

معرفی نانوکامپوزیت‌ها و

نانوذرات ضد میکروبی

در مواد بسته‌بندی

محمود حسین نژاد

تحصیلات: دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی

پست الکترونیکی: mahmoudhoseinnejad@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: آذر ماه ۱۳۸۹

تاریخ پذیرش مقاله: بهمن ماه ۱۳۸۹

چکیده:

به کمک این اثر ضد میکروبی قادر به افزایش مدت نگهداری (۱) محصول خواهیم بود.

واژه‌های کلیدی:

نانوذرات رس، نانوذرات سیلیکات، نانو کامپوزیت، نانوذرات نقره، نانو ذرات روی و اثر ضد میکروبی.

۱- مقدمه:

فناوری نانو در سال ۱۹۵۹ توسط ریچارد فیمن (۲) که شخصی فیزیکدان بود، مطرح شد و پس از وی، محققین دیگری از جمله: ح. روهروور (۳) و ج.ک. بینینگ (۴) با اختراع دستگاه اسکنر میکروسکوپی تونلی (بعد از سال ۱۹۸۰) که قادر به عکسبرداری از اتم‌ها و مولکول‌های مواد مختلف بود و همچنین سومیوای ییما (۵) با کشف دسته دیگری از نانوموادها به نام نانولوله کربنی (۶)

اغلب مواد مورد استفاده در تولید بسته‌بندی‌های غذایی به علت عدم تجزیه پذیری، سبب مشکلات زیست محیطی می‌شوند، لذا تولیدکنندگان به فکر استفاده از پوشش‌های خوراکی و تجزیه پذیر برای حل این مشکل افتادند که این بسته‌ها نیز به علت وجود بعضی از محدودیت‌ها از قبیل نفوذپذیر بودن به رطوبت و گازها و همچنین نداشتن خصوصیات فیزیکی مناسب، کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. لذا محققین با استفاده از نانوذرات از قبیل: رس و سیلیکات به تولید نانوکامپوزیت‌ها پرداخته‌اند تا این نواقص در تولید بسته‌بندی‌های غذایی کاهش یابد.

همچنین می‌توان با الحاق نانوذرات دیگری از قبیل ذرات نقره و روی، نانوکامپوزیت‌هایی تولید نمود که قادر به کاهش رشد میکروب‌ها در ماده غذایی خواهند بود، لذا



گام‌های مؤثری جهت پیشرفت فناوری نانو در عرصه‌های مختلف برداشتند. [۱]

فناوری نانو توانایی کاربرد در مقیاس حدود ۱۰۰-۱ nm را دارد، لذا به علت سطح بالایی که دارند می‌توانند روی خصوصیات نوری، کاتالیتیکی و خواص شیمیایی مواد متفاوت تأثیر بگذارند. [۱]

جدول (۱) حجم مقالات علمی منتشر شده از سال ۲۰۰۴-۱۹۹۰ در کشورهای آسیایی، اتحادیه اروپا، ایالات آمریکا و کشور ژاپن را در زمینه فناوری نانو به صورت کاملاً مجزا نشان می‌دهد. [۳]

جدول ۱- میزان کل تحقیقات علمی روی فناوری نانو با

توجه به زمان [۴]

مجموع مقالات در کل جهان	زمان انجام	مجموع مقالات با توجه به نواحی متفاوت			
		ژاپن	آسیا	آمریکا	اروپا
2	1990	1	1	0	0
1	1991	0	1	0	0
18	1992	2	5	5	5
19	1993	7	2	6	4
285	1994	69	112	61	37
1050	1995	269	307	325	181
1171	1996	422	246	374	214
1350	1997	415	275	440	226
1140	1998	348	230	372	165
1580	1999	502	294	555	279
1789	2000	534	381	614	269
2602	2001	685	593	905	362
3676	2002	919	926	1247	539
5318	2003	1216	1430	1839	652
8558	2004	1808	2366	2953	1044

امروزه اغلب مواد استفاده شده برای تولید بسته‌ها، به علت عدم تجزیه‌پذیری، سبب مشکلات زیست محیطی می‌شوند، لذا بسته‌های جدید بر پایه مواد زیستی (۹) برای تولید فیلم‌های تجزیه‌پذیر و خوراکی برای افزایش زمان ماندگاری و بهبود کیفیت غذاها و کاهش ضایعات مورد استفاده، قرار گرفتند. به هر حال، استفاده از این پلیمرهای خوراکی به علت عدم کنترل مطلوب در مواردی از قبیل: مقاومت در برابر عبور رطوبت، گازها و مسائل مربوط به فرایند و همچنین قیمت، محدود شده است، لذا با افزودن مواد تقویت‌کننده (نانو ذرات) به پلیمرها می‌توان خصوصیات حرارتی، مکانیکی و خصوصیات ممانعت‌کنندگی در برابر بخار و گازها را بهبود بخشید که از این مواد تقویت‌کننده می‌توان به خاک رس (۱۰) و سیلیکات (۱۱) اشاره نمود. [۱]

