

واژه‌های کلیدی:

بسته‌بندی‌های فعال
لیپیدها
ضد اکسایش‌ها
رهایش

بسته‌بندی‌های بارهایش کنترل شده و حفاظت از لیپیدها

سعید گیلک حکیم‌آبادی^{*}، مرتضی احسانی^۱، حسینعلی خنکدار^۱، مهدی غفاری^۲

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۲ گرگان، دانشگاه جامع گلستان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه پلیمر

چکیده ...

مواد غذایی، تحت تأثیر عوامل مختلف مانند رطوبت، نور خورشید، گازها و... دچار افت کیفیت یا خواص می‌شوند. بنابراین باید برای نگهداری بلندمدت، محافظت شوند. پلیمرها به دلیل انعطاف‌پذیری، سبکی، استحکام و مدول مناسب و مقاومت در برابر ترکیبات موجود در مواد غذایی و نفوذ ناپذیری در برابر گازها در صنعت بسته‌بندی، بسیار پر مصرف هستند. یکی از مهم‌ترین روش‌ها در صنعت بسته‌بندی که از مزایای بسیار زیادی برخوردار است بسته‌بندی‌های فعال و بارهایش کنترل شده است. در این بسته‌بندی‌ها عوامل فعالی مانند ضد اکسایش‌ها و ضد میکروب‌ها و رایحه‌ها به صورت کنترل شده و با سرعتی مشخص از فیلم بسته‌بندی خارج شده، با حذف عامل نامساعد یا ایجاد بو و طعم خوب، باعث افزایش ماندگاری و مشتری پسندی محصول می‌شوند. از جمله مهم‌ترین گروه‌های مواد غذایی که تحت اثر اکسیژن به شدت افت کیفیت دارند مواد لیپیدی هستند. این مواد که شامل طیف وسیعی از مواد غذایی از ویتامین‌ها تا اسیدهای چرب ضروری بدن می‌شوند، عضو جدانشدنی زنجیره غذایی انسان هستند. در این تحقیق به بررسی بسته‌بندی فعال و استفاده از آن برای نگهداری مواد لیپیدی پرداخته شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

saeidgilak.3@gmail.com

۱ مقدمه

توسعه و پیشرفت علوم، سبب توسعه کارآمد مواد و فناوری‌های جدید در جهت رفاه بشر شده است. در این راستا به‌کارگیری پلیمرها در صنایع مختلف به‌ویژه در صنایع بسته‌بندی سبب کاربردهای ویژه با ارزش افزوده بالا می‌شود که از آن جمله می‌توان به فیلم‌های ممانعت‌کننده (Barrier) و فیلم‌های با کاربرد حفاظت مواد غذایی در برابر اکسید شدن اشاره کرد. از این فیلم‌ها در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی، پزشکی، دارویی و آرایشی استفاده می‌شود. این قابلیت‌های جدید باعث تولید بسته‌بندی بهتر، صرفه‌جویی هزینه به‌واسطه افزایش ماندگاری مواد غذایی، کاهش آلودگی مربوط به مصرف زیاد مواد بسته‌بندی و افزایش فروش به‌واسطه تبلیغات بهتر خواهد شد. پلیمرها به دلیل ویژگی‌های خاصی که دارند به‌صورت گسترده در صنعت بسته‌بندی استفاده می‌شوند [۱،۲،۳].

همان‌طور که می‌دانیم صنایع بسته‌بندی ارتباط نزدیکی با صنایع غذایی دارد. از آنجاکه صنایع غذایی ارتباط مستقیمی با سلامت بشر دارد ما را بر آن می‌دارد تا با نگاه ویژه‌ای به مشکلات موجود در این صنعت بنگریم. مهم‌ترین عوامل تهدیدکننده کیفیت و ایمنی محصولات غذایی، نور، رطوبت، آلودگی، گازها و آسیب‌های مکانیکی است. بنابراین باید از بسته‌بندی‌ها به‌صورت‌های مختلف برای محافظت از مواد غذایی استفاده کرد. شاید بتوان گفت مشکل اساسی صنایع غذایی بر سر راه ماندگاری محصولات، احتمال اکسید شدن آن‌ها است. این موضوع باعث فساد، تغییر رنگ و بو و مزه ماده غذایی، سمیت و در نهایت کاهش ماندگاری آن می‌شود [۴و۳].

۲ لیپیدها

تعریف دقیقی از لیپیدها وجود ندارد. به‌عنوان تعریف کلی، لیپیدها به مجموعه گسترده و متفاوتی از محصولات طبیعی گفته می‌شود که شامل اسیدهای چرب و مشتقات آن‌ها، استروئیدها (Steroid)، کاروتنوئیدها (Carotenoid)، ترپن‌ها (Terpene) و اسیدهای صفراوی (Bile Acid) است که به‌صورت عمومی در حلال‌های آلی مانند دی‌اتیل اتر، هگزان، بنزن، کلروفرم و متانول وجود دارند. در تعریف دیگری بیان شده است که هر ماده‌ای که

چهار شرط را دارا باشد لیپید است. اول غیرقابل انحلال بودن در آب، دوم قابل حل بودن در حلال‌های آلی مانند بنزن و کلروفرم، سوم دارا بودن زنجیر بلند کربنی در ساختار مولکولی و چهارم باید در جاننداری زنده حضور داشته یا از آن مشتق شده باشد [۵].

اگرچه در اغلب تعریف‌های مواد لیپیدی آمده است که این مواد در آب غیرقابل حل هستند اما برخی ترکیبات لیپیدی دارای زنجیر کوتاه، قابل حل در آب هستند. لیپیدها در اغلب محصولات غذایی وجود دارند و نقش‌های متفاوتی از قبیل مغذی بودن (Nutrition) غذا (مانند اسیدهای چرب و ویتامین‌های محلول در چربی)، طعم‌دهندگی (Mouth Feel) (مانند کره کائو در شیرینی‌ها) سیرکردن (Satiety) و افزایش سلامتی (اسیدهای چرب امگا-۳، لین-اولئیک اسیدهای جفت شده) ایفا می‌کنند [۶]. از جمله اصلی‌ترین دسته‌های عمومی لیپیدها می‌توان به اسیدهای چرب، اسپیل‌گلیسیرویل، استرول‌ها و استرهای استرول، واکس‌ها، فسفوگلیسیریدها، اترفسفوگلیسیریدها، گلیسیروگلیکولیپیدها، اسفینگولیپیدها، هیدروکربن‌ها و ویتامین‌های قابل حل در چربی هستند. در شکل ۱ برخی از مواد غذایی حاوی لیپید مشاهده می‌شود [۵].

۳ اکسایش لیپیدها در صنایع غذایی

لیپیدها از مهم‌ترین موادی هستند که تحت واکنش اکسید شدن قرار گرفته، به همین دلیل مشکلات فراوانی را برای محصولات غذایی طبیعی و فرایند شده به وجود می‌آورند. این واکنش‌ها می‌تواند باعث افت خواص کیفی غذا از جمله از دست دادن عطر و رایحه



شکل ۱ برخی مواد غذایی حاوی لیپیدهای مختلف [۵]

