



بررسی ویژگی های فیزیکی فیلم پلی لاکتیک اسید نشانگر شده با آنتوسیانین های استخراج شده از

کلم قرمز و چغندر لبویی

لیلا عزیزاده^۱، نفیسه جهانبخشیان^{۲*}، محمدحسین عزیزی^۳، رضوان موسیوی ندوشن^۴، مرتضی احسانی^۶

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۲- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۳- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرکرد، شهرکرد، ایران.

۴- استاد تمام، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

۵- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۶- استاد، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ های مقاله :	در تحقیق حاضر ویژگی های فیلم پلی لاکتیک اسید و آنتوسیانین های استخراج شده از کلم قرمز و چغندر لبویی مورد بررسی قرار گرفت به طوری که نمونه های فیلم ۱ (پلی لاکتیک اسید فاقد آنتوسیانین)، ۲ (پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین کلم قرمز)، ۳ (پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین چغندر لبویی) و ۴ (پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین چغندر لبویی و کلم قرمز) تهیه شدند و آزمون های ضخامت، حلالیت، خواص مکانیکی (میزان کشش پذیری، مقاومت به کشش، مدول الاستیک) و تغییرات مولفه های رنگی روی آنها صورت پذیرفت. نتایج نشان داد که اختلاف آماری معنی داری در ضخامت نمونه های فیلم ملاحظه نشد ($p > 0.05$). بالاترین حلالیت متعلق به نمونه شاهد (فیلم ۱) و پائین ترین میزان حلالیت متعلق به نمونه ۴ بود. نتایج آزمون های مکانیکی نشان داد که بالاترین افزایش طول در شکست متعلق به نمونه های ۳ و ۴ و پائین ترین افزایش طول در شکست متعلق به نمونه ۱ بود ($p \leq 0.05$). همچنین پائین ترین مقاومت به کشش و مدول یانگ متعلق به نمونه ۱ بود ($p \leq 0.05$). در تمامی نمونه های فیلم به جز نمونه ۱، با افزایش pH (تا pH=14)، مولفه رنگی *L نمونه ها به طور معنی داری افزایش یافت ($p \leq 0.05$). همچنین در تمامی pH های مورد بررسی، نمونه ۱ دارای بالاترین مولفه رنگی *L و نمونه ۳ دارای پائین ترین مولفه رنگی *L بود ($p \leq 0.05$). مولفه رنگی *a در نمونه ۳، در pH=1-6، روند افزایشی و سپس تا pH=14 روند کاهشی داشت ($p \leq 0.05$). در نمونه های ۲ و ۴ در pH=1-13، روند کاهشی و سپس تا pH=14 روند افزایشی ملاحظه شد ($p \leq 0.05$). در نمونه ۳، تا pH=6، روند افزایشی و پس از آن تا pH=14 روند کاهشی ملاحظه شد ($p \leq 0.05$). در مولفه رنگی *b نمونه ۲، ابتدا در pH=1-12، روند کاهشی و سپس تا pH=14 روند افزایشی ملاحظه شد ($p \leq 0.05$). مولفه رنگی *b نمونه ۳ در pH=1-11، در نمونه ۴ در pH=1-12، روند کاهشی و مجدد برای هر دو نمونه تا pH=14 روند افزایشی نشان داد ($p \leq 0.05$). نمونه ۴ به دلیل ویژگی های فیزیکی مناسب و تغییرات رنگی واضح تر در pH های مختلف به عنوان تیمار برتر معرفی شد.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۱۵	
کلمات کلیدی: فیلم هوشمند، پلی لاکتیک اسید، آنتوسیانین، چغندر لبویی، کلم قرمز.	
DOI: 10.22034/FSCT.19.132.91 DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.132.7.0	
* مسئول مکاتبات: jahanbakhshian.n@gmail.com	

۱- مقدمه

در سال های اخیر بسته بندی های هوشمند^۱، به دلیل توانایی ردیابی ایمنی مواد غذایی، بسیار مورد توجه بوده است. بسته بندی هوشمند از طریق درک و حس کردن بعضی از ویژگی ها در ارتباط با ایمنی مواد غذایی بسته بندی شده و پاسخ به شرایط محیطی می توانند مصرف کننده را از وضعیت این ویژگی ها، مطلع ساخته یا به آنها هشدار دهند این بسته بندی ها شرایط و وضعیت غذای بسته بندی شده را بررسی کرده و اطلاعاتی را در مورد کیفیت غذای بسته بندی شده در ضمن انبارداری و توزیع و فروش در دسترس قرار می دهند [۱]. بسته بندی هوشمند (IP) می تواند تغییرات کیفی مواد غذایی را در حین نگهداری کنترل کند و اطلاعات مربوط به کیفیت غذا را به طور موثر انتقال دهد. قسمت اصلی IP سنسورها یا شاخص هایی برای برآورد و برقراری ارتباط با کیفیت غذا است. برای مصرف کنندگان، IP می تواند تجربه امن تر، آسان تر، تعاملی و دلپذیر را فراهم آورد. برای تأمین کنندگان و فروشندگان، می تواند هزینه ها را کاهش دهد، به نظارت موثرتر در تدارکات دست یابد، ارزش محصول را بهبود بخشد و سود را افزایش دهد [۲]. فناوری های بسته بندی هوشمند معمولاً به سه دسته تقسیم می شوند: نشانگرها، حسگرها و برچسب های RFID (شناسایی فرکانس رادیویی). با بررسی و جمع بندی بسیاری از تحقیقات انجام شده، مشخص شد که بسته بندی هوشمند مورد استفاده برای تشخیص تازگی محصولات غذایی می توان به سه دسته تقسیم نمود: نشانگر تازگی، سنسور تازگی و برچسب شناسایی فرکانس رادیویی (RFID)^۳. چندین نوع بسته بندی هوشمند نظیر آشکارسازهای O₂ و CO₂، نشانگر pH^۵، سنسورهای رطوبت، دما و زمان، و بیوسنسورهای باکتری های بیماری زا^۶ تا کنون معرفی شده اند [۳، ۴]. عملکرد بسته بندی هوشمند می تواند توسط تغییر رنگ بر اساس دما - زمان باشد که می تواند برای نشان دادن تازگی غذا یا وجود گازها استفاده شود. به طور کلی، فساد مواد غذایی ارتباط

نزدیکی با تغییر pH دارد. بنابراین، فیلم نشانگر بصری می تواند اطلاعات را مستقیماً از طریق تغییر رنگ قابل مشاهده نشان دهد. فیلم های نشانگر بصری از دو جز مهم پشتیبان جامد^۷ و رنگ هایی که به تغییرات pH حساس هستند، تشکیل شده اند. استفاده از نشانگرها در قالب یک بسته بندی هوشمند از موارد قابل تحقیق در صنایع نگهداشت گوشت و آبزیان می باشد [۵]. بسته بندی هوشمند مستلزم استفاده از حسگرها و اندیکاتورهای pH است. این نوع بسته بندی در واقع با مصرف کننده ارتباط برقرار می کند و به او سالم یا ناسالم بودن محصول اطلاع می دهد. وقتی ماهی فاسد می شود ترکیبات ازته فرار زیادی مانند، آمین های بیوژن، آمونیاک، تری متیل آمین و دی متیل آمین آزاد می شود که سبب تغییر میزان pH می شود یعنی pH ماهی به سمت قلیایی شدن پیش می رود که این تغییرات توسط معرف ها نشان داده می شود. غذاهای دریایی بسیار فساد پذیر هستند و دارای ماندگاری کوتاه مدتی می باشند بنابراین با استفاده از نشانگرهای مناسب می توان روند فساد را پیش بینی نمود. در سالهای اخیر استفاده از فیلم های پلی لاکتیک اسید (PLA) به دلیل شفافیتشان بسیار رایج شده است. مواد اولیه تولید PLA، ضایعات کشاورزی مانند قفاله چغندر قند، نیشکر، ذرت و آب پنیر است [۶]. پلی لاکتیک اسید مانند پت شفاف است و خاصیت شیشه ای و وضوح بالایی دارد [۷]. به منظور بررسی فساد از طریق تغییر رنگ می توان از آنتوسیانین ها بهره برد. آنتوسیانین های طبیعی رنگدانه های ایمن، غیر سمی و محلول در آب هستند که به تغییرات pH حساس هستند [۸]. برخی از آنتوسیانین های طبیعی، مانند آنتوسیانین های حاصله از توت، لوبیای سیاه، بلوبری جهت نظارت بر تازگی محصولات غذایی مورد استفاده قرار گرفته اند [۹]. آنتوسیانین ها در pH های مختلف به اشکال شیمیایی متفاوتی تبدیل می شوند. در سیستم های خارج از بدن موجود زنده آنتوسیانین ها می توانند در اثر pH های متفاوت به فرم های مختلف درآیند. در pH اسیدی (pH < 2) آنتوسیانین ها به فرم کاتیون فلاویلیوم می باشند (به صورت قرمز رنگ محلول در آب) و در محیطی قلیایی^۷ - pH = ۴ به رنگ صورتی مایل به آبی در می آیند. فرآیند آبدهی

