



تولید و بررسی خواص فیلم زیست تخریب پذیر آنتی اکسیدانی برپایه آرد کدوسبز حاوی نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با اسانس رازیانه

مهسا عباسپور^۱، محسن اسمعیلی^۱، هادی الماسی^۱، فروغ محترمی^{۱*}

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۲۸

کلمات کلیدی:

آرد کدوسبز،

فیلم آنتی اکسیدانی،

اسانس رازیانه،

خواص مکانیکی،

مورفولوژی

DOI: 10.22034/FSCT.22.165.196.

* مسئول مکاتبات:

mohtarami.f@gmail.com;
f.mohtarami@urmia.ac.ir

هدف این پژوهش تولید فیلم زیست تخریب پذیر برپایه آرد کدوسبز و بررسی تأثیر افزودن نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با اسانس رازیانه (۰، ۳، ۶ و ۹ درصد وزنی/وزنی) بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و مکانیکی فیلم‌ها بود. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات کیتوزان به طور قابل توجهی مقاومت کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم‌ها را افزایش داد که نشان می‌دهد نانوذرات می‌توانند به عنوان تقویت‌کننده عمل کرده و ساختار فیلم را بهبود بخشند. افزایش درصد نانوذرات باعث افزایش حلالیت در آب و کاهش زاویه تماس آب فیلم‌ها شد. فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها با افزایش غلظت نانوذرات به طور قابل توجهی افزایش یافت که می‌تواند به دلیل وجود اسانس رازیانه در نانوذرات و بروز خواص آنتی اکسیدانی آن باشد. نتایج آزمون FTIR نشان داد که نانوذرات کیتوزان به خوبی با ماتریس پلیمری فیلم آرد کدوسبز پیوند شیمیایی برقرار کرده‌اند. تصاویر SEM نیز نشان داد که افزودن نانوذرات باعث افزایش زبری سطح فیلم‌ها شده و یکنواختی سطح فیلم با افزایش میزان نانوذرات کیتوزان کمتر شده است. بر اساس نتایج این پژوهش، فیلم حاوی ۶ درصد نانوذره کیتوزان حامل اسانس رازیانه، از نظر خواص مکانیکی و فیزیکی بهترین عملکرد را نشان داد. بطور کلی، فیلم خوراکی آرد کدوسبز فعال شده با اسانس رازیانه و نانوذرات کیتوزانی می‌تواند به عنوان فیلم خوراکی فعال با خواص مطلوب جهت استفاده در بسته بندی مواد غذایی حساس به فساد اکسایشی معرفی شود.

۱-مقدمه

استفاده از پلاستیک در بسته بندی مواد غذایی به دلیل ویژگی های مطلوبی مانند سبک و مقرون به صرفه بودن و خواص مکانیکی مناسب در سطح جهانی گسترش یافته است. با این حال، وابستگی زیاد به پلاستیک هایی که از سوخت های فسیلی تولید شده اند، برای محیط زیست بسیار مضر است. یک راه حل برای غلبه بر این مشکل، توسعه و استفاده از پلاستیک های زیست تخریب پذیر است که سازگار با محیط زیست بوده و برای سلامتی بی ضرر هستند. پیشرفت های تکنولوژیکی اخیر، تولید فیلم های زیست تخریب پذیر را از منابع تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست تسهیل کرده است [۱]. فیلم های خوراکی معمولا حاوی یک یا چند ترکیب اصلی، حلال و نرم کننده می باشند. اجزای اصلی فیلم ها شامل پلی ساکاریدها (نشاسته، پکتین، صمغ و غیره)، لیپیدها (روغن، چربی، موم، اسانس و غیره) و پروتئین ها (کازئین، آب پنیر، گندم، سویا و غیره) می باشد که به تنهایی یا در ترکیب باهم استفاده می شوند [۲]. تحقیقات اخیر به توسعه و بررسی مواد اولیه جدید در تهیه فیلم ها می پردازد و به پتانسیل تشکیل فیلم از حاصل از منابع مختلف اشاره می کند [۳]. آردهای به دست آمده از محصولات کشاورزی، ترکیبات پیچیده طبیعی از پلی ساکاریدها، پروتئین ها و لیپیدها هستند و در سال های اخیر، علاقه فزاینده ای به استفاده از آرد به عنوان ماتریس فیلم وجود دارد [۴]. مطالعات مختلف تولید فیلم های زیست تخریب پذیر از منابع مختلف آرد مانند آرد گندم سیاه، آرد نخود، آرد چغندر، آرد چنار بومی، آرد بادمجان و غیره را بررسی کرده اند [۵-۸]. کدو سبز^۱ (*Cucurbita pepo* L.) یک سبزی محبوب و فصلی با ارزش غذایی بالا است که در سراسر جهان کشت می شود. خواص مفید این گیاه به وجود

ترکیبات فعال زیستی از جمله لوتئین، بتاکاروتن و اسید فولیک مربوط می شود. کدو سبز نقش مهمی در رژیم غذایی سالم ایفا می کند زیرا حاوی مواد مغذی بالایی از جمله فولات، کربوهیدرات، فیبر، پروتئین و ویتامین ها (ویتامین های K، C و B₆) و مواد معدنی (پتاسیم و منگنز) است [۹]. مطالعات مختلف استفاده از کدو سبز را برای غنی سازی مواد غذایی مورد بررسی قرار داده اند. به عنوان مثال، Różyło و همکاران [۱۰] نان گندم غنی شده با کدو سبز را در تحقیقات خود مورد بررسی قرار دادند و اظهار داشتند که کدو سبز تأثیر زیادی در بهبود خواص نان رژیمی داشت. همچنین Zhang و همکاران [۱۱] اثر پلی ساکارید کدو سبز را بر چسبندگی^۲، رئولوژی، خواص ساختاری و قابلیت هضم آزمایشگاهی نشاسته سیب زمینی بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که غذاها با افزودن سیب زمینی مبتنی بر نشاسته را می توان با ترکیب پلی ساکارید کدو سبز و نشاسته سیب زمینی توسعه داد. آرد کدو سبز علاوه بر بهبود خواص مواد غذایی، قابلیت استفاده در تولید فیلم خوراکی و زیست تخریب پذیر را نیز دارد. برای بهبود خواص عملکردی فیلم ها می توان انواع مواد زیست فعال طبیعی را به آن ها اضافه کرد. در سال های اخیر، اسانس ها به طور گسترده ای به عنوان مواد موثر در تولید فیلم ها و پوشش های خوراکی مورد استفاده قرار گرفته اند. رازیانه^۳ با نام علمی *Foeniculum vulgare* گیاهی است چند ساله که در صنایع دارویی، غذایی و آرایشی و بهداشتی کاربرد فراوانی دارد. محافظت از کبد، خواص آنتی اکسیدانی، ضد التهابی، ضد دیابت، ضد سرطان، ضد قارچ و فعالیت ضد باکتریایی اسانس رازیانه در مطالعات مختلف به اثبات رسیده است. ۲۲ ترکیب در اسانس رازیانه شناسایی شده است که درصد آن ها در مراحل مختلف رشد تغییر می کند، اما ترکیبات اصلی آن شامل آنتول، لیمونن، فنچون، استراگول و

3-Fennel

1-Zucchini

2-Pasting

۲- مواد و روش‌ها

مواد

کدو سبز تازه مورد استفاده در این تحقیق از بازار محلی ارومیه، استان آذربایجان غربی، ایران تهیه شد. اسانس رازیانه (FEO^6) با روش تقطیر با آب به وسیله دستگاه کلونجر به مدت ۳ ساعت استخراج شد. کیتوزان با وزن مولکولی کم ($M_w = 50-90 \text{ kDa}$ ، درجه استیلاسیون $= 75-85\%$) و تری پلی فسفات سدیم (TPP) از سیگما آلدیرچ آلمان و دی فنیل پیکریل هیدرازیل (DPPH)، اسید استیک، Tween 80، و گلیسرول از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

تهیه آرد کدو سبز

آرد کدو سبز (ZF) طبق روش پیشنهادی Kręciszc و همکاران [۹] با تغییرات جزئی تهیه شد. ابتدا کدوها شسته و به صورت دیسکی شکل با ضخامت یکسان بدون پوست - گیربرش داده شده و در آون با دمای 65°C به مدت ۶ ساعت خشک شدند. کدو سبزه‌های خشک شده با آسیاب به شکل پودر درآمده و با استفاده از الک با مش ۶۰ ($250 \mu\text{m}$) میکرومتر) الک شدند. آرد حاصل در کیسه‌های پلی اتیلن بسته بندی و در دمای 4°C درجه سانتی گراد نگهداری شد.

