

## مقاله پژوهشی

# الکتروریسی سینامالدهید در نانوالیاف کیتوزان/پلی‌کاپرولاکتون: بررسی ویژگی‌های فیزیکومکانیکی، ساختاری و ضد میکروبی جهت اهداف بسته‌بندی زیستی مواد غذایی

آرزو قزاقی<sup>۱</sup>، سید فخرالدین حسینی<sup>۲\*</sup>، مسعود رضائی<sup>۳</sup>

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور
۲. دانشیار، گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور
۳. استاد، گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

## چکیده

توسعه نانوالیاف‌های الکتروریسی ضد میکروبی یکی از جدیدترین رویکردها در زمینه بسته‌بندی زیستی مواد غذایی است. در مطالعه حاضر، نانوالیاف‌های ضد میکروبی جدید بر پایه کیتوزان (CS)/پلی‌کاپرولاکتون (PCL) حاوی سینامالدهید (CIN) در سه سطح مختلف (۳، ۵ و ۱۰٪ وزنی/وزنی) از طریق روش الکتروریسی ساخته شده و ویژگی‌های محلول‌های الکتروریسی و نانوالیاف‌های حاصله مورد بررسی قرار گرفت. میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی، FE-SEM، نشان داد نانوالیاف‌های CS/PCL دارای جهت‌گیری خوب، بدون گره و دارای سطح صاف با قطر یکنواخت در طول خود بودند. فعل و انفعالات فیزیکی و پیوند هیدروژنی بین CS/PCL و CIN توسط طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه، FTIR، تأیید شد. این نانوالیاف‌های هیبریدی جدید استحکام مکانیکی عالی حداکثر تا  $0.93 \pm 11.76$  مگاپاسکال (CS/CIN(10%)/PCL) را نشان دادند و عملکرد مطلوبی در مقابل بخار آب، WVP، به نمایش گذاشتند. بررسی الگوی رهایش CIN در محیط برون‌تنی نیز نشان داد که در پایان ۹۶ ساعت، بیشتر CIN موجود در نانوالیاف‌های CS/PCL بدون رهایش باقی ماند ( $1/78-2/73$ ) که نشان‌دهنده دوام اسانس در نانوالیاف‌های الکتروریسی می‌باشد. به علاوه، نانوالیاف‌های الکتروریسی حاوی بیشترین غلظت CIN (CS/CIN(10%)/PCL) فعالیت ضدباکتریایی متمایزی را نسبت به باکتری‌های گرم‌مثبت لیستریا مونوسییتوژنز و گرم‌منفی اشرشیاکلی نشان دادند. این مطالعه بینش‌هایی را به منظور طراحی مواد ضد میکروبی جدید مبتنی بر نانوالیاف‌ها جهت کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی ارائه می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: الکتروریسی؛ کیتوزان؛ پلی‌کاپرولاکتون؛ سینامالدهید؛ نانوالیاف‌های الکتروریسی؛ بسته‌بندی ضد میکروبی

## ۱. مقدمه

مواد ضد میکروبی می‌تواند غلظت مواد زیست‌فعال را در مناطق غذایی (به‌عنوان مثال، فازهای غنی از آب یا فصل مشترک مایع-جامد) که ترجیحاً میکروارگانیسم‌ها در آن قرار دارند، افزایش دهد و همچنین دوام خاصیت ضد میکروبی آنها را افزایش دهد [۹]. الکتروریسی<sup>۶</sup> (ES) یک شیوه کپسوله‌کردن امیدوارکننده است که تولید الیاف پلیمری چندمنظوره را در مقیاس‌های میکرو و نانومتری با نسبت سطح به حجم بالا، ساختار بسیار متخلخل و خواص مکانیکی برتر تسهیل می‌کند [۱۰]. اگرچه فناوری ES برای به دست آوردن الیاف برای اهداف پزشکی (به‌عنوان مثال، سیستم‌های دارورسانی و مهندسی بافت) به خوبی استفاده شده است [۱۱]، استفاده بالقوه آن در بسته‌بندی فعال مواد غذایی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. نانوالیاف‌های الکتروریسی مزایای متعددی نسبت به فیلم‌های بسته‌بندی پلیمری دارند: اولاً، فناوری ES می‌تواند نانوالیاف‌ها را در دمای اتاق تولید نماید در حالی که فیلم‌های بسته‌بندی معمولاً در دماهای بالا تهیه می‌شوند [۱۲]؛ عدم وجود دماهای بالا در طول فرآیند ES، این شیوه را برای محصور کردن ترکیبات فرار زیست‌فعال بسیار مفید می‌کند. ثانیاً، نانوالیاف‌ها به تغییراتی مانند دما و رطوبت نسبی حساس هستند که باعث رهاش قابل تنظیم مواد زیست‌فعال می‌شود. ثالثاً، استفاده از یک فرآیند حرارتی زیر دمای ذوب ( $T_m$ ) پلیمر، فرصتی را برای ساخت پیوسته لایه‌ها در کاربردهای بسته‌بندی فراهم می‌کند [۱۳]. چهارم، در مقایسه با فیلم‌های معمولی، نانوالیاف‌های الکتروریسی مزایای خاصی برای تولید مواد بسته‌بندی مواد غذایی از جمله عدم تأثیر منفی بر انعطاف‌پذیری و ویژگی‌های مکانیکی مواد دارند [۱۴].

تا به امروز، نانوالیاف‌های الکتروریسی از پلیمرهای طبیعی تا مصنوعی یا ترکیبی از آنها تولید شده است [۱۵]. در این میان، کیتوزان (CS) یک زیست‌پلیمر کاتیونی است که به دلیل زیست‌سازگاری بالا، زیست‌تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن و خواص ضدباکتریایی آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۴]. با این حال، الکتروریسی CS خالص به دلیل نیروی دافعه بین گروه‌های یونی آن یک مسئله چالش برانگیز است [۱۶].

ساخت مواد بسته‌بندی ضد میکروبی پیشرفته برای جلوگیری و/یا کنترل شیوع بیماری‌های عفونی غذازاد و در نتیجه ارتقای کیفیت و افزایش ماندگاری غذاهای بسته‌بندی شده برای صنعت مواد غذایی ضروری است [۱]. در این راستا، مواد ضدباکتریایی علاقه‌مندی فزاینده‌ای به‌منظور هدف قرار دادن باکتری‌های بیماری‌زا در زندگی روزمره و محافظت از سلامت انسان به دست آورده‌اند [۲]. ترکیبات ضد میکروبی طبیعی، به‌ویژه اسانس‌های گیاهی<sup>۱</sup>، توجه خاصی را در توسعه مواد بسته‌بندی جدید به خود جلب کرده‌اند، زیرا ممکن است بر تکامل مقاومت ضدباکتریایی غلبه نمایند [۳]. همزمان، اسانس‌های گیاهی به دلیل اثر نرم‌کنندگی<sup>۲</sup> و خاصیت آبریزشان، به‌منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی، سدی و حرارتی در ماتریس‌های پلیمری گنجانده شده‌اند [۴]. خواص ضد اکسیدانی و ضد میکروبی اسانس‌های متعددی از جمله آویشن، میخک، رزماری، پونه‌کوهی، مریم‌گلی و مرزه بر طیف وسیعی از باکتری‌ها به اثبات رسیده است [۵]. یکی از این ترکیبات ضد میکروبی، سینامالدهید<sup>۳</sup> حاصل از روغن اساسی دارچین<sup>۴</sup> است که ۶۰-۷۵٪ کل آن را تشکیل می‌دهد و به‌عنوان افزودنی طعم‌دهنده به ماده غذایی توسط سازمان غذا و داروی آمریکا<sup>۵</sup> مورد تأیید قرار گرفته است [۶]؛ سینامالدهید عملکرد مناسبی در برابر باکتری‌های گرم‌مثبت و گرم‌منفی مضر از خود نشان داده است [۷]. با این وجود، اسانس‌های گیاه به حرارت و یا اکسیژن حساس هستند و ممکن است طی فرآیندهای حرارتی معمول تخریب شوند؛ بنابراین، نمی‌توان آنها را مستقیماً طی شیوه‌های معمول فرآوری که برای مواد بسته‌بندی پلیمری اعمال می‌شود، ترکیب کرد [۸]. به‌عنوان یک جایگزین قابل قبول، انتخاب فناوری کپسوله‌کردن به‌منظور کاهش از دست‌رفتن فعالیت ضد میکروبی در طول تشکیل فیلم یا توسعه ساختار بسته‌بندی ضروری است [۱]. در این راستا، نانوکپسوله‌کردن

1. Essential oils
2. Plasticizing effect
3. Cinnamaldehyd
4. Cinnamon
5. Food and Drug Administration

مطالعات رهاسازی بود که در آن نانوالیاف حاوی ۵٪ CA مقدار بیشتری از CA مایع (۵۴۵٪ بیشتر) و CA بخار (۲۷۹٪ بیشتر) را نسبت به نانوالیاف حاوی ۵٪ CA آزاد کردند. در مطالعات سمیت سلولی وابسته به زمان، فعالیت ضدباکتریایی کیتوزان همراه با رهایش سریع CA نرخ غیرفعال‌سازی بالایی را در برابر باکتری‌های *اشرشیاکلی* و *سودوموناس آئروژینوزا*<sup>۱۰</sup> به نمایش گذاشت.

لذا هدف اصلی از مطالعه حاضر، دستیابی به نانوالیاف‌های ضد میکروبی بر مبنای کیتوزان (CS)/پلی‌کاپرولاکتون (PCL) حاوی سطوح مختلف سینامالدهید (۳، ۵ و ۱۰٪، وزنی/وزنی) (CIN) (CS/CIN/PCL) با ویژگی‌های مکانیکی برجسته و عملکرد مطلوب در برابر بخار آب از طریق شیوه الکترورسی است. نانوالیاف‌های الکترورسی با استفاده از ابزارهای تحلیلی مختلف مانند میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR<sup>۱۱</sup>)، پراش اشعه ایکس (XRD<sup>۱۲</sup>) و کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC<sup>۱۳</sup>) مشخصه‌یابی شدند. همچنین، خواص عملکردی نانوالیاف‌های الکترورسی حاوی CIN از نظر ویژگی‌های مکانیکی، نفوذپذیری در برابر بخار آب و زاویه تماس به منظور درک قابلیت بسته‌بندی این نانومواد مبتنی بر الیاف مورد تجزیه و تحلیل واقع شده است. در پایان، روش شمارش کلونی برای ارزیابی فعالیت ضدباکتریایی نانوالیاف‌های حاوی CIN در برابر دو باکتری مرسوم غذایی، یعنی *لیستریا مونوسی‌توزنز*<sup>۱۴</sup> و *اشرشیاکلی*<sup>۱۵</sup> مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲. مواد

پلی‌کاپرولاکتون (PCL) (میانگین وزن مولکولی ۸۰۰۰۰) و کیتوزان (CS) (وزن مولکولی متوسط، درجه استیل‌زدایی ۸۵-۷۵٪) از شرکت سیگما-آلدریج (آمریکا) خریداری شدند. کلروفورم، سینامالدهید (CIN) (درجه خلوص ۱۰۰٪) و

