, Rababah T, Alu'datt M. Using MR-FTIR and texture profile to track the effect of storage time and temperature on pita bread staling. *Journal of Food Quality*. 2018; 2018: 1-10. <https://doi.org/10.1155/2018/8252570>.
- [2] Archana D, Dutta J, Dutta PK. Evaluation of chitosan nano dressing for wound healing: Characterization, in vitro and in vivo studies. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013; 57: 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.03.002>.
- [3] Bartolozzo J, Borneo R, Aguirre A. Effect of triticale-based edible coating on muffin quality maintenance during storage. *Journal of Food Measurement and Characterization*. 2016; 10: 88–95. <https://doi.org/10.1007/s11694-015-9280-1>.
- [4] Bhardwaj A, Sharma N, Sharma V, Alam T, Sahu JK, Hamid H. Assessing the consumer acceptance and storability of chitosan and beeswax coated cellulose packaging for whole wheat bread. *Food Control*. 2022; 133: 108682. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108682>.
- [5] Delgado Alvarado E, Gisela Peña Juárez M, Pérez Pérez C, Pérez E, González Calderón JA. Improvement in the dispersion of TiO₂ particles inside Chitosan-Methyl cellulose films by the use of silane coupling agent. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2019; 63: 154-168. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v63i2.741>.
- [6] Eugenia Barcenas M, Altamirano-Fortoul R, Rosell CM. Effect of high pressure processing on wheat dough and bread characteristics. *LWT- Food Science and Technology*. 2010; 43: 12-19. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.06.019>.
- [7] Gacitua W, Ballerini A, Zhang J. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Maderas: Ciencia y Tecnología*. 2005; 7: 159-178. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2005000300002>.

- [8] Gong J, Tong F, Wang B, Ma D, Zhang C, Jiang J, Zhang L. Zeolite A enhanced chitosan films with high water absorption ability and antimicrobial activity. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2021; 33: 337-343. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.057>.
- [9] González Sandoval DC, Guadalupe Martínez-Ávila GC, Rodríguez Fuentes H, Avendaño Abarca VH, Rojas R. Formulation and characterization of edible films based on organic mucilage from mexican opuntia ficus-indica. *Coatings*. 2019; 9: 506. <https://doi.org/10.3390/coatings9080506>.
- [10] Gutiérrez TJ, Alvarez, VA. Data on physicochemical properties of active films derived from plantain flour/PCL blends developed under reactive extrusion conditions. *Data in Brief*. 2017; 15: 445–448. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.09.071>.
- [11] Habiba U, Chin Joo T, Shezan SKA, Das R, Chin Ang B, Afifi AM. Synthesis and characterization of chitosan/TiO₂ nanocomposite for the adsorption of Congo red. *Desalination and Water Treatment*. 2019; 164: 361–367. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2019.24391>.
- [12] Hanif Hamza M, Shah Sayed I, Abu Bakar IB. Effects of gamma irradiation on microbial of white sandwich bread. *International Journal of Life Sciences Research*. 2016; 4: 275-280.
- [13] Helal M, Sami R, Khojah E, Elhakem A, Benajiba N, Al-Mushhin A, Fouda N. Evaluating the coating process of titanium dioxide nanoparticles and sodium tripolyphosphate on cucumbers under chilling condition to extend the shelf-life. *Scientific Reports*. 2021; 11: 20312. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99023-3>.
- [14] Ho LH, Abdul Aziz NA, Bhat R, Azahari B. Storage studies of bread prepared by incorporation of the banana pseudo-stem flour and the composite breads containing hydrocolloids. *CyTA – Journal of Food*. 2014; 12: 141–149. <https://doi.org/10.1080/19476337.2013.806597>.
- [15] Hosseini SF, Rezaei M, Zandi M, Farahmandghavi F. Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties. *Food Chemistry*. 2016; 194: 1266-1274. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.004>.
- [16] Jiang A, Patel R, Padhan B, Palimkar S, Galgali P, Adhikari A, Varga I, Patel M. Chitosan based biodegradable composite for antibacterial food packaging application. *Polymers*. 2023; 15: 2235. <https://doi.org/10.3390/polym15102235>.