آنالیز شیمیایی آرد کدو سبز

ترکیب شیمیایی آرد کدو سبز شامل رطوبت، خاکستر، پروتئین، چربی و محتوای فیبر خام بر اساس استاندارد (2000AOAC) [۲۲] تعیین شد و محتوای کربوهیدرات با کم کردن مجموع رطوبت، خاکستر، پروتئین و چربی از ۱۰۰ محاسبه شد [۲۳].

تهیه نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با اسانس رازیانه

(FEO-NP)

آلفاپنین است [۱۲، ۱۳]. انکپسولاسیونیک روش مقرون به صرفه و ایده آل برای محافظت از اسانس‌ها در برابر آسیب اکسایشی، تخریب نوری، گرما و رطوبت نسبی بالا است و اجازه رهایش کنترل شده را به اسانس می‌دهد [۱۴]. تکنیک‌های مختلفی برای نانوانکپسولاسیون مواد زیست فعال مورد بررسی قرار گرفته است. نانومواد به موادی اطلاق می‌شود که دارای ذرات با اندازه ۱-۱۰۰ نانومتر هستند. نانوذرات محصور شده حاوی اسانس معمولاً توسط پلیمرهای زیستی مختلف تهیه می‌شوند و کیتوزان به دلیل خواصی مانند ایمنی، زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری اغلب به عنوان ماده اولیه در تشکیل نانوذرات استفاده می‌شود [۱۵]. کیتوزان 4 (CH) یک پلی ساکارید کاتیونی است که به دلیل استخراج قابل کنترل و آسان، زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، غیرسمی بودن، خواص ضد قارچی، اصلاح شیمیایی آسان و توانایی آن در تشکیل ژل، فیلم و... کاربردهای گسترده‌ای در فناوری نانو دارد [۱۶]. نانوذرات کیتوزان با روش ژل شدن یونی تشکیل می‌شوند که در نتیجه برهمکنش الکترواستاتیکی بین بار مثبت کیتوزان و بار منفی تری پلی فسفات سدیم (TPP) در یک محیط اسیدی رخ می‌دهد [۱۷]. نانوذرات کیتوزان به طور گسترده برای انکپسولاسیون ترکیبات فعال زیستی مختلف مانند اسانس چاویر [۱۸]، میخک [۱۹]، دارچین [۲۰] و ماندارین [۲۱] استفاده شده است. تاکنون پژوهشی در مورد تولید فیلم خوراکی از آرد کدو سبز گزارش نشده است. همچنین از نانوذرات کیتوزان برای درون پوشانی اسانس رازیانه استفاده نشده است. هدف از این مطالعه بررسی امکان تولید فیلم خوراکی از آرد کدو سبز و بررسی تاثیر افزودن نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با اسانس رازیانه بر ویژگی فیزیکی، ساختاری و مورفولوژیکی فیلم‌های حاصل است.

6-Fennel Essential Oil

4 Chitosan

5-Ionic gelation

نانوذرات کیتوزانبارگذاری شده با اسانس رازیانه به روش ژل شدن یونی بر اساس روش پیشنهادی Hosseini و همکاران [۲۴] تهیه شدند. ابتدا ۱۰۰ میلی گرم کیتوزان به ۱۰ میلی لیتر اسید استیک (۱ درصد حجمی) اضافه و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت بر روی استیرر قرار داده شد تا کاملاً حل شود. pH محلول کیتوزان با استفاده از NaOH ۱۰ مولار بر روی ۵ تنظیم و ۰/۱ گرم توئین ۸۰ به عنوان سورفکتانت به محلول اضافه و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد تا یک امولسیون همگن تشکیل شود. آزمایش های اولیه برای یافتن نسبت بهینه کیتوزان و اسانس انجام شد و در نهایت بر اساس بالاترین راندمان انکپسولاسیون (۹۶٪) و کوچک ترین اندازه ذرات (۱۱۵ نانومتر)، نسبت وزنی کیتوزان به اسانس ۱:۱ انتخاب شد. اسانس رازیانه در یک میلی لیتر اتانول حل شده و به تدریج در حمام یخ به امولسیون کیتوزان اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد تا امولسیون تهیه شود. سپس محلول ۰/۴ درصد وزنی/حجمی تری پلی فسفات با نسبت ۱:۱ حجمی/حجمی به صورت قطره ای به امولسیون اضافه و به مدت ۴۰ دقیقه هم زده شد. محلول به دست آمده با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ و نانوذرات حاصل به وسیله آب دیونیزه شسته و جدا شدند و به مدت ۴ دقیقه در حمام یخ اولتراسوند شدند. نانوذرات به دست آمده در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شده و در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شدند.

تهیه فیلم فعال

آماده سازی فیلم ها طبق روش Yazicioglu [۲۵] با اندکی تغییرات صورت گرفت. ابتدا ۴ گرم آرد کدو سبز (ZF) در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد تحت هم زدن مداوم حرارت داده شد و سپس تا دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خنک شد. سپس pH محلول با

آزمون های نانوذرات کیتوزان

اندازه ذرات

اندازه ذرات، شاخص پراکندگی PDI^v و پتانسیل زتانانوذرات کیتوزان با تکنیک پراکندگی نور پویا^۸ (DLS) با استفاده از دستگاه Zetasizer Nano ZS (مدل UK ZEN3600, Malvern Instruments, Worcestershire) اندازه گیری شد. نمونه ها قبل از آنالیز با آب مقطر تا ۱۰ برابر رقیق شدند.

کارایی درون پوشانی

کارایی درون پوشانی^۹ (EE) نانوذرات با روش اسپکتروفتومتری UV-Vis تعیین شد [۲۶]. به طور خلاصه، ۰/۵ میلی لیتر سوسپانسیون نانوذرات با ۳/۵ میلی لیتر اتانول (۵۰ درصد V/V) مخلوط شد. محلول حاصل با

9-Encapsulation Efficiency

7-Poly dispersity index

8-Dynamic Light Scattering

گیری (W_2) و در نهایت حلالیت فیلم خوراکی با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$WS (\%) = (W_1 - W_2 / W_1) \times 100 \quad (2)$$

زاویه تماس آب (WCA)

برای تعیین زاویه تماس آب، یک قطره آب مقطر (۵ میکرولیتر) روی سطح فیلم‌ها قرار داده شد و با استفاده از دوربین دیجیتال

(Microsoft, 185 LifeCam, H5D-00013, zoom $24\times$) از شکل قطره عکس گرفته شد. زاویه قطرات قرار داده شده بر روی فیلم‌ها با استفاده از نرم افزار (Image. J) 1.48 تعیین شد [۲۸].

خواص مکانیکی

خواص مکانیکی فیلم‌ها، مانند استحکام کششی (TS) و درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست (EAB) توسط دستگاه بافت سنج (TA.TXT plus) آنالیز شد. فیلم‌ها به شکل دمبل (8×1 سانتی متر) برش داده شدند و بین دو فک دستگاه قرار گرفتند. فاصله بین دوفک قبل از آزمون ۴۰ میلی متر بود. فک بالا با سرعت ۰/۵ میلی متر بر ثانیه شروع به حرکت کرد و در لحظه پاره شدن فیلم آزمون پایان یافت. استحکام کششی (TS) و درصد ازدیاد طول (EAB) با استفاده از معادلات زیر محاسبه شد [۲۹]:

$$TS = F_{max} / A \quad (3)$$

$$EAB (\%) = (\Delta L / L) \times 100 \quad (4)$$

که در آن A سطح مقطع (m^2)، F_{max} حداکثر نیروی کششیدر نقطه شکست ΔL ، (N) تغییر شکل یا افزایش طول ($L_{max} - L$) و L طول اولیه فیلم (m) است.

