



بررسی برخی خصوصیات فیزیکی و فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم زیست تخریب پذیر کازئینات سدیم حاوی نانواکسید تیتانیوم و اسانس هسته انگور و تأثیر آن بر مقاومت اکسیداتیو روغن زیتون بکر

هاله همتی^۱، رقیه اشرفی یورقانلو^{۲*}، مهلا پیروزی فرد^۳

۱- کارشناسی ارشد گروه مهندسی کشاورزی، دانشگاه فنی و حرفه ای، تهران، تهران.

۲- استادیار گروه مهندسی کشاورزی، دانشگاه فنی و حرفه ای، تهران، تهران.

۳- گروه مهندسی کشاورزی، دانشگاه فنی و حرفه ای، تهران، تهران.

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>تاریخ های مقاله :</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۳۹۹ / ۱۰ / ۲۶</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰ / ۰۲ / ۱۸</p>	<p>هدف از انجام این پژوهش، بررسی برخی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی و فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم زیست تخریب پذیر تهیه شده از کازئینات سدیم حاوی نانواکسید تیتانیوم و اسانس هسته انگور و تأثیر آن بر مقاومت اکسیداتیو روغن زیتون بود. آنتی اکسیدانها با هدف به تاخیر انداختن اکسایش در روغن به آن افزوده می شود. با توجه به مطالعات پیشین سرطانزا بودن آنتی اکسیدانهای سنتتیک، منجر به کاهش استفاده از آنها و جایگزینی آنها با آنتی اکسیدانهای طبیعی شده است. به همین منظور فیلم های بیونانوکامپوزیتی بر پایه کازئینات سدیم در سطوح مختلف نانو اکسید تیتانیوم (صفر، ۰/۳۸، ۰/۷۵، ۱/۳ و ۱/۵٪ وزنی- وزنی) و اسانس هسته انگور در پنج سطح (صفر، ۱۲۵، ۲۵۰، ۳۷۵ و ۵۰۰ ppm) تهیه شدند. نتایج بیان کردند که با افزودن نانواکسید تیتانیوم و اسانس هسته انگور بر میزان ضخامت و کدورت فیلم ها افزوده شد و منجر به کاهش عبور نور از فیلم ها و در نتیجه کدورت آنها شد. فیلم حاوی ۱/۵ درصد نانواکسید تیتانیوم و ۵۰۰ ppm اسانس بیشترین کدورت و بیشترین ضخامت را بین نمونه های دیگر داشت. با افزایش غلظت اسانس هسته انگور، خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم ها نیز افزایش پیدا کرد به طوری که فیلم حاوی ۵۰۰ ppm اسانس، فعالیت آنتی اکسیدانی به میزان ۷۸٪ را از خود نشان داد. نتایج آزمون پایداری در برابر اکسایش روغن زیتون بکر بر پایه آزمون هایی چون، عدد اسیدی، عدد پراکسید و تیوباریتوریک اسید مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد تفاوت معنی داری ($P < 0.05$) بین فیلم پروتئینی حاوی اسانس با غلظت ۵۰۰ ppm با نمونه حاوی آنتی اکسیدان سنتزی (TBHQ) وجود ندارد. فیلم کازئینات سدیم به دلیل فعالیت آنتی اکسیدانی به نسبت مناسب، تأثیر مثبتی بر کاهش روند اکسایش روغن زیتون داشته و می تواند جایگزین مناسبی برای استفاده از آنتی اکسیدان های سنتزی باشد.</p>
<p>کلمات کلیدی:</p> <p>کازئینات سدیم، نانواکسید تیتانیوم، اسانس هسته انگور، روغن زیتون.</p> <p>DOI: 10.22034/FSCT.19.128.363 DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.128.2.7</p> <p>* مسئول مکاتبات: r.ashrafi1@yahoo.com</p>	

۱- مقدمه

باتوجه به افزایش هشدارهای زیست محیطی، امروزه فیلم‌های بسته بندی زیست تخریب پذیر و سازگار با محیط زیست که تحت عنوان فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی شناخته می‌شوند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. عمده مواد پلیمری طبیعی که در ساخت فیلم‌ها و پوشش‌ها به کار می‌روند، شامل پلی‌ساکاریدها، لیپیدها، پروتئین‌ها و یا ترکیبی از آن‌ها هستند. در این بین، اکثر فیلم‌های پروتئینی سبب بهبود قابل ملاحظه‌ای در خواص مکانیکی و ممانعتی نسبت به سایر فیلم‌های زیست‌پلیمر نظیرشان شده‌اند [۱]. نگرانی مصرف‌کنندگان در رابطه با بحث سلامتی مواد بسته‌بندی به خصوص برای مواد غذایی سبب شده تا طبیعی بودن مواد بسته بندی غذاها، به طور ذاتی زیست‌تخریب پذیر و قابل بازیافت شدن به طور جدی مطرح شود [۲]. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در رابطه با توسعه مواد بسته‌بندی جدید و زیست‌تخریب پذیر متمرکز شده و پلیمرهای زیستی مختلفی مانند پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و چربی‌ها به عنوان فیلم‌های بسته‌بندی استفاده و برخی از خصوصیات آن‌ها بررسی شده‌اند. نتایج تحقیقات مختلف نشان داده است که به طور کلی فیلم‌های بر پایه پروتئین خصوصیات ممانعتی بهتری در مقابل چربی، اکسیژن، عطر و طعم در رطوبت نسبی پایین دارند. از این رو به طور گسترده‌تری برای تهیه فیلم‌ها استفاده میشوند [۳]. در واقع زیست تخریب پذیری و خصوصیات ممانعتی خوب نسبت به گازها، از ویژگی عمده فیلم‌های پروتئینی به شمار می‌رود، علاوه بر این امکان افزودن انواع ترکیبات آنتی‌اکسیدانی، ترکیبات ضد میکروبی، ویتامین‌ها، طعم‌دهنده و رنگ‌ها نیز به فرمولاسیون تهیه فیلم با هدف بهبود خصوصیات و افزایش عمر ماندگاری محصولات بسته بندی شده در آن‌ها وجود دارد [۴]. در این تحقیق نیز یک منبع پروتئینی به نام کازئینات سدیم برای تهیه فیلم بسته بندی مورد توجه قرار گرفت. پروتئین اصلی شیر کازئین می‌باشد. تقریباً ۸۰٪ مجموع پروتئین‌های شیر را کازئین تشکیل می‌دهد. چهار ترکیب اصلی α_1S ، α_2S ، β ، K ، کازئین و یک ترکیب فرعی دیگر γ کازئین شناخته شده‌اند [۵]. فیلم‌های کازئینی کاملاً در آب محلول می‌باشند در حالی که آن‌ها دارای محتوای اسید آمینه غیرقطبی بالایی (۳۵ الی ۴۵٪ از کل اسید

آمینه)، بوده و در دمای بالای ۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌توانند تهیه شوند. وجود ساختار و ترتیب و ترکیب اسید آمینه‌های کازئینی در احتمال ایجاد پیوند هیدروژنی و باندهای الکتروستاتیک و نیروهای آبگریز در شکل‌گیری فیلم‌های تهیه شده از کازئین موثر می‌باشد [۶].

