

بررسی خصوصیات نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون-دی‌اکسیدتیتانیوم به عنوان نانو جاذب اکسیژن در بسته‌بندی فعال مواد غذایی در حضور پرتو UV-C

فاروق خلیفه‌زاده^۱ و ایمان شهابی قهفرخی^{۲*}

تاریخ دریافت: ۹۶/۹/۱۸

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۱۶

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

^۲ استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

*مسئول مکاتبه: Email: i.shahabi@znu.ac.ir

چکیده

زمینه مطالعاتی: به نظر می‌رسد تا سال ۲۰۵۰ جمعیت جهان حدود ۵۰ درصد افزایش می‌یابد. از این رو به منظور مقابله با افزایش ناگهانی جمعیت و تأمین نیازهای اولیه غذایی، بشر به دنبال راه‌هایی برای افزایش بهره‌وری، کاهش ضایعات مواد غذایی و کاهش مصرف انرژی است. اکسیژن به عنوان یکی از مهم‌ترین علل فساد مواد غذایی و کشاورزی موجب تخریب عطر، طعم، رنگ و خصوصیات تغذیه‌ای آنها می‌شود. بنابراین به منظور حذف اکسیژن و افزایش عمر مفید مواد غذایی در بسته‌بندی آنها، از روش‌هایی مانند پر کردن تحت خلأ، پر کردن داغ، تزریق گاز خنثی و بسته‌بندی با اتمسفر اصلاح شده استفاده می‌شود. یکی از بهترین روش‌های کاهش اثرات نامطلوب اکسیژن، توسعه جاذب‌های اکسیژن در بسته‌بندی مواد غذایی است. **هدف:** در این پژوهش به دنبال توسعه نانو جاذب اکسیژن مبتنی بر فعالیت فتوکاتالیستی نانو دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی بستر الکتروریسی شده پلی‌کاپرولاکتون به عنوان جاذب اکسیژن در بسته‌بندی مواد غذایی بودیم. **روش کار:** در این پژوهش با استفاده از روش الکتروریسی محلولی از پلی‌کاپرولاکتون و مقادیر مختلف نانو دی‌اکسید تیتانیوم (۱٪، ۳٪ و ۵٪) در حلالی متشکل از کلروفرم-متانول، نانو جاذب اکسیژن تهیه شد. پس از ارزیابی نانوالیاف‌ها از لحاظ ریزساختار، محتوای مواد فرار و تخلخل، هر یک از این نانو الیاف در یک محفظه مناسب در معرض پرتوی فرابنفش C قرار داده شدند. تغییرات میزان اکسیژن درون محفظه در طی مدت ۷۲ ساعت اندازه‌گیری شد. **نتایج:** با افزایش میزان نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم درون نانوالیاف، قابلیت جذب اکسیژن، تخلخل و میانگین قطر نانوالیاف افزایش یافت. از سوی دیگر با افزایش میزان نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم میزان ترکیبات فرار در نانوالیاف کاهش یافت. **نتیجه‌گیری نهایی:** نانوالیاف حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در معرض تابش پرتوی فرابنفش C، می‌تواند به عنوان یک جاذب اکسیژن در بسته‌بندی مواد غذایی حساس به اکسیژن به کار گرفته شود.

واژگان کلیدی: پلی‌کاپرولاکتون، نانوالیاف، نانودی‌اکسید تیتانیوم، الکتروریسی، جاذب اکسیژن، پرتو فرابنفش

مقدمه

در سال‌های اخیر افزایش روند رشد جمعیت، کاهش مزارع کشاورزی و منابع آبی به‌عنوان یکی از مشکلات جهانی شناخته شده است (تیلان و همکاران ۲۰۰۲، مسگران و همکاران ۲۰۱۷). از این رو محققان به دنبال راهکارهایی برای رفع نیازهای اولیه بشر (آب، غذا، پوشاک و غیره) و مقابله با شوک ناگهانی فقر در جوامع بین‌المللی در آینده هستند (کانفورت ۲۰۱۱). مطابق با آمارهای سازمان فائو حدود یک سوم از محصولات غذایی سالانه در جهان از بین می‌رود (کوکسی ۲۰۱۰). یکی از مهم‌ترین عوامل آن، گاز اکسیژن است (گایکویید و همکاران ۲۰۱۷). اکسیژن به عنوان یکی از عوامل فساد شیمیایی به‌طور مستقیم و غیرمستقیم باعث تغییرات قابل توجهی در تمام خصوصیات مواد غذایی از جمله: طعم، رنگ، ارزش تغذیه‌ای و ایمنی مواد غذایی می‌شود (گایکویید و همکاران ۲۰۱۷، سچلو ۲۰۱۵). این تغییرات به‌طور مستقیم بر روی دیدگاه مشتریان اثر نامطلوب می‌گذارد و موجب کاهش بازارپسندی محصولات می‌شود.

گاز اکسیژن به طور مستقیم در صنایع روغن با اکسیداسیون اسیدهای چرب غیراشباع (شهیدی و زهونگی ۲۰۱۰، رابرتسون ۲۰۰۹)، در گوشت با اکسیداسیون میوگلوبین قرمز و تولید مت‌میوگلوبین قهوه‌ای، اکسیداسیون پروتئین گوشت و از بین بردن اسیدآمین‌های ضروری و کاهش قابلیت هضم آن‌ها (لیمبو و همکاران ۲۰۱۳، لاند و همکاران ۲۰۱۱)، در صنایع آبمیوه و کنسرو با اکسیداسیون ویتامین ث، موجب تغییرات نامطلوب و جبران‌ناپذیری در مواد غذایی می‌شود (سچلو ۲۰۱۵). از سوی دیگر، گاز اکسیژن سبب تشدید تنفس میوه‌ها و سبزی‌های تازه، قهوه‌ای شدن آنزیمی میوه‌های برش‌خورده، تغییر رنگ رنگدانه‌های میوه‌ها و سبزی‌های فرآوری شده و کاهش ویتامین ث

می‌شود (برودی و همکاران ۲۰۰۱، برودی و همکاران ۱۹۹۵).

علاوه بر این اکسیژن به‌طور غیرمستقیم موجب رشد میکروارگانیسم‌های هوازی از جمله باکتری‌ها، مخمرها و کپک‌ها، ازدیاد تخم حشرات و رشد آن‌ها، ایجاد ضرر و زیان فراوان در بیشتر انبارهای مواد غذایی و صنعت نانویی می‌شود (بدبک و همکاران ۲۰۱۶، برودی و همکاران ۲۰۰۱).

از این رو، در دو دهه گذشته برای جلوگیری از چنین اثرات نامطلوب و افزایش عمر ماندگاری مواد غذایی حساس به اکسیژن، از روش‌هایی مانند: پرکردن تحت خلاء، تزریق گاز خنثی، داغ پرکردن، بسته بندی با اتمسفر اصلاح شده^۱ به منظور کاهش یا حذف اکسیژن در بسته بندی مواد غذایی استفاده شده است (راموس و همکاران ۲۰۱۵، شین و همکاران ۲۰۱۱). در این میان تکنولوژی پرکردن تحت خلاء فقط می‌تواند تا یک درصد از اکسیژن قسمت فوقانی داخل بسته بندی را حذف کند، در حالی که امکان آلودگی ثانویه ناشی از دربندی ناقص یا وجود نشتی در دیواره بسته بندی وجود دارد. امروزه برای رفع این عیب در بسته بندی از جاذب‌های اکسیژن استفاده می‌شود (گاستاوسون و همکاران ۲۰۱۱، کری و همکاران ۲۰۰۶).

