بررسی اثر ضد میکروبی فیلم نانوکمپوزیت پلی‌اتیلن کم‌تراکم رس_اکسید تیتانیوم برای بسته‌بندی محصولات تازه باغبانی

حجت‌اله بداقی [۱*]، زیبا قسیمی حق [۲]
۱- استادیار گروه علوم باغبانی و گیاهپزشکی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود. ۲- استادیار گروه علوم باغبانی، دانشگاه مراغه، مراغه.
*نویسنده مسئول مکاتبات: حجت‌اله بداقی (E- mail: h.bodaghi@yahoo.com)

چکیده

قابلیت فتوکاتالیتیکی یک فیلم نانوکمپوزیت پلی‌اتیلن چگالی کم حاوی نانوذرات اکسیدتیتانیوم-رس در کنترل جمعیت میکروب‌های عامل فساد در بسته‌بندی محصول تازه باغبانی ارزیابی شد. آزمایش واقعی روی گلابی تازه، بسته‌بندی شده در فیلم‌های نانوکامپوزیت و پلی‌اتیلن خالص به مدت ۱۷ روز در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد تحت تابش لامپ فلورسنت معمولی انجام شد. تعداد سلول‌های باکتری‌های مزوفیلیک در بسته‌های نانوفیلم پس از ۱۷ روز تحت تابش فلورسنت با امواج ۰/۰۵ میلی‌وات بر متر مربع در حدود ۴۰/۲۹ درصد کاش یافت در حالی که در بسته‌های فیلم پلی‌اتیلن بدون نانوذرات اکسیدتیتانیوم، ۳۴ درصد افزایش یافت. روندی مشابه در شمارش کلونی‌های مخمر مشاهده شد به‌نحوی که کلون‌ها در فیلم نانوکمپوزیت ۲۳ درصد کاهش نشان دادند ولی در فیلم معمولی تا ۶۰ درصد افزایش یافتند. در این پژوهش اثر ضدمیکروبی با کاربرد توام فیلم‌های نانوکمپوزیت و پرتو تابی UVA حاصل شد. پژوهش حاضر نشان داد که فیلم نانوکامپوزیت تولید شده با روش واکنشی مذاب به عنوان یک روش صنعتی می‌تواند به عنوان یک پلیمر ضد میکروب در بسته‌بندی محصولات غذایی به‌کار برده شود.

واژه‌های کلیدی: فتوکاتالیست، پلیمر ضد میکروب، اکسید تیتانیوم، بسته‌بندی، گلابی

۱- مقدمه

اخیرا پژوهش‌های زیادی در زمینه کنترل شیوع میکروب‌های مواد غذایی آغاز شده تا به وسیله آن از رشد میکروبی در مواد غذایی جلوگیری شود و کیفیت، تازگی و سلامت غذایی محصول در سیستم حمل و نقل مصون بماند به نحوی که نسل جدیدی از بسته‌های غذایی با خاصیت ضدمیکروبی ایجاد شده‌اند. این فنآوری در بسته‌بندی مواد غذایی نقش مهمی در افزایش عمر قفسه‌ای ماده غذایی بازی کرده و خطرات حاصل از رشد پاتوژن‌ها را کاهش می‌دهد [۱]. اکسید تیتانیوم (TiO_2) تحت پرتوتابی UV جفت الکترون‌های غنی از انرژی تولید کرده که می‌توانند به سطح مولکول اکسیدتیتانیوم انتقال یافته و واکنش‌پذیری با مولکول‌هایی که در سطح اکسید تیتانیوم جذب شده‌اند را افزایش داده و در نتیجه رادیکال‌های آزاد تولید کند. الکترون‌های برانگیخته شده (e^-) توانایی اکسید کردن اکسیژن را به یون‌های سوپر اکسیداز (O_2^-) دارند. این عوامل اکسیدکننده قوی می‌توانند آلودگی‌های آلی و غیرآلی در سطح اکسیدتیتانیوم را تخریب کنند. این گونه‌های اکسیژن واکنش‌گر توانایی اکسیداسیون ترکیبات پلی‌فسفولیپیدهای غیراشباع در غشای سلولی میکروارگانیزم‌ها را دارند و در نهایت باعث غیر فعال شدن میکروارگانیزم می‌شوند [۳، ۵، ۶، ۷، ۹، ۱۰،۱۲]. اخیرا استفاده از اکسیدتیتانیوم در مصارف غذایی و صنعت بسته‌بندی به‌عنوان یک ماده غیرسمی توسط FDA تایید شده است و خاصیت گندزدایی اکسیدتیتانیوم برای سطوح بسته‌بندی مواد غذایی توجه زیادی از محققان را به خود معطوف ساخته‌است [۲]. ماتسوناگا و همکاران [۱۱] اولین گزارش را در مورد اثر ضدمیکروبی اکسیدتیتانیوم بر باکتری Escherichia coli ارائه دادند. در برخی از مطالعات قبلی اثر خواص ضد عفونی‌کننده فیلم‌هایی با پوشش اکسیدتیتانیوم بر محصولات باغبانی بسته‌بندی شده از قبیل کاهو بررسی شده است. در اغلب مطالعات اثرات ضدمیکروبی فیلم‌های پوشش‌دار شده با پودر اکسیدتیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است. تنها یک گزارش در مورد فیلم‌های ایزو تاکتیک پلی‌پروپیلنی و اکسیدتیتانیوم وجود دارد که با روش مخلوط مذاب تهیه شده است [۸].