فناوری نانو و به طور خاص نانو مواد راه‌حل‌های امیدوار کننده‌ای را برای حل برخی از موانع کاربردی پلیمرهای زیستی با هدف بسته‌بندی مواد غذایی و نوشیدنی‌ها ارائه نموده است. قابلیت‌های بهبود یافته و مفاهیم جدید بسته‌بندی با پیشرفت‌ها در تحقیق و فناوری‌های تولید نانو مواد امکان‌پذیر شده‌اند. پلیمرهای طبیعی مانند قندها و پروتئین‌ها قادرند در ترکیب با نانو مواد و نانو مواد زیستی (مانند نانو الیاف سلولزی)، نانو کامپوزیت‌های سبز (سالم و بی ضرر) تشکیل دهند که بدون سمیت، زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار بوده و در محیط به وسیله موجودات تجزیه‌کننده به ریز واحدهای خود تبدیل می‌شوند. دی اکسید تیتانیوم در اندازه نانومتری یک فوتوکاتالیست ایده آل است که مهم‌ترین دلیل وجود این خاصیت در این ماده قابلیت جذب اشعه فرابنفش است. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به دلیل پایداری بسیار بالا و جذب نسبتاً یکنواخت نور مرئی به عنوان منبع رنگ دانه سفید برای پلیمرها شناخته شده است و برای بهبود رنگ مواد بسته بندی بکار می‌رود [۷]. با توجه به تحقیقات ژوو همکاران (۲۰۰۹) افزودن نانو ذره دی اکسید تیتانیوم در فیلم‌های پروتئینی آب پنیر، می‌تواند خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها را به مراتب بهبود بخشد و بازدارندگی آنها رانست به بخارات آب افزایش دهد. [۸]

اکسایش لیپید باعث کاهش کیفیت و ارزش تغذیه‌ای مواد غذایی می‌شود. ترکیبات حاصل از اکسایش لیپید سلامت انسان را به خطر انداخته و منجر به بیماری‌های قلبی-عروقی و سرطان می‌شود. روغن‌های گیاهی با وجود اینکه بر سلامت انسان اثرات سودمندی دارند اما نسبت به اکسایش حساس می‌باشند. افزودن آنتی‌اکسیدان می‌تواند از واکنش اکسایش جلوگیری و یا سرعت پیشرفت آن را کند نماید [۹]. آنتی‌اکسیدان‌ها به دو دسته شیمیایی و طبیعی تقسیم بندی می‌شوند. آنتی‌اکسیدان‌های شیمیایی که بیشترین استفاده را در صنعت غذا دارند، شامل BHT، BHA و TBHQ و پروپیل‌گالات بوده که سرطان‌زایی و اثرات منفی این

آنتی‌اکسیدان سنتزی (TBHQ) بر پایداری اکسیداتیو روغن زیتون مقایسه شده است.

۲- مواد و روش‌ها

کازئینات سدیم (شرکت لبن پودر میلاد خراسان)، نانو اکسید تیتانیوم (سیگما-امریکا)، اسانس هسته انگور (گروه باغبانی دانشگاه ارومیه)، ۲ و ۲- دی فنیل-۱- پیکریل-هیدرازیل (DPPH، سیگما-امریکا)، یدید پتاسیم و تیوسولفات سدیم (مرک-آلمان)، اسید استیک، گلاسیال ۱۰۰٪، اتیل اتر، اتانول، هگزان، پتاسیم هیدروکسید (مرک آلمان)، روغن زیتون بکر از کارخانه روغن نباتی گنجه رودبار (اتکا) تهیه شدند.

۲-۱- تهیه فیلم

۴ گرم پودر سدیم کازئینات در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و همزنی به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۶ درجه سانتیگراد با دور ۱۲۰۰rpm انجام شد [۱۴]. همچنین محلول نانو اکسید تیتانیوم در سطوح ۰ تا ۱/۵ درصد وزنی-حجمی در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و همزنی با دور ۱۲۰۰rpm تهیه شد. جهت تولید فیلم، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم کازئینات به محلول نانو اکسید تیتانیوم اضافه و به مدت یک ساعت هم‌زده شد. گلیسرول به میزان ۵۰ درصد وزنی-وزنی سدیم کازئینات و توئین ۸۰ به میزان ۲ میلی‌لیتر به محلول فوق اضافه و به مدت نیم ساعت هم‌زده شد. اسانس هسته انگور نیز در سطوح صفر تا ۵۰۰ppm به مخلوط اضافه گردید و مدت ۲ دقیقه با دور ۱۲۰۰rpm هم‌زده شد. محلول نهایی به میزان ۱۰۰ سی‌سی به روی پلیت ریخته شد و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید. فیلم‌ها در دسیکاتور در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نگهداری شدند تا برای انجام آنالیزها آماده گردند.

۲-۲- آزمون‌ها

۲-۲-۱- آزمون آنتی‌اکسیدانی اسانس هسته انگور به

وسيله DPPH

فعالیت آنتی‌اکسیدانی با اندازه‌گیری اثر مهار رادیکال آزاد اسانس هسته انگور بر رادیکال سنتزی DPPH ارزیابی شد. فعالیت

ترکیبات بر سلامت انسان مشخص شده است [۱۰]. آنتی‌اکسیدان TBHQ رایج‌ترین آنتی‌اکسیدان استفاده شده در تولید روغنهای خوراکی در ایران و قویترین آنتی‌اکسیدان در صنعت روغن است. با توجه به ماهیت آبریز آنتی‌اکسیدان TBHQ، استفاده از نانوتقویت‌کننده‌های رشته‌های آبریز در ترکیب فیلم PLA میتواند روش مناسبی برای کنترل رهایش TBHQ از شبکه این فیلم تلقی شود [۱۱]. با توجه به افزایش آگاهی مصرف‌کننده‌ها نسبت به ایمنی مواد غذایی، نیاز به شناسایی آنتی‌اکسیدان‌هایی با منشا طبیعی روز به روز در حال افزایش است. برخی از آنتی‌اکسیدان‌ها از منابع طبیعی استخراج می‌شوند که از مهم‌ترین این منابع، غلاتی مانند (جو، برنج و سیبوس)، میوه‌ها (مانند موز و زیتون) و گیاهان (مانند گیاهان معطر) هستند. همچنین آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی می‌توانند نقش مفیدی در ویژگی‌های حسی (طعم، بو و رنگ) مواد غذایی داشته باشند [۱۲]. رژیم غذایی روزانه ما ممکن است از گیاهانی باشد که سرشار از آنتی‌اکسیدان هستند. اسانس روغنی هسته انگور دارای عطر و طعم بسیار ملایمی است و به طور عمده متشکل از تری‌گلیسریدها است. حدود ۸۰٪-۹۰٪ از کل اسیدهای چرب آن را اسید چرب غیراشباع تشکیل شده است. این روغن دارای ۱۴-۱۵٪ اولئیک اسید (۱۸:۱)، ۶۱-۷۳٪ لینوئیک اسید (۱۸:۲)، ۰-۶٪ آلفالینوئیک اسید (۱۸:۳) و حدود ۱۸٪-۱۰٪ اسید پالمیتیک (۱۶:۰) و استئاریک اسید (۱۸:۰) است. اسانس روغنی هسته دارای ۱/۵-۰/۸ مواد غیرقابل صابونی شدن است، که غالباً متشکل از استرول و توکوفرول بوده و دارای خواص آنتی‌اکسیدانی است. حاوی ترکیبات پرو آنتروسیانیدین‌ها است که از گروه آنتی‌اکسیدانی بیوفلاونیدی می‌باشد. اسانس روغنی هسته انگور نیز مانند سایر روغن‌های نباتی نظیر پالم و نارگیل حاوی منابع طبیعی توکوفرول‌ها و قدرت آنتی‌اکسیدانی بسیار بالاتری است، بنابراین علیرغم درجه اشباعیت بالا، بدلیل برخورداری از ترکیبات پایدار کننده فوق در مقابل اکسیداتیو پایدار است [۱۳].