سرعت ۹۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد سانتریفیوژ شد و مایع رویی به دست آمده برای تعیین محتوای سانس با اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ نانومتر (حداکثر طول موج جذب برای FEO) آنالیز شد. از منحنی استاندارد برای محاسبه مقدار FEO بارگذاری شده استفاده شد. راندمان انکپسولاسیون (EE) با معادله زیر محاسبه شد:

$$EE (\%) = ((Total\ FEO - Free\ FEO) / Initial\ amount\ of\ FEO) \times 100 \quad (1)$$

مورفولوژی نانوذرات

مورفولوژی نانوذرات کیتوزان با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (MIRA3, TESCAN, Brno, Czech Republic) بررسی شد. حدود ۱ میلی گرم نانوذره خشک شده در فریز درایر در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و به مدت ۴ دقیقه تحت تیمار فراصوت قرار گرفت. یک قطره از این نمونه روی یک زیرلایه شیشه‌ای پخش و در هوا خشک شد، روی ستون آلومینیومی نصب و سپس با طلا پوشانده شد و مشاهده با میکروسکوپ FESEM انجام شد.

آزمون‌های فیلم

حلالیت در آب (WS)

برای تعیین حلالیت در آب، قطعات مربعی شکل به ابعاد 2×2 سانتی متر از فیلم‌ها تهیه و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک شدند. فیلم‌های خشک شده توزین (W_1) و به مدت ۲۴ ساعت در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای اتاق نگهداری شدند. سپس فیلم‌ها از کاغذ صافی عبور داده و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک شدند تا به وزن ثابت برسند [۲۷]. وزن نهایی فیلم‌ها مجدداً اندازه

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی ریز ساختار (مورفولوژی) فیلم‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (MIRA3، TESCAN، برنو، جمهوری چک) استفاده شد. نمونه‌ها با یک لایه نازک رسانا از طلا پوشانده شدند و مشاهدات با ولتاژ شتاب دهنده ۲۰ کیلو ولت انجام شد.

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)^{۱۱}

آنالیز FTIR برای بررسی همکنش‌های ساختاری در فیلم‌ها استفاده شد. به این منظور از یک طیف سنج (Bruker-Tensor 27, Bremen, Germany) استفاده شد و طیف‌ها در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شدند.

فعالیت آنتی اکسیدانی DPPH

فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها با استفاده از روش مهار رادیکال آزاد DPPH ارزیابی شد. به طور خلاصه، ۰/۰۲ گرم از هر فیلم به مدت ۵ دقیقه در ۴ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۲ میلی‌لیتر از محلول عصاره فیلم با ۱ میلی‌لیتر محلول اتانولی ۰/۱ میلی‌مولار DPPH مخلوط شد. مخلوط به خوبی با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه به مدت یک دقیقه ورتکس شد. پس از ۳۰ دقیقه نگهداری در تاریکی، میزان جذب محلول توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۱۷ نانومتر خوانده و فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد [۳۰]:

$$DPPH (\%) = \frac{A_c - A_s}{A_c} \times 100 \quad (5)$$

که در آن A_c جذب کنترل و A_s جذب نمونه فیلم است.

تجزیه و تحلیل آماری

آنالیز آماریا استفاده از نرم افزار SPSS در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت. از آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای

تعیین وجود اختلاف میانگین در سطح ۵ درصد بین نمونه‌ها استفاده شد.

۳- بحث و نتایج

ترکیب شیمیایی آرد کدو سبز

آرد کدو سبز حاوی ۱۰/۵۲ درصد رطوبت، ۷/۵۸ درصد خاکستر، ۵۲/۰۳ درصد کربوهیدرات، ۱۱/۷ درصد فیبر خام، ۲/۸۰ درصد چربی و ۲۶/۶۵ درصد پروتئین بود. آرد کدو سبز محتوای کربوهیدرات کمتری در مقایسه با آرد چنار، آرد نخود، آرد کدو تنبل و آرد چغندر داشت. همچنین در مقایسه با آردهای کیوی، کدو تنبل، بوکایووا، آچیرا، چنار، چغندر و آرد نخود، آرد کدو سبز دارای میزان پروتئین بیشتری بود [۵، ۷، ۳۱-۳۴]. پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌های پلی ساکاریدی مانند نشاسته مسئول ایجاد خاصیت فیلم‌سازی توسط آرد کدو سبز بوده و با توجه به محتوای بالای این دو ترکیب شیمیایی، قابلیت تشکیل فیلم‌های خوراکی مطلوب، مورد انتظار بود.

بررسی خصوصیات نانوذرات کیتوزان

اندازه ذرات و پتانسیل زتا (DLS)

اندازه ذرات، شاخص پراکندگی (PDI) و پتانسیل زتا نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با FEO در شکل ۱ مشاهده می‌شود. نانوذرات کیتوزان دارای اندازه متوسط ۲۶۰/۸ نانومتر می‌باشند و پتانسیل زتای نانوذرات ۵۲/۳ میلی ولت است. اندازه کمتر از ۵۰۰ نانومتر ذرات تولید شده نشان دهنده موفقیت آمیز بودن روش تولید نانوذرات در این تحقیق است. به طور کلی، مقادیر بالای پتانسیل زتا (مثبت یا منفی) نشان‌دهنده بار الکتریکی سطحی قوی‌تر است که منجر به ایجاد نیروهای دافعه الکترواستاتیکی روی سطح نانوذرات می‌شود و باعث پایداری فیزیکی آن‌ها می‌شود. مقادیر ZP بیش از ۳۰+ میلی ولت نشان دهنده پایداری فیزیکی بالای نانوذرات، مقادیر حدود ۲۰+ میلی ولت پایداری کوتاه مدت

کیتوزان ۰/۲۸ تعیین گردید. مقدار PDI بین ۰/۱ تا ۰/۲۵ نشان دهنده توزیع اندازه نزدیک به هم و مقدار PDI بزرگتر از ۰/۵ نشان دهنده توزیع غیریکنواخت اندازه ذرات می باشد [۳۵].

و مقادیر کمتر از ۰/۵ میلی ولت نشان دهنده پایداری کم و تجمع سریع است [۱۸]. کیتوزان به دلیل وجود گروه های آمین دارای بار خالص مثبت است و پتانسیل زتای بالا نشان دهنده خلوص مطلوب نانوذرات تولیدی است. PDI نانوذرات

