

The Effect of ZnO Nanoparticles on Physicochemical and Antioxidant Properties of Films Based on Gelatin and Russian Olive Flour

MAHSA NOURADDINI¹, FOROGH MOHTARAMI^{2*}, MOHSEN ESMAILI³

1. Graduated MSc student, Food science and technology department, Agricultural faculty, Urmia University, Urmia, Iran.

2. Assistant Professor, Food science and technology department, Agricultural faculty, Urmia University, Urmia, Iran.

3. Professor, Food science and technology department, Agricultural faculty, Urmia University, Urmia, Iran.

ABSTRACT

In this study, edible films based on gelatin - russian olive flour (*Elaeagnus angustifolia* L.) incorporated with ZnO nanoparticles (2, 4 and 6% w/w) were investigated. The thickness, solubility, water vapor permeability, elongation to breakpoint of films with ZnO were higher than control ones. Color measurement of the edible films indicated that increasing the percent of ZnO nanoparticles, decreased the brightness (L^*) and transparency and increased the a^* and b^* parameters of films ($P < 0.05$). In general, adding nanoparticles up to 4% increased the antioxidant capacity of the films compared to the control sample. Morphology images of the films showed that with the addition of ZnO the surface of the films was rougher compared to the control sample. Moreover, ZnO nanoparticles decreased the biodegradability of films. In general, films based on gelatin and russian olive flour with 2% ZnO are suitable films with good physical and chemical properties for food packaging.

Keywords: Mechanical properties, antioxidant activity, Biodegradable film

بررسی اثر نانو ذرات اکسید روی بر خواص فیزیکوشیمیایی و آنتی‌اکسیدانی فیلم‌های بر پایه آرد سنجد و ژلاتین

مهسا نورالدینی^۱، فروغ محترمی^{۲*}، محسن اسمعیلی^۳

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲. استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۳. استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۲۹ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۳/۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۳/۲۵)

چکیده

در این پژوهش، فیلم‌های بر پایه ژلاتین- آرد سنجد حاوی نانو ذرات اکسید روی (۰، ۲، ۴ و ۶٪ وزنی/وزنی) مورد مطالعه قرار گرفت. ضخامت، حلالیت، نفوذ پذیری به بخار آب، ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم‌های حاوی نانو ذرات اکسید روی، بیشتر از فیلم‌های شاهد بود. با افزایش درصد نانو ذرات اکسید روی، میزان روشنایی (L^*) و شفافیت فیلم‌ها کاهش و پارامترهای قرمزی (a^*) و زردی (b^*) افزایش یافت ($P < 0.05$). به طور کلی با افزودن نانو ذرات تا سطح ۴٪ ظرفیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها را نسبت به نمونه شاهد افزایش داد ($P < 0.05$). تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که افزودن نانو ذرات موجب ایجاد سطحی زبر و نامنظم نسبت به فیلم‌های شاهد شد. علاوه بر آن، افزودن نانو ذرات اکسید روی، موجب کاهش زیست تخریب‌پذیری فیلم‌ها گردید. مطابق نتایج حاصل شده، فیلم‌های حاوی ۲٪ نانو ذرات اکسید روی، فیلمی مناسب با خواص فیزیکوشیمیایی مطلوب برای بسته‌بندی محصولات غذایی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: خواص مکانیکی، فعالیت آنتی‌اکسیدانی، فیلم زیست تخریب‌پذیر

مقدمه

افزایش نگرانی در مورد مواد زیست تخریب‌ناپذیر و مشکلات جدی در دفع زباله موجب افزایش تمایل در سراسر جهان برای تولید محصولات سازگار با محیط زیست شده است (Voon et al., 2012). در سال‌های اخیر، پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر حاصل از منابع تجدید پذیر مانند ضایعات صنایع کشاورزی و دریایی به عنوان جایگزینی پایدار برای پلیمرهای نفتی محسوب می‌شوند (Tao et al., 2018). فیلم‌های خوراکی زیست تخریب‌پذیر می‌توانند از تخریب کیفیت محصولات غذایی جلوگیری کرده و زمان ماندگاری آن‌ها را با ممانعت از انتقال رطوبت، اکسیژن، چربی‌ها و طعم‌ها افزایش دهند. مواد در دسترس برای تشکیل فیلم‌ها شامل پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و لیپیدها و ترکیبی از آن‌ها می‌باشند (Khazaei et al., 2014).

