

## بررسی اثر اسانس آویشن شیرازی به عنوان یک عامل اتصال عرضی بر خواص فیلم زیست تخریب پذیر زئین

یگانه فیض‌اللهی<sup>۱</sup>، عبدالله گلمحمدی<sup>۱\*</sup>، علی نعمت‌اله‌زاده<sup>۲</sup>، محمد طهماسبی<sup>۱</sup>

<sup>۱\*</sup> - گروه مهندسی بیوسیستم دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

<sup>۲</sup> - گروه مهندسی شیمی دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

\*ایمیل نویسنده مسئول : golmohammadi1342@gmail.com

تاریخ دریافت : ۱۴۰۰/۰۱/۳۱ تاریخ پذیرش : ۱۴۰۰/۰۲/۱۳

### چکیده

مواد بسته‌بندی بیوپلیمری مانند زئین به علت زیست‌تخریب‌پذیر بودن، پتانسیل بالایی برای جایگزینی با پلیمرهای مصنوعی دارند. علی‌رغم مزایای زیست محیطی، کاربرد عملی آن‌ها به علت نامطلوب امکان‌پذیر نیست. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، استفاده از مواد اتصال عرضی مثل اسانس‌های گیاهی یک روش بسیار موثر است. لذا در این پژوهش اثر استفاده از اسانس آویشن شیرازی در بهبود خواص فیلم زیست تخریب‌پذیر زئین بررسی شد. افزودن اسانس آویشن شیرازی به فیلم تأثیری بر ضخامت فیلم نداشت. اما موجب کاهش مقاومت کششی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و میزان روشنایی و افزایش تغییر طول در نقطه شکست، حلالیت در آب و پارامترهای رنگی a و b در فیلم و همچنین بهبود خواص سطحی فیلم با توجه به تصاویر AFM و SEM شد. همچنین نتایج آزمون FTIR حاکی از برقراری اتصالات جدید در ساختار فیلم به علت حضور اسانس بود. بنابراین به نظر می‌رسد فیلم زیست تخریب‌پذیر زئین حاوی اسانس آویشن شیرازی قادر است دریچه جدیدی به سوی استفاده از مواد بسته‌بندی زیست تخریب پذیر در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی به منظور حفظ بهتر کیفیت و ایمنی مواد غذایی و در کنار آن کاهش مخاطرات زیست محیطی حاصل از انباشت مواد بسته بندی نفتی بگشاید.

### کلمات کلیدی

"آویشن شیرازی"، "اتصال عرضی"، "اسانس"، "زئین"، "زیست‌تخریب‌پذیر"

## The effect of Zataria multiflora essential oil as a crosslinking agent on biodegradable zein film properties

Yegane Feyzollahi<sup>1</sup>, Abdollah Golmohammadi<sup>1\*</sup>, Ali Nematollahzadeh<sup>2</sup>, Mohammad Tahmasebi<sup>1</sup>

<sup>1\*</sup> - Department of Biosystems Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

<sup>2</sup> - Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

\*Email Address: golmohammadi@uma.ac.ir

### Abstract

Biopolymer packaging materials such as zein have a high potential for replacement with synthetic polymers due to their biodegradability. Despite their environmental benefits, their application is not possible due to their poor properties. To overcome these limitations, using crosslinking materials such as essential oils (EOs) is a very effective method. Therefore, in this study, the effect of using Zataria multiflora EO (ZEO) on improving the properties of biodegradable zein film was investigated. Adding ZEO to the film had no effect on the film thickness. But, it reduced the tensile strength, water vapor permeability and brightness and increased the elongation at break, water solubility and a and b color parameters in film and improved the film surface properties according to AFM and SEM images. Also, the results of FTIR test indicated that new connections, were established in the film structure due to the presence of EOs. Therefore, it seems that the use of zein biodegradable film containing ZEO is able to open a new window to the use of biodegradable materials in the food packaging industry in order to better maintain the quality and Open food safety and reduce the environmental hazards resulting from the accumulation of petroleum packaging materials.

### Keywords

"Biodegradable", "Crosslinking", "Essential oil", "Zataria multiflora", "Zein"

کاربرد همراه است؛ علاوه بر این، اسانس‌ها در محصولات ایجاد بو و مزه می‌کنند که این امر خوشایند مصرف‌کنندگان نیست؛ بنابراین، امروزه تلاش می‌شود تا تأثیرات نامطلوب اسانس‌ها کاسته شود. از جمله این روش‌ها درون‌پوشانی اسانس‌های گیاهی و ترکیبات آن‌ها در فیلم بسته‌بندی می‌باشد (Fadaei et al, 2011). یوان و همکاران (Yuan et al, 2015) فیلم‌های فعال مبتنی بر کیتوزان را با گنجاندن کارااکرول (۱۰ گرم در لیتر)، عصاره پوست انار (۱۰ گرم در لیتر) و کارااکرول بعلاوه عصاره پوست انار (۱۰ گرم در لیتر را توسعه و خواص فیزیکی، آنتی‌اکسیدان و ضد میکروبی آن‌ها را بررسی نمودند و گزارش نمودند که اضافه کردن کارااکرولو عصاره پوست انار به فیلم‌ها به طور معنی‌داری باعث افزایش نفوذپذیری نسبت به بخار آب، استحکام کششی، درصد انقباض در هنگام شکستن، میزان کل فنل و فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها می‌شود. تمام فیلم‌ها، به استثنای فیلم حاوی عصاره پوست انار، فعالیت ضد باکتریایی علیه *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus* نشان دادند. علاوه بر این، فعالیت ضد میکروبی علیه *Staphylococcus aureus* فیلم حاوی کارااکرول بعلاوه عصاره پوست انار نیز نسبتاً بالاتر از سایرین بود. لیو و همکاران (Liu et al, 2015) اثر نسبت‌های مختلف پلی‌فنول چای به دو صورت آزاد و نانوکپسوله شده با کیتوزان به منظور بررسی خواص فیزیکوشیمیایی و آنتی‌اکسیدانی فیلم‌های ژلاتینی را بررسی نمودند. نتایج این بررسی نشان داد که فیلم‌های کامپوزیتی از نظر جنبه‌های بصری تفاوت معنی‌داری نداشتند، در حالی که انتقال نور (۲۵۰-۵۵۰ نانومتر) با ترکیب TP کاهش می‌یافت. همچنین تجزیه ریزساختار فیلم‌ها با SEM و AFM نشان داد که نانو ذرات در ماتریس فیلم‌ها به صورت همگن پراکنده شده بودند. علاوه بر این نتایج آزمون فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها نشان داد که استفاده از نسبتی از پلی‌فنول چای آزاد و نانوکپسوله شده به صورت هم‌زمان در ساختار فیلم با انتشار پایدار موجب بهبود فعالیت‌های آنتی‌اکسیدانی آن می‌شود. داورپناه و همکاران (۱۳۹۴) خواص مکانیکی، انسدادی و حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیت زئین حاوی مونت موریلونیت مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده از این بررسی نشان داد که مطابق الگوهای پراش پرتو ایکس، ساختار کامپوزیت‌های حاصل به صورت ورقه ورقه است. مقدار مونت موریلونیت تأثیر معناداری بر خواص مکانیکی، انسدادی و حرارتی فیلم زئین دارد و نتایج حاصل حاکی از بهبود خصوصیات مکانیکی، انسدادی و حرارتی فیلم زئین در حضور درصد‌های مختلف مونت موریلونیت بود. چوی و همکاران همکاران (Choi et al, 2018) اثر اتصال عرضی مواد مختلف فنولی (اسید تانیک، اسید کافئیک و عصاره چای سبز) را بر خواص مکانیکی و انسدادی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر زردچوبه و ژلاتین بررسی نمودند. نتایج نشان داد که درجه اتصال عرضی پروتئین با افزایش غلظت ترکیبات فنلی منجر به افزایش فشردگی و استحکام ساختارهای فیلم می‌شود. تشکیل اتصال عرضی باعث افزایش مقاومت به کشش و کاهش کرنش در هنگام شکست، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و حلالیت در آب فیلم از طریق تشکیل رسوبات می‌شود. با این حال، در غلظت‌های بالا ترکیبات فنلی، تحرک مولکولی و در نتیجه اثر پلاستیسیته افزایش می‌یابد. استفاده از فیلم‌های توسعه یافته به عنوان بسته‌بندی فعال به منظور افزایش ماندگاری گوشت خوک، فعالیت آنتی‌اکسیدانی خوب و جلوگیری از اکسیداسیون چربی گوشت