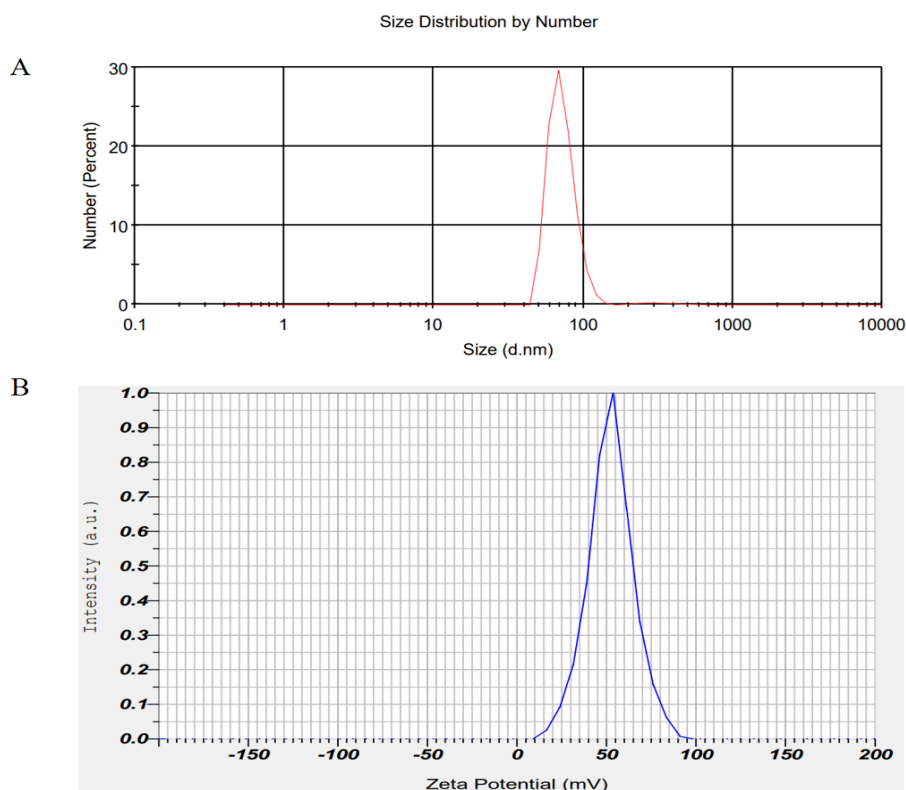


Fig. 1. (A) size distribution, (B) ζ -potential of FEO-NPs.

۵۱/۹ درصد بود. وزن مولکولی ترکیبی که قرار است محصور شود به طور قابل توجهی بر راندمان درون پوشانی تأثیرگذار است بطوریکه، مولکول های با وزن مولکولی بالا معمولاً حرکت محدودی دارند و منجر به راندمان درون پوشانی کمتر می شوند [۳۷].

مورفولوژی نانوذرات (SEM)

مورفولوژی نانوذرات ثبت شده با میکروسکوپ FE-SEM در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، ذرات تقریباً کروی با توزیع یکنواخت دیده می شوند و اندازه ذرات کمتر از ۵۰۰ نانومتر بود. مقداری تجمع در

کارایی درون پوشانی

راندمان درون پوشانی (EE) به عنوان محتوای واقعی اسانس بارگذاری شده در نانوذرات تعریف می شود. راندمان درون پوشانی نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با اسانس برابر با ۹۶ درصد بود که این نتیجه تاییدکننده موفقیت انکپسولاسیون اسانس رازیانه در نانوذرات کیتوزان می باشد. نتایج مشابهی برای کارایی درون پوشانی اسید گالیک بارگذاری شده در نانوذرات کیتوزان گزارش شد که برابر ۸۹/۶۳ درصد بود [۳۶]. همچنین در مطالعه دیگری راندمان درون پوشانی عصاره آبی انگور بارگذاری شده در نانوذرات کیتوزان،

مشابهی را برای مورفولوژی نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با اسانس ریحان گزارش کردند.

تصاویر SEM قابل مشاهده است که احتمالاً به برهمکنش پیوند هیدروژنی بین نانوذرات در طول خشک کردن انجمادی مربوط است [۳۸]. Cai و همکاران [۳۹] نتایج

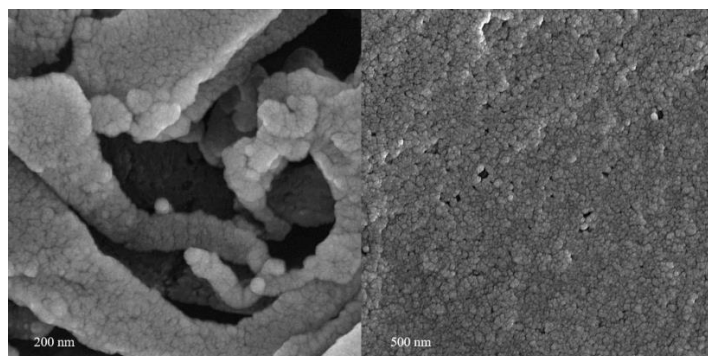


Fig. 2. SEM images of FEO-NP powders

نقره در فیلم کامپوزیتی کیتوزان / ژلاتین باعث اندکی افزایش در حلالیت فیلم‌ها شد.

زاویه تماس (WCA)

درجه آب دوستی و آب گریزی سطح فیلم‌های بسته‌بندی با اندازه‌گیری زاویه تماس آب بین سطح فیلم و قطرات آب ارزیابی می‌شود. سطح یک ماده با زاویه تماس کمتر از ۶۵ درجه آبدوست خواهد بود و اگر زاویه تماس بیشتر از ۶۵ درجه باشد سطح آبگریز در نظر گرفته می‌شود [۴۳]. افزودن نانوذرات کیتوزان تاثیر چشمگیری بر زاویه تماس فیلم‌ها نداشته و با افزایش میزان نانوذرات کیتوزان در فیلم‌ها زاویه تماس کمی کاهش یافت که نشان دهنده افزایش آب دوستی سطح فیلم‌ها بود. دلیل آن می‌تواند این باشد که نانوذرات در غلظت بالا تمایل به تجمع دارند که باعث کاهش اثربخشی آن‌ها شده و بهبود آبگریزی سطح فیلم‌ها را محدود می‌کند. علاوه بر این، ماهیت آبدوست نانوذرات به دلیل وجود گروه‌های آبدوست در سطح کیتوزان می‌تواند دلیل این افزایش ماهیت آبدوستی سطح فیلم‌ها باشد [۴۴]. Liu و همکاران [۴۵] نیز گزارش کردند زمانی که غلظت نانوذرات کیتوزان در فیلم نشاسته ذرت ۴/۵ درصد بود، زاویه تماس در مقایسه با فیلم‌های حاوی ۳ درصد نانوذره، کاهش یافت. همچنین Hosseini و همکاران [۴۶] نیز نتایج مشابهی را برای کاهش زاویه تماس با افزودن نانوذرات کیتوزان به فیلم

خصوصیات فیلم‌ها

حلالیت در آب (WS)

قابلیت انحلال در آب، یک فاکتور مهم مورد مطالعه در فیلم‌های خوراکی می‌باشد. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، افزودن نانوذرات باعث کاهش حلالیت فیلم‌ها از ۱۱ درصد در نمونه شاهد به ۹/۵ درصد در فیلم حاوی ۳ درصد نانوذره شد. کاهش حلالیت در آب با افزودن نانوذرات کیتوزان می‌تواند ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین ماتریس فیلم و نانوذرات کیتوزان باشد. با این حال، افزایش بیشتر نانوذرات در سطوح ۶ و ۹ درصد باعث افزایش حلالیت فیلم‌ها شد. به نظر می‌رسد در مقادیر بالای نانوذرات کیتوزان، تجمع ذرات رخ می‌دهد و با توجه به ماهیت آبدوست کیتوزان این امر منجر به افزایش جذب آب توسط گروه‌های آبدوست سطح آن شده و حلالیت فیلم‌ها را افزایش می‌دهد. De Moura و همکاران [۴۰] نتایج مشابهی را برای کاهش حلالیت در آب با افزودن نانوذرات کیتوزان در فیلم‌های متیل سلولز گزارش کردند. همچنین Lee و همکاران [۴۱] گزارش کردند که نانوذرات کیتوزان-p کو ماریک اسید باعث بهبود جزئی در حلالیت فیلم-کامپوزیتی پلی‌وینیل الکل/نشاسته شد، زیرا ساختار فشرده‌ای داشت که می‌توانست مانع انتشار آب شود. Ediyilyam و همکاران [۴۲] در تحقیق خود نشان دادند که افزودن نانوذرات

کامپوزیتی کیتوزان- پلی وینیل الکل - ژلاتین ماهی گزارش کردند.

Table 1 Water solubility (WS), and water contact angle (WCA) of the films.

Samples	WS (%)	WCA (°)
Blank	11.5 ± 0.005 ^b	30.810 ± 2.094 ^a
F ₃	9.5 ± 0.013 ^c	27.776 ± 3.370 ^a
F ₆	17.9 ± 0.002 ^a	21.693 ± 0.755 ^b
F ₉	18.4 ± 0.002 ^a	21.743 ± 0.105 ^b

Blank, F₃, F₆, and F₉ represent films containing different concentrations of nanoparticles (0, 3, 6, and 9%). The data are presented as mean ± SD. Different letters in the same column indicate significantly different ($p < 0.05$).

