Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Journal of Wood and Forest Science and Technology

Print ISSN: 2322-2077
Online ISSN: 2322-2786

The effect of chitosan on the properties of microfibrillated cellulose (MFC) film used in food packaging

Meysam Aliabadi[1], Mohammadreza Dehghani Firouzabadi[*2], Elyas Afra[3], Washington Luiz Estives Magalhaes[4], Gabriel Goetten de Lima[5]

1. Ph.D. Student in Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: meysam.aliabadi@gmail.com
2. Corresponding Author, Associate Prof., Dept. of Paper Science and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: mdehghani@gau.ac.ir
3. Associate Prof., Dept. of Paper Science and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: afra@gau.ac.ir
4. Brazilian Agricultural Research Corporation, National Center for Forest Research, Curitiba, Parana, Brazil. E-mail: washington.magalhaes@embrapa.br
5. Ph.D. Graduate in Engineering and Science of Materials - PIPE, Federal University of Paraná, Curitiba, Paraná, Brazil. E-mail: ggoetten@research.ait.ie

Article Info

Article type:
Full Length Research Paper

Article history:
Received: 02.17.2023
Revised: 06.17.2023
Accepted: 06.17.2023

Keywords:
Active packaging,
Biodegradable,
Chitosan,
Eco-friendly,
Microfibrillated cellulose film

ABSTRACT

Background and Objectives: In today's society, ensuring safe food packaging holds paramount importance for consumers due to its direct impact on human health. Additionally, environmental concerns have gained significant prominence in food packaging production. The utilization of plastic materials derived from fossil polymers has resulted in environmental pollution. Consequently, there has been a rapid increase in the adoption of green polymers, which serve as suitable alternatives to fossil polymers in the packaging industry. One such eco-friendly material is micro fibrillated cellulose (MFC), possessing essential characteristics for active food packaging, including low oxygen permeability and high tensile strength. Furthermore, chitosan, a biodegradable material, has recently garnered attention for its antioxidant and antibacterial properties, making it an attractive choice for food packaging applications. Thus, this study aims to explore the impact of incorporating chitosan into MFC films used for food packaging, to assess its effect on film properties.

Materials and Methods: Initially, the bleached eucalyptus pulp was processed into MFC with a consistency of 3% using a super disc grinder. To prepare the starch, 40 grams of starch were mixed with 1000 mL of water and heated to form a starch gel. Subsequently, the starch gel was added to the bleached eucalyptus pulp in a ratio of 40 to 60%, and the mixture was passed through the super disc grinder. The resulting gel was then stored in the refrigerator. In a separate step, one gram of chitosan was stirred in 100 mL of 1.5 M acetic acid for 24 h. After preparation, the chitosan solution was added to the bleached eucalyptus pulp and processed using the super disc grinder. Glycerol was incorporated into the gels as a plasticizing agent. Following the casting method, films with different compound compositions were prepared. These films underwent various tests, including antioxidant and antibacterial assessments, tensile strength evaluations, measurements of oxygen and water vapor transmission rates (WVTR), and morphological examinations using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Results: The results of the antioxidant test conducted using the DPPH and ABTS methods demonstrated that films incorporating chitosan exhibited significant free radical scavenging activity. Furthermore, these chitosan-containing films displayed inhibitory effects against both gram-negative (*Escherichia coli*) and gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacteria. In terms of tensile strength, the pure MFC films exhibited superior strength compared to the other films, while films containing chitosan and starch exhibited lower tensile strength than the pure MFC film. The incorporation of glycerol into the films resulted in a significant reduction in tensile strength. Moreover, the pure MFC film exhibited lower oxygen permeability and water vapor transmission rate (WVTR) compared to the other films. Conversely, films containing chitosan, starch, and particularly glycerol exhibited higher levels of oxygen permeability and WVTR.

Conclusion: The findings of this study demonstrate that the MFC/chitosan film possesses active properties, highlighting its potential for the development of environmentally friendly active food packaging films using these materials.

Cite this article: Aliabadi, Meysam, Dehghani Firouzabadi, Mohammadreza, Afra, Elyas, Luiz Estives Magalhaes, Washington, Goetten de Lima, Gabriel. 2023. The effect of chitosan on the properties of microfibrillated cellulose (MFC) film used in food packaging. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 30 (2), 109-123.

© The Author(s).
DOI: 10.22069/JWFST.2023.21101.2009
Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۰۷۷
شاپا آنلاین: ۲۳۲۲-۲۷۸۶

تأثیر کیتوزان بر ویژگی‌های فیلم میکروفیبریل سلولز (MFC) مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی

میثم علی‌آبادی[۱]، محمدرضا دهقانی فیروزآبادی*[۲]، الیاس افرا[۳]، واشینگتون لوئیز استیوز ماگالس[٤]، گابریل گوتن د لیما[٥]

۱. دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: meysam.aliabadi@gmail.com
۲. نویسنده مسئول، دانشیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: mdehghani@gau.ac.ir
۳. دانشیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: afra@gau.ac.ir
٤. مؤسسه تحقیقات کشاورزی برزیل، مرکز ملی تحقیقات جنگل، دانشگاه پارانا، کوریتیبا، برزیل. رایانامه: washington.magalhaes@embrapa.br
٥. دانش‌آموخته دکتری علوم و مهندسی مواد، دانشگاه پارانا، کوریتیبا، برزیل. رایانامه: ggoetten@research.ait.ie

اطلاعات مقاله

نوع مقاله:
مقاله کامل علمی- پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱٤۰۱/۱۱/۲۸
تاریخ ویرایش: ۱٤۰۲/۰۳/۲۷
تاریخ پذیرش: ۱٤۰۲/۰۳/۲۷

واژه‌های کلیدی:
بسته‌بندی فعال،
دوستدار محیط زیست،
زیست‌تخریب‌پذیر،
فیلم میکروفیبریل‌سلولز،
کیتوزان

