

تهیه و ارزیابی خصوصیات نانوالیاف فعال الکتروریسی شده برپایه پلی کاپرولاکتون حاوی کمپلکس اسانس دارچین/بتاسیکلودکسترتین

اکبر زمانی^۱، میرخلیل پیروزی فرد^۲ و هادی الماسی^{*۲}

تاریخ دریافت: ۴۰۰/۱۰/۲ تاریخ پذیرش: ۴۰۰/۱۱/۲۰

^۱ دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

^۲ به ترتیب استاد و دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

* مسئول مکاتبه: Email: h.almasi@urmia.ac.ir

چکیده

زمینه مطالعاتی: افزودن ترکیبات زیست فعال به داخل ماتریس نانوالیاف الکتروریسی شده و تولید بسترهای فعال یکی از جدیدترین رویکردهای نگهداری مواد غذایی محسوب می‌شود. هدف: هدف از این پژوهش تولید نانوالیاف الکتروریسی شده فعال آنتی اکسیدانی برپایه پلی کاپرولاکتون (PCL) حاوی اسانس دارچین به شکل آزاد و درون پوشانی شده در بتاسیکلودکسترتین بود. روش کار: اسانس دارچین به روش کلونجر استخراج شد و تشکیل کمپلکس اسانس/بتاسیکلودکسترتین به روش اولتراسونیکاسیون انجام شد. سپس از PCL به روش الکتروریسی نانوالیاف تهیه شد و اسانس آزاد و کمپلکس شده، در غلظت‌های ۰/۵ و ۱ درصد به ترکیب الیاف افزوده شد. خصوصیات مورفولوژیکی، ساختاری، حرارتی، آبگریزی سطحی و مکانیکی نانوالیاف و همچنین ظرفیت احیاکنندگی رادیکال‌های آزاد DPPH تعیین شد. **نتایج:** آزمون FT-IR تشکیل پیوندهای هیدروژنی جدید بین اسانس، بتاسیکلودکسترتین و PCL را اثبات کرد. نتایج آزمون FE-SEM نشان داد که افزودن اسانس آزاد، شکل رشته‌ای نانوالیاف را تخریب می‌کند اما پس از تشکیل کمپلکس با بتاسیکلودکسترتین، مورفولوژی الیاف تغییری نکرد. ماهیت بلورین و شکل شبکه‌ای کریستالی پس از افزودن کمپلکس اسانس دارچین/بتاسیکلودکسترتین تغییر کرد. با افزودن اسانس آزاد تغییری در خواص حرارتی ایجاد نشد اما با افزودن کمپلکس، دمای ذوب نانوالیاف PCL بیشتر شد. اسانس آزاد، خصوصیات مکانیکی فیلم را تضعیف کرد اما کمپلکس اسانس/بتاسیکلودکسترتین در غلظت ۰/۵ درصد به افزایش استحکام کششی منجر شد و در غلظت ۱ درصد دوباره باعث کاهش این ویژگی گردید. افزودن اسانس آزاد و درون پوشانی شده، آبگریزی سطحی نانوالیاف را افزایش داد و کمپلکس اسانس/بتاسیکلودکسترتین در غلظت ۰/۵ درصد بیشترین تأثیر را داشت. نانوالیاف حاوی ۱ درصد اسانس بیشترین قدرت مهارکنندگی رادیکال آزاد DPPH را نشان دادند اما تشکیل کمپلکس با بتاسیکلودکسترتین تأثیر معنی داری بر روی خاصیت آنتی اکسیدانی نانوالیاف نداشت. **نتیجه گیری نهایی:** نتایج این پژوهش نشان داد بارگذاری اسانس دارچین بر روی نانوالیاف PCL به منظور تولید بستر فعال آنتی اکسیدانی امکان پذیر است و تشکیل کمپلکس با بتاسیکلودکسترتین، خصوصیات فیزیکی نانوالیاف را بهبود می‌بخشد.

واژگان کلیدی: الکتروریسی، نانوالیاف فعال آنتی اکسیدانی، پلی کاپرولاکتون، اسانس دارچین، مورفولوژی

مقدمه

امروزه با افزایش آگاهی مصرف‌کنندگان و تمایل به استفاده از محصولات غذایی با کمترین میزان افزودنی، تمرکز بر روی بسته‌بندی فعال^۱ مواد غذایی افزایش یافته است. بسته‌بندی فعال نوعی بسته‌بندی است که علاوه بر داشتن خواص بازدارندگی اصلی بسته‌بندی‌های معمول، با تغییر شرایط بسته‌بندی، ایمنی، ماندگاری و یا ویژگی‌های حسی ماده غذایی را بهبود می‌بخشد و در عین حال کیفیت ماده غذایی حفظ می‌گردد (الماسی و فتحی، ۱۴۰۰). ترکیباتی مانند آنتی‌اکسیدان‌ها، ترکیبات ضد میکروبی، جاذب‌های اکسیژن و... از جمله ترکیبات فعالی هستند که در تولید این نوع مواد بسته‌بندی به کار می‌روند. اسانس دارچین از جمله ترکیبات فعال با خاصیت آنتی‌اکسیدانی است. دارچین به دلیل داشتن ترکیبات فنولیک از جمله سینامالدهید^۲ و سایر ترکیبات آنتی‌اکسیدانی دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی قوی است. از مهم‌ترین ترکیبات آنتی‌اکسیدانی دارچین علاوه بر سینامالدهید، می‌توان به کومارین، یوژینول، سیناکاسیول، سینامیک اسید و گاما ترپینن اشاره کرد (نیکخواه ممان و همکاران ۱۳۹۸).

یکی از روش‌های نوین مورد استفاده در تولید بسته‌بندی‌های فعال که به ایجاد بسترهای متخلخل با الیاف دارای مقیاس نانو منجر می‌شود، روش الکتروریسی^۳ است. در این فناوری می‌توان قطر میکروالیاف پلیمری را به ابعاد نانومتری تبدیل کرد. این فناوری در صنعت فیلتراسیون، الکترونیک، منسوجات، لوازم‌آرایی بهداشتی و پزشکی کاربرد دارد. روش الکتروریسی با اعمال ولتاژ بسیار بالا به لوله موئین و پمپاژ محلول پلیمری از طریق لوله موئین به تولید نانوالیاف منجر می‌شود. نانو الیاف پلیمری را می‌توان بر روی یک صفحه در مقابل جت پاشنده به عنوان یک ماتریس متخلخل سه بعدی جمع‌آوری کرد و برای اهداف مختلف مورد

استفاده قرار داد. با فرایند الکتروریسی، با کاهش اندازه و افزایش نسبت سطح به حجم، می‌توان کارایی مواد را افزایش داد (سوارز و همکاران ۲۰۱۸).

یکی از پلیمرهای زیست تخریب پذیر صنعتی که در فرایند الکتروریسی مورد استفاده قرار می‌گیرد پلی کاپرولاکتون^۴ (PCL) است. PCL با نام آیوپاک (1,7) Polyoxepan-2-one شناخته شده و با فرمول عمومی $(C_6H_{10}O_2)_n$ دارای وزن مولکولی بین ۱۲۰۰۰-۴۰۰۰۰ دالتون است. چگالی آن $1/145 \text{ g/cm}^3$ و یک پلی‌استر آلیفاتیک متشکل از واحد تکرارشونده هگزانات است که توسط روش‌های متعددی سنتز می‌شود. PCL دارای ساختار نیمه بلورین است و جزء پلیمرهای خطی با طول زنجیر نسبتاً بلند محسوب می‌شود. در میان پلی‌استرها، PCL از جمله پرکاربردترین پلی‌استرهای زیست‌تخریب‌پذیر است. PCL به دلیل دارا بودن ویژگی‌های حرارتی بی‌نظیر و نفوذپذیری متوسط از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (الکابی و همکاران ۲۰۲۱). این ماده غیر سمی، زیست سازگار و زیست تخریب پذیر است و به طور گسترده در فناوری الکتروریسی برای تولید نانوالیاف مورد استفاده در کاربردهای متعدد مانند مهندسی پزشکی، داروسازی، بسته‌بندی و... بکار گرفته می‌شود. تاکنون انواع اسانس‌ها و ترکیبات زیست فعال طبیعی دیگر مانند تیمول (گارسیا سالیناس و همکاران ۲۰۲۰)، آلفاتوکوفرول (دومیترو و همکاران ۲۰۲۱)، اسانس پونه کوهی (حسن پور اردکانی زاده و حسینی ۲۰۱۹) و عصاره برگ آکالیفا هندی^۵ (ماتیازگان و همکاران ۲۰۲۱) در داخل نانوالیاف PCL تثبیت شده‌اند. یکی از مهمترین چالش‌های بکارگیری اسانس‌ها در بسته‌بندی‌های فعال، فراریت ترکیبات اسانس است که باعث می‌شود سرعت خروج آنها از بستر فیلم بالا بوده و در نتیجه فیلم فعال پس از مدت کوتاهی خاصیت خود را از دست خواهد داد. گیرانداختن و افزایش وزن مولکولی

4 Polycaprolactone
5 *Acalypha indica*

1 Active packaging
2 Cinnamaldehyde
3 Electrospinning

بتاسیکلودکسترین به صورت پودر سفید رنگ از شرکت Yasho industries (هند) خریداری شد. دی کلرومتان، متانول و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده، از نوع گرید آزمایشگاهی بوده و از شرکت Sigma (آلمان) خریداری شد.

استخراج اسانس دارچین

برای تهیه اسانس دارچین از روش تقطیر آبی با استفاده از دستگاه کلونجر استفاده شد. ابتدا پوست خشک شده دارچین کاسیای ویتنامی از عطاری خریداری شد و پس از خرد کردن، در داخل مخزن کلونجر به نسبت ۱ به ۵ با آب مخلوط شد و به مدت ۴ ساعت عملیات استخراج اسانس انجام شد. سپس از کربنات سدیم برای آگیری و خشک کردن اسانس استفاده شد و اسانس دارچین بدست آمده در ظروف تاریک و دمای یخچال نگهداری گردید.