هدف از پژوهش حاضر تولید فیلم نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات اکسیدتیتانیوم و رس با استفاده از روش مخلوط واکنشی مذاب به‌عنوان روشی صنعتی برای تهیه فیلم‌های بسته‌بندی محصولات تازه باغبانی بود که علاوه بر خاصیت ضدمیکروبی از خواص مسدودکنندگی در برابر گازها و مقاومت مکانیکی مناسب به‌واسطه دارا بودن نانوذرات رس برخوردار باشد. در این مبحث اثر ضدمیکروبی فیلم نانوکمپوزیت مذکور در بسته‌بندی میوه گلابی ارائه شد و نتایج مربوط به خواص مکانیکی و سدکنندگی در برابر گازها متعاقبا ارائه خواهد شد.

۲- مواد و روش‌ها

مواد: LDPE LF0200 (پلی‌اتیلن با چگالی کم) با شاخص جریان مذاب (MFI) ۲ g/min از شرکت پتروشیمی اراک، PE-MA (مالئیک آنیدرید) از شرکت گارانکین، مونت موریلونیت کلوزیت۲۰آ از شرکت Southern Clay Products، پودر نانو اکسیدتیتانیوم آناتاز و روتایل از شرکت نانوشل با قطر ذرات ۲۰ تا ۸۰ نانومتر، گلیسرول (extra pure grade MW of 92.10 g/mole) از شرکت مجللی تهیه وخریداری شدند.