1. Intelligent packaging
2. Indicators
3. Sensors
4. Radio Frequency Identification
5. pH indicators
6. pathogenic bacteria biosensors

7. Solid support

را در فیلم‌ها تایید نمودند. علاوه بر این، مقاومت کششی^۵، طول کشش در هنگام شکست^۶ و شاخص‌های تورم^۷ فیلم‌ها اندازه‌گیری شد. به طور کلی، این خواص فیلم‌های شاخص pH عمیقاً تحت تأثیر ترکیبات PVA/CS و دوز STPP اعمال شده در هیدروژل‌ها قرار گرفتند. به عنوان مثال، مقاومت کششی از ۴۳/۲۷ مگاپاسکال بر روی یک فیلم تهیه شده از هیدروژل PVA خالص به ۲۹/۸۹ مگاپاسکال، زمانی که ۳۵٪ هیدروژل PVA با CS جایگزین شد، رسید [۱۳]. Chen و همکاران (۲۰۲۰) از عصاره‌هایی شامل کورکومین و آنتوسیانین‌های حساس به pH برای تهیه یک فیلم نشانگر حساس به منظور تشخیص تازگی گوشت ماهی استفاده نمودند. فیلم نشانگر پیشنهادی برپایه نشاسته، پلی‌وینیل‌الکل و گلیسرول بود که عصاره مورد نظر به ماتریس پلیمری افزودند. این فیلم‌های نشانگر سه رنگ متفاوت (زرد، بنفش و قهوه‌ای) ایجاد نمودند که رنگ‌ها نشاندهنده تازه بودن، نیمه تازه و فساد ماهی بود [۱۴]. Alizadeh-Sani و همکاران (۲۰۲۱) در بررسی فیلم‌های کامپوزیت نشانگر متشکل از نانوفیبر کیتوزان/میتیل سلولز محتوی آنتوسیانین زعفران بیان نمودند که گروه‌های عمده‌ای که در فعل و انفعالات مولکولی بین اجزای مختلف موجود در فیلم‌ها نقش داشتند. گروه‌های هیدروکسیل (آنتوسیانین، میتیل سلولز و نانوفیبر کیتوزان) و گروه‌های آمین (نانوفیبر کیتوزان) بودند. علاوه بر این تجزیه و تحلیل ATR-FTIR نشان داد که گروه‌های O-H روی آنتوسیانین زعفران با O-H و N-H پیوندهای هیدروژنی روی ماتریس نانو فیبر کیتوزان/میتیل سلولز ایجاد کرده‌اند و فیلم‌هایی که فقط از میتیل سلولز تشکیل شده بودند دارای سطوح صاف و یکنواختی بودند. فیلم‌های حاوی نانوفیبر کیتوزان و میتیل سلولز دارای مورفولوژی سطحی سخت تری بودند که به برآمدگی ناشی از نانوفیبرها و سطح آنها نسبت داده شد. و ادغام آنتوسیانین‌ها منجر به ایجاد مورفولوژی سطحی کمی صاف تر شد که به دلیل توانایی آنها در تعاملات با دیگر ترکیبات موجود در ساختار نسبت داده شد. فیلم‌های میتیل سلولز خالص نسبتاً قوی، سفت و انعطاف پذیر بودند. رنگ محلول‌ها با

آنتوسیانین‌ها منجر به بی‌ثباتی ساختمان آنتوسیانین‌ها و ازدست رفتن رنگ در این pH میشود [۱۰]. Zhang و همکاران (۲۰۱۹) با بکارگیری آنتوسیانین‌های استخراج شده از گل رز در فیلم نشانگر نشاسته-کیتوزان، دریافتند هنگامی که ترکیبات اساسی نیتروژن فرار در گوشت خوک تشکیل می‌شوند، رنگ بصری فیلم نشانگر از قرمز به زرد تغییر می‌کند. این مطالعه نشان داد که فیلم‌های نشانگر بصری مبتنی بر آنتوسیانین انتخاب بسیار خوبی از حسگرهای گاز جهت بررسی تازگی گوشت خوک هستند [۱۱]. Li و همکاران (۲۰۱۹) در بررسی فیلم نشانگر جدید از کربوکسی میتیل سلولز (CMC)/نشاسته (S) و آنتوسیانین‌های سیب زمینی شیرین بنفش^۱ (PSPA) بیان نمودند که طبق تجزیه تحلیل طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، فعل و انفعالات جدید بین اجزای فیلم ایجاد شده است. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش اشعه X طیف (XRD) نشان داد که PSPA به خوبی در CMC و فیلمبر پایه نشاسته پراکنده شده است. نتایج از تجزیه و تحلیل کالریتری اسکن افتراقی (DSC) نشان داد که دمای ذوب فیلم جدید افزایش یافت. افزودن PSPA به فیلم منجر به افزایش مقاومت در برابر کشش شد اما کاهش طول در شکستگی و کاهش رطوبت ملاحظه شد. آنالیز تغییر رنگ نشان داد که هنگام قرار گرفتن در معرض تغییرات pH و آمونیاک، رنگ فیلم از قرمز به آبی و سبز تغییر کرد [۱۲]. Vo و همکاران (۲۰۱۹) با هدف تولید فیلم‌های هوشمند نشانگر pH، از کیتوزان / پلی (وینیل‌الکل)^۲ / آنتوسیانین استخراج شده از کلم قرمز استفاده نمودند. بدین ترتیب که فیلم‌های شاخص pH با موفقیت از هیدروژل‌ها^۳ با ترکیب ۱٪ پلی (وینیل‌الکل) (PVA) و ۱٪ کیتوزان (CS) با آنتوسیانین (ATH) و سدیم تری پلی فسفات (STPP)^۴ تهیه شدند. به ویژه ATH استخراج شده از کلم قرمز به عنوان نشانگر pH استفاده شد، در حالی که از STPP به عنوان عامل اتصال عرضی استفاده شد تا خواص مکانیکی بهتری از آن را فراهم نماید. ویژگی‌های فیلم‌ها نظیر طیف‌سنجی FT-IR وجود ATH

1. Purple sweet potato anthocyanins
2. Poly(vinyl alcohol)
3. Hydrogels
4. Sodiumtripolyphosphate

5. Tensile strength
6. Elongation-at-break
7. Swelling indices

۲-۲- تولید فیلم های پلی لاکتیک اسید

برای تهیه فیلم پلی لاکتیک اسید از روش کستینگ با حلال و روش ارائه شده توسط Rhim و همکاران (۲۰۰۶) استفاده شد. میزان ۵ گرم گرانول پلی لاکتیک اسید به ۱۰۰ میلیلیتر کلروفرم اضافه شده و مخلوط حاصل به مدت ۸ ساعت بر روی همزن مغناطیسی و در دمای محیط هم زده شد. سپس آنتوسیانین به میزان ۱٪ ماده خشک فیلم ها اضافه شد. لازم به ذکر است که در تحقیق حاضر، چهار فیلم تهیه شد بدین ترتیب که یک فیلم شاهد (فاقد آنتوسیانین) در نظر گرفته شد. در نوع دوم تنها از آنتوسیانین کلم قرمز، در نوع سوم از آنتوسیانین چغندر لبویی و در فیلم چهارم از نسبت ۵۰-۵۰ آنتوسیانین های کلم قرمز و چغندر لبویی تهیه شد. مخلوط حاصل ۲۰ دقیقه دیگر بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در پایان با دستگاه همزنایز (Korea, 15D Wise) به مدت ۲ دقیقه با دور ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه یکنواخت شد. سطوح مختلف آنتوسیانین به محلول نهایی اضافه شده و در دور ۸۰۰۰rpm به مدت ۱۰ دقیقه یکنواخت شده و عمل گاززدایی توسط سونیکاتور به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق انجام شد. سپس محلول در قالبهای (پلیت) شیشه‌ای ریخته شده و به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق زیر هود شیمیایی نگهداری شد. بعد از تبخیر حلال، فیلمهای تهیه شده از قالبها جدا و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد تا باقیمانده حلال که ممکن بود نقش پلاستیسایزری داشته باشد بهطور کامل حذف شود. بعد از تهیه فیلمهای پلی لاکتیک اسید محتویات آنتوسیانین، دیسکهای به قطر ۱۳ میلیتر پانچ شد [۱۷].