چکیده

سابقه و هدف: امروزه، بسته‌بندی ایمن مواد غذایی برای مصرف‌کنندگان اهمیت زیادی دارد؛ زیرا به‌طور مستقیم با سلامت افراد در ارتباط است. مسائل زیست‌محیطی نیز بیش از پیش در تولید بسته‌بندی مواد غذایی اهمیت یافته است. مواد پلاستیکی تهیه‌شده از بسپارهای فسیلی باعث آلودگی محیط زیست می‌شوند. به همین دلیل، استفاده از بسپارهای سبز (دوستدار محیط زیست) به‌عنوان جایگزین مناسب بسپارهای فسیلی در صنعت بسته‌بندی به سرعت در حال افزایش است. میکروفیبریل‌سلولز به‌عنوان یک ماده دوستدار محیط زیست، برخی از ویژگی‌های مورد نیاز بسته‌بندی فعال مواد غذایی مانند نفوذپذیری کم در برابر اکسیژن و مقاومت کششی زیاد را دارد. کیتوزان نیز ماده‌ای زیست‌تخریب‌پذیر است که اثر آنتی‌اکسیدانی و آنتی‌باکتریال آن اخیراً در بسته‌بندی مواد غذایی مورد توجه قرار گرفته است. این پژوهش با هدف بررسی اثر افزودن کیتوزان بر ویژگی‌های فیلم MFC مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی انجام شده است.

مواد و روش‌ها: در ابتدا خمیر کاغذ رنگ‌بری شده اکالیپتوس با استفاده از دستگاه سوپرآسیاب دیسکی به MFC با درصد خشکی ۳ درصد تبدیل شد. برای تهیه ژل نشاسته، مقدار ٤۰ گرم نشاسته به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب اضافه و حرارت‌دهی گردید. سپس، ژل نشاسته با نسبت ٤۰ به ٦۰ درصد به خمیر کاغذ اکالیپتوس رنگ‌بری شده اضافه و پس از عبور از دستگاه سوپرآسیاب

دیسکی، ژل به‌دست‌آمده در یخچال نگهداری شد. یک گرم کیتوزان در ۱۰۰ میلی‌لیتر استیک اسید ۱/۵ مولار به‌مدت ۲٤ ساعت هم‌زده شد و سپس به خمیر کاغذ رنگ‌بری شده اکالیپتوس اضافه و از دستگاه سوپرآسیاب دیسکی عبور داده شد. گلیسرول نیز به‌عنوان عامل نرم‌کننده به ژل‌ها اضافه گردید. پس از تهیه فیلم‌ها با ترکیبات مختلف به‌روش قالب‌گیری، آزمون‌های آنتی‌اکسیدان، آنتی‌باکتریال، مقاومت کششی، میزان عبور اکسیژن، بخار آب و بررسی ریخت‌شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد.

یافته‌ها: نتایج آزمون آنتی‌اکسیدان به دو روش احیاء رادیکال آزاد (DPPH) و فعالیت مهارکنندگی رادیکال (ABTS) نشان داد که فیلم‌های حاوی کیتوزان قدرت مهارکنندگی رادیکال‌های آزاد را دارند. هم‌چنین، فیلم‌های حاوی این ماده در برابر دو باکتری گرم منفی و گرم مثبت اشرشیا کولای و استافیلوکوکوس اورئوس اثر بازدارندگی معنی‌داری داشتند. مقاومت کششی فیلم‌های MFC خالص نسبت به فیلم‌های دیگر بیش‌تر بود و فیلم‌های حاوی کیتوزان و نشاسته مقاومت کششی کم‌تری نسبت به فیلم MFC خالص داشتند. افزودن گلیسرول نیز به فیلم‌ها باعث کاهش قابل‌توجه و معنی‌دار مقاومت کششی شد. میزان عبور اکسیژن و بخار آب نیز در فیلم MFC خالص از دیگر فیلم‌ها کم‌تر بود. فیلم‌های حاوی کیتوزان، نشاسته و به‌ویژه گلیسرول میزان عبور اکسیژن و بخار آب بیش‌تری داشتند.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که فیلم MFC/کیتوزان یک فیلم با ویژگی فعال است و می‌توان فیلم‌های بسته‌بندی مواد غذایی فعال دوستدار محیط زیست را با استفاده از این مواد تهیه نمود.

استناد: علی‌آبادی، میثم، دهقانی فیروزآبادی، محمدرضا، افرا، الیاس، لوئیز استیوز ماگالس، واشینگتون، گوتن د لیما، گابریل (۱۴۰۲). تأثیر کیتوزان بر ویژگی‌های فیلم میکروفیبریل سلولز (MFC) مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی. *نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل*، ۳۰ (۲)، ۱۲۳-۱۰۹.
DOI: 10.22069/JWFST.2023.21101.2009

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
© نویسندگان.

مقدمه

بسته‌بندی مواد غذایی عمدتاً برای جلوگیری از تماس گرد و غبار، آلودگی، اکسیژن و سایر میکروارگانیسم‌ها با غذا استفاده می‌شود (۱) و در ماندگاری، توزیع و بازاریابی مواد غذایی نقش مهمی دارد (۲). فساد مواد غذایی باعث از بین رفتن و کاهش کیفیت مواد غذایی می‌شود و باعث بیماری‌های جدی می‌گردد که ممکن است منجر به مسمومیت شود. بسته‌بندی باید مواد غذایی را در برابر عوامل فساد خارجی از جمله دما، نور و رطوبت و عوامل محیطی مانند بو، میکروارگانیسم‌ها، ضربه، گرد و غبار، ارتعاشات و نیروهای فشاری محافظت کند (۳). انتخاب مناسب مواد بسته‌بندی و فناوری، موجب حفظ بیش‌تر کیفیت و تازگی و طولانی‌تر شدن ماندگاری غذا می‌گردد.