بدین منظور، تلاش‌های زیادی جهت بهره‌مندی از ویژگی‌های منحصربه‌فرد پلی‌ساکاریدها در ترکیب با عملکرد عالی ماکرومولکول‌های مصنوعی مانند پلی‌کاپرولاکتون (PCL) انجام شده است [۱۷]. یکی از چندمنظوره‌ترین پلیمرها با چشم‌اندازهای عالی برای توسعه مواد زیستی جدید، PCL می‌باشد که پلی‌استری زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار و مورد تأیید سازمان غذا و داروی آمریکا می‌باشد [۱۸]. PCL پلیمری مقرون‌به‌صرفه همراه با ویژگی‌های مکانیکی عالی و همچنین انعطاف‌پذیری بالا می‌باشد که به‌طور گسترده در اهداف دارویی و زیست‌پزشکی استفاده می‌شود [۱۸]. در همین راستا، حسن‌پور اردکانی‌زاده و حسینی [۱۹] نانوالیاف‌های ضد میکروبی PCL/CS حاوی اسانس پونه‌کوهی<sup>۱</sup> (OEO) را با روش الکترورسی تهیه کرده و ویژگی‌های ساختاری آن را مورد بررسی قرار دادند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM<sup>۲</sup>) نشان داد نانوالیاف‌های CS/PCL دارای جهت‌گیری خوب با قطر یکنواخت در طول خود بودند. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM<sup>۳</sup>) نیز حاکی از افزایش زبری سطح نانوالیاف‌ها با افزودن OEO در دامنه ۸۴/۶-۶۲/۹ نانومتر بود. این محققان گزارش نمودند نانوالیاف ترکیبی CS/OEO/PCL دارای میزان نفوذپذیری در مقابل بخار آب (WVP) کمتری در مقایسه با فیلم‌های تهیه شده به روش قالب‌گیری بودند. همچنین نانوالیاف (PCL)/(5% CS/OEO) فعالیت ضد میکروبی مطلوبی علیه باکتری‌های گرم‌مثبت (*استافیلوکوکوس اورئوس*<sup>۴</sup>، *لیستریا مونوسی‌توزنز*<sup>۵</sup>) و گرم‌منفی (*سالمونلا انتریتیدیس*<sup>۶</sup>، *اشرشیاکلی*<sup>۷</sup>) نشان دادند. در تحقیقی دیگر، سینامالدهید (CA) به‌طور موفقیت‌آمیز به نانوالیاف کیتوزان/پلی‌اتیلن‌اکساید (PEO) با قطر تقریبی ۵۰ نانومتر بدون استفاده از عامل فعال‌سطحی<sup>۸</sup> الکترورسی گردید [۲۰]. نتایج رزونانس مغناطیس هسته‌ای حالت جامد<sup>۹</sup> در تطابق با

10. *Pseudomonas aeruginosa*  
11. Fourier Transform Infrared Spectroscopy  
12. X-Ray Diffraction  
13. Differential Scanning Calorimetry  
14. *Listeria monocytogenes*  
15. *Escherichia coli*

1. Oregano essential oil  
2. Field emission-scanning electron microscopy  
3. Atomic force microscopy  
4. *Staphylococcus aureus*  
5. *Listeria monocytogenes*  
6. *Salmonella enteritidis*  
7. *Escherichia coli*  
8. Surfactant  
9. Solid-state NMR

به‌منظور توصیف ریخت‌شناسی نانوالیاف‌های الکترورسی از میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) (MIRA3 TESCAN, Brno, Czech) استفاده شده و میانگین قطر الیاف‌ها نیز توسط نرم‌افزار Image J با اندازه‌گیری تصادفی ۵۰ الیاف تعیین گردید. قبل از تصویربرداری، نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا (Agar Sputter Coater, Agar Scientific Ltd., UK) پوشانده شده و تصویربرداری در بزرگنمایی‌های مختلف انجام گرفت.

### ۲.۳.۲. طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)

مشخصه‌یابی نانوالیاف‌های CS/PCL، CIN و نانوالیاف‌های CS/PCL حاوی CIN به‌وسیله طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) (Perkin Elmer, Spectrum Version) انجام گرفت. قبل از آزمون، نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل به مدت ۳ روز خشک شدند. سپس تکه‌هایی از نانوالیاف‌ها با ضخامت ۰/۲ mm بین دو صفحه KBr قرار داده شده و آنالیز صورت پذیرفت.

### ۲.۳.۲. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

ساختار بلوری نانوالیاف‌های تهیه شده با ضخامت ۰/۲ میلی‌متر با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) (Siemens D5000) در دامنه  $2\theta$  از ۵-۲۰ درجه با زاویه  $0.02^\circ/\text{min}$  بررسی گردید.

### ۲.۳.۲. آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

به‌منظور بررسی رفتار حرارتی نانوالیاف‌های تهیه شده، از دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC-200 F3) (NETZSCH, Germany) استفاده شد. تقریباً ۱۰ mgr از نمونه‌هایی که از قبل در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفته بودند، درون سل‌های آلومینیومی قرار داده شد. نمونه‌ها با سرعت تقریبی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  مورد اسکن قرار گرفتند. سیکل حرارتی مورد استفاده برای هر نمونه در گستره دمایی  $25^\circ\text{C}$  تا  $400^\circ\text{C}$  و تحت جریان ثابت اتمسفر نیتروژن بود.

اسیداستیک نیز از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. سویه‌های باکتریایی شامل لیستریا مونوسیتوزنز (ATCC 13932) و شرشیاکلی (ATCC 25922) نیز از انستیتو پاستور آمل تهیه شد.

### ۲.۲. تهیه نانوالیاف الکترورسی بر مبنای CS/PCL حاوی سینامالدهید (CIN)

ابتدا محلول کیتوزان (CS) (۱٪) به‌واسطه‌ی حل کردن ۱ gr پودر CS در ۱۰۰ ml مخلوط حلال اسیدفرمیک/اسیداستیک (۵۰:۵۰) تهیه شد [۲۱]. پس از حل شدن CS، گرانول PCL (۶٪) به میزان ۶ gr داخل حلال حاوی CS اضافه گردیده و به‌مدت ۲ h کاملاً باهم ترکیب شدند. سپس سینامالدهید (CIN) در سه نسبت متفاوت (۳، ۵ و ۱۰٪) داخل حلال دی‌کلرومتان حل شده و به‌مدت ۱۵ min در دمای اتاق ورتکس شده و به‌صورت قطره قطره به محلول الکترورسی اضافه گردید؛ سپس به مدت ۳۰ min روی همزن مغناطیسی به‌خوبی مخلوط گردید [۱۷]. در ادامه، ۵ ml از محلول تهیه شده با سرنگ پلاستیکی ۱۰ ml برداشته شده و بر روی پمپ قرار داده شد. فرایند الکترورسی با استفاده از پارامترهای بهینه به‌دست‌آمده (ولتاژ ۱۸ KV، نرخ جریان ۱ ml در ساعت، فاصله سوزن تا جمع‌کننده ۱۵ cm) صورت گرفت.

### ۱.۲.۲. مشخصه‌یابی محلول‌های الکترورسی

ویسکوزیته محلول‌های الکترورسی با استفاده از ویسکومتر (Brookfield, Model DV-II + Pro, USA) در دمای محیط (۱۵۵ دور در دقیقه) تعیین گردید. قابلیت هدایت محلول‌ها نیز با استفاده از هدایت‌سنج (CyberScan, EUTECH PC300, Singapore) در دمای اتاق طبق روش آیتک و همکاران [۱۲] انجام پذیرفت. ۵ ml محلول الکترورسی برای انجام این آزمون‌ها استفاده شد.

### ۲.۲. سنجش ویژگی‌های نانوالیاف‌های الکترورسی

#### ۱.۲.۲. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)

طبق رابطه (۲-۱) اندازه‌گیری گردید. در این رابطه WVP نفوذپذیری نسبت به بخار آب برحسب  $\text{g mm/kPa h m}^2$ ، WVTR نرخ انتقال بخار آب (از تقسیم شیب خط کشیده شده بر سطح فیلم به دست می‌آید)، L میانگین ضخامت نمونه (mm) و  $\Delta P$  اختلاف فشار بخار درون و بیرون سل معادل  $10^3 \times 2/337 \text{ Pa}$  می‌باشد.

$$WVP = \frac{WVTR \times L}{\Delta P} \quad (1)$$

#### ۱.۶.۳.۲. سنجش میزان آبدوستی/آبگریزی

به‌منظور مطالعه میزان آبدوستی/آبگریزی نانوالیاف‌های الکترورسی، زاویه تماس<sup>۴</sup> سطح نانوالیاف با روش قطره چسبنده<sup>۵</sup> مورد ارزیابی قرار گرفت [۲۴]. زاویه تماس ( $\theta$ ) سطح نانوالیاف با استفاده از دستگاه سنجش زاویه تماس (PG-X goniometer, Switzerland) اندازه‌گیری شد. با کمک میکروسرنگ حدود  $1 \mu\text{l}$  آب دوبار تقطیر بر روی سطح نانوالیاف قرار داده شد. مقادیر زاویه تماس در زمان‌های صفر و  $10 \text{ s}$  اندازه‌گیری شد. ۳ تکرار بر روی هر نمونه در دمای  $25^\circ\text{C}$  انجام گرفت.

#### ۷.۳.۲. مطالعه رهایش CIN از نانوالیاف CS/PCL

مطالعه رهایش CIN از نانوالیاف CS/PCL به‌وسیله یک تکاننده<sup>۶</sup> با درجه حرارت ثابت ( $25^\circ\text{C}$ ) و دور ملایم ( $100 \text{ rpm}$ ) با حجم مشخصی از محیط رهایش ( $\text{pH } 7/4$ )، بافر فسفات) طبق روش دنگ و همکاران [۲۵] انجام شد. بدین منظور، نانوالیاف CS/PCL درون فالكون  $50 \text{ ml}$  حاوی محیط رهایش قرار گرفته، سپس در فواصل زمانی از پیش تعیین‌شده، مقادیر یکسان ( $3 \text{ ml}$ ) برای نمونه برداری خارج و با حجمی برابر از محیط رهایش تازه جایگزین و جذب در طول موج  $275 \text{ nm}$  توسط طیف‌سنجی مرئی-فراابنفش خوانده شد. درصد CIN رها شده توسط تقسیم  $C_n$  (غلظت CIN در محلول نمونه  $n \text{ ام}$ ) بر  $C_t$  (مقدار کل CIN) محاسبه گردید (رابطه ۲). به‌منظور استنادپذیری داده‌ها تمام اندازه‌گیری‌ها در سه تکرار انجام گرفت.