خواص مکانیکی

این حال، با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات کیتوزان، TS کمی کاهش یافت اما همچنان بالاتر از فیلم شاهد بود. ایننتایج را می توان با افزایش نیروهای جاذبه بین مولکولی به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین نانوذرات کیتوزان و ماتریس پلیمری و در نتیجه تشکیل یک شبکه فشرده توضیح داد [47]. نتایج مشابهی برای فیلم های نانوکامپوزیت برپایه کیتوزان [48] و فیلم نانوکامپوزیت هیدروکسی پروپیل متیل سلولز/هیدروکسی پروپیل نشاسته تقویت شده با نانوذرات کیتوزان حاوی اسانس دارچین گزارش شده است [49].

خواص مکانیکی اندازه گیری شده فیلم ها در این مطالعه شامل استحکام کششی (TS)، ازدیاد طول در نقطه شکست (EAB) بود که نتایج این شاخص ها در جدول ۲ آمده است. همانطور که مشاهده می شود، افزودن نانوذرات کیتوزان باعث افزایش استحکام کششی (TS) و درصد ازدیاد طول در نقطه شکست (EAB) فیلم ها شد بطوریکه، TS فیلم شاهد ۰/۵۷۷ مگاپاسکال بود و پس از افزودن نانوذرات کیتوزان به طور قابل توجهی افزایش یافت. با

Table 2. Tensile strength (TS), elongation-at-break (EAB), water vapor permeability (WVP), and DPPH radical scavenging activity of the films.

Samples	TS (MPa)	EAB (%)	DPPH scavenging (%)
Blank	0.577 ± 0.018 ^c	17.331 ± 0.628 ^b	24.460 ± 0.100 ^d
F ₃	0.745 ± 0.006 ^a	19.820 ± 2.760 ^{ab}	36.636 ± 0.102 ^c
F ₆	0.752 ± 0.0008 ^a	21.961 ± 0.538 ^a	37.840 ± 0.100 ^b
F ₉	0.682 ± 0.003 ^b	21.145 ± 1.715 ^a	43.823 ± 0.080 ^a

Blank, F₃, F₆, and F₉ represent films containing different concentrations of nanoparticles (0, 3, 6, and 9%). The data are presented as mean ± SD. Different letters in the same column indicate significantly different ($p < 0.05$).

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

نانوذرات کیتوزان مورفولوژی فیلم ها دچار تغییر شد بطوریکه زبری سطح آن ها افزایش یافته و سطوح فیلم ناهموار شدند. همچنین توده نانوذرات بصورت برجستگی هایی در سطح فیلم ها مشهود است که به طور یکنواخت در ماتریس فیلم پراکنده شده و ساختار همگن تری ایجاد کردند. مشابه با تحقیق حاضر، Zeng و همکاران [50] گزارش کردند که نانوذرات به طور یکنواخت در ماتریس نشاسته ریشه نیلوفر آبی پراکنده شده و سطوح فیلم های کامپوزیت با افزایش

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بزرگنمایی های متفاوت از سطح فیلم ها در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، فیلم شاهد (شکل ۴-A) دارای سطح صاف، همگن و یکنواخت بود که نشان دهنده قابلیت خوب آرد کدو سبز به عنوان ماده اولیه جهت تشکیل فیلمیبا ویژگی های مطلوب و مورفولوژی مناسب می باشد. با افزودن

محتوای نانوذرات زبرتر شدند. همچنین Al-Maqtari و همکاران [۵۱] نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند.

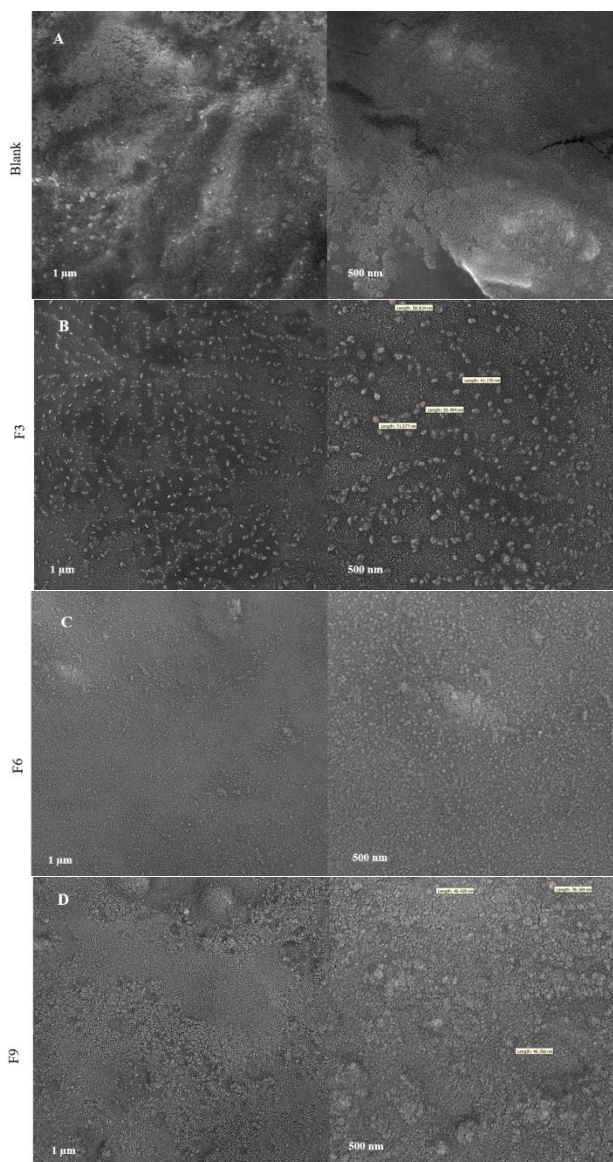


Fig. 3. Scanning electron microscopy (SEM) images of the surface of the (A) blank film and films containing (B) 3%, (C) 6%, and (D) 9% FEO-NP.

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

نتایج آزمون FTIR فیلم‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. طیف FTIR فیلم‌ها شاهد پیک‌هایی را در 3413 cm^{-1} ، 2935 ، 1623 ، 1421 و 1051 نشان داد که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH)، ارتعاشات کششی CH (به احتمال زیاد از محتوای آمیلوز و آمیلوپکتین) [۵۲]، کشش گروه‌های آمید (C=O) که مربوط به پروتئین‌ها هستند [۵۳]، کشش متقارن گروه

کربوکسیل (COO) [۳۳] و ارتعاشات کششی (C-O) مربوط به نشاسته بودند. با توجه به نتایج FTIR آردهای مختلف، پیکی که بین 3000 تا 2700 cm^{-1} قرار داشت به دلیل وجود چربی در آرد بود و پیک بین 1700 تا 1500 cm^{-1} مربوط به ناحیه پروتئین بود [۷]. نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با اسانس رازیانه طیف‌هایی را در 3444 cm^{-1} (کشش OH و NH کیتوزان) [۵۴]، 2879 cm^{-1} (ارتعاشات کششی آلکان، C-H) [۵۵]، 1643 cm^{-1} (کشش آلکان، C=C) [۵۶]، 1542 cm^{-1}

در فیلم‌های حاوی مقادیر مختلف نانوذرات کیتوزان مشابه فیلم شاهد بودند و فقط شدت پیک‌ها در آن‌ها کمی کاهش یافت که می‌تواند به دلیل برهمکنش فیزیکی (تشکیل پیوند هیدروژنی) بین نانوذرات کیتوزان و ماتریس پلیمر باشد.