بسپارهای فسیلی دارای ویژگی‌های ممانعتی و مکانیکی خوب و شفافیت زیاد هستند. تولید این بسپارها به‌دلیل افزایش تولید گازهایی مانند متان، SO_2، نیتروز اکسید و افزایش سطح CO_2، منجر به برهم‌خوردن زیست‌بوم شده که در نهایت منجر به عدم تعادل در الگوی آب و هوا و حوادث ویرانگر زیست‌محیطی می‌شود. هم‌چنین، در حین سوزاندن بسپارهای مصنوعی، گازهای مضر مختلفی از جمله آلکن‌ها، آلکان‌ها، هیدروکربن‌های معطر و کلردار منتشر می‌شوند که برای محیط زیست بسیار مضر و آلاینده هستند (٤). بسپارهای سبز یا بسپارهای سازگار با محیط زیست می‌توانند از مواد تجدیدپذیر یا مصنوعی تولید شوند. بسپارهای سبز برای محیط زیست هیچ ضرری ندارند؛ زیرا هیچ ماده خطرناکی مانند پسماندهای شیمیایی یا سموم به‌عنوان محصولات جانبی تولید نمی‌شوند. بسپارهای سبز به بسپارهای مصنوعی و بسپارهای زیستی دسته‌بندی می‌شوند که همه یا بخشی از آن‌ها از بسپارهای طبیعی مانند پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و لیپیدها تولید می‌شوند. این بسپارها ممکن است ترکیبی از بسپارهای زیستی و مصنوعی نیز باشند (٤). استفاده از میکروفیبریل سلولز به‌دلیل ویژگی‌های مطلوبی مانند مقاومت کششی زیاد، نفوذپذیری کم در برابر اکسیژن و زیست‌تخریب‌پذیری، به‌طور گسترده‌ای در بسته‌بندی مواد غذایی مورد توجه قرار گرفته است (۵).

روش‌های جدید بسته‌بندی فعال، شامل بسته‌بندی ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدانی است. به‌طورکلی، در بسته‌بندی‌های فعال نوین مواد غذایی از مواد ضدمیکروبی و آنتی‌اکسیدانی با منشأ طبیعی استفاده می‌گردد تا از مواد غذایی در برابر آلودگی یا رشد میکروبی و اکسایش محافظت کند. عوامل میکروبی و آنزیمی تنها مسئول تخریب مواد غذایی نیستند؛ اکسیژن نیز نقش مهمی در این فساد دارد؛ زیرا میکروارگانیسم‌های هوازی می‌توانند باعث فساد گوشت شوند. به همین دلیل استفاده از مواد با ویژگی ممانعتی مناسب در برابر اکسیژن بسیار ضروری است (٦).

تجدیدپذیری، سازگاری با محیط زیست، زیست تخریب‌پذیری و غیرسمی بودن از ویژگی‌های مطلوب کیتوزان است. کیتین یک پلی‌ساکارید طبیعی فراوان و ماده‌ای حفاظتی در بسیاری از حیوانات بی‌مهره مانند حشرات و خرچنگ‌ها است. مونومرها در کیتین ۲- استامیدو-۲- داکسی- دی- گلوکزها هستند که با پیوندهای (٤←١) به یکدیگر متصل شده‌اند. کیتین دی‌استیله‌شده به‌عنوان کیتوزان شناخته می‌شود (۷). کیتوزان به‌طور گسترده‌ای در بسته‌بندی و کاربردهای پزشکی کاربرد دارد. کیتوزان می‌تواند رشته‌های سخت و انعطاف‌پذیری را ایجاد کند. ویژگی‌های بازدارندگی بخار آب و خواص مکانیکی رشته‌های کیتوزان می‌تواند با افزودن نانوسلولزها بهبود یابد (۸). کیتوزان عمدتاً مواد الکترون‌دوست موجود در سلول‌های میکروبی را جذب و لخته

می‌کند. درنتیجه، موجب اختلال در فعالیت‌های فیزیولوژیکی میکروارگانیسم‌ها و در نهایت مرگ آن‌ها می‌شود (۵).

هدف از این مطالعه بررسی امکان استفاده از جایگزینی مناسب برای بسپارهای فسیلی در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی است. بدین‌منظور، از میکروفیبریل سلولز (MFC)، کیتوزان و نشاسته برای تهیه فیلم استفاده شد و بررسی‌های ریخت‌شناسی و دستگاهی آن‌ها انجام گردید. ویژگی‌های مقاومتی، ممانعتی، آنتی‌اکسیدانی و آنتی‌باکتریالی آن‌ها نیز اندازه‌گیری شد.

مواد و روش‌ها

خمیر کاغذ رنگ‌بری‌شده کرافت اکالیپتوس از کارخانه Suzano Papel e Celulose, São Paulo, Brazil تهیه شد. نشاسته ذرت از شرکت Rhoster Ltd., Araçoiaba da (Serra, Brazil) خریداری گردید. کیتوزان (Number 448869 product) از شرکت سیگما برزیل تهیه شد. گلیسرول نیز از یک شرکت برزیلی (Dinâmica química contemporânea Ltda. Brazil) خریداری گردید.

برای انجام این پژوهش از MFC با درصد خشکی ۳٪ استفاده شد. ابتدا خمیر کاغذ رنگ‌بری‌شده کرافت اکالیپتوس توسط یک دستگاه مخلوط‌کن ۴۵۰ وات به قطعات ریزی تبدیل شد. سپس با عبور دادن چندباره ۶۰ گرم از آن خمیر خرد شده به همراه ۲۰۰۰ میلی‌لیتر آب از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی ماسوکو (Masuko Sangyo Co. Ltd., Kawaguchi, Japan) نانوسلولز تهیه گردید. برای این‌که خمیرهای مختلف هولوسلولزی به یک اندازه تحت تأثیر دستگاه سوپرآسیاب به نانوسلولز تبدیل شوند، بدین‌ترتیب عمل گردید که قبل از عبور دادن مواد مختلف از دستگاه سوپرآسیاب، گپ دستگاه (فاصله بین دو دیسک) به میزانی تنظیم شد که یک لیتر آب در مدت ۴۰ ثانیه از فاصله بین دو دیسک عبور نماید. سپس، دستگاه سوپر آسیاب به یک شمارشگر انرژی متصل گردید و با یک انرژی یکسان مواد مختلف برای ساخت فیلم‌ها آماده شدند.