هدف از انجام این مطالعه، بررسی امکان استفاده از اسانس هسته انگور در فیلم زیست‌تخریب پذیر به عنوان ترکیبی طبیعی جهت بهبود پایداری اکسایشی و زمان ماندگاری روغن زیتون می‌باشد. اثر این ترکیب آنتی‌اکسیدانی طبیعی (اسانس هسته انگور) با اثر

میزان ۱۰۰ گرم ریخته شد. نمونه‌های فیلم به صورت تکه‌های مربعی شکل (در ابعاد ۵×۵ سانتی‌متر) بریده شد و درون روغن قرار گرفت. از هر نمونه ۳ تکرار برای نمونه برداری در زمانهای ۱۵ روزه تامین و شیشه‌ها داخل آن ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. مدت انبارداری ۶۰ روز در نظر گرفته شد و در این مدت هر ۱۵ روز یک بار اندیس‌های مربوط به اکسیداسیون روغن در نمونه‌های ذکر شده اندازه‌گیری و ثبت شد [۱۸].

۲-۲-۵- آزمون عبور نور و شفافیت در فیلم‌ها

ویژگی ممانعت‌کنندگی در برابر نور مرئی در فیلم‌ها با استفاده از دستگاه UV-Vis اسپکتروفتومتر مدل UV-2100 ساخت آمریکا در طول موج تعیین شده اندازه‌گیری گردید. بدین منظور قطعات ۴×۱ سانتیمتری از فیلم‌ها بریده شده و ضخامت آن‌ها در ۵ نقطه در امتداد فیلم اندازه‌گیری شد و سپس قطعه فیلم در دیواره شفاف داخل سل کوارتزی دستگاه قرار داده شده و میزان جذب نمونه قرائت گردید. میزان عبور نور از رابطه زیر محاسبه شد [۲].

$$\text{Opacity} = A_{600} / X \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این معادله A_{600} میزان جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر و X متوسط ضخامت فیلم بر حسب میلی‌متر می‌باشد

۲-۳- آنالیز آماری

در این مطالعه برای بررسی متغیرهای اکسیدیتانیوم (صفر تا ۱/۵ درصد) و اسانس هسته انگور (۵۰۰ تا ۵۰۰۰ ppm) براساس طرح آماری مرکب مرکزی CCD و مدل‌های مناسب آماری برازش شد. جهت بررسی اثر خطی و برهمکنش متغیرها از نرم افزارهای Design Expert و Minitab استفاده گردید. سطوح معنی دار داده‌ها در سطح احتمال ۰/۰۵ (p < ۰/۰۵) لحاظ گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون آنتی‌اکسیدانی اسانس هسته انگور

به وسیله DPPH

فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسانس با غلظت ۵۰۰ ppm با روش مهار رادیکال DPPH ۸۷٪ و اسانس با غلظت ۳۷۵، ۲۵۰، ۱۲۵ و

آنتی‌اکسیدانی برطبق روش استفاده شده توسط بوکر و بوریتس در سال (۲۰۰۹) اندازه‌گیری شد. جذب محلول‌های اسانس (در غلظت‌های مختلف) و محلول متانولی DPPH بعد از نگهداری در تاریکی و دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه در طول موج ۵۱۵ نانومتر با اسپکتروفتومتر خوانده شد. فعالیت آنتی‌اکسیدانی به صورت غلظت نسبی استاندارد گزارش شد [۱۵].

۲-۲-۲- آزمون ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر استفاده شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه‌ی مختلف فیلم انجام گرفت و سپس میانگین آن‌ها محاسبه و گزارش شد [۱۶].

۲-۲-۳- آزمون آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها

توانایی از دست دادن اتم هیدروژن توسط ترکیبات فنولیک یا میزان بی‌رنگ کردن محلول بنفش ۲ و ۲- دی فنیل-۱- پیکریل- هیدرازیل اسانس فیلم‌ها مورد سنجش قرار گرفت. در این آزمون از DPPH به عنوان ترکیب رادیکالی پایدار استفاده گردید. میزان جذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-2100 ساخت آمریکا در طول موج ۵۱۷ نانومتر ثبت شد. ظرفیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها به صورت درصد بازدارندگی DPPH با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید [۱۷].

رابطه (۱)

$$\text{DPPH scavenging activity (\%)} = \frac{[(Abs)_{control} - Abs_{sample}]}{Abs_{control}} \times 100$$

Abs DPPH: میزان جذب نمونه شاهد

Abs sample: میزان جذب نمونه حاوی اسانس

۲-۲-۴- آزمون بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌های

بیونانو کامپوزیتی در نمونه روغن زیتون

به منظور کنترل فعال بودن فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی تهیه شده از نظر آنتی‌اکسیدانی، فیلم‌های تهیه شده به نمونه‌های روغن زیتون بکر بدون آنتی‌اکسیدان و دارای ۱۰۰ ppm آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ اضافه گردید تا تأثیر آن‌ها در روند اکسایشی روغن زیتون شامل شاخص‌های عددپراکسید (طبق استاندارد Cd-8-53)، عدد اسیدی (طبق استاندارد Cd3d) و تیوباربتوریک اسید (طبق استاندارد Cd19-90) مشخص شود. روغن زیتون بدون آنتی‌اکسیدان در شیشه‌های درب‌داری به ابعاد مشخص به

تیتانیوم تا ۵/۱٪ و اسانس تا ۵۰۰ ppm، ضخامت فیلم نیز از ۰/۱۶ به ۰/۲۴ میلی متر افزایش داشت. کمترین مقدار ضخامت مربوط به فیلم خالص سدیم کازئینات است. مقدار ضریب تبیین R^2 ۰/۹۶ به دست آمده برای مقدار ضخامت فیلم نشان دهنده کارایی بالای مدل در پیش‌بینی رفتار ضخامت فیلم با توجه به متغیرهای مستقل) اسانس و اکسید تیتانیوم بود. بیشترین مقدار ضخامت در ۱/۵ درصد اکسید تیتانیوم و ۵۰۰ ppm اسانس بود که برابر ۰/۲۴ میلی متر می باشد. به نظر می‌رسد افزایش ضخامت به علت افزایش ماده خشک فیلم‌ها و همچنین جذب آب در ناحیه تک لایه توسط ترکیب هیدروژنی می‌باشد، بطوریکه نسبت به نمونه خالص سدیم کازئینات هنگام خشک کردن رطوبت کمتری از فیلم‌ها خارج می‌گردد و مجموع این تغییرات سبب افزایش ضخامت فیلم‌های تولیدی می‌گردد [۲۳].