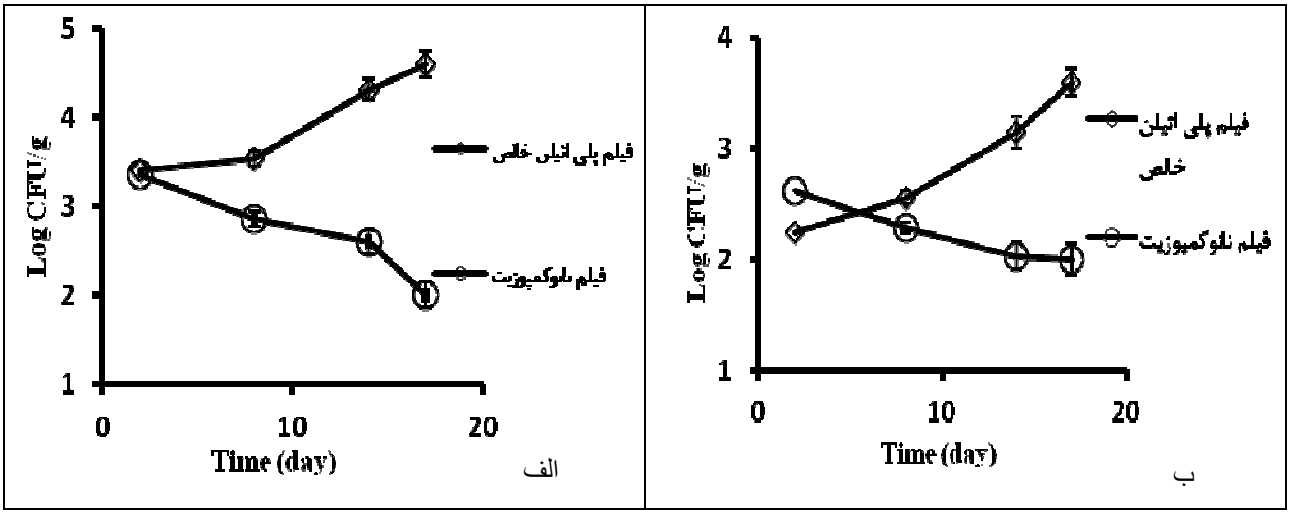
تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت: نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلنی -اکسید تیتانیوم/رس با روش مخلوط مذاب تولید شد. پودر اکسیدتیتانیوم حاوی ۷۰ درصد آناتاز و ۳۰ درصد روتایل در مجموع به مقدار ۳ درصد، کلوزیت۲۰آ، ۵ درصد، مالئیک آنیدرید به عنوان سازگار کننده ۳ درصد، گلیسرول ۰/۵ درصد به منظور چسبیدگی نانوذرات به گرانول‌های پلی‌اتیلن و پلی‌اتیلن به مقدار ۸۸/۵ درصد مورد استفاده قرار گرفت. گرانول‌های نانوکمپوزیت تولید شده به وسیله دستگاه دمنده فیلم تبدیل به فیلم‌هایی با ضخامت ۳ ± ۳۰ میکرومتر شدند. در نهایت فیلم‌های نانوکامپوزیت اکسید تیتانیوم-رس و فیلم‌های پلی‌اتیلنی خالص بدون نانوذرات تولید شده نیز به عنوان شاهد بدون هیچ گونه پارگی و روزنه تولید شد.

آزمایش فعالیت ضدمیکروبی فیلم‌های نانوکامپوزیت در بسته‌بندی محصول باغبانی: گلابی‌های تازه (Pyrus communis cv. Williams) به مدت یک شب در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. گلابی‌ها بر اساس اندازه، شکل ظاهری، رنگ انتخاب شد و میوه‌های صدمه‌دیده حذف شدند. از فیلم‌های نانوکامپوزیت و پلی‌اتیلنی خالص کیسه‌هایی پلاستیکی به ابعاد ۱۲×۳۵ سانتی‌متر تهیه شد. در حدود ۳۵۰ گرم گلابی به تصادف درون کیسه‌های مذکور بسته‌بندی شدند (۲ میوه در هر کیسه). سپس میوه‌های بسته‌بندی شده در دمای ۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۷ روز تحت تابش لامپ‌های فلورسنت معمولی قرار داده شد. شدت نور UVA تابیده شده روی سطوح بسته‌ها حدود mW/cm^2 ۰/۰۵ بود. تست میکروبیولوژی باکتری‌های مزوفیلیک بر اساس روش Del Nobile و همکاران [۴] انجام شد. هر ۶ روز در حدود ۲۰ گرم گلابی (برش‌های عمودی از سطح میوه به سمت مرکز با پهنای ۳ سانتی‌متر) تهیه شد و در ۱۸۰ میلی‌لیتر محلول نمکی قرار گرفت و توسط یک دستگاه استومچر به مدت ۱۲۰ ثانیه عمل هموژنیزه شدن صورت گرفت. ۰/۱ میلی‌لیتر از محلول هموپژنیزه و محلول‌های رقیق‌سازی شده آن بر روی محیط‌های کشت باکتری و مخمر پخش گردید. برای باکتری مزوفیلیک محیط کشت plate count agar (Oxoid) استفاده شد و نمونه‌ها در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت نگهداری شدند. از محیط کشت Sabouraud dextrose agar برای کشت مخمر استفاده شد و نمونه‌ها در دمای ۲۵ درجه ساتی گراد به مدت ۴۸ ساعت باقی ماندند. سه تکرار برای هر تیمار انجام شد. تعداد کلونیهای باکتری و مخمر به صورت CFU/g برای هر میوه شمارش شد.

تجزیه آماری: داده‌های آزمایش با نرم افزار Statistica 7.1 با روش تجزیه واریانس یک‌طرفه و نمودارها در محیط Excel ترسیم شدند. اختلاف میانگین‌ها در سطح ۰/۰۵به روش دانکن انجام شد.