۲-۳- آزمون های نمونه های فیلم های نشانگر

pH

۲-۳-۱- ضخامت

ضخامت فیلم های تهیه شده با استفاده از میکرومتر با دقت ۰/۰۰۱/اندازه گیری شد. حداقل ۳ نقطه مختلف در هر فیلم مورد اندازه گیری قرارگرفت و میانگین اعداد بدست آمده در آزمون های مورد نیاز، استفاده شد [۱۸].

۲-۳-۲- حلالیت

تکه‌های از فیلم (۶۰۰ میلی گرم) بریده شده در یک دیسکاتور با (0% RH) P_2O_5 به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه

افزایش pH از ۱ به ۱۴ از قرمز به زرد تغییرکرد و تعدادی رنگ مختلف در مقادیر pH متوسط ایجاد شد: قرمز/صورتی (pH 1-4). بنفش/خاکستری (pH 5-6)، سبز (pH 7-9) و زرد-سبز/زرد (pH 10-14). این تغییرات رنگ به تغییرات ساختاری مولکول‌های آنتوسیانین ناشی از pH نسبت داده شد [۱۵]. در تحقیق حاضر پیش بینی فساد ماهی سالمون با استفاده از فیلم نشانگر پلی لاکتیک اسید و آنتوسیانین های استخراج شده از کلم قرمز و چغندر لبویی مورد بررسی گرفت بررسی منابع نشان می دهد که تا کنون تحقیقی در زمینه استفاده از فیلم های پلی لاکتیک اسیدی نشانگر شده با این دو نوع آنتوسیانین در تعیین فساد محصولات گوشتی صورت نگرفته است با توجه به فراوان بودن کلم قرمز و چغندر لبویی در ایران و با توجه به ویژگی بارز فیلم PLA (شفاف بودن) که تغییرات رنگ را به وضوح نشان میدهد اهمیت تحقیق حاضر روشن می گردد.

۲-مواد و روش ها

۲-۱- استخراج رنگدانه آنتوسیانین توسط حلال و

تحت فراصوت از کلم قرمز و چغندر لبویی

جهت استخراج آنتوسیانین، ۱۰ گرم نمونه کلم قرمز و چغندر لبویی ۴۰ میلی لیتر حلال (نسبت ۴:۱) درون حمام التراسونیک آزمایشگاهی (مدل vCLEAN1 - L20) قرار گرفت. حلال مورد استفاده شامل متانول و اسید کلریدریک به نسبت (۱:۹۹) بود. فرایند صوت دهیدر زمان های ۵، ۲ و ۱۰ دقیقه و شدت فراصوت ۲۰۰ و ۳۰۰ و ۴۰۰ فراصوت قرار گرفت. نمونه‌های نیز تحت همین شرایط ولی بدون کاربرد امواج فراصوت آماده شد. جذب آنتوسیانین عصاره به دست آمده در $pH = 1$ و $pH = 4/5$ در طول موج ۵۱۰ نانومتر به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتری اندازه‌گیری و به روش pH افتراقی غلظت آنتوسیانین ها در عصاره محاسبه گردید. در آخرین مرحله، عصاره‌ی استخراج شده توسط دستگاه روتاری اوپراتور در دمای ۵۰°C و به مدت ۲ ساعت تا بریکس ۶۰ تغلیظ شد [۱۶].

در تحقیق حاضر ابتدا محلول های بافری با pH های مختلف تهیه شد و در فالكون ۱۵ میلی لیتری ریخته شد و سپس نمونه های فیلم با ابعاد ۱×۱cm در آن قرار داده شده و پس از ۲ ساعت فیلمها بیرون آورده شده و رنگ آنها ارزیابی شد. آزمون تعیین رنگ نمونه های فیلم توسط دستگاه رنگ سنج (هانترب) مطابق با روش AOCC شماره ۲۲/۰۱-۱۴ انجام پذیرفت که با مشخص کردن شاخص های رنگی a^* ، b^* و L^* پارامتر رنگ نمونه ها تعیین شد [۲۱].

۲-۴- تجزیه و تحلیل آماری

داده های آزمایشات با تجزیه و تحلیل واریانس یکطرفه (One-way ANOVA) مقایسه می شوند. تفاوت های معنی دار آماری بین مقادیر میانگین ها با استفاده از آزمون تعقیبی چند دامنه ای دانکن شد. آزمون های آماری نتایج به دست آمده با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۲۶ انجام شد. سطح معنی داری $p \leq 0/05$ برای تمامی مقایسه های داده ها در نظر شد و برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج استخراج رنگدانه های آنتوسیانینی

استخراج شده از کلم قرمز و چغندر لبویی

نتایج مقایسه میانگین رنگدانه آنتوسیانین نمونه ها در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج مقایسه میانگین، بالاترین میزان آنتوسیانین کلم قرمز در شدت صوت ۲۰۰٪ و زمانهای ۵ و ۱۰ دقیقه ملاحظه شد ($p \leq 0/05$). همچنین بالاترین میزان آنتوسیانین چغندر لبویی متعلق به شدت صوت ۳۰۰٪ و زمان ۵ دقیقه بود ($p \leq 0/05$). مکانیسم اصلی استخراج با امواج فراصوت به پدیده کاویتاسیون مربوط میشود که طی آن حبابهای بسیار ریزی در مایع تشکیل شده، به سرعت تا اندازه بحرانی رشد میکنند و منفجر می گردند. از اینرو استفاده از این امواج در استخراج ترکیبات مختلف از بافتهای گیاهی، راندمان عمل و سرعت فرایند استخراج را افزایش داده و مصرف حلال را کاهش میدهد [۲۲]. امواج فراصوت دارای اثرات مکانیکی بوده که باعث افزایش

سانتیگراد حرارت داده می شود. سپس درون بشر با ۱۰۰ سی سی آب دیونیزه قرار داده شده این نمونه ها با تکان خوردن های دائمی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده می شوند. سپس مخلوط فیلم و آب بر روی یک کاغذ صافی که قبلا به وزن ثابت رسیده و دقیقا توزین شده است صاف می شود. کاغذ صافی به همراه نمونه تا رسیدن به وزن ثابت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد قرار داده می شود. درصد حلالیت فیلم ها در آب از رابطه زیر محاسبه می گردد [۱۹].

= درصد حلالیت

وزن خشک شده نهایی فیلم - وزن خشک شده اولیه فیلم

وزن خشک شده اولیه فیلم

× ۱۰۰

۳-۲- خواص مکانیکی

آزمون های مکانیکی فیلم ها بر اساس روش اصلاح شده ASTM D0882-02 انجام شد. فیلم ها در قطعات ۱×۷ سانتی متر بریده و تحت شرایط رطوبت نسبی ۵۰٪ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس مشروط شدند. قبل از انجام آزمون مکانیکی، ضخامت فیلم ها در ۵ نقطه اندازه گیری و ضخامت متوسط آنها تعیین شد. در دستگاه اینستران فاصله بین دو فک ۵۰ میلی مترو سرعت حرکت فک بالایی ۵۰ میلی متر بر دقیقه و فک پایینی ثابت بود. میزان کشش پذیری (درصد) بوسیله تقسیم میزان کشش در لحظه پاره شدن نمونه فیلم بر طول اولیه فیلم، مقاومت به کشش (مگا پاسکال) بوسیله تقسیم بیشینه نیرو بر سطح اولیه و مدول الاستیک (مگا پاسکال) شیب قسمت اول منحنی است که شیب آن ثابت است بدست آمدند [۲۰].

$$TS = \frac{\text{Maximum load}}{\text{Original minimum cross sectional area}} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100$$

$$\% E = \frac{\text{Extension at moment of rupture}}{\text{initial gage length}} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100$$

در رابطه ۴، ΔL میزان کشش تا لحظه پارگی بر حسب میلی متر؛ L_0 مقدار طول اولیه فیلم یا فاصله اولیه بین دو فک بر حسب میلی متر بوده و E بدون بعد بود.