همچنین لازم به ذکر است که با افزودن نانوذرات نقره و روی به پلیمرها می‌توان بسته‌های ضد میکروبی (۱۲) تولید نمود که با ایجاد روزنه در غشاء سلول باکتری، آسیب به DNA (۱۳) و در نتیجه مرگ میکروارگانیسم‌ها می‌تواند سبب افزایش مدت نگهداری و کیفیت محصول شود که دلیل اصلی برای افزایش فعالیت ضد میکروبی برای نانوذرات فلزی به علت نسبت سطح به حجم بالا در این مواد می‌باشد. [۲]

۲- معرفی نانو کامپوزیت‌ها (۱۴):

۲-۱- شکل‌گیری کامپوزیت‌ها:

کامپوزیت‌ها از دو قسمت تشکیل شده‌اند:

الف) ماده زمینه (بستر) (۱۵): که میزان آن از قسمت تقویت‌کننده بیش تر بوده و نقش حفاظتی در برابر عوامل شیمیایی را برای قسمت تقویت‌کننده دارد؛

ب) قسمت تقویت‌کننده یا پرکننده (۱۶): ماده‌ای است که به ماده زمینه اضافه می‌گردد مثل: خاک رس و سیلیکات که سبب بهبود خصوصیات ممانعت‌کنندگی در برابر بخار و گازها شده. اگرچه چندین نانو ذره می‌تواند برای بهبود شکل‌گیری کامپوزیت‌ها به پلیمرها اضافه

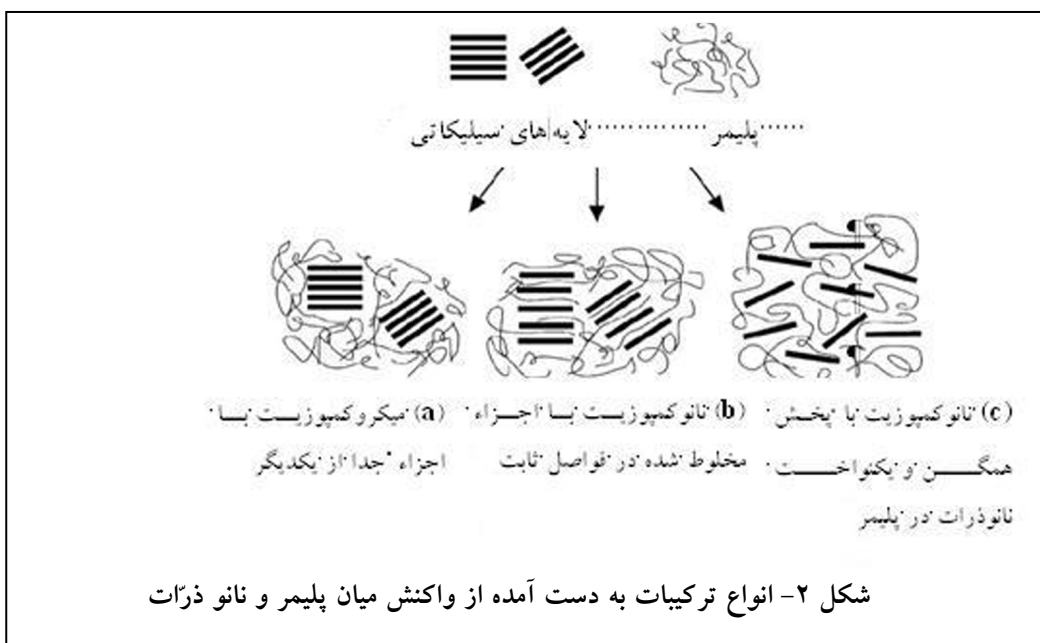
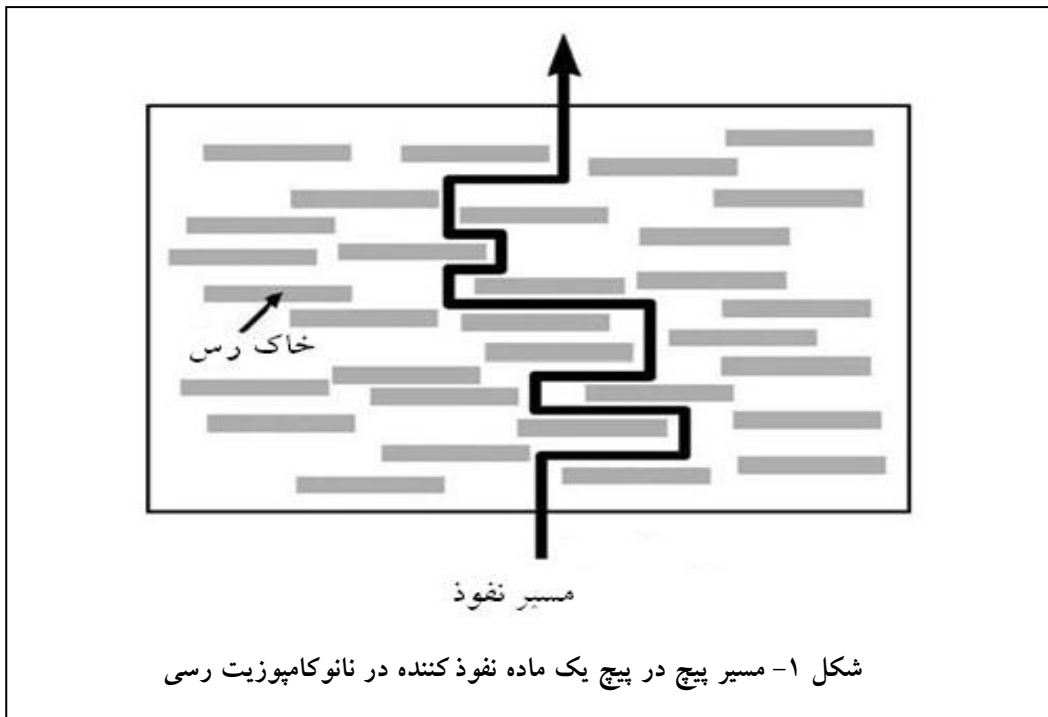
در استفاده از فناوری نانو دو قاعده ساختمانی مهم رایج می‌باشد: [۱]