پلاستیک‌ها کاربرد وسیعی در بسته‌بندی مواد غذایی دارند. در حال حاضر، تولید جهانی پلاستیک حدود ۳۲۰ میلیون تن در سال بوده و این رقم روز به روز در حال افزایش است و این امر نشان دهنده کاربرد طیف گسترده آن در زمینه‌های مختلف است (Paletta et al, 2019). پلیمرهای نفتی متداول شامل پلی‌وینیل کلراید (PVC)، پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)، پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌آمید (PA)، پلی‌استایرن (PS) و اتیلن وینیل الکل (EVOH) هستند (Luzi et al, 2019). این پلیمرها به دلیل خواص انسدادی و خواص مکانیکی عالی، در دسترس بودن و مقرون به صرفه بودن، یکی از متداول‌ترین مواد مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی به شمار می‌روند (Park et al, 2017). با این حال، دفع پلاستیک‌های سنتزی و انتشار گازهای گلخانه‌ای در محیط منجر به مشکلات عمده زیست‌محیطی شده است (Jain et al, 2015). بنابراین، استفاده از پلاستیک‌های مبتنی بر مواد فسیلی به دلیل ماهیت غیر قابل بازیافت یا غیر قابل تجزیه بیولوژیکی باید محدود شود و حرکت به سمت مواد اولیه جایگزین برای پلاستیک بسیار مهم است (Ahmed et al, 2018). مواد بسته‌بندی مبتنی بر بیوپلیمرها به علت زیست‌تخریب‌پذیر بودن، پتانسیل بالایی را برای جایگزینی با پلاستیک نفتی دارند (Bilal, & Iqbal 2018). فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر با اجزای مختلف مانند لیپیدها، پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها توسعه یافته‌اند، در این بین می‌توان به زئین اشاره نمود. این پلیمر، پروتئین آبگریز موجود در آندوسپرم ذرت و محصول جانبی آسیاب مرطوب ذرت است. این پلیمر همچنین به عنوان پرولامین شناخته می‌شود که دارای خواص ترموپلاستیک بالا است و در مقابل نفوذپذیری نسبت به گازها خواص انسدادی خیلی خوبی از خود نشان می‌دهند. اما در مقابل نفوذ بخار آب مقاومت کمی دارد. یکی دیگر از مشکلات زئین شکننده بودن فیلم حاصل از این پلیمر است (DeAlmeida et al, 2010). بنابراین علی‌رغم مزایای زیست‌محیطی زئین، کاربرد عملی آن‌ها به علت خواص مکانیکی و ممانعتی نامطلوب امکان‌پذیر نیست. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، اتصال عرضی یک روش متداول و بسیار موثر برای افزایش خواص مکانیکی، انسدادی و مقاومت در برابر آب، فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر است (Hager et al, 2012). گرچه عوامل اتصال عرضی سنتزی مثل گلوآل‌آلدئید و گلیوکسال به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما مشکلات التهابی و سیتوتوکسیک آن‌ها به اثبات رسیده است (Makishi et al, 2013). جایگزینی این مواد با یک عامل اتصال عرضی زیست‌تخریب‌پذیر ضروری به نظر می‌رسد. ترکیبات فنلی موجود در اسانس‌ها و عصاره‌های گیاهان می‌توانند به این منظور مورد استفاده قرار گیرند. اکسیداسیون ترکیبات فنولی منجر به تولید کینون‌ها می‌شود که می‌توانند با زنجیره جانبی گروه‌های پلیمری از طریق پیوند کووالانسی یا هیدروژنی واکنش نشان دهند؛ تعاملات بین مولکولی منجر به پیوند متقابل بین زنجیره‌ها و در نتیجه بهبود خواص فیلم می‌شود (Makishi et al, 2013). علاوه بر این اسانس‌ها و عصاره‌های گیاهی به دلیل تأثیرگذاری در فاز بخار، امکان کنترل بیماری‌های پس از برداشت محصولات کشاورزی و غذایی را نیز به صورت تدخینی نیز فراهم می‌کنند (Tripathi et al, 2008). با این وجود مصرف آن‌ها عموماً به دلیل حلالیت کم در آب، فشار بخار بالا و ناپایداری فیزیکی و شیمیایی با دشواری‌هایی در

از خشک شدن از پلیت‌ها جدا و تا زمان استفاده در بسته‌بندی نایلونی و درون یخچال با دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند.

#### • مشخصه‌یابی فیلم‌ها

مشخصات فیلم‌های سنتز شده از نظر پارامترهای زیر مورد سنجش قرار گرفت:

#### • تعیین ضخامت

ضخامت فیلم‌های تهیه شده با استفاده از کولیس دیجیتال اندازه‌گیری شد. ۱۰ نقطه متفاوت فیلم اندازه‌گیری و میانگین اعداد به دست آمده گزارش شد (Almasi et al, 2010).

#### • خواص مکانیکی

استحکام کششی و درصد کشیدگی در نقطه شکست فیلم‌ها با استفاده از تست‌های کششی با دستگاه تحلیل بافت ساخت شرکت سنتام (STM-20) و طبق استاندارد ASTM به شماره D882-02 انجام و محاسبه شد (Almasi et al, 2010). مطابق این روش فیلم‌ها به صورت مستطیلی شکل به ابعاد ۲×۱۰ سانتیمتر برش داده شد و بین فک‌های دستگاه با فاصله ۵ سانتی‌متر قرار داده شد و آزمون با سرعت ۲۵ میلی‌متر در دقیقه با گسیختگی نمونه‌ها انجام و خواص مکانیکی از نمودار تنش-کرنش آن‌ها محاسبه شد.

#### • نفوذپذیری نسبت به بخار آب

نفوذپذیری فیلم نسبت به بخار آب طبق روش استاندارد ASTM به شماره E96 و E95 اندازه‌گیری شد (Almasi et al, 2010). مطابق این استانداردها از بشرهایی به قطر ۳/۵cm استفاده شد. درون بشرها کلرید کلسیم بدون آب ریخته شد. فیلم برش داده شده که فاقد چروکیدگی و سوراخ بود به قطر دهانه بشرها با استفاده از پارافیلیم روی درب بشر چسبانده و به کمک پارافین مذاب درزبندی شد. از کلسیم کلرید بدون آب با رطوبت نسبی صفر درصد در داخل بشرها و محلول اشباع سدیم کلرید با رطوبت نسبی ۷۵٪ در داخل دسیکاتور برای حفظ گرادیان رطوبت نسبی ۷۵٪ عبوری از فیلم‌ها استفاده شد. این اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، فشار بخاری معادل ۱۷۵۳/۵۵Pa ایجاد می‌کند. بدین ترتیب تغییرات وزن ظرف‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱g اندازه‌گیری شد و میزان نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب بر اساس آن محاسبه شد.