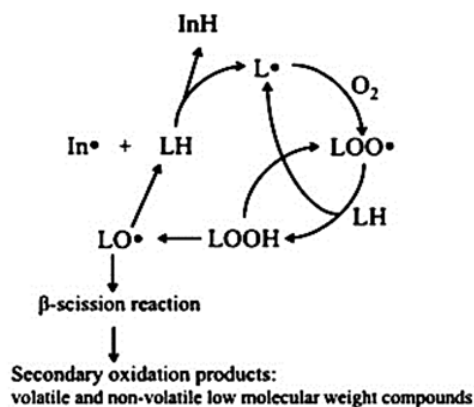
کاتالیزور به آرامی پیش می‌رود. با این حال اسیدهای چرب غیراشباع در حضور اکسیژن شروع به واکنش زنجیره‌ای رادیکال آزاد می‌کنند و دچار اکسید شدن خودکاتالیزوری می‌شوند. توانایی رادیکال‌های پراکسی (LOO•) در آغاز واکنش اکسید شدن تک‌الکترونی باعث اکسید شدن دائمی لیپیدهای غیراشباع می‌شود. رادیکال‌های آزاد ایجاد شده به سرعت رشد کرده، با اهداف مختلفی مستقیماً واکنش می‌دهند و تولید LOOH می‌کنند. این LOOH توسط فلزات کاهش‌یافته مورد حمله قرار می‌گیرد و باعث تولید محصولات تخریب می‌شود. برخی از این محصولات باعث اثرات مخرب دیگری می‌شوند. برخی دیگر نیز با تشکیل رادیکال‌های آزاد از طریق واکنش خودبه‌خودی رشد و باعث آغاز مجدد اکسید شدن می‌شوند. این مواد فرار و غیر فرار باعث به وجود آمدن بو و طعم غیرقابل قبول و فساد مواد غذایی می‌شوند. به‌علاوه در برخی تحقیقات ثابت‌شده است که وجود این مواد اکسیدشده لیپیدی در رژیم غذایی، به‌طور مستقیم باعث به وجود آمدن بیماری‌های مختلف مانند امراض قلبی و سرطان می‌شوند؛ بنابراین می‌توان گفت اکسید شدن لیپیدها اهمیت بسیار فراوانی از لحاظ اقتصادی و سلامت دارد [۵ و ۶].

۴ فناوری‌های مورد استفاده، از گذشته تا به امروز

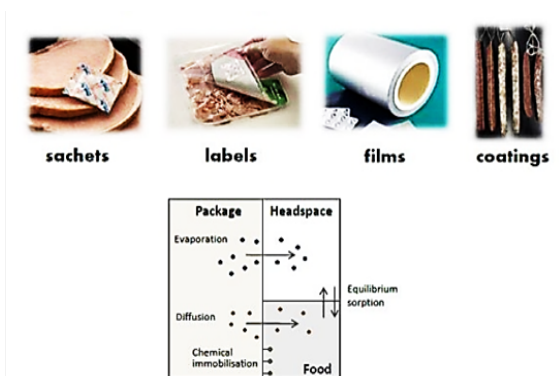
بررسی‌ها نشان می‌دهد که از گذشته نه‌چندان دور راه‌های مختلفی برای حفاظت مواد لیپیدی در مقابل اکسیژن به کار گرفته شده است. ابتدا از پلیمرهای ممانعت‌کننده در برابر اکسیژن استفاده می‌شد، اما اکسیژن باقی‌مانده در فضای فوقانی (Head Space) بسته‌بندی فساد و افت کیفیت مواد غذایی را در پی داشت. در ادامه از سامانه خلاء برای خروج هوای درون بسته‌بندی استفاده می‌شد و توسعه این روش سبب تولید بسته‌بندی‌هایی با جو اصلاح‌شده (MAP) شد. این روش در کنار مزایای عالی، هزینه‌بر بوده، باعث کاهش سرعت تولید می‌شد. این معایب محققان را بر آن داشت تا روش‌های دیگری برای رفع این مشکل بیابند. استفاده از مواد ضد اکسایش، جدیدترین روش برای حفظ مواد غذایی در برابر اکسیژن است. از

خوب، تغییرات رنگ و بافت غذا، از دست رفتن مواد مغذی و در کل افت زمان انبارداری محصول غذایی و در نهایت فساد آن شود. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، اسیدهای چرب غیراشباع و اکسیژن دو جزء اصلی در واکنش اکسایش لیپیدی هستند [۵].

اکسایش اسیدهای چرب سبب تولید هیدروپراکسیدهای لیپیدی به‌عنوان محصول اولیه می‌شود که بی‌بو، بی‌رنگ و بی‌مزه هستند. با این حال این مواد غیر پایدار بوده، مستعد تخریب و تولید مواد مرحله دوم واکنش هستند. این مواد، مخلوط پیچیده‌ای از مواد فرار و غیر فرار با جرم مولکولی پایین هستند. اکسید شدن لیپیدها، فرایندی چند مرحله‌ای و چندعاملی است و به حساسیت اسید چرب، ساختار مولکولی لیپید، حالت فیزیکی لیپید، واکنش آغاز، کاتالیزورهای تخریب هیدروپراکسیدها (LOOH) (مانند فلزات)، حضور لیپیدهای اکسیدشده و میزان و انتخاب‌گری ضد اکسایش موجود در واکنش بستگی دارد. نتیجه ساده‌ای که از شیمی این مواد می‌توان گرفت این است که دستیابی به تعادل ترمودینامیکی شدیداً به اکسایش زیست‌مولکول‌های کربنی کاهش‌یافته وابسته است. پایداری سینتیکی تمام مولکول‌های زیستی در جو غنی از اکسیژن، نتیجه حالت چرخشی یکسان الکترون‌های جفت نشده حالت پایه در مولکول (سه‌تایی) اکسیژن در جو است. این خاصیت باعث بی‌اثر بودن سینتیکی اکسیژن جو برای کاهش زیست‌مولکول‌های پایه کربن می‌شود. از این‌رو واکنش بین اکسیژن با پروتئین‌ها، لیپیدها، پلی‌نوکلئوتیدها و کربوهیدرات‌ها بدون حضور



شکل ۲ واکنش خودبه‌خودی رشد و اکسید شدن مجدد [۶]



شکل ۳ انواع روش‌های استفاده از مواد فعال در بسته‌بندی فعال [۳]

۵ بسته‌بندی فعال

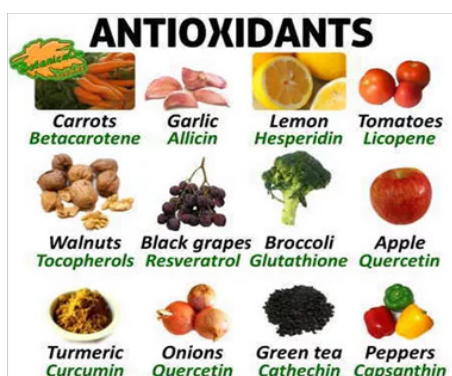
همان‌طور که بیان شد اکسید شدن مواد لیپیدی (به همراه رشد میکروب‌ها) دلیل اصلی فساد اغلب مواد غذایی مانند دانه‌ها، ماهی، گوشت، شیر خشک، سس‌ها و روغن‌ها است. این اکسایش باعث از بین رفتن مواد مغذی و تولید مواد سمی آلدئیدی می‌شود. همان‌طور که یکی از روش‌های نوین محافظت مواد غذایی از اکسایش لیپیدی، استفاده از بسته‌بندی‌های فعال (بسته‌بندی‌های با رهایش کنترل‌شده ضداکسایش) است [۲].

بسته‌بندی فعال همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، به‌صورت سامانه بسته‌بندی تعریف می‌شود که به‌طور هدفمند جزء فعال قرار گرفته درون آن به محیط ماده غذایی بسته‌بندی‌شده رهایش پیدا کند یا جزئی را از محیط اطراف آن جذب می‌کند. این کار به‌منظور افزایش طول عمر یا بهبود شرایط بسته‌بندی ماده غذایی صورت می‌گیرد؛ بنابراین بسته‌بندی فعال چیزی بیشتر از ممانعت ساده در مقابل عوامل مضر خارجی فراهم می‌کند. به همین خاطر، سامانه بسته‌بندی نقش فعالی در محافظت از ماده غذایی حین فرایند فروش خواهد داشت. دو حالت اصلی برای بسته‌بندی‌های فعال وجود دارد. اولین حالت رهایش عامل فعال مانند ضداکسایش به ماده غذایی، به‌منظور جذب و ربایش (Scavenge) اجزای نامطلوب مانند اکسیژن، رادیکال‌های آزاد ناشی از اکسایش و یون‌های فلزی یا یون‌های فلزی از ماده غذایی یا فضای فوقانی آن است؛ همچنین رابنده‌هایی که با قرارگیری در بسته‌بندی و طراحی خاص، جزء

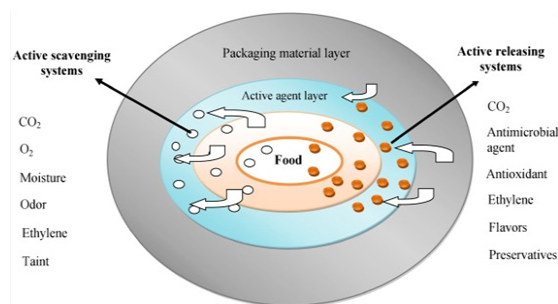
انواع پرکاربرد این مواد می‌توان پودر آهن، کاتکول (Catechol)، برخی آنزیم‌ها مانند گلوکز، اسیدهای چرب غیراشباع و در سال‌های اخیر آسکوربیک اسید (Ascorbic Acid) و آلفا-توکوفرول (Alpha-tocopherol) را نام برد [۷].