تولید کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس دارچین

برای تولید کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس دارچین از روش آنتونس و همکاران (۲۰۱۷) استفاده شد. بدین صورت که میزان ۲ گرم بتاسیکلودکسترین در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد حل شده و سپس ۱ گرم اسانس دارچین به آن اضافه شده و هم زدن به مدت ۳ ساعت ادامه یافت. سپس تیمار فراصوت با استفاده از پروپ اولتراسونیک با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز و توان ۱۵۰ وات به مدت ۵ دقیقه با توالی ۳۰ ثانیه تیمار فراصوت و ۳۰ ثانیه استراحت انجام شد و مخلوط نهایی به روش خشک کن انجمادی خشک شد و تا زمان استفاده در یخچال نگهداری گردید.

تولید نانوالیاف الکتروریسی شده PCL حاوی

کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس دارچین

ابتدا پودر PCL به نسبت ۱۰ درصد وزنی/حجمی در محلول دی کلرومتان/متانول (نسبت ۷۰ به ۳۰ درصد) حل گردید. سپس کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس دارچین و اسانس آزاد در دو نسبت ۰/۵ و ۱ درصد وزنی/وزنی (براساس وزن پلیمر) به محلول پلیمری

مواد مهاجر یکی از راهکارهایی است که به کاهش نرخ مهاجرت ترکیبات فعال کمک می‌کند. سیکلودکسترین‌ها ترکیباتی متشکل از واحدهای α -D-گلوکوپیرانوز تشکیل شده و ساختار حلقوی بخود گرفته‌اند (سوخته زاری و همکاران ۱۳۹۶). یکی از مهمترین ویژگی‌های سیکلودکسترین‌ها این است که می‌توانند ترکیبات زیست فعال را در درون خود جای داده و بدین ترتیب علاوه بر کاهش برهمکنش آنها با سایر ترکیبات مواد غذایی، باعث افزایش پایداری حرارتی و شیمیایی آنها نیز شوند. جای دادن ترکیبات اسانسی در داخل حفرات بتاسیکلودکسترین و سپس افزودن آن به ترکیب فیلم یا نانوالیاف فعال می‌تواند به کنترل رهایش این ترکیبات از فیلم کمک کند (واده‌او و همکاران ۲۰۱۷). تحقیقاتی در خصوص تشکیل کمپلکس انواع اسانس و ترکیبات آنها مانند سینامالدهید و اوژنول (هررا و همکاران ۲۰۱۹)، اسانس آویشن (لی و همکاران ۲۰۱۸) و اسانس فلفل سیاه (راکمای و همکاران ۲۰۱۷) با بتاسیکلودکسترین گزارش شده است و همچنین در مورد استفاده از کمپلکس اسانس و بتاسیکلودکسترین در تولید نانوالیاف فعال الکتروریسی شده نیز مطالعاتی انجام شده است (ون و همکاران ۲۰۱۶؛ آیتاچ و اویار ۲۰۱۶؛ آنتونس و همکاران ۲۰۱۷).

هدف از این پژوهش، تولید نانوالیاف فعال PCL با استفاده از روش الکتروریسی است که در آن از کمپلکس اسانس دارچین و بتاسیکلودکسترین به عنوان ترکیب آنتی اکسیدانی استفاده شده است. اسانس دارچین در دو شکل آزاد و کمپلکس شده، در تولید نانوالیاف مورد استفاده قرار گرفته و خصوصیات مورفولوژیکی، ساختاری، حرارتی، مکانیکی و آنتی اکسیدانی آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

پلی کاپرولاکتون (PCL) با وزن مولکولی ۷۰۰۰۰-۹۰۰۰۰ گرم بر مول از شرکت Sigma (آلمان) خریداری شد.

سانتی‌گراد بر دقیقه در گستره‌ی دمایی ۳۰ تا ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد با دستگاه DSC اسکن شد.

بررسی ساختار شیمیایی

برای شناسایی نوع گروه‌های عاملی و پیوندهای احتمالی موجود در نمونه‌های نانوالیاف از طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) (Bruker, Equinox 55 LS 101, Germany) استفاده شد. نمونه‌ها قبل از آنالیز با روش قرص پتاسیم بروماید آماده‌سازی شده و طیف‌ها در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ثبت گردید.

بررسی ساختار کریستالی

از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) به منظور ارزیابی ساختار کریستالی نمونه‌های نانوالیاف در محدوده‌ی زاویه‌ی $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ استفاده گردید.

تعیین خصوصیات مکانیکی

از دستگاه آزمون کشش (Instron 5566, USA) برای بررسی پارامترهای مکانیکی (استحکام کششی، درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست و مدول ینگ) نمونه‌های نانوالیاف استفاده شد.

بررسی آبریزی سطحی

برای بررسی میزان آبریزی سطحی نمونه‌ها، زاویه سطح تماس نانوالیاف با آب به روش قطره چسبیده اندازه‌گیری گردید (امجدی و همکاران، ۲۰۲۰). با استفاده از یک سمپلر، ۵ میکرولیتر آب دیونیزه بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد و توسط دوربین (LifeCam, Microsoft (H5D-00013، از زاویه تماس قطره با سطح بستر عکس گرفته شد. سپس برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح نانوالیاف از نرم‌افزار Image.J استفاده شد.

بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی

فعالیت بازدارندگی رادیکال آزاد DPPH نمونه‌های نانوالیاف به منظور بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها مورد اندازه‌گیری قرار گرفت (امجدی و همکاران، ۲۰۲۰).

آماده شده افزوده شد. در افزودن کمپلکس بتاسیکلودکسترتین/اسانس دارچین، وزن خالص اسانس موجود در کمپلکس به عنوان ملاک افزودن به محلول فیلم در نظر گرفته شد. سپس مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول‌های الکتروریسی تهیه شده به مدت ۲ دقیقه در حمام التراسوند قرار گرفتند. جهت انجام فرآیند الکتروریسی، محلول پلیمری تهیه شده در داخل سرنگ پلاستیکی ۵ میلی‌لیتری با سوزن گیج ۲۱ ریخته شده و میزان ولتاژ و سرعت جریان محلول به ترتیب روی ۲۰ کیلوولت و ۲ میلی‌لیتر بر ساعت تنظیم گردید. نانوالیاف روی یک جمع‌کننده از جنس فویل آلومنیومی با فاصله ۱۵ سانتی‌متر از نوک سوزن سرنگ جمع‌آوری شد. فرآیند الکتروریسی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۳۰ درصد انجام گرفت (دومیترو و همکاران ۲۰۲۱).

بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی نانوالیاف تولید شده

بررسی قطر و مورفولوژی نانوالیاف

مورفولوژی نانوالیاف تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) (Mira 3, Tescan, Czech Republic) مورد بررسی قرار گرفت. قبل از آنالیز، نمونه‌ها با یک لایه نازک طلا پوشش‌دهی شدند. توزیع قطر الیاف نیز با اندازه‌گیری ۱۰۰ نقطه از عکس‌های FE-SEM توسط نرم افزار Image J تعیین گردیدند.

بررسی رفتار حرارتی

برای بررسی ظرفیت گرمایی نانوالیاف فعال، از دستگاه گرماسنج پویشی افتراقی (DSC) (PerkinElmer, Norwalk, Germany) استفاده گردید. برای این منظور ۶ میلی‌گرم از هر یک از نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه‌ی

دمای اتاق جذب آن توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۱۷ نانومتر خوانده شد. قدرت مهارکنندگی رادیکال آزاد طبق فرمول زیر محاسبه شد:

$$DPPH \text{ scavenging activity (\%)} = \frac{Abs_{control} - Abs_{sample}}{Abs_{control}} 100 \quad (۱)$$

میزان تشکیل گره در PCL حاصل شده است. قطر متوسط نانوالیاف ۲۷۴ نانومتر بود و بیشترین تعداد نانوالیاف تولید شده در این نمونه، در محدوده‌ی ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر قرار داشتند (شکل ۲). با افزودن اسانس آزاد در میزان ۰/۵ درصد، هرچند که توده‌هایی در برخی قسمت‌ها مشاهده شد، اما مورفولوژی نانوالیاف تغییر زیادی نداشت و شکل میله‌ای آنها حفظ شد. قطر متوسط نانوالیاف پس از ترکیب با اسانس دارچین به ۱۸۹ نانومتر کاهش یافت. احتمالاً خروج بخش خیلی فرار ترکیبات اسانس در حین الکتروریسی باعث کاهش قطر نانوالیاف شده است. همچنین کاهش ویسکوزیته نیز از جمله عوامل کاهش قطر الیاف است. فیگور ۱-لوپز و همکاران (۲۰۱۸) اولئورزین فلفل سیاه را به داخل نانوالیاف PCL وارد کردند و کاهش قطر الیاف را گزارش نمودند. اما همان طور که مشاهده می‌شود، زمانی که میزان اسانس آزاد به یک درصد افزایش یافت، مورفولوژی نانوالیاف تغییر قابل توجهی داشت. شکل میله‌ای کروی آنها به هم خورد و حالت پهن و صاف در بخش قابل توجهی از الیاف مشاهده شد. چنین تغییری در مورفولوژی نانوالیاف البته با شدت کمتر، پس از افزودن اسانس میخک در غلظت ۱۰ درصد به ترکیب نانوالیاف زئین نیز مشاهده شده است (طیعی-مقدم و همکاران ۲۰۲۱). این امر نشان می‌دهد که ماهیت و خصوصیات فیزیکی اسانس و پلیمر مورد استفاده در الکتروریسی، هر دو بر روی مورفولوژی نانوالیاف حاصل از ترکیب آن دو موثر هستند و نمی‌توان غلظت ثابت اسانس را برای همه انواع اسانس‌ها و

در این آزمون ۰/۰۲۵ گرم از هر نوع نانوالیاف در ۴ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به مدت ۵ دقیقه تکان داده شد. سپس محلول حاصل با ۱ میلی لیتر از محلول DPPH ۱ میلی مولار ترکیب شده و پس از ۳۰ دقیقه نگهداری در

$Abs_{control}$ میزان جذب نمونه‌ی متانولی DPPH و Abs_{sample} میزان جذب نمونه در طول موج ۵۱۷ نانومتر می‌باشد. این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

تجزیه و تحلیل آماری

آزمون‌های تعیین خصوصیات مکانیکی، زاویه تماس و آنتی اکسیدانی در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS در سطح احتمال درصد (۰/۰۵ < p) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