۳-۲-۴- رنگ سنجی (مقادیر L^* ، a^* ، b^*)

اما در زمان ۱۵ دقیقه این روند ثابت شد و در برخی موارد کاهش یافت. شرایط بهینه استخراج زمان ۱۰ دقیقه و شدت صوت ۱۰۰ درصد بیان گردید [۲۶]. Simona Oancea و همکاران (۲۰۱۸) با هدف استخراج اجزای آنتی اکسیدانی از ضایعات پوست پیاز قرمز به کمک امواج فراصوت بیان نمودند در کوتاه ترین زمان توسط این امواج با نسبت ۳۰ به ۱ حلال به ماده جامد بیشترین میزان فلاونوئید، آنتوسیانین و ترکیبات فنولیک استخراج گردید و بیشترین میزان آنتی اکسیدان هم در زمان ۲۰ دقیقه در مجاورت امواج فراصوت بدست آمد [۲۷]. پدram نیا و همکاران (۲۰۱۸) در پژوهشی استخراج آنتوسیانین زرشک را در حضور امواج فراصوت در سه دمای مختلف ۳۰، ۴۰، ۵۰ و سه زمان ۱۰، ۲۰، ۳۰ دقیقه با دو حلال اسید کلریدریک و اتانول مورد بررسی قرار دادند. در این بررسی مشخص شد که بیش ترین مقدار آنتوسیانین در عصاره و تفاله ای بود که با استفاده از امواج فراصوت در دمای ۵۰ درجه و زمان ۲۰ دقیقه استخراج شده بود و میزان آن ۲۶۰/۱۷۱ میلی گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول گزارش شد [۲۸].

نفوذپذیری حلال در بافتهای سلولی شده و در نهایت منجر به انتقال جرم بهتر و سریع تر میشوند. سلولهای زنده تحت تاثیر امواج فراصوت، تخریب می شوند و مواد درون خود را بهتر و آسان تر رها می کنند. از جمله مزایای این روش می توان به افزایش کارایی فرآیند و افزایش سرعت عمل اشاره نمود [۲۳]. استفاده از فراصوت در فرآیند استخراج، راندمان عمل و سرعت فرآیند استخراج را افزایش و مصرف حلال را کاهش می دهد. [۲۴]. Shukla و همکاران (۲۰۱۶) از سنسورهای نشانگر بر پایه آنتوسیانین استخراج شده از گل رز و کلم قرمز و کاغذ فیلتر به عنوان حامل بی حرکت جهت بسته بندی هوشمند استفاده نمودند و بیان نمودند که بررسی عصاره ها توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis، حداکثر جذب ۵۳۰ نانومتر را نشان داده است و به آنتوسیانین موجود در دو عصاره نسبت داده شد [۲۵]. روحانی و همکاران (۲۰۱۵) در استخراج ترکیبات آنتوسیانینی و آنتی اکسیدانی پرچم گل زعفران به کمک امواج فراصوت از سه زمان (۵، ۱۰، و ۱۵ دقیقه) و سه شدت صوت (۲۰، ۶۰، و ۱۰۰ درصد) استفاده کردند و دریافتند با افزایش زمان و شدت صوت از ۵ تا ۱۰ دقیقه مقدار پلی فنل کل افزایش یافت،

Table 1 Results of the amount of anthocyanin pigments extracted from red cabbage and beetroot under Ultrasound-assisted extraction

Source of anthocyanins		Intensity (%)	Time (min)
beetroot	Red cabbage		
579.7853 ^d	268.852 ^b	200	2
584.461 ^c	282.8791 ^a	200	5
565.7582 ^c	285.217 ^a	200	10
589.1367 ^b	261.8385 ^d	300	2
607.8394 ^a	271.1899 ^c	300	5
575.1096 ^d	254.825 ^e	300	10
551.7312 ^f	243.1358 ^f	400	2
542.3798 ^g	245.4736 ^f	400	5
537.7041 ^g	236.1222 ^g	400	10

Different lower case letters indicate a significant difference in the column ($p < 0.05$).

کامپوزیت های نانوکریستال کیتوزان/اکسید کیتین (CS/OCN) و آنتوسیانین های کلم قرمز (RCA) جهت نظارت بر تازگی ماهی و میگو، بیان نمودند که ضخامت هر فیلم تحت تاثیر محتوای RCAها قرار نگرفت که به مقادیر کم اضافه شده و سازگاری مطلوب بین کامپوزیت های CS/OCN و RCA هانسیب داده شد [۲۹].

۳-۲- نتایج آزمون های نمونه های فیلم

۳-۲-۱- ضخامت

نتایج تحقیق حاضر (جدول ۲) نشان داد که اختلاف آماری معنی داری در ضخامت نمونه های فیلم ملاحظه نشد ($p > 0.05$). Chen و همکاران (۲۰۱۲) طی تولید فیلم های هوشمند از

یافت. تغییر طیف جذب و رنگ محلولهای آنتوسیانین زعفران را می توان به تغییرات در گونه های مولکولی موجود نسبت داد. یافته های مشابهی برای آنتوسیانین های جدا شده از پوست آلو سیاه [۱۱]. و زغال اخته گزارش شده است [۴۱]. Li و همکاران (۲۰۱۹) در تولید فیلم نشانگر متشکل از کربوکسی متیل سلولز (CMC) / نشاسته (S) و آنتوسیانین های سیب زمینی شیرین بنفش اذعان نمودند که با توجه به نتایج آنالیز تغییر رنگ، هنگام قرار گرفتن فیلم در معرض تغییرات pH و آمونیاک، رنگ فیلم از قرمز به آبی و سبز تغییر کرد. همچنین فیلم SCA به عنوان برچسب هایی برای نظارت بر تازگی گوشت ماهی نگهداری شده در دمای ۲۰ °C استفاده شد. نتایج نشان داد وقتیکه ماهی فاسد شد رنگ فیلم از قرمز تا آبی تغییر نمود که نتایج به دست آمده با مقدار TVB-N مطابقت داشت که بالاتر از حد تعیین شده بود (۲۰ میلی گرم در ۱۰۰ گرم) [۱۲].

Kuswandi و همکاران (۲۰۱۲) از یک فیلم نشانگر پایه پلی آنیلین تولید شده با استفاده از بستر پلی استایرن برای تشخیص فساد ماهی بیان نمودند که ارتباط خوبی بین پاسخ فیلم نشانگر با الگوهای رشد میکروبی در نمونه های ماهی، به ویژه تغییر جمعیت میکروبی (تعداد قابل قبول کل (TVC) و سودوموناس) وجود دارد و با افزایش جمعیت میکروبی، رنگ فیلم به تدریج از سبز به آبی تغییر کرد و به طور کلی اذعان نمودند که تغییرات رنگ، از نظر تغییرات کلی رنگ با سطح TVBN ماهی ارتباط خوبی دارد [۴۲]. Chun و همکاران (۲۰۱۴) در تولید فیلم نشانگر جهت بررسی تازگی ماهی در زمان واقعی توسط چرخش رنگ سبز بروموزول روی کاغذ فیلتر بیان نمودند که رنگ فیلم اندیکاتور در پاسخ به افزایش ترکیبات نیتروژنی فرار، که منجر به افزایش pH نمونه ماهی می شود، به تدریج از زرد به سبز تغییر نمود [۴۳].

رنگی L^* نسبت به دیگر نمونه ها بود ($p \leq 0.05$). شاخص رنگی L^* میزان تیرگی و روشنی (روشن-تیره، ۱۰۰-۰) را اندازه گیری می کند (Pereira, Pino & Gonzalez, 2002). همکاران (۲۰۱۵) در بررسی آنتوسیانین (ATH) استخراج شده از کلم قرمز بیان نمودند که آنتوسیانین در غلظت ۸۶/۶۷ میلی گرم در لیتر، با محلولهای بافر از pH 1 به pH 13 تغییر رنگ واضح نشان داد. مزیت بکارگیری آنتوسیانینها به عنوان نشانگر pH به دلیل تغییر رنگ آشکار آنها در سطوح مختلف pH است. به عنوان مثال رنگ آنها در محلولهای اسیدی، قرمز یا صورتی و در محلولهای قلیایی به رنگ آبی سبز است. در نتیجه ATH به عنوان نشانگر pH در فیلمهای متشکل از PVA، CS و STPP مناسب بوده است [۹]. Alizadeh-Sani و همکاران (۲۰۲۱) در بررسی فیلم های کامپوزیت نشانگر متشکل از نانوفیبر کیتوزان/ متیل سلولز محتوی آنتوسیانین زعفران بیان نمودند که رنگ محلولها با افزایش pH از ۱ به ۱۴ از قرمز به زرد تغییر کرد و تعدادی رنگ مختلف در مقادیر pH متوسط ایجاد شد: قرمز/ صورتی (pH 1-4). بنفش/ خاکستری (pH 5-6)، سبز (pH 7-9) و زرد-سبز/ زرد (pH 10-14) [۱۵]. این تغییرات رنگ به تغییرات ساختاری مولکولهای آنتوسیانین ناشی از pH نسبت داده شد: کاتیون فلاویلیوم (pH < 3). شبه پایه کاربنول (pH 4-5) باز کوینونویدال بدون آب (pH 6-8) و کالکون (pH > 10) می باشد [۱۱]. شدت و طول موج پیک جذب ماکزیمم محلولهای آنتوسیانین به pH بستگی دارد. در شرایط بسیار اسیدی (pH < 4)، پیک جذب قوی در حدود ۵۲۰ نانومتر مشاهده شد، که با افزایش pH ارتفاع آن کاهش یافت. سپس پیک جدیدی در حدود ۵۵۰ نانومتر شکل گرفت که با افزایش pH از ۵ به ۹، شدت و موقعیت آن افزایش یافت، که این ویژگی بارز آنتوسیانین ها است [۴۱]. شدت اینپیک زمانی کاهش یافت که pH از ۱۰ به ۱۴ افزایش