ژلاتین پروتئینی است که از هیدرولیز کلاژن موجود در استخوان‌ها، پوست و بافت‌های پیوندی حیوانات خشکی و دریایی بدست می‌آید (Tao et al., 2018). از میان منابع پروتئینی، قابلیت ژلاتین به طور گسترده برای تشکیل فیلم و پوششی برای محافظت ماده غذایی از خشکی، نور و اکسیژن مورد مطالعه قرار گرفته است (Hosseini et al., 2015). با این حال، در استفاده از

فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه ژلاتین محدودیت‌هایی مانند مقاومت کششی کم و حلالیت بالا در آب وجود دارد؛ که اخیراً برای بهبود خواص مکانیکی و ممانعتی فیلم‌های ژلاتین مواد جدیدی تحت عنوان نانوکمپوزیت‌های زیستی (تقویت ماتریکس پلیمر با نانو ذره‌ها) معرفی شده‌اند (Hosseini et al., 2015). مواد نانوکامپوزیتی به آن دسته از مواد اطلاق می‌شود که فاز تقویت‌کننده آن دارای ابعاد در مقیاس یک تا صد نانومتر باشد. تقویت‌کننده‌های نانومتری به دلیل ابعاد بسیار کوچک و سطح بسیار بالا در مقایسه با تقویت‌کننده‌های معمولی در سطح بارگذاری کمتر، باعث بهبود خواص مورد نظر می‌شوند (Pournasir et al., 2016). اخیراً به علت توانایی مواد آلی مانند فلزات و اکسیدهای فلزی در مقاومت به شرایط سخت فرایند موجب تمرکز محققان در زمینه نانو تکنولوژی شده است. در میان اکسیدهای فلزی، اکسید روی، اکسید تیتانیوم، اکسید منیزیم و اکسید کلسیم به علت امن بودن برای حیوانات و انسان بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند (Nafchi et al., 2012). اکسید روی نانوذره‌ای سازگار با محیط زیست، غیرسمی برای سلول‌های انسانی با خواص ویژه‌ای مانند شفافیت نوری، پایداری شیمیایی و فتوشیمیایی و هدایت حرارتی بالا می‌باشد. این نانوذرات به طور

با این مقدار پروتئین و کربوهیدرات توانایی تولید فیلم را داشتند. بر اساس مطالعات صورت گرفته تاکنون تحقیقی در مورد تأثیر نانو ذرات اکسید روی بر فیلم‌های بر پایه ژلاتین و آرد سنجد صورت نگرفته است. هدف از این پژوهش، بررسی تأثیر نانو ذرات اکسید روی در درصد‌های مختلف بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی فیلم‌های خوراکی تهیه شده بر پایه ژلاتین و آرد سنجد می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

آرد سنجد تهیه شده از تمام بخش‌های میوه سنجد (شامل پوسته، گوشته و هسته) از بازار محلی ارومیه تهیه گردید. ژلاتین از شرکت سیگما (آمریکا) و گلیسرول با درجه خلوص ۹۹/۵٪، کلسیم سولفات، کلسیم نترات، پتاسیم سولفات از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند. نانو ذرات اکسید روی متشکل از ۸۰/۳۴٪ روی و ۱۹/۶٪ اکسیژن با قطر متوسط ۶۵ nm، دانسیته ۵۶۰۰ kg/m³، درجه ذوب ۱۹۷۵°C و دمای جوش ۲۳۶۰°C از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان (مشهد) خریداری شد.

روش تهیه فیلم

محلول فیلم‌ها با حل کردن مجزای ۳٪ (وزنی/حجمی) آرد سنجد در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲٪ (وزنی/حجمی) ژلاتین در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حاصل شد؛ که محلول آرد سنجد به مدت ۱ ساعت در دمای محیط روی همزن مغناطیسی همزده شد و سپس برای حذف مواد نامحلول موجود، محلول حاصل با کاغذ صافی صاف شد. محلول ژلاتین نیز به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰°C روی همزن مغناطیسی همزده شد. سپس محلول آرد سنجد و ژلاتین مخلوط شده و به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی همزده شدند. نانو ذرات اکسید روی نیز در سطوح ۲، ۴، ۶٪ (وزنی/وزنی، بر اساس وزن ماده خشک) به مخلوط حاصل افزوده شدند. محلول نانوذرات اکسید روی در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت یک ساعت و در دمای محیط روی همزن مغناطیسی همزده شد، سپس به مدت ۲ ساعت در حمام فراصوت قرار داده شد. در نهایت، محلول نانو ذرات نیز به ترکیب آرد سنجد و ژلاتین افزوده شده و محلول نهایی فیلم به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آب گرم دمای ۸۵°C قرار داده شد و پس از رسیدن دمای محلول فیلم به دمای محیط، ۱۰٪ گلیسرول (وزنی/وزنی، بر اساس وزن ماده خشک) به عنوان پلاستی‌سایزر به محلول اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط روی همزن مغناطیسی همزده شد.