در ابتدا از این مواد درون کیسه‌های (Sachet) متخلخل که در بسته‌بندی قرار می‌گرفتند استفاده می‌شد، اما به دلیل ذهنیت بد مصرف‌کننده نسبت به حضور جاذب‌ها درون ماده غذایی و همچنین عدم توانایی در استفاده از این‌روش در مواد غذایی آبکی و خطر بلعیدن توسط مشتری استفاده از این‌روش محدود شده است. راه دیگر افزودن ماده ضداکسایش یا جاذب درون ماده غذایی است که این‌روش نیز به دلیل از بین رفتن جاذب در واکنش و طعم و بوی بدی که به غذا می‌دهند، مشکل‌ساز است. در ضمن مواد جاذب به‌طور مستقیم به نقطه‌ای که اکسیژن حضور دارد تزریق نمی‌شود و کل فضا را پر می‌کند؛ این موضوع باعث افزایش مصرف جاذب‌ها که اغلب گران‌قیمت هستند می‌شود. روش خوبی که در چند سال اخیر در حال توسعه است، استفاده از مواد جاذب درون فرمول‌بندی بسته‌بندی است. در این رابطه شاخه جدیدی از تحقیق با نام بسته‌بندی‌های با رهایش کنترل‌شده (CRP) به وجود آمده است. این بسته‌بندی‌ها قادر هستند تا مواد فعال را با نرخ مشخص در طول زمان دلخواه برای حفظ غلظت اکسیژن در زیر مقدار معین انتشار دهند. همچنین در این‌روش جاذب مستقیماً به سطح فوقانی بسته‌بندی نفوذ کرده، در معرض اکسیژن قرار می‌گیرد. به همین خاطر میزان مصرف آن به حداقل می‌رسد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود انواع روش‌های استفاده از CRP به‌صورت پوشش‌ها، فیلم‌ها، کیسه‌ها و برچسب است [۳، ۴ و ۸].

در بسته‌بندی‌های فعال، ماده فعال به‌منظور رهایش یا جذب عوامل منفی (گاز، اشعه UV و رطوبت) درون بسته‌بندی قرار می‌گیرد که توسط راه‌های مختلف می‌توانند عمل کنند. از امتیازات این نوع بسته‌بندی می‌توان به افزایش ماندگاری، کاهش استفاده از مواد پلیمری برای بسته‌بندی، محافظت چندبعدی از مواد غذایی، کاهش استفاده از مواد فعال، جذابیت و مشتری‌پسندی، کاهش تماس مواد فعال با غذا اشاره کرد [۹].



شکل ۵ برخی ضداکسایش‌های طبیعی و منبع آن‌ها [۱۱].



شکل ۴ عملکرد بسته‌بندی‌های فعال برای محافظت از مواد غذایی [۷].

آنیسول بوتیل‌ه (BHA) هیدروکسی تولوئن بوتیل‌ه (BHT) و اتیلن دی آمین تترااستیک اسید (EDTA) که بسیار عمومیت دارند، در کنترل تخریب اکسایشی سامانه‌های غذایی بسیار مؤثر هستند. باین حال در سال‌های اخیر به دلیل رویکرد مشتریان به غذاهای کاملاً طبیعی، دید منفی نسبت به این ضداکسایش‌ها به وجود آمده است [۱۰]. به این ترتیب می‌توان گفت که ضداکسایش‌های طبیعی (که برخی از اصلی‌ترین آن‌ها در شکل ۵ مشاهده شده) به دلیل مشتری‌پسندی، مزیت بسیار خوبی نسبت به نوع مصنوعی دارند. باین حال مقدار زیادی از ضداکسایش‌های طبیعی در مقایسه با نوع مصنوعی با همان فعالیت ضداکسایشی نیاز است و همچنین محدودیت‌های سلامت این ضداکسایش‌ها نیز اغلب ناشناخته باقی‌مانده است. برخی از ضداکسایش‌های طبیعی (مانند آسکوربیک اسید و توکوفرول) در غلظت‌های بالا فعالیت اکسایاری از خود نشان می‌دهند [۱۱]. همان‌طور که بیان شد، قرار دادن ضداکسایش (چه

نامطلوب را از ماده‌ی غذایی یا محیط فوقانی آن جذب می‌کنند. یکی از مهم‌ترین مزایای رهایش ضد اکسایش نسبت به قراردادن آن درون ماده غذایی این است که در روش فعال، غلظت برای مدت طولانی می‌تواند در حد معینی ثابت بماند [۴-۲].

۶ ضداکسایش‌ها در محصولات غذایی

به دلیل مضرات و اثرات مخرب اکسایش لیپیدها، از ضداکسایش‌های سنتزی و طبیعی بسیار زیادی برای نگهداری آن‌ها استفاده می‌شود. واکنش اکسید شدن لیپید را می‌توان با جلوگیری از تشکیل هیدروپروکسید لیپیدی و رادیکال‌های آزاد یا با رهایی و جذب رادیکال‌های آزاد ایجادشده در سامانه غذایی کنترل کرد. بر اساس سازوکار، عملکرد ضداکسایش‌ها را می‌توان به دودسته اولیه و ثانویه تقسیم کرد. در جدول ۱ تقسیم‌بندی کلی از این ضداکسایش‌ها نمایش داده شده است [۶]. ضداکسایش‌های معروف سنتزی مانند هیدروکسی

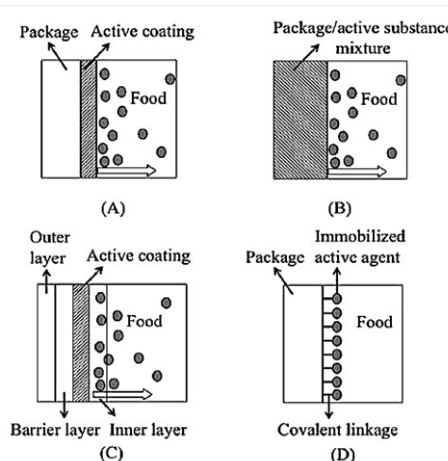
جدول ۱ تقسیم‌بندی ضداکسایش‌ها [۶]

نوع ضداکسایش	نوع عملکرد	نمونه‌های عامل فعال
اولیه	رباینده‌های رادیکال آزاد	پروپیلن گلیکول، BHA، BHT، عصاره‌های چای سبز، رزماری، پونه کوهی، توکوفرول
	چترسازهای (Chelator) فلزات	پلی آکرلیک اسید، ستریک اسید، لاکتوفیرین (Lactoferrin)
	جاذب‌های UV	بنزوفنون، بنزوتریازول
ثانویه	رباینده‌های اکسیژن	پودرهای فلزی، آسکوربیک اسید، کاتچین، آنزیم‌ها
	اطفاکننده‌های اکسیژن منفرد (Singlet Oxygen Quencher)	توکوفرول‌ها، کاروتنوئیدها (Carotenoides)، پلی فنول‌ها

جداگانه حاوی ضد اکسایش، برچسب‌های متصل شونده با چسب، پوشش‌های جذب‌شونده فیزیکی روی سطح مواد بسته‌بندی، قرارگرفتن در ماتریس پلیمری بسته‌بندی، فیلم‌های چندلایه و قرارگیری کووالانسی ضد اکسایش در سطح تماس (Immobilization) غذا و بسته‌بندی. شکل ۶ به صورت نمادین روش‌های مختلف قراردعی ضد اکسایش‌ها در بسته‌بندی‌های مواد لیپیدی را نشان می‌دهند. برای طراحی بسته‌بندی فعال باید سازوکار عملکردی و نوع و کاربرد ماده مورد نظر حتماً بررسی شود [۶ و ۱۲].