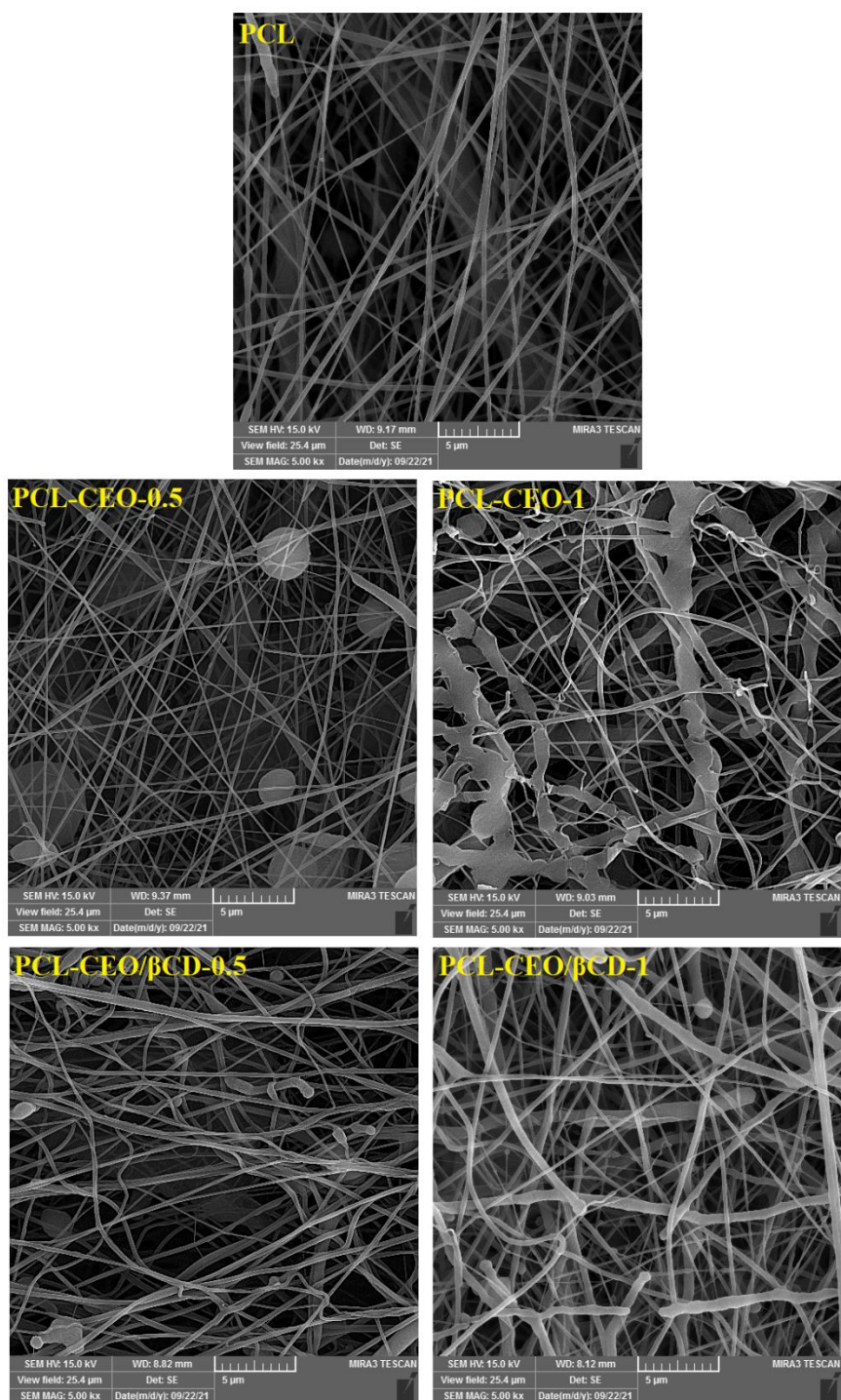
نتایج و بحث

قطر و مورفولوژی نانوالیاف

مورفولوژی شامل شکل و قطر نانوالیاف، یکی از مهمترین شاخصه‌های نانوالیاف تولید شده با روش الکتروریسی محسوب می‌شود که میزان موفقیت آمیز بودن روش تولید را نشان می‌دهد و همچنین روی سایر خصوصیات فیزیکی و عملکردی نانوالیاف موثر است. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ FE-SEM از نانوالیاف حاوی اسانس دارچین را نشان می‌دهد. در شکل ۲ نیز توزیع فراوانی قطر نانوالیاف که از روی تصاویر محاسبه شده است، نمایش داده شده است. PCL خالص توانست الیافی با شکل یکنواخت و منظم تولید کند. همان طور که در شکل ۱ مشخص است، الیاف میله‌ای شکل با کمترین

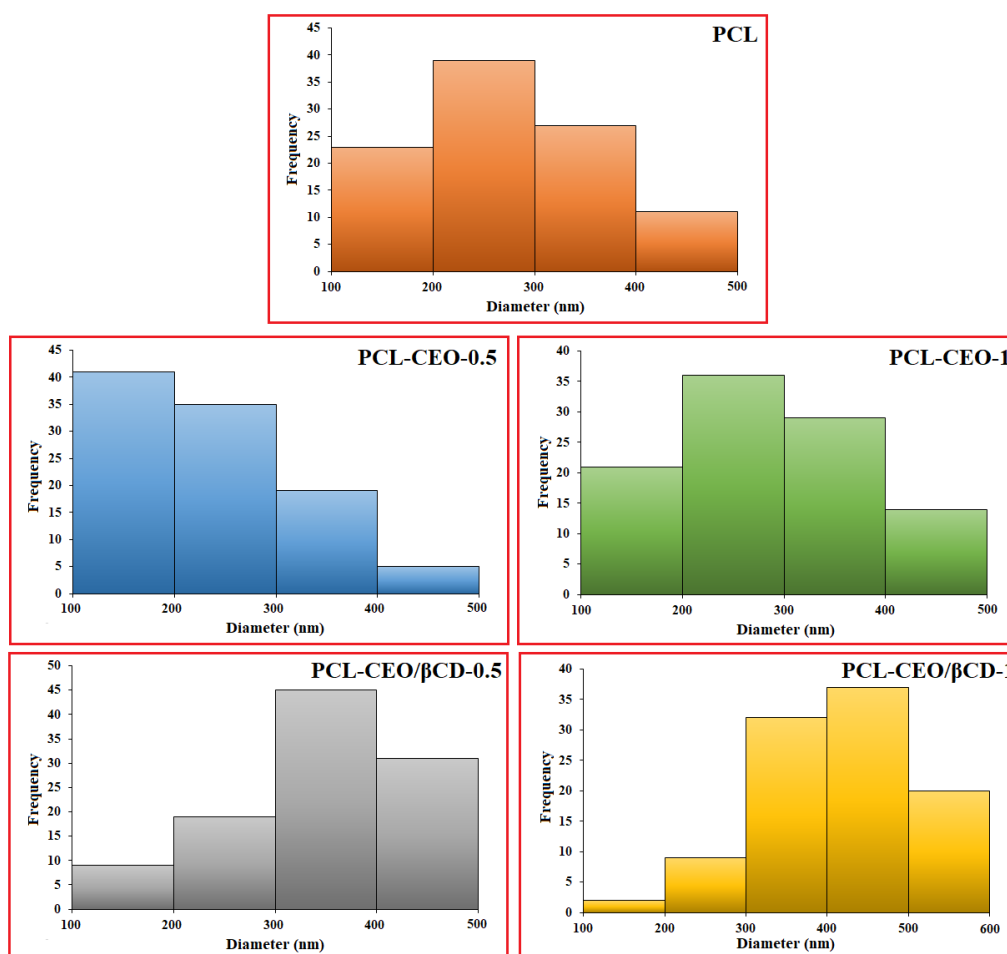
نانوالیاف پیشنهاد نمود. در شکل ۲ مشاهده می‌شود که بدون در نظر گرفتن الیاف عریض و تغییر شکل داده، قطر متوسط نانوالیاف در نمونه حاوی ۱ درصد اسانس دارچین کمی افزایش یافت و به ۲۳۲ نانومتر رسید. اما زمانی که از کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس دارچین استفاده شد، تغییرات مورفولوژی نانوالیاف متفاوت از شکل آزاد اسانس بود. حالت میله‌ای کروی الیاف حفظ شد اما قطر متوسط بیشتر شد. در نمونه حاوی ۰/۵ درصد اسانس درون پوشانی شده، متوسط قطر الیاف به ۳۷۵ نانومتر افزایش یافت. این افزایش قطر در شکل ۱ نیز کاملاً مشهود است. اما زمانی که میزان کمپلکس افزوده شده به ۱ درصد رسید، بیشترین قطر الیاف مشاهده شد

و میانگین قطر آنها به ۴۳۷ نانومتر افزایش یافت. شکل میله‌ای نانوالیاف در بیشترین غلظت کمپلکس حفظ گردید اما سطح آنها صاف و یکنواخت نبود و در برخی موارد نیز ضخامت یک رشته در بخش‌های مختلف متفاوت بود. آیتاچ و اویار (۲۰۱۶) نیز کمپلکس بتاسیکلودکسترین/آلفاتوکوفرول را در درون نانوالیاف PCL درون پوشانی کردند و به نتایج مشابهی دست یافتند. به‌طور کلی، افزودن کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس، نسبت به افزودن اسانس آزاد، کمترین تغییرات را در مورفولوژی نانوالیاف PCL ایجاد کرد که نشان دهنده‌ی سازگاری بیشتر کمپلکس نسبت به اسانس آزاد می‌باشد.