#### ۵.۳.۲. سنجش ضخامت و ویژگی‌های مکانیکی نانوالیاف‌های CS/CIN/PCL

مقادیر ضخامت نمونه‌ها با استفاده از ریزسنج دیجیتالی با دقت  $0/001 \text{ mm}$  سنجش گردید، بدین ترتیب که ۷ نقطه از هر نمونه برای اندازه‌گیری انتخاب شد. میانگین مقادیر به‌دست‌آمده برای تعیین میزان مقاومت کششی ( $TS^1$ ) و نفوذپذیری در برابر بخار آب ( $WVP^2$ ) استفاده شد. خواص مکانیکی نانوالیاف‌ها شامل TS و ازدیاد طول تا نقطه پارگی ( $EAB^3$ ) طبق آزمون استاندارد ASTM D882-09 انجام گرفت [۲۲]. ابتدا نانوالیاف‌ها به مدت  $48 \text{ h}$  در رطوبت  $52 \pm 4\%$  قرار داده شدند. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها به‌صورت نوارهایی با طول  $10 \times 70 \text{ mm}$  بریده‌شده و سپس در دستگاه یونیورسال با سرعت  $5 \text{ mm/min}$  تحت بار  $50 \text{ N}$  نیوتن تحت کشش قرار گرفتند. حداقل ۳ تکرار برای هر نمونه انجام و میانگین اعداد حاصله  $\pm$  انحراف معیار برای هر نمونه گزارش گردید.

#### ۶.۳.۲. سنجش خواص فیزیکی نانوالیاف‌های CS/CIN/PCL

##### ۱.۶.۳.۲. نفوذپذیری در مقابل بخار آب (WVP)

میزان WVP نانوالیاف‌ها طبق استاندارد ASTM E96 انجام گرفت [۲۳]؛ بدین منظور درون سل‌های اندازه‌گیری نفوذپذیری،  $10 \text{ ml}$  آب مقطر اضافه شد. سپس به‌وسیله‌ی چسب گریس سیلیکون، سطح سل‌ها (با قطر دهانه  $30 \text{ mm}$ ) با نانوالیاف‌ها پوشانده شده و سل‌ها درون دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند. اختلاف رطوبت در دو سمت نانوالیاف‌ها در دمای  $25^\circ\text{C}$  اختلاف فشار بخاری معادل  $10^3 \times 2/337 \text{ Pa}$  ایجاد می‌کند. تغییرات وزن سل‌ها در فواصل زمانی  $2 \text{ h}$  طی  $12 \text{ h}$  با استفاده از یک ترازوی دیجیتالی با دقت  $0/0001 \text{ gr}$  اندازه‌گیری شد. سپس با رسم منحنی تغییرات وزن سل نسبت به زمان، یک خط راست حاصل شد ( $R^2 > 0/99$ ). در ادامه WVP ( $\text{g mm/kPa h m}^2$ )

4. Contact angle  
2. Drop Sessile  
6. Shaker

1. Tensile strength  
2. Water vapor permeability  
3. Elongation at break

استفاده از آزمون کولموگراف-اسمیرنوف و سپس همگنی واریانس‌ها با استفاده از آزمون لون Leven انجام شد. برای تعیین اختلاف بین تیمارها از روش آنالیز واریانس یک‌طرفه One way ANOVA استفاده شد. در مواردی که اثر کلی تیمارها معنی‌دار بود، برای مقایسه میانگین‌ها آزمون دانکن به کار رفت. خطای مجاز برای رد  $H_0$ ، در تمامی مراحل تجزیه و تحلیل ۵٪ در نظر گرفته شد. در خصوص ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی محلول‌های مختلف الکترورسی و نانوالیاف‌های حاصله، تیمار CS/PCL شاهد نیز در محاسبات آماری لحاظ شده است.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳.۱. مشخصه‌یابی محلول‌های الکترورسی و اندازه نانوالیاف‌ها

قبل از فرآیند ES، ویژگی‌های محلول‌های CS/CIN/PCL شامل ویسکوزیته و قابلیت هدایت الکتریکی تعیین و نتایج آن به همراه میانگین قطر نانوالیاف‌ها در جدول (۱) نشان داده شده است. محلول CS/PCL دارای بالاترین ویسکوزیته و هدایت الکتریکی می‌باشد که می‌تواند به ماهیت غیرقطبی PCL نسبت داده شود [۱۸]. نتایج نشان داد اضافه نمودن CIN باعث کاهش معنی‌داری در ویسکوزیته و هدایت الکتریکی محلول‌های ES گردید ( $p < 0.05$ ) که می‌تواند با تشکیل پیوند هیدروژنی بین CIN و مولکول‌های PCL مرتبط باشد [۱۸]. ثابت‌شده ویسکوزیته نقش غالبی در قابلیت الکترورسی محلول‌های پلیمری و متعاقباً قطر الیاف حاصله دارد؛ ویسکوزیته کم باعث کشش مؤثر جت پلیمری و در نتیجه تشکیل الیاف نازک می‌شود [۲۶]. همان‌طور که در جدول (۱) نشان داده شده است، قطر نانوالیاف‌های الکترورسی CS/PCL با کاهش ویسکوزیته ناشی از اضافه نمودن CIN کاهش یافت. این نتایج در تطابق با یافته‌های رامالینگام و همکاران [۱۸] می‌باشد که دریافتند افزودن عصاره برگ گیاه (*Gymnema sylvestre*) (۵-۲۵٪، وزنی/وزنی) به ماتریس‌های PCL موجب کاهش قطر نانوالیاف می‌گردد. به‌طور مشابه، در مطالعه آیدوگدو و

$$\%CR = (C_n / C_t) \times 100 \quad (2)$$

#### ۳.۲. کارایی ضدباکتریایی نانوالیاف الکترورسی شده CH/CIN/PCL به روش شمارش کلونی<sup>۱</sup>

فعالیت ضدباکتریایی نانوالیاف الکترورسی CS/CIN/PCL در برابر میکروارگانسیم‌های معمول مواد غذایی شامل باکتری گرم‌مثبت *لیستریا مونوسیژنوز* و باکتری گرم‌منفی *اشریشیا کلی* با استفاده از روش شمارش کلونی ارزیابی گردید. سلول‌های باکتریایی در انکوباتور به مدت ۲۴ h (۱۰۰ دور در دقیقه) در دمای ۳۷ °C رشد داده شدند و به‌منظور تعیین تراکم باکتریایی، جذب با طیف‌سنج مرئی-فرابنفش در طول موج ۶۰۰ nm قرائت گردید. جذب ۰/۰۸ تا ۰/۱ معادل  $1 \times 10^8$  باکتری در هر میلی‌لیتر می‌باشد. تلقیح، تقریباً معادل  $1 \times 10^8$  CFU/ml در محلول سرم فیزیولوژی بر طبق استاندارد کدورت نیم مک‌فارلند صورت گرفت. در ادامه، نانوالیاف‌ها ( $2/5 \times 1 \text{ cm}^2$ ) (۴۰ mgr) توسط اشعه ماوراء بنفش استریل شده و سپس به درون سوسپانسیون باکتریایی منتقل و در لوله‌های مخروطی شکل ۲۰ ml قرار داده شدند؛ سپس محیط‌های کشت در انکوباتور (۱۰۰ دور در دقیقه، دمای ۳۷ °C) به مدت ۲۴ h قرار داده شدند. محیط کشت حاوی باکتری در PBS ( $10^1$ - $10^9$ ) رقیق شده و بر روی صفحه نوترینت آگار گسترش داده شده و در طول شب در همان دما انکوبه شدند تا شمارش انجام پذیرد. تیمارهای منفی باکتری‌ها نیز در PBS بدون نانوالیاف تهیه شدند. فعالیت ضدباکتریایی نانوالیاف‌ها طبق رابطه (۳) محاسبه شد [۱۲].

$$\text{فعالیت ضد باکتریایی (\%)} = \frac{A-B}{B} \times 100 \quad (3)$$

A=تعداد کلنی‌ها در گروه کنترل

B=تعداد کلنی‌ها پس از افزودن نانوالیاف

#### ۴.۲. تجزیه و تحلیل آماری

آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شده و تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۳ انجام شد. ابتدا بررسی نرمال بودن داده‌ها با

همکاران [۲۷]، قطر نانوالیاف هیدروکسی پروپیل متیل سلولوز از ویسکوزیته محلول‌های الکترورسی بود به طوری که با کاهش ویسکوزیته محلول‌ها، قطر الیاف نیز کاهش یافت.

جدول (۱) مقادیر ویسکوزیته و هدایت الکتریکی محلول‌های مختلف الکترورسی و اندازه نانوالیاف‌های حاصله.

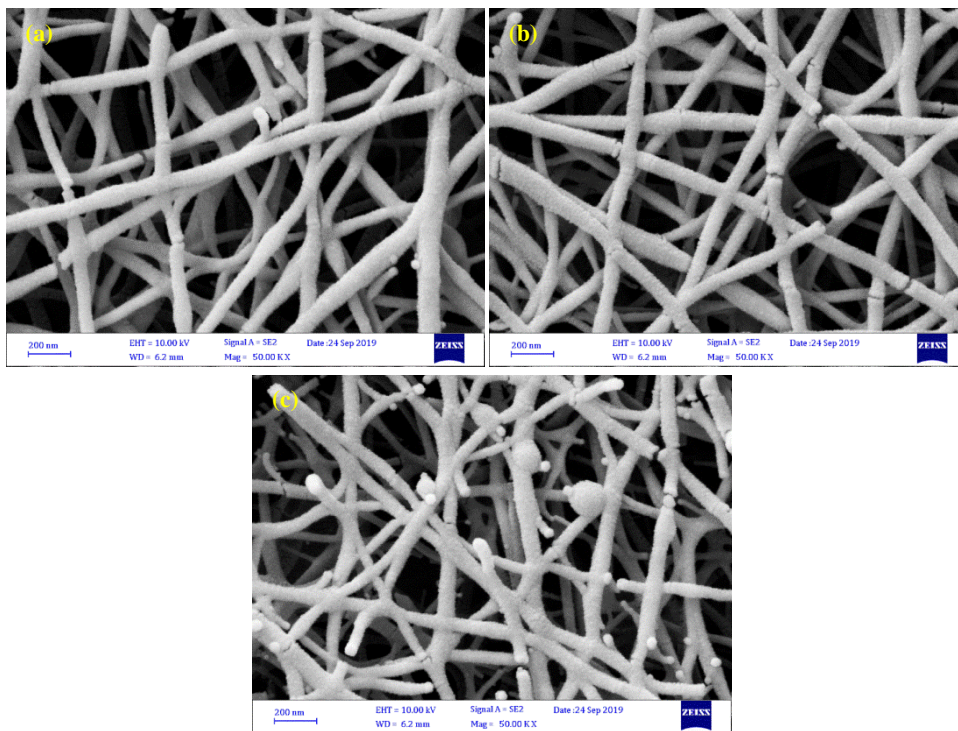
**Table 1.** Viscosity and electrical conductivity of different electrospinning solutions and size of the resultant nanofibers.

قطر الیاف (nm) Fiber diameter	هدایت الکتریکی (μS/cm) Conductivity	ویسکوزیته (cP) Viscosity	الیاف Fiber
194.9 ± 19.90 <sup>a</sup>	448 ± 3.51 <sup>a</sup>	226.57 ± 4.14 <sup>a</sup>	CS/PCL
180.1 ± 22.20 <sup>b</sup>	440 ± 1.52 <sup>b</sup>	191.02 ± 1.38 <sup>b</sup>	CS/CIN(3%)/PCL
175.9 ± 25.15 <sup>b</sup>	423 ± 6.42 <sup>c</sup>	166.50 ± 0.70 <sup>c</sup>	CS/CIN(5%)/PCL
167.4 ± 20.40 <sup>c</sup>	336 ± 4.5 <sup>d</sup>	131.71 ± 1.25 <sup>d</sup>	CS/CIN(10%)/PCL

میانگین‌ها در هر ستون با حروف انگلیسی کوچک متفاوت دارای اختلاف معنی‌داری با هم هستند ( $P < 0.05$ ) داده‌ها به صورت میانگین ± انحراف معیار ارائه شده‌اند.