جاذب اکسیژن^۲ در اصطلاح به ماده شیمیایی یا آنزیمی اطلاق می‌شود، که با گنجاندن آن در داخل بسته بندی مواد غذایی با اکسیژن داخل مواد غذایی یا اکسیژنی که از طریق دیواره بسته وارد شده، واکنش می‌دهد و غلظت اکسیژن داخل بسته بندی را کاهش می‌دهد (گاستاوسون و همکاران ۲۰۱۱، کری و همکاران ۲۰۰۶). جاذب‌های اکسیژن بر اساس مکانسیم خود به ترکیبات اکسایشی بر پایه آنتی‌اکسیدان‌ها، فلزات (مانند پودر آهن)، ویتامین‌ها (ویتامین ث)، آنزیم‌ها (آنزیم‌های گلوکزاکسیداز و الکل اکسیداز)، اسیدهای چرب غیراشباع (اسید اولئیک و اسید لینولنیک) و کاتالیزورها (پلاتین)، تقسیم بندی می‌شوند

² . Oxygen scavenger

¹ . Modified Atmosphere Packaging

(دیمچوا ۲۰۱۵، لیمبو و خانقان ۲۰۱۴). این جاذب‌ها به شکل فیلم‌های پلیمری، کیسه‌های کوچک پودری^۱ در صنایع غذایی استفاده می‌شوند (برودی و همکاران ۲۰۰۱). ولی به دلیل احتمال خورده شدن کیسه‌های کوچک پودری جاذب اکسیژن توسط کودکان، نیاز اکثر آنها به رطوبت جهت فعال شدن و زمان فعال شدن طولانی آن‌ها موجب محدود شدن استفاده این نوع جاذب‌ها در بسته‌بندی مواد غذایی شده است (کایکود و همکاران ۲۰۱۷، تلسیان و همکاران ۲۰۱۷).

نگرانی‌های روزافزون پیرامون انباشتگی زباله‌های پلاستیکی در محیط زیست و زیست تخریب‌ناپذیری آن‌ها (الماسی و همکاران ۲۰۱۰، گودرزی و همکاران، ۱۳۹۵)، موجب شده است در سال‌های اخیر بیوپلیمرهای زیست تخریب‌پذیری چون پلی‌ساکاریدها (نشاسته، سلولز)، پروتئین‌ها (سویا و آب‌پنیر)، لیپیدها و مشتقات پلیمری دیگری مانند پلی‌کاپرولاکتون به منظور رفع مشکلات زیست‌محیطی توجه محققان را به خود جلب کند (گودرزی و همکاران ۲۰۱۷، باشی و همکاران ۲۰۱۶، عظیمی و همکاران ۲۰۱۴). پلی‌کاپرولاکتون یک پلیمر نیمه بلوری، آب‌گریز، غیرسمی و زیست‌تخریب‌پذیری است که انعطاف‌پذیری بالا در برابر خصوصیات فیزیکی و مکانیکی دارد. این پلیمر همچنین توانایی بالایی در مخلوط شدن با سایر پلیمرها را دارا می‌باشد (عظیمی و همکاران ۲۰۱۴).

دی‌اکسید تیتانیوم پودر سفید رنگ، غیرسمی، سازگار با محیط‌زیست و دارای سه فاز کریستالی آناتاز^۲، روتایل^۳ و بروکیت^۴ است (گودرزی و همکاران ۲۰۱۷). فاز آناتاز دارای گاف انرژی حدود ۳/۲ الکترون ولت و تنها ساختار دی‌اکسید تیتانیوم است که دارای فعالیت فوتوکاتالیزوری می‌باشد (کلوز و همکاران ۲۰۱۵). دی‌اکسید تیتانیوم در حضور پرتو فرابنفش در اثر برانگیختگی، الکترون از نوار

ظرفیت^۵ به نوار هدایت^۶ مهاجرت می‌کند و موجب تشکیل زوج الکترون-حفره می‌شود (لیو و همکاران ۲۰۱۵، کلوز و همکاران ۲۰۱۵). این خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم همراه با ترکیبات پلیمری زیست تخریب‌پذیر به شکل‌های مختلف از جمله نانوالیاف و غیره، در سال‌های اخیر کاربرد فراوانی در صنایع تصفیه آب، پزشکی، لوازم آرایشی، بهداشتی و صنایع غذایی پیدا کرده است (لیاو و همکاران ۲۰۱۲).

معمولاً امروزه نانوالیاف‌ها با استفاده از دو روش متبلورشدن و الکتروریسی تولید می‌شوند. به دلیل طولانی بودن زمان تولید نانوالیاف به روش متبلورشدن، روش الکتروریسی بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است (تانگ و همکاران ۲۰۱۶). الکتروریسی یکی از فناوری‌های رایج و اقتصادی در ساخت نانوذرات است. امروزه برای تولید نانوالیاف پلیمری به منظور آرایش دادن به الیاف، موازی‌سازی و افزایش دادن نسبت سطح به حجم نانوالیاف‌ها از روش الکتروریسی استفاده می‌شود (خام‌فروش و همکاران ۲۰۰۹، همدانیان و همکاران ۲۰۱۱).

میلز و همکاران در سال ۲۰۰۶ به بررسی قابلیت جذب اکسیژن توسط دی‌اکسید تیتانیوم در یک بستر پلیمری متشکل از اتیل سلولز همراه تری‌اتانول‌آمین به عنوان عامل کاهنده الکترون پرداختند. نتایج این پژوهش نشان داد که فیلم کامپوزیتی مذکور قادر است اکسیژن را با سرعت متوسط ۰/۱۷ در یک دوره ۲۴ ساعته جذب و از دسترس خارج کند (میلز و همکاران ۲۰۰۶).

در این پژوهش، برای نخستین بار امکان تولید نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون-دی‌اکسید تیتانیوم به روش الکتروریسی بررسی شده است و خصوصیات آن به عنوان یک نانوجاذب اکسیژن در حضور نور UV-C در بسته‌بندی فعال مواد غذایی مورد بررسی قرار گرفته است.

4. Brookite

5. Valence band

6. Conduction band

1. powder sachet packaging

2. Anatase

3. Rutile

مواد و روش‌ها

پلیمر پلی‌کاپرولاکتون با وزن مولکولی متوسط (۸۰ کیلودالتون) از شرکت سیگما-آلد ریچ (آمریکا)، پودر نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم به شکل کریستال‌های آاناتاز با قطر متوسط ۱۵-۲۵ nm از شرکت نانوشل آل ال سی (آمریکا)، حلال کلروفرم با خلوص ۹۹/۸٪ و متانول با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت مرک (آلمان) خریداری شده است.

آماده‌سازی محلول‌های پلی‌کاپرولاکتون-دی‌اکسید-تیتانیوم

محلول‌های ۱۵٪ (وزنی/حجمی) پلی‌کاپرولاکتون در حلال‌های کلروفرم-متانول به نسبت ۴ به ۱ (حجمی/حجمی) تهیه گردید. این محلول‌ها در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت بر روی هیتر استیرر هم‌زده شدند. سپس به منظور تهیه محلول‌های نانوالیاف پلی-کاپرولاکتون-دی‌اکسیدتیتانیوم، سوسپانسیون نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (در سه غلظت ۱٪، ۳٪ و ۵٪ وزن پلی-کاپرولاکتون) در حلال‌های کلروفرم-متانول با همان نسبت فوق، به‌طور جداگانه تهیه شد. به منظور پخش یکنواخت نانوذرات، به مدت ۳۰ دقیقه در درون حمام اولتراسوند (Bandelin Sonorex Digitec DT31) (آلمان) با توان ۷۰ W، تحت تیمار امواج فراصوت قرار گرفتند. آنگاه سوسپانسیون نانوذرات به آرامی به محلول‌های پلی-کاپرولاکتون (به‌جزء نمونه شاهد) اضافه شد. سپس محلول‌ها به مدت ۱ ساعت دیگر بر روی هیتر هم‌زن‌دار هم‌زده شدند.