#### • حلالیت در آب

به منظور بررسی حلالیت در آب، نمونه‌های فیلم به اندازه‌های ۲×۲ سانتی‌متر بریده شده و پس از وزن کردن در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شد و برای مدت زمان ۲۴ ساعت در شیکر انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سلسیوس و سرعت نوسان ۵۰rpm قرار داده شد. سپس نمونه‌ها از کاغذ صافی شماره ۱ (از پیش وزن شده) عبور داده و کاغذ صافی به همراه اجزا حل نشده در آن تا خشک شدن کامل قرار داده شد در انتها درصد حلالیت در آب به صورت درصد از وزن ابتدایی بیان گردید (Denavi et al, 2009).

#### • بررسی مورفولوژی فیلم‌ها

تفاوت در مورفولوژی سطح فیلم‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها قبل از آزمون با لایه‌ای از طلا پوشانده شد (Goksu et al, 2007).

تازه را به اثبات رساند. همچنین در پذیرش کلی نمونه‌ها با تجزیه و تحلیل حسی تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد. سالارنیا و همکاران (۱۳۹۸) ویژگی‌های فیزیکی، سدکنندگی و ضد میکروبی فیلم خوراکی بر پایه کازئینات سدیم حاوی روغن شاهدانه را بررسی نمودند. نتایج مطالعه نشان داد که با افزودن روغن شاهدانه تا سطح ۳۰٪ وزنی/وزنی مقادیر ضخامت، شفافیت و حلالیت فیلم‌ها کاهش و زاویه تماس افزایش می‌یابد. همچنین افزودن روغن باعث کاهش نفوذپذیری به بخار آب و افزایش نفوذپذیری به اکسیژن می‌شود. همچنین نتایج نشان داد که فیلم‌های حاوی روغن شاهدانه بیش‌ترین تاثیر را بر روی باکتری گرم مثبت داشتند. سعیدیان و همکاران (۱۳۹۸) اثرات نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم و اسانس دارچین بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه نشاسته را بررسی و گزارش نمودند که خواص عملکردی فیلم‌های نشاسته را می‌توان با افزودن توأم اسانس دارچین و TiO<sub>2</sub> بهبود بخشید. لیو و همکاران (Liu et al, 2019) از الیاف الکترونیسی شده به منظور ساخت فیلم‌های کامپوزیتی اسید پلی لاکتیک/نانولوله‌های کربنی/کیتوسان حاوی غلظت‌های مختلف کیتوسان استفاده نمودند. نتایج آزمایشات تجربی نشان داد که با افزایش غلظت کیتوسان، خواص مکانیکی، انحلال‌پذیری و نسبت تورم فیلم‌های ابتدا بهبود و سپس کاهش یافت و نتایج بهینه در محتوای ۷ درصد وزنی کیتوسان بدست آمد. نتایج ارزیابی فعالیت ضد میکروبی نشان داد که با افزایش مقدار کیتوسان، فعالیت ضد میکروبی فیلم‌های کامپوزیتی در برابر چهار میکروارگانیسم افزایش یافت و بهترین فعالیت هنگامی حاصل شد که محتوای کیتوسان ۷ درصد وزنی بود، هدف از این پژوهش، بررسی اثر استفاده از اسانس گیاه آویشن شیرازی در بهبود خواص یک فیلم زیست تخریب‌پذیر بر پایه زئین به عنوان یک بسته‌بندی فعال زیست تخریب‌پذیر است.

#### ۲- روش انجام تحقیق

##### • اسانس آویشن شیرازی

اسانس آویشن شیرازی توسط شرکت طیب دارو در اختیار ما قرار گرفت. مطابق آنالیز صورت گرفته در پژوهش‌های قبلی ما با استفاده از دستگاه کارماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی (GC-MS) ترکیبات عمده این اسانس شامل تیمول (۳۲/۶۸٪)، کرواکرول (۳۰/۵۷٪) بود (Tahmasebi et al, 2020).

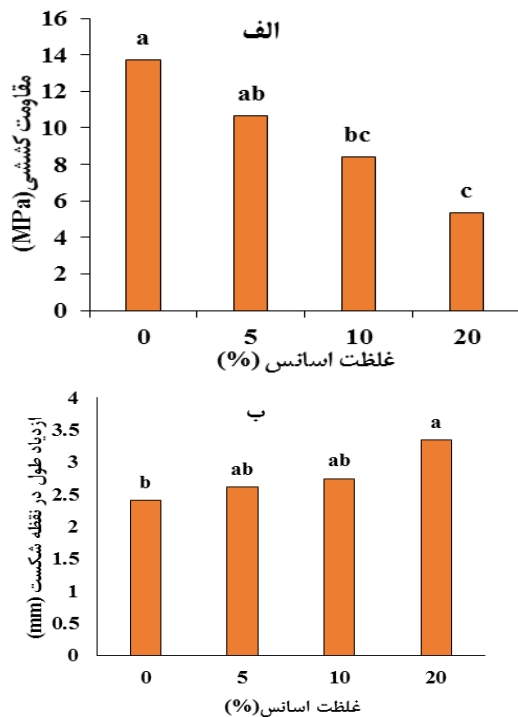
##### • تهیه فیلم‌ها

فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر زئین حاوی غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد اسانس آویشن شیرازی به روش قالبگیری محلول سنتز شد (Mushtaq et al, 2018). بدین منظور ۲g زئین در ۱۰mL اتانول ۸۰٪ توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۹۰۰rpm به مدت ۳۰ دقیقه حل شد؛ سپس ۰/۱۵ درصد (وزنی/وزنی) گلیسرول به عنوان نرم کننده به محلول فوق اضافه و هم زدن به مدت ۱۰ دقیقه ادامه یافت؛ در مرحله بعدی اسانس‌ها در غلظت‌های مختلف با هم زدن به مدت ۱۵ دقیقه به محلول فیلم‌ها افزوده شد. محلول‌های تهیه شده به منظور حذف حباب‌های هوا در یک شیشه در بسته ریخته شده و با استفاده از یک سرنگ هوای داخل شیشه خارج و به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای ۳۵ درجه سلسیوس قرار داده شد. در مرحله بعد محلول تهیه شده داخل پلیت‌های پلاستیکی به قطر ۱۰cm پخش و در مدت ۲۴ ساعت درون آن با دمای ۲۵ درجه سلسیوس خشک شد. فیلم‌ها پس

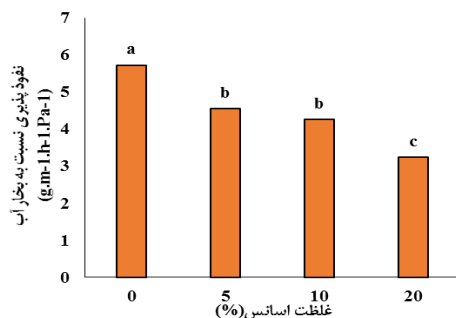
و اساس دارچین (Vahedikia et al, 2019) به فیلم زئین نیز گزارش شده است.