(آمید II، خمش $[\text{N-H}]$ ۱۰۷۲ cm^{-1} و کشش نامتقارن (C-O-C) ۵۷) نشان دادند. همه فیلم‌ها پیک جذبی را در ۳۴۱۳ cm^{-1} نشان دادند که می‌توان آن را به گروه‌های کششی OH نسبت داد، بنابراین با افزایش درصد نانوذرات در ترکیب فیلم‌ها، قله‌ها کمی جابه‌جا شدند. پیک‌های موجود

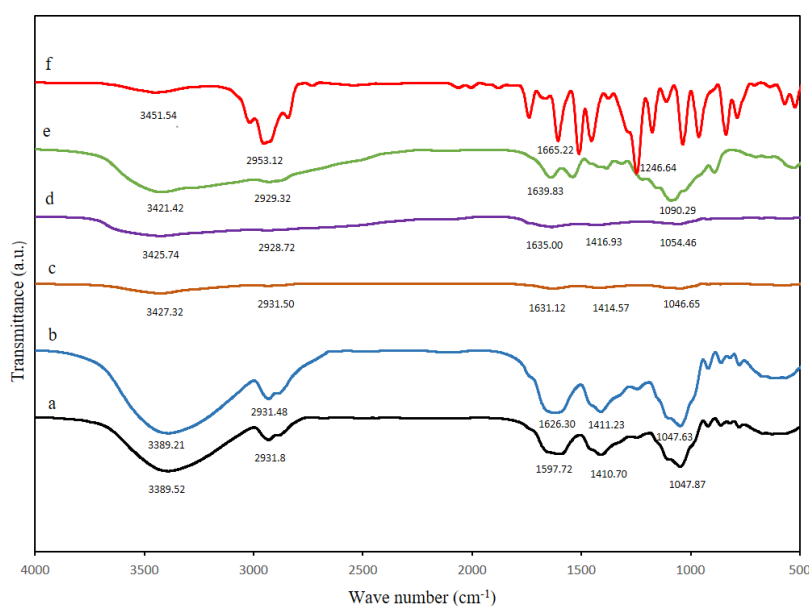


Fig. 4. FTIR spectra of (a) blank, (b) F3, (c) F6, (d) F9, (e) FEO-NP, and (f) FEO.

و ۳۶/۶۳ درصد بود. افزایش فعالیت آنتی اکسیدانی با افزایش غلظت نانوذرات کیتوزان می‌تواند به دلیل فعالیت آنتی اکسیدانی قوی FEO بارگذاری شده و خواص آنتی اکسیدانی کیتوزان باشد. گروه‌های آمینه آزاد (NH_2) کیتوزان می‌توانند رادیکال‌ها را از بین ببرند [۶۰]. مطالعات متعددی ثابت کرده‌اند که فعالیت آنتی اکسیدانی سانس رازیانه به ترکیبات پلی فنلی فراوان موجود در آن مربوط می‌شود که این ترکیبات نقشی اساسی در مهار رادیکال‌های آزاد دارند [۶۱-۶۳]. نتایج مشابه با این مطالعه در تحقیق Soltanzadeh و همکاران [۶۴] گزارش شد که نشان می‌داد با افزایش غلظت نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با عصاره پوست انار در ترکیب فیلم کامپوزیتی ژلاتین/صمغ دانه شاهی، فعالیت آنتی اکسیدانی بطور چشمگیری افزایش یافت. همچنین Fang و همکاران [۶۵] نیز نشان دادند با افزایش محتوای نانوذرات

فعالیت آنتی اکسیدانی

فیلم‌های بسته بندی مواد غذایی باید فعالیت آنتی اکسیدانی خوبی داشته باشند. فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها با استفاده از روش مهار رادیکال آزاد DPPH مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. فیلم آرد کدو سبز خالص (شاهد) فعالیت آنتی اکسیدانی ۲۴/۴۶ درصد را نشان داد که به دلیل وجود ترکیباتی با خواص آنتی اکسیدانی مانند فنولیک‌ها، کاروتنوئیدها، کلروفیل‌ها و ویتامین C می‌باشد [۵۸، ۵۹]. فیلم‌های حاوی نانوذرات فعالیت آنتی اکسیدانی قابل توجهی نشان دادند بطوریکه با افزایش غلظت نانوذرات کیتوزان، فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها افزایش یافت. بیشترین بازدارندگی رادیکال DPPH در فیلم حاوی ۹ درصد نانوذره کیتوزان مشاهده شد (۴۳/۸۲ درصد) و بازدارندگی رادیکال فیلم‌های حاوی ۶ درصد و ۳ درصد نانوذره به ترتیب ۳۷/۸۴

ویژگی فیلم‌ها را بهبود بخشید. نتایج آزمون مکانیکی نشان داد با افزایش درصد نانوذرات، مقاومت کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم‌ها افزایش یافت. همچنین با افزایش درصد نانوذرات میزان حلالیت و زاویه تماس فیلم‌ها به ترتیب افزایش و کاهش یافت که به دلیل ماهیت آبدوست نانوذرات کیتوزان بود. فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها با افزایش درصد نانوذرات به طور معناداری افزایش یافت. نتایج آزمون FTIR نشان داد که نانوذرات کیتوزان به خوبی با ماتریس پلیمر پیوند برقرار کردند. تصاویر SEM بدست آمده از فیلم‌ها نشان دهنده سطح صاف فیلم شاهد بود و با افزودن نانوذرات زبری سطح فیلم‌ها افزایش یافت. به طور کلی براساس نتایج این مطالعه، فیلم حاوی ۶ درصد نانوذره کیتوزان از نظر خواص مکانیکی و فیزیکی بهترین ویژگی را نسبت به سایر فیلم‌های حاوی نانوذره نشان داد. این پژوهش نشان داد که فیلم‌های خوراکی بر پایه آرد کدوسبز حاوی نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با اسانس رازیانه دارای خواص فیزیکوشیمیایی و مکانیکی مطلوبی بوده و می‌تواند در صنایع غذایی و دارویی کاربردهای گسترده‌ای داشته باشد.

گلیادین-کربوکسی متیل کیتوزان همراه با ناتامایسینو تئافلاوین (Nata/TFs-GC) فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم کربوکسی متیل کیتوزان افزایش یافت.

۴-نتیجه گیری

این پژوهش، به استفاده از آرد کدوسبز در تهیه فیلم خوراکی به عنوان ماده‌ای در دسترس، فراوان و ارزان قیمت پرداخت. ابتدا نانوذرات کیتوزان حاوی اسانس رازیانه به روش ژل شدن یونی تهیه شدند و ویژگی‌های آن‌ها شامل کارایی درون پوشانی، اندازه ذرات، شاخص پراکندگی (PDI)، پتانسیل زتا و مورفولوژی مورد ارزیابی قرار گرفت. براساس نتایج، راندمان درون پوشانینانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با اسانس برابر با ۹۶ درصد بود و نانوذرات دارای اندازه متوسط $260/8$ نانومتر، PDI $0/28$ و پتانسیل زتا $52/3$ میلی ولت بودند. تصاویر SEM نانوذرات نشان دهنده ذرات تقریباً کروی با توزیع گنواخت و اندازه ذرات کمتر از 500 نانومتر بود. سپس نانوذرات کیتوزان بارگذاری شده با اسانس رازیانه در سطوح $0/3$ ، 6 و 9 درصد به فیلم‌ها برپایه آرد کدوسبز اضافه شده و خصوصیات فیزیکوشیمیایی و مکانیکی فیلم‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد افزودن نانوذرات