1. Flavylium cation
2. Carbinol pseudo-base
3. Quinonoidal anhydro-base
4. Chalcone

Table 4 Changes in the L* of films with pH changes

Cod (4)	Cod (3)	Cod (2)	Cod (1)	
31.74±0.25 ^{iC}	28.78±0.64 ^{hD}	36.52±0.34 ^{iB}	76.71±0.19 ^{aA}	pH=1
32.29±0.63 ^{iC}	31.59±1.00 ^{gD}	37.10±0.33 ^{iB}	76.78±0.45 ^{aA}	pH=2
36.79±0.53 ^{gC}	31.27±0.26 ^{gD}	46.09±0.22 ^{gB}	76.76±0.46 ^{aA}	pH=3
38.56±0.46 ^{fC}	33.89±0.32 ^{fD}	46.76±0.33 ^{fB}	76.77±0.25 ^{aA}	pH=4
39.53±0.36 ^{eC}	35.093±0.13 ^{deD}	47.31±0.53 ^{eB}	76.27±0.09 ^{abA}	pH=5
43.13±0.24 ^{eC}	37.78±0.35 ^{cd}	51.28±0.04 ^{cb}	76.13±0.16 ^{abA}	pH=6
41.59±0.27 ^{dC}	35.89±0.51 ^{dD}	50.65±0.43 ^{db}	75.99±0.58 ^{ba}	pH=7
41.08±0.23 ^{dC}	37.83±0.29 ^{cd}	47.50±0.33 ^{eb}	75.72±0.30 ^{bcA}	pH=8
40.01±0.12 ^{eC}	31.55±0.44 ^{gD}	51.57±0.14 ^{cb}	75.67±0.39 ^{bcA}	pH=9
35.69±0.49 ^{hC}	38.22±0.54 ^{cd}	36.72±0.15 ^{ijB}	75.15±0.41 ^{cdA}	pH=10
41.12±0.72 ^{dD}	47.98±0.13 ^{bc}	37.88±0.22 ^{hb}	75.28±0.38 ^{cdA}	pH=11
38.81±0.20 ^{fC}	34.29±0.41 ^{efD}	45.78±0.16 ^{gB}	74.64±0.63 ^{deA}	pH=12
54.33±0.22 ^{bC}	52.15±0.42 ^{aD}	60.43±0.29 ^{bb}	74.06±0.35 ^{eA}	pH=13
55.56±0.11 ^{aC}	52.59±0.51 ^{aD}	61.48±0.28 ^{ab}	73.99±0.35 ^{eA}	pH=14

Different lowercase letters indicate a significant difference in the column and different uppercase letters indicate a significant difference in the row ($p < 0.05$).

Cod (1): Polylactic acid film without anthocyanin, Cod (2): Polylactic acid film with anthocyanins extracted from red cabbage, Cod (3): Polylactic acid film with anthocyanins extracted from beetroot, Cod (4): Polylactic acid film with anthocyanins extracted from red cabbage and beetroot

۳-۲- مولفه رنگی a*

مطلق، ۱۲۰-+۱۲۰- [۴۴]. امتیاز مثبت، نشان دهنده قرمزی نمونه است در حالی که امتیاز منفی آن نشان می دهد که نمونه مایل به سبز است [۴۵]. Ma و همکاران (۲۰۱۷) با ترکیب آنتوسیانین های استخراج شده از پوسته *Vitis amurensis* با مخلوطی از صمغ تارا و سلولز یک فیلم شاخص جدید تولید نمودند تا فساد ماهی را مورد بررسی قرار دهند که در آن تغییر رنگ قابل تشخیص از صورتی به سبز مشاهده شد [۴۶]. Zhang و همکاران (۲۰۱۹) با بکارگیری آنتوسیانین های استخراج شده از گل رز در فیلم نشانگر نشاسته-کیتوزان، دریافتند هنگامی که ترکیبات اساسی نیتروژن فرار در گوشت خوک تشکیل می شوند، رنگ بصری فیلم نشانگر از قرمز به زرد تغییر می کند. این مطالعه نشان داد که فیلم های نشانگر بصری مبتنی بر آنتوسیانین انتخاب بسیار خوبی از حسگرهای گاز جهت بررسی تازگی گوشت خوک هستند [۱۱]. Li و همکاران (۲۰۱۹) طی تولید یک فیلم نشانگر جدید از کربوکسی متیل سلولز (CMC) / نشاسته (S) و آنتوسیانین های سبب زمینی شیرین بنفش^۱ (PSPA) بیان نمودند که هنگام قرار گرفتن در معرض تغییرات pH و آمونیاک، رنگ فیلمها از قرمز به آبی و سبز تغییر کرد. در تحقیق حاضر نیز با افزایش pH از قرمزی نمونه های فیلم کاسته شده است [۱۲].

نتایج تحقیق حاضر (جدول ۵) نشان داد که در نمونه ۲ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین چغندر لبویی)، بالاترین میزان a* در pH=1 و پائین ترین میزان آن در pH=13 ملاحظه شد. در نمونه ۳ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین چغندر لبویی) بالاترین میزان a* در pH=6 و پائینترین میزان آن در pH=14 ملاحظه شد ($p \leq 0/05$). در نمونه ۴ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین های کلم قرمز و چغندر لبویی) بالاترین میزان a* متعلق به pH های ۱ و ۲ بود و پائینترین میزان a* در pH=13 ملاحظه شد ($p \leq 0/05$). به طور کلی می توان بیان نمود که مولفه رنگی a* در نمونه ۳ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین چغندر لبویی)، در pH=1-6، روند افزایشی و سپس تا pH=14 روند کاهش یافته داشت ($p \leq 0/05$). در نمونه های ۲ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین کلم قرمز) و ۴ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین های کلم قرمز و چغندر لبویی) در pH=1-13، روند کاهش یافته و سپس تا pH=14 روند افزایشی ملاحظه شد ($p \leq 0/05$). در نمونه ۳ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین چغندر لبویی)، تا pH=6، روند افزایشی و پس از آن تا pH=14 روند کاهش یافته ملاحظه شد ($p \leq 0/05$). شاخص رنگی a* نشاندهنده قرمزی در نمونه ها می باشد (قرمز مطلق - سبز

Table 5 Changes in the a* of films with pH changes

Cod (4)	Cod (3)	Cod (2)	Cod (1)	
43.36±0.31 ^{eB}	40.44±0.25 ^{gC}	49.85±0.87 ^{aA}	0.20±0.11 ^{aD}	pH=1
43.81±0.16 ^{eB}	48.46±0.58 ^{fA}	44.10±0.23 ^{bB}	0.15±0.08 ^{aC}	pH=2
30.69±0.82 ^{eB}	50.77±0.31 ^{eA}	12.89±0.34 ^{cC}	0.15±0.06 ^{bD}	pH=3
26.43±0.37 ^{eB}	52.42±0.17 ^{dA}	3.85±0.38 ^{dC}	0.28±0.11 ^{cD}	pH=4
27.30±0.46 ^{eB}	54.26±0.26 ^{bA}	2.91±0.06 ^{eC}	0.30±0.17 ^{cD}	pH=5
26.54±0.35 ^{deB}	55.18±0.39 ^{aA}	1.18±0.21 ^{fC}	0.47±0.24 ^{cD}	pH=6
24.57±0.32 ^{cdB}	52.89±0.44 ^{cA}	-1.44±0.34 ^{gD}	0.69±0.28 ^{dC}	pH=7
20.72±0.19 ^{cdB}	48.83±0.62 ^{eA}	-4.28±0.16 ^{hD}	0.68±0.34 ^{eC}	pH=8
14.34±0.64 ^{cB}	41.75±0.27 ^{gA}	-9.12±0.54 ^{iD}	0.96±0.17 ^{fC}	pH=9
4.89±0.18 ^{bB}	27.81±0.62 ^{iA}	-15.07±0.57 ^{lD}	1.34±0.05 ^{gC}	pH=10
1.84±0.67 ^{cB}	25.71±0.58 ^{jA}	-19.11±0.82 ^{lD}	1.00±0.29 ^{hC}	pH=11
1.68±0.47 ^{bB}	24.51±0.29 ^{kA}	-18.25±0.73 ^{kD}	1.44±0.14 ^{hC}	pH=12
-12.19±0.77 ^{aC}	1.67±0.49 ^{lB}	-22.67±0.50 ^{mD}	1.93±0.08 ^{jA}	pH=13
-2.08±0.58 ^{aD}	-1.34±0.41 ^{mC}	0.44±0.21 ^{lB}	1.86±0.08 ^{iA}	pH=14

Different lower case letters indicate a significant difference in the column and different uppercase letters indicate a significant difference in the row ($p < 0.05$).