- [17] Ju J, Xie Y, Yu H, Guo Y, Cheng Y, Qian H, Yao W. A novel method to prolong bread shelf life: Sachets containing essential oils components. *LWT-Food Science and Technology*. 2020; 131: 109744. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109744>.
- [18] Katina K, Hartikainen K, Poutanen K. Process-Induced changes in rye foods—rye baking. *Rye and Health*, Chapter 2, 2014; PP. 7-21. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-891127-81-6.50002-X>.
- [19] Katsinis G, Rigas F, Doulia D. Synergistic effect of chemical preservatives with ethanol on the microbial shelf life of bread by factorial design. *International Journal of Food Science and Technology*. 2008; 43: 208–215. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01386.x>.
- [20] Kawaguchi M, Kani A, Takatori K. Effects of UV Irradiation on *Penicillium* Strains Isolated from a Bread Plant and the Application to Bakery Products. *Biocontrol Science*. 2019; 24: 179-183. <https://doi.org/10.4265/bio.24.179>.
- [21] Li Y, Chen C, Li J, Sun XS. Synthesis and characterization of bionanocomposites of poly(lactic acid) and TiO₂ nanowires by in situ polymerization. *Polymers*. 2011; 52: 2367-2375. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.050>.
- [22] Liu Y, Liu Y, Han K, Cai Y, Ma M, Tong Q, Sheng L. Effect of nano-TiO₂ on the physical, mechanical and optical properties of pullulan film. *Carbohydrate polymers*. 2019; 218: 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.073>.
- [23] Ma S, Zheng Y, Zhou R, Ma M. Characterization of chitosan films incorporated with different substances of konjac glucomannan, cassava starch, maltodextrin and gelatin, and application in mongolian cheese packaging. *Coatings*. 2021; 11: 84. <https://doi.org/10.3390/coatings11010084>.
- [24] Melini V, Melini F. Strategies to extend bread and GF bread shelf-life: from sourdough to antimicrobial active packaging and nanotechnology. *Fermentation*. 2018; 4: 9. <https://doi.org/10.3390/fermentation4010009>.
- [25] Mesgari M, Aalami AH, Sahebkar A. Antimicrobial activities of chitosan/titanium dioxide composites as a biological nanolayer for food preservation: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021; 176: 530–539. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.099>.
- [26] Miguel Anaya-Esparza L, Martín Ruvalcaba-Gómez J, Ivette Maytorena-Verdugo C, González-Silva N, Romero-Toledo R, Aguilera-Aguirre S, et al. Chitosan-TiO₂: A versatile hybrid composite. *Materials*. 2020; 13: 811. <https://doi.org/10.3390/ma13040811>.

- [27] Othman H, Mohammad EdWwaal A, Putri Risyon N, Kadir Basha R, Talib RA. Water sorption and water permeability properties of edible film made from potato peel waste. *Food Science and Technology*. 2017; 37: 63-70. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.30216>.
- [28] Qian M, Liu D, Zhang X, Zhongping Y, Ismail BB, Ye X, Guo M. A Review of active packaging in bakery products: applications and future trends. *Trends in Food Science & Technology*. 2021; 114: 459-471. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.06.009>.
- [29] Rahman M, Islam R, Hasan S, Zaman W, Rana R, Ahmed S, et al. A Comprehensive review on bio-preservation of bread: An approach to adopt wholesome strategies. *Foods*. 2022; 11: 319. <https://doi.org/10.3390/foods11030319>.
- [30] Ritonga H, Ihram Basri M, Rembon FS, Ode Ahmad Nur Ramadhan L, Nurdin M. High performance of chitosan-co-polyacrylamide-TiO₂ crosslinked glutaraldehyde hydrogel as soil conditioner for soybean plant (*Glycine max*). *Soil Science Annual*. 2020; 71: 194–204. <http://dx.doi.org/10.37501/soilsa/125847>.
- [31] Salama HE, Abdel Aziz MS. Optimized carboxymethyl cellulose and guanidinylated chitosan enriched with titanium oxide nanoparticles of improved UV-barrier properties for the active packaging of green bell pepper. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020; 165: 1187–1197. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.254>.
- [32] Sánchez-González L, Vargas M, González-Martínez C, Chiralt A, Cháfer M. Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil. *Food Hydrocolloid*. 2009; 23: 2102–2109. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.05.006>.
- [33] Sharma S. Food Preservatives and their harmful effects. *International Journal of Scientific and Research Publications*. 2015; 5: 1-2.
- [34] Siripatrawan U, Kaewklin P. Fabrication and characterization of multifunctional active food packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite as ethylene scavenging and antimicrobial film. *Food Hydrocolloids*. 2018; 84: 125-134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.049>.
- [35] Stępniewska S, Słowik E, Cacak-Pietrzak G, Romankiewicz D, Szafrńska A. Prediction of rye flour baking quality based on parameters of swelling curve. *European Food Research and Technology*. 2018; 244: 989–997. <https://doi.org/10.1007/s00217-017-3014-z>.
- [36] Taglieri I, Macaluso M, Bianchi A, Sanmartin C, Quartacci M, Zinnai A, Venturi F. Overcoming bread quality decay concerns: main issues for bread shelf life as a function of biological leavening agents

and different extra ingredients used in formulation. A review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2021; 10: 1732-1743. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10816>.