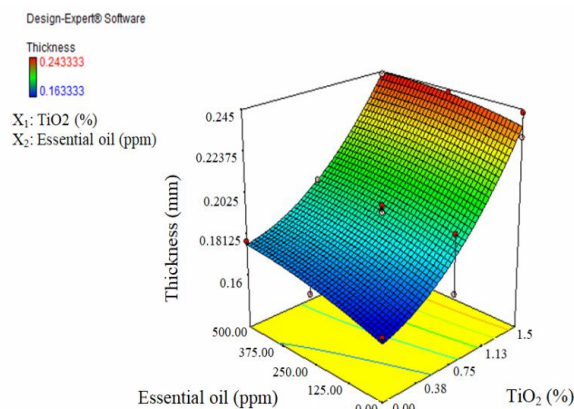


Fig 1 Simultaneous effect of Nano titanium oxide and grape seed essential oil on thickness of film

۳-۳- آزمون آنتی‌اکسیدانی فیلم

اساس این آزمون بر پایه احیاء و تغییر رنگ رادیکال DPPH به رنگ زرد در حضور مواد آنتی‌اکسیدانی می‌باشد. در این آزمون وجود آنتی‌اکسیدان باعث تبدیل رادیکال DPPH به یک ترکیب زرد رنگ به نام دی فنیل هیدرازین می‌گردد که شدت این واکنش بستگی به توانایی اهدای هیدروژن ماده‌ی آنتی‌اکسیدانی می‌باشد. سرانجام کاهش رنگ موجب کاهش در میزان جذب اسپکتروفوتومتری می‌گردد. همانطور که انتظار می‌رفت، با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۲ فیلم شاهد از خاصیت آنتی‌اکسیدانی بسیار پایینی برخوردار بود ((۸/۳٪)) همچنین با توجه به داده‌های حاصل از شکل ۲، مدل پیش‌بینی شده برای پاسخ ظرفیت

صفر ppm به ترتیب ۰/۶۹٪، ۰/۵۴٪، و ۰/۴۲٪ و ۰/۳۷٪ به دست آمد. در این آزمون هنگامی که محلول DPPH (یک رادیکال آزاد پایدار) با نمونه مخلوط شود، نمونه به عنوان دهنده اتم هیدروژن عمل کرده و یک فرم غیررادیکالی پایدار DPPH با تغییر همزمان رنگ بنفش به زرد به دست می‌آید. در این آزمون، آنتی‌اکسیدان‌های موجود در نمونه، DPPH را به ترکیبی به نام دی فنیل پیکریل هیدرازین تبدیل می‌کنند که زرد رنگ است و تغییر رنگ محلول‌های واکنش دهنده نیز به همین دلیل اتفاق می‌افتد. طول واکنش به توانایی هیدروژن دهنده آنتی‌اکسیدان‌های موجود در نمونه بستگی دارد [۱۹]. عصاره هسته انگور غنی از ترکیبات آنتی‌اکسیدانی بسیار قوی از جمله پلی فنل‌ها می‌باشد. پلی فنل‌ها در هسته انگور به طور عمده فلاونوئیدها از جمله اسید گالیک، اپی کاتچین، اپی گالوکاتچین و دیمرها، تریمرها و پلیمرهای پروسیانیدین هستند و قدرت آنتی‌اکسیدانی پروسیانیدین ۲۰ برابر ویتامین C و ۵۰ برابر ویتامین E است [۲۰]. همچنین عصاره هسته انگور غنی از پرو آنتوسیانین، یک آنتی‌اکسیدان بسیار قوی است که می‌تواند جلوی تخریب سلولی در اثر رادیکال‌های آزاد را بگیرد. این عصاره علاوه بر داشتن خواص آنتی‌اکسیدانی، دارای خواص آنتی‌هیستامین، ضد آلرژی و ضد التهاب است و موجب تقویت سیستم ایمنی بدن نیز می‌شود [۲۱]. طی بررسی انجام گرفته بر روی تاثیر جایگزینی پودر تفاله انگور قرمز بر محتوای اکریل آمید بیسکویت، گزارش شده است که استفاده از پودر تفاله انگور به عنوان یک ترکیب آنتی‌اکسیدانی، موجب کاهش میزان اکریل آمید شده و بیشترین میزان کاهش (۵۳/۹۹ درصد) نسبت به نمونه شاهد در سطح جایگزینی ۱۵ درصد بوده است [۲۲].

۳-۲- آزمون ضخامت فیلم

ضخامت از فاکتورهای مهم در فیلم‌ها می‌باشد که به طور مستقیم روی ویژگی‌های نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن و همچنین روی خواص مکانیکی و در نتیجه بر ویژگی‌های بیولوژیکی و ماندگاری محصول بسته بندی شده تأثیر گذار می‌باشد. اثر خطی اکسید تیتانیوم و اسانس هسته انگور و اثر درجه دوم اکسید تیتانیوم بر روی ضخامت فیلم معنی‌دار بود ($p < 0/05$). همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار اکسید

آنتی‌اکسیدانی کاملاً معنی‌دار بود ($p < 0.05$). همچنین اثر خطی اسانس هسته انگور و اکسید تیتانیوم و اثر درجه دوم اسانس بر مقدار ظرفیت آنتی‌اکسیدانی معنی‌دار بود. به طوریکه با افزایش مقدار اکسید تیتانیوم تا ۵/۱ درصد مقدار خاصیت آنتی‌اکسیدانی برابر با ۸/۷۴ می‌باشد. به دلیل معنی‌دار بودن اثر اسانس با افزایش مقدار اسانس تا ۲۵۰ ppm، ظرفیت آنتی‌اکسیدانی به شدت افزایش یافت ولی از غلظت ۲۵۰ ppm به بعد اثر اسانس روی این پاسخ غیر معنی‌دار بود ($p < 0.05$). بالا بودن مقدار ضریب تبیین ۹۹/۰ (R) هم نشان دهنده کارایی و صحت بالای مدل در پیش‌بینی رفتار ظرفیت آنتی‌اکسیدانی بود. نتایج تحقیقات دیگری نیز حاکی از افزایش قدرت آنتی‌اکسیدانی در اثر افزودن اسانس و عصاره گیاهی به ماتریس پروتئین فیلم‌ها می‌باشد [۲۴].