آماده‌سازی نشاسته و کیتوزان: مقدار ۴۰ گرم نشاسته به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی و در زمان ۶۰ دقیقه به ژل نشاسته تبدیل شد. ژل نشاسته با خمیر کاغذ اکالیپتوس به نسبت ۶۰/۴۰ درصد مخلوط و با عبور از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی همانند روش ذکر شده به نانوسلولز/ نشاسته تبدیل و برای ساخت فیلم در یخچال نگهداری شدند. محلول کیتوزان از انحلال یک گرم کیتوزان در ۱۰۰ میلی‌لیتر اسیداستیک ۱/۵ مولار تهیه شد. برای به‌دست‌آمده آمدن یک محلول یکنواخت، کیتوزان به‌مدت ۲۴ ساعت به‌وسیله یک همزن مغناطیسی در استیک‌اسید هم‌زده شد. از این محلول برای تهیه ژل سلولز/ کیتوزان استفاده گردید؛ بدین‌ترتیب که این محلول به‌جای آب به خمیر کاغذ اکالیپتوس رنگ‌بری‌شده اضافه و از دستگاه سوپرآسیاب با روش قبل عبور داده شد و ژل MFC/کیتوزان به دست آمد. این ژل نیز به‌منظور تهیه فیلم در یخچال نگهداری شد. همچنین، از گلیسرول نیز به‌عنوان عامل نرم‌کننده در تهیه فیلم‌ها استفاده گردید. میزان گلیسرول مصرفی ۳۷ درصد مقدار خمیر کاغذ اکالیپتوس بود. گلیسرول قبل از قالب‌گیری به ژل‌های مختلف افزوده و فیلم‌ها تهیه شدند.

تولید فیلم: برای تهیه فیلم‌ها مقدار ۴۰ میلی‌لیتر از هر ژل داخل یک ظرف پلی‌پروپیلنی ریخته و در داخل آون (Quimis, Diadema, Brazil) به‌مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس‌ازاین مدت، ظرف‌ها از داخل آون خارج و فیلم‌های شکل‌گرفته از آن‌ها جدا شدند. سپس، برای

انجام آزمایش‌های مورد نظر در داخل یک کیسه پلاستیکی دربسته و دور از نور قرار داده شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیلم‌های تهیه‌شده: ساختار فیلم‌ها با استفاده از روش FTIR و توسط دستگاه (FT-IR/NIR Frontier, PerkinElmer, Waltham, UK) مورد بررسی قرار گرفت. در این روش، از کریستال ZNSE و بازتابش کلی تضعیف‌شده برای بررسی ساختار استفاده شد.

بررسی میکروسکوپی فیلم‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, MIRA lll FEG, TESCAN – UK Ltd –) انجام شد.

جهت بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌های تهیه‌شده از دو روش DPPH[1] و ABTS[2] استفاده شد. به‌منظور انجام آزمون آنتی‌باکتریال، در ابتدا باکتری‌ها در محیط کشت مناسب (۱ درصد پپتون، ۰/۵ درصد عصاره گوشت، ۱ درصد NaCl، pH=۷) قرار داده و سپس به‌مدت ۲٤ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد تکان داده شدند. سپس، سوسپانسیون باکتری حاصل به‌وسیله محلول کشت پپتون (محیطی که باکتری‌ها در آن‌جا کشت داده شدند) رقیق شد. ۰/۱ میلی‌لیتر از باکتری رقیق‌شده با ۱۰ میلی‌لیتر پپتون مایع کشت داده شد. ۵۰ میلی‌گرم از هر نمونه فیلم به سوسپانسیون حاوی باکتری افزوده و به‌مدت ۲٤ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد انکوبه شدند. فعالیت ضد باکتریایی عصاره‌ها پس از ۲٤ ساعت در طول‌موج ٦۲۰ نانومتر اندازه‌گیری و با استفاده از رابطه ۱، درصد بازدارندگی فیلم‌ها محاسبه شد که در این رابطه، OD_b[3] میزان جذب نور نمونه کنترل و OD_s[4] جذب نور نمونه مورد آزمایش است.

$$\text{درصد بازدارندگی} = [(OD_b-OD_s)/OD_b]\times 100 \quad (۱)$$

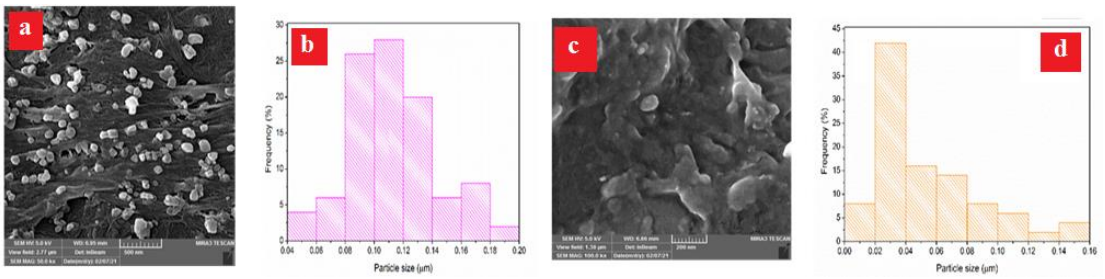
مقاومت کششی فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون زوئیک (Zwich/Roell, Model FR0110.Germany) و براساس استاندارد ASTM D882-10 اندازه‌گیری شد. نفوذپذیری در برابر اکسیژن نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D3985 و با دستگاه آنالیز (Mocon, Inc, Minneapolis. MN, USA) در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد تعیین گردید. سرعت عبور بخار آب از فیلم‌های مختلف بر اساس استاندارد ASTM E96/E96M-05 اندازه‌گیری شد.

تجزیه و تحلیل آماری: در این پژوهش، آنالیز آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS 24 انجام گردید و از طرح کاملاً تصادفی و آنالیز واریانس یک‌طرفه استفاده شد. همچنین، گروه‌بندی میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد.

بررسی ریخت‌شناسی: اندازه ذرات تصویر قابل مشاهده توسط FE-SEM در دو نمونه MFC خالص و MFC/کیتوزان توسط نرم‌افزار پردازش تصویر Image J اندازه‌گیری و هیستوگرام‌های حاصل از این اندازه‌گیری در شکل ۱ نشان داده شده است. در این نمودارها محور افقی اندازه ذرات قابل‌مشاهده در تصاویر FE-SEM و محور عمودی تعداد ذراتی است که در آن محدوده، اندازه توسط نرم‌افزار اندازه‌گیری شده است. در جدول ۱ نیز میانگین اندازه ذرات، انحراف معیار و کوچک‌ترین و بزرگ‌ترین اندازه ذرات نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، میانگین اندازه ذرات در نمونه MFC خالص از فیلم MFC/کیتوزان بیش‌تر است. کوچک‌ترین ذره اندازه‌گیری‌شده در فیلم MFC/

1- 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
2- 2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid
3- Optical density of blank
4- Optical density of sample

کیتوزان و بزرگ‌ترین ذره در فیلم MFC خالص است. نتایج نشان می‌دهد که اندازه ذرات کیتوزان در فیلم‌های مورد بررسی از اندازه ذرات MFC کوچک‌تر است. همچنین، نتایج انحراف معیار اندازه ذرات که معیاری از فاصله اندازه ذرات از مقدار میانگین است، نشان داد که در نمونه MFC خالص، اندازه ذرات به یکدیگر نزدیک‌تر است. انحراف معیار نمونه MFC/کیتوزان بیانگر فاصله زیاد اندازه ذرات از مقدار میانگین در این نمونه است.