### • نفوذپذیری نسبت به بخار آب

براساس نتایج ارائه شده در شکل ۲ با افزایش غلظت میزان نفوذپذیری کاهش می‌یابد بیشترین (۵/۷۲) مقدار نفوذپذیری مربوط به فیلم شاهد و کمترین مقدار آن مربوط به فیلم حاوی ۲۰٪ اسانس (۳/۲۴) بود. اسانس‌ها به علت ماهیت آب‌گریزی خود باعث بهبود خواص مانعیت کنندگی پلیمر می‌شود. فاز چربی باعث افزایش فاکتور انحنا و پیچ و خم برای انتقال آب می‌شود که متعاقب آن موجب افزایش مسیر عبور ملکول‌های آب از ماتریس فیلم می‌شود. نتایج مشابه توسط شن و همکاران (Shen et al, 2015) در مورد فیلم کیتوزان حاوی اسانس سنبل هندی و چوب سدر، سالارباشی و همکاران (Salarbashi et al, 2013) در مورد فیلم سویا حاوی اسانس آویشن شیرازی و پونه گزارش شده است.



شکل ۱- اثر غلظت اسانس بر مقاومت کششی (الف) و ازدیاد طول در نقطه شکست (ب) فیلم زئین



شکل ۲- اثر غلظت اسانس بر نفوذپذیری فیلم نسبت به بخار آب

### • حالیت در آب

بر اساس نتایج مقایسه میانگین که در شکل ۳ نشان داده شده است، در ابتدا افزودن اسانس به فیلم، اثر معنی‌داری بر حالیت آن در آب ندارد اما با افزایش غلظت اسانس به ۱۰ و ۲۰ درصد، میزان حالیت

### • مطالعه ریز ساختار فیلم با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

شکل شناسی سطح فیلم با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور نمونه‌های فیلم به اندازه های ۲×۲ سانتی متر بریده و با استفاده از چسب دو طرفه روی یک لامل ثابت شد. سپس آزمون طیف سنجی با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی انجام شد (Ozcalik & Tihminlioglu, 2007) و مقادیر مولفه‌های زبری با آنالیز تصاویر اکتسابی با استفاده از نرم افزار Nanosurf CoreAFM محاسبه شد.

### • آزمون FTIR

حدود ۲ میلی گرم از نمونه به صورت دستی آسیاب و پس از مخلوط کردن با برومید پتاسیم به نسبت ۱:۱۰۰ با پرس به قرصی به ضخامت یک میلی متر تبدیل شد سپس آزمون طیف سنجی با استفاده از طیف سنج مادون قرمز در محدوده عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی متر اجرا شد (Ozcalik & Tihminlioglu, 2007)

### • خواص رنگی

برای اندازه‌گیری خواص رنگی از یک اسپکترومتر مدل PS-100 (Instruments, INC, Logan, USA Apogee) استفاده شد. این اسپکترومتر، دارای تکفام‌سازی از نوع پاشنده با قدرت تفکیک ۸ نانومتر و آشکارساز آرایه CCD سیلیکون خطی با ۲۰۴۱ پیکسل است که محدوده طیفی ۹۵۰-۸۸۵۰ نانومتر است. خواص رنگی فیلم در مدل رنگی Lab از ۵ نقطه متفاوت فیلم اندازه‌گیری و میانگین اعداد به دست آمده گزارش شد.

### • آنالیز آماری

آزمایش بر اساس طرح کاملاً تصادفی با حداقل سه تکرار، اجرا و داده‌های آزمایشی با نرم‌افزار SPSS تجزیه و تحلیل شد و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن با حداقل خطای قابل قبول ۵ درصد ( $P < 0.05$ ) استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### • ضخامت

بر اساس نتایج حاصل غلظت اسانس اثر معنی‌داری بر ضخامت فیلم نداشت.

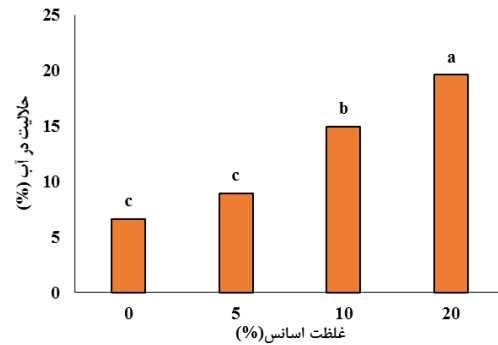
#### • خواص مکانیکی

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اسانس مقدار مقاومت کششی کاهش می‌یابد و بیشترین مقدار مقاومت کششی (۱۳/۷۳MPa) مربوط به فیلم شاهد و کمترین مقدار (۵/۳۳MPa) مربوط به فیلم حاوی ۲۰٪ اسانس آویشن شیرازی بود. این پدیده را می‌توان به جایگزینی جزئی پیوند قوی تر پلیمر-پلیمر با پیوندهای ضعیف تر پلیمر-روغن در ماتریس فیلم در حضور اسانس نسبت داد که ممکن است موجب کاهش پیوستگی شبکه پلیمر و به دنبال آن مقاومت کششی فیلم شود (Ghasemlou et al, 2013). همچنین با افزایش غلظت، ازدیاد طول فیلم نیز افزایش یافت (شکل ۱ب). بیشترین میزان افزایش طول (۳/۵۶mm) و کمترین آن (۲/۴mm) به ترتیب مربوط به فیلم شاهد و فیلم حاوی ۲۰٪ اسانس بود. این پدیده را می‌توان به اثر نرم کنندگی اسانس‌ها نسبت داد که موجب افزایش کشش پذیری فیلم‌ها شده است (Jouki et al, 2014). نتایج مشابه در افزودن عصاره پوست انار (Mushtaq et al, 2018) و نانو ذرات کیتوسان

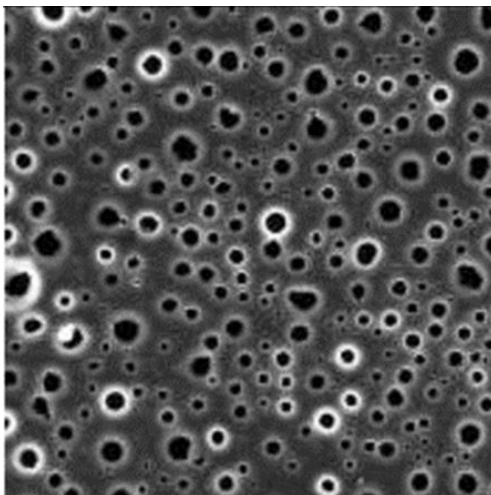
• مورفولوژی

نمونه ای از نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، نمونه شاهد (بدون اسانس) دارای یک سطح صاف و یکنواخت هست، در حالی که فیلم های حاوی اسانس دارای پستی و بلندی و سوراخ های متعدد روی سطح هستند و با افزایش غلظت اسانس بر این غیریکنواخت بودن افزوده می شود. سطح صاف و یکنواخت کامپوزیت فیلم زئین بدون اسانس، حل شدن مناسب پودر پلیمر در اتانول را تایید کرد. وجود سطح خشن و ترک خورده احتمالاً به علت تبخیر قطرات اسانس در حین خشک شدن فیلم است (Vahedikia et al, 2019). این شواهد تجربی در تطابق با نتایج گزارش شده توسط برومند و همکاران (Broumand et al, 2011) و بهرام و همکاران (Bahram et al, 2014) است.