تهیه نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون حاوی نانوذرات دی-اکسیدتیتانیوم

تولید نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون با استفاده از دستگاه الکتروریسی شرکت فناوران نانومقیاس (ایران) انجام شد. ۵ ml از محلول مورد نظر داخل سرنگ دستگاه ریخته شد. تمام محلول‌های پلی‌کاپرولاکتون حاوی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در شرایط یکسان، با سرعت چرخش جمع‌کننده ۱۰۰۰ rpm، سرعت تغذیه ۰/۶ ml/h،

گیج سرنگ ۲۳، فاصله تعیین شده بین نازل و جمع‌کننده ۱۵۰ mm، ولتاژ ۲۲ kV در دما و رطوبت محیط تهیه شده است. نانوالیاف در ابعاد ۱۵۰ mm × ۱۰۰ mm روی ورق نازک آلومینیومی، الکتروریسی و جمع‌آوری شد.

بررسی زیرساختار نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون حاوی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم

برای بررسی مورفولوژی سطحی نانوالیاف ابتدا آن‌ها را به کمک چسب مخصوص بر روی پایه آلومینیومی چسبانده و به وسیله دستگاه پوشش‌دهنده KYKY (چین) به مدت ۵ دقیقه با طلا پوشش داده شد. تصویربرداری از نمونه‌های نانوالیاف به وسیله یک میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل AIS2100، شرکت Erontechologies (کره جنوبی) با ولتاژ ۲۰ kV، به منظور بررسی اندازه قطر نانوالیاف‌ها انجام گرفت. ابعاد نانو الیاف تولید شده به وسیله نرم افزار Image J در حداقل ۱۰۰ نقطه تصادفی اندازه گیری شد.

اندازه‌گیری محتوای ترکیبات فرار در نانوالیاف

با توجه به نگرانی که در خصوص باقیمانده حلال‌های کلروفرم و متانول از نانو الیاف به ماده غذایی وجود دارد. محتوای ترکیبات فرار (VC) موجود در نانو الیاف اندازه گیری شد. به این منظور قطعات ۲۰ mm × ۲۰ mm از هر نمونه از نانوالیاف بریده و توزین شدند (W_1). سپس قطعات نانوالیاف‌ها درون آون آزمایشگاهی، در دمای ۵۰°C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده و سپس توزین شدند (W_2). محتوای مواد فرار در نمونه‌های نانوالیاف در سه تکرار بر اساس مقدار اختلاف وزن نمونه‌های نانوالیاف با استفاده از رابطه ۱ اندازه‌گیری شد.

$$VC = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad [1]$$

اندازه‌گیری میزان تخلخل در نانوالیاف به روش پیکنومتری

به منظور اندازه‌گیری میزان تخلخل در نانوالیاف‌ها با استفاده از پیکنومتر، نخست حجم پیکنومتر (V_p) با

نانوالیاف درون پیکنومتر (mm) در حداقل ۱۰ نقطه تصادفی است. این آزمون در سه تکرار برای هر نمونه انجام شد.

اندازه گیری میزان اکسیژن جذب شده توسط نانوالیاف های جاذب اکسیژن

میزان اکسیژن جذب شده توسط نانوالیاف پلی کاپرولاکتون-دی اکسیدتیتانیوم درون یک محفظه مقاوم در برابر پرتوی فرابنفش، نفوذ هوا و آب اندازه گیری شد. درون این محفظه یک لامپ UV-C با توان ۸ W به منظور فعال کردن نانوالیاف پلی کاپرولاکتون-دی اکسیدتیتانیوم تعبیه شده بود. همه نمونه های نانوالیاف در ابعاد ۱۰۰mm × ۱۵۰mm بریده و به مدت ۷۲ ساعت در معرض پرتوی فرابنفش C قرار داده شدند. میزان اکسیژن جذب شده توسط نمونه ها در معرض پرتوی فرابنفش C به مدت ۷۲ ساعت، با فاصله زمانی یک ساعت با استفاده از دستگاه اکسیژن متر (Lurton Model DO-5510, Electronics, Inc., Taiwan) اندازه گیری شد.

تجزیه و تحلیل آماری

نتایج حاصل از آزمون های انجام گرفته در این پژوهش در قالب یک طرح کاملاً تصادفی با روش تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) با استفاده از نرم افزار SPSS (Version 24; SPSS Inc., Chicago, USA) انجام شد. آزمون چند دامنه ای دانکن برای مقایسه مقادیر میانگین نمونه های نانوالیاف در سطح معنی دار ۵٪ مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

ریز ساختار نانوالیاف پلی کاپرولاکتون-دی اکسید تیتانیوم

برای مشاهده ریز ساختار سطح و اندازه گیری قطر نانوالیاف جاذب اکسیژن، تصاویر SEM از نمونه ها تهیه شد (شکل ۱).

استفاده از اختلاف وزن ناشی از توزین پیکنومتر پر شده با آب مقطر (M_2) و پیکنومتر خشک (M_1) به کمک رابطه ۲ اندازه گیری شد. سپس با استفاده از اختلاف وزن پیکنومتر پر اتانول (M_3) و پیکنومتر خشک (M_1)، وزن اتانول داخل پیکنومتر (M_E) محاسبه شد. در ادامه چگالی اتانول (ρ_E) با استفاده از رابطه ۴ به دست آورده شد. پس از آن یک قطعه نانوالیاف در داخل پیکنومتر خشک انداخته و توزین شد (M_4). سپس به کمک رابطه ۵ جرم قطعه نانوالیاف (M_{NF}) محاسبه شد. آنگاه از اختلاف وزن پیکنومتر پر از اتانول حاوی نانوالیاف (M_5) و جرم قطعه نانوالیاف داخل پیکنومتر خشک (M_4)، وزن اتانول باقی مانده در پیکنومتر (M_{ROH}) مطابق با رابطه ۶ محاسبه شد. سپس از اختلاف وزن پیکنومتر پر از اتانول و وزن اتانول باقی مانده در پیکنومتر، جرم اتانول هم حجم با با نانو الیاف (M_6) با استفاده از رابطه ۷ اندازه گیری شد. حجم نانوالیاف (V_{NF}) با استفاده از رابطه ۸ به دست آورده شد. در نهایت میزان تخلخل نانوالیاف (ε) با استفاده از حجم خلل و فرج و حجم کل نانوالیاف درون پیکنومتر (V_{NFS}) از طریق رابطه ۹ محاسبه شد.