شکل ۱- تصاویر FE-SEM نانوالیاف PCL حاوی اسانس دارچین (CEO) به شکل آزاد و کمپلکس شده با بتاسیکلودکستترین (βCD)

Figure 1- FE-SEM images of PCL nanofibers containing cinnamon essential oil (CEO) in the free form and inclusion complex form with β-cyclodextrin (βCD)



شکل ۲- توزیع قطر نانوالیاف PCL استخراج شده از تصاویر FE-SEM با استفاده از نرم افزار Imag.J
Figure 2- Diameter size distribution of PCL nanofibers extracted from FE-SEM images by Imag.J software

بررسی ساختار شیمیایی با FTIR

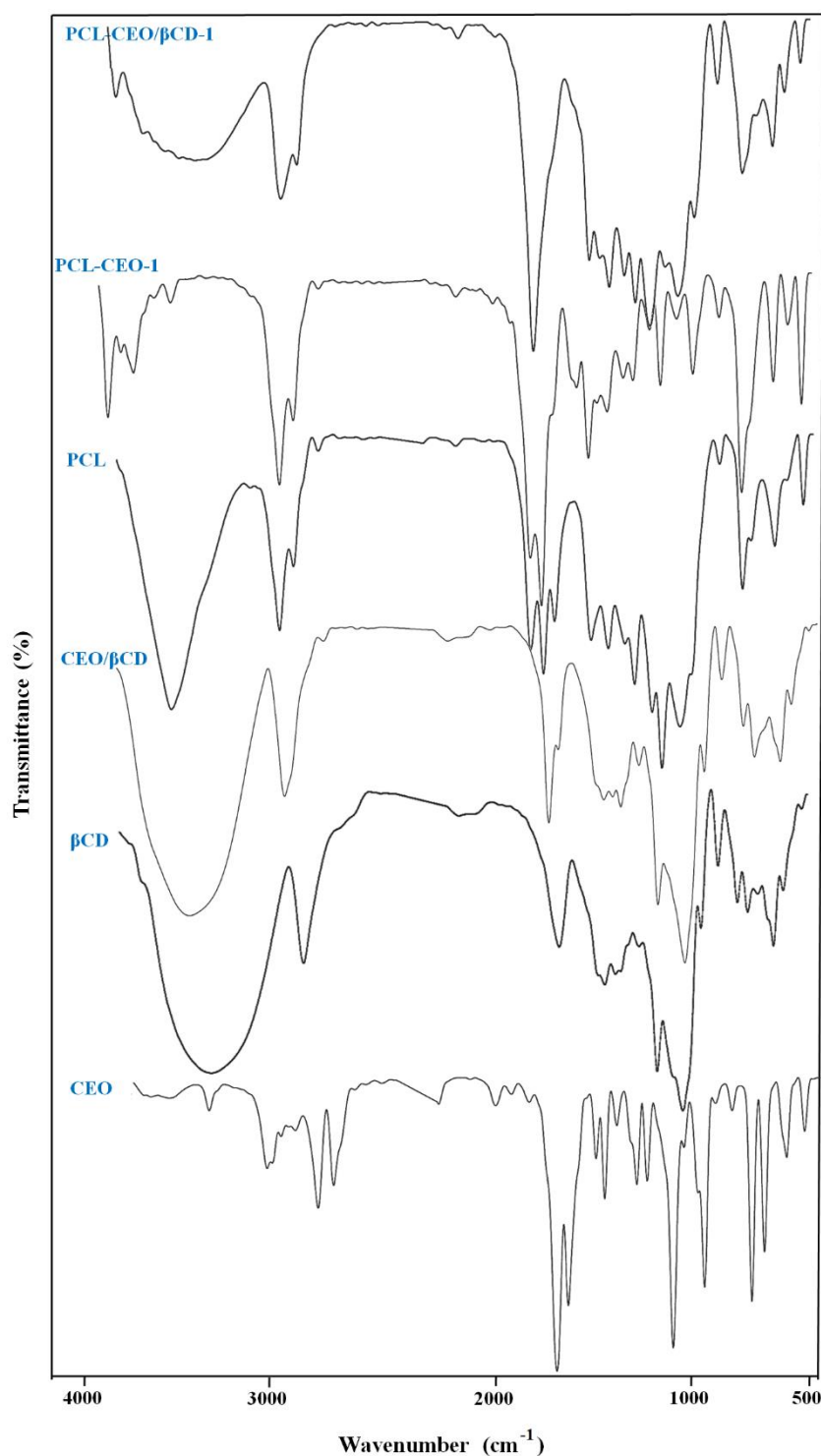
به منظور بررسی ساختار شیمیایی ترکیبات و احتمال ایجاد برهمکنش‌های جدید بین آنها از آزمون FTIR استفاده شد. شکل ۳ طیف‌های FTIR اسانس دارچین، بتاسیکلودکستترین، کمپلکس آن دو، نانوالیاف PCL خالص و نانوالیاف حاوی بیشترین مقادیر اسانس آزاد و کمپلکس را نشان می‌دهد. پیک‌های شاخص اسانس دارچین عبارت بودند از پیک 3451 cm^{-1} (نیروی کششی گروه O-H)، پیک‌های محدوده $3059-2724 \text{ cm}^{-1}$ (نیروی کششی C-H)، دو پیک تیز در 1624 و 1677 cm^{-1} (گروه C=C آلکن)، پیک‌های محدوده $1492-1210 \text{ cm}^{-1}$ (نیروهای کششی C=O در گروه آلدهیدی) و پیک‌های محدوده $1100-750 \text{ cm}^{-1}$ (نیروهای جذب کششی حلقه

بنزن) (لی و همکاران، ۲۰۱۱). پیک‌های شاخص بتاسیکلودکستترین نیز عبارت بودند از پیک مربوط به گروه‌های O-H گلوکز در 3388 cm^{-1} ، پیک مربوط به نیروهای کششی C-H در 2927 cm^{-1} ، پیک‌های نیروهای خمشی گروه C=O در 1649 cm^{-1} ، پیک‌های مربوط به گروه CH_2 در محدوده 1368 و 1422 cm^{-1} ، پیک مربوط به گروه C-O-C در پیوندهای گلیکوزیدی موجود در ساختار بتاسیکلودکستترین در 1159 cm^{-1} و پیک‌های مربوط به نیروهای کششی C-O و C-C به ترتیب در 1030 و محدوده $810-570 \text{ cm}^{-1}$. طیف FTIR مشابه برای بتاسیکلودکستترین در منابع دیگر نیز گزارش شده است (ون و همکاران، ۲۰۱۶؛ مونهویی و همکاران، ۲۰۱۸). کاهش شدت پیک‌های مربوط به مولکول میزبان

پس از تشکیل کمپلکس، قبلاً به اثبات رسیده است. به همین دلیل است که طیف FTIR کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس در شکل ۳ شباهت بیشتری به طیف بتاسیکلودکسترین خالص دارد. اما پس از تشکیل کمپلکس، تغییراتی در طیف ایجاد شده است که مهمترین آنها عبارتند از جابجایی پیک‌های مربوط به گروه‌های O-H و C-H به عدد موج بالاتر (به ترتیب 3411 cm^{-1} و 2989 cm^{-1})، جابجایی پیک مربوط به گروه C=O به عدد موج 1701 cm^{-1} و تغییر شدت پیک‌های محدوده $570-810\text{ cm}^{-1}$. این تغییرات نشان می‌دهد که احتمالاً اتصالات شیمیایی جدید بین حفره داخلی آگریز بتاسیکلودکسترین و ترکیبات غیرقطبی اسانس تشکیل شده است. آیالا زاوالا و همکاران (۲۰۰۸) و مونهویی و همکاران (۲۰۱۸) نیز به نتایج مشابهی در خصوص کمپلکس اسانس دارچین با بتاسیکلودکسترین دست یافته‌اند.

طیف PCL خالص پیک‌های شاخصی در محدوده 3433 ، 2925 ، 2860 ، 1676 ، محدوده 1034 تا 1189 cm^{-1} نشان داد که به ترتیب مربوط به گروه‌های OH، نیروهای

خمشی و کششی C-H، نیروی کششی گروه C=O و نیروی کششی گروه استر C-O در ساختار PCL می‌باشد (گارسیا سالیناس و همکاران، ۲۰۲۰). پس از افزودن اسانس به میزان یک درصد، هم در حالت آزاد اسانس و هم کمپلکس، تغییراتی در طیف مشاهده شد. به عنوان مثال با افزودن اسانس آزاد، جابجایی در محل پیک OH مشاهده شد، شدت پیک گروه C=O بیشتر شد و شدت پیک‌های زیر 1100 cm^{-1} کاهش یافتند. همچنین با افزودن کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس، جابجایی در محل پیک OH و افزایش شدت پیک‌های محدوده 1034 تا 1189 cm^{-1} مشاهده شد. این تغییرات نشان دهندهی برهمکنش اسانس و کمپلکس آن با الیاف PCL است. درواقع ترکیبات اسانس هم در حالت آزاد و هم درون پوشانی شده قادرند با ایجاد پیوندهای جدید به زنجیرهای PCL متصل شده و برهمکنش شیمیایی ایجاد کنند. در مورد ایجاد اتصالات شیمیایی جدید در حین بارگذاری اسانس‌ها و کمپلکس آنها در درون نانوالیاف PCL نتایج مشابهی وجود دارد (الکابی و همکاران، ۲۰۲۱، دیمتریو و همکاران، ۲۰۲۱، آیتاچ و اوپار، ۲۰۱۶).



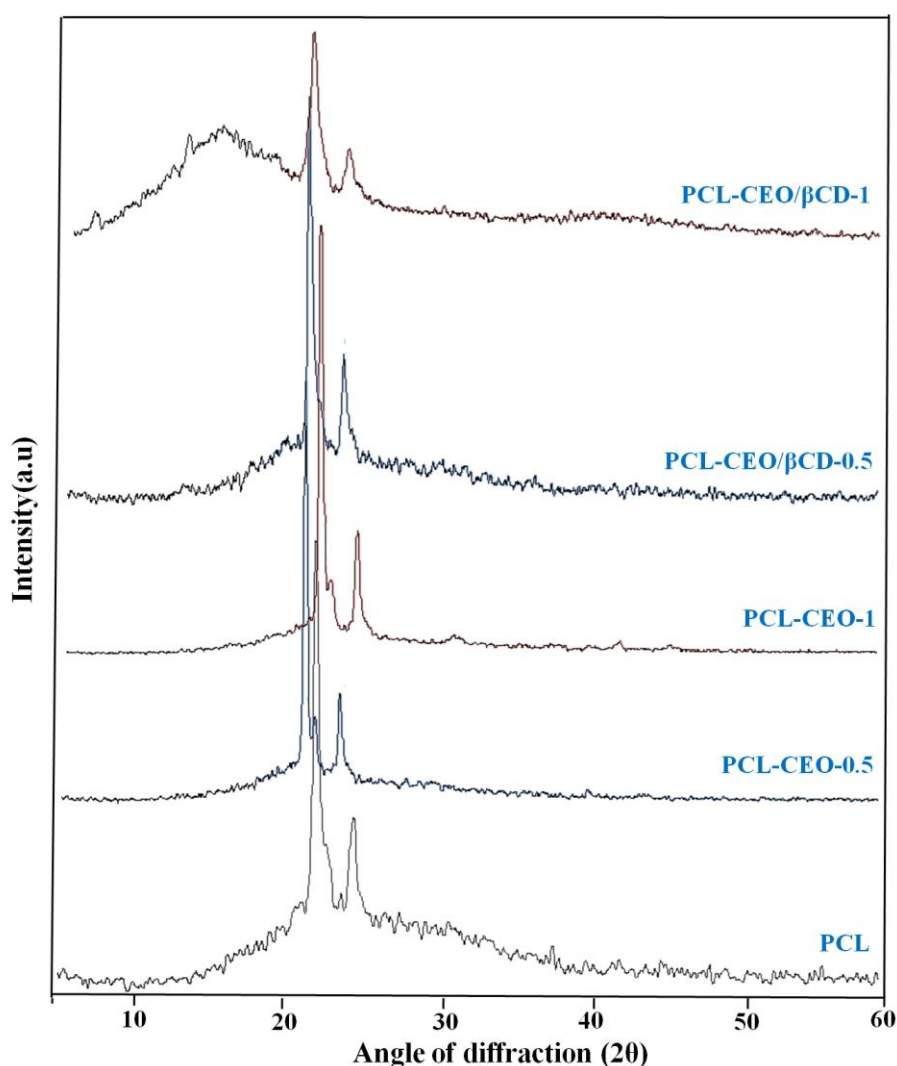
شکل ۳- طیف FTIR اسانس دارچین (CEO)، بتاسیکلودکسترین (β CD)، کمپلکس CEO/ β CD، نانوالیاف PCL خالص و حاوی CEO به شکل آزاد و کمپلکس شده