۵-منابع

- [1] Dirpan, A., A.F. Ainani, and M. Djalal, *A review on biopolymer-based biodegradable film for food packaging: trends over the last decade and future research*. Polymers, 2023. **15**(13): p. 2781.
- [2] Rai, S.K., K. Chaturvedi, and S.K. Yadav, *Evaluation of structural integrity and functionality of commercial pectin based edible films incorporated with corn flour, beetroot, orange peel, muesli and rice flour*. Food Hydrocolloids, 2019. **91**: p. 127-135.
- [3] Galus, S., et al., *Novel materials in the preparation of edible films and coatings—A review*. Coatings, 2020. **10**(7): p. 674.
- [4] Emir, A.A., et al., *Active films based on Faba bean (Vicia faba L.) flour incorporated with Sumac (Rhus coriaria): Assessment of antioxidant and antimicrobial performances of packaging for shelf life of chicken breast*. Food and Bioprocess Technology, 2023. **16**(2): p. 327-341.
- [5] da Silva, A.O., et al., *Development and characterization of biopolymer films based on bocaiuva (Acromonia aculeata) flour*. International journal of biological macromolecules, 2020. **155**: p. 1157-1168.
- [6] Gutiérrez, T.J., et al., *Effect of beet flour on films made from biological macromolecules: Native and modified plantain flour*. International Journal of Biological Macromolecules, 2016. **82**: p. 395-403.
- [7] Yildiz, E., et al., *Development of pea flour based active films produced through different homogenization methods and their effects on lipid oxidation*. Food Hydrocolloids, 2021. **111**: p. 106238.
- [8] Nouraddini, M., M. Esmaili, and F. Mohtarami, *Development and characterization of edible films based on eggplant flour and corn*

- starch*. International journal of biological macromolecules, 2018. **120**: p. 1639-1645.
- [9] Kręcis, M., et al., *Physicochemical and quality properties of dried courgette slices: Impact of vacuum impregnation and drying methods*. Molecules, 2021. **26**(15): p. 4597.
- [10] Różyło, R., et al., *Wheat bread with pumpkin (*Cucurbita maxima* L.) pulp as a functional food product*. Food technology and biotechnology, 2014. **52**(4): p. 430-438.
- [11] Zhang, Y., et al., *Effects of zucchini polysaccharide on pasting, rheology, structural properties and in vitro digestibility of potato starch*. International Journal of Biological Macromolecules, 2023. **253**: p. 127077.
- [12] Diao, W.-R., et al., *Chemical composition, antibacterial activity and mechanism of action of essential oil from seeds of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.)*. Food control, 2014. **35**(1): p. 109-116.
- [13] Noshad, M. and F. Falah, *Investigation of antimicrobial activity of Fennel essential oil on some pathogenic microorganisms causing infection and food poisoning and its interaction with kanamycin antibiotic*. Journal of food science and technology (Iran), 2019. **16**(91): p. 233-241.
- [14] Carpena, M., et al., *Essential oils and their application on active packaging systems: A review*. Resources, 2021. **10**(1): p. 7.
- [15] Zhang, W., et al., *Effective strategies of sustained release and retention enhancement of essential oils in active food packaging films/coatings*. Food Chemistry, 2022. **367**: p. 130671.
- [16] Mondéjar-López, M., et al., *Chitosan nanoparticles loaded with garlic essential oil: A new alternative to tebuconazole as seed dressing agent*. Carbohydrate polymers, 2022. **277**: p. 118815.
- [17] Hasheminejad, N., F. Khodaiyan, and M. Safari, *Improving the antifungal activity of clove essential oil encapsulated by chitosan nanoparticles*. Food chemistry, 2019. **275**: p. 113-122.
- [18] Kaboudi, Z., et al., *Nanoencapsulation of Chavir (*Ferulago angulata*) essential oil in chitosan carrier: Investigating physicochemical, morphological, thermal, antimicrobial and release profile of obtained nanoparticles*. International Journal of Biological Macromolecules, 2023. **237**: p. 123963.
- [19] Hadidi, M., et al., *Chitosan nanoparticles loaded with clove essential oil: Characterization, antioxidant and antibacterial activities*. Carbohydrate polymers, 2020. **236**: p. 116075.
- [20] Xu, X., et al., *Cinnamon cassia oil chitosan nanoparticles: Physicochemical properties and anti-breast cancer activity*. International Journal of Biological Macromolecules, 2023. **224**: p. 1065-1078.
- [21] Song, X., et al., *Mandarin (*Citrus reticulata* L.) essential oil incorporated into chitosan nanoparticles: Characterization, anti-biofilm properties and application in pork preservation*. International Journal of Biological Macromolecules, 2021. **185**: p. 620-628.
- [22] International, A., *Official methods of analysis of AOAC International*. Vol. 17. 2000: AOAC international.
- [23] Mohtarami, F., Z. Rashidi, and S. Pirs, *Extraction of flaxseed and Plantago Psyllium mucilage: Investigation of rheological properties and efficiency as a fat substitute for the production of low-calorie cookies*. Journal of Food Processing and Preservation, 2022. **46**(11): p. e16964.
- [24] Hosseini, S.F., et al., *Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: preparation, characterization and in vitro release study*. Carbohydrate polymers, 2013. **95**(1): p. 50-56.
- [25] Yazicioglu, N., *Chitosan/teff flour active films incorporated with citric acid and beetroot leaf extract: Physicochemical properties and mathematical modeling of phenolic release*. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. **270**: p. 132301.
- [26] Shetta, A., J. Kegere, and W. Mamdouh, *Comparative study of encapsulated peppermint and green tea essential oils in chitosan nanoparticles: Encapsulation, thermal stability, in-vitro release, antioxidant and antibacterial activities*. International Journal of Biological Macromolecules, 2019. **126**: p. 731-742.
- [27] Ebrahimi, S.E., et al., *Interactions between *Lepidium perfoliatum* seed gum–Grass pea (*Lathyrus sativus*) protein isolate in composite biodegradable film*. Food Hydrocolloids, 2016. **54**: p. 302-314.
- [28] Marand, S.A., H. Almasi, and N.A. Marand, *Chitosan-based nanocomposite films incorporated with NiO nanoparticles: Physicochemical, photocatalytic and antimicrobial properties*. International Journal of Biological Macromolecules, 2021. **190**: p. 667-678.

- [29] Yuan, D., et al., *Preparation and characterization of chitosan-based edible active films incorporated with Sargassum pallidum polysaccharides by ultrasound treatment*. International Journal of Biological Macromolecules, 2021. **183**: p. 473-480.
- [30] Li, M., et al., *Development and characterization of active bilayer film incorporated with dihydromyricetin encapsulated in hydroxypropyl- β -cyclodextrin for food packaging application*. Food Hydrocolloids, 2022. **131**: p. 107834.
- [31] Andrade-Mahecha, M.M., D.R. Tapia-Blácido, and F.C. Menegalli, *Development and optimization of biodegradable films based on achira flour*. Carbohydrate polymers, 2012. **88**(2): p. 449-458.
- [32] Gutiérrez, T.J., *In vitro and in vivo digestibility from bionanocomposite edible films based on native pumpkin flour/plum flour*. Food Hydrocolloids, 2021. **112**: p. 106272.
- [33] Gutiérrez, T.J., et al., *Influence of beet flour on the relationship surface-properties of edible and intelligent films made from native and modified plantain flour*. Food Hydrocolloids, 2016. **54**: p. 234-244.
- [34] Li, D. and F. Zhu, *Physicochemical, functional and nutritional properties of kiwifruit flour*. Food Hydrocolloids, 2019. **92**: p. 250-258.
- [35] Cho, E.J., et al., *Nanoparticle characterization: state of the art, challenges, and emerging technologies*. Molecular pharmaceutics, 2013. **10**(6): p. 2093-2110.
- [36] Liu, Y., et al., *Nanocomplexes film composed of gallic acid loaded ovalbumin/chitosan nanoparticles and pectin with excellent antibacterial activity: Preparation, characterization and application in coating preservation of salmon fillets*. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. **259**: p. 128934.
- [37] Soleymanfallah, S., et al., *Preparation, physical properties, and evaluation of antioxidant capacity of aqueous grape extract loaded in chitosan-TPP nanoparticles*. Food Science & Nutrition, 2022. **10**(10): p. 3272-3281.
- [38] Fan, W., et al., *Formation mechanism of monodisperse, low molecular weight chitosan nanoparticles by ionic gelation technique*. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2012. **90**: p. 21-27.
- [39] Cai, M., et al., *Antibacterial and antibiofilm activities of chitosan nanoparticles loaded with Ocimum basilicum L. essential oil*. International Journal of Biological Macromolecules, 2022. **202**: p. 122-129.
- [40] de Moura, M.R., et al., *Highly stable, edible cellulose films incorporating chitosan nanoparticles*. Journal of food science, 2011. **76**(2): p. N25-N29.
- [41] Lee, S., et al., *Characterization of polyvinyl alcohol/starch composite films incorporated with p-coumaric acid modified chitosan and chitosan nanoparticles: A comparative study*. Carbohydrate Polymers, 2021. **262**: p. 117930.
- [42] Ediyilyam, S., et al., *Chitosan/gelatin/silver nanoparticles composites films for biodegradable food packaging applications*. Polymers, 2021. **13**(11): p. 1680.
- [43] Gasti, T., et al., *Chitosan/pullulan based films incorporated with clove essential oil loaded chitosan-ZnO hybrid nanoparticles for active food packaging*. Carbohydrate Polymers, 2022. **277**: p. 118866.
- [44] Vahedikia, N., et al., *Biodegradable zein film composites reinforced with chitosan nanoparticles and cinnamon essential oil: Physical, mechanical, structural and antimicrobial attributes*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019. **177**: p. 25-32.
- [45] Liu, Q., et al., *Incorporation of oxidized debranched starch/chitosan nanoparticles for enhanced hydrophobicity of corn starch films*. Food Packaging and Shelf Life, 2023. **35**: p. 101032.
- [46] Hosseini, S.F., J. Ghaderi, and M.C. Gómez-Guillén, *Tailoring physico-mechanical and antimicrobial/antioxidant properties of biopolymeric films by cinnamaldehyde-loaded chitosan nanoparticles and their application in packaging of fresh rainbow trout fillets*. Food Hydrocolloids, 2022. **124**: p. 107249.
- [47] Hosseini, S.F., et al., *Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles*. Food hydrocolloids, 2015. **44**: p. 172-182.
- [48] Roy, S. and J.-W. Rhim, *Fabrication of chitosan-based functional nanocomposite films: Effect of quercetin-loaded chitosan nanoparticles*. Food Hydrocolloids, 2021. **121**: p. 107065.
- [49] Yu, X., et al., *A hydroxypropyl methylcellulose/hydroxypropyl starch nanocomposite film reinforced with chitosan nanoparticles encapsulating cinnamon essential oil: Preparation and characterization*.