شکل ۱- تصاویر FE-SEM و توزیع اندازه ذرات مربوط به نمونه‌های MFC خالص (a و b)، MFC و کیتوزان (c و d).

Figure 1. FE-SEM images and particle size distribution histograms of MFC (a, b) and MFC/Chitosan (c, d).

جدول ۱- نتایج آماری مرتبط با نمودارهای ارائه‌شده.

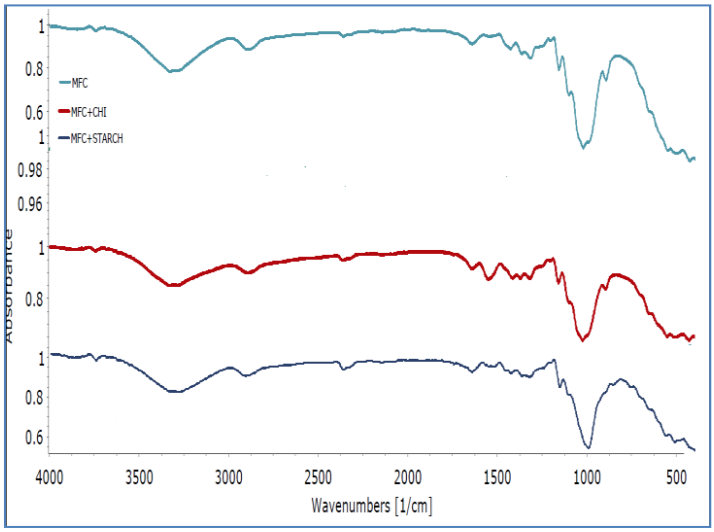
Table 1. Statistical results of histograms shown in the samples.

نمونه‌ها Samples	تعداد کل اندازه‌گیری Total	میانگین (نانومتر) Average (nm)	انحراف معیار (نانومتر) SD (nm)	کوچک‌ترین ذره اندازه‌گیری‌شده (نانومتر) Smallest particle measured (nm)	بزرگ‌ترین ذره اندازه‌گیری‌شده (نانومتر) Largest particle measured (nm)
میکروفیبریل سلولز (MFC)	100	111.82	29.92	106.5	186
MFC و کیتوزان (MFC and chitosan)	100	52.6	35.6	17	150

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR): در MFC، ناحیه ۳۷۰۰-۲۹۸۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های O-H درون‌مولکولی و بین‌مولکولی است (۵، ۹ و ۱۰) و ناحیه ۲۹۸۰-۲۸۰۰ cm^{-1} ارتعاشات کششی C-H در گروه‌های آلکیلی می‌باشد (۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲). هم‌چنین، پیک ۱۶۳۰-۱۶۵۰ cm^{-1} مربوط به هیدروکسیل خمشی جذب آب است (۱۲). ناحیه ۱۳۱۴- ۱۴۵۵ cm^{-1} ارتعاشات خمشی C-H است و ناحیه ۱۲۰۰- ۱۱۰۵ cm^{-1} ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-O-C و در نهایت پیک‌های کوچک ناحیه ۱۰۲۶ cm^{-1} مربوط به C-O داخل حلقه‌ای و ناحیه ۸۹۶ cm^{-1} مربوط به C-H درون حلقه‌ای در سلولز است (۱۳). در حضور کیتوزان پیک مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های آمینی در ناحیه ۱۵۴۱ cm^{-1} و ۱۵۵۶ cm^{-1} ظاهر می‌شود (۱۱). پیک کوچکی که مربوط به ارتعاش

گروه‌های CH_2 در کیتوزان است نیز در ۱٤۱۸ cm^{-1} نمایان می‌شود. با افزودن نشاسته در ناحیه cm^{-1} ۲۹۸۰-۲۸۰۰ که پیک ارتعاش کششی C-H است، پیک دوتایی شده است که احتمالاً مربوط به C-Hهای متفاوت در دو مولکول مختلف می‌باشد (۱٤).

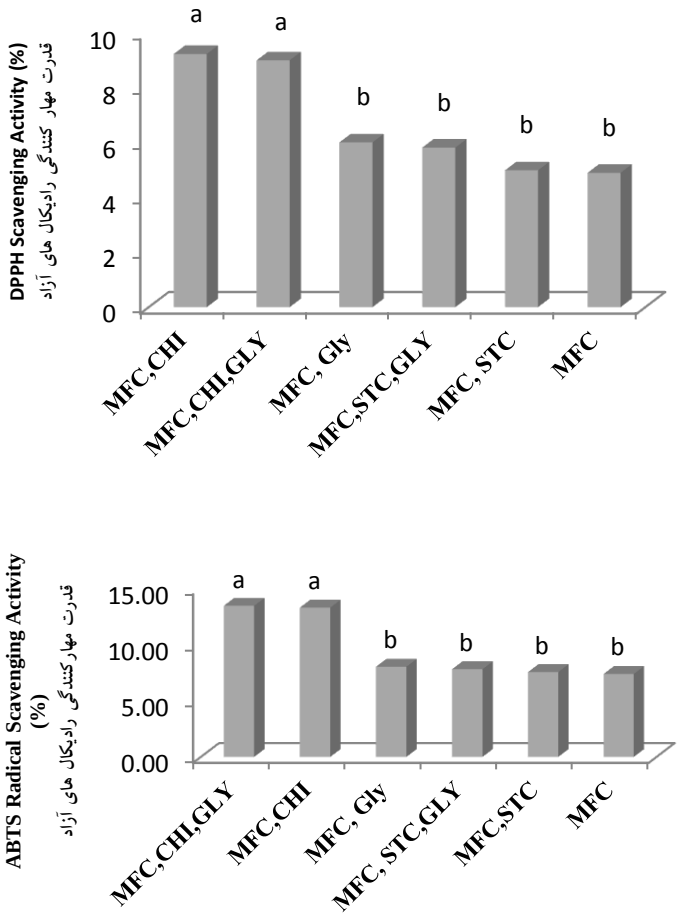
پیک‌های واقع در این عدد موج‌ها کم‌تر شده است که به دلیل کم‌تر بودن پیوندهای متیلی و متیلنی در این ترکیب شیمیایی نسبت به میکروفیبریل‌سلولز بوده است.