[37] Thomazine M, Carvalho RA, Sobral PJ. Physical Properties of Gelatin Films Plasticized by Blends of Glycerol and Sorbitol. *Journal of Food Science*. 2005; 70: E172-E176. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb07132.x>.

[38] Woei Chieng B, Azowa Ibrahim N, Zin Wan Yunus W, Zobir Hussein M. Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: effects of graphene nanoplatelets. *Polymers*. 2014; 6: 93-104. <https://doi.org/10.3390/polym6010093>.

[39] Wu S, Li G, Li B, Duan H. Chitosan-based antioxidant films incorporated with root extract of *Aralia continentalis* Kitagawa for active food packaging applications. *e-Polymers*. 2022; 22: 125–135. <https://doi.org/10.1515/epoly-2022-0017>.

[40] Xing Y, Li X, Guo X, Li W, Chen J, Liu Q, et al. Effects of Different TiO₂ Nanoparticle Concentrations on the physical and antibacterial activities of chitosan-based coating film. *Nanomaterials*. 2020; 10: 1365. <http://dx.doi.org/10.3390/nano10071365>.

[41] Zhang X, Liu Y, Yong H, Qin Y, Liu J, Liu J. Development of multifunctional food packaging films based on chitosan, TiO₂ nanoparticles and anthocyanin-rich black plum peel extract. *Food Hydrocolloids*. 2019; 94: 80-92. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.009>.

[42] Zhang W, Rhim J. Titanium dioxide (TiO₂) for the manufacture of multifunctional active food packaging films. *Food Packaging and Shelf Life*. 2022; 31: 100806. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100806>.

[43] Zhang X, Xiao G, Wang Y, Zhao Y, Su H, Tan T. Preparation of chitosan-TiO₂ composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*. 2017;169: 101-107. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.073>.

[44] Zhao X, Sun H, Zhu H, Liu H, Zhang X, Feng Z. Effect of packaging methods and storage conditions on quality characteristics of flour product naan. *Journal of Food Science and Technology*, 56: 2019; 5362–5373. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04007-x>.

[45] Zhou JJ, Wang SY, Gunasekaran S. Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Food Science*. 2009; 74: 50-56. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01270.x>.

[46] Zolfi M, Khodaiyan F, Mousavi M, Hashemi M. The improvement of characteristics of biodegradable films made from kefiran–whey protein by nanoparticle incorporation. *Carbohydrate polymers*. 2014; 109: 118-125. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.018>.

Comparison of the effect of packaging with a three-component nanocomposite film including polylactic acid, chitosan and titanium dioxide nanoparticles on the quality and shelf life of rye toast

Zahra Soltani¹, Hamid Tavakolipour^{1,2*}, Mahsa Tabari^{3,4}

¹Department of Food Science and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

²Department of Food Science and Technology, Sabzevar Branch, Islamic Azad University, Sabzevar, Iran

³Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran

⁴Agricultural and Rural Development and Economy (ARDE) Research Center, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran

*Corresponding author: h.tavakolipour@gmail.com

In this study, films based on polylactic acid (PLA), chitosan (CS), and titanium dioxide nanoparticles (TiO₂NPs) were fabricated for extending the storage period of rye bread. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the successful synthesis of films. Higher tensile strength (1.66 MPa), thickness (0.140 mm) water absorption capacity (5.30%), and opacity (434.45) parameters, as well as lower values in water vapor permeability ($0.322 \times 10^{-7} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$), water solubility (2.83%), and oxygen permeability ($1.85 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) was assigned to the PLA-CS 3%-TiO₂ 5% . This coating also showed highest values of radiance, yellowness and redness. The minimum hardness (0.383) and maximum value of water activity (0.756) were related to the PLA-CS 3%-TiO₂ 5% film. Coating containing PLA with 3% CS and 5% TiO₂ revealed the most reducing effect versus mold and a significant difference was observed between different treatments during the storage time ($p \leq 0.05$). In general, the synthesized three-component nanofilm has great potential in increasing the shelf life of rye bread for 15 days. Therefore, it can be used as an efficient coating to maintain the quality of bread.

Keywords: Packaging, Rye bread, Chitosan, Titanium dioxide, Polylactic acid