۱- "top-down" که این روش بر پایه کاهش اندازه مواد پر حجم به وسیله روش‌هایی مانند: آسیاب کردن (۷) نانولیتوگرافی (۸) به ذرات در حد نانو استوار است که هدف از این روش، تولید نانو مواد بوده که به علت اندازه کوچک‌تر، دارای سطح بیش تری برای کاربردهای مختلف هستند.

۲- "bottom-up" در این روش ساختمان ماده مورد نظر، از تجمع اتم‌های منفرد و یا مولکول‌هایی که توانایی جفت شدن را دارند، ساخته می‌شود.

گردد؛ اما صنعت به استفاده از مواد معدنی (۱۷) مثل: خاک رس و سیلیکات‌ها به علت قیمت پایین و ساده بودن قابلیت فرایند تولید توجه بسیاری نموده است. [۱]
حضور مواد معدنی مانند خاک رس و سیلیکات‌ها در فرمولاسیون کامپوزیت‌ها مسیر عبوری برای یک مولکول نفوذ کننده در ساختار کامپوزیت تولیدی را طولانی تر می نماید. (شکل ۱) [۱]

در هنگام تولید کامپوزیت‌ها و پخش مواد غیر آلی در پلیمرها، سه ساختار کامپوزیتی شامل: یک ساختار میکروکامپوزیتی به نام ساختار تکتوئید (۱۸) و دو ساختار نانو کامپوزیتی ایده آل به اسامی ایکسفلیتید (۱۹) و اینترسلند (۲۰) (شکل ۲) خواهد گرفت. [۱]



همانگونه که در (شکل ۲) مشخص گردیده در ساختار تکتوئید عدم آمیخته شدن مناسب پلیمرها و لایه‌های آلی سبب تجمع (۲۱) مواد آلی در مخلوط شده که نتیجه آن عدم ایجاد خصوصیات ماکروسکوپی در پلیمر تولیدی می‌باشد. در نانو کامپوزیت ایتترسلند، به علت نفوذ زنجیره‌های پلیمری بین لایه‌های خاک رس، ساختار چند لایه از لایه‌های پلیمری و غیرآلی به صورت یک در میان و در فواصل چند نانومتر تولید شده است.