### ۲.۳. ریخت‌شناسی نانوالیاف‌ها

ریخت‌شناسی سطح نانوالیاف‌های حاصل از محلول‌های مختلف CS/CIN/PCL در شکل (۱) نشان داده شده است. شکل (a) ریخت‌شناسی الیاف شاهد CS/PCL را نشان می‌دهد در حالی که تصاویر (b-c) نانوالیاف‌های CS/PCL حاوی غلظت‌های مختلف CIN را نشان می‌دهد.



شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) نانوالیاف CS/PCL شاهد (a) و نانوالیاف CS/PCL حاوی ۵ و ۱۰٪ CIN (b) و (c).

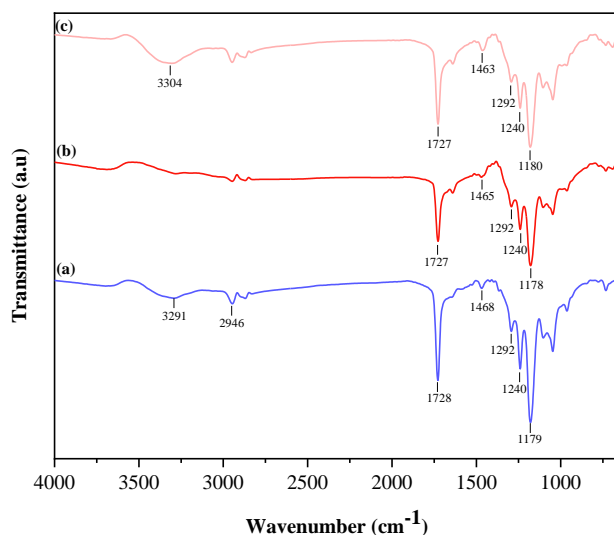
**Fig 1.** FE-SEM images of (a) pristine CS/PCL and CIN-doped CS/PCL electrospun nanofibrous mats with: (b) 5% and (c) 10% CIN content.

طیف‌های اصلی مربوط به PCL، پیک‌هایی مانند  $\text{cm}^{-1}$  ۳۲۹۱ و ۲۹۴۷ (کشش نامتقارن و متقارن  $\text{CH}_2$ )، پیک  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۲۸ (کشش  $\text{C}=\text{O}$ )،  $\text{cm}^{-1}$  ۱۲۹۲ (کشش  $\text{C}-\text{O}$  و  $\text{C}-\text{C}$ )،  $\text{cm}^{-1}$  ۱۲۴۰ (کشش  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  نامتقارن) و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۷۸ (کشش متقارن  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) را می‌توان در تمامی طیف‌های نانوالیاف‌های ترکیبی CS/PCL و نانوالیاف‌های حاوی CIN که در شکل (۲ c-a) گزارش شده، شناسایی نمود [۱۷]. به‌طور کلی، سیگنال‌های منشأ گرفته از این پیک‌ها پس از اضافه‌نمودن CIN بدون تغییر باقی ماندند که نشان می‌دهد افزودن CIN یکپارچگی ساختاری نانوالیاف کامپوزیت CS/PCL را از بین نمی‌برد [۳۱]. با این حال، با افزودن CIN پیک مشخص در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۲۹۱ بر روی طیف‌نگار CS/PCL خالص شدت کمتری پیدا کرد و/یا ناپدید شد و پیک جدیدی در حدود  $\text{cm}^{-1}$  ۳۳۰۴ مشاهده شد که نشان می‌دهد احتمالاً فعل‌وانفعالات فیزیکی (برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک) و پیوندهای هیدروژنی بین پلیمر و روغن تشکیل شده است [۳۲]. همچنین پیک  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۶۸ با افزودن CIN به طول موج  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۶۳ منتقل شده که نشان‌دهنده تشکیل پیوند هیدروژنی بین CIN و ماتریس پلیمری می‌باشد [۲۵]. طیف‌سنجی FTIR نشان می‌دهد CIN با موفقیت در نانوالیاف‌های الکترورسی گنجانده شده است.

نانوالیاف‌های CS/PCL دارای جهت‌گیری خوب، بدون گره<sup>۱</sup> و دارای سطح صاف با قطر یکنواخت در طول خود بودند. زو و همکاران [۲۸] ریخت‌شناسی مشابهی را در نانوالیاف حاوی نانولوله هالوئیت بارگذاری شده با اسید کلروژنیک (CGA@HNT) گزارش نمودند. اضافه نمودن CIN به محلول‌های الکترورسی منجر به شکل‌گیری نانوالیاف حاوی گره شد، همان‌طور که قبلاً در الیاف الکترورسی شده PCL با افزودن کارواکرول مشاهده شد [۲۹]. این ممکن است به تداخل در ویژگی‌های محلول ناشی از گنجاندن CIN و برهم‌کنش روغن با زنجیره‌های پلیمری که بر درهم تنیدگی‌های زنجیره‌ای که مسئول تشکیل الیاف هستند، نسبت داده شود [۳۰]. همان‌طور که در شکل (b-1) نشان داده شده است، CIN به‌طور کامل در داخل نانوالیاف‌ها محصور شده که باعث پهن شدن موضعی الیاف‌ها به شکل تقریباً کروی گردید که در امتداد نانوالیاف‌ها توزیع شده بود.

### ۳.۳. طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)

طیف FTIR (شکل ۲) نانوالیاف‌های الکترورسی به‌منظور نشان‌دادن هرگونه برهم‌کنش احتمالی بین ماتریس پلیمری نانوالیاف CS/PCL و CIN کپسوله شده استفاده شد. در



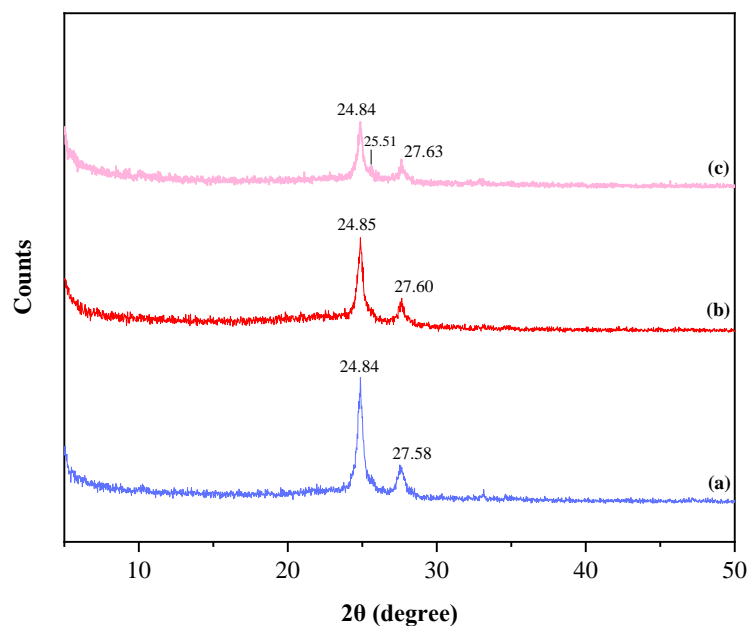
شکل (۲) طیف نگاره‌های FTIR نانوالیاف CS/PCL شاهد (a) و نانوالیاف CS/PCL حاوی ۵ (b) و ۱۰٪ CIN (c).  
**Fig 2.** FTIR spectrograms of (a) pristine CS/PCL and CIN-doped blend electrospun nanofibrous mats with: (b) 5% and (c) 10% CIN content.



اگرچه نانوالیاف‌های حاوی CIN پیک‌های مشخص PCL را با یک جابجایی جزئی نشان دادند؛ با این حال، افزودن ۱۰٪ CIN موجب ظهور یک پیک جدید در  $2\theta = 25/51$  درجه گردید (شکل ۳c)؛ این موضوع نشان‌دهنده تغییر ساختار بلورین ماده و شکل‌گیری پیوندهای بین‌مولکولی ضعیف بین CS، PCL و CIN می‌باشد [۳۵]. در مجموع، تجزیه و تحلیل XRD نشان داد که ساختار بلورین PCL در نانوالیاف‌های کامپوزیت CS/CIN/PCL کمی تغییر نموده است.

### ۴.۳. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

آزمون پراش پرتو ایکس به منظور بررسی تغییر احتمالی در بلورینگی نانوالیاف‌های الکترورسی انجام شده است [۳۳]. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نانوالیاف‌های CS/PCL شاهد و نانوالیاف‌های حاوی مقادیر مختلف CIN در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۳a) مشخص می‌باشد نانوالیاف‌های خالص CS/PCL دو پیک مشخص را در  $2\theta = 24/84$  و  $2\theta = 27/58$  درجه به نمایش گذاشتند که دلالت بر ماهیت نیمه‌بلورین پلیمرها دارد [۳۴].



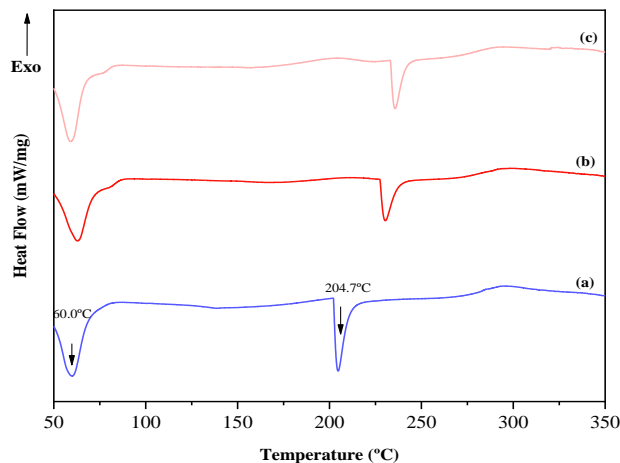
شکل (۳) الگوهای XRD نانوالیاف CS/PCL شاهد (a) و نانوالیاف CS/PCL حاوی ۵ (b) و ۱۰٪ CIN (c)  
**Fig 3.** XRD patterns of (a) pristine CS/PCL and CIN-doped CS/PCL electrospun nanofibrous mats with: (b) 5% and (c) 10% CIN content

اختلال جزئی در ساختار بلورین نانوالیاف CS/PCL در حضور CIN است [۱۶]. نتایج مشابهی توسط زو و همکاران [۲۸] گزارش شد که دریافتند ادغام بیش از ۲٪ CGA@HNT باعث کاهش  $T_m$  نانوالیاف ترکیبی CS/PCL از  $58/19$  °C به  $57/60$  می‌گردد؛ این محققان بیان نمودند که در غلظت‌های بالاتر از ۲٪، هسته‌سازی PCL برای ایجاد مناطق بلوری مهار شد. همچنین شی و همکاران [۳۶] دریافتند که افزودن عامل ضد میکروبی ۳-تری‌متوکسی‌سیلیل پروپیل اکتادسیل دی‌متیل آمونیوم کلراید (معروف به DOW CORNING® 5700)