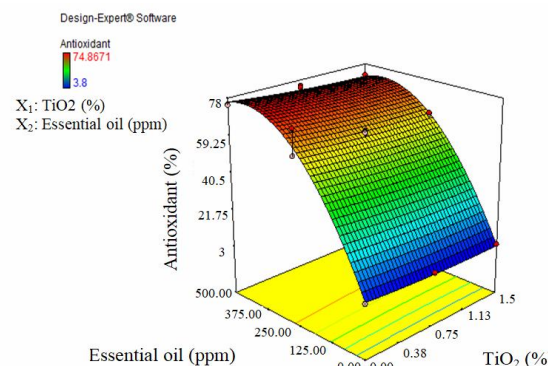


Fig 2 The effect of grape seed essential oil on antioxidant properties

۳-۴- آزمون عبور نور و شفافیت فیلم

شفافیت یک ویژگی بسیار مهم برای فیلم‌هایی است که به عنوان پوشش یا بسته‌بندی برای مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. تابش نور یکی از مهم‌ترین عوامل فساد مواد غذایی می‌باشد، برخی از محصولات به حدی نسبت به نور حساس‌اند که رنگ، بو و طعم آن‌ها با حداقل اکسیداسیون حاصل از تأثیرات نور دچار تغییرات شدیدی می‌شود. چالش عمده برای چنین محصولاتی محافظت از محتویات بسته در برابر ورود نور از منابع مختلف می‌باشد [۲۵]. همچنین شفافیت یک شاخص موثر و کارآمد در تعیین اطلاعات مربوط به اندازه ذرات پراکنده شده در ماتریکس شبکه پروتئینی است، به طوری که ذرات و گرانول‌های بزرگتر از

طول موج مرئی، مسیر عبور نور را مسدود نموده و باعث افزایش کدورت فیلم می‌شوند. با توجه به داده‌ها حاصل از شفافیت فیلم‌های نانوکامپوزیتی در شکل ۳، اثرات خطی، برهمکنش و درجه دوم اکسید تیتانیوم و اسانس روی میزان عبور نور و شفافیت معنی‌دار بود ($p < 0.05$). این در حالی است که اثر اکسید تیتانیوم روی این پاسخ بیشتر از اثر مقدار اسانس بود. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود عبور نور و شفافیت فیلم در کمترین مقدار نانو اکسید تیتانیوم (۷۵/۰٪) و اسانس هسته انگور (۲۵۰ ppm) می‌باشد. اما با افزایش مقدار اکسید تیتانیوم تا ۵/۱٪ و اسانس تا ۲۵۰ ppm، مقدار عبور نور و شفافیت به شدت کاهش می‌یابد و از ۷/۳۶۲ به ۹۰/۲۰ می‌رسد. به طوریکه کمترین میزان شفافیت در بیشترین مقدار اکسید تیتانیوم (۵/۱٪) بود. بیشترین عبور نور و شفافیت برابر با ۳۶۲/۰ بود که مربوط به فیلم خالص سدیم کازئینات است. مقدار ضریب تبیین ۹۹/۰ به دست آمده برای مقدار عبور نور و شفافیت نشان دهنده کارایی مدل در پیش‌بینی رفتار عبور نور و شفافیت با توجه به متغیرهای مستقل) اسانس هسته انگور و اکسید تیتانیوم بود. ظاهر مات و غیرشفاف در فیلم‌های کامپوزیتی بیانگر آن است که محتوی نانو ذرات اکسید تیتانیوم مسیر عبور نور را از میان شبکه فیلم مسدود می‌نماید و در نتیجه سبب کاهش شفافیت فیلم‌های کامپوزیتی دارای این نانو ذرات می‌شود. نتایج حاصل از این پژوهش با نتایج سودرودیت و همکاران (۲۰۰۹) که شفافیت فیلم‌های ایزوله پروتئین آب پنیر را در اثر افزودن سه نوع مختلف نانو ذرات اکسید تیتانیوم بررسی کردند مطابقت داشت [۲۶]. همچنین کری و همکاران در سال ۲۰۰۹ گزارش دادند که خواص نوری فیلم‌های خوراکی به ساختار داخلی شبکه تشکیل شده در طول خشک کردن فیلم، قابلیت مخلوط شدن فازها، رنگ بخش‌های افزوده شده، نوع دیسپرسیون و اندازه ذرات پراکنده بستگی دارد. شفافیت فیلم‌ها تحت تأثیر ضخامت فیلم‌ها قرار می‌گیرد [۲۷]. که نتایج به دست آمده از این تحقیق بیانگر این موضوع بود به طوری که نمونه خالص فیلم سدیم کازئینات با کمترین میزان ضخامت، نسبت به سایر نمونه‌ها از میزان شفافیت بالا و کدورت کمتری برخوردار بود. با افزودن نانو ذرات به نمونه خالص، ضخامت فیلم‌ها افزایش یافته و میزان شفافیت و عبور نور نمونه‌ها کمتر شد. با اضافه شدن اسانس هسته انگور به ترکیب

نمونه حاوی اسانس باغلظت ۵۰۰ ppm اسانس در روز صفر، عدد پراکسید پایین‌تری نسبت به نمونه حاوی اسانس با غلظت ۱۲۵ ppm داشته است. اما با گذشت زمان عدد پراکسید در نمونه پایدار سازی شده ۱۲۵ ppm با سرعت بیشتری نسبت به نمونه پایدارسازی شده ۵۰۰ ppm افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل کم بودن ترکیبات فنولی تاثیرگذار نسبت به غلظت ۵۰۰ ppm در این نمونه باشد. در همه روزهای مورد مطالعه، با افزایش غلظت اسانس (آنتی‌اکسیدان طبیعی) میزان عدد پراکسید به میزان کمتری افزایش یافته است به بیان دیگر به تأخیراندازی اکسایش و اثر آنتی‌اکسیدانی افزایش پیدا کرده که علت این مسئله را می‌توان بدین صورت توجیه و تفسیر کرد که توانایی آنتی‌اکسیدان‌ها در مهار اکسایش وابسته به غلظت می‌باشد. در بین نمونه‌ها، نمونه حاوی آنتی‌اکسیدان سنتتیک TBHQ دارای کمترین عدد پراکسید و نمونه حاوی اسانس با غلظت اسانس ۲۵۰ ppm دارای بیشترین مقدار عدد پراکسید بوده است. با این وجود مقدار اندیس پراکسید در نمونه‌های پایدار سازی شده با اسانس همواره کمتر از مقدار غیرقابل مصرف (۵ میلی اکی والان در کیلوگرم) بر اساس استاندارد ملی ایران شماره (۴۱۵۲) بوده است. سایکوز و دودو (۲۰۰۷) قدرت آنتی‌اکسیدانی عصاره فنولی کسورگومرا با آنتی‌اکسیدانی سنتزی TBHQ در روغن آفتابگردان مقایسه کردند و گزارش کردند که قدرت TBHQ در مهار محصولات اولیه اکسایش در روغن نسبت به عصاره سورگوم بالاتر است. با بررسی کلی نتایج می‌توان گفت که اسانس هسته انگور در غلظت ۵۰۰ ppm به خوبی توانسته تقریباً عملکردی شبیه با آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ داشته باشد [۳۱]. پان و همکاران (۲۰۰۷) در بررسی قدرت آنتی‌اکسیدانی عصاره اتانولی کورتکس فراکسنی در روغن بادام زمینی، غلظت‌های مختلف عصاره را با آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT در مدت ۲۴ ساعت در شرایط اکسیداسیون روغن مقایسه کردند و نتیجه گرفتند که با افزایش غلظت، میزان اکسیداسیون کاهش یافته و عصاره اتانولی در همه غلظت‌ها اثر آنتی‌اکسیدانی بهتری از BHT را داشته است [۳۲].