در نانو کامپوزیت ایکسفلئیتید، لایه‌های مواد غیرآلی (معدنی) به صورت تصادفی در ماتریکس پلیمری نفوذ کرده که این نوع ساختار بهترین خصوصیات را به دلیل اثر متقابل بین خاک رس و پلیمر دارا می‌باشد. لایه‌های رسی یک مانع برای گاز و آب تشکیل داده و آن‌ها را وادار نموده که از یک مسیر پیچ در پیچ عبور کنند. [۱]

یکی از مهم‌ترین موادی که برای تولید نانو کامپوزیت استفاده می‌شود مونتمرئیلنیت (MMT) (۲۲) بوده که ترکیب سیلیکات آلومینیوم هیدراته رسی شامل یک بخش هشت وجهی از هیدروکسید آلومینیوم در میان دو لایه چهار وجهی

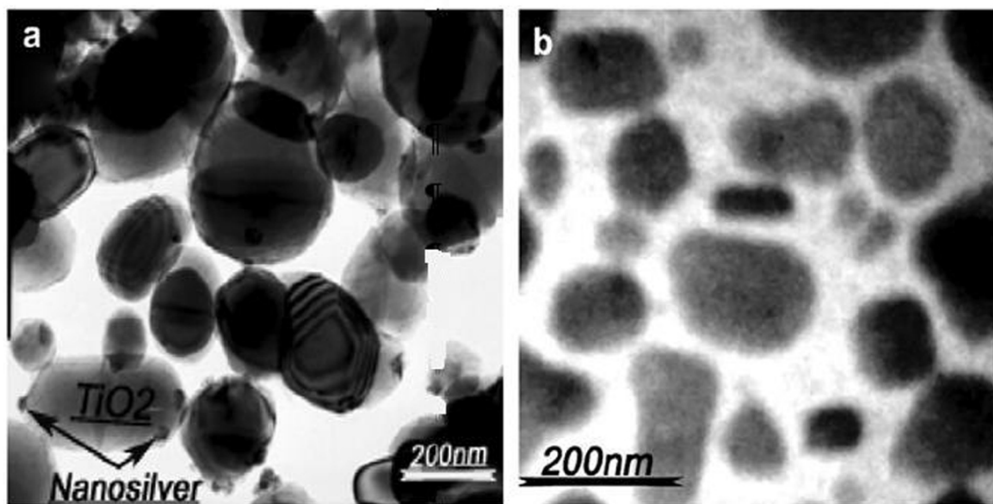
سیلیکاتی است و با الحاق آن به نانو کامپوزیت‌ها می‌توان مواد پلاستیکی سبک‌تر، قوی‌تر و مقاوم‌تر به حرارت ساخت که خصوصیات ممانعت‌کنندگی بهتری در برابر نفوذ مواد از سطح دارند. همچنین گزارش شده که الحاق مواد رسی به مواد نشاسته‌ای ترموپلاستیک، سبب تولید نانو کامپوزیت‌هایی با بهبود خصوصیات مکانیکی و کاهش نفوذپذیری به بخار آب شده است. [۱]

۲-۲- خواص نانو کامپوزیت‌ها:

استفاده از نانو کامپوزیت‌ها در مواد بسته بندی

ویژگی‌هایی را به وجود می‌آورند که عبارتند از:

- افزایش مقاومت به کشش و مقاومت حرارتی؛
- شفافیت بیش‌تر؛
- قابلیت تجزیه پذیری در طبیعت؛
- بهبود خصوصیات ممانعت‌کنندگی در برابر بخار آب و گازها. (۲۳)



شکل ۳- میکروسکوپ الکترونیکی از a: پودر p105 (حاوی اکسید تیتانیوم و ذرات نقره) b: پودر اکسید روی

۳- معرفی پوشش‌های ضد میکروبی (۲۴):

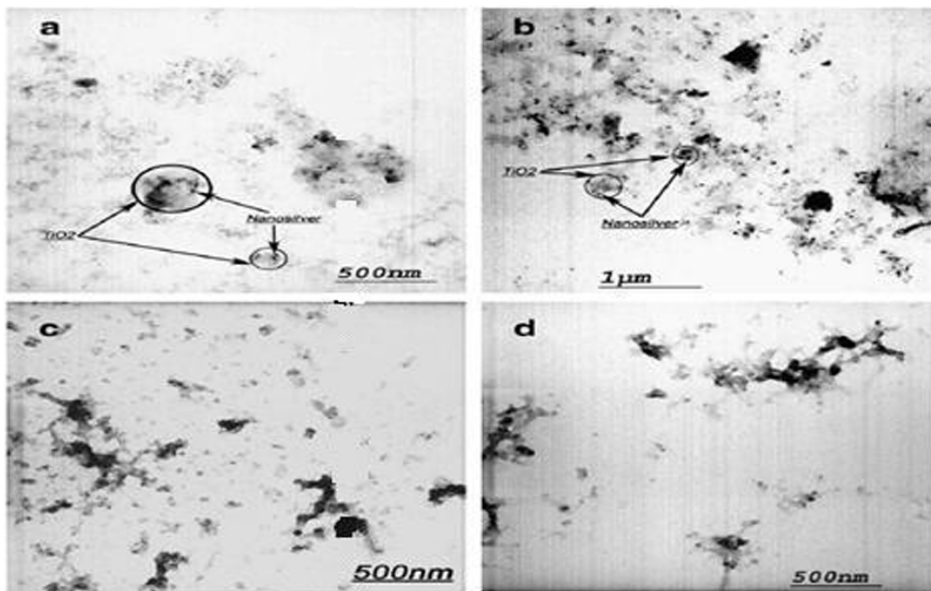
افزودن ترکیبات ضد میکروبی در بسته‌بندی‌های مواد غذایی، اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. این بسته‌بندی‌ها به علت فعالیت ضد میکروبی می‌توانند رشد میکروارگانیسم‌های عامل فساد و پاتورن (بیماری‌زا) (۲۵) را کنترل نمایند. اغلب نانوکامپوزیت‌های مورد استفاده دارای خاصیت ضد میکروبی بوده و پایه آن‌ها روی ذرات نقره می‌باشد که به خوبی روی رافه گسترده‌ای از انواع میکروارگانیسم‌ها مؤثرند. [۱]