$$V_p = M_2 - M_1 \quad [2]$$

$$M_E = M_3 - M_1 \quad [3]$$

$$\rho_E = \frac{M_E}{V_p} \quad [4]$$

$$M_{NF} = M_4 - M_1 \quad [5]$$

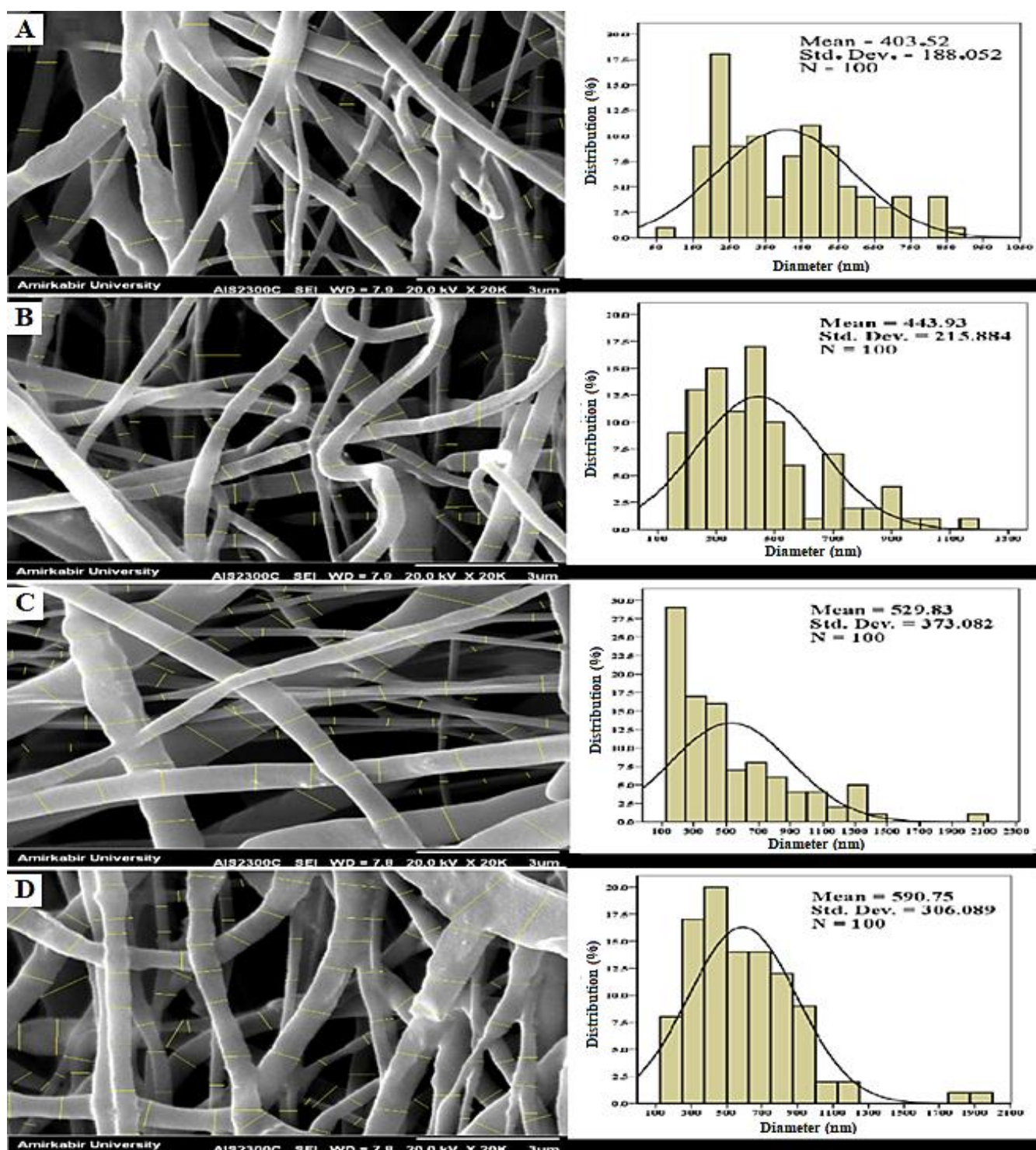
$$M_{ROH} = M_5 - M_4 \quad [6]$$

$$M_6 = M_E - M_{ROH} \quad [7]$$

$$V_{NF} = \frac{M_6}{\rho_E} \quad [8]$$

$$\varepsilon = \frac{V_{PO}}{V_{NFS}} = \frac{(T_{NFS} \times A_{NFS}) - V_{NF}}{T_{NFS} \times A_{NFS}} \times 100 \quad [9]$$

در این روابطه A_{NFS} ، مساحت قطعه نانوالیاف درون پیکنومتر (mm^2) و T_{NFS} ، میانگین ضخامت قطعه



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و توزیع اندازه قطر نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون (PCL) با نسبت‌های مختلف

نانوذره TiO_2 (الف، PCL، ب) PCL-TiO_2 (۱%)، ج) PCL-TiO_2 (۳%) و د) PCL-TiO_2 (۵%)

Figure 1- Scanning electron micrographs and size distribution of polycaprolactone (PCL) electrospun nanofibrous with different nano- TiO_2 content, A) PCL, B) PCL-TiO_2 (1%), C) PCL-TiO_2 (3%), and D) PCL-TiO_2 (5%)

محتوای ترکیبات فرار در نانوالیاف

ترکیبات فرار، طیف گسترده‌ای از ترکیبات با محتوای کربن، نیتروژن، هیدروژن یا گوگرد هستند که نقطه جوش پایین‌تر از 100°C دارند، یا به عبارت دیگر موادی که در دمای 25°C فشار بخار بیشتر از ۱ اتمسفر داشته باشند را شامل می‌شوند (خان و غوشال ۲۰۰۰). در پژوهش پیش رو کروفورم و متانول مهمترین ترکیبات فرار موجود در نانوالیاف محسوب می‌شوند. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، محتوای ترکیبات فرار (میزان باقی‌مانده حلال در نانوالیاف) در نمونه‌های نانوالیاف با افزایش مقدار نانو دی اکسید تیتانیوم روند کاهشی دارد. به نحوی که در مقادیر ۳٪ و بیشتر نانو دی اکسید تیتانیوم محتوای ترکیبات فرار نسبت به نمونه شاهد به شدت کاهش یافته و در نهایت به صفر رسیده است. به نظر می‌رسد با افزایش میزان نانو دی اکسید-تیتانیوم در محلول پلیمری میزان هدایت الکتریکی محلول و به تبع از آن تبخیر حلال در حین فرآیند الکتروریسی افزایش چشمگیر پیدا کرده است (خواص و همکاران ۲۰۱۷، غوزال و همکاران ۲۰۱۴). از این رو محتوای مواد فرار به طور چشم گیری کاهش یافته است.

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود. میانگین قطر نانوالیاف با افزایش مقدار نانو دی اکسید تیتانیوم به طور چشمگیری از 403 nm تا 590 nm افزایش یافته است. همان‌طور که در شکل ۱-الف نشان داده شده است وجه طولی نانوالیاف دارای سطح صاف است، اما با افزایش غلظت نانوذره دی اکسید تیتانیوم در محلول پلیمری بر روی سطح نانوالیاف‌ها برجستگی‌هایی ناشی از حضور نانوذرات که به وسیله ماتریکس پلیمر پوشش داده شده-اند، ظاهر شده است. به تبع از آن میانگین قطر نانوالیاف نیز افزایش یافته است.

به نظر می‌رسد غلظت بالای نانوذرات در محلول موجب افزایش قطبیت و ثابت دی الکتریک در محلول و به تبع از آن تبخیر سریع‌تر حلال شده است (خواص و همکاران ۲۰۱۷، گوسال و همکاران ۲۰۱۴). به این ترتیب زمان لازم برای کشش نانوالیاف فراهم نمی‌شود. از سوی دیگر افزایش مقدار نانو ذرات موجب افزایش گرانی محلول نانوالیاف پلی کاپرولاکتون-دی اکسید تیتانیوم می‌شود. به این ترتیب جت شدن محلول پلیمری به فاصله‌های دور از سوزن محدودتر و نیروی کشش کمتری بر الیاف اعمال می‌شود. از این رو قطر الیاف به طور چشمگیری افزایش یافته است (توکل و حسینی‌راوندی ۲۰۱۵، دادوار و همکاران ۲۰۱۱).