شکل ۲- طیف‌های FTIR فیلم‌های MFC، MFC/کیتوزان و MFC/نشاسته.

Figure 2. FTIR spectrum of MFC, MFC/Chitosan and MFC/Starch Films.

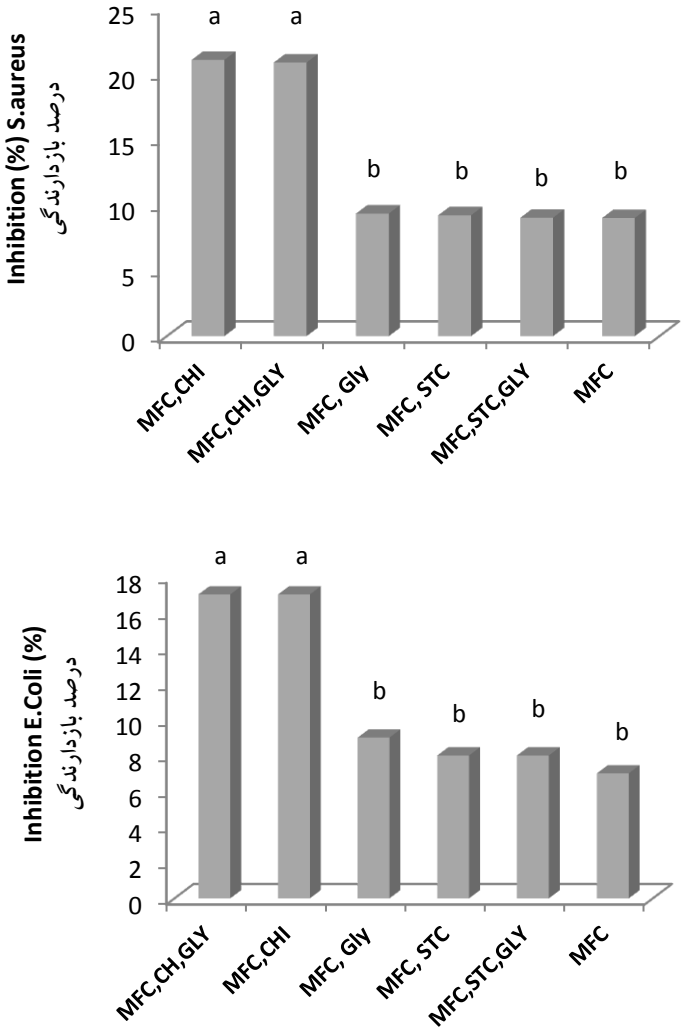
آزمون آنتی‌اکسیدان: ویژگی آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها به دو روش DPPH و ABTS مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۳، قدرت مهارکنندگی رادیکال‌های آزاد DPPH و قدرت مهارکنندگی رادیکال‌های آزاد ABTS را نشان می‌دهد. در هر دو روش، بیش‌ترین مقدار مربوط به فیلم حاوی کیتوزان و کم‌ترین مقدار مربوط به فیلم MFC خالص است. مطابق با نتایج آزمون دانکن، مقادیر ویژگی آنتی‌اکسیدانی نمونه‌های مختلف در دو گروه مجزا قرار گرفته است. نتایج مطالعه گائو و همکاران (۲۰۲۰) نیز نشان داد که کیتوزان اثر آنتی‌اکسیدانی دارد و فیلم‌های کیتوزان دارای این ویژگی بودند. دلیل اصلی برای فعالیت آنتی‌اکسیدانی این است که رادیکال‌های آزاد با گروه آمینه آزاد در کیتوزان واکنش می‌دهند تا رادیکال آزاد ماکرومولکولی پایدار تولید کنند و در نتیجه موجب فعالیت آنتی‌اکسیدانی شوند (۵).



شکل ۳- ویژگی آنتی‌اکسیدانی فیلم‌های MFC، MFC/کیتوزان و MFC/نشاسته.

Figure 3. Antioxidant properties of MFC, MFC/chitosan, and MFC/starch films.

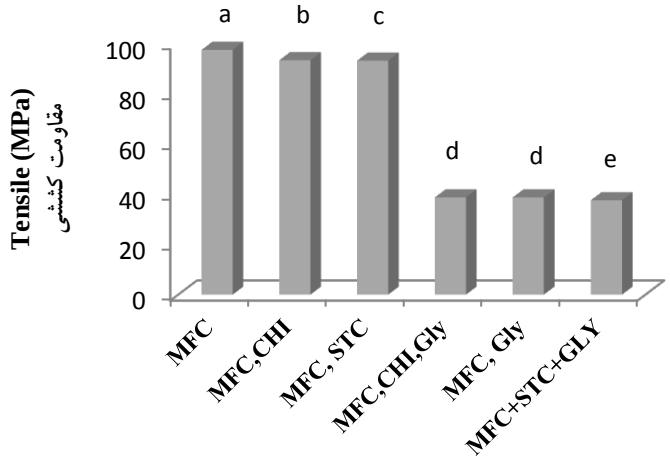
آزمون آنتی‌باکتریال: شکل ٤، نتایج آزمون آنتی‌باکتریال در فیلم‌ها و در برابر دو باکتری اشرشیاکولای و استافیلوکوکوس اورئوس را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، فیلم‌های حاوی کیتوزان نسبت به فیلم‌های فاقد این ماده اثر بازدارندگی در برابر دو باکتری داشتند و آزمون دانکن نیز فیلم‌های حاوی این ماده را در گروهی جداگانه قرار داد. بائو و همکاران (۲۰۱۸) و گائو و همکاران (۲۰۲۰) نیز به این نتیجه رسیدند که فیلم‌های حاوی کیتوزان اثر ضد باکتری در برابر باکتری‌های اشرشیاکولای و استافیلوکوکوس اورئوس دارد. فعالیت ضد باکتریایی کیتوزان به واکنش بین گروه‌های آمینه پلی‌کاتیونی و ماده آنیونی روی سطح سلول‌های باکتریایی نسبت داده می‌شود که نفوذپذیری غشای سلولی را تغییر می‌دهد (۵ و ۱۵).