بعضی از مکانیسم‌هایی که برای خصوصیات ضد میکروبی نانوذرات نقره در نظر گرفته شده، شامل موارد ذیل می‌باشند:

ج- آزاد شدن یون‌ها از سطح نانوذرات به علت باند شدن با غشاء سلول، سبب مرگ سلول شده. [۱ و ۲]

در یک کار تحقیقی دو نوع فیلم ضد میکروبی LDPE (پلی اتیلن با دانسیته پایین) (۲۶) حاوی عوامل ضد میکروبی شامل پودر p105 (که دارای ۹۵٪ اکسید تیتانیوم + ۵٪ ذرات نقره با قطر حدود ۱۰nm بوده است) و پودر نانوذرات اکسید روی، تولید شده‌اند.

(شکل ۳) تصویر میکروسکوپی از پودر p105 و پودر zno را نشان داده که ذرات p105 به صورت کروی بوده و ذرات zno شش وجهی می‌باشند. برای تولید این فیلم‌های ضد میکروبی هر یک از پودرهای p105 و zno با درصد‌های متفاوت به رزین LDPE اضافه گردید.



شکل ۴- میکروسکوپ الکترونیکی از فیلم‌های نانوکامپوزیتی (a): پلی اتیلن با ۱/۵ درصد پودر p105 (b); پلی اتیلن با ۵ درصد پودر p105 (c): پلی اتیلن با ۱ درصد پودر اکسید روی (d): پلی اتیلن با ۱ درصد پودر اکسید روی

و در یک اکسترودر دو مارپیچی عمل همگن‌سازی صورت گرفت و در نهایت تولید فیلم‌های ضد میکروبی شامل: LDPE + 1% Nanozno, LDPE + 0.25% Nanozno, LDPE + 5% p105 و LDPE + 1.5% p105 شده است. [۲]

(شکل ۴) تصویر میکروسکوپی هر یک از نانوکامپوزیت‌های ضد میکروبی را نشان می‌دهد. در

الف- چسبندگی سلول‌های سطحی، کاهش لیپولی ساکاریدها، ایجاد روزنه در غشاء، آسیب به DNA؛ [۱]

ب- القاء فشار اکسیداتیو که منجر به تولید اکسیژن فعال شده و سبب تخریب ساختار غشاء سلول می‌گردد؛ [۲]

نانوکامپوزیت‌های حاوی ۵٪ P105 در مقایسه با سایر بسته‌ها، کاهش بیش تری داشته است. همچنین بعد از ۵۶ روز انبار کردن بسته‌ها مشاهده شد که میزان جمعیت میکروبی در بسته‌های خالص LDPE به میزان $8.82 \log$ CFU/ml بوده که در مقایسه با سایر بسته‌ها دارای جمعیت بیش تری بوده و نکته مهم این است که بیش ترین کاهش باکتری‌ها در بسته‌های حاوی P105 مشاهده شده است. در یک کار تحقیقی دیگر مشاهده گردید که پلی آمید پر شده با ۲٪ نانو ذرات نقره بر کاهش باکتری اشرشیاکلی حتی بعد از غوطه‌ورسازی در آب به مدت ۱۰۰ روز مؤثر بوده است. [۱]