جدول ۱- تاثیر مقادیر مختلف نانو دی اکسید تیتانیوم بر روی محتوای ترکیبات فرار، مقدار ضخامت، میزان تخلخل

نانوالیاف پلی کاپرولاکتون (PCL)^{a,b}

Table 1. Volatile compounds content, nanofibrous mat thickness, porosity of polycaprolactone (PCL), and PCL/TiO₂ electrospun nanofibrous incorporated with difference TiO₂ content. ^{a,b}

TiO ₂ content (%)	Volatile compounds content (%)	Nanofibrous diameter (mm)	Porosity (%)
0	4.19±0.81 ^a	0.05±0.01 ^b	95.41±0.13 ^b
1	2.83±0.55 ^{ab}	0.05±0.00 ^b	93.86±0.64 ^c
3	1.63±0.13 ^b	0.06±0.01 ^{ab}	96.96±0.17 ^a
5	0.00±0.00 ^c	0.06±0.01 ^a	95.69±1.31 ^a

^a Means within each column with the same letters are not significantly different (P < 0.05).

^b Data are means ± SD.

ضخامت بستر جاذب اکسیژن

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود؛ با افزایش مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم، ضخامت بستر جاذب روند افزایشی در پیش گرفته است. به نحوی که ضخامت نانوالیاف نمونه شاهد (نانوالیاف بدون نانوذره) با نمونه حاوی ۵٪ نانو دی‌اکسید تیتانیوم اختلاف معنی‌داری دارند. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، با افزایش مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم ناصافی در وجوه طولی نانو الیاف افزایش یافته است. به نظر می‌رسد این پدیده باعث افزایش ضخامت بستر جاذب اکسیژن شده است.

از میانگین ضخامت بستر جاذب برای اندازه‌گیری میزان تخلخل در نمونه‌های نانوالیاف به روش پیکنومتری استفاده شد.

بررسی میزان تخلخل در نانوالیاف جاذب اکسیژن

تخلخل به نسبت حجمی فضای خالی (خلل و فرج) نانوالیاف به حجم کل آن، گفته می‌شود. میزان تخلخل در نانوالیاف به عوامل مختلفی از جمله: ضخامت، قطر، تراکم، نحوه قرارگیری، ساختار، ابعاد نانوذرات به‌کار برده شده و سطح ویژه نانوالیاف بستگی دارد (احمدی و همکاران ۲۰۱۷، پولارز و سامارسلی ۲۰۰۲). مطابق جدول ۱ نتایج حاصل از تخلخل نانوالیاف‌ها با مقادیر مختلف دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. هر چند رابطه مشخصی بین مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با مقدار تخلخل وجود ندارد ولی با افزایش مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم تا ۳٪ میزان تخلخل آن از ۹۵/۴۱ به ۹۶/۹۶ افزایش یافته است. با توجه به شکل ۱-ب علت این روند افزایشی تخلخل می‌تواند به نحوه قرارگیری نامنظم، تراکم کم، فاصله زیاد بین نانوالیاف و ساختار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم که در داخل ماتریکس نانوالیاف قرار گرفته، مربوط باشد (توکل و حسینی‌راوندی ۲۰۱۵). از سوی دیگر، افزایش میزان نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در نمونه‌های ۱٪، ۳٪، ۵٪ موجب افزایش میانگین قطر نانوالیاف‌ها و در نتیجه میزان تخلخل نانوالیاف را افزایش می‌دهند. اما کاهش میزان تخلخل نمونه ۱٪ در مقایسه با

سایر نمونه می‌توان مطابق با شکل ۱-ج به اتصالات جانبی ناشی از پیوندهای ضعیف هیدروژنی، خمیدگی، چسبندگی نانوالیاف‌ها بر روی هم و تراکم زیاد آن‌ها اشاره کرد (جعفری و همکاران ۲۰۱۶، توکل و حسینی-راوندی ۲۰۱۵، دادوار و همکاران ۲۰۱۱).

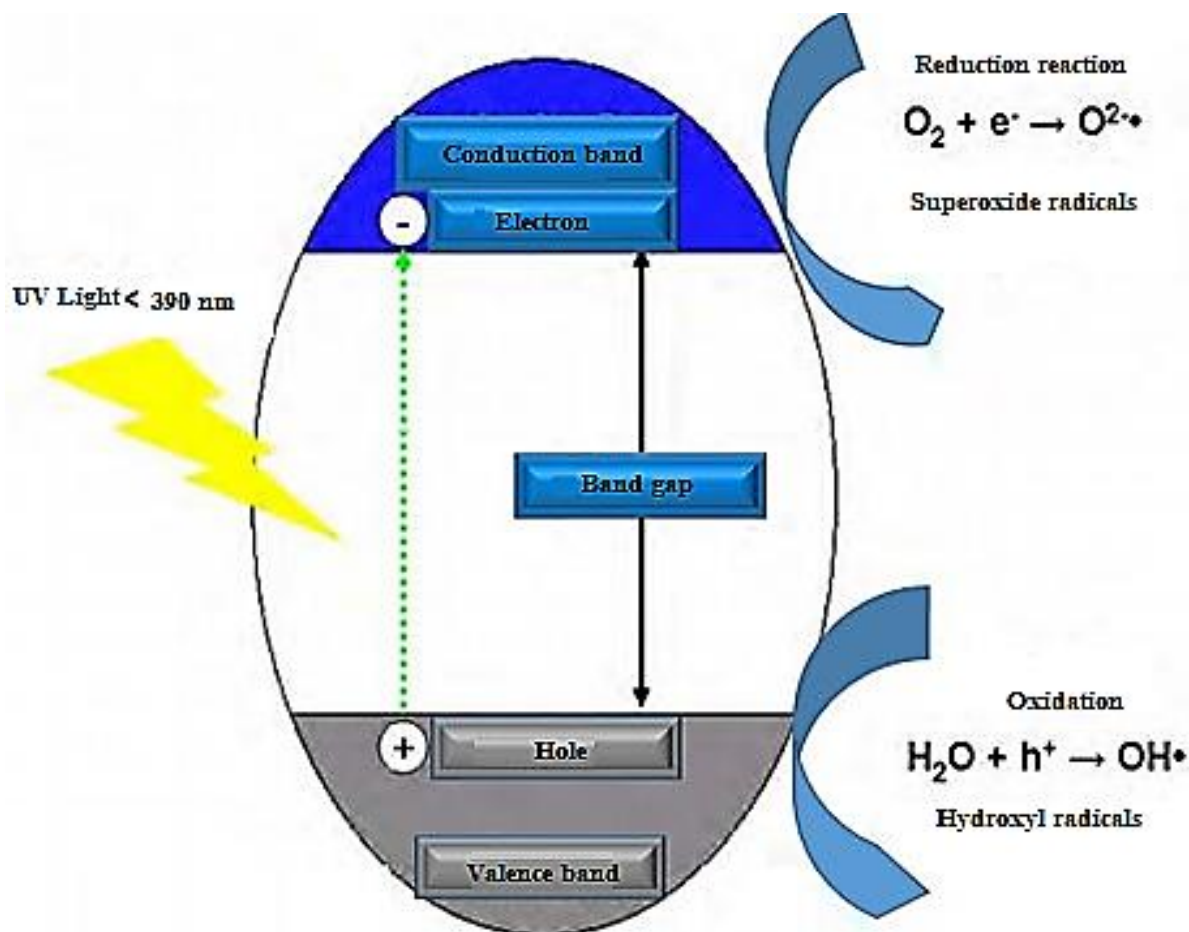
اکسیژن جذب شده توسط نانوالیاف‌های جاذب اکسیژن