شکل ٤- ویژگی آنتی‌باکتریال فیلم‌های MFC، MFC/کیتوزان و MFC/نشاسته.

Figure 4. Antibacterial properties of MFC, MFC/chitosan, and MFC/starch films.

آزمون مقاومت کششی: نتایج مقاومت کششی فیلم‌های تهیه‌شده در شکل ٥ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود فیلم MFC خالص بیش‌ترین مقاومت کششی را در فیلم‌های تهیه‌شده دارد. آزمون دانکن فیلم‌های مختلف را در پنج گروه متفاوت قرار داده است به‌طوری‌که فیلم‌های حاوی کیتوزان و نشاسته مقاومت کششی کم‌تری نسبت به فیلم MFC خالص دارند.

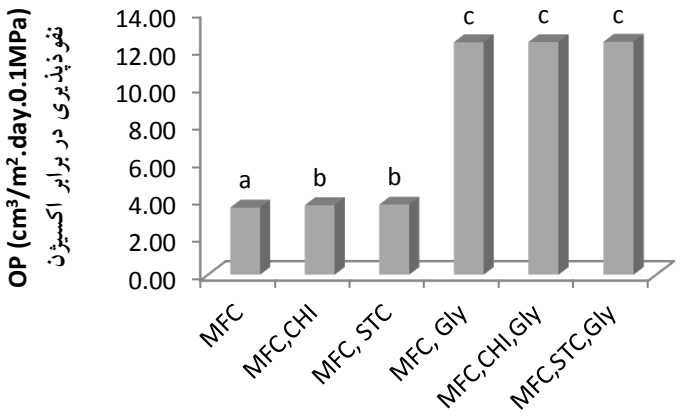


شکل ۵- مقاومت کششی فیلم‌های MFC، MFC/کیتوزان و MFC/نشاسته.

Figure 5. The Tensile strength of MFC, MFC/chitosan, and MFC/starch films.

نتایج پژوهش گائو و همکاران (۲۰۲۰) و اسماعیل و همکاران (۲۰۱۹) نشان داد که فیلم‌های نانوسلولز/کیتوزان مقاومت کششی کم‌تری نسبت به فیلم نانوسلولز خالص دارند (۵ و ۱۶). همان‌طور که در تصویر مشخص است افزودن گلیسرول مقاومت کششی فیلم‌ها را به‌طور مشخصی کاهش داده است. نتایج مطالعه کومار و همکاران (۲۰۱۴) و نوین و همکاران (۲۰۲۱) نیز نشان داد که افزودن گلیسرول به فیلم‌های MFC باعث کاهش مقاومت کششی می‌شود. گلیسرول با پر کردن فضای بین سلولی، باعث کاهش پیوندهای بین الیاف شده و در نتیجه مقاومت کششی فیلم‌ها کاهش می‌یابد (۱۱ و ۱۷). با این حال فیلم‌های حاوی گلیسرول دارای انعطاف‌پذیری بیش‌تری بودند.

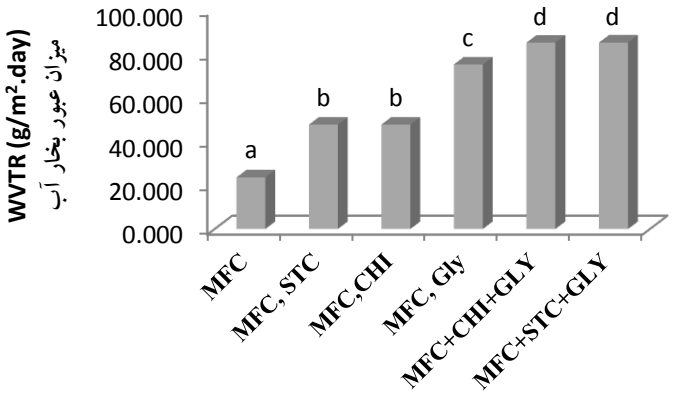
آزمون نفوذپذیری در برابر اکسیژن: میزان عبور اکسیژن از فیلم‌های بسته‌بندی بسیار مهم است؛ زیرا اکسیژن باعث فاسد شدن مواد غذایی مانند گوشت می‌شود (۶). شکل ۶، نفوذپذیری در برابر اکسیژن فیلم‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود فیلم MFC خالص کم‌ترین میزان عبور اکسیژن را دارد و آزمون دانکن نیز این فیلم را در یک گروه قرار داده است. افزودن کیتوزان و نشاسته باعث افزایش میزان عبور اکسیژن از فیلم‌ها می‌شود. عبدالحلیم و همکاران (۲۰۱۸) نیز نشان دادند که فیلم متیل‌سلولز نفوذپذیری کم‌تری در برابر اکسیژن نسبت به فیلم کیتوزان داشته است (۱۱)؛ اما افزودن گلیسرول باعث افزایش قابل‌ملاحظه میزان عبور اکسیژن شده است، به‌طوری‌که فیلم‌های حاوی این ماده، بیش‌ترین نفوذپذیری در برابر عبور اکسیژن را دارند. نتایج مطالعه سوزا و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان داد که افزودن گلیسرول به فیلم نشاسته باعث افزایش نرخ عبور اکسیژن از آن شده است. گلیسرول یک مولکول آب‌دوست نسبتاً کوچک است و با کاهش جاذبه بین‌مولکولی و افزایش تحرک مولکولی، موجب آسان‌تر شدن و افزایش حرکت مولکول‌های اکسیژن می‌شود (۱۸).



شکل ٦- نفوذپذیری در برابر اکسیژن فیلم‌های MFC، MFC/کیتوزان و MFC/نشاسته.

Figure 6. The oxygen permeability of MFC, MFC/chitosan, and MFC/starch films.