فیلم نیز، ضخامت فیلم های تولیدی نسبت به نمونه خالص فیلم سدیم کازئینات و نمونه های فاقد اسانس بیشتر بود که موجب افزایش کدورت و کاهش عبور نور فیلم ها شد. گلیسرول استفاده شده در تهیه فیلم نیز باعث کاهش کدورت و افزایش عبور نور در فیلم ها می‌شود. گلیسرول به علت داشتن اندازه کوچک، وارد فضای بین زنجیره های پلیمر شده و نیروهای بین زنجیره ها را تضعیف کرده و باعث افزایش فضای بین زنجیره ها می‌شود. بنابراین، این امر احتمالاً باعث کاهش مقدار نور جذب شده توسط ذرات پلیمر شده و به دنبال آن کدورت نیز کاهش پیدا می‌کند [۲۸].

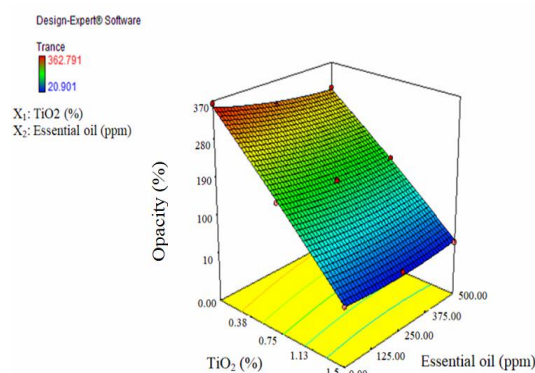


Fig 3 Simultaneous effect of Nano titanium oxide and grape seed essential oil on Opacity of film

۳-۵- آزمون بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلمهای بیونانو کامپوزیتی در نمونه روغن زیتون

۳-۵-۱- عدد پراکسید

عدد پراکسید به عنوان شاخص اولیه اکسایش مطرح بوده، که در درجه حرارت‌های بالا ناپایدار بوده و به سهولت به مخلوطی از ترکیبات فرار آلدئید تبدیل می‌شود، بنابراین عدد پراکسید نمی‌تواند معیار مناسبی جهت تعیین پیشرفت واقعی اکسایش باشد [۲۹]. تغییرات عدد پراکسید در جدول ۱ نشان داده شده است. عدد پراکسید با گذشت زمان افزایش می‌یابد این افزایش در میزان عدد پراکسید را می‌توان به تشکیل هیدرو پراکسیدها یعنی محصولات اولیه اکسایش نسبت داد [۳۰].

Table 1 Comparison of the effect of synthetic antioxidant and grape seed essential oil in different concentrations on Virgin olive oil peroxide number

Day 60	Day 45	Day 30	Day 15	Day 0	Concentration of essential oil
2.9±0.46 ^e	2.2±0.04 ^e	1.3±0.47 ^b	1.6±0.56 ^d	0.6±0.58 ^b	The film contains 125 ppm of essential oil
2.7±0.24 ^d	2.1±0.09 ^c	1.3±0.31 ^c	1.6±0.61 ^d	0.7±0.34 ^c	The film contains 250 ppm of essential oil
2.2±0.33 ^c	2.2±0.17 ^d	1.5±0.81 ^d	1.3±0.29 ^c	1.3±0.19 ^d	The film contains 375 ppm of essential oil
2.1±0.37 ^c	2.2±0.2 ^d	1.7±0.05 ^e	1.3±0.34 ^c	1.3±0.22 ^d	The film contains 500 ppm of essential oil
1.2±0.72 ^a	1.1±0.34 ^a	0.57±0.15 ^a	0.5±0.83 ^a	0.4±0.74 ^a	TBHQ 100 ppm

*Mismatched letters in each column indicate significant differences (P < 0.05).

با سایر نمونه‌ها دارای عدد اسیدی کمتری بوده است اما این تفاوت چندان چشم‌گیر نبوده است و می‌توان اینگونه بیان نمود که نمونه پایدارسازی شده‌ها اسانس در مقایسه با آنتی‌اکسیدان TBHQ در شرایط نگهداری تقریباً یکسان عمل کرده است. همچنین نتایج این آزمون نشان داد با افزایش زمان نگهداری، تفاوت در عدد اسیدی نمونه‌های در تماس با فیلم‌های حاوی اسانس، بیشتر می‌شود. این امر نشان دهنده‌ی این حقیقت است که نفوذ روغن به داخل بستر بیوپلیمر و انتشار آنتی‌اکسیدان از آن به داخل روغن، در مدت زمان‌های کوتاه رخ نداده و به حداکثر ۱۵ روز زمان نیاز دارد. بنابراین استفاده از فیلم فعال می‌تواند آنتی‌اکسیدان را نه در مراحل اولیه نگهداری بلکه پس از گذشت زمان‌های طولانی‌تر که احتمال فساد اکسیداتیو افزایش پیدا می‌کند آزاد کرده و بنابراین ماندگاری روغن را برای مدت زمان بیشتری افزایش دهد.

۳-۵-۲- عدد اسیدی

عدد اسیدی از شاخص‌های مهم کیفی روغن در شرایط ذخیره‌سازی می‌باشد. عدد اسیدی با گذشت زمان روند افزایشی داشته است (جدول ۲). نمونه حاوی اسانس با غلظت ۵۰۰ ppm کمترین عدد اسیدی را داشته است. در نتیجه فساد هیدرولیتیکی و اکسیداسیون روغن مولکول تری‌آسیل‌گلیسرول به گلیسرول و اسیدهای چرب آزاد تجزیه می‌شود در نتیجه عدد اسیدی روغن افزایش می‌یابد. نمونه‌های حاوی غلظت‌های مختلف اسانس هسته انگور تا روز پانزدهم عدد اسیدی مشابه داشته و بعد از آن عدد اسیدی نمونه‌ها افزایش یافت. بطوریکه نمونه‌های حاوی ۳۷۵ و ۵۰۰ ppm به ترتیب ۰/۲۷ و ۰/۲۸ در روز ۶۰ کمترین افزایش را در بین عدد اسیدی نمونه‌ها داشتند. باینوجود، عدد اسیدی نمونه‌ها از نظر آماری در سطح (P < ۰/۰۵) تفاوت معنی‌داری ندارند. هرچند روغن حاوی اسانس ۵۰۰ ppm در مقایسه

Table 2 Comparison of the effect of synthetic antioxidant and grape seed essential oil in different concentrations on Acidic number of virgin olive oil

Day 60	Day 45	Day 30	Day 15	Day 0	Concentration of essential oil
0.32±0.46 ^c	0.028±0.01 ^d	0.27±0.26 ^d	0.22±0.29 ^b	0.17±0.08 ^c	The film contains 125 ppm of essential oil
0.32±0.54 ^c	0.28±0.01 ^d	0.27±0.22 ^d	0.22±0.18 ^a	0.17±0.01 ^b	The film contains 250 ppm of essential oil
0.28±0.68 ^b	0.025±0.01 ^b	0.25±0.01 ^c	0.22±0.49 ^c	0.17±0.24 ^d	The film contains 375 ppm of essential oil
0.27±0.52 ^a	0.22±0.01 ^a	0.22±0.01 ^a	0.22±0.53 ^c	0.17±0.02 ^b	The film contains 500 ppm of essential oil
0.32±0.49 ^c	0.27±0.01 ^c	0.27±0.02 ^d	0.26±0.71 ^e	0.17±0.21 ^d	TBHQ 100 ppm

*Mismatched letters in each column indicate significant differences (P < 0.05).