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم در نانوالیاف مقدار کمینه اکسیژن از حدود ۲۰/۶٪ در نمونه شاهد به حدود ۱۹/۵٪ در نمونه حاوی ۳٪ نانو دی‌اکسید تیتانیوم کاهش یافته است. بیشترین افت مقدار اکسیژن در حدود ۲۴ ساعت اول رخ داده است. ولی پس از آن کاهش چشمگیری در مقدار اکسیژن مشاهده نشده است. با توجه به مکانیسم ارائه شده در شکل ۲ به نظر می‌رسد در اثر پدیده الکترون-حفره، اکسیژن محیط جذب و رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل و سوپر اکسید تولید شده است (آمپو و کمات ۲۰۱۰). به این ترتیب رادیکال‌های آزاد تولید شده باعث تشدید زیست تخریب‌پذیری در بیوپلیمر شده است (گودرزی و شهابی قهفرخی ۲۰۱۸). تغییر رنگ شدید مشاهده شده در نمونه حاوی نانو دی‌اکسید تیتانیوم (شکل ۲) مؤید این پدیده است.

به نظر می‌رسد پس از ۲۴ ساعت، کاهش مقدار اکسیژن محیط، تغییر نفوذ پذیری نانو الیاف به اکسیژن و یا کاهش مصرف رادیکال‌های آزاد تولیدی در بستر نانو الیاف در ثابت ماندن مقدار اکسیژن موثر بوده است. از سوی دیگر با توجه به نفوذ بسیار کم پرتوهای فرابنفش C در بیوپلیمرها نسبت به طول موج‌های بلندتر آن (گودرزی و شهابی قهفرخی ۲۰۱۸، گودرزی و همکاران ۲۰۱۷، شهابی قهفرخی و همکاران ۲۰۱۵) با گذشت زمان فعالیت فوتوکاتالیستی نانو دی‌اکسید تیتانیوم کاهش یافته است.

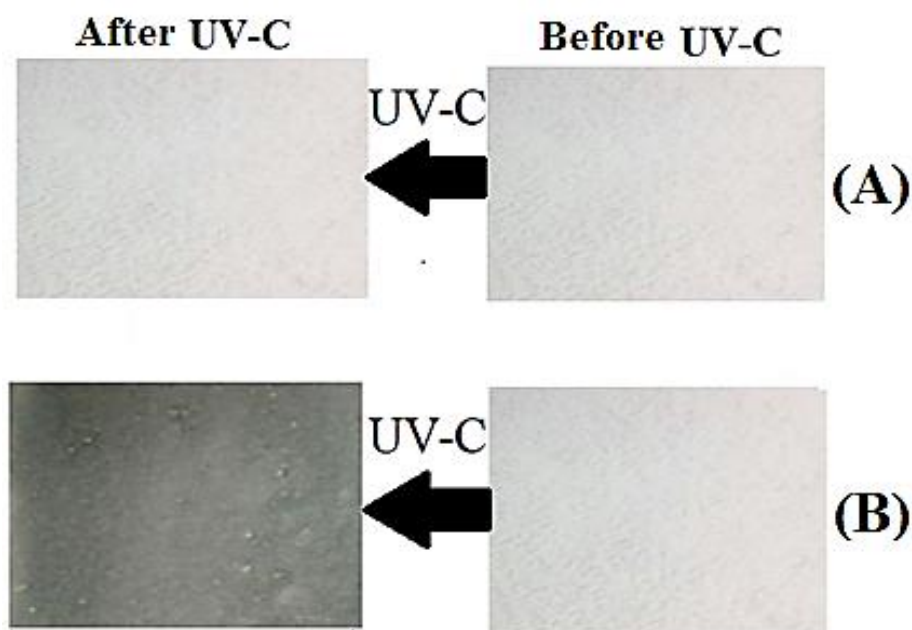
به وسیله این نانولوله های کربنی مورد بررسی قرار دادند. آن ها پی بردند که نانو دی اکسید تیتانیوم پس از فعال شدن، در شرایط خشک عملکرد بهتری دارد.

تلسیان و همکاران (۲۰۱۷)، نانولوله های کربنی حاوی نانوذرات فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم را تولید و تحت شرایط رطوبت نسبی مختلف میزان حذف اکسیژن



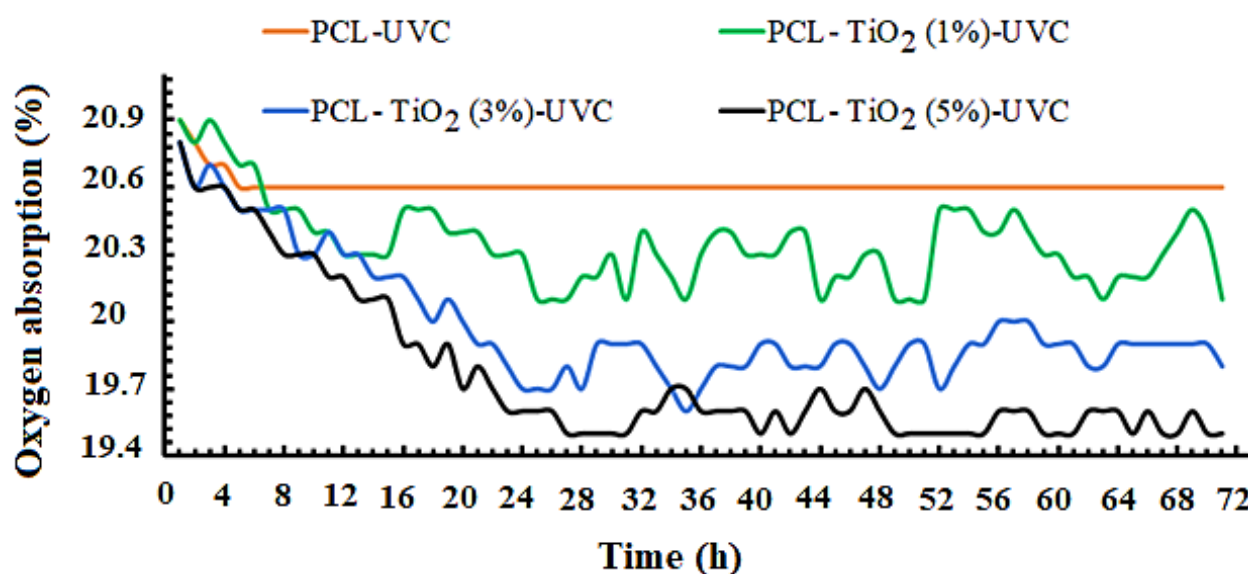
شکل ۲- شماتیکی از مکانیسم فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در معرض نور UV (ژاو و همکاران ۲۰۱۶)

Figure 2– Schematic of photocatalytic mechanism of exposed TiO_2 to UV ray (Zhao et al. 2016)



شکل ۲- تصاویر دوربین عکاسی از نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون قبل و بعد از ۷۲ ساعت قرار گرفتن در معرض پرتوی UV-C: الف) پلی‌کاپرولاکتون ، ب) پلی‌کاپرولاکتون- نانو دی‌اکسیدتیتانیوم (۵٪)

Figure 3: Illustration of polycaprolactone (PCL) nanofibrous before and after 72 hours exposure to UV-C: A) PCL, B) PCL- nano TiO₂ (5%)