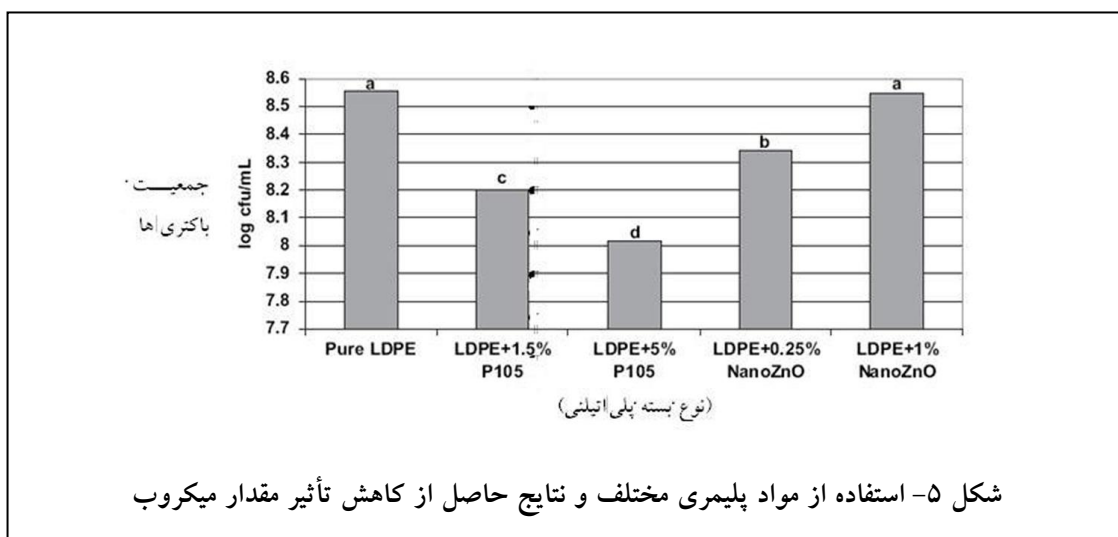
۴- ارزیابی افزودن و کاربرد نانوذرات در بسته بندی مواد غذایی:

امروزه تمایل زیادی برای تولید نانوکامپوزیت وجود دارد که این نانوکامپوزیت‌ها شامل پلیمرهای ارگانیکی و نانوذرات TiO_2 (۳۰) و SiO_2 (۳۱) بوده که امکان آزاد

تصاویر (a,b) (شکل ۴) ذرات پودر p105 به خوبی در ماتریکس پلیمری پخش شده است؛ اما با افزایش غلظت به ۵٪ تجمع ذرات (۲۷) (تجمع) رخ داده و تصاویر (c,d) نشان می‌دهد که در LDPE با ۰/۲۵٪ Nanozno ذرات به خوبی در ماتریکس پلیمری پخش شده ولی با افزایش تا حدود ۱٪ میزان تجمع افزایش یافته است. [۲]

در ادامه این تحقیق آمده که آب پرتقال ابتدا تحت شرایط آزمایشگاهی استریل تولید و سپس $8/5 \log$ cfu/ml (۲۸) مقداری از باکتری لاکتوباسیلوس پلانناروم L.P (۲۹) به آن منتقل گردید و در ادامه آب پرتقال حاوی L.P لاکتوباسیلوس به هر یک از بسته‌ها انتقال و مقاومت میکروب بعد از ۷، ۲۵، ۵۶، ۸۴ و ۱۱۲ روز، مورد ارزیابی قرار گرفت. [۲]

(شکل ۵) اثر نوع بسته بندی را در کاهش مقدار میکروب مورد نظر نشان داده، همانگونه که مشخص بوده در همه بسته‌ها به غیر از LDPE خالص و LDPE + ۱٪ Nanozno کاهش مهمی در میزان جمعیت میکروبی مشاهده شده و علت افزایش جمعیت میکروبی در LDPE + ۱٪ Nanozno