اسید بیانگر مراحل ثانویه‌ی اکسایش است که سبب ایجاد طعم بد در روغن اکسید شده می‌شود. مالون‌آلدهید، آلدهیدی است که به طور عمده در اثر تجزیه اسیدهای چرب چند غیراشباعی تشکیل می‌شود. در اندازه‌گیری اندیس تیوباریتوریک اسید، مالون‌آلدهید با تیوباریتوریک اسید واکنش می‌دهد. بنابراین میزان تیوباریتوریک طی اکسایش افزایش می‌یابد. طی اکسایش ممکن

۳-۵-۳- تیوباریتوریک اسید

گاهی به دلیل گسترش فساد روغن، محصولات اولیه اکسایش مانند هیدروپراکسیدها به آلدهیدها و کتون‌ها تجزیه شده و عدد پراکسید کاهش می‌یابد، بنابراین جهت تشخیص و اندازه‌گیری محصولات ثانویه حاصل از اکسایش مانند آلدهیدها و کتون‌ها آزمایش تیوباریتوریک اسید انجام می‌شود. عدد تیوباریتوریک

اسید مربوط به نمونه حاوی اسانس با غلظت ۱۲۵ppm و بیشترین میزان تیوباربیتریک اسید نیز مربوط به نمونه حاوی اسانس با غلظت ۵۰۰ppm بود که مقدار آن در روز ۶۰ ام، ۰/۵۲ که بیشترین مقدار را در بین نمونه‌ها داشت.

است آلدئیدها خود اکسید شده و به اسیدهای کربوکسیلیک تبدیل شوند که در این صورت میزان تیوباربیتریک اسید کاهش خواهد یافت [۳۳]. مانند آنچه در نمونه کنترل در روز ۶۰ انبارداری مشاهده شد (جدول ۳). کمترین میزان تیوباربیتریک

Table 3 Comparison of the effect of synthetic antioxidant and grape seed essential oil in different concentrations on thiobarbituric acid

Day 60	Day 45	Day 30	Day 15	Day 0	Concentration of essential oil
0.04±0.69 ^b	0.04±0.21 ^b	0.03±0.01 ^b	0.01±0.08 ^b	0.01±0.21 ^a	The film contains 125 ppm of essential oil
0.06±0.19 ^c	0.06±0.07 ^c	0.05±0.48 ^c	0.04±0.51 ^c	0.04±0.63 ^b	The film contains 250 ppm of essential oil
0.4±0.38 ^d	0.4±0.17 ^d	0.3±0.34 ^e	0.2±0.74 ^d	0.1±0.49 ^c	The film contains 375 ppm of essential oil
0.5±0.02 ^f	0.5±0.74 ^f	0.4±0.86 ^f	0.2±0.69 ^d	0.1±0.53 ^c	The film contains 500 ppm of essential oil
0.3±0.15 ^d	0.3±0.17 ^d	0.2±0.74 ^d	0.1±0.14 ^e	0.1±0.06 ^d	TBHQ 100 ppm

*Mismatched letters in each column indicate significant differences (P < 0.05).

A Review. In "Innovations in Food Packaging (J. H. Han, ed.), pp. 213-255. Academic Press, San Diego.

- [3] Rhim, J. W., and Ng, P. K. 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 47, pp: 411-433.
- [4] Lee, K.Y., Shim, J., Lee, H.G. 2004. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. *Carbohydrate Polymers*. 56(2), pp: 251-254.
- [5] Daineli, D., Gontard, N., Spyropoulos, D., Zondervan van den Beuken, E., and Tobback, P. 2008. Active and intelligent food packaging: legal aspect and safety concerns. *Trends in Food Science and Technology* 19, pp: 103-112.
- [6] Gennadios, A., Hanna, M.A., Kurth, L.B. 1997. Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: a review. *LWT-Food Science and Technology*. 30(4), pp: 337-350.
- [7] Lim, G. O., Jang, S., and Song, K. B. 2010. Physical and antimicrobial properties of elidium corneum/nano-clay composite film containing grapefruit seed extract or thymol. *Food Engineering Journal*. 98, pp: 415-420.
- [8] Zhou, A., Wang, S.Y., and Gunasekaran, S. 2009. Preparation and Characterization of Whey Protein Film Incorporated with TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Nano scale Food Science, Engineering and Technology*. 74(7), pp: 50-56.

۴- نتیجه گیری کلی

بررسی خواص آنتی‌اکسیدانی اسانس هسته انگور نشان داد، که می‌توان این گیاه را به عنوان منبع جدیدی از آنتی‌اکسیدان‌ها معرفی نمود و به عنوان جایگزینی برای آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی در صنایع غذایی و دارویی استفاده نمود. در این پژوهش با توجه به نتایج آزمون‌های مربوط به اکسایش روغن فیلم حاوی ۵۰۰ppm اسانس به عنوان فیلم بهینه که نتایجی تقریباً برابر با آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ داشت انتخاب شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اسانس هسته انگور به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی، توانایی واکنش با رادیکال‌های حاصل از اکسایش لیپیدها را داشته و موجب قطع واکنش‌های زنجیری و افزایش زمان اکسیداسیون کند و کاهش سرعت اکسایش خود به خودی می‌شود و می‌توان اسانس هسته انگور را به عنوان منبعی از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی جایگزین آنتی‌اکسیدان سنتزی برای جلوگیری از اکسایش روغن‌ها و غذاهای حاوی روغن استفاده نمود.