- International Journal of Biological Macromolecules, 2023. **242**: p. 124605.
- [50] Zeng, Y.-F., et al., *Preparation and characterization of lotus root starch based bioactive edible film containing quercetin-encapsulated nanoparticle and its effect on grape preservation*. Carbohydrate Polymers, 2024. **323**: p. 121389.
- [51] Al-Maqtari, Q.A., et al., *Fabrication and characterization of chitosan/gelatin films loaded with microcapsules of *Pulicaria jaubertii* extract*. Food Hydrocolloids, 2022. **129**: p. 107624.
- [52] Venegas, R., et al., *Development and characterization of plantain (*Musa paradisiaca*) flour-based biopolymer films reinforced with plantain fibers*. Polymers, 2022. **14**(4): p. 748.
- [53] Sanches, M., et al., *Active packaging with starch, red cabbage extract and sweet whey: Characterization and application in meat*. LWT–Food Sci. Technol. 2021; **135**: 110275. 2020.
- [54] Ji, S., et al., *Preparation, characterization, and evaluation of tamarind seed polysaccharide-carboxymethylcellulose buccal films loaded with soybean peptides-chitosan nanoparticles*. Food Hydrocolloids, 2023. **141**: p. 108684.
- [55] Ferreira, R.R., et al., *Essential oils loaded-chitosan nanocapsules incorporation in biodegradable starch films: A strategy to improve fruits shelf life*. International Journal of Biological Macromolecules, 2021. **188**: p. 628-638.
- [56] Piryaee, M. and S. Azimi, *Preparation and evaluation of smart food packaging films with anthocyanin Sardasht black grape based on *Astragalus gummifer* and chitosan nanoparticles*. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. **254**: p. 127974.
- [57] Antoniou, J., et al., *Characterization of tara gum edible films incorporated with bulk chitosan and chitosan nanoparticles: A comparative study*. Food Hydrocolloids, 2015. **44**: p. 309-319.
- [58] Kopczyńska, K., et al., *The profile of selected antioxidants in two courgette varieties from organic and conventional production*. Antioxidants, 2020. **9**(5): p. 404.
- [59] Thanh, N.C., et al., *Antioxidant, anti-inflammatory and anti-proliferative activities of green and yellow zucchini (*Courgette*)*. Applied Nanoscience, 2023. **13**(3): p. 2251-2260.
- [60] Kuai, L., et al., *Regulation of nano-encapsulated tea polyphenol release from gelatin films with different Bloom values*. Food Hydrocolloids, 2020. **108**: p. 106045.
- [61] Liu, T., et al., *Development and characterization of novel active chitosan films containing fennel and peppermint essential oils*. Coatings, 2020. **10**(10): p. 936.
- [62] Mutlu-Ingok, A., et al., *Antioxidant and antimicrobial activities of fennel, ginger, oregano and thyme essential oils*. Food Frontiers, 2021. **2**(4): p. 508-518.
- [63] Sun, Y., et al., *Fennel essential oil loaded porous starch-based microencapsulation as an efficient delivery system for the quality improvement of ground pork*. International Journal of Biological Macromolecules, 2021. **172**: p. 464-474.
- [64] Soltanzadeh, M., et al., *Active gelatin/cress seed gum-based films reinforced with chitosan nanoparticles encapsulating pomegranate peel extract: Preparation and characterization*. Food Hydrocolloids, 2022. **129**: p. 107620.
- [65] Fang, M., et al., *Fabrication of carboxymethyl chitosan films for cheese packaging containing gliadin-carboxymethyl chitosan nanoparticles co-encapsulating natamycin and theaflavins*. International Journal of Biological Macromolecules, 2023. **246**: p. 125685.



Journal of Food Science and Technology (Iran)

Homepage: www.fsct.modares.ir

Scientific Research

Production and investigation of properties of biodegradable antioxidant film based on zucchini flour containing chitosan nanoparticles loaded with Fennel essential oil

Mahsa Abbaspour¹, Mohsen Esmaili¹, Hadi Almasi¹, Forogh Mohtarami^{1*}

1. Food Science and Technology Department, Agriculture Faculty, Urmia University, Urmia, Iran

ARTICLE INFO

Article History:

Received: 2025/1/9

Accepted: 2025/2/16

Keywords:

Courgette flour,
Antioxidant film,
Foeniculum vulgare essential oil,
mechanical properties,
morphology

DOI: 10.22034/FSCT.22.165.196.

*Corresponding Author E-

mohtarami.f@gmail.com;
f.mohtarami@urmia.ac.ir

ABSTRACT

The objective of this research was to produce biodegradable films based on zucchini flour and to investigate the effect of adding chitosan nanoparticles loaded with fennel essential oil (0, 3, 6, and 9% w/w) on the physicochemical and mechanical properties of the films. The results showed that adding chitosan nanoparticles significantly increased the tensile strength and elongation at the break of the films, indicating that the nanoparticles can act as a reinforcing agent and improve the film structure. Increasing the percentage of nanoparticles increased the water solubility and decreased the water contact angle of the films. The antioxidant activity of the films increased significantly with increasing nanoparticle concentration, which may be due to the presence of fennel essential oil in the nanoparticles and its antioxidant properties. The FTIR test results showed that the chitosan nanoparticles were well chemically bonded to the polymeric matrix of the zucchini flour film. The SEM images also showed that adding nanoparticles increased the surface roughness of the films and the uniformity of the film surface decreased with increasing chitosan nanoparticles. Based on the results of this study, the film containing 6% chitosan nanoparticles loaded with fennel essential oil showed the best mechanical and physical properties. In general, an edible film of zucchini flour activated with fennel essential oil and chitosan nanoparticles can be introduced as an active edible film with desirable properties for packaging food products sensitive to oxidative spoilage.