آزمون میزان عبور بخار آب: میزان عبور بخار آب از فیلم‌های تهیه‌شده در شکل ۷ مشاهده می‌شود. با توجه به شکل، فیلم MFC کم‌ترین میزان عبور بخار آب را داشته و فیلم MFC/نشاسته و گلیسرول بیش‌ترین میزان را دارد. نتیجه آزمون دانکن نشان داد که اختلاف معنی‌دار آماری بین فیلم‌های MFC خالص و دیگر فیلم‌ها وجود دارد. در این شکل مشاهده می‌شود که میزان عبور بخار آب فیلم‌های حاوی گلیسرول نسبت به دیگر فیلم‌ها افزایش قابل‌ملاحظه‌ای داشته‌اند. همان‌طور که ذکر گردید گلیسرول می‌تواند با ورود بین زنجیره‌های بسپاری مجاور، جاذبه‌های بین‌مولکولی را کاهش دهد و با افزایش تحرک مولکولی، حرکت مولکول‌های بخار آب را نیز تسهیل کند (۱۸ و ۱۹).



شکل ۷- میزان عبور بخار آب از فیلم‌های MFC، MFC/کیتوزان و MFC/نشاسته.

Figure 7. WVTR of MFC, MFC/chitosan and MFC/starch films.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فیلم‌های بسته‌بندی مواد غذایی دوستدار محیط زیست از مواد زیست‌تخریب‌پذیر تهیه شد. نتایج این مطالعه نشان داد که فیلم‌های تهیه‌شده از MFC/ کیتوزان می‌تواند به‌عنوان یک فیلم مطلوب و فعال در بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرد. فیلم‌های حاوی کیتوزان در برابر دو نوع باکتری اشرشیاکولای و استافیلوکوکوس اورئوس اثر بازدارندگی مؤثری داشتند. نتایج آزمون آنتی‌اکسیدان نیز نشان داد که این فیلم‌ها قدرت مهارکنندگی رادیکال‌های آزاد را دارند.

منابع

1. Chen, G., Qi, X., Guan, Y., Peng, F., Yao, Ch., & Cang-Sun, R. (2016). High-strength hemicellulose-based nanocomposite film for food packaging applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 4 (4), 1985-1993.
2. Cazón, P., Vázquez, M., & Velazquez, G. (2018). Cellulose-glycerol-polyvinyl alcohol composite films for food packaging: Evaluation of water adsorption, mechanical properties, light-barrier properties, and transparency. *Carbohydrate Polymers*. 195, 432-443.
3. Lin, L., Abdel-Samie, M., & Cui, H. (2019). Novel packaging systems in foods. *Encyclopedia of Food Security and Sustainability*. 1, 484-491.
4. Ahmadzadeh, S., & Khaneghah, A. (2020). Role of green polymers in food packaging. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. 2, 305-319.
5. Gao, Q., Min, L., Zhao, K., Liu, X., Wang, S., & Li, H. (2020). Preparation of a microfibrillated cellulose/ Chitosan/ polypyrrole film for active food packaging. *Progress in Organic Coatings*. 149, 105907.
6. Bideau, B., Bras, J., Adoui, N., Loranger, E., & Daneault C. (2017). Polypyrrole /nano cellulose composite for food preservation: Barrier and antioxidant characterization. *Food Packaging and Shelf Life*. 12, 1-8.
7. Muzzarelli, R. A. A., Boudrant, J., Meyer, D., Manno, N., DeMarchis, M., & Paoletti, M. (2012). Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins, and inulin: a tribute to Henri Braconnot, the precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. *Carbohydrate Polymers*. 87, 995-1012.
8. Rodriguez, M., Oses, J., Ziani, K., and Mate, J. (2006). Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch-based edible films. *Food Research International*. 39, 840-846.
9. Tirtashi, F., Moradi, M., Tajik, H., Forough, M., Ezati, P., & Kuswandi, B. (2019). Cellulose/chitosan pH-responsive indicator incorporated with carrot anthocyanins for intelligent food packaging. *International J. of Biological Macromolecules*. 136, 920-926.
10. Nguyen, S., & Lee, B. (2021). Microfibrillated cellulose film with enhanced mechanical and water-resistant properties by glycerol and hot-pressing treatment. *Cellulose*. 28, 5693-5705.
11. Abdul Halim, A., Kamari, A., & Phillip, E. (2018). Chitosan, gelatin, and methylcellulose films are incorporated with tannic acid for food packaging. *International J. of Biological Macromolecules*. 120, 1119-1126.
12. Atykyan, N., Revin, V., & Shutova, V. (2020). Raman and FT-IR Spectroscopy investigation the cellulose structural differences from bacteria Gluconacetobacter sucrofermentans during the different regimes of cultivation on a molasses media. *AMB Express*. 10, 84.
13. Shakeri, A., Imani, M., & Miraki, F. (2015). Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) and nanocrystalline cellulose (NCC) from cotton stem. *Iranian J. of Wood and Paper Science Research*. 30 (2), 299-307. [In Persian]

14. Yu, T., Puxin, Zh., Mi, Zh., Yi, L., & Fei, C. (2020). Effect of microfibrillated cellulose loading on physical properties of starch/polyvinyl alcohol composite films. *J. of Wuhan University of Technology-Mater*. 35, 825-831.
15. Boa, Y., Zhang, H., Luon, Q., Zheng, M., Tang, H., & Huang F. (2018). Fabrication of cellulose nanowhiskers reinforced chitosan-xylan nanocomposite films with antibacterial and antioxidant activities. Carbohydrate Polymers. 184, 66-73.
16. Ismail, M., Patanen, M., Sirvio, J., Visanko, M., Ohigashi, T., Kosugi, N., Huttula, M., & Liimatainen, H. (2019). Hybrid films of cellulose nanofibrils, chitosan, and nano-silica structural, thermal, optical, and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*. 218, 87-94.
17. Kumar, V., Bollstrom, R., Yang, A., Chen, Q., Chen, G., Salminen, P., Bousfield, D., & Toivakka, M. (2014). Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. *Cellulose*. 21, 3443-3456.
18. Souza, A., Benze, R., Ferrao, E., Ditchfield, C., Coelho, A., & Tadini, C. (2012). Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. LWT - Food Science and Technology. 46, 110-117.
19. Rodriguez, M., Oses, J., Ziani, K., & Mate, J. (2006). Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch-based edible films. *Food Research International*. 39, 840-846.