۸ راهکارهای عملی

مشکلاتی در راه توسعه بسته‌بندی‌های فعال بیان شد که می‌توان از طریق راهکارهای مختلفی بر این مشکلات فائق آمد. ضد اکسایش‌های طبیعی، جایگزین مناسبی به جای انواع مصنوعی هستند. برای هر دسته از ضد اکسایش‌های مصنوعی، جایگزین مناسبی از مواد طبیعی وجود دارد. این مواد به دلیل سمی نبودن، مشتری‌پسندی و توانایی بیشتر برای دریافت مجوزهای قانونی در سطح بین‌الملل جایگزین خوبی برای انواع مصنوعی هستند؛ اما مشکل اصلی این مواد، پایداری حرارتی پایین آن‌ها در هنگام شکل‌دهی و تولید بسته‌بندی‌ها است. به همین خاطر باید از پلیمرهایی با دمای شکل‌دهی پایین‌تر استفاده کرد یا پایداری



شکل ۶ روش‌های مختلف قرارگیری ضد اکسایش‌ها در بسته‌بندی‌های مواد لیپیدی (A) پوشش‌های فعال (B) فیلم‌های حاوی عامل فعال (C) فیلم‌های چندلایه (D) قراردعی کووالانسی روی سطح فیلم [۶]

طبیعی یا مصنوعی) در فرمول‌بندی محصول ممکن است تأثیرات منفی بر کیفیت غذا مانند طعم، رنگ یا گرانی آن بگذارد؛ بنابراین توجه زیادی به یافتن فناوری‌های نوین برای محافظت از محصولات غذایی در برابر اکسید شدن لیپیدی وجود دارد. توسعه مواد بسته‌بندی‌های فعال ضد اکسایشی یکی از روش‌های مهم جایگزین است [۳ و ۶].

۶-۱ ضد اکسایش‌های اولیه

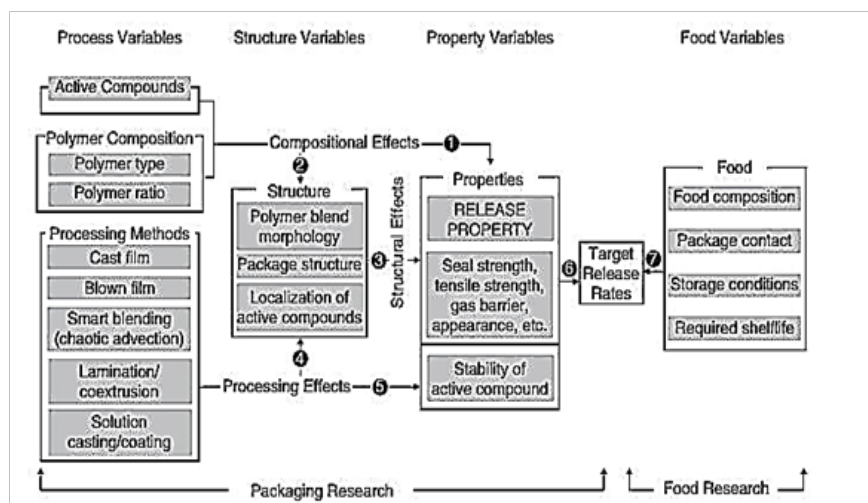
ضد اکسایش‌های اولیه رایج‌ترین رادیکال آزاد هستند که با دادن اکسیژن به رادیکال‌های آزاد (مانند $\bullet\text{L}$ و $\bullet\text{LO}$ و $\bullet\text{LOO}$) خود به رادیکال آزاد تبدیل می‌شوند که به دلیل پایدار بودن از انجام واکنش آغاز و انتشار فرایند اکسید شدن لیپیدی جلوگیری می‌کنند. رایج‌ترین رادیکال آزاد سنتزی مانند BHA و BHT به‌ویژه BHT به‌منظور توسعه بسته‌بندی فعال به صورت عمده درون پلیمرها یا به صورت پوشش روی پلیمرهایی مانند LDPE و PLA استفاده شده‌اند. اگرچه فیلم‌های بسته‌بندی فعال، پایداری و کارایی بالایی دارند اما همچنان نامطبوع شناخته می‌شوند؛ بنابراین استفاده از جاذب‌های رادیکال طبیعی به روشی بسیار عمومی در سال‌های اخیر تبدیل شده است. توکوفرول‌ها، روغن‌های اساسی گیاهان (مثل روزماری، پونه کوهی و دارچین)، عصاره گیاهان (عصاره ضد اکسایش به دست آمده از پوست جو، چای سبز، مرکبات، نعناع و پوست انار) از جمله مهم‌ترین مواد مورد استفاده در تحقیقات بسته‌بندی‌های فعال هستند که در جدول ۱ به آن‌ها اشاره شده است [۶].

۶-۲ ضد اکسایش‌های ثانویه

این ضد اکسایش‌ها از واکنش اکسید شدن توسط ربایش فلزات (که نقش کاتالیزوری در اکسایش دارند)، تابش نور UV، ربایش اکسیژن و اطفای اکسیژن منفرد جلوگیری می‌کنند. در واقع این ضد اکسایش‌ها عوامل خارجی مؤثر بر اکسید شدن لیپیدها را از بین می‌برند یا کنترل می‌کنند [۶].

۷ فناوری‌های آماده‌سازی بسته‌بندی‌های ضد اکسایشی

عوامل ضد اکسایشی می‌توانند به حالت‌های مختلفی در بسته‌بندی، مورد استفاده قرار گیرند. روش‌های اصلی این کار عبارتند از: بالشتک‌های



شکل ۷ دسته‌بندی عوامل مختلف برای رسیدن به بسته‌بندی‌هایی با رهایش کنترل‌شده [۱۳]

۲۰۱۰ تاکنون انجام‌شده است و گروه‌های خاصی در این زمینه کار کرده‌اند. گاوارا (Gavara) و همکاران در تحقیق خود توانستند فیلم پلیمری بر پایه EVOH را که حاوی ۵ درصد وزنی از ضداکسایش طبیعی استخراجی از چای سبز بود تولید کنند. انجام اختلاط به‌صورت مذاب و توسط اکسترودر دو ماردون همسوگرد صورت پذیرفت. افزودن ضداکسایش، باعث افزایش ممانعت فیلم در برابر رطوبت و اکسیژن شد اما حساسیت فیلم‌ها به رطوبت بیشتر شد؛ همچنین دمای انتقال شیشه‌ای و بلورینگی افزایش یافت و مقاومت حرارتی آن نیز بهبود یافت. به‌علاوه نتایج حاصل از آزمون HPLC نشانگر تخریب جزئی ضداکسایش در فرایند اختلاط بودند. این نتایج به‌صورت کاهش جزء کاتچین گالات (Catechin Gallates) و افزایش غلظت گالیک‌اسید (Gallic Acid) آزاد گزارش شدند. نتایج رهایش حاصل از فیلم‌های پلیمری به انواع مختلف مواد شبه‌غذایی آبدکی و چرب، نشانگر خروج تمام مواد موجود در عصاره چای سبز بودند. اگرچه سینتیک رهایش این مواد با هم متفاوت بود. در مواد غذایی آبدکی گالیک‌اسید ماده اصلی ضداکسایشی بود که با ضریب جدایش ۲۰۰ از فیلم خارج شد. در مواد شبه‌غذایی چرب (اتانول ۹۵ درصد) ضریب جدایش گالیک‌اسید به ۸ کاهش یافت و سهم قابل توجهی از رهایش مربوط به کاتچین (با ضریب جدایش در حدود ۱۰۰۰) بود. گالیک‌اسید نسبت به کاتچین با سرعت بیشتری از فیلم پلیمری خارج

حرارتی انجام شود. استفاده از ضداکسایش‌های طبیعی مانند عصاره چای سبز، کاتچین، عصاره رزماری، توکوفرول، آسکوربیک اسید و فرولیک اسید در تحقیقات مختلف بررسی شده‌اند [۶، ۱۳].