Figure 3- FTIR spectra of cinnamon essential oil (CEO), β -cyclodextrin (β CD), CEO/ β CD complex, PCL nanofibers in pure form and containing CEO in the free form and inclusion complex form.

مطالعه ساختار کریستالی با XRD

ماهیت بلورین یا آمورف بسته بندی مواد غذایی، تأثیر مهمی بر روی خصوصیات بازدارندگی و مکانیکی آن دارد. برای تعیین این خصوصیت از آزمون XRD استفاده می‌شود. شکل ۴ پراش نگاره‌های XRD نانوالیاف خالص و فعال PCL را نشان می‌دهد. نانوالیاف PCL خالص دو پیک کریستالی تیز در زوایای 2θ ۲۱/۱ و ۲۴/۷ درجه نشان داد که مربوط به ساختار کریستالی اورترومبیک صفحات (۱۱۰) و (۱۱۱) در الیاف PCL بود (مین و همکاران، ۲۰۰۴). این مشاهده، وجود ساختار نیمه بلورین در PCL را اثبات می‌کند. آگوستین و همکاران (۲۰۱۴) نیز در مورد طیف XRD نانوالیاف PCL نتایج مشابهی گزارش نموده‌اند. زمانی که اسانس آزاد به ترکیب نانوالیاف اضافه شد، تغییراتی در ماهیت بلورین PCL ایجاد شد. در غلظت ۰/۵ درصد اسانس آزاد، شدت پیک‌ها کاهش یافت و یک پیک جدید در شانه پیک $2\theta=21/1^\circ$ در زاویه ۲۲ درجه ایجاد شد. همچنین در غلظت ۱ درصد اسانس آزاد، هرسه پیک جابجا شدند و به ترتیب به زوایای 2θ ۲۱/۹، ۲۲/۴ و ۲۵/۲ منتقل شدند. این تغییرات

نشان می‌دهد که افزودن اسانس دارچین قادر است تغییراتی در ماهیت بلورین فیلم PCL ایجاد کند. با افزودن کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس دارچین، تغییرات در طیف XRD نانوالیاف به شکل دیگری بود. در غلظت ۰/۵ درصد کمپلکس، شدت پیک‌های اصلی تغییری نکرد اما پیک ایجاد شده در شانه پیک اصلی ناپدید شد. بیشترین تغییرات در طیف XRD، در اثر افزودن ۱ درصد کمپلکس اتفاق افتاد. به طوریکه شدت پیک‌های اصلی PCL کم شد اما یک پیک پهن جدید در $2\theta=16/9^\circ$ ایجاد شد. این تغییر و تحولات موید ایجاد برهمکنش‌های جدید بین کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس دارچین و زنجیرهای PCL است که توانسته است ماهیت بلورین و نوع شبکه کریستالی PCL را تغییر دهد. در مورد تأثیر عصاره برگ اکالیفا هندی (ماتیازاگان و همکاران ۲۰۲۱) و اسانس پونه کوهی (حسن پور اردکانی زاده و حسینی ۲۰۱۹) بر روی طیف XRD فیلم PCL و همچنین افزودن کمپلکس بتاسیکلودکسترین/اسانس دارچین به نانوالیاف پلی اتیلن اکساید (لین و همکاران، ۲۰۱۷) نتایج مشابهی گزارش شده است.



شکل ۴- پراش نگاره‌های XRD نانوالیاف PCL حاوی اسانس دارچین (CEO) به شکل آزاد و کمپلکس شده با بتاسیکلودکسترین (β CD)

Figure 4- XRD diffractograms of PCL nanofibers containing cinnamon essential oil (CEO) in the free form and inclusion complex form with β -cyclodextrin (β CD)

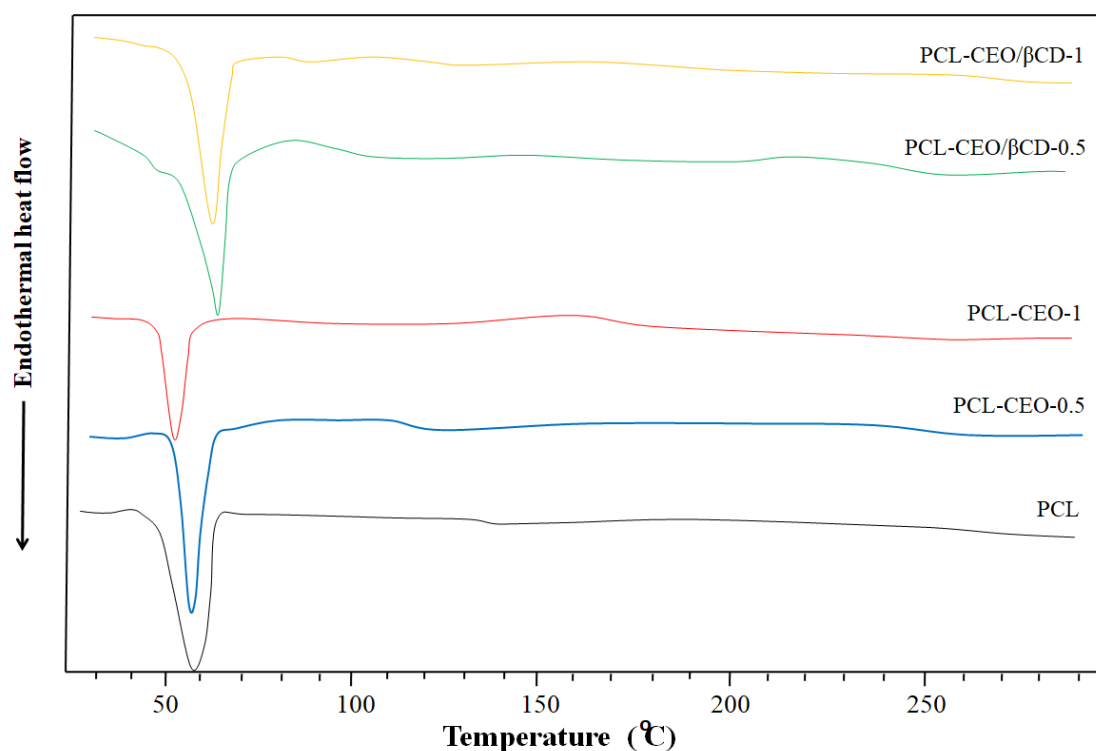
خواص حرارتی

ویژگی‌های حرارتی مواد بسته بندی از جمله دمای ذوب آنها تعیین کننده دامنه و شرایط خاص کاربرد هر نوع پلیمر و بیوپلیمر است. شکل ۵ گرمانگاشت به دست آمده از آزمون DSC را برای نانوالیاف PCL نشان می‌دهد. نانوالیاف PCL خالص نقطه ذوب برابر 59.3°C را نشان داد. این مشاهده با نتایج به دست آمده توسط حسن پور اردکانی زاده و حسینی (۲۰۱۹) و زئو و همکاران (۲۰۲۰) برای نانوالیاف الکترورسی شده PCL خالص کاملاً در تطابق است. تأثیر افزودن اسانس دارچین به شکل آزاد

بر روی دمای ذوب PCL، به غلظت آن وابسته بود. در غلظت ۰/۵ درصد تغییر خاصی در رفتار حرارتی پلیمر مشاهده نشد و نقطه ذوب تغییر چندانی نداشت ($^{\circ}\text{C}$) (۵۹/۰) اما زمانی که میزان اسانس دارچین به ۱ درصد افزایش یافت، نقطه ذوب کاهش یافته و به 52.5°C رسید. تداخل مولکول‌های اسانس و ممانعت از ایجاد شبکه کریستالی منظم، ساختار نیمه بلورین PCL را به هم می‌ریزد و باعث کاهش دمای ذوب می‌شود. در مورد افزودن اسانس پونه کوهی (حسن پور اردکانی زاده و حسینی ۲۰۱۹) و اولئورزین فلفل سیاه (فیگوئرا-لوپز و

بلورین PCL شده و این امر به افزایش دمای ذوب نانوالیاف منجر می‌شود. نتایج بدست آمده در مورد تغییر خصوصیات حرارتی، با نتایج آزمون XRD همخوانی دارد. آیتاچ و اوپار (۲۰۱۶) نیز آلفاتوکوفرول را به شکل آزاد و کمپلکس شده با بتاسیکلودکسترین در درون نانوالیاف PCL درون پوشانی کردند و مشاهده کردند که پس از تشکیل کمپلکس، اثر منفی ترکیب فعال بر روی خصوصیات حرارتی نانوالیاف کمتر می‌شود.