گسترده در سلول‌های خورشیدی، دیوده‌های نیمه هادی، سنسورها، سرامیک‌ها، کاتالیزورها مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین نانو ذرات اکسید روی دارای اثر ضد میکروبی، مقاوم به اشعه فرابنفش و قابلیت تقویت نانو کامپوزیت‌ها می‌باشد (Zahedi et al., 2017). به طور کلی، اکسید روی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مطلوب بسیاری مانند پایداری شیمیایی، سازگاری با محیط زیست، پایداری زیاد در برابر نور، قیمت ارزان، ظاهر سفید و مقاومت به اشعه فرابنفش را دارد (Pournasir et al., 2016).

Arfat et al., (2015) با افزودن اسانس برگ ریحان و نانو ذرات اکسید روی به فیلم‌های بر پایه ژلاتین مشاهده کردند که خواص مکانیکی، خواص ممانعتی بخار آب و همچنین پایداری حرارتی فیلم‌های حاوی نانو ذره نسبت به فیلم‌های شاهد بهبود یافتند.

Shankar et al., (2014) مشاهده کردند که افزودن نانو ذرات اکسید روی به فیلم‌های بر پایه ژلاتین موجب افزایش مقاومت به اشعه ماوراء بنفش و همچنین موجب کاهش مقاومت کششی، سفتی و خواص ممانعتی بخار آب شد.

Marvizadeh et al., (2017) با بررسی اثر نانو ذرات اکسید روی بر فیلم‌های بر پایه نشاسته تاپیوکا و ژلاتین مشاهده کردند که افزودن نانو ذره موجب خاصیت آب‌گریزی فیلم خوراکی شد. همچنین ازدیاد طول تا نقطه شکست و نفوذپذیری به اکسیژن فیلم‌ها نیز کاهش یافت.

سنجد با نام علمی *Elaeagnus angustifolia* L. از خانواده Elaeagnaceae بوده و قابلیت رشد در شرایط آب و هوایی مختلف را داراست. سنجد، میوه‌های بیضی شکل قرمز تا قهوه‌ای رنگ داشته و بومی نواحی شمال آسیا و اروپا و شمال آمریکا می‌باشد (Zaree et al., 2016). آرد سنجد دارای ارزش تغذیه‌ای بالا به علت داشتن پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها، ویتامین‌ها، مواد معدنی، ترکیبات فنولیک، آنتی‌اکسیدان‌ها و فیبرها می‌باشد. همچنین مطالعات فیتوشیمیایی نشان داده‌اند که سنجد غنی از فلاونوئیدها، فنولیک اسیدها و ویتامین‌ها می‌باشد (Öztürk et al., 2018). در طب سنتی، از سنجد برای درمان آسم، اسهال، تب، نفخ، زردی، تهوع و استفراغ استفاده می‌شد (Khan et al., 2016). آرد سنجد حاوی مقدار قابل توجهی پروتئین (۸٪)، چربی (۲۰/۱٪) و کربوهیدرات (۴۸/۹٪) است (Khaki rizi et al., 2012). از آنجا که پروتئین، کربوهیدرات و چربی ترکیبات اصلی فیلم‌ساز می‌باشند، بنابراین به نظر می‌رسد که آرد سنجد می‌تواند در تهیه فیلم‌های خوراکی و زیست تخریب‌پذیر مورد استفاده قرار گیرد. همچنین آردهایی مانند آرد بادمجان (Nouraddini et al., 2018) برنج (Dias et al., 2010)، آمارانت (Tapia Blacido et al., 2011)

خشک گردیدند (Nafchi et al., 2017). درصد حلالیت در آب فیلم‌ها مطابق معادله زیر محاسبه گردید:

$$\text{حلالیت (\%)} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

که W_i و W_f به ترتیب وزن اولیه و وزن نهایی نمونه‌های فیلم هستند.