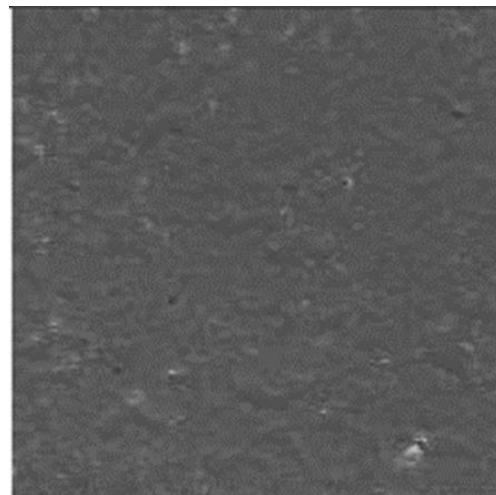
فیلم ها در آب افزایش می یابد؛ به طوری که کمترین میزان حلالیت مربوط به فیلم حاوی ۲۰٪ اسانس آویشن شیرازی (۶/۶٪) و بیشترین میزان آن مربوط به فیلم شاهد (۱۹/۶۲٪) است. این پدیده ممکن است ناشی از ماهیت آب گریزی پلیمر نسبت به اسانس و برهم کنش ترکیبات بین اسانس و گروه هیدروکسیل پلیمر باشد. مشتاق و همکاران (Mushtaq et al, 2018) نیز گزارش نموده اند که با افزودن عصاره پوست انار به فیلم زئین میزان حلالیت در آب افزایش می یابد.



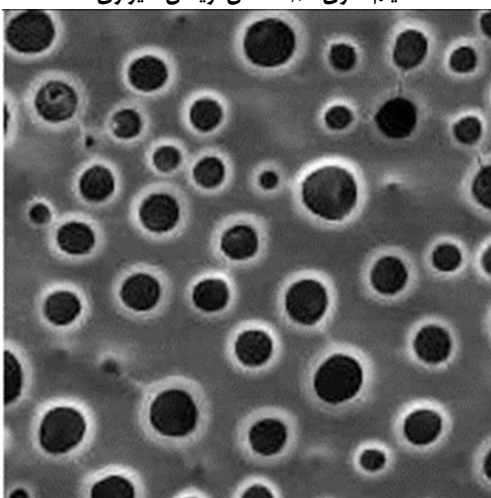
شکل ۳- اثر غلظت مختلف اسانس بر حلالیت فیلم در آب



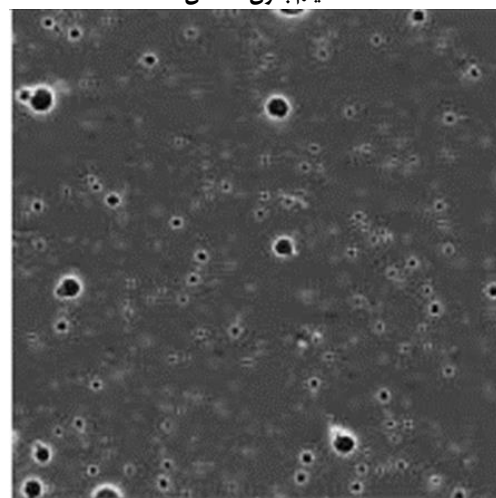
فیلم حاوی ۵٪ اسانس آویشن شیرازی



فیلم بدون اسانس



فیلم حاوی ۲۰٪ اسانس آویشن شیرازی



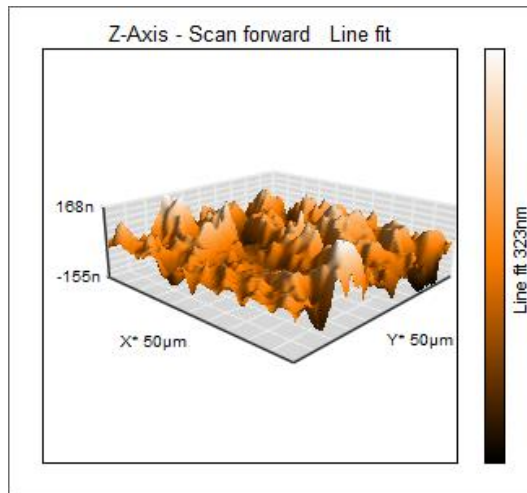
فیلم حاوی ۱۰٪ اسانس آویشن شیرازی

شکل ۴- تصویر SEM فیلم زئین حاوی غلظت های مختلف اسانس آویشن شیرازی

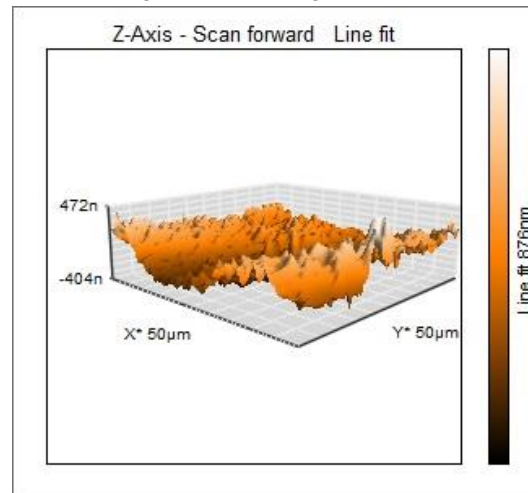
مولفه‌های زبری سطح فیلم‌ها کاهش می‌یابند. همانگونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود توزیع اندازه گلبول‌های زئین با افزودن اسانس یکنواخت‌تر شده است که می‌توان این پدیده‌ها را به پراکنش اسانس‌ها در شبکه زئین و به هم چسبیدن گلبول‌های زئین ارتباط داد. نتایج مشابه در بررسی اثر اسانس پوست پرکلیمش ( *Zanthoxylum bungeanum*) بر خواص فیلم نشاسته ذرت ( Wang et al, 2021) و اسانس آویشن شیرازی بر خواص فیلم زیست تخریب‌پذیر بر پایه پروتئین سویا (Salarbashi et al, 2013) نیز گزارش شده است.

• ریز ساختار فیلم با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

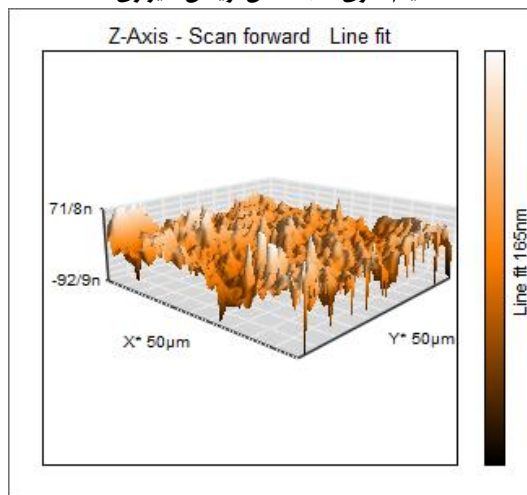
شکل شناسی سطح فیلم‌ها و مقدار زبری آن‌ها با آزمون AFM بررسی شد. براساس نتایج حاصل (جدول ۱ و شکل‌های ۵) فیلم خاص زئین دارای شبکه غیر یکنواخت، سطحی تقریباً ناصاف و با پستی و بلندی‌های زیاد ( $R_a=49$ ،  $R_q=69/66$ ،  $R_y=538/49$ ،  $R_p=248/275$  و  $R_v=-590/215$ ) زیاد است. نتایج حاصل از این آزمون همچنین نشان داد که ریز ساختار سطح فیلم‌ها به طور معنی‌داری تحت تاثیر غلظت اسانس قرار دارند. با افزایش غلظت زبری اکثر