### ۵.۳. گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

رفتار حرارتی نانوالیاف‌های الکترورسی CS/PCL خالص و نانوالیاف‌های حاوی CIN توسط DSC بررسی شد. دمانگشت الیاف خالص CS/PCL یک پیک گرماگیر قوی در دمای  $60$  °C نشان داد که احتمالاً مربوط به نقطه ذوب PCL ( $T_m$ ) می‌باشد [۱۳، ۲۲] و دومین پیک گرماگیر در  $204/7$  °C که مرتبط با تجزیه حرارتی (T<sub>d</sub>) پلیمرهای CS و PCL می‌باشد [۱۶]. هنگامی که الیاف حاوی CIN بودند، یک تغییر جزئی در  $T_m$  مشاهده شد که احتمالاً به دلیل

منجر به افزایش جزئی در  $T_m$  نانوالیاف CS/PCL گردید. در مطالعه حاضر، همچنین مشخص شد که  $T_d$  نانوالیاف CS/PCL نیز تحت تأثیر اضافه‌نمودن CIN قرار گرفت و دمای بالاتری را در حداکثر سرعت تخریب نشان داد. در واقع



شکل (۴) دمانگاشت DSC نانوالیاف CS/PCL شاهد (a) و نانوالیاف حاوی CS/PCL حاوی ۵ (b) و ۱۰٪ CIN (c)  
**Fig 4.** DSC thermograms of (a) pristine CS/PCL and CIN-doped CS/PCL electrospun nanofibrous mats with: (b) 5% and (c) 10% CIN content.

۹/۰۶-۱۱/۷۶ MPa می‌باشد که حداقل نیازهای بسته‌بندی (۳/۵ MPa) برای استحکام مواد را برآورده می‌کند [۳۸]. شی و همکاران [۳۶] گزارش نمودند استحکام مکانیکی نانوالیاف هیبریدی PCL/ژلاتین حاوی عامل ضدباکتری کاتیونی ۳- (تری‌متوکسی‌سیلیل) پروپیل اکتادسیل دی‌متیل آمونیوم کلراید در محدوده ۹-۱۲ MPa بود. در مقایسه با فیلم‌های بسته‌بندی تهیه شده به روش قالب‌گیری<sup>۱</sup>، مقادیر TS نانوالیاف‌های ساخته‌شده در مطالعه حاضر مشابه مقادیر مشاهده‌شده در فیلم‌های زیست‌کامپوزیت PCL/ژلاتین (۱۱/۸-۱۵/۷ MPa) می‌باشد [۳۹]. اضافه‌نمودن CIN در ماتریس‌های الیافی CS/PCL باعث افزایش استحکام مکانیکی نانوالیاف‌های حاصل گردید زیرا مولکول‌های CIN حفره‌های داخلی زنجیره‌های پلیمری را پر می‌کنند و TS بالاتری را ایجاد می‌نمایند [۴۰]. به علاوه، نشان داده شده است که مقادیر بالاتر CIN میزان TS فیلم‌های مبتنی بر کیتوزان را به دلیل تشکیل یک ماتریس متقاطع‌تر که تحرک زنجیره را

### ۶.۳. سنجش ویژگی‌های مکانیکی نانوالیاف‌های الکتروریسی

ویژگی‌های مکانیکی از فاکتورهای مهم در انتخاب نوع بسته‌بندی برای کاربردهای غذایی است و دانستن اطلاعات کمی در مورد شاخص‌های مکانیکی (از جمله مقاومت کشسانی و درصد افزایش طول در لحظه پارگی) فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر جهت طراحی فرآیند بسته‌بندی و پیش‌بینی توانایی آن‌ها در حفظ یکپارچگی خود در طول استفاده به‌عنوان ماده بسته‌بندی بسیار مهم است [۳۷]؛ بنابراین، نانوالیاف الکتروریسی که قرار است به‌عنوان جایگزین در بسته‌بندی زیستی استفاده شوند، باید یکپارچگی ساختاری و/یا مکانیکی خود را در برابر انواع مختلف تنش‌های وارده حفظ نمایند. نتایج آزمون مقاومت کششی (TS) و درصد افزایش طول در لحظه پارگی (EAB) نانوالیاف‌های تهیه شده در جدول (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول (۲) ارائه شده است، میزان TS نانوالیاف‌های الکتروریسی‌شده CS/CIN/PCL در محدوده

اثر روان‌کننده گی CIN نسبت داده شود؛ در واقع ترکیبات روغنی و اسانس‌ها دارای رفتار لیپیدی با وزن مولکولی کم بوده که در بین زنجیره‌های پلیمری طولانی با وزن مولکولی بالا قرار گرفته و به‌عنوان روان‌کننده عمل می‌نمایند [۴۲].

محدود و ساختار فشرده‌تری ایجاد می‌کند، افزایش می‌دهد [۴۱]. همان‌طور که در جدول (۲) نشان داده شده است، میزان EAB نمونه‌ها نیز از ۲۴/۸۲٪ در مورد الیاف خالص CS/PCL به ۴۷/۶۴٪ برای نانوالیاف‌های CS/CIN(10%)/PCL افزایش یافته است که ممکن است به

جدول (۲) مقادیر مقاومت کششی (TS)، درصد افزایش طول در لحظه پارگی (EAB)، نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP) و زاویه تماس (CA°)

نانوالیاف‌های حاوی غلظت‌های مختلف CIN

**Table 2.** Tensile strength (TS), elongation-at-break (%EAB), water vapor permeability (WVP), and contact angle (CA°) values of CS/PCL nanofibers containing different amounts of CIN

الیاف Fiber	مقاومت کششی (MPa) TS	درصد افزایش طول (%) EAB	نفوذپذیری در برابر بخار آب (g mm/kPa h m <sup>2</sup> ) WVP		زاویه تماس (°) زمان = ۱۰ ثانیه
			زمان = ۱۰ ثانیه	زمان = ۰ ثانیه	
CS/PCL	9.06 ± 1.50 <sup>a</sup>	24.82 ± 0.16 <sup>a</sup>	0.146 ± 0.024 <sup>a</sup>	114.85 ± 1.30 <sup>a</sup>	117.37 ± 0.93 <sup>a</sup>
CS/CIN(3%)/PCL	11.18 ± 1.03 <sup>b</sup>	31.48 ± 0.45 <sup>b</sup>	0.289 ± 0.11 <sup>b</sup>	113.10 ± 3.76 <sup>b</sup>	111.20 ± 0.42 <sup>a</sup>
CS/CIN(5%)/PCL	11.27 ± 0.23 <sup>b</sup>	38.66 ± 3.25 <sup>c</sup>	0.231 ± 0.007 <sup>b</sup>	111.97 ± 0.92 <sup>b</sup>	115.20 ± 3.11 <sup>a</sup>
CS/CIN(10%)/PCL	11.76 ± 0.93 <sup>b</sup>	47.64 ± 4.06 <sup>d</sup>	0.573 ± 0.066 <sup>c</sup>	105.13 ± 4.27 <sup>b</sup>	111.10 ± 0.99 <sup>b</sup>

میانگین‌ها در هر ستون با حروف انگلیسی کوچک متفاوت دارای اختلاف معنی‌داری با هم هستند (P < ۰/۰۵). داده‌ها به صورت میانگین ± انحراف معیار ارائه شده‌اند.

[۲۸] در خصوص نانوالیاف ترکیبی CS/PCL حاوی CGA@HNT می‌باشد (یعنی ۰/۵۰۶ g mm/kPa h m<sup>2</sup>). علاوه بر این، مقادیر WVP به‌دست‌آمده برای نانوالیاف‌ها در مطالعه حاضر، کمتر از مقادیر گزارش‌شده در مورد فیلم‌های CS/PCL به‌دست‌آمده با شیوه قالب‌گیری حلال می‌باشد (g mm/kPa h m<sup>2</sup> ۰/۴۴) [۴۵]. نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد نانوالیاف‌های به‌دست‌آمده خاصیت ممانعت‌کنندگی نسبتاً مطلوبی در برابر بخار آب دارند و می‌توانند به‌عنوان مواد جدید در طراحی و ساخت مواد بسته‌بندی جدید استفاده شوند.

### ۸.۳. زاویه تماس سطح نانوالیاف‌های الکتروریسی (CA)<sup>۱</sup>

مواد بسته‌بندی زیستی ایده‌آل باید آب‌گریزی کافی برای حفظ یکپارچگی ساختاری خود در محیط مرطوب داشته

### ۷.۳. نفوذپذیری در مقابل بخار آب (WVP) نانوالیاف‌های الکتروریسی

چالش اصلی فیلم‌های مبتنی بر پلیمرهای زیستی، نفوذپذیری نسبتاً بالای آنها در برابر بخار آب است. از این رو، یکی از امیدوارکننده‌ترین رویکردها استفاده از فناوری نانو است [۴۳]. مقادیر WVP نانوالیاف‌های CS/CIN/PCL الکتروریسی بین ۰/۵۷۳-۰/۱۴۶ g mm/kPa h m<sup>2</sup> (جدول ۲) می‌باشد. همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود میزان WVP نانوالیاف‌ها با اضافه‌نمودن CIN افزایش می‌یابد. نرخ انتقال بخار به‌طور مستقیم با تخلخل نانوالیاف‌ها که از قطر الیاف ناشی می‌شود، متناسب است؛ در واقع، کاهش قطر الیاف منجر به کاهش اتصالات الیافی شده که به‌نوبه خود تخلخل الیاف و متعاقباً نرخ نفوذ بخار آب را افزایش می‌دهد [۴۴]؛ بنابراین نانوالیاف CS/CIN(10%)/PCL نرخ WVP بالاتری معادل ۰/۵۷۳ g mm/kPa h m<sup>2</sup> نشان داد که در تطابق با مقادیر WVP گزارش‌شده توسط زو و همکاران