همکاران (۲۰۱۸) بر روی خصوصیات حرارتی نانوالیاف PCL نیز رفتار مشابهی گزارش شده است. این درحالی است که با افزودن کمپلکس اسانس دارچین/بتاسیکلودکسترین، دمای ذوب نانوالیاف بیشتر شد. غلظت کمپلکس بر روی رفتار حرارتی نانوالیاف موثر نبود و در غلظت‌های ۰/۵ درصد و ۱ درصد، دمای ذوب به ترتیب به $62/1^{\circ}\text{C}$ و $61/9^{\circ}\text{C}$ منتقل شد. ایجاد اتصالات جدید بین گروه‌های هیدروکسیل سطحی بتاسیکلودکسترین و زنجیرهای PCL باعث تقویت شبکه



شکل ۵- گرماتگاشت DSC نانوالیاف PCL حاوی اسانس دارچین (CEO) به شکل آزاد و کمپلکس شده با بتاسیکلودکسترین (βCD)

Figure 5- DSC thermographs of PCL nanofibers containing cinnamon essential oil (CEO) in the free form and inclusion complex form with beta-cyclodextrin (βCD)

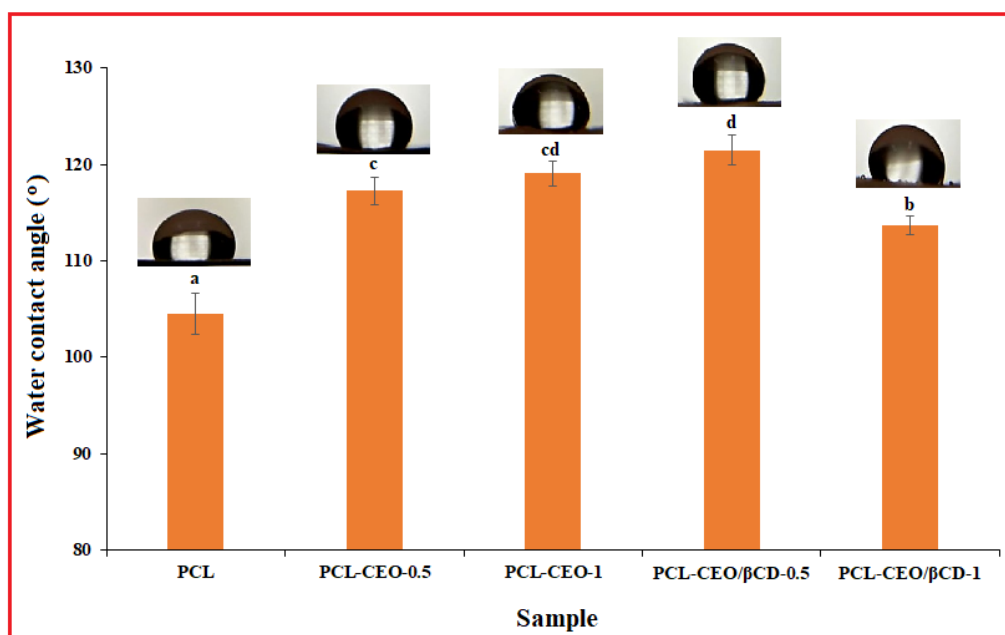
نانوالیاف کمتر خواهد بود. شکل ۶ نتایج آزمون زاویه تماس با آب را برای فیلم‌های PCL نشان می‌دهد. بطور کلی PCL پلیمری آبگریز محسوب می‌شود. همان طور که مشاهده می‌گردد، نانوالیاف خالص PCL نیز زاویه تماس برابر $104/5$ درجه را نشان داد. این شاخص اگر بالای 90 درجه باشد نشان دهنده آبگریزی سطح و تمایل

آبگریزی سطحی

بررسی ویژگی‌های آبدوستی نانوالیاف به مطالعه امکان تغییر خصوصیات ماده بسته بندی در شرایط نگهداری مختلف از نظر رطوبت نسبی کمک می‌کند. هرچه خاصیت آبگریزی ماده بسته بندی بیشتر باشد، تأثیر رطوبت نسبی محیط بر روی خصوصیات مکانیکی و حرارتی

سطحی افزایش یافت. اما زمانیکه میزان کمپلکس به ۱ درصد افزایش یافت، زاویه تماس به طور معنی داری کاهش یافت ($p < 0.05$). این تغییر معکوس احتمالاً به دلیل حضور کمپلکس اسانس/بتاسیکلودکسترین آزاد و واکنش نداده در محیط است که با در معرض قرار دادن گروه‌های هیدروکسیل سطحی، باعث افزایش نم پذیری سطحی نانوالیاف شده و در نتیجه به کاهش آبریزی منجر می‌شود. در مورد تأثیر اسانس آزاد و همچنین تأثیر کمپلکس ترکیبات زیست فعال با بتاسیکلودکسترین بر روی خصوصیات آبریزی سطحی PCL و سایر نانوالیاف نتایج مشابهی گزارش شده است (تانگ و همکاران ۲۰۱۹؛ حسن پور اردکانی زاده و حسینی ۲۰۱۹؛ زئو و همکاران ۲۰۲۰؛ احمدی و همکاران ۲۰۲۱).

کمتر آن به نپذیری است. این نتیجه با یافته‌های الکابی و همکاران (۲۰۲۱) در مورد خصوصیت آبریزی PCL همخوانی دارد. زمانی که اسانس دارچین چه به شکل آزاد و چه در حالت کمپلکس به ماتریس الیاف PCL اضافه شد، آبریزی سطحی الیاف افزایش یافت. ماهیت آبریز و روغنی اسانس دارچین باعث شد زاویه تماس به ۱۱۷/۳ درجه و ۱۱۹/۱ درجه به ترتیب در نمونه‌های حاوی ۰/۵ و ۱ درصد اسانس افزایش یابد. بیشترین زاویه تماس با آب در نمونه حاوی ۰/۵ درصد کمپلکس اسانس/بتاسیکلودکسترین مشاهده شد (۱۲۱/۵ درجه). ایجاد اتصالات بین زنجیرهای PCL و گروه‌های هیدروکسیل سطحی بتاسیکلودکسترین باعث کاهش تعداد گروه‌های آبدوست آزاد شده و در نتیجه آبریزی



شکل ۶- زاویه تماس با آب نانوالیاف PCL حاوی اسانس دارچین (CEO) به شکل آزاد و کمپلکس شده با بتاسیکلودکسترین (βCD)

Figure 6- Water contact angle of PCL nanofibers containing cinnamon essential oil (CEO) in the free form and inclusion complex form with β-cyclodextrin (βCD)

Different letters show significant difference ($p < 0.05$) between samples

خواص مکانیکی

نانوالیاف حاصل از روش الکتروریسی معمولاً نسبت به فیلم‌های تولید شده به روش قالب ریزی حلال از خصوصیات مکانیکی ضعیفی برخوردار هستند. با این

وجود، به منظور ارزیابی قابلیت استفاده از آنها در بسته بندی مواد غذایی، خصوصیات مکانیکی باید مورد بررسی قرار گیرد. جدول ۱ مقادیر مدول یانگ، استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست نانوالیاف تولید شده را

نشان می‌دهد. نمونه PCL خالص کمترین مدول یانگ (۵/۲۸ مگاپاسکال) و بیشترین کرنش (۲۴/۸۹ درصد) را نشان داد. با افزودن اسانس آزاد، مدول یانگ و استحکام کششی تغییرات معنی‌داری نداشتند ($p > 0.05$) اما کرنش در نقطه شکست به طور معنی‌داری کاهش یافت ($p < 0.05$). احتمالاً حضور ترکیبات اسانس باعث کاهش تعداد اتصالات بین رشته‌ای می‌شود و در نتیجه مقاومت الیاف در برابر پاره شدن در حین کشش کمتر می‌شود. اما این کاهش مقاومت به اندازه‌ای نبود که بر روی استحکام مکانیکی و مدول یانگ اثر قابل توجهی بگذارد. طبیعی-مقدم و همکاران (۲۰۲۱) در مورد تأثیر اسانس میخک بر روی نانوالیاف زئین و همچنین وانگ و همکاران (۲۰۲۱a) در مورد تأثیر اسانس پریلا بر روی خواص مکانیکی نانوالیاف پلی لاکتیک اسید نتایج مشابهی را گزارش نمودند.

اما با افزودن کمپلکس اسانس دارچین/بتاسیکلودکسترین، تغییرات متفاوتی مشاهده شد. مدول یانگ و استحکام کششی بیشتر شد و کرنش در نقطه شکست کاهش یافت. بتاسیکلودکسترین با درون

پوشانی اسانس آبرگین، اثر منفی آن را بر روی اتصالات شبکه‌ای در ماتریکس PCL کاهش می‌دهد و با قراردادن گروه‌های هیدروکسیل خود در معرض رشته‌های پلیمر، امکان ایجاد اتصالات بین رشته‌ای را افزایش می‌دهد. در نتیجه برخلاف اسانس آزاد، افزودن کمپلکس باعث افزایش استحکام مکانیکی و کاهش کشش پذیری الیاف می‌شود. این نتیجه در تحقیق وانگ و همکاران (۲۰۲۱b) در مورد هیدروژل کاپاکاراگینان حاوی کمپلکس اسانس دارچین/بتاسیکلودکسترین نیز گزارش شده است. همان طور که در جدول ۱ مشخص است، تأثیر کمپلکس اسانس/بتاسیکلودکسترین به غلظت آن وابسته بود. با افزایش غلظت از ۰/۵ به ۱ درصد، مدول یانگ و استحکام کششی به طور معنی‌داری ($p < 0.05$) کاهش یافته و کرنش در نقطه شکست مجدداً بیشتر شد. احتمالاً با افزایش غلظت کمپلکس، مقدار مازاد آن که قادر به برقراری اتصالات شیمیایی با PCL نیست به عنوان نرم کننده عمل نموده و به تضعیف خصوصیات مکانیکی الیاف منجر می‌شود (لین و همکاران، ۲۰۱۷).

جدول ۱- فعالیت آنتی اکسیدانی، مدول یانگ (YM)، استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش در نقطه شکست (STB) نانوالیاف PCL حاوی اسانس دارچین (CEO) به شکل آزاد و کمپلکس شده با بتاسیکلودکسترین (β CD)

Table 1- Antioxidant activity, Young's modulus (YM), ultimate tensile strength (UTS) and strain to break (STB) of PCL nanofibers containing cinnamon essential oil (CEO) in the free form and inclusion complex form with β -cyclodextrin (β CD)

Nanofiber sample	Antioxidant activity (%)	YM (MPa)	UTS (MPa)	STB (%)
PCL	10.76±2.68 ^a	5.28±0.21 ^a	0.28±0.02 ^a	34.89±1.77 ^c
PCL-CEO-0.5	26.50±3.27 ^b	5.37±0.11 ^a	0.24±0.06 ^a	28.76±1.21 ^b
PCL-CEO-1	42.06±3.26 ^c	5.41±0.30 ^a	0.23±0.06 ^a	20.32±1.34 ^a
PCL-CEO/ β CD-0.5	25.26±4.49 ^b	11.36±0.28 ^c	0.45±0.04 ^c	26.49±2.11 ^b
PCL-CEO/ β CD-1	44.01±4.09 ^c	7.66±0.19 ^b	0.34±0.02 ^b	31.10±1.59 ^c

Different subscripts in a same column represent significant difference at level of 5% ($p < 0.05$).