بسته‌بندی با رهایش کنترل‌شده (CRP) فناوری نوینی است که در آن مواد فعال مانند ضداکسایش یا ضد میکروب‌ها در نرخ کنترل‌شده‌ای از درون بسته‌بندی به محیط حضور ماده‌ی غذایی ورود می‌کنند و باعث حفظ یا بهبود کیفیت این مواد می‌شوند. در این زمینه تاکنون فعالیت‌های بسیاری صورت گرفته است اما مطالعات دقیق و نظام‌مند بر مبنای طراحی آزمایش و بررسی‌های نظری در زمینه تأثیر عوامل مختلف بر نرخ رهایش برای طولانی‌مدت چندان صورت نگرفته است. تحقیقات گروه پیام و همکاران جزء اندک مطالعات مبنایی در این زمینه است که عوامل مختلف را برای رسیدن به بسته‌بندی‌هایی با رهایش کنترل‌شده دسته‌بندی کرده است (شکل ۷). این گروه با معرفی مفهومی با عنوان سرعت رهایش هدف (Target Release Rate) بیان کردند که در صورت کنترل عوامل مختلف می‌توان به نرخ رهایش عامل فعال مورد نیاز برای ماده غذایی خاص دست یافت [۱۴ و ۱۵].

شک محققان مختلف با استفاده از مواد پلیمری و فعال مختلف سعی در بهبود کیفیت و حفظ ماندگاری مواد غذایی برای طولانی‌مدت داشته‌اند. البته باید بیان کرد که این علم به دلیل نوظهور بودن سابقه طولانی ندارد و اغلب تحقیقات در دو دهه اخیر و به‌ویژه از سال

نشان دادند که حضور این ضداکسایش‌ها باعث از بین رفتن ساختار بلوری پلیمر می‌شود. همچنین خواص مانع‌کنندگی کمتری نسبت به حالت استفاده از روش اختلاط اکستروژن داشتند [۱۷].

با توجه به شکل ۸ رهایش عامل فعال بستگی به سازگاری ضداکسایش با ماده شبه‌غذایی داشت؛ رهای شآسکوربیک و فرولیک اسید در مواد آبکی بیشتر بود و چای سبز و کوئرستین در مواد اتانولی بیشتر رهایش پیدا کردند.

روش بررسی فعالیت ضداکسایش‌ها مطالعه اکسایش لپیدی ماهی ساردین، اندازه‌گیری میزان پراکسید بود. با توجه به نتایج، فیلم حاوی چای سبز بیشترین تأثیر را بر کاهش مقدار پراکسید داشت. در حضور این ضداکسایش همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، میزان پراکسید از ۲۷ meq/kg چربی ساردین در ۵ روز در نمونه بدون ضداکسایش به ۱۲ تقلیل یافت که بیشترین کاهش در میان تمام نمونه‌ها بود.

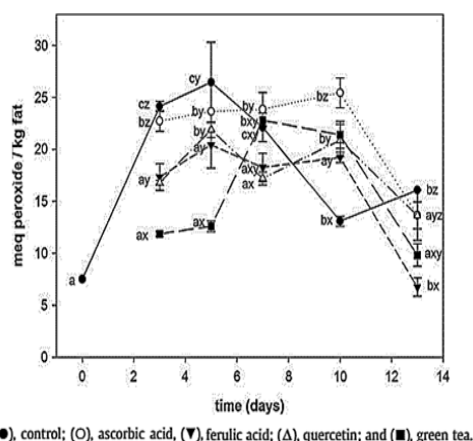
سوتوالدز و همکاران با استفاده از ضداکسایش‌های طبیعی کاتچین و اپیکاتچین (Epicatechin) درون پلی‌لاکتیک اسید غشاها و فیلم‌های بسته‌بندی فعال تولید کردند. برای این منظور از اکسترودر دو ماریپیچ برای اختلاط ۲۸ و ۱ و ۱/۵ درصد از کاتچین و اپیکاتچین با پلیمر استفاده شد. سینتیک نفوذ ضداکسایش‌ها درون مواد شبه‌غذایی چرب اتانول ۹۵ درصد، آب و روغن‌زیتون در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد با دستگاه HPLC بررسی شد. این نمونه‌ها در شرایط آزمایش رفتار رهایش فیکه داشتند و ضرایب نفوذ آن‌ها بین $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (۵۰-۰/۵) بود. همچنین با توجه به رابطه آرنیوس انرژی فعال‌سازی نفوذ برای کاتچین و اپیکاتچین در فیلم پلیمری به ترتیب حدود ۴۳ و ۱۱۰ و

شد که این موضوع به اندازه کوچک‌تر آن ارتباط داده شد. اگرچه دلیل مناسب‌تری که برای افزایش حدود ۱۰ برابری ضریب نفوذ ذکر شد اثر نرم‌کنندگی الکل بود. در مجموع نتایج نشانگر این موضوع بودند که از عصاره چای سبز برای انواع مختلف مواد غذایی چرب و آبکی قابل استفاده است [۱۶].

در سال ۲۰۱۲ نیز گاوارا و همکاران با استفاده از آسکوربیک و فرولیک اسید، چای سبز و کوئرستین به‌عنوان ضداکسایش در EVOH بسته‌بندی فعالی را تولید کردند. وجود این مواد در فیلم‌ها خواص فیلم‌ها را تغییر چندانی نداد، اما وجود دوز ضداکسایش اسیدی، ممانعت فیلم را در برابر بخار آب زیادکردند که می‌تواند به دلیل تمایل بالای این مواد نسبت به آب و جذب خوب آب توسط آن‌ها باشد. همان‌طور که انتظار می‌رفت رهایش ضداکسایش از فیلم به نوع ضداکسایش و ماده شبه‌غذایی (Food Simulant) مورد استفاده وابسته است. آسکوربیک اسید بیشترین میزان رهایش را در مواد آبکی و کوئرستین و عصاره چای سبز بیشترین میزان رهایش را در ماده شبه‌غذایی چرب داشتند. با بررسی‌های انجام‌شده در زمینه بازدهی در شرایط کارکرد واقعی برای ساردین، چای سبز بهترین خواص مقاومتی و ماندگاری را در برابر اکسایش لپیدی نشان داد. میزان ضداکسایش در فیلم‌ها ۵ درصد وزنی و رهایش به روش غوطه‌وری کامل و دوسویه در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد صورت پذیرفت. برای بررسی رهایش نیز از دستگاه UV-Vis استفاده شد. نتایج کار این گروه نشان دادند که فیلم بسته‌بندی فعال برمبنای کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل و ضداکسایش‌های طبیعی به خوبی ساخته شدند و عملکرد تقریباً خوبی داشتند. نتایج آزمون‌های حرارتی همان‌طور که در جدول ۲ مشخص است،

جدول ۲ خواص حرارتی و بلورینگی EVOH حاوی انواع ضداکسایش و مقایسه با روش اختلاط مذاب در اکسترودر [۱۷].