۵- منابع

- [1] Sanchez-Garcia, M.D., and Lagaron, J.M. 2010. Novel clay-based nanobiocomposites of biopolyesters with synergistic barrier to UV light, gas, and vapour. *Journal of Applied Polymer Science*. 118, pp: 188-199.
- [2] Han, J. H. 2014. *Edible Films and Coatings:*

- properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloid*. 24, pp: 770-775.
- [20] Rao. A.V., Agarwal. S. 1998. Bioavailability and in vivo antioxidant properties of lycopene from tomato products and their possible role in the prevention of cancer. *National Center for Biotechnology Information*. 31(3), pp:199-203.
- [21] Kim. Y., Choi. Y., Ham. H., Jeong. H.S., Lee. J. 2012. Antioxidant and cytoprotective effects of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from defatted grape seed in pc12 cells. *Journal of Medicinal Food*. 15, pp:490-94.
- [22] Azami. S., RufeighariNeghad. L. 2019. The Effect of Red Grape Pomace Powder Replacement on Physical Characteristics and Acrylamide Content of Biscuit. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology*. 14 (1), pp: 109-117.
- [23] Dashipour, A., Razavilar, V., Hosseini, H., Shojaee-Aliabadi, S., German, J. B., Ghanati, K. and Khaksar, R. 2015. Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing Zataria multiflora essential oil, *International Journal of Biological Macromolecules*. 72, pp: 606-613.
- [24] Moradi, M and Tajik, H, RazaviRohani, Oromiehie, A & Malekinejad, H, Aliakbarlu, Hadian. 2012. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract. *LWT - Food Science and Technology*. 46, pp: 477-484.
- [25] Oleyayi, Amir., Ghanbarzadrh, Babak., Moayedi, Aliakbar., Poursani, Parisa., and Khatameyan, Masomeh. 2015. Production and investigation of nanostructures and physicochemical properties of biocomposite starch film containing TiO₂ nanoparticles. *Quarterly Journal of Modern Food Technology*, 2(8), pp: 87-101.
- [26] Sothornvit, R., Rhim, j., Hong, s. 2009. Effect of nano-clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films, *Journal of Food Engineering* 91, pp: 468-473.
- [9] Cosgrove, J. P., Church, D., Fand Pryor, W. A. 1987. The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Sci Technol Lipids*. 22(5), pp: 299-304.
- [10] Pokorny, J. 2007. Are natural antioxidants better – and safer – than synthetic antioxidants? *Sci Technol Lipids*. 22(5), pp: 109, 629-642.
- [11] Almasi. H., Ghanbarzadeh. B., Dehghannia. J., Entezami. A., and Khosroshahi Asl. A. 2015. Study of the effect of temperature and the presence of nano-enhancer on the migration of TBHQ antioxidant from polylactic acid-based active nanocomposite film. *Journal of Iranian Biosystem Engineering*. 46 (3), pp: 235-243.
- [12] Iqbal, S. and Bhangar, M., 2007. Stabilization of sunflower oil by garlic during accelerated extract storage. *Food Chemistry*, 100, pp: 246-254.
- [13] Luque-Rodríguez. J.M, Luque de Castro. M.D, P.Pérez-Juanb. 2005. Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane. *Talanta*, 68(1), pp: 126-130.
- [14] Karami Moghaddam, A., Friday Imam, Z., and Yassini, S. 2014. Investigation of physical, mechanical, inhibitory, and antimicrobial properties of sodium caseinate film containing pomegranate peel extract, *Iranian Biosystems Engineering Journal*. 45(2), pp: 121-130.
- [15] Rehman, Z., Habib, F. and Shah, W. H. 2004. Utilization of potato peels extract as a natural antioxidant in soy bean oil. *Food Chemistry*. 85(2), pp: 215-220.
- [16] Rhim, j. W., Lee, S. B., and Hong, S. I. 2011. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite Films: the effect of clay type. *Journal of food science* 76, pp: 40-48.
- [17] Abdollahi. M., Rezaei, M., and Farzi, G. 2012. A novel bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanolay into chitosan. *Juornal of food Engineering*. 111, pp: 343-350.
- [18] Salta FN, Mylona A, Chiou A, Boskou G and Andrikopoulos NK. 2007. Oxidative stability of edible vegetable oils enriched in polyphenols with olive leaf extract. *Food Science and Technology International* 13(6), pp: 413-421
- [19] Siripatrawan, U., Harte, B. 2010. Physical

- new trends and challenges. *Progress in Lipid Research*. 46(5), pp: 244-282.
- [31] Sikwese K, F.E., Duodu, G. 2007. Antioxidant effect of a crude phenolic extract from sorghum bran in sunflower oil in the presence of ferric ions, *Food Chemistry*. 104 (1), pp: 324-331.
- [32] Pan, Y., Zhu, J., Wang, H., Zhang, X., Zhang, Y., He, C., Ji, X. and Li, H. 2007. Antioxidant activity of ethanolic extract of *Cortex fraxini* and use in peanut oil. *Food Chemistry*, 103(3), pp: 913-918.
- [33] Atarés, L., De Jess, C., Talens, P., Chiralt, A. 2010. Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*. 99, pp: 384-391.
- [27] Kerry C. Huber, Milda Embuscado. 2009. Edible Films and Coatings for Food Applications, *Food Science and Nutrition*, pp: 1-90
- [28] MonjezbMarvdashti, L., Yavarmanesh, M., and Kouchaki, A. 2017. The effect of different concentrations of glycerol on the properties of polyvinyl alcohol-*Alyssum homolocarpum* gum composite film. *Iranian Journal of Food Science and Technology Research*. 12(5), pp: 677-663.
- [29] Yaghmur, A., Aserin, A., Mizrahi, Y., Nerd, A. and Garti, N. 2001. Evaluation of Argan Oil for Deep-Fat Frying. 17(1), pp: 42-7.
- [30] Laguerre, M., Lecomte, J. & Villeneuve, P. 2007. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: existing methods,



Investigation of some physical properties and antioxidant activity of biodegradable sodium caseinate film containing titanium nanoxide and grape seed essential oil and its effect on the oxidative resistance of virgin olive oil

Hemmati, H. ¹, Ashrafi Yorghanlu, R. ^{2*}, Pirouzifard, M. ³

1. Master of Food Science and Technology, Instructor of Food Industry Department of Urmia Girls' Technical School, West Azerbaijan University of Technology.
2. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Urmia Girls' Technical School, West Azerbaijan University of Technology.
3. Master of Food Science and Technology, Instructor of Food Industry Department of Urmia Girls' Technical School, West Azerbaijan University of Technology.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate some physicochemical properties and antioxidant activity of biodegradable film prepared from sodium caseinate containing titanium nanoxide and grape seed essential oil and its effect on the oxidative resistance of olive oil. Antioxidants are added to oil to delay oxidation. According to previous studies, the carcinogenicity of traditional antioxidants has led to a reduction in their use and their replacement with natural antioxidants. For this purpose, bionanocomposite films based on sodium caseinate at different levels of titanium nanoxide (zero, 0.38, 0.75, 1.3 and 1.5% w/w) and grape seed essential oil at five levels (zero, 125, 250, 375 and 500 ppm) were prepared. The results showed that the addition of titanium nanoxide and grape seed essential oil increased the thickness and opacity of the films and reduced the light transmission through the films and thus their opacity. The film containing 1.5% of titanium nanoxide and 500 ppm of essential oil had the highest turbidity and thickness among other samples. With increasing the concentration of grape seed essential oil, the antioxidant properties of the films also increased, so that the film containing 500 ppm of essential oil showed 78% antioxidant activity.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2021/ 01/ 14
Accepted 2021/ 05/ 08

Keywords:

Sodium caseinate,
Titanium nanoxide,
Grape seed essential oil,
Olive oil.

DOI: 10.22034/FSCT.19.128.353
DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.128.2.7

*Corresponding Author E-Mail:
r.ashrafi1@yahoo.com