شکل ۳- میزان اکسیژن جذب شده در نانوالیاف‌های پلی‌کاپرولاکتون با نسبت‌های (۱، ۳، ۵) درصد نانو دی‌اکسیدتیتانیوم در معرض پرتوی فرابنفش C

Figure 3. Oxygen absorption of polycaprolactone (PCL) and PCL-TiO₂ nanofibrous with different TiO₂ content (1, 3, and 5 %) under UV-C ray for 72 hours

نتیجه گیری

در این مطالعه، خواص کاربردی نانوالیاف های پلی-کاپرولاکتون حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با نسبت های ۱٪، ۳٪ و ۵٪ به عنوان یک بسته بندی جاذب-اکسیژن زیست تخریب پذیر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد پس از فعال سازی خصوصیات فوتوکاتالیستی نانو دی اکسیدتیتانیوم در معرض پرتوی فرابنفش C، نانو جاذب اکسیژن با مصرف اکسیژن محیط و مصرف رادیکال های آزاد در جهت تخریب نانوالیاف موجب کاهش مقدار اکسیژن در محیط شده است. از سوی دیگر استفاده از بستر نانو الیاف برای حمل نانو دی اکسیدتیتانیوم موجب افزایش سطح تماس اکسیژن با بستر شده است. از این رو در صورتی که هدف کاهش اکسیژن در مدت زمان کوتاه و در رطوبت کم باشد می توان از نانوالیاف پلی کاپرولاکتون

حاوی نانو دی اکسیدتیتانیوم استفاده کرد. به نظر می رسد با توجه به مشخصات این نانو جاذب از آن می توان به عنوان یکی از لایه های دیواره داخلی مواد بسته بندی یا به صورت ورق های چسبنده به داخل بسته مواد غذایی استفاده کرد. ولی با توجه به نگرانی هایی که در خصوص انتشار رادیکال های آزاد تولیدی در این بسته ها وجود دارد. به نظر می رسد نیاز به چاره اندیشی برای مقابله با این چالش در پژوهش های بعدی است. از سوی دیگر از آنجایی که برای فعال کردن این نانو جاذب نیاز به استفاده از پرتو فرابنفش است، لذا باید به دنبال کاتالیست هایی با قابلیت فعالیت در محدوده طول موج مرئی بود.

تشکر و سپاس

نویسندگان این مقاله وظیفه خود می دانند از دانشگاه زنجان به خاطر حمایت مالی از این پژوهش تشکر نمایند.

منابع مورد استفاده

گودرزی و، شهابی قهفرخی ا، ۱۳۹۵، تولید فیلم نشاسته با استفاده از واکنشهای نوری: بررسی ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی، پژوهش-های صنایع غذایی، ۲۶(۳)، ۵۲۰

- Ahmadi A, Qanati O, Dorraji MS, Rasoulifard M & Vatanpour V, 2017. Investigation of antifouling performance a novel nanofibrous S-PVDF/PVDF and S-PVDF/PVDF/GO membranes against negatively charged oily foulants. *Journal of Membrane Science*, 536, 86-97.
- Almasi H, Ghanbarzadeh B & Entezami A A, 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International journal of biological macromolecules*, 46(1), 1-5.
- Anpo M & Kamat P V, 2010. *Environmentally benign photocatalysts: applications of titanium oxide-based materials*: Springer Science & Business Media.
- Azimi B, Nourpanah P, Rabiee M & Arbab S, 2014. Poly (ϵ -caprolactone) fiber: an overview. *J Eng Fibers Fabr*, 9(3), 74.
- Bodbodak S & Rafiee Z, 2016. Recent trends in active packaging in fruits and vegetables. *Eco-Friendly Technology for Postharvest Produce Quality*, 77-125.
- Brody A L, Strupinsky E & Kline L R. (2001). *Active packaging for food applications*: CRC press.
- Brody A L, Strupinsky G R & Pruskin L R, 1995. *The Use of Oxygen Scavengers and Active Packaging to Reduce Oxygen Within Internal Package Environments*. Retrieved from
- Cichello S A, 2015. Oxygen absorbers in food preservation: a review. *Journal of food science and technology*, 52(4), 1889-1895.
- Close T, Tulshyan G, Diaz C A, Weinstein S J & Richter C, 2015. Reversible oxygen scavenging at room temperature using electrochemically reduced titanium oxide nanotubes. *Nature nanotechnology*, 10(5), 418-422.
- Conforti P, 2011. *Looking ahead in world food and agriculture: perspectives to 2050*: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).

- Cooksey K, 2010. Oxygen scavenging packaging systems. Encyclopedia Of Polymer Science and Technology.
- Dadvar S, Tavanai H, & Morshed M, 2011. UV-protection properties of electrospun polyacrylonitrile nanofibrous mats embedded with MgO and Al₂O₃ nanoparticles. Journal of Nanoparticle Research, 13(10), 5163.
- Demicheva M, 2015. Novel Oxygen Scavenger Systems for Functional Coatings.
- Gaikwad K K, Singh S, & Lee Y S, 2017. A pyrogallol-coated modified LDPE film as an oxygen scavenging film for active packaging materials. Progress in Organic Coatings, 111, 186-195.
- Ghosal K, Thomas S, Kalarikkal N & Gnanamani A, 2014. Collagen coated electrospun polycaprolactone (PCL) with titanium dioxide (TiO₂) from an environmentally benign solvent: preliminary physico-chemical studies for skin substitute. Journal of Polymer Research, 21(5), 410.
- Goudarzi V & Shahabi-Ghahfarrokhi I, 2015. Production of starch film by photochemical reactions: Physicochemical characterization.
- Goudarzi V & Shahabi-Ghahfarrokhi I, 2018. Photo-producible and photo-degradable starch/TiO₂ bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. International journal of biological macromolecules, 106, 661-669.
- Goudarzi V, Shahabi-Ghahfarrokhi I & Babaei-Ghazvini A, 2017. Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization. International journal of biological macromolecules, 95, 306-313.
- Gustavsson J, Cederberg C, Sonesson U, Van Otterdijk R & Meybeck A, 2011. Global food losses and food waste: FAO Rome.
- Hamadanian M, Akbari A & Jabbari V, 2011. Electrospun titanium dioxide nanofibers: fabrication, properties and its application in photo-oxidative degradation of methyl orange (MO). Fibers and Polymers, 12(7), 880-885.
- Jafari S, Sadeghi D, Yousefzadeh M, Solouk A, 2016. Electrospun Nanofibrous Scaffolds for Regeneration of Diseased Vessels. Textile Science and Technology, 5(4), 67-77.
- Kerry J, O'grady M, & Hogan S, 2006. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. Meat science, 74(1), 113-130.
- Khamforoush M, Dabirian F & Majedi S, 2009. Alignment of electrospun nanofibers and prediction of electrospinning linear speed using a rotating jet. Iran J Polym Sci Technol (In Persian), 3, 233-242.
- Khan F I & Ghoshal A K, 2000. Removal of volatile organic compounds from polluted air. Journal of loss prevention in the process industries, 13(6), 527-545.
- Khavas M, Zaerhosseini M, Tavanie, M, Mahmoudi A, 2017. A Morphology Study of PA6 Electrospun Nanofibers Using a Single Nozzle and Two- Single Double Sided Nozzles. Apparel and Textile Science and Technology, 18, 43-51.
- Liao Y, Que W, Jia Q, He Y, Zhang J & Zhong P, 2012. Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array. Journal of Materials Chemistry, 22(16), 7937-7944.
- Limbo S & Khaneghah A, 2014. Active packaging of foods and its combination with electron beam processing. Electron Beam Pasteurization and Complementary Food Processing Technologies, 195.
- Limbo S, Uboldi E, Adobati A, Iametti S, Bonomi F, Mascheroni E, Piergiovanni L, 2013. Shelf life of case-ready beef steaks (Semitendinosus muscle) stored in oxygen-depleted master bag system with oxygen scavengers and CO₂/N₂ modified atmosphere packaging. Meat science, 93(3), 477-484.
- Liu C, Xiong H, Chen X, Lin S & Tu Y, 2015. Effects of nano-tio₂ on the performance of high-amylose starch based antibacterial films. Journal of Applied Polymer Science, 132(32).
- Lund M N, Heinonen M, Baron C P & Estevez M, 2011. Protein oxidation in muscle foods: A review. Molecular nutrition & food research, 55(1), 83-95.
- Mesgaran M B, Madani K, Hashemi H & Azadi P, 2017. Iran's Land Suitability for Agriculture. Scientific Reports, 7(1), 7670.