Cod (1): Poly lactic acid film without anthocyanin, Cod (2): Poly lactic acid film with anthocyanins extracted from red cabbage, Cod (3): Poly lactic acid film with anthocyanins extracted from beetroot, Cod (4): Poly lactic acid film with anthocyanins extracted from red cabbage and beetroot

می دهد (زرد مطلق - آبی مطلق، ۱۲۰+ - ۱۲۰-) [۱۱]. Erna و

همکاران (۲۰۲۲) در بررسی خصوصیات فیزیکی شیمیایی فیلم پلیمری بر پایه نشاسته محتوی آنتوسیانین بیان نمودند که فیلم های نشانگر حساسیت بالایی نسبت به تغییرات pH نشان دادند به طوری که فیلمهای مذکور در pH 2.0-6.0 رنگ قرمز روشن، در pH 7.0-11.0، به رنگ خاکستری مایل به آبی و در pH بالای ۱۱، سبز متمایل به زرد را نشان دادند [۴۷]. در تحقیق حاضر نیز طبق مشاهدات بصری (شکل ۱)، نمونه ۲ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین کلم قرمز) در pH 1-2، رنگ های قرمز روشن و صورتی، در pH 3-6، رنگ بنفش کمرنگ، و در pH 7-9، رنگ خاکستری، در pH 10-12، رنگ آبی کمرنگ، در pH=13 رنگ سبز کمرنگ و در pH=14 رنگ زرد نشان داد. همچنین نمونه های ۳ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین چغندر لبویی) و ۴ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین های کلم قرمز و چغندر لبویی)، در pH 1-9، رنگ های قرمز نسبتا تیره تا روشن، در pH 10-12، رنگ بنفش کمرنگ، و در pH 13-14، رنگ زرد نشان دادند. Chun و همکاران (۲۰۱۴) یک فیلم نشانگر جهت بررسی تازگی ماهی در زمان واقعی توسط چرخش رنگ سبز بروموزول روی کاغذ

۳-۳-۳- مولفه رنگی *b

نتایج تحقیق حاضر (جدول ۶) نشان داد که در نمونه ۲ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین کلم قرمز)، بالاترین میزان *b در pH=14 و پایین ترین میزان آن در pH=12 ملاحظه شد و در نمونه های ۳ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین چغندر لبویی) و ۴ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین های کلم قرمز و چغندر لبویی)، بالاترین میزان *b در pH=14 و پایین ترین میزان آن در pH=11 ملاحظه شد. به طور کلی می توان بیان نمود که در مولفه رنگی *b نمونه ۲ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین کلم قرمز)، ابتدا در pH=1-12، روند کاهشی و سپس تا pH=14 روند افزایشی ملاحظه شد ($p \leq 0.05$). مولفه رنگی *b نمونه ۳ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین چغندر لبویی) در pH=1-11، و در نمونه ۴ (فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی آنتوسیانین های کلم قرمز و چغندر لبویی) در pH=1-12، روند کاهشی و مجدد برای هر دو نمونه تا pH=14 روند افزایشی نشان داد ($p \leq 0.05$). مقادیر امتیاز مثبت شاخص رنگی *b میزان زردی نمونه را نشان میدهد و مقدار منفی آن میزان مایل بودن به رنگ آبی نمونه (امتیاز شاخص رنگی *b و میزان منفی آن مایل بودن به رنگ آبی نمونه) را نشان

آنتوسیانین استخراج شده از گل رز و کلم قرمز و کاغذ فیلتر به عنوان حامل بی حرکت جهت بسته بندی هوشمند استفاده نمودند. سنسور نشانگر بر اساس فلاونوئیدهای طبیعی (آنتوسیانین) استخراج شده از کلم قرمز و گل رز بود که با افزایش pH رنگ آن از قرمز به سبز تغییر کرد [۴۹].

فیلتر تهیه نمودند و بر اساس مقدار ترکیبات از ته فرار تولید شده در حین فساد فیله های ماکرول ماهی تغییر رنگ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که رنگ فیلم اندیکاتور در پاسخ به افزایش ترکیبات نیتروژنی فرار، که منجر به افزایش pH نمونه ماهی می شود، به تدریج از زرد به سبز تغییر نمود [۴۳]. Shukla و همکاران (۲۰۱۶) از سنسورهای نشانگر بر پایه

Table 4 Changes in the b* of films with pH changes

Cod (4)	Cod (3)	Cod (2)	Cod (1)	
13.67±0.25 ^{gA}	13.51±0.53 ^{cA}	16.23±0.71 ^{cCD}	2.35±0.20 ^{ef}	pH=1
11.76±0.19 ^{dB}	22.37±0.32 ^{dA}	5.24±0.46 ^{dCD}	2.20±0.11 ^{fC}	pH=2
9.28±0.34 ^{cB}	23.96±0.36 ^{eA}	-3.23±0.00 ^{eD}	2.26±0.05 ^{efC}	pH=3
8.11±0.23 ^{dB}	22.97±0.81 ^{fA}	-4.52±0.00 ^{fD}	2.32±0.05 ^{efC}	pH=4
7.52±0.35 ^{cB}	24.00±0.57 ^{fA}	-5.52±0.27 ^{gD}	2.22±0.05 ^{fC}	pH=5
6.60±0.31 ^{eB}	21.06±0.09 ^{gA}	-5.55±0.30 ^{gD}	2.62±0.09 ^{deC}	pH=6
2.28±0.50 ^{fB}	16.48±0.58 ^{hA}	-8.46±0.41 ^{hD}	2.96±0.11 ^{cdC}	pH=7
-1.57±0.43 ^{hC}	9.66±0.59 ^{iA}	-9.55±0.08 ^{iD}	2.80±0.25 ^{dB}	pH=8
-1.66±0.22 ^{hD}	9.94±0.45 ^{iC}	-10.42±0.36 ^{jA}	2.94±0.37 ^{cdB}	pH=9
-13.42±0.42 ^{jC}	-1.48±0.30 ^{kB}	-21.86±0.20 ^{kD}	3.29±0.12 ^{bcA}	pH=10
-14.25±0.85 ^{kC}	-4.29±0.44 ^{lB}	-22.66±1.01 ^{kD}	3.34±0.34 ^{bA}	pH=11
-12.24±0.23 ^{iC}	1.86±0.37 ^{jB}	-24.11±0.57 ^{lD}	3.74±0.29 ^{aA}	pH=12
33.12±0.67 ^{bB}	31.80±0.66 ^{bC}	36.67±0.36 ^{bA}	3.61±0.13 ^{abD}	pH=13
45.19±0.54 ^{aB}	33.75±0.22 ^{aC}	59.86±0.42 ^{aA}	3.64±0.19 ^{abD}	pH=14

Different lower case letters indicate a significant difference in the column and different uppercase letters indicate a significant difference in the row (p<0.05).

Cod (1): Polylactic acid film without anthocyanin, Cod (2): Polylactic acid film with anthocyanins extracted from red cabbage, Cod (3): Polylactic acid film with anthocyanins extracted from beetroot, Cod (4): Polylactic acid film with anthocyanins extracted from red cabbage and beetroot

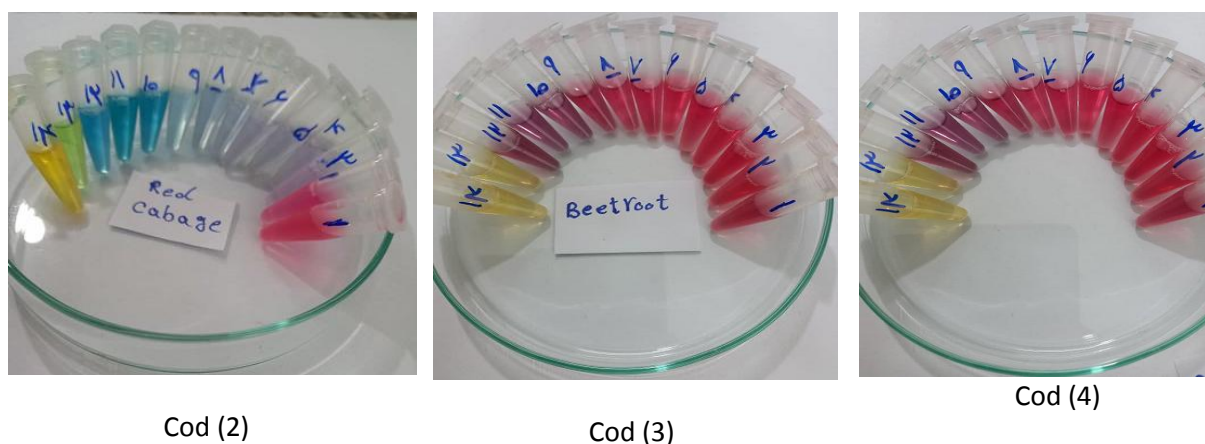


Fig 1 Visual observations of film color change at different pH.