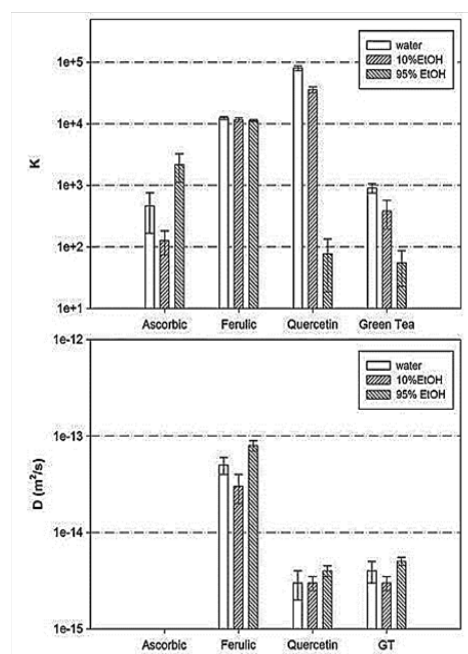
$\Delta H_m(\text{J/g})$	$T_g (\text{°C})$	$T_m(\text{°C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	Material
۷۰.۶	۴۷.۵	۱۸۶	۷۰.۶	EVOH
۶۵.۶±۱.۷	۴۶.۷±۲.۱	۱۸۳.۶ ±	۶۵.۶±۱.۷	Blank
۵۷.۲±۲.۴	۴۳.۸±۰.۷	۱۷۹.۳±۲.۴	۵۴.۳±۲.۰	Ascorbic acid
۶۴.۱±۱.۲	۴۳.۴±۱.۱	۱۷۶.۵±۶.۰	۶۰.۹±۱.۱	Ferulic acid
۶۶.۰±۱.۰	۴۶.۹±۲.۲	۱۷۷.۴±۲.۹	۶۲.۷±۰.۹	Quercetin
۶۷.۹±۴.۴	۴۸.۶±۲.۱	۱۷۹.۵±۱.۰	۶۴.۵±۴.۲	Green tea



شکل ۹ بررسی اکسایش ساردین بسته‌بندی شده در فیلم‌های حاوی ضد اکسایش‌های متفاوت به روش اندازه‌گیری شاخص پراکسید [۱۷]

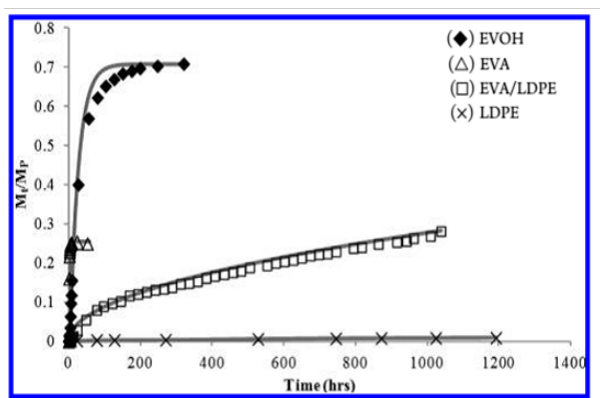
همچنین یام و همکاران در همین سال تحقیق دیگری بر روی بسته‌بندی‌های فعال انجام دادند. آن‌ها در این تحقیق به اثر مواد پلیمری مختلف که به‌عنوان ماتریس بسته‌بندی قرار گرفتند، بر رهایش پرداختند. آن‌ها از دو پلیمر تقریباً آب‌دوست EVA و EVOH و دو پلیمر آب‌گریز LDPE و PP برای بررسی رفتار رهایش کوئرستین و توکوفرول به‌عنوان ضد اکسایش در فیلم بسته‌بندی فعال به‌صورت مجزا و در حضور هم استفاده کردند. مقدار ضد اکسایش‌ها در فیلم‌های بسته‌بندی ۳۰۰۰ ppm بود و از اکستروژن برای اختلاط و دستگاه UV-Vis برای بررسی رفتار رهایش استفاده شد. همچنین در این تحقیق آلیاژ ۵۰/۵۰ دو پلیمر EVA و LDPE نیز به‌منظور کنترل کردن نرخ رهایش استفاده شد [۱۴]. این گروه نرخ رهایش متفاوت در پلیمرهای مختلف و آلیاژ آن‌ها را که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود به طبیعت آب‌دوستی آن‌ها مربوط دانستند و با بیان اینکه ضد اکسایش‌ها طبیعتی دوگانه دارند رهایش آن‌ها را توجیه کردند.

این گروه بیان کردند به دلیل قسمت آب‌دوست، این ضد اکسایش‌ها در پلیمرهای آب‌دوست خوب پخش می‌شوند اما به دلیل قسمت آب‌گریز رهایش پیدا می‌کنند. مشخصه‌های رهایش این فیلم‌ها نیز در جدول ۳ مشخص است. البته برای PP هیچ نوع رهایشی ملاحظه نشد. لو و همکاران در تحقیق خود با قرار دادن کوئرستین



شکل ۸ ضریب نفوذ و جدایش فیلم‌های EVOH حاوی ضد اکسایش‌های آسکوربیک و فرولیک اسید، کوئرستین و عصاره چای سبز در مواد شبه غذایی مختلف [۱۷]

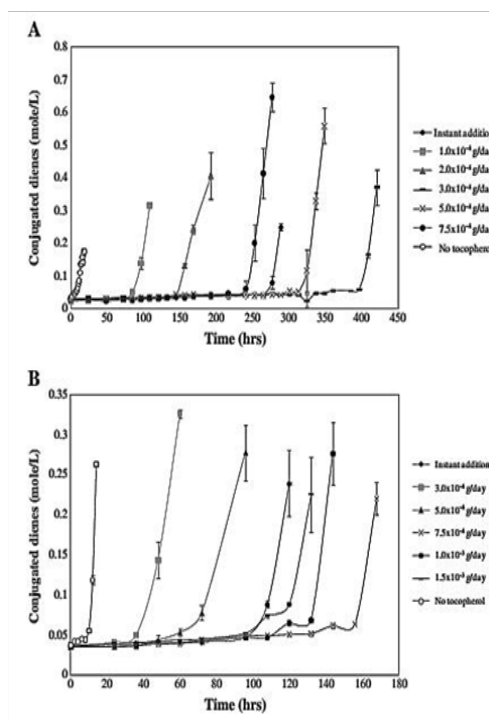
۹۸ و ۹۲ kJ/mol بودند [۱۸]. در تحقیق آقای یام و همکاران با معرفی مفهومی جدید با نام سرعت رهایش هدف سعی در به دست آوردن نرخ معینی برای رهایش ضد اکسایش به‌منظور القای بیشترین درصد بازدهی داشتند. برای این منظور از سرنگ برای رساندن توکوفرول به لین اولئیک اسید استفاده کردند و دی‌ان‌های مزدوج را که اولین محصول اکسایش لیپیدها است، در دو دمای ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد بررسی کردند. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود بهترین نرخ جلوگیری از اکسایش لیپیدی در دو دمای ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد حدود $3/3 \times 10^{-4}$ و $7/7 \times 10^{-4}$ g/day محاسبه شد [۱۹]. دلیل کاهش زمان جلوگیری از اکسایش لیپیدی در این تحقیق این‌گونه ذکر شده است که با افزایش سرعت رهایش توکوفرول از حد معینی (که همان سرعت رهایش هدف است) میزان توکوفرول در محیط بیش از اندازه مورد نیاز برای از بین رفتن رادیکال‌های آزاد لین-اولئیک اسید بوده، موجب تشکیل دیم‌های توکوفرول می‌شود. این موضوع باعث افت کارایی توکوفرول در میزان برابر اما سرعت‌های بیشتر می‌شود.



شکل ۱۱ بررسی نرخ رهائش کوئرستین از فیلم‌های پلیمری مختلف [۱۴]

ماده شبه غذایی الکلی و اتانول ۹۵ درصد به عنوان ماده غذایی چرب در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ روز توسط HPLC بررسی شد. نفوذ ضداکسایش از قانون فیک پیروی کرد. میزان رهائش در دو نوع ماده شبه غذایی اتانول ۵۰ و ۹۵ درصد به ترتیب ۷۰ و ۱۰ درصد و ضریب نفوذ نیز حدود 1.3×10^{-10} و 1.0×10^{-15} m^2/s و ضریب جدایش ۴۴ و ۵۸۶۳ بود. نتایج این تحقیق در شکل ۱۲ و رفتار رهائش در شکل ۱۳ دیده می‌شود [۲۰].