۳-نتایج و بحث

برای انجام این آزمایش گلابی‌های تازه با فیلم‌های مذکور بسته‌بندی شدند و جمعیت باکتری مزوفیلیک و مخمر در میوه‌های بسته‌بندی شده پس از مدت زمان معلوم تعیین شدند. دلیل اصلی برای این میکروارگانیزم‌ها این بود که آن‌ها از جمله میکروب‌های اصلی فساد میوه و سبزی محسوب می‌شوند [۴]. جمعت سلول‌های باکتری مزوفیلیک در میوه‌های بسته‌بندی شده با فیلم‌های نانوکامپوزیت پس از ۱۷ روز از ۳/۳۵ log CFU/g به کمتر از ۲ log CFU/g کاهش یافت در حالی که جمعیت این باکتری در مورد میوه‌های بسته بندی شده در فیلم معمولی پلی‌اتیلنی از ۳/۴۱ log CFU/g به ۴/۶ log CFU/g افزایش یافت (شکل ۱، الف). نتایج مشابه در مورد مخمر نیز به‌دست آمد به نحوی که سلول‌های مخمر در مورد فیلم نانوکمپوزیت از ۲/۶۲ log CFU/g به کمتر از ۲ log CFU/g کاهش یافت در حالی که در مورد فیلم پلی‌اتیلنی از ۲/۲۴ به ۳/۶ افزایش یافتند (شکل۱، ب). از نتایج فوق چنین استنباط می‌شود که فیلم نانوکامپوزیت تولید شده تحت تابش نور UVA با شدت ۰/۰۵ mW/cm^2 قادر است آلودگی سطحی محصول غذایی را کاهش دهد و بنابراین توانایی افزایش عمر قفسه‌ای و ماندگاری محصول بسته‌بندی‌شده را از طریق کاهش رشد میکروبی محصول بسته‌بندی شده را داراست. نتایج مشابهی در موررد کاهش تعداد سلول‌های *E. coli* جدا شده از کاهوی برش خورده و بسته‌بندی شده در فیلم پوشش‌دار شده پلی‌پروپیلنی با ذرات اکسیدتیتانیوم گزارش شده است. نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهد که فیلم‌های تولید شده یا روش مخلوط مذاب قادر به غیر فعال کردن سلول‌های باکتری و مخمر هم در شرایط درون‌شیشه‌ای و هم شرایط واقعی می‌باشند. بنابراین این فیلم‌های بسته‌بندی توانایی مقابله با میکروارگانیزم‌های زنده را داشته و به عنوان بسته‌های ضدمیکروبی در صنعت بسته‌بندی قابل استفاده می‌باشند.ضمنا افزودن نانوذرات رس به منظور بهبود خواص مکانیکی، پایداری حرارتی و بهبود خواص نفوذپذیری این فیلم‌ها در برابرگازهای اکسیژن، دی‌اکسیدکربن و سایر گازها صورت گرفت که نتایج آن متعاقبا ارائه خواهد شد.



شکل ۱- جمعیت سلول‌های باکتری مزوفیلیک (الف) و مخمر (ب)در میوه‌های بسته‌بندی شده در فیلم‌های آزمایشی تحت نور فلورسنت

نتیجه‌گیری:

در این پژوهش تولید یک فیلم نانوکمپوزیت پلی‌اتیلن اکسید تیتانیوم-رس با روش مخلوط واکنشی مذاب همراه با ویژگی‌های ضدمیکروبی برای مصارف بسته‌بندی مواد غذایی ارائه شد. توانایی میکروب‌کشی این فیلم نانوکمپوزیت علیه دو نوع میکروارگانیزم باکتری مزوفیلیک و مخمر ارزیابی شد. در آزمایش شرایط واقعی غیرفعال شدن باکتری مزوفیلیک و مخمر پس از نگهداری میوه‌های گلابی در بسته‌های ساخته شده از این فیلم‌ها در دمای ۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۷ روز بررسی شد. داده‌های حاصل توانایی میکروب‌کشی فیلم نانوکمپوزیت را در هر دو مورد سلول‌ای باکتری و مخمر تایید کردند. این نتایج یک فن کارآمد برای توسعه فیلم‌های نازک فتوکاتالیستی را به عنوان یک سیستم بسته‌بندی فعال اراده می‌دهد. این فیلم ممکن است در محدوده گسترده‌ای از کاربردهای غذایی مورد استفاده قرار گیرد و به‌ویژه می‌تواند توجه زیادی را به عنوان بسته‌بندی فعال برای افزایش ماندگاری و عمر قفسه‌ای محصولات غذایی تازه را به‌خود جلب کند.