1. Contact angle

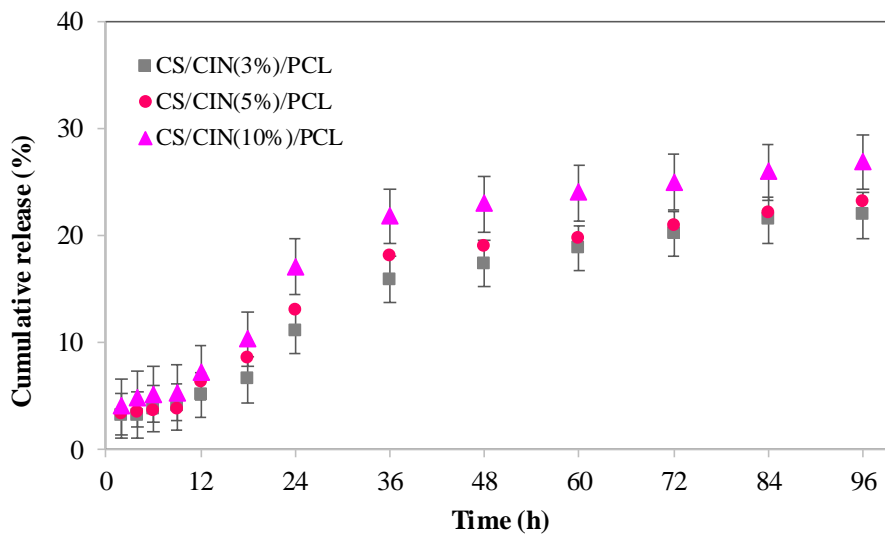


نانوالیاف که عموماً اتصال کمی با پلیمر دارد، نسبت داده می‌شود [۴۹]. بر طبق میگل و همکاران [۵۰]، جذب فیزیکی مولکول‌های زیستی به سطح نانوالیافها اغلب با رهایش انفجاری اولیه همراه است. رهایش انفجاری مشابه (حدود ۲۵٪ در ۲۴ h) توسط لی و همکاران [۵۱] برای اوژنول آزادشده از الیاف الکتروریسی PCL/ژلاتین گزارش شده است. سپس رهایش تجمعی به تدریج افزایش یافت قبل از اینکه به حالت ثابت برسد، از آنجایی که زمان طولانی‌تری برای رهایش CIN محبوس‌شده در هسته داخلی ماتریس نانوالیافی از طریق یک مسیر طولانی‌تر موردنیاز می‌باشد [۱]. به‌عنوان جمع‌بندی، یک الگوی رهایش دو فازی را می‌توان برای اسانس متصور بود که شامل یک فاز رهایش انفجاری اولیه است که می‌تواند مربوط به مولکول‌های CIN ساکن نزدیک به سطح باشد و یک فاز ثابت که نشان‌دهنده رهایش اسانس از قسمت مرکز/هسته الیاف می‌باشد. با این حال در پایان ۹۶ h، بیشتر CIN موجود در نانوالیاف‌های CS/PCL بدون رهایش باقی ماند (۷۸/۱-۷۳/۲٪) که نشان‌دهنده دوام اسانس در نانوالیاف‌های الکتروریسی می‌باشد. در مطالعه فهیمی راد و همکاران [۵۲]، میزان رهایش کورکومین از نانوالیاف PCL/CS در پایان ۴ و ۱۶ روز به ترتیب به حدود ۶۶/۵٪ و ۷۱٪ رسید. انتشار پایدار عوامل ضد میکروبی با نرخ کنترل‌شده از نانوالیافها یک مزیت محسوب می‌شود زیرا این فرآیند کلونیزاسیون باکتری‌ها را برای مدت زمان طولانی به حداقل می‌رساند [۱۵]؛ به عبارت دیگر، در مرحله رهایش آهسته، اسانس می‌تواند به آرامی انتشار یافته و بنابراین فعالیت ضد میکروبی آن برای مدت طولانی‌تری حفظ شود. به‌طور مشابه، کایاسی و همکاران [۵۳] نشان دادند کپسوله‌کردن اوژنول در کمپلکس پلی‌وینیل‌الکل/CD- $\gamma$  دوام عامل فعال را در نمونه الیاف افزایش داده و در نتیجه نانوالیاف‌های حاصله ممکن است در بسته‌بندی فعال مواد غذایی کاربرد داشته باشند.

باشند. زاویه تماس آب قابلیت خیس‌شوندگی سطح را نشان می‌دهد که با اندازه‌گیری زاویه تماس آب پس از برخورد قطره با سطح فیلم حاصل می‌شود؛ این شاخص به‌گونه‌ای برجسته میزان آبدوستی/آب‌گریزی سطح فیلمها را بیان می‌کند [۴۶]. به‌طور کلی هر چه میزان آبدوستی سطح کمتر شود، قطره سطح کمتری را اشغال نموده و زاویه تماس افزایش می‌یابد. همان‌طور که در جدول (۲) نشان داده شده است مقادیر زاویه تماس از صفر تا ۱۰ ثانیه برای نانوالیاف‌های الکتروریسی CS/PCL خالص و نانوالیاف‌های حاوی CIN در غلظت‌های مختلف افزایش یافته است. همان‌طور که در جدول (۲) نشان داده شده است، نانوالیاف CS/PCL خالص میزان زاویه تماس بیشتر از ۱۱۴ درجه را در همه زمان‌ها نشان می‌دهد که نشان‌دهنده ماهیت آب‌گریز مواد مبتنی بر PCL است [۴۷]؛ همچنین، اضافه نمودن CIN کمک زیادی به تغییر ماهیت نهم‌پذیری نانوالیافها نموده است. در مجموع، میزان زاویه تماس به‌دست‌آمده برای نمونه‌های الیافی در مطالعه حاضر به غیر از بسته‌بندی زیستی برای کاربردهای زیستی متعدد از جمله مهندسی بافت (مواد پانسمان زخم) نیز ایده‌آل می‌باشد [۳۰]. همچنین گزارش شده است که سطحی با آبدوستی قوی ممکن است چسبندگی باکتریایی را کاهش دهد [۴۸] که نشان‌دهنده پتانسیل استفاده به‌عنوان مواد بسته‌بندی ضد عفونت است.

### ۹.۳. مطالعه رهایش CIN از نانوالیاف CS/PCL

به‌منظور بررسی الگوی رهایش CIN و کسب اطلاعات اولیه در مورد میزان پایداری اسانس، درصد رهایش تجمعی CIN در سطوح ۳، ۵ و ۱۰٪ (وزنی/وزنی) از نانوالیاف CS/PCL با قرائت جذب در  $\lambda_{max} = 275$  nm اندازه‌گیری شد (شکل ۵). هریک از منحنی‌ها یک انتشار اولیه نسبتاً سریع را در ۲۴ h اول نشان دادند که عمدتاً به رهایش CIN چسبیده به سطح



شکل (۵) رهایش تجمعی CIN از نانوالیاف CS/PCL در غلظت‌های مختلف روغن. نوارهای خطا نشان‌دهنده انحراف استاندارد است.

Fig 5. Cumulative release of CIN from CS/PCL nanofibers at different oil concentrations. Error bars indicate standard deviation.

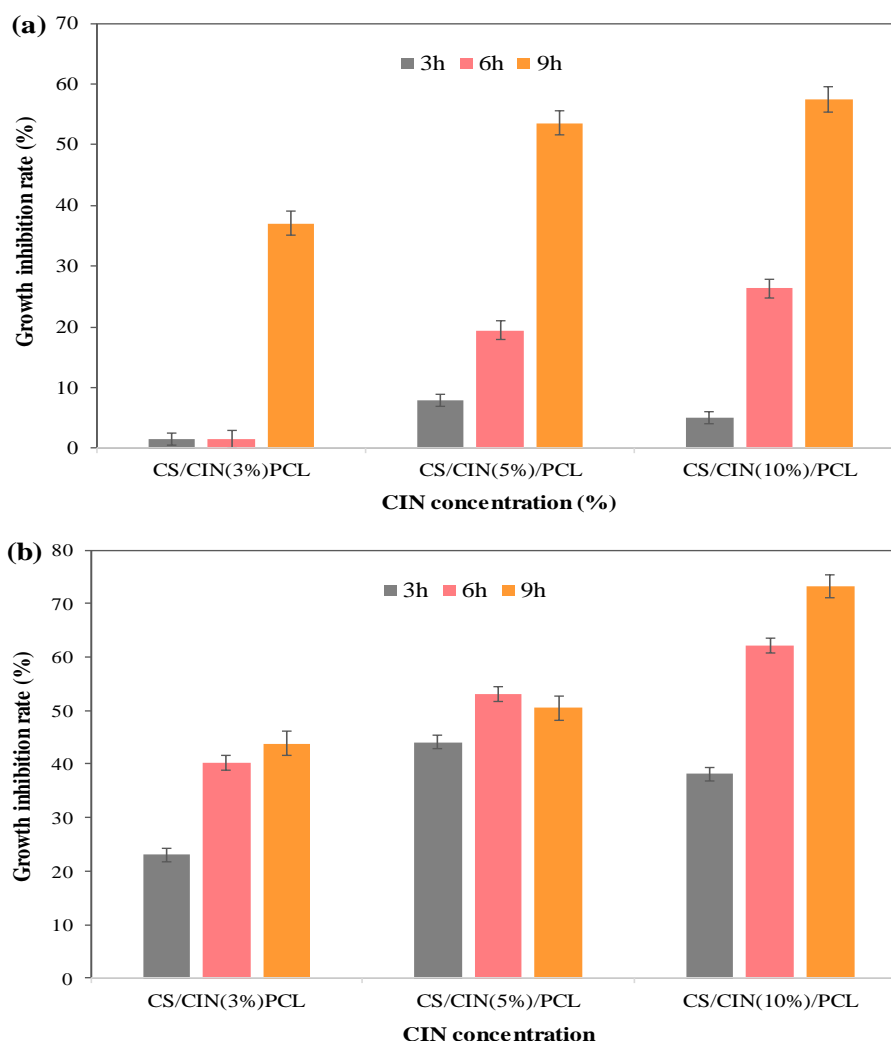
قابل مشاهده می‌باشد، نانوالیاف‌های حاوی ۳٪ CIN فعالیت ضد میکروبی محدودی در مقابل باکتری‌های مورد مطالعه به نمایش گذاشتند؛ اما با افزایش غلظت CIN تا سطح ۱۰٪ میزان کلونی باکتریایی به‌طور محسوسی کاهش یافت (شکل ۶). زو و همکاران [۲۸] اثر ضد میکروبی نانوالیاف CS/PCL حاوی غلظت‌های مختلف CGA@HNT (۲، ۴ و ۶٪) علیه باکتری گرم منفی *اشرشیاکلی* و باکتری گرم مثبت *استافیلوکوکوس اورئوس* در زمان‌های مختلف (۲-۲۴ h) مورد بررسی قرار دادند و دریافتند پس از ۲۴ h گرم‌خانه‌گذاری<sup>۲</sup>، میزان بازدارندگی نانوالیاف‌های الکتروریسی حاوی ۲، ۴ و ۶٪ CGA@HNT علیه باکتری گرم منفی *اشرشیاکلی* به ترتیب ۳۴/۴٪، ۴۳/۷٪ و ۵۰/۷٪ و نیز علیه باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* به ترتیب ۳۰/۳٪، ۳۳/۵٪ و ۳۹/۴٪ بوده است. همچنین باکتری گرم مثبت *لیستریا مونوسیتوژنز* مقاومت بیشتری نسبت به باکتری گرم منفی *اشرشیاکلی* در مقابل CIN نشان داد. طبق گزارش‌های متعدد، باکتری‌های گرم مثبت نسبت به باکتری‌های گرم منفی از حساسیت بالاتری در مقابل ترکیبات ضد میکروبی برخوردارند که به دلیل عدم حضور دیواره سلولی لیپوبلی ساکاریدی است [۵۵]. این دیواره در باکتری‌های