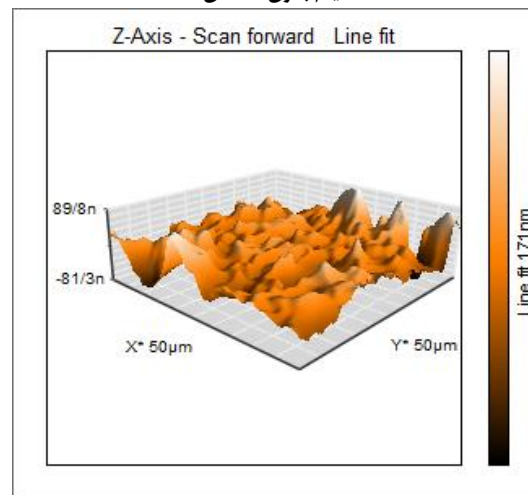
فیلم حاوی ۵٪ اسانس آویشن شیرازی



فیلم بدون اسانس



فیلم حاوی ۲۰٪ اسانس آویشن شیرازی



فیلم حاوی ۱۰٪ اسانس آویشن شیرازی

شکل ۵- تصاویر AFM فیلم زئین حاوی غلظت‌های مختلف اسانس آویشن شیرازی

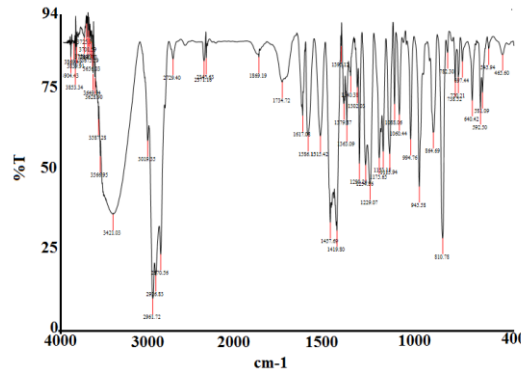
جدول ۱- مولفه‌های زبری فیلم زئین حاوی غلظت‌های مختلف اسانس آویشن شیرازی				
غلظت اسانس (%)				مولفه‌های زبری
۲۰	۱۰	۵	صفر	
۲۴/۲۷c	۳۵/۲۴b	۴۹/۰۱a	۴۸/۵۸a	میانگین حسابی انحراف از خط مورد ارزیابی
۳۶/۵۷b	۴۳/۳۱b	۶۸/۰۱a	۶۹/۶۶a	جذر متوسط مربع
۵۲۱/۱۲a	۴۳۱/۶۳b	۵۲۹/۳۳a	۵۳۸/۴۹a	ماکزیمم ارتفاع پروفیل
۳۵۷/۶۷a	۱۸۴/۴۶c	۲۴۴/۰۸b	۲۴۸/۲۸b	ارتفاع ماکزیمم قله
-۲۱۳/۴۴a	-۲۸۵/۲۵b	-۲۹۰/۴۹b	-۵۹۰/۲۲c	ارتفاع ماکزیمم دره



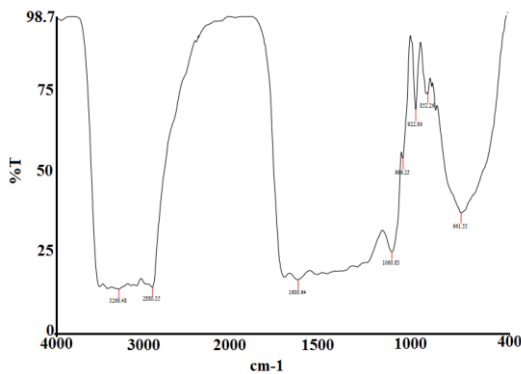
پیوندهای هیدروژنی بین اسانس‌ها و زئین باشد. همچنین با افزایش غلظت اسانس، میزان جذب در پیک‌ها کاهش و به عدد موجی بالاتری جابجا شده است که احتمالا به دلیل قوی‌تر شدن این پیوندها است (Ozcalik, & Tihminlioglu et al, 2013) توسط شن و همکاران (Shen et al, 2015) در مورد فیلم کیتوزان حاوی اسانس سنبل هندی و چوب سدر گزارش شده است.

### • آزمون FTIR

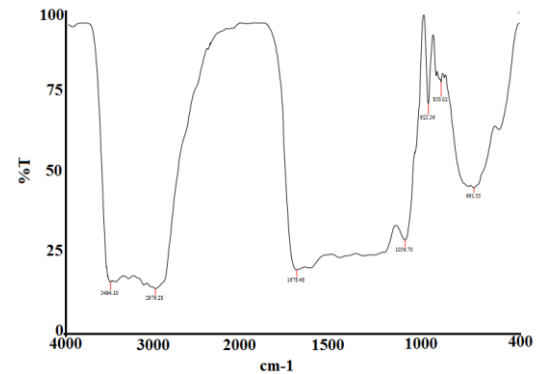
طیف FTIR مربوط به اسانس آویشن شیرازی، فیلم خالص زئین و فیلم‌های زئین حاوی غلظت‌های مختلف اسانس در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است طیف‌های مربوط به اسانس دارای پیک‌های متعددی است اما اکثر این پیک‌ها در فیلم‌های حاوی اسانس حذف شده است. این پدیده می‌تواند به علت ایجاد