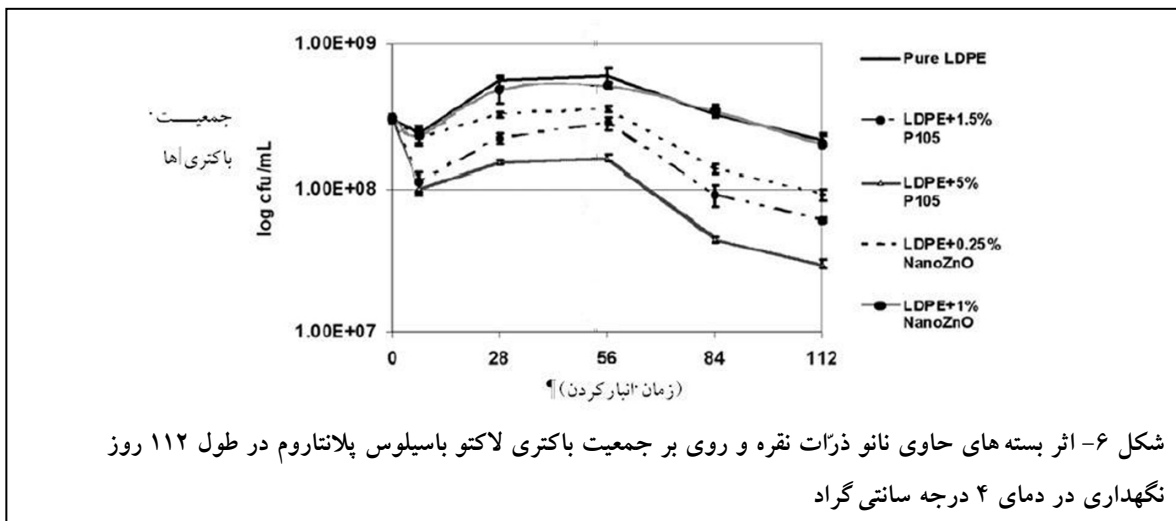


شدن این مواد از نانو کامپوزیت‌ها و ایجاد خطر برای مصرف کننده وجود دارد. [۴]

در سال ۲۰۱۰ آریو امامی فر (۳۲) نشان داده که میزان مهاجرت یون‌های نقره به داخل آبمیوه بعد از ۱۱۲ روز، کمتر از ۱۰ ppm بوده و میزان مهاجرت یون‌های نقره

تجمع نانو ذرات در طول تولید فیلم نانوکامپوزیتی می‌باشد و بیش ترین اثر ضد میکروبی مربوط به P105 ۵٪ + LDPE بوده است. [۲]

همانگونه که از (شکل ۶) مشخص می‌باشد، جمعیت میکروبی در تمام پنج بسته مورد آزمایش تا ۷ روز افزایش یافته و بعد از مدت زمان ۷ روز، میزان باکتری‌ها در



جدول ۲- میزان انتقال یون های نقره و روی از فیلم های پلی اتیلنی حاوی ذرات نقره و روی به آب پرتقال در مدت ۱۱۲ روز نگهداری در دمای ۴ درجه سانتی گراد

غلظت یون	مدت انبار کردن	Film type			
		LDPE+1.5% P105	LDPE+5% P105	LDPE+0.25% Nano ZnO	LDPE+1% Nano ZnO
نقره	۲۸	ND*	0.1±0.003		
	۵۶	ND	0.11±0.005		
	۸۴	ND	0.13±0.005		
	۱۱۲	ND	0.15±0.002		
روی	۲۸			0.16±0.007	0.11±0.005
	۵۶			0.26±0.006	0.13±0.004
	۸۴			0.48±0.002	0.30±0.005
	۱۱۲			0.68±0.002	0.54±0.005

(تعیین نشده)

البته علیرغم مزایایی مانند قیمت پایین و فرایند تولید آسان، دارای معایبی از قبیل نفوذپذیری به گازها و رطوبت، بو و طعم و نیز عدم تجزیه پذیری هستند که سبب مشکلات زیست محیطی می گردند. لذا با افزودن مواد خاص به مواد بسته بندی و تولید نانوکامپوزیت، می توان این مشکلات را تا حدود زیادی مرتفع نمود. از جمله این مواد، می توان به ترکیبات خاک رس اشاره نمود که قابلیت فرایند بالایی داشته و همچنین به علت فراوانی و در دسترس بودن می تواند به عنوان ترکیب افزوده شده در پلیمرهای پلاستیکی اضافه گردد تا با تولید نانوکامپوزیت های خاک رس - پلیمر علاوه بر بهبود

در مقایسه با یون های روی، کمتر بوده است (جدول ۲)، با توجه به اینکه روی جزء مواد GRAS (۳۳) شناخته شده میزان کم آن برای مصرف کننده مورد پذیرش بوده است. [۲] در نتیجه جهت کاهش ورود نانوذرات به غذا می توان از روش هایی از قبیل: تثبیت بهتر نانوذرات در نانوکامپوزیت ها، جلوگیری کردن از صدمات اکسیداتیو به پلیمرها به وسیله نانوذرات و تغییرات در ساختار نانوذرات استفاده نمود. [۴]

۵- نتیجه گیری:

امروزه اکثر فیلم های بسته بندی بر پایه مواد نفتی هستند.