Cod (2): Polylactic acid film with anthocyanins extracted from red cabbage, Cod (3): Polylactic acid film with anthocyanins extracted from beetroot, Cod (4): Polylactic acid film with anthocyanins extracted from red cabbage and beetroot

application in intelligent food packaging. Food Hydrocolloids, 43(18), 0e188.

- [2] Pacquit, A., Frisby, J., Diamond, D., Lau, K. T., Farrell, A., Quilty, B., & Diamond, D. (2007). Development of a smart packaging for the monitoring of fish spoilage. Food chemistry, 102(2), 466-470.
- [3] Kalpana, S., Priyadarshini, S. R., Leena, M. M., Moses, J. A., & Anandharamkrishnan, C. (2019). Intelligent packaging: Trends and applications in food systems. Trends in Food Science & Technology, 93, 145-157.
- [4] Singh, S., Gaikwad, K. K., & Lee, Y. S. (2018). Anthocyanin-A natural dye for smart food packaging systems. Korean Journal of Packaging Science & Technology, 24(3), 167-180.
- [5] Kerry J, Butler P (eds) (2008) Smart packaging technologies for fast moving consumer goods. Wiley, Colorado
- [6] Alavi, A. Saki, Z., Azizi, H., Ghasemi, I., (2015). Morphology development to achieve electrical conductive blends based on polylactic acid/polyolefin elastomer/graphene nanoplates. Express Polymer Letters, 15(10).
- [7] Tsuji, H. (2014). Poly (lactic acid). Bio-based plastics: materials and applications, 171-239.
- [8] Pereira Jr, V. A., de Arruda, I. N. Q., & Stefani, R. (2015). Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for application in intelligent food packaging. Food Hydrocolloids, 43, 180-188.
- [9] Chandrasekhar, J., Madhusudhan, M. C., & Raghavarao, K. S. M. S. (2012). Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. Food and bioproducts processing, 90(4), 615-623.
- [10] Castañeda-Ovando, A., de Lourdes Pacheco-Hernández, M., Páez-Hernández, M. E., Rodríguez, J. A., & Galán-Vidal, C. A. (2009). Chemical studies of anthocyanins: A review. Food chemistry, 113(4), 859-871.
- [11] Zhang, J., Chen, L., Wang, Y., Cai, S., Yang, H., Yu, H., ... & Liu, X. (2019). VO2 (B)/graphene composite-based symmetrical supercapacitor electrode via screen printing for intelligent packaging. Nanomaterials, 8(12), 1020.

۴- نتیجه گیری کلی

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که اختلاف آماری معنی داری در ضخامت نمونه‌های فیلم ملاحظه نشد ($p > 0.05$). بالاترین حلالیت متعلق به نمونه فیلم ۱ و پائین ترین میزان حلالیت متعلق به نمونه ۴ بود. نتایج آزمون های مکانیکی نشان داد که بالاترین افزایش طول در شکست متعلق به نمونه های ۳ و ۴ و پائین ترین افزایش طول در شکست متعلق به نمونه ۱ بود ($p \leq 0.05$). همچنین پائین ترین مقاومت به کشش و مدول یانگ متعلق به نمونه ۱ بود ($p \leq 0.05$). در تمامی نمونه‌های فیلم به جز نمونه ۱، با افزایش pH (تا pH=14)، مولفه رنگی *L* نمونه‌ها به طور معنی‌داری افزایش یافت ($p \leq 0.05$). همچنین در تمامی pH های مورد بررسی، نمونه ۱ دارای بالاترین مولفه رنگی *L* و نمونه ۳ دارای پائین ترین مولفه رنگی *L* بود ($p \leq 0.05$). مولفه رنگی *a* در نمونه ۳، در pH=1-6، روند افزایشی و سپس تا pH=14 روند کاهشی داشت ($p \leq 0.05$). در نمونه‌های ۲ و ۴ در pH=1-13، روند کاهشی و سپس تا pH=14 روند افزایشی ملاحظه شد ($p \leq 0.05$). در نمونه ۳، تا pH=6، روند افزایشی و پس از آن تا pH=14 روند کاهشی ملاحظه شد ($p \leq 0.05$). در مولفه رنگی *b* نمونه ۲، ابتدا در pH=1-12، روند کاهشی و سپس تا pH=14 روند افزایشی ملاحظه شد ($p \leq 0.05$). مولفه رنگی *b* نمونه ۳ در pH=1-11، و در نمونه ۴ در pH=1-12، روند کاهشی و مجدد برای هر دو نمونه تا pH=14 روند افزایشی نشان داد ($p \leq 0.05$). نمونه ۴ به دلیل ویژگی های فیزیکی مناسب و تغییرات رنگی واضح تر در pH های مختلف به عنوان تیمار برتر معرفی شد. نمونه ۴ به دلیل ویژگی های فیزیکی مناسب و تغییرات رنگی واضح تر در pH های مختلف به عنوان تیمار برتر معرفی شد و به طور کلی می توان بیان نمود که فیلم های تهیه شده به جهت حساسیت به تغییرات pH میتوانند در بسته بندی های هوشمند بکار گرفته شوند.

۵- منابع

- [1] Arruda, I. N. Q., Pereira Jr, V. A., & Stefani, R. (2015). Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for

- based on a dual crosslinked polyelectrolyte. *Nature communications*, 6(1), 1-8.
- [22] Jiang, G., Hou, X., Zeng, X., Zhang, C., Wu, H., Shen, G., & Chen, A. (2020). Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) lam) anthocyanins for monitoring fish freshness. *International Journal of Biological Macromolecules*, 143, 359-372.
- [23] Jamshidian, M., Tehrani, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly - lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 9(5), 552-571.
- [24] Ramezani, Z., Zarei, M., & Raminnejad, N. (2015). Comparing the effectiveness of chitosan and nanochitosan coatings on the quality of refrigerated silver carp fillets. *Food Control*, 51, 43-48.
- [25] Shukla, V., Kandeepan, G., Vishnuraj, M. R., & Soni, A. (2016). Anthocyanins based indicator sensor for intelligent packaging application. *Agricultural research*, 5(2), 205-209.
- [26] De Freitas, Tânia Barbedo, Santos, Carlos Henrique Koslinski, da Silva, Marcos Vieira, Shirai, Marianne Ayumi, Dias, Maria Inês, Barros, Lillian, . . . Leimann, Fernanda Vitória., 2017. Antioxidants extraction from Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) coats and application to zein films. *Food Packaging and Shelf Life*.
- [27] Erickson, Daniel P, Renzetti, Stefano, Jurgens, Albert, Campanella, Osvaldo H, Hamaker, Bruce R., 2014. Modulating state transition and mechanical properties of viscoelastic resins from maize zein through interactions with plasticizers and co-proteins. *Journal of Cereal Science*, 60(3), 576-583.
- [28] Wang, S., Marcone, M., Barbut, S., & Lim, L. T. (2012). The impact of anthocyanin - rich red raspberry extract (ARRE) on the properties of edible soy protein isolate (SPI) films. *Journal of Food Science*, 77(4), C497-C505.
- [29] Kakouri, E., Daferera, D., Paramithiotis, S., Astraka, K., Drosinos, E. H., & Polissiou, M.
- [12] Li, T., Hu, W., Li, J., Zhang, X., Zhu, J., & Li, X. (2012). Coating effects of tea polyphenol and rosemary extract combined with chitosan on the storage quality of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*). *Food Control*, 25(1), 101-106.
- [13] Vo, T. V., Dang, T. H., & Chen, B. H. (2019). Synthesis of Intelligent pH Indicative Films from Chitosan/Poly (vinyl alcohol)/Anthocyanin Extracted from Red Cabbage. *Polymers*, 11(7), 1088.
- [14] Chen, Z., Wen, J., Huang, S., Sun, Y., Liu, X., Chen, L., ... & Zhao, P. (2023). Highly TVB-N sensitive film with CMS as the 'bridge' via electrostatic interaction and hydrogen bond self-assembly for monitoring food freshness in intelligent packaging. *Talanta*, 252, 123881.
- [15] Alizadeh-Sani, M., Mohammadian, E., Rhim, J. W., & Jafari, S. M. (2020). pH-sensitive (halochromic) smart packaging films based on natural food colorants for the monitoring of food quality and safety. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 93-144.
- [16] Sharifi, A. Tawaklipur, H and Elhami Rad, A.H. 2007. Study of extraction methods and evaluation of barberry color stability. M.Sc. Thesis, Islamic Azad University, Sabzevar Branch
- [17] Rhim, J. W., Hong, S. I., & Ha, C. S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT-Food Science and Technology*, 42(2), 612-617.
- [18] Zhang, J., Zou, X., Zhai, X., Huang, X., Jiang, C., & Holmes, M. (2019). Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness. *Food chemistry*, 272, 306-312.
- [19] Van Boekel, M. A. (2008). Kinetic modeling of reactions in foods. CRC press.
- [20] Qasemlu M, Khaksar R, Mardani T, Shahnia M, Rashedi H. Preparation and evaluation of biofilm biodegradable antimicrobial packaging based on cornstarch. *Iranian Nutrition Sciences and Food Industry*.2010; 7 (5): 115-123.
- [21] Huang, Y., Zhong, M., Huang, Y., Zhu, M., Pei, Z., Wang, Z. & Zhi, C. (2015). A self-healable and highly stretchable supercapacitor