مراجع

[1] Appendini, P., Hotchkiss, H. (2003). Review of antimicrobial food packaging. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 3, 113-126.

[2] Chawengkijwanich, C., & Hayata, Y. (2008). Development of TiO2 powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests. International Journal of Food Microbiology, 123, 288–292.

[3] Cho, M., Chung, H., Choi, W., & Yoon, J. (2004). Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO_2 photocatalytic disinfection. Water Research, 38 (4), 1069–1077.

[4] Del Nobile, M.A., Conte, A., Scrocco, C., Laverse, J., Brescia, I., Conversa, G., & Elia, A. (2009) New packaging strategies to preserve fresh-cut artichoke quality during refrigerated storage. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 10, 128–133

[5] Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T. (1999). TiO_2 Photocatalysis Fundamentals and Applications. Japan, Tokyo: Best Knowledge Center (BKC).

[6] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviwes, 95 (1), 69-96.

[7] Huang, Z., Maness, P. C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinksi, S. L., & Jacoby, W. A. (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 130 (2–3), 163–170.

[8] Kubacka, A., Ferrer, M., Cerrada, M. L., Serrano, C., Sanchez-Chaves, M., Fernandez-Garcia, M., et al. (2009). Boosting TiO_2-anatase antimicrobial activity: Polymer-oxide thin films. Applied Catalysis B: Environmental, 89, 441–447.

[9] Kuhn, K. P., Chaberny, I. F.,Massholder, K., Stickler, M., Benz, V. W., Sonntag, H. G., et al. (2003). Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. Chemosphere, 53 (1), 71–77.

[10] Maness, P. C., Smolinski, S., Blake, D. M., Huang, Z., Wolfrum, E. J., & Jacoby, W.A. (1999). Bactericidal activity of photocatalytic TiO2 reaction: toward an understanding of its killing mechanism. Applied Environmental Microbiology, 65 (9), 4094–4098.

[11] Matsunaga, T., Tomada, R., Nakajima, T., & Wake, H. (1985). Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. FEMS Microbiology Letters, 29 (1–2), 211–214.

[12] Yu, J. G., Yu, H. G., Cheng, B., Zhao, X. J., Yu, J. C., & Ho, W. K. (2003). The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by liquid phase deposition. Journal of Physical Chemistry B, 107 (50), 13871-13879.

Evaluation of the antimicrobial effect of a clay-TiO_2 LDPE nanocomposite film for fresh horticultural products packaging

H. Bodaghi[1*] and Z. Ghasimi Hagh[2]

1- Dept. of Horticultural Sciences and Plant Protection, Shahrood University of Technology, Shahrood – Iran. 2- Dept. of Horticultural Sciences, University of Maragheh, Maragheh – Iran.

[*]Corresponding author: H. Bodaghi (E- mail: h.bodaghi@yahoo.com)

Abstract

The photocatalytic effect of a clay-TiO_2 low density polyethylene nanocomposite film on degradation of the microbial populations causing spoilage in fresh horticultural product packaging was evaluated. The real experiment by using of packaged pear fruit with nanocomposite film and neat low density polyethylene film (LDPE), under florescent light irradiation at 5 °C for 17 days, was done. The number of mesophilic cells decreased by 40.29 % on packaged fruit with nanocomposite film under.0.05 mWm^{-2} UVA irradiation while this ratio for pear fruit packaged with neat LDPE film was 34%. The same results were observed for yeast, so that the yeast colonies were decreased by 23% in nanocomposite packaging film, while increased by 60% for packaged pear fruit in neat LDPE film. The effect of antimicrobial effect of nanocomposite film under UVA was obtained. These results are of industrial relevance because they present an effective technique for developing novel photocatalyst thin film as an antimicrobial packaging system.