11. Silicate 12. Antimicrobial packaging
13. Deoxyribonucleic acid
14. Nanocomposites 15. Matrix
16. Filler 17. Inorganic
18. Tactoid structure 19. Exfoliated
20. Intercalated 21. Agglomeration
22. Montmorillonite 23. Barrier
24. Antimicrobial films 25. Pathogens
26. Low density polyethylene
27. Oligomerization 28. Colony forming unit
- واحد تشکیل دهنده کلنی. $8/5 \log \text{cfu/ml}$: یعنی در هر میلی لیتر از محلول ۱۰ به توان ۸/۵ کلنی باکتری وجود دارد که این مقدار به آبیوه منتقل می گردد.

29. *Lactobacillus plantarum*
30. Titanium dioxide
دی اکسید تیتانیوم - شکل اکسید شده فلز تیتانیوم است.
31. Silicon dioxide
دی اکسید سیلیکون - نوعی ماده معدنی بوده که دارای خاصیت ضد چسبندگی و ویژگی جذب آب بالایی دارد.
32. Aryou Emamifar
33. Generally recognized as safe
یعنی مواد افزودنی که توسط اداره غذا و دارو برای مصرف انسان سالم تشخیص داده شده باشند.
34. Food and drug administration

۷- منابع:

۱. مرتضوی و همکاران، دکتر سید علی. «کاربرد نانو بیوتکنولوژی در صنایع غذایی». چاپ ۱۳۸۷.
2. Henriette M. Cde Azeredo. "Nano composites for food packaging applications". 2009.
3. Aryou Emamifar & Mahdi Kadivar & Mohammad Shahedi & Sabihe Soleimanian - zad. "Effect of nanocomposite packaging containing Ag and Zn on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice". 2010.
4. Kumiko Miyazaki & Nazrulislam. "Nanotechnology systems of innovation- an analysis of industry and academia research activities". 2007.
5. L.Reijnders. "The release of TiO_2 and SiO_2 Nanoparticles from Nanocomposite nano- and biomaterials". Journal of materials chemistry, 13, 2671-2688. 2009.

آدرس نویسنده:

تهران - میدان صنعت - خیابان پیروزان جنوبی نبش
کوچه پنجم - ساختمان اسراء.

خواص مکانیکی، پلیمر تولیدی سبب افزایش ماندگاری محصول به علت حفاظت محصول در برابر گازها و رطوبت می شود که این بسته ها اخیراً در بسته های آبیوه، محصولات لبنی و گوشتی در سطح اروپا مورد استفاده قرار گرفته اند. از طرفی استفاده از نانوکامپوزیت های تجزیه پذیر که ماده اصلی سازنده در ساختار آنها بر پایه مواد طبیعی از قبیل: پلی ساکارید پروتئین و لیپیدها بوده، جدیداً مورد توجه قرار گرفته که با افزودن نانو ذراتی از قبیل: خاک رس و ترکیبات سیلیکاتی می توان علاوه بر افزایش استحکام و کاهش نفوذپذیری این بسته ها، زمینه تجزیه پذیری آنها را فراهم نمود؛ اما باید به این نکته توجه داشت که این نوع ترکیبات نانو کامپوزیتی به علت پیچیدگی فرایند تولید و افزایش هزینه های اقتصادی در رقابت با مواد پلیمری از استقبال کمتری در زمینه بسته بندی در صنعت برخوردار می باشند. در خصوص مواد بسته بندی حاوی مواد ضد میکروبی می توان گفت: با توجه به خصوصیات بی نظیر این ترکیبات در برابر باکتری ها، قارچ ها و فعالیت ضد ویروسی این نانو ذرات، می توان اقدام به ساخت سطوح ضد میکروبی نمود و با افزودن مقداری از این مواد به پلیمرهای بسته بندی پوشش های ضد میکروبی تولید کرد. از این نانو مواد می توان به ذرات نقره، روی و تیتانیوم اشاره نمود. اخیراً در کشور ژاپن از ترکیب زئولیت نقره در پلیمرهایی مثل: پلی اتیلن و پلی پروپیلن به عنوان پوشش ضد میکروبی در بسته های غذایی استفاده می نمایند که با استقبال عمومی مواجه شده است. سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) (۳۴) مجوز استفاده از این ترکیبات را تا حد مشخصی صادر نموده مثلاً یون نقره تا حداکثر غلظت 10mg/litr اثر سمی بر روی سلول انسانی ندارد. علیرغم موارد گفته شده، ترس مصرف کنندگان از مهاجرت این یون ها به ماده غذایی و مسمومیت و افزایش هزینه های تولید و شرایط خاص تولید، امکان تولید صنعتی برای این نوع بسته بندی ها در کشور وجود ندارد.

۶- پانوش:

1. Shelf life 2. Richard Feyman
3. H.Rohrer 4. G.K.Binning
5. Sumio Iiyima 6. Carbon nanotube
7. Milling 8. Nanolithography
9. Bio-based 10. Clay