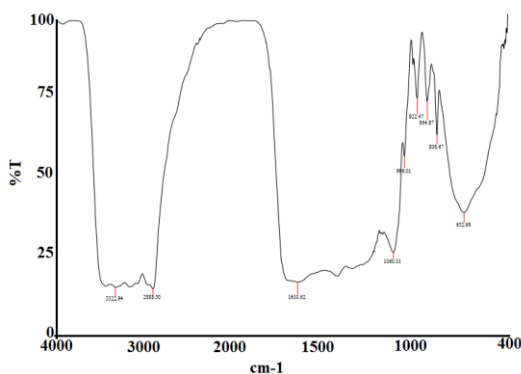
اسانس خالص آویشن شیرازی



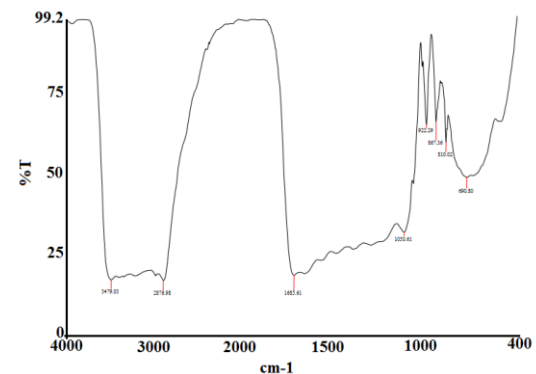
فیلم حاوی ۵٪ اسانس آویشن شیرازی



فیلم بدون اسانس



فیلم حاوی ۲۰٪ اسانس آویشن شیرازی



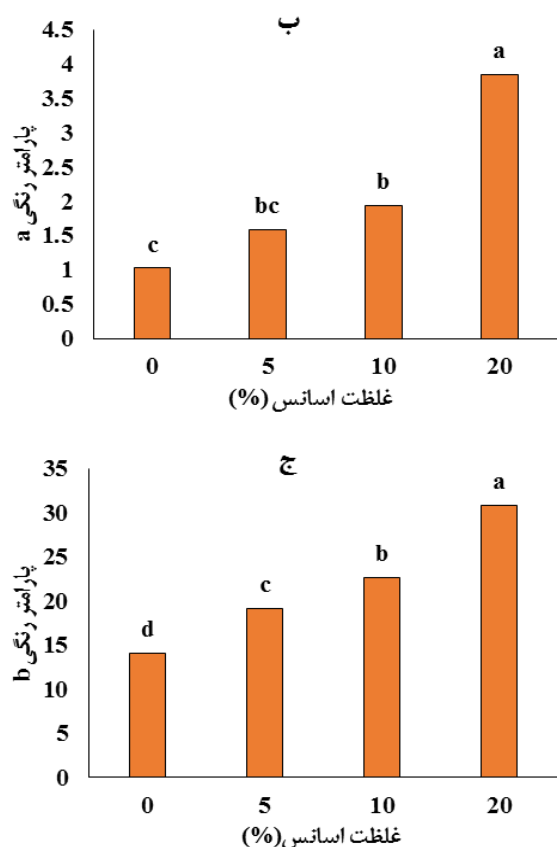
فیلم حاوی ۱۰٪ اسانس آویشن شیرازی

شکل ۶- نتایج آزمون FTIR برای اسانس خالص آویشن شیرازی، فیلم خالص زئین و فیلم‌های حاوی غلظت‌های مختلف اسانس آویشن شیرازی

به حضور ترکیبات فنولی با تمایل رنگی قرمز-زرد که در طول موج-های پایین توانایی جذب نور دارند، در اسانس آویشن شیرازی نسبت داد. افزودن اسانس آویشن شیرازی خصوصا در غلظت‌های پایین‌تر اثر خفیف‌تری بر کاهش روشنایی (L) و برعکس اثر شدیدتری خصوصا در غلظت‌های بالاتر در افزایش پارامترهای a و b فیلم زئین نسبت به اسانس دارد. دلیل این امر می‌تواند به تمایل رنگ زرد اسانس آویشن شیرازی به رنگ پلیمر زئین نسبت داد. نتایج بدست آمده با نتایج بررسی اثر اسانس رزماری بر فیلم‌های زیست تخریب پذیر کیتوزان

### • خواص رنگی

براساس نتایج ارائه شده در شکل ۷ فیلم زئین خالص ظاهری نسبتا شفاف و پایه رنگی زرد دارد. سیواروبن و همکاران (Sivarooban et al, 2008) نشان دادن که مواد افزودنی با توجه به ساختار شیمیایی و نحوه پراکندگی آن‌ها در فیلم میتوانند موجب تغییراتی در ویژگی‌های رنگی فیلم شوند؛ لذا در پژوهش حاضر نیز با افزودن اسانس و افزایش غلظت از میزان روشنایی فیلم‌ها کاسته شده و متقابلا به میزان پارامتر a و b افزوده شده است. این تغییرات رنگی را می‌توان

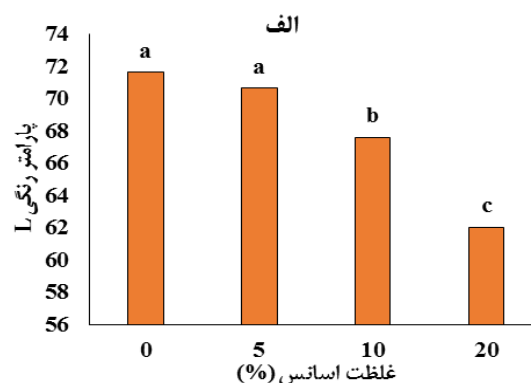


شکل ۷- اثر غلظت‌های مختلف آویشن شیرازی بر پارامترهای رنگی L\* (الف)، a (ب) و b (ج) فیلم زئین

(Abdollahi et al, 2012) گزارش شده است. نتایج مطالعه سایر محققان نیز حاکی از کاهش L\* و افزایش پارامترهای a و b با افزایش غلظت اسانس در فیلم بسته‌بندی مواد غذایی است (Vahedikia et al, 2019; Kashiri et al, 2017; Moradi et al, 2012).

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش اثر اسانس آویشن شیرازی به عنوان یک عامل اتصال عرضی در بهبود خواص یک فیلم زیست تخریب‌پذیر بر پایه زئین به عنوان یک بسته‌بندی فعال زیست‌تخریب‌پذیر مورد ارزیابی قرار گرفت. افزودن اسانس آویشن شیرازی به فیلم تأثیری بر ضخامت فیلم نداشت. اما موجب کاهش مقاومت کششی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و میزان روشنایی (L\*) و افزایش تغییر طول در نقطه شکست فیلم، حالیت در آب، پارامترهای رنگی a و b و همچنین بهبود خواص سطحی فیلم شد. لذا براساس نتایج پژوهش حاضر به نظر می‌رسد بکارگیری فیلم فعال زیست تخریب‌پذیر زئین حاوی اسانس آویشن شیرازی قادر است دریچه جدیدی به سوی استفاده از مواد بسته‌بندی‌های فعال زیست تخریب‌پذیر در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی و محصولات کشاورزی به منظور حفظ کیفیت و ایمنی مواد غذایی و در کنار آن کاهش مخاطرات زیست محیطی حاصل از انباشت مواد بسته بندی بر پایه مواد نفتی بگشاید.



#### منابع

- داورپناه، ز.، کرامت، ج.، همدی، ن.، شاهی، م.، بهزاد، ط.، ۱۳۹۴. خواص مکانیکی، ممانعتی و حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیت زئین حاوی مونت موریلونیت، مجله تحقیقات مهندسی کشاورزی، دوره ۱۶، شماره ۳، ص ۷۹-۹۲.
- سالارنیا، م.، گنجلو، ع.، امام جمعه، ز.، بی‌مکر، م.، ۱۳۹۷. ویژگی‌های فیزیکی، سد کنندگی و ضد میکروبی فیلم خوراکی بر پایه کازئینات سدیم حاوی روغن شاهدانه، فناوری‌های جدید در صنعت غذا، دوره ۵، شماره ۳، ص ۴۸۵-۴۹۷.
- سعیدیان، ش.، نوری، س.، خلیلی‌آقدم، ن.، ۱۳۹۸. اثرات نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم و اسانس دارچین بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه نشاسته، فصلنامه مطالعات علوم محیط زیست، دوره ۴، شماره ۳، ص ۱۶۵۳-۱۶۶۲.
- Abdollahi, M., Rezaei, M., and Farzi, G. 2012. A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. Journal of Food Engineering, 111(2), 343-350.
- Ahmed, T., Shahid, M., Azeem, F., Rasul, I., Shah, A. A., Noman, M., Hameed, A., Manzoor, N., Manzoor I., and Muhammad, S. 2018. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. Environmental Science and Pollution Research, 25(8), 7287-7298.
- Almasi, H., B. Ghanbarzadeh and A.A. Entezami, 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. International Journal of Biological Macromolecules, 46(1), 1-5.
- Bahram, S., Rezaei, M., Soltani, M., Kamali, A., Ojagh, S. M., and Abdollahi, M. 2014. Whey protein concentrate edible film activated with cinnamon essential oil. Journal of Food Processing and Preservation, 38(3), 1251-1258.