چونهنچوب (Chonhenchob) و همکاران با استفاده از ضداکسایش مانگیفرین (Mangiferin) درون پلیمر EVA با جزء وینیل استات مختلف، بسته‌بندی‌های با رهائش کنترل شده تولید کردند. برای اختلاط ۰/۳ درصد وزنی از مانگیفرین از روش ریخته‌گری و تبخیر حلال استفاده شد و رهائش این ضداکسایش توسط دستگاه UV-Vis بررسی شد. نتایج نشانگر افزایش نرخ رهائش ضداکسایش با افزایش درصد وینیل استات

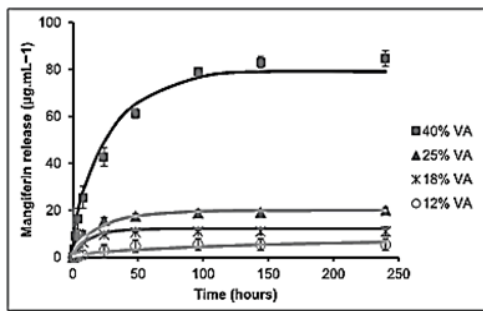


شکل ۱۰ اثر سرعت رهائش توکوفرول بر اکسید شدن لیپیدی در دو دمای ۳۰ (A) و ۴۰ درجه سانتی‌گراد [۱۹]

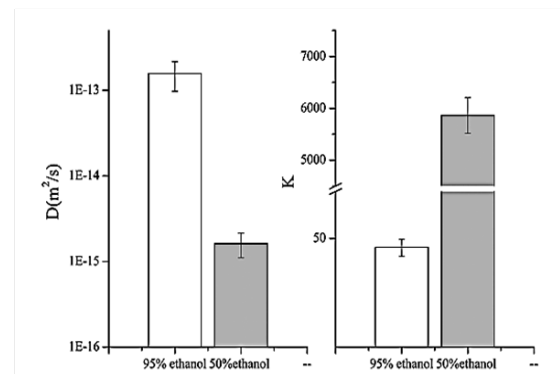
به میزان ۰/۷۴ و ۱/۲۳ درصد وزنی درون آلیاژ ۳۵/۶۵ HDPE و EVA فیلم بسته‌بندی فعال تولید کردند. اختلاط این مواد به صورت مذاب و درون مخلوط‌کن داخلی انجام شد. افزودن کوئرستین اثر قابل توجهی بر خواص پایداری حرارتی یا ممانعت اکسیژن فیلم‌ها نگذاشت. درحالی‌که ممانعت به بخار آب ضعیف شد. همچنین رهائش ضداکسایش نیز از فیلم‌های بسته‌بندی به دو نوع ماده شبه غذایی اتانول ۵۰ درصد به عنوان

جدول ۳ متغیرهای سنتیکی رهائش کوئرستین از فیلم‌های پلیمری [۱۴]

پلیمر	غلظت (ppm)	نفوذپذیری (m^2/s)	ضریب جدایش (C_f/C_p)
EVA	3000	1.33×10^{-12}	0.010
EVOH	3000	1.77×10^{-14}	0.023
LDPE	3000	1.15×10^{-19}	0.001
PP	3000		
EVA/LDPE(50/50)	3000	7.13×10^{-17}	



شکل ۱۴ اثر درصد وینیل استات بر رفتار رهایش مانگیفیرین از فیلم EVA [۲۲]



شکل ۱۲ متغیرهای رهایش کوئرتستین از آلیاژ HDPE/EVA به دو نوع ماده شبه غذایی [۲۱].

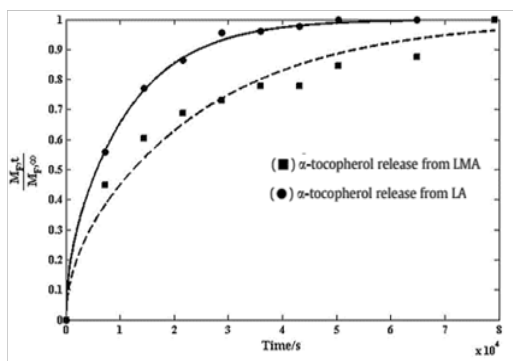
فرایند اکستروژن ساخته شد. خواص مختلف فیلم حاصل مانند استحکام کششی، خواص ممانعتی نیز مورد بررسی قرار گرفت. همچنین قرارگیری ضداکسایش نیز روی MCM-41 و تأثیر آن بر رهایش مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار مهاجرت ضداکسایش در دمای ۴۰ درجه و درون ماده شبه غذایی لیپیدی اتانول ۹۵ درصد مطابق شکل ۱۵ تعیین شد. با قرارگیری ضداکسایش روی MCM-41 مدت رهایش تا ۳۶ درصد افزایش یافت و همچنین میزان رهایش نیز حدود ۵۳ درصد افت نشان داد [۲۰].

همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود حضور آلفا-توکوفرول چه در حالت آزاد و چه در حالت قرارگرفته روی MCM-41 تغییر چندانی روی خواص مکانیکی و

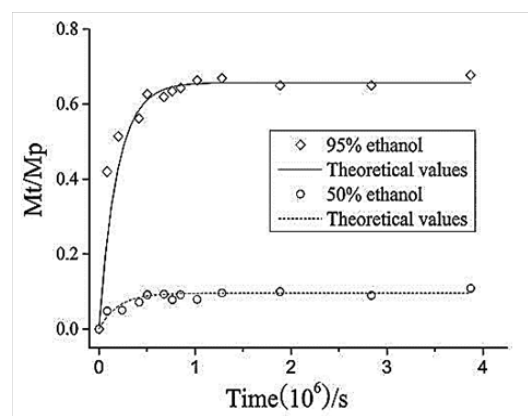
(و در واقع کاهش بلورینگی) بود که در شکل ۱۴ دیده می‌شود. همچنین رابطه خطی بین جزء وینیل استات و ضریب نفوذ در جزء وینیل استات بین ۱۸-۴۰ مشاهده شد. ضریب نفوذ ضداکسایش برای فیلم‌های حاوی EVA، ۱۸، ۲۵، ۴۰ به ترتیب ۰/۴۸۲، ۰/۵۱۲، ۲/۸۱ و $2/88 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ گزارش شد [۲۲].

همچنین نتایج خواص فیلم‌های حاصل نشان داد که افزودن ضداکسایش به فیلم‌ها تأثیر چندانی بر خواص ممانعتی و حرارتی نداشته است اما باعث کاهش مدول یانگ و استحکام کششی نمونه‌ها شدند.

در تحقیق لو و همکاران فیلم‌های بسته‌بندی فعال حاوی آلفا-توکوفرول که روی غربال مولکولی مزوپور (Mesoporous Molecular Sieve) MCM-41



شکل ۱۵ رفتار رهایش آلفا توکوفرول درون اتانول در حالت ساده و حالت قرارگرفته روی MCM-41 [۲۰]



شکل ۱۳ رفتار رهایش کوئرتستین از فیلم آلیاژ HDPE/EVA به دو نوع ماده شبه غذایی [۲۱]

جدول ۴ خواص مکانیکی نمونه‌های بدون ضداکسایش و حاوی آن در دو حالت ساده و اصلاح‌شده [۲۲]

LMA	LA	L	ویژگی
۱۷.۳۲	۱۹.۶۶	۱۷.۸۸	MD استحکام کششی (MPa)
۱۳.۱۴	۱۴.۵۹	۱۴.۰۵	TD
۳۲۳.۶۴	۳۹۷.۸۳	۴۳۱	MD تغییر طول (%)
۵۴۰.۱۴	۷۷۸.۵۱	۶۲۴	TD
۱۷.۸۵	۱۷.۴۶	۱۶.۱۱	عبوردهی اکسیژن ($10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \text{ s Pa}$)
۱۰.۳۹	۴.۸۳	۴.۹۱	عبوردهی بخار آب ($10^{-5} \text{ g cm/cm}^2 \text{ s Pa}$)

بررسی قرار گرفته‌اند. به همین دلیل، وجود چارچوب تحقیقی در این زمینه به شدت حس می‌شود [۱۵]. همچنین عوامل دیگری مانند تخریب ضداکسایش در فرایندهای شکل‌دهی و اختلاط پلیمرها (که اغلب تحت دما و تنش برشی زیاد قرار می‌گیرند)، قیمت ضداکسایش‌ها، مضرات ضداکسایش‌های شیمیایی، از دست رفتن برخی از مقادیر ضداکسایش در زمان حمل‌ونقل، افت خواص مکانیکی فیلم‌های پلیمری در حضور عوامل فعال خارجی و در نهایت پیچیدگی فرایند رهایش عوامل فعال از فیلم‌های بسته‌بندی دغدغه‌های اصلی محققان در این زمینه است [۲].