خاصیت آنتی اکسیدانی

یکی از مهمترین خصوصیات عملکردی اسانس دارچین، خاصیت آنتی اکسیدانی آن است که در طراحی بسته بندی فعال مواد غذایی برپایه این اسانس بسیار مورد توجه قرار می‌گیرد (الماسی ۱۳۹۵). نتایج ارزیابی

خصوصیات آنتی اکسیدانی نانوالیاف براساس قدرت مهار رادیکال آزاد DPPH در جدول ۱ خلاصه شده است. نانوالیاف PCL خالص قدرت مهارکنندگی کم و در حدود ۱۰ درصد از خود نشان داد. با توجه به عدم وجود خاصیت دهندگی هیدروژن در این پلیمر، این میزان قدرت

نتیجه گیری

طبق نتایج پژوهش حاضر، میتوان نانوالیاف PCL حاوی اسانس دارچین را به طور موفقیت آمیزی به روش الکتروریسی تولید نمود و با استفاده از تشکیل کمپلکس با بتاسیکلودکسترین، پایداری اسانس در داخل بستر را افزایش داد. مطالعه مورفولوژی نانوالیاف با استفاده از FE-SEM نشان داد که افزودن اسانس آزاد باعث تغییر در مورفولوژی الیاف شده و شکل میله‌ای آنها را عوض کرده و قطر نانوالیاف نیز بیشتر می‌شود. اما زمانیکه از کمپلکس اسانس/بتاسیکلودکسترین استفاده شد، اثر منفی بر روی مورفولوژی و قطر نانوالیاف کمتر شد. بررسی خصوصیات فیزیکی و ساختاری نانوالیاف فعال PCL نشان داد که افزودن کمپلکس اسانس دارچین/بتاسیکلودکسترین نه تنها تأثیری بر روی خواص فیزیکی فیلم ندارد بلکه با ایجاد اتصالات شیمیایی جدید بین ترکیبات کمپلکس و زنجیرهای PCL، حتی خواص بلورینگی، حرارتی، مکانیکی و آبگریزی فیلم تقویت می‌شود. نانوالیاف فعال تولید شده، از خاصیت آنتی اکسیدانی قابل توجهی برخوردار بودند و با توجه به دارا بودن خصوصیات حرارتی و مکانیکی مطلوب، می‌توان آنها را برای استفاده به عنوان بسته بندی فعال آنتی اکسیدانی در نگهداری انواع مواد غذایی حساس به اکسیداسیون پیشنهاد نمود.

آنتی اکسیدانی را می‌توان به جذب مستقیم رادیکال‌های آزاد DPPH توسط گروه‌های عاملی PCL نسبت داد (گارسیا سالیناس و همکاران، ۲۰۲۰). با افزودن اسانس دارچین، قدرت آنتی اکسیدانی نانوالیاف بیشتر شد. افزایش قدرت آنتی اکسیدانی به غلظت اسانس وابسته بود اما تشکیل کمپلکس، اثر معنی‌داری روی این خصوصیت نداشت ($p > 0/05$). در غلظت ۰/۵ درصد، قدرت آنتی اکسیدانی در حدود ۲۶ درصد بود اما زمانی‌که میزان آن به ۱ درصد افزایش یافت، این ویژگی به ۴۲ درصد در نانوالیاف حاوی اسانس آزاد و ۴۴ درصد در نانوالیاف حاوی اسانس درون‌پوشانی شده افزایش یافت ($p < 0/05$). اندکی بالاتر بودن خاصیت آنتی اکسیدانی در نمونه PCL-CEO/ β CD-1 احتمالاً به دلیل اثر محافظت‌کنندگی بتاسیکلودکسترین در جلوگیری از تبخیر و خروج اسانس از بافت نانوالیاف است و باعث حفظ بیشتر آن در بستر می‌شود (فیاض دستگردی و همکاران ۱۳۹۲). سینامآلدهید و اوژنول به عنوان ترکیبات شاخص اسانس دارچین، مسئول خاصیت آنتی اکسیدانی قابل توجه این اسانس دانسته می‌شوند (رنجبریان و همکاران، ۲۰۱۹). در خصوص سایر فیلم‌های فعال و نانوالیاف الکتروریسی شده حاوی اسانس دارچین نیز نتایج مشابهی گزارش شده است (غنی و همکاران، ۲۰۱۸؛ نوشیروانی و همکاران، ۲۰۱۷؛ کسبکی گولر و همکاران، ۲۰۱۸).

منابع مورد استفاده

- الماسی هـ و فتحی ن، ۱۴۰۰. تهیه فیلم فعال آنتی اکسیدانی برپایه ایزوله پروتئین کنجد حاوی عصاره اتانولی کنجاله کنجد و بررسی تأثیر آن در افزایش پایداری اکسیداتیو روغن سویا، نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۳۱(۲)، ۱۳۳-۱۵۳.
- الماسی هـ ۱۳۹۵. مقایسه اثر افزودن مستقیم عصاره و استفاده از فیلم فعال آنتی اکسیدانی حاوی عصاره برگ‌های گزنه در پایداری اکسیداتیو روغن سویا، نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۶(۳)، ۴۲۷-۴۱۱.
- سوخته‌زاری ش، الماسی هـ پیرسا س، زندی م و پیروزی فرد خ، ۱۳۹۶. بررسی خصوصیات فیزیکی و آنتی اکسیدانی فیلم فعال سلولز باکتریایی حاوی عصاره گیاه تشنه داری (*Scrophularia striata*)، نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۷(۲)، ۶۲-۵۱.
- فیاض دستگردی گ، گلی الف و کدیور م، ۱۳۹۲. تأثیر بسته بندی پلی‌مری حاوی آنتی اکسیدان بر پایداری روغن سویا، نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۳(۲)، ۳۸۱-۳۹۱.

نیک خواه ممان م، حبیبی نجفی م، هاشمی م و فرهوش ر، ۱۳۹۸. فعالیت ضد قارچی و اثرات همافزایی ترکیب اسانسهای گیاهی آویشن، دارچین، رزماری و مرزنجوش بر علیه قارچهای مولد فساد در میوه سیب، نشریه پژوهشهای صنایع غذایی، ۲۹(۱)، ۴۳-۵۴.

- Ahmadi S, Hivechi A, Bahrami H, Milan PB and Ashraf SS, 2021. Cinnamon extract loaded electrospun chitosan/gelatin membrane with antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules* 173: 580-590.
- Al-Kaabi WJ, Albukhaty S, Al-Fartosy AJK, Al-Karagoly HK, Al-Musawi S, Sulaiman GM, Dewir YH, Alwahibi MS and Soliman DA, 2021. Development of *Inula graveolens* (L.) Plant Extract Electrospun/Polycaprolactone Nanofibers: A Novel Material for Biomedical Application. *Applied Science* 11: 828-839.
- Amjadi S, Almasi H, Ghorbani M and Ramazani S, 2020. Preparation and characterization of TiO₂NPs and betanin loaded zein/ sodium alginate nanofibers. *Food Packaging and Shelf Life* 24: 100504.
- Antunes MD, Dannenberg GS, Fiorentini AM, Pinto VZ, Lim LT, Zavareze ER and Dias ARJ, 2017. Antimicrobial electrospun ultrafine fibers from zein containing eucalyptus essential oil/cyclodextrin inclusion complex. *International Journal of Biological Macromolecules* 104: 874-882.
- Augustine R, Malik HN, Singhal DK, Mukherjee A, Malakar D, Kalarikkal N and Thomas S, 2014. Electrospun polycaprolactone/ZnO nanocomposite membranes as biomaterials with antibacterial and cell adhesion properties. *Journal of Polymer Research* 21: 347-356.
- Ayala-Zavala JF, Soto-Valdez H, Leon AG, Alvarez-Parrilla E, Martín-Belloso O and Gonzalez-Aguilar GA, 2008. Microencapsulation of cinnamon leaf (*Cinnamomum zeylanicum*) and garlic (*Allium sativum*) oils in β -cyclodextrin. *Journal of Inclusion Phenomenon in Macrocyclic Chemicals* 60: 359-368.
- Aytac Z and Uyar T, 2016. Antioxidant activity and photostability of α -tocopherol/ β -cyclodextrin inclusion complex encapsulated electrospun polycaprolactone nanofibers. *European Polymer Journal*, 79: 140-149.
- Dumitriu RP, Stoleru E, Mitchell GR, Vasile C and Brebu M, 2021. Bioactive electrospun fibers of poly(caprolactone) incorporating α -tocopherol for food packaging applications. *Molecules* 26: 5498.
- Figuerola-Lopez KJ, Castro-Mayorga JL, Andrade-Mahecha MM, Cabedo L and Lagaron JM, 2018. Antibacterial and barrier properties of gelatin coated by electrospun polycaprolactone ultrathin fibers containing black pepper oleoresin of interest in active food biopackaging applications. *Nanomaterials* 8: 199-209.
- Garcia-Salinas S, Gamez E, Asin J, de Miguel R, Andreu V, Sancho-Albero M, Mendoza M, Irusta S and Arruebo M, 2020. Efficiency of antimicrobial electrospun thymol-loaded polycaprolactone mats in vivo. *ACS Applied Bio Materials* 3: 3430-3439.
- Ghani S, Barzegar H, Noshad M and Hojjati M, 2018. The preparation, characterization and in vitro application evaluation of soluble soybean polysaccharide films incorporated with cinnamon essential oil nanoemulsions. *International Journal of Biological Macromolecules* 112: 197-202.
- Hasanpour Ardekani-Zadeh A and Hosseini SF, 2019. Electrospun essential oil-doped chitosan/poly(ϵ -caprolactone) hybrid nanofibrous mats for antimicrobial food biopackaging exploits. *Carbohydrate Polymers* 223: 115108.
- Herrera A, Rodríguez FG, Bruna JE, Abarca RL, Galotto MJ, Guarda A, Mascayano C, Sandoval-Yáñez C, Padula M and Souza Felipe FR, 2019. Antifungal and physicochemical properties of inclusion complexes based on β -cyclodextrin and essential oil derivatives. *Food Research International* 121: 127-135.
- Kesiki Güler H, Çallıoğlu FC and Çetin ES, 2018. Antibacterial PVP/cinnamon essential oil nanofibers by emulsion electrospinning, *The Journal of the Textile Institute* 9: 121-132.
- Li X, Yun J, Xing Y, Xiao Y and Tang Y, 2011. Complexation of cinnamon essential oil by β -cyclodextrin and its release characteristics at high temperature. *Advanced Materials Research* 146: 619-622.
- Lin L, Dai Y and Cui H, 2017. Antibacterial poly(ethylene oxide) electrospun nanofibers containing cinnamon essential oil/beta-cyclodextrin proteoliposomes. *Carbohydrate Polymers* 178: 131-140.