### ۱۰.۳. کارایی ضد باکتریایی نانوالیاف‌های الکتروریسی حاوی CIN به روش شمارش کلونی

یکی از مهم‌ترین ملزومات مواد بسته‌بندی پیشرفته بر مبنای نانوالیافها ممانعت و یا جلوگیری از رشد باکتریایی و کلونیزه‌شدن بر سطوح مواد غذایی می‌باشد [۱]. سینامالدهید (CIN) یکی از مولکول‌های جالب جهت توسعه عوامل ضد میکروبی در غذا به شمار می‌آید زیرا عملکرد مناسبی در برابر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی زیان‌بخش از خود نشان داده است. به هر حال مهم است فعالیت ضد میکروبی ترکیبات فعال پس از فرآیند الکتروریسی نیز حفظ گردد؛ بنابراین در مرحله پایانی تحقیق حاضر، فعالیت ضد میکروبی نانوالیاف CS/PCL حاوی سه سطح مختلف سینامالدهید در زمان‌های ۳، ۶ و ۹ علیه باکتری گرم مثبت *لیستریا مونوسیتوژنز* و باکتری گرم منفی *اشرشیاکلی* مورد ارزیابی قرار گرفت. نانوالیاف شاهد CS/PCL هیچ گونه فعالیت ضد باکتریایی علیه ریزسازواره‌های<sup>۱</sup> مورد مطالعه نشان نداد که می‌تواند به دلیل انتشار محدود CS از بستر نانوالیاف به محیط آگار باشد؛ بر طبق کما و همکاران [۵۴] فقط از رشد ریزسازواره‌هایی که در تماس مستقیم با مکان‌های فعال CS می‌باشند، جلوگیری می‌شود. همان‌طور که در شکل (۶)

مطالعه نیز در بین سه باکتری گرم‌مثبت مورد مطالعه، *استافیلوکوکوس اورئوس* حساس‌ترین باکتری به عصاره خالص اسانس دارچین و *لیستریا مونوسیتوژنز* مقاوم‌ترین شناخته شد؛ همچنین کیم و همکاران [۵۹] مشاهده نمودند *لیستریا مونوسیتوژنز* در مواجهه با ترکیبات فعال اسانس نسبت به باکتری‌های گرم منفی آزمایش شده در همان شرایط مانند *اشرشیاکلی* و *ویبریو ولنیفیکوس*<sup>۳</sup> مقاوم‌تر می‌باشد.

گرم‌منفی می‌تواند از ورود ترکیبات ضد میکروبی به غشای سیتوپلاسمی جلوگیری نماید [۵۶]. البته این مقاومت بالا در باکتری‌های گرم‌منفی ممکن است یک قاعده کلی نباشد؛ در همین راستا مطالعاتی وجود دارد که به مقاومت مشابه باکتری‌های گرم‌منفی و گرم‌مثبت و حتی در مواردی مقاومت اوآتارا و همکاران [۵۷] باکتری گرم‌مثبت *بروکوتریکس ترموسفاکتا*<sup>۱</sup> مقاومتی مشابه باکتری گرم‌منفی *سراشیا لیکوفاسینس*<sup>۲</sup> نشان داد. در مطالعه‌ی شان و همکاران [۵۸] بیشتر باکتری‌های گرم‌مثبت اشاره داشته است. برای مثال در



شکل (۶) نرخ مهار رشد (%) نانوالیاف CS/PCL حاوی غلظت‌های مختلف CIN نسبت به (a) *لیستریا مونوسیتوژنز* و (b) *اشرشیاکلی* در سه زمان انکوباسیون. نوارهای خطا نشان‌دهنده انحراف استاندارد می‌باشد.

**Fig 6.** The growth inhibition rate (%) of CS/PCL nanofibers at different CIN concentrations towards *L. monocytogenes* (a) and *E. coli* at three incubation times. Error bars indicate standard deviation.

کمتری در برابر بخار آب به نمایش گذاشتند. به علاوه، مقادیر زاویه تماس با گذشت زمان افزایش یافت. در آزمون رهائش با استفاده از طیف‌سنجی UV-vis، نانوالیاف CS/PCL نرخ رهائش کنترل‌شده CIN را نشان داد. نانوالیاف رهائش CS/CIN/PCL کارایی ضد باکتریایی مطلوبی در برابر باکتری‌های مدل غذایی نشان دادند که به دلیل فعالیت ضدباکتریایی CIN می‌باشد؛ بنابراین، نانوالیاف‌های الکتروریسی CS/CIN/PCL می‌توانند انتخابی نوآورانه برای طراحی و/یا ساخت نسل جدیدی از مواد بسته‌بندی ضد باکتریایی باشند.

#### تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

#### ۴. نتیجه‌گیری

نانوالیاف‌های الکتروریسی ضد میکروبی جدید CS/CIN/PCL با قطر الیاف  $167/4 \pm 20/4$  nm تا  $19/9 \pm 194/9$  با شیوه الکتروریسی ساخته شدند؛ افزودن CIN باعث کاهش قابل توجه ویسکوزیته و تولید الیاف نازک‌تر گردید. به علاوه، نتایج طیف‌سنجی FTIR مؤید تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربونیل موجود در زنجیره‌های PCL و گروه‌های عاملی CIN می‌باشد. دمانگاشت DSC نانوالیاف‌ها هم دمای ذوب ( $T_m$ ) و هم دمای تخریب ( $T_d$ ) را نشان می‌دهد که دلالت بر ماهیت نیمه‌بلورین پلیمرها دارد. استحکام مکانیکی نانوالیاف‌های به دست آمده نیز الزامات مورد نیاز مواد بسته‌بندی را برآورده می‌نماید. همچنین، نانوالیاف‌های ترکیبی CS/CIN/PCL در مقایسه با فیلم‌های بسته‌بندی تهیه‌شده به روش قالب‌گیری، مقادیر نفوذپذیری

#### منابع

- [1] Wang, H., Hao, L., Wang, P., Chen, M., Jiang, S., & Jiang, S. (2017). Release kinetics and antibacterial activity of curcumin loaded zein fibers. *Food Hydrocoll.*, 63, 437-446.
- [2] Celebioglu, A., Topuz, F., Yildiz, Z. I., & Uyar, T. (2019). One-step green synthesis of antibacterial silver nanoparticles embedded in electrospun cyclodextrin nanofibers. *Carbohydr Polym.*, 207, 471-479.
- [3] Cristescu, R., Visan, A., Socol, G., Surdu, A. V., Oprea, A. E., Grumezescu, A. M., et al. (2016). Antimicrobial activity of biopolymeric thin films containing flavonoid natural compounds and silver nanoparticles fabricated by MAPLE: A comparative study. *Appl. Surf. Sci.* 374, 290-296.
- [4] Hosseini, S. F., Ghaderi, J., & Gómez-Guillén, M. C. (2021). trans-Cinnamaldehyde-doped quadripartite biopolymeric films: Rheological behavior of film-forming solutions and biofunctional performance of films. *Food Hydrocoll.*, 112, 106339.
- [5] Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H. Hosseini, S. M. H. (2010). Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. *Food Chem.*, 120(1), 193-198.
- [6] Makwana, S., Choudhary, R., Dogra, N., Kohli, P., Haddock, J. (2014). Nanoencapsulation and immobilization of cinnamaldehyde for developing antimicrobial food packaging material. *LWT-Food Sci. Technol.*, 57(2), 470-476.
- [7] Rieger, K. A., & Schiffman, J. D. (2014). Electrospinning an essential oil: Cinnamaldehyde enhances the antimicrobial efficacy of chitosan/poly (ethylene oxide) nanofibers. *Carbohydr Polym.*, 113, 561-568.
- [8] Altan, A., Aytac, Z., Uyar, T. (2018). Carvacrol loaded electrospun fibrous films from zein and poly(lactic acid) for active food packaging. *Food Hydrocoll.*, 81, 48-59.
- [9] Weiss, J., Gaysinsky, S., Davidson, M., & McClements, J. (2009). Nanostructured encapsulation systems: food antimicrobials. In *Global issues in food science and technology* (pp. 425-479). Academic Press.
- [10] Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2007). Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46(30), 5670-5703.
- [11] Sill, T. J., & von Recum, H. A. (2008). Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29(13), 1989-2006.
- [12] Aytac, Z., Ipek, S., Durgun, E., Tekinay, T. and Uyar, T. (2017). Antibacterial electrospun zein nanofibrous web encapsulating thymol/cyclodextrin-inclusion complex for food packaging. *Food Chem.*, 233, 117-124.
- [13] Melendez-Rodriguez, B., Castro-Mayorga, J. L., Reis, M. A., Sammon, C., Cabedo, L., Torres-Giner, S., et al. (2018). Preparation and characterization of