- Bilal, M., and Iqbal, H. M. 2018. Bio-based biopolymers and their potential applications for bio- and non-bio sectors. In: S. Ahmed, S. Kanchi, and G. Kumar (Eds.). Handbook of biopolymers: Advances and multifaceted applications (1th ed., pp. 23-44). Singapore: Jenny Stanford Publishing.
- Broumand, A., Emam-Djomeh, Z., Hamed, M., and Razavi, S. H. 2011. Antimicrobial, water vapour permeability, mechanical and thermal properties of casein based *Zataria multiflora* Boiss. Extract containing film. LWT, 44(10), 2316-2323.
- Choi, I., Lee, S. E., Chang, Y., Lacroix, M., and Han, J. 2018. Effect of oxidized phenolic compounds on cross-linking and properties of biodegradable active packaging film composed of turmeric and gelatin. LWT, 93, 427-433.
- De Almeida, C. B., Catelam, K. T., Cornélio, M. L., and Lopes Filho, J. F. 2010. Morphological and structural characteristics of zein biofilms with added xanthan gum. Food Technology and Biotechnology, 48(1), 19-27.
- Denavi, G., Tapia-Blácido, D. R., Añón, M. C., Sobral, P. J. A., Mauri, A. N., and Menegalli, F. C. 2009. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. Journal of Food Engineering, 90(3), 341-349.
- Fadaei, S., AP. Abroumand, A. Sharifan and K. Larijani, 2011. Evaluation of antimicrobial activity of *Mentha piperita* L. essential oil and its comparison with sodium benzoate. Food Technology and Nutrition, 8, 34-41.
- Ghasemlou, M., Aliheidari, N., Fahmi, R., Shojaee-Aliabadi, S., Keshavarz, B., Cran, M. J., and Khaksar, R. 2013. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. Carbohydrate Polymers, 98(1), 1117-1126.
- Goksu, E. I., Karamanlioglu, M., Bakir, U., Yilmaz, L., and Yilmazer, U. 2007. Production and characterization of films from cotton stalk xylan. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55(26), 10685-10691.
- Hager, A. S., Vallons, K. J., and Arendt, E. K. 2012. Influence of gallic acid and tannic acid on the mechanical and barrier properties of wheat gluten films. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60(24), 6157-6163.
- Jain, R., and Tiwari, A. 2015. Biosynthesis of planet friendly bioplastics using renewable carbon source. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 13(1), 11.
- Jouki, M., Yazdi, F. T., Mortazavi, S. A., and Koocheki, A. 2014. Quince seed mucilage films incorporated with oregano essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. Food Hydrocolloids, 36, 9-19.
- Kashiri, M., Cerisuelo, J. P., Domínguez, I., López-Carballo, G., Muriel-Gallet, V., Gavara, R., and Hernández-Muñoz, P. (2017). Zein films and coatings as carriers and release systems of *Zataria multiflora* Boiss. Essential oil for antimicrobial food packaging. Food Hydrocolloids, 70, 260-268.
- Liu, F., Antoniou, J., Li, Y., Yi, J., Yokoyama, W., Ma, J., and Zhong, F. 2015. Preparation of gelatin films incorporated with tea polyphenol nanoparticles for enhancing controlled-release antioxidant properties. J. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 63(15), 3987-3995.
- Liu, J., Liu, S., Zhang, X., Kan, J., and Jin, C. 2019. Effect of gallic acid grafted chitosan film packaging on the postharvest quality of white button mushroom (*Agaricus bisporus*). Postharvest Biology and Technology, 147, 39-47.
- Luzi, F., Torre, L., Kenny, J. M., and Puglia, D. 2019. Bio-and fossil-based polymeric blends and nanocomposites for packaging: Structure–property relationship. Materials, 12(3), 471-519.
- Makishi, G. L. A., Lacerda, R. S., Bittante, A. M. Q. B., Chambi, H. N. M., Costa, P. A., Gomide, C. A., Carvalho, R. A., and Sobral, P. J. A. 2013. Films based on castor bean (*Ricinus communis* L.) proteins crosslinked with glutaraldehyde and glyoxal. Industrial Crops and Products, 50, 375-382.
- Moradi, M., Tajik, H., Rohani, S. M. R., Oromiehie, A. R., Malekinejad, H., Aliakbarlu, J., and Hadian, M. 2012. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with *Zataria multiflora* Boiss essential oil and grape seed extract. LWT, 46(2), 477-484.
- Mushtaq, M., Gani, A., Gani, A., Punoo, H. A., and Masoodi, F. A. 2018. Use of pomegranate peel extract incorporated zein film with improved properties for prolonged shelf life of fresh Himalayan cheese (Kalari/kradi). Innov. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 48, 25-32.

- Ozcalik, O., and Tihminlioglu, F. 2013. Barrier properties of corn zein nanocomposite coated polypropylene films for food packaging applications. *Journal of Food Engineering*, 114(4), 505-513.
- Ozcalik, O., and Tihminlioglu, F. 2013. Barrier properties of corn zein nanocomposite coated polypropylene films for food packaging applications. *Journal of Food Engineering*, 114(4), 505-513.
- Paletta, A., Filho, W. L., Balogun, A. L., Foschi, E., and Bonoli, A. 2019. Barriers and challenges to plastics valorisation in the context of a circular economy: Case studies from Italy. *Journal of Cleaner Production*, 241, 118-149.
- Park, J. H., Koo, M. S., Cho, S. H., and Lyu, M. Y. 2017. Comparison of thermal and optical properties and flow ability of fossil-based and bio-based polycarbonate. *Macromolecular Research*, 25(11), 1135-1144.
- Salarbashi, D., Tajik, S., Ghasemlou, M., Shojaee-Aliabadi, S., Noghabi, M. S., and Khaksar, R. 2013. Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 1127-1136.
- Shen, Z., and Kamdem, D. P. 2015. Development and characterization of biodegradable chitosan films containing two essential oils. *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 289-296.
- Sivarooban, T., Hettiarachchy, N. S., and Johnson, M. G. 2008. Physical and antimicrobial properties of grape seed extract, nisin, and EDTA incorporated soy protein edible films. *Food Research International*, 41(8), 781-785.
- Tahmasebi, M., Golmohammadi, A., Nematollahzadeh, A., Davari, M., and Chamani, E. 2020. Control of nectarine fruits postharvest fungal rots caused by *Botrytis Cinerea* and *Rhizopus Stolonifer* via some essential oils. *Journal of Food Science and Technology*, 57, 1647-1655.
- Tripathi, P., Dubey, N. K., and Shukla, A. K. 2008. Use of some essential oils as post-harvest botanical fungicides in the management of grey mould of grapes caused by *Botrytis cinerea*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24(1), 39-46.
- Vahedikia, N., Garavand, F., Tajeddin, B., Cacciotti, I., Jafari, S. M., Omid, T., and Zahedi, Z. 2019. Biodegradable zein film composites reinforced with chitosan nanoparticles and *cinnamon* essential oil: Physical, mechanical, structural and antimicrobial attributes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 177, 25-32.
- Wang, B., Sui, J., Yu, B., Yuan, C., Guo, L., Abd El-Aty, A. M., and Cui, B. 2021. Physicochemical properties and antibacterial activity of corn starch-based films incorporated with *Zanthoxylum bungeanum* essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 254, 117314.
- Yuan, G., Lv, H., Yang, B., Chen, X., and Sun, H. 2015. Physical properties, antioxidant and antimicrobial activity of chitosan films containing carvacrol and pomegranate peel extract. *Molecules*, 20(6), 11034-11045.