- [38] Sun, C.; Li, Y.; Han, J.; Cao, B.; Yin, H.; Shi, Y. Enhanced photoelectrical properties of alizarin-based natural dye via structuremodulation. *Sol. Energy* 2019, 185, 315–323. [CrossRef]
- [39] Qi, X.-N.; Che, Y.-X.; Qu, W.-J.; Zhang, Y.-M.; Yao, H.; Lin, Q.; Wei, T.-B. Design and fabricating biogenic amine-responsive platform based on self-assembly property of phenazine derivative for visual monitoring of meat spoilage. *Sens. Actuators B Chem.* 2021, 333, 129430. [CrossRef]
- [40] Sani, M. A., Tavassoli, M., Salim, S. A., Azizi-lalabadi, M., & McClements, D. J. (2022). Development of green halochromic smart and active packaging materials: TiO₂ nanoparticle-and anthocyanin-loaded gelatin/κ-carrageenan films. *Food Hydrocolloids*, 124, 107324.
- [41] Roeck, F.; Barsan, N.; Weimar, U. Electronic nose: Current status and future trends. *Chem. Rev.* 2008, 108, 705–725. [CrossRef] [PubMed]
- [42] Kuswandi, B., Restyana, A., Abdullah, A., Heng, L. Y., & Ahmad, M. (2012). A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film. *Food control*, 25(1), 184-189.
- [43] Chun, H. N., Kim, B., & Shin, H. S. (2014). Evaluation of a freshness indicator for quality of fish products during storage. *Food science and biotechnology*, 23(5), 1719-1725.
- [44] Ma, Q., Ren, Y., Gu, Z., & Wang, L. (2017). Developing an intelligent film containing *Vitis amurensis* husk extracts: The effects of pH value of the film-forming solution. *Journal of Cleaner Production*, 166, 851-859.
- [45] Majzoubi Mahsa, & Mesbahi Gholamreza. Darabzadeh Nazanin, Farhanaki Asgar, (2012) Comparison of the behavior of local Iranian carob seed gum with commercial and Katira carob seed gum in the formulation of ketchup sauce.
- [46] Erna, K. H., Felicia, W. X. L., Vonnice, J. M., Rovina, K., Yin, K. W., & Nur'Aqilah, M. N. (2022). Synthesis and Physicochemical Characterization of Polymer Film-Based Anthocyanin and Starch. *Biosensors*, 12(4), 211.
- G. (2017). Crocus sativus L. tepals: The natural source of antioxidant and antimicrobial factors. *Journal of applied research on medicinal and aromatic plants*, 4, 66-74.
- [30] Aşik, E., & Candoğan, K. (2014). Effects of chitosan coatings incorporated with garlic oil on quality characteristics of shrimp. *Journal of food quality*, 37(4), 237-246.
- [31] Roy, S., & Rhim, J. W. (2021). Fabrication of carboxymethyl cellulose/agar-based functional films hybridized with alizarin and grapefruit seed extract. *ACS Applied Bio Materials*, 4(5), 4470-4478.
- [32] Kalyoncu, F., Cetin, B., & Saglam, H. (2006). Antimicrobial activity of common madder (*Rubia tinctorum* L.). *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 20(6), 490-492.
- [33] Ezati, P.; Rhim, J.-W. pH-responsive pectin-based multifunctional films incorporated with curcumin and sulfur nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 2020, 230, 115638. [CrossRef]
- [34] Cvek, M.; Paul, U.C.; Zia, J.; Mancini, G.; Sedlarik, V.; Athanassiou, A. Biodegradable films of PLA/PPC and curcumin as packaging materials and smart indicators of food spoilage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 14654–14667. [CrossRef]
- [35] Lee, W.-H.; Loo, C.-Y.; Bebawy, M.; Luk, F.; Mason, R.S.; Rohanzadeh, R. Curcumin and its derivatives: Their application in neuropharmacology and neuroscience in the 21st century. *Curr. Neuropharmacol.* 2013, 11, 338–378. [CrossRef]
- [36] Romero, A.; Sharp, J.L.; Dawson, P.L.; Darby, D.; Cooksey, K. Evaluation of two intelligent packaging prototypes with a pH indicator to determine spoilage of cow milk. *Food Packag. Shelf Life* 2021, 30, 100720.
- [37] Halasz, K.; Csoka, L. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) pomace extract immobilized in chitosan for colorimetric pH indicator film application. *Food Packag. Shelf Life* 2018, 16, 185–193. [CrossRef].



Physical properties investigation of polylactic acid marker film with anthocyanins extracted from red cabbage and beetroot

Alizadeh, L. ¹, Jahanbakhshian, N. ^{2,3*}, Azizi, M. H. ⁴, Mousavi Nodoshan, R. ⁵, Ehsani, M. ⁶

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

2. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran.

3. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Islamic Azad University, Shahrekord Branch, Shahrekord, Iran.

4. Professor, Department of Food Science and Technology, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

5. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran.

6. Professor, Iran Polymer and Petrochemical Research Institute, Tehran, Iran.

ABSTRACT

ARTICLE INFO

In the present study, the properties of film markers of polylactic acid and anthocyanins extracted from red cabbage and beetroot were investigated. There were four samples of: 1 (polylactic acid without anthocyanins), 2 (polylactic acid containing red cabbage anthocyanins), 3 (polylactic acid containing beet anthocyanin) and 4 (polylactic acid containing beet anthocyanin and red cabbage). The samples were tested for thickness, solubility, mechanical properties (tensile strength, elongation at break, Young's modulus) and changes in color indices were also analyzed. The results showed that there was no statistically significant difference in the thickness of the film samples ($p > 0.05$). The highest solubility belonged to the sample 1 and the lowest solubility belonged to sample 4. The results of mechanical tests showed that the highest increase in elongation at break belonged to samples 3 and 4 and the lowest increase in elongation at break belonged to sample 1 ($p \leq 0.05$). The lowest tensile strength and Young's modulus belonged to sample 1 ($p \leq 0.05$). In all the film samples except sample 1, by increasing pH (up to pH = 14), L^* significantly increased ($p \leq 0.05$). In addition, in all pH ranges, sample 1 had the highest L^* and sample 3 had the lowest ($p \leq 0.05$). a^* in sample 3, at pH = 1-6, had an increasing trend and then decreased to pH = 14 ($p \leq 0.05$). In samples 2 and 4 at pH = 1-13, a decreasing trend was observed and then up to pH = 14 an increasing trend was observed ($p \leq 0.05$). In sample 3, up to pH = 6, an increasing trend and then up to pH = 14, a decreasing trend was observed ($p \leq 0.05$). In the b^* of sample 2, first at pH = 1-12, a decreasing trend was observed and then up to pH = 14, an increasing trend was observed ($p \leq 0.05$). The b^* of sample 3 at pH = 1-11, and in sample 4 at pH = 1-12, showed a decreasing trend and an increasing trend for both samples up to pH = 14 ($p \leq 0.05$). Sample 4 was introduced as the best treatment due to suitable physical properties and color changes at different pH.

Article History:

Received 2021/ 04/ 19

Accepted 2022/ 07/ 06

Keywords:

Smart film,
Polylactic acid,
Anthocyanin,
Beetroot,
Red cabbage

DOI: 10.22034/FSCT.19.132.91

DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.132.7.0

*Corresponding Author E-Mail:
jahanbakhshian.n@gmail.com