۹ نتیجه‌گیری

همان‌طور که بیان شد، بسته‌بندی فعال نقش بسیار مهمی در صنایع بسته‌بندی دارد و کارایی آن توسط محققان مختلف اثبات شده است. بسته‌بندی‌های با رهایش کنترل‌شده از مهم‌ترین زیرمجموعه‌های بسته‌بندی فعال هستند که به منظور افزایش ماندگاری مواد لیپیدی بسیار مورد توجه بوده‌اند. تحقیقات فراوانی در این زمینه صورت گرفته است اما برای توسعه این علم به صورت محصول صنعتی هنوز فعالیت‌های زیادی مورد نیاز است. این فعالیت‌ها باید در زمینه‌هایی انجام شوند که بر مشکلات عمده موجود غلبه کنند. با توسعه این محصولات می‌توان امید داشت که مصرف محصولات پلاستیکی کاهش چشمگیری داشته باشد و با افزایش ماندگاری محصولات غذایی دورریز این محصولات نیز کاهش یابد.

ممانعت در برابر اکسیژن نداشتن و تنها باعث بیشتر شدن عبور پذیری بخار آب شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود محققان مختلف در طی دهه گذشته تحقیقات بسیاری در این زمینه انجام داده‌اند که نشانگر اهمیت این موضوع و توانایی بسیار زیاد کارکرد این زمینه است. این تحقیقات همچنین نشان می‌دهند که نیاز زیادی در علوم پلیمر و مواد غذایی برای دستیابی به محصول مناسب وجود دارد. مشکلات اساسی در راه پیشبرد این دانش را می‌توان عوامل زیر دانست:

الف) نبود مواد مناسب بسته‌بندی مواد بسته‌بندی در گذشته به دلیل استحکام خوبی که داشتند مورد توجه بودند در حالی که این مواد توانایی کمی در رهایش مواد جاذب دارند. همچنین مواد پلیمری به صورت تنها نیز گستره محدودی از خواص را دارا هستند که می‌توان در آینده برای رفع این مشکل با استفاده از روش‌های گوناگون مانند ریخته‌گری محلولی، لایه گذاری، آلیاژسازی و پوشش دهی به نرخ گسترده‌ای از میزان و سرعت رهایش از بسیار اندک تا بسیار زیاد برای مواد غذایی متفاوت دست یافت.

ب) نبود نگرش تحقیقی مناسب باوجود اثبات کارایی خوب سامانه‌های CRP تاکنون تحقیقات انجام‌شده اغلب تجربی بوده، نگرش دقیقی نسبت به عوامل مؤثر بر این سامانه‌ها وجود نداشته است. عواملی همچون ترکیب فیلم و جاذب، تأثیر شرایط فرایندی، ساختار میکروسکوپی فیلم، کنترل رهایش و عوامل مختلف مؤثر بر آن به ندرت در تحقیقات علمی مورد

مراجع

- In I., Packaging F., Han J. H., "Innovations in Food Packaging", Academic Press, USA, **2005**.
- Gómez-Estaca J., López-de-Dicastillo C., Hernández-Muñoz P., Catalá R., Gavara R., "Advances in Antioxidant Active Food Packaging", *Trends Food Sci. Technol.*, 35, 42–51, **2014**.
- Chen B., McClements D., Decker E., "Critical Reviews in Food Science and Nutrition", Taylor & Francis, London, **2010**.
- Dainelli D., Gontard N., Spyropoulos D., Zondervan-van den Beuken E., Tobback P., "Active and Intelligent Food Packaging: Legal Aspects and Safety Concerns", *Trends Food Sci. Technol.*, 19, S103–S112, **2008**.
- Akoh C. C., Min D. B., "Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology", 3rd Edition, CRC Press, Amazon, **2008**.
- Tian F., Decker E. A., Goddard J. M., "Controlling Lipid Oxidation Via a Biomimetic Iron Chelating Active Packaging Material", *J. Agric. Food Chem.*, 50, 12397–12404, **2013**.
- Ozdemir M., Floros J. D., "Active Food Packaging Technologies", *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, Taylor & Francis, 44, 3, 185–193, **2004**.
- Bastarrachea L., Dhawan S., Sablani S. S., "Engineering Properties of Polymeric-based Antimicrobial Films for Food Packaging: A Review", *Food Eng. Rev.*, Springer, 3, 79–93, **2011**.
- Lavoine N., Guillard V., Desloges I., Gontard N., Bras J., "Active Bio-based Food-packaging: Diffusion and Release of Active Substances Through and from Cellulose Nanofiber Coating Toward Food-packaging Design", *Carbohydr. Polym.*, 149, 40–50, **2016**.
- Branen A. L., Davidson P. M., Salminen S., Thorngate J., "Food additives", CRC Press, New York, **2001**.
- Coles R., McDowell D., Kirwan M. J., "Food Packaging Technology", CRC Press, USA, **2003**.
- Brody A. L., Strupinsky E. P., Kline L. R., "Active Packaging for Food Applications", CRC press, USA, **2001**.
- Yam K. L., Zhu X., "Development of Controlled Release Packaging Technology", *Food Addit. Packag.*, 127–138, 62, **2014**.
- Chen X., Lee D. S., Zhu X., Yam K. L., "Release Kinetics of Tocopherol and Quercetin from Binary Antioxidant Controlled-release packaging films", *J. Agric. Food Chem.*, 60, 3492–3497, **2012**.
- LaCoste A., Schaich K. M., Zumbrennen D., Yam K. L., "Advancing Controlled Release Packaging Through Smart Blending", *Packag. Technol. Sci.*, 18, 2, 77–87, **2005**.
- López De Dicastillo C., Nerín C., Alfaro P., Catalá R., Gavara R., Hernández-Muñoz P., "Development of New Antioxidant Active Packaging Films Based on Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) and Green Tea Extract", *J. Agric. Food Chem.*, 59, 7832–7840, **2011**.
- Lopez-De-Dicastillo C., Gomez-Estaca J., Catala R., Gavara R., Hernandez-Munoz P., "Active Antioxidant Packaging Films: Development and Effect on Lipid Stability of Brined Sardines", *Food Chem.*, 131, 1376–1384, **2012**.
- Iñiguez-Franco F., Soto-Valdez H., Peralta E., Ayala-Zavala J. F., Auras R., Gámez-Meza N., "Antioxidant Activity and Diffusion of Catechin and Epicatechin from Antioxidant Active films Made of Poly (L-lactic acid)", *J. Agric. Food Chem.*, 60, 6515–6523, **2012**.
- Zhu X., Schaich K. M., Chen X., Chung D., Yam K. L., "Target Release Rate of Antioxidants to Extend Induction Period of Lipid Oxidation", *Food Res. Int.*, 47, 1–5, **2012**.
- Sun L. nan, Lu L. xin, Qiu X. lin, Tang Y. li, "Development of Low-density Polyethylene Antioxidant Active Films Containing -Tocopherol Loaded with MCM-41(Mobil Composition of Matter No. 41) Mesoporous Silica", *Food Control*, 71, 193–199, **2017**.
- Han T., Lu L., Ge C., "Development and Properties of High Density Polyethylene (HDPE) and Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA) Blend Antioxidant Active Packaging Films Containing Quercetin", *Packag. Technol. Sci.*, 5, 415–423, **2015**.
- Boonnattakorn R., Chonhenchob V., Siddiq M., Singh S. P., "Controlled Release of Mangiferin Using Ethylene Vinyl Acetate Matrix for Antioxidant Packaging", *Packag. Technol. Sci.*, 28, 241–252, **2015**.