- electrospun food biopackaging films of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) derived from fruit pulp biowaste. *Front. Sustain. Food Syst.* 2, 38.
- [14] Alehosseini, A., Gómez-Mascaraque, L. G., Martínez-Sanz, M., & López-Rubio, A. (2019). Electrospun curcumin-loaded protein nanofiber mats as active/bioactive coatings for food packaging applications. *Food Hydrocoll.*, 87, 758-771.
- [15] Panthi, G., Park, M., Kim, H. Y., & Park, S. J. (2015). Electrospun polymeric nanofibers encapsulated with nanostructured materials and their applications: a review. *J. Ind. Eng. Chem.* 24, 1-13.
- [16] Shalumon, K. T., Anulekha, K. H., Girish, C. M., Prasanth, R., Nair, S. V., & Jayakumar, R. (2010). Single step electrospinning of chitosan/poly (caprolactone) nanofibers using formic acid/acetone solvent mixture. *Carbohydr Polym.*, 80(2), 413-419.
- [17] Liverani, L., Lacina, J., Roether, J. A., Boccardi, E., Killian, M. S., Schmuki, P., et al. (2018). Incorporation of bioactive glass nanoparticles in electrospun PCL/chitosan fibers by using benign solvents. *Bioact. Mater.* 3(1), 55-63.
- [18] Ramalingam, R., Dhand, C., Leung, C. M., Ong, S. T., Annamalai, S. K., Kamruddin, M., et al. (2019). Antimicrobial properties and biocompatibility of electrospun poly- $\epsilon$ -caprolactone fibrous mats containing *Gymnema sylvestre* leaf extract. *Mater. Sci. Eng. C.* 98, 503-514.
- [19] Ardekani-Zadeh, A. H., & Hosseini, S. F. (2019). Electrospun essential oil-doped chitosan/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) hybrid nanofibrous mats for antimicrobial food biopackaging exploits. *Carbohydr Polym.*, 223, 115108.
- [20] Rieger, K. A., & Schiffman, J. D. (2014). Electrospinning an essential oil: Cinnamaldehyde enhances the antimicrobial efficacy of chitosan/poly (ethylene oxide) nanofibers. *Carbohydr Polym.*, 113, 561-568.
- [21] Qian, Y., Zhang, Z., Zheng, L., Song, R. and Zhao, Y. (2014). Fabrication and characterization of electrospun polycaprolactone blended with chitosan-gelatin complex nanofibrous mats. *J. Nanomater.* 2014, p.1.
- [22] ASTM. (2009). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting (D 882-09). Philadelphia, PA, USA.
- [23] ASTM. (2005). Standard test method for water vapour transmission of materials (E 96-05). Philadelphia, PA, USA.
- [24] Yao, Z. C., Chang, M. W., Ahmad, Z. & Li, J. S. (2016). Encapsulation of rose hip seed oil into fibrous zein films for ambient and on demand food preservation via coaxial electrospinning. *J. Food Eng.* 191, 115-123.
- [25] Deng, L., Kang, X., Liu, Y., Feng, F., & Zhang, H. (2017). Effects of surfactants on the formation of gelatin nanofibres for controlled release of curcumin. *Food Chem.*, 231, 70-77.
- [26] Van der Schueren, L., Steyaert, I., De Schoenmaker, B., & De Clerck, K. (2012). Polycaprolactone/chitosan blend nanofibres electrospun from an acetic acid/formic acid solvent system. *Carbohydr Polym.*, 88(4), 1221-1226.
- [27] Aydogdu, A., Sumnu, G., & Sahin, S. (2019). Fabrication of gallic acid loaded Hydroxypropyl methylcellulose nanofibers by electrospinning technique as active packaging material. *Carbohydr Polym.*, 208, 241-250.
- [28] Zou, Y., Zhang, C., Wang, P., Zhang, Y., & Zhang, H. (2020). Electrospun chitosan/polycaprolactone nanofibers containing chlorogenic acid-loaded halloysite nanotube for active food packaging. *Carbohydr Polym.*, 247, 116711.
- [29] Tampau, A., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2018). Release kinetics and antimicrobial properties of carvacrol encapsulated in electrospun poly-( $\epsilon$ -caprolactone) nanofibres. Application in starch multilayer films. *Food Hydrocoll.*, 79, 158-169.
- [30] Kanani, A. G., & Bahrami, S. H. (2011). Effect of changing solvents on poly ( $\epsilon$ -caprolactone) nanofibrous webs morphology. *J. Nanomater.* 2011, 31.
- [31] De Silva, R. T., Dissanayake, R. K., Mantilaka, M. P. G., Wijesinghe, W. S. L., Kaleel, S. S., Premachandra, T. N., ... & de Silva, K. N. (2018). Drug-loaded halloysite nanotube-reinforced electrospun alginate-based nanofibrous scaffolds with sustained antimicrobial protection. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10(40), 33913-33922.
- [32] Ghorbani, F. M., Kaffashi, B., Shokrollahi, P., Seyedjafari, E., & Ardeshiryajimi, A. (2015). PCL/chitosan/Zn-doped nHA electrospun nanocomposite scaffold promotes adipose derived stem cells adhesion and proliferation. *Carbohydr Polym.*, 118, 133-142.
- [33] Koosha, M., & Mirzadeh, H. (2015). Electrospinning, mechanical properties, and cell behavior study of chitosan/PVA nanofibers. *J. Biomed. Mater. Res A.* 103(9), 3081-3093.
- [34] Xue, J., He, M., Liu, H., Niu, Y., Crawford, A., Coates, P. D., et al. (2014). Drug loaded homogeneous electrospun PCL/gelatin hybrid nanofiber structures for anti-infective tissue regeneration membranes. *Biomaterials*, 35(34), 9395-9405.
- [35] Fadaie, M., Mirzaei, E., Geramizadeh, B. & Asvar, Z. (2018). Incorporation of nanofibrillated chitosan into electrospun PCL nanofibers makes





- scaffolds with enhanced mechanical and biological properties. *Carbohydr Polym.*, 199, 628-640.
- [36] Shi, R., Geng, H., Gong, M., Ye, J., Wu, C., Hu, X., et al. (2018). Long-acting and broad-spectrum antimicrobial electrospun poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/gelatin micro/nanofibers for wound dressing. *J. Colloid Interface Sci.* 509, 275-284.
- [37] Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., & Oromiehie, A. (2011). Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefirin. *Carbohydr. Polym.*, 84(1), 477-483.
- [38] Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M., & Farahmandghavi, F. (2015). Fabrication of bionanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. *Food Hydrocoll.*, 44, 172-182.
- [39] Zaman, H. U., & Beg, M. D. H. (2015). Improvement of physico-mechanical, thermomechanical, thermal and degradation properties of PCL/gelatin biocomposites: Effect of gamma radiation. *Radiat. Phys. Chem.* 109, 73-82.
- [40] Zhang, L., Liu, Z., Sun, Y., Wang, X., & Li, L. (2020). Effect of  $\alpha$ -tocopherol antioxidant on rheological and physicochemical properties of chitosan/zein edible films. *LWT*, 118, 108799.
- [41] Chen, H., Hu, X., Chen, E., Wu, S., McClements, D. J., Liu, S., ... & Li, Y. (2016). Preparation, characterization, and properties of chitosan films with cinnamaldehyde nanoemulsions. *Food Hydrocoll.*, 61, 662-671.
- [42] Reshmi, C. R., Sundaran, S. P., Juraij, A., & Athiyathil, S. (2017). Fabrication of superhydrophobic polycaprolactone/beeswax electrospun membranes for high-efficiency oil/water separation. *RSC Adv.* 7(4), 2092-2102.
- [43] Hosseini, S. F., & Gómez-Guillén, M. C. (2018). A state-of-the-art review on the elaboration of fish gelatin as bioactive packaging: Special emphasis on nanotechnology-based approaches. *Trends Food Sci. Technol.* 79, 125-135.
- [44] Liu, F., Guo, R., Shen, M., Wang, S., & Shi, X. (2009). Effect of processing variables on the morphology of electrospun poly [(lactic acid)-co-(glycolic acid)] nanofibers. *Macromol. Mater. Eng.* 294(10), 666-672.
- [45] Joseph, C. S., Prashanth, K. H., Rastogi, N. K., Indiramma, A. R., Reddy, S. Y., & Raghavarao, K. S. M. S. (2011). Optimum blend of chitosan and poly( $\epsilon$ -caprolactone) for fabrication of films for food packaging applications. *Food Bioproc Tech.* 4(7), 1179-1185.
- [46] Rhim, J. W., Wang, L. F., & Hong, S. I. (2013). Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. *Food Hydrocoll.*, 33(2), 327-335.
- [47] Hong, S., & Kim, G. (2011). Fabrication of electrospun polycaprolactone biocomposites reinforced with chitosan for the proliferation of mesenchymal stem cells. *Carbohydr Polym.*, 83(2), 940-946.
- [48] Ko, J., Cho, K., Han, S. W., Sung, H. K., Baek, S. W., Koh, W. G., et al. (2017). Hydrophilic surface modification of poly(methyl methacrylate)-based ocular prostheses using poly(ethylene glycol) grafting. *Colloids Surf. B.* 158, 287-294.
- [49] Farahmandghavi, F., Imani, M., & Hajiesmaelian, F. (2019). Silicone matrices loaded with levonorgestrel particles: Impact of the particle size on drug release. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 49, 132-142.
- [50] Miguel, S. P., Sequeira, R. S., Moreira, A. F., Cabral, C. C., Mendonça, A. G., Ferreira, P., et al. (2019). An overview of electrospun membranes loaded with bioactive molecules for improving the wound healing process. *Eur J Pharm Biopharm.* 139, 1-22.
- [51] Li, Z., Zhou, P., Zhou, F., Zhao, Y., Ren, L., & Yuan, X. (2018). Antimicrobial eugenol-loaded electrospun membranes of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/gelatin incorporated with REDV for vascular graft applications. *Colloids Surf. B.* 162, 335-344.
- [52] Fahimirad, S., Abtahi, H., Satei, P., Ghaznavi-Rad, E., Moslehi, M., & Ganji, A. (2021). Wound healing performance of PCL/chitosan based electrospun nanofiber electrospayed with curcumin loaded chitosan nanoparticles. *Carbohydr Polym.*, 259, 117640.
- [53] Kayaci, F., Ertas, Y., & Uyar, T. (2013). Enhanced thermal stability of eugenol by cyclodextrin inclusion complex encapsulated in electrospun polymeric nanofibers. *J. Agric. Food Chem.*, 61 (34), 8156-8165.
- [54] Coma, V., Martial-Gros, A., Garreau, S., Copinet, A., Salin, F., & Deschamps, A. (2002). Edible antimicrobial films based on chitosan matrix. *J. Food Sci.* 67, 1162-1169.
- [55] Burt, S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods-a review. *Int. J. Food Microbiol.* 94, 223-253.
- [56] Bozin, B., Mimica-Dukic, N., Samojlik, I., & Jovin, E. (2007). Antimicrobial and antioxidant properties of rosemary and sage (*Rosmarinus officinalis* L. and *Salvia officinalis* L., Lamiaceae) essential oils. *J. Agric. Food Chem.*, 55(19), 7879-7885.
- [57] Ouattara, B., Simard, R. E., Holley, R. A., Piette, G. J. P., & Bégin, A. (1997). Antibacterial activity of selected fatty acids and essential oils against six meat

spoilage organisms. *Int. J. Food Microbiol.* 37(2-3), 155-162.

[58] Shan, B., Cai, Y. Z., Brooks, J. D., & Corke, H. (2007). The in vitro antibacterial activity of dietary spice and medicinal herb extracts. *Int. J. Food Microbiol.* 117(1), 112-119.

[59] Kim, J. M., Marshall, M. R., Cornell, J. A., III, J. P., & Wei, C. I. (1995). Antibacterial activity of carvacrol, citral, and geraniol against *Salmonella typhimurium* in culture medium and on fish cubes. *J. Food Sci.* 60(6), 1364-1368.

*Research Article*  
**Electrospinning of cinnamaldehyde in chitosan/poly( $\epsilon$ -caprolactone) hybrid nanofibers: the investigation of physicomaterial, structural, and antimicrobial properties for food biopackaging exploits**

**Arezo Ghazaghi<sup>1</sup>, Seyed Fakhreddin Hosseini<sup>2\*</sup>, Masoud Rezaei<sup>3</sup>**

**1. M.Sc. Graduate, Department of Seafood Processing, Faculty of Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor**

**2. Associate Professor, Department of Seafood Processing, Faculty of Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor**

**3. Professor, Department of Seafood Processing, Faculty of Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor**

**Abstract**

The development of antimicrobial electrospun nanofibrous mats is one of the most recent trends in the field of food biopackaging. Herein, novel antimicrobial fibrous mats consisting of blend electrospun chitosan (CS)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) embedded with cinnamaldehyde (CIN) were fabricated *via* an electrospinning approach and investigated. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) manifested that as-spun fibers were well-oriented with uniform diameters along their lengths. The physical interactions and hydrogen bonding between CS/PCL and CIN were verified by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy. This novel hybrid mat demonstrated excellent mechanical strength of  $11.7 \pm 0.93$  MPa (CS/CIN(10%)/PCL) and achieved good water vapor barrier (WVP) performance. *In vitro* release assay also revealed that most of CIN loaded fiber mats were remained (73.2-78.1%) after 96h, demonstrating their durability. Furthermore, the electrospun nanofibrous mats containing the highest amount of CIN (CS/CIN(10%)/PCL) exhibited distinctive antibacterial activity towards Gram-positive *Listeria monocytogenes* and Gram-negative *Escherichia coli* bacteria. This study gives insights to design new fiber-based antimicrobial nanomaterials of interest in food packaging exploits.

**Keywords: Electrospinning; Chitosan; Poly( $\epsilon$ -caprolactone); Cinnamaldehyde; Electrospun nanofibers; Antimicrobial packaging**

---

\* Corresponding author: hosseinisf@modares.ac.ir.