- Lin L, Zhu Y, Thangaraj B, Abdel-Samie MAS and Cui H, 2018. Improving the stability of thyme essential oil solid liposome by using β -cyclodextrin as a cryoprotectant. *Carbohydrate Polymers*, 188: 243-251.
- Mathiazhagan S, Periasamy V and Vadivel A, 2021. Ecofriendly antimicrobial *Acalypha indica* leaf extract immobilized polycaprolactone nanofibrous mat for food package applications. *Food Processing and Preservation* 45: 15302.
- Min BM, Jeong L, Nam YS, Kim JM and Park WH, 2004. Formation of silk fibroin matrices with different texture and its cellular response to normal human keratinocytes. *International Journal of Biological Macromolecules* 34: 281-288.
- Munhuweyi K, Caleb OJ, van Reenen AJ and Opara UL, 2018. Physical and antifungal properties of β -cyclodextrin microcapsules and nanofibre films containing cinnamon and oregano essential oils LWT - Food Science and Technology 87: 413-422.
- Noshirvani N, Ghanbarzadeh B, Gardrat C, Rezaei Mokarram R, Hashemi MCL and Coz A, 2017. Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. *Food Hydrocolloids* 70: 36-45.
- Rakmai J, Cheirsilp B, Mejuto JC, Torrado-Agrasar A and Simal-Gándara J, 2017. Physico-chemical characterization and evaluation of bio-efficacies of black pepper essential oil encapsulated in hydroxypropyl-beta-cyclodextrin. *Food Hydrocolloids* 65: 157-164.
- Ranjbaryan S, Pourfathi B and Almasi H, (2019). Reinforcing and release controlling effect of cellulose nanofiber in sodium caseinate films activated by nanoemulsified cinnamon essential oil. *Food Packaging and Shelf Life* 21: 100341.
- Soares RMD, Siqueira NM, Prabhakaram MP and Ramakrishna S, 2018. Electrospinning and electrospray of bio-based and natural polymers for biomaterials development. *Materials Science & Engineering C* 92: 969-982.
- Tang Y, Zhou Y, Lan X, Huang D, Luo T, Ji J, Mafang Z, Miao X, Wang H and Wang W, 2019. Electrospun gelatin nanofibers encapsulated with peppermint and chamomile essential oils as potential edible packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 132: 19-29.
- Tayebi-Moghaddam S, Khatibi R, Taklavi S, Hosseini-Isfahani M and Rezaeini H, 2021. Sustained-release modeling of clove essential oil in brine to improve the shelf life of Iranian white cheese by bioactive electrospun zein. *International Journal of Food Microbiology* 355: 109337.
- Wadhwa G, Kumar S, Chhabra L, Mahant S and Rao R, 2017. Essential oil-cyclodextrin complexes: an updated review. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* volume 89: 39-58.
- Wang D, Sun Z, Sun J, Liu F, Du L and Wang D, 2021a. Preparation and characterization of polylactic acid nanofiber films loading *Perilla* essential oil for antibacterial packaging of chilled chicken *International Journal of Biological Macromolecules* 192: 379-388.
- Wang Y, Yuan C, Liu Y and Cui B, 2021b. Fabrication of kappa-carrageenan hydrogels with cinnamon essential oil/ hydroxypropyl- β -cyclodextrin composite: Evaluation of physicochemical properties, release kinetics and antimicrobial activity. *International Journal of Biological Macromolecules* 170: 593-601.
- Wen P, Zhu DH, Feng K, Liu FJ, Lou WY, Li N, Zong MN and Wu H, 2016. Fabrication of electrospun polylactic acid nanofilm incorporating cinnamon essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex for antimicrobial packaging. *Food Chemistry* 196: 996-1004.
- Zou Y, Zhang C, Wang P, Zhang Y and Zhang H, 2020. Electrospun chitosan/polycaprolactone nanofibers containing chlorogenic acid-loaded halloysite nanotube for active food packaging. *Carbohydrate Polymers* 247: 116711.



Journal of Food Research, 2022,32(3):159-178

<https://foodresearch.tabrizu.ac.ir>

© 2009 Copyright by Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

This is an open access article under the CC BY NC license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/>)

DOI: 10.22034/FR.2022.49723.1818

Preparation and evaluation of the characteristics of active electrospun nanofibers based on polycaprolactone containing cinnamon essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex

A Zamani¹, M Pirouzifard², H Almasi^{2*}

Received: December 23, 2021

Accepted: February 9, 2022

¹ PhD Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran² Professor and Associate Professor respectively, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

*Corresponding author: Email: h.almasi@urmia.ac.ir

Introduction: Oxidation is one of the main factors affecting the shelf-life of food susceptible to lipid deterioration (Almasi et al., 2014). To reduce oxidation in sensitive food products, the direct addition of antioxidants to food formulation, dipping food in antioxidant solution and the design of a suitable vacuum or modified atmosphere packaging technology are the three most common alternatives. However, there are many foodstuffs that cannot be protected in these ways, as they are fresh or raw foodstuffs in which the addition of other substances is not permitted. One of the most promising systems to protect the foods against oxidation is to use an antioxidant active packaging. Active nanofibrous mats synthesized by electrospinning technique is a novel type of food active packaging materials. The electrospinning process is an electro-hydrodynamic phenomenon forming micro and nanoscale fibers by applying electrical force on a polymeric solution (Forghani et al., 2021). Poly(caprolactone) (PCL) is an aliphatic polyester film-forming candidate widely used in pharmaceutical and biomedical applications owing to its biodegradability, biocompatibility, and high mechanical properties, but recent studies have increasingly focused on the potential of PCL for electrospun nanofibers preparation with food packaging application purposes. Cinnamon has been widely used in the food industry. The dried inner bark of the tree and the milled bark are the commercial forms of cinnamon. Cinnamon essential oil (CEO) obtained from bark of the plant has been found to have an effective antimicrobial activity and listed as GRAS by the Food and Drug Administration (Zhang et al., 2017). Cinnamaldehyde, the major active component of CEO, has been shown to have broad-spectrum antimicrobial activity and a good antioxidant activity (Ojagh et al., 2010). In the development of an active packaging, it is a challenge to design of a controlled release system. Many approaches have been utilized for release controlling of active agents from packaging materials. Complexation with cyclodextrins (CDs) in aqueous solutions is an effective method for release controlling especially for herbal extracts and EOs. Amongst the CDs, Beta-cyclodextrin (β CD) is widely used for release controlling of bioactive compounds from active packaging (Sun et al., 2014). The aim of this work was to fabricate the antioxidant active nanofibers based on PCL

containing CEO in the free form and β CD-complex form. The physical and morphological properties of nanofibers were investigated and also their antioxidant activity was studied.

Material and methods: The CEO was extracted by hydrodistillation method and the CEO- β CD inclusion complex was fabricated by ultrasonication method. The PCL in the concentration of 10% w/v was dissolved in ethanol/dichloromethane mixture solvent and after that, the free CEO and CEO- β CD inclusion complex were added in the concentrations of 0.5% and 1% w/w of PCL. The prepared solutions were loaded into a 5 mL plastic syringe equipped with a blunt-tipped 21-gauge stainless steel needle. Then, the electrospinning was carried out by applying a high voltage power of 15 kV and a flow rate of 1.0 mL/h at 25 ± 2 °C and 30 ± 1 % relative humidity. Nanofibers were collected on an aluminum foil collector with a horizontal distance of 10 cm from the needle tip (Amjadi et al., 2020). The structural parameters of films were analyzed by FT-IR, XRD and FE-SEM tests. Water contact angle and mechanical properties were also studied. Antioxidant activity of films was examined by DPPH scavenging method. The one-way ANOVA method by using SPSS software was used for statistical analysis of obtained data.

Results and discussion: FT-IR analysis confirmed the formation of new hydrogen bonds between CEO and PCL in the free form and encapsulated in β CD. XRD test revealed that free CEO had no effect on semi-crystalline structure of PCL nanofibers. But the CEO- β CD inclusion complex caused to increase the intensity of peaks related to crystallinity of PCL increased. According to FE-SEM images, the free CEO addition disrupted the uniformity and ordered design of PCL nanofibers but the CEO- β CD inclusion complex addition produced uniform nanofibers without beads. The water contact angle and Young's modulus of mats increased but strain to break decreased by addition of CEO- β CD inclusion complex. The nanofibers containing 1 % free CEO and CEO- β CD inclusion complex had the highest DPPH scavenging activity.

Conclusions: The results of this research demonstrated the successfulness of active PCL nanofibers preparation by electrospinning process. The CEO- β CD inclusion complex was incorporated into PCL nanofibers. The addition of CEO in the free form had adverse effect on the physical, thermal and structural properties of nanofibers. But when CEO- β CD inclusion complex was used, the improved properties of nanofibers were observed. The PCL active nanofibers had strong antioxidant potential and was proposed as potential antioxidant active packaging. This research approved the good antioxidant effect of CEO loaded PCL nanofibers. Therefore, it would be suitable for those foods such as edible oils, butter and other fatty foods, suffering from oxidative deterioration as their main problems. Further studies are required to investigate the effects of fabricated active nanofibrous mats on the shelf-life extension of real food systems.

Keywords: Electrospinning, Antioxidant active nanofibers, Poly(caprolactone), Cinnamon Essential oil, Morphology