- Mills A, Doyle G, Peiro A M & Durrant J, 2006. Demonstration of a novel, flexible, photocatalytic oxygen-scavenging polymer film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 177(2), 328-331.
- Polarz S & Smarsly B, 2002. Nanoporous materials. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2(6), 581-612.
- Ramos Santonja M., Valdés García A, Ciller M, Cristina A, & Garrigós Selva M d C, 2015. New Trends in Beverage Packaging Systems: A Review.
- Robertson, G. L. (2009). Food packaging and shelf life: a practical guide: CRC Press.
- Salarbashi D, Mortazavi S A, Noghabi M S, Bazzaz B S F, Sedaghat N, Ramezani M, & Shahabi-Ghahfarrokhi I, 2016 Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporating ZnO nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, 140, 220-227.
- Shahidi F & Zhong Y, 2010. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4067-4079.
- Shin Y, Shin J & Lee Y S, 2011. Preparation and characterization of multilayer film incorporating oxygen scavenger. *Macromolecular research*, 19(9), 869-875.
- Tang Z S, Bolong N, Ismail S & Ayog J L, 2016. The morphology of electrospun titanium dioxide nanofibers and its influencing factors. Paper presented at the MATEC Web of Conferences.
- Tavakkol E, Hosseini R, 2015. A Study on the Relation between Nanofiber Mat Porosity and Its UV protection. *Textile Science and Technology*, 5(2), 31-36.
- Tilman D, Cassman K G, Matson P A, Naylor R, & Polasky S, 2002. Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature*, 418(6898), 671-677.
- Tulsyan G, Richter C, & Diaz C A, 2017. Oxygen Scavengers Based on Titanium Oxide Nanotubes for Packaging Applications. *Packaging Technology and Science*, 30(6), 251-256.
- Xiao-e L, Green A N, Haque S A, Mills A & Durrant J R, 2004. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2), 253-259.
- ZhaoY, Hoivik N & Wang K, 2016. Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy*, 30, 728-744.

Investigation of the characteristics of polycaprolactone-TiO₂ nanofibers as nano-oxygen scavenger in the food active packaging exposed to UV-C radiation

F Khalifehzadeh¹, I Shahabi-Ghahfarrokhi^{2*}

Received: December 9, 2017

Accepted: January 6, 2018

¹MSc Student, Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of

Zanjan, Zanjan, Iran

²Assistant Professor, Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran

*Corresponding author: Email: i.shahabi@znu.zc.ir

Introduction: It seems that by 2050 the world's population will increase up to 50%. Hence, human beings are looking for ways to increase productivity, reduce food waste and reduce energy consumption in order to cope with the sudden increase in population and the supply of foods.

According to the FAO report, about one-third of annual agricultural production will be lost during production process to consumption. In this regard, oxygen is considered as one of the most important causes of food and agriculture spoilages. Oxygen by oxidation of oxygen-sensitive food can be directly (i.e. corrosion in metals, oxidation of fatty acids, formation of red color in meat and oxidation to metmyoglobin, oxidation of ascorbic acid, natural pigments and aromatic substances) and indirectly (with the growth of aerobic microorganisms) lead to food spoilage. In this way, the aroma, taste, color and nutritional properties of the food will change.

Therefore, in order to remove oxygen and increase the shelf life of food in packaging, e.g. vacuum filling, hot filling, neutral gas injection and modified atmosphere packaging are used. Increasing production costs and reducing the nutritional value of these products, has been increased the attention of researchers to alternative methods.

One of the best alternative methods to reduce the side effects of oxygen is the development of oxygen scavengers in food packaging. The general principles of the oxygen scavenger are based on one or more principles e.g. oxidation of antioxidant compounds, iron oxidation, oxidation of acid ascorbic, oxidation by glucose oxidase and alcohol oxidase, oxidation of unsaturated fatty acids, stabilized yeasts on the substrate, photosynthesis, ascorbate salt / metals, metal catalysts.

The effectiveness of some of these adsorbents is affected by some reasons i.e. lack of iron-based adsorbents activity of at the absence of moisture, limited oxygen absorption capacity, low absorption rates, especially at low temperatures, color change in packaging and the possibility of food contamination. In this research, we were going to develop a nano-oxygen scavenger based on the photocatalytic activity of nano-TiO₂ on the electrospun poly-caprolactone (PCL) as an oxygen scavenger in food packaging. The photo oxygen scavenger (e.g. electrospun poly-caprolactone-TiO₂) can be used to reduce the photo-oxidation of foods by reducing the available oxygen and block the UV as initiator, simultaneously.

Material and methods: In this study, a 15% solution of PCL and different TiO₂ content (1%, 3% and 5%) were prepared in a chloroform:methanol (4:1) solvent. The solution were loaded in a plastic syringe and the syringe was placed on a syringe pump. The electric potential was applied to the metallic needle (23 gauge) by the high voltage power supply. The fibers were collected on an aluminium foil. The applied voltage was 22 kV, the solution flow rate was 0.6 ml/h, and the tip of the needle to collector distance was 15 cm.

The microstructure of nano fibers was investigated by SEM microscopy. The volatile compound content (i.e. residual chloroform:methanol) of the nano fiber was measured by weight differences at

50 °C. The porosity of the electrospun nano fiber was measure by 50% ethanol solution using with pycnometer. The nanofibres were exposed to UV-C ray in an air tight chamber. Changes in oxygen content were measured for 72 hours.

Results and discussion: Oxygen absorption, porosity and mean diameter of nanofiber were increased with increasing TiO₂ content of the nanofibers. On the other hand, the volatile compounds of the nanofibers was decreased, simultaneously. Regard to the result of current study the maximum oxygen absorption was achieved after 24 hours by PCL- TiO₂ (5%). After that the oxygen content remained constant up to 72 hours. The visual properties of the electrospun nano fiber contain TiO₂ showed the increasing of darkness of the specimens after the UV-C irradiation. Whereas, the irradiated PCL nano fiber by UV-C ray was white. It seems, it was due to the acceleration of photo-degradation of nano fibers under UV-C by TiO₂. The color of aluminum was appeared in the background of the nano fibers, consequently.

Conclusion: The electrospun PCL nanofibres contain nano-TiO₂ where exposed to UV-C ray can be used as an oxygen scavenger in the oxygen-sensitive food packaging. However, the oxygen scavenging capacity of the nanofibers is not high. Furthermore, the nano oxygen scavenger is photoactive. So, it is not appropriate oxygen scavenger at no light condition. In the future study, development of photoactive oxygen scavengers under long wavelength (i.e. UV-A and visible) should be considered.

Keywords: Polycaprolactone, Nanofiber, Nano titanium dioxide, Electrospinning, Oxygen scavenger