نفوذپذیری به بخار آب

نفوذپذیری به بخار آب^۱ (WVP) فیلم‌ها مطابق روش ASTM E96 اندازه‌گیری شد (ASTM, 1995). برای انجام آزمون نمونه فیلم‌ها بریده شده و در قسمت درب ویال‌های حاوی ۳ گرم کلسیم سولفات (RH=۰٪) قرار داده شدند. ویال‌ها پس از توزین اولیه، در دسیکاتور حاوی پتاسیم سولفات (RH=۹۷٪) جای گرفتند. سپس، مقدار بخار آب منتقل شده از فیلم توسط کلسیم سولفات جذب شده، از روی وزن اضافه شده بر ویال‌ها تعیین شد. ویال‌ها به مدت ۷۲ ساعت در فواصل زمانی معین وزن شدند. سرعت انتقال بخار آب (WVTR: g/m²h) از روی شیب حاصل از آنالیز رگرسیون مقدار رطوبت منتقل شده در سطح فیلم در مدت زمان معین محاسبه گردید. سپس WVTR^۲ فیلم‌ها برای محاسبه نفوذپذیری به بخار آب استفاده شد.

$$WVTR = \frac{\Delta w}{\Delta t} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$WVP = \frac{WVTR \times x}{\Delta P} \quad (\text{رابطه ۳})$$

که WVP برابر ضریب نفوذپذیری (g.mm/m².Pa.s)، A برابر مساحت فیلم (m²)، x برابر ضخامت فیلم (mm) و ΔP برابر اختلاف فشار بخار آب بین سطح درونی و بیرونی فیلم در ویال‌ها ($\Delta P = 3169$ Pa) می‌باشد.

رنگ‌سنجی

جهت تعیین رنگ سطحی نمونه‌های فیلم از دستگاه رنگ‌سنج (Minolta CR300 Series, Minolta Camera Co. Ltd., CIE, Osaka, Japan) استفاده شد. نتایج به صورت روشنی-تاریکی (L^*)، سبز-قرمز (a^*) و آبی-زرد (b^*) بیان شدند. با رابطه‌ی زیر مقادیر کل اختلاف رنگ (ΔE) نمونه‌ها محاسبه گردید.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{رابطه ۴})$$

که Δa ، ΔL و Δb تفاوت بین پارامترهای رنگ مربوط به نمونه‌ها و پارامترهای صفحه سفید استاندارد (۹۷/۳۹) L^* ، $a^* = -5/11$ و $b^* = 7/16$ می‌باشند.

اندازه‌گیری کدورت

برای اندازه‌گیری مقدار کدورت فیلم‌ها نیز از معادله هان و فلوروس و دستگاه اسپکتروفتومتری مرئی-فرابنفش (T60 UV-Visible)

سپس محلول به مدت ۲۰ دقیقه در هموژنایزر اولتراسونیک (KND-1200 UH1-011, Iran) (۱۲۰۰ وات و ۲۰ کیلوهرتز) قرار داده شد. در نهایت ۳۰ میلی‌لیتر از هر محلول درون پلیت‌های پلی‌استایرنی (قطر ۱۰ سانتی‌متر) ریخته و به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط خشک شدند. فیلم‌های خشک شده از پلیت‌ها جدا شده و به مدت ۴۸ ساعت قبل از انجام آزمون‌ها در دسیکاتور حاوی کلسیم نیترات (RH=۵۵٪) در دمای محیط مشروط شدند. همه آزمون‌ها در سه تکرار انجام شد (Kanmani and Rhim, 2014a).

آزمون‌ها

تمامی آزمون‌ها در دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه انجام گردید و آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی در دانشگاه محقق اردبیلی انجام شد.

آنالیز شیمیایی آرد سنج

آرد سنج پس از خریداری با استفاده از الک با مش ۶۰ (۲۵۰ میکرومتر) الک شد، سپس آزمون‌های تعیین میزان خاکستر، رطوبت، پروتئین، چربی، فیبر خام مطابق استاندارد AOAC بر روی آرد سنج کامل و آرد سنج پس از حذف مواد جامد نامحلول انجام شد (AOAC, 2000). میزان کربوهیدرات نیز از تفاضل مجموع خاکستر، رطوبت، پروتئین و چربی از ۱۰۰ بدست آمد.

اندازه‌گیری خواص فیزیکی آرد سنج

میزان تورم آرد سنج، قابلیت جذب آب آرد، قابلیت جذب روغن توسط آرد نیز مطابق روش (AOAC, 2000) انجام گرفت.

ضخامت و چگالی

ضخامت فیلم‌ها به وسیله میکرومتر دیجیتالی (Mitutoyo No. 293-766, Tokyo, Japan) با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر در ۱۰ نقطه تصادفی از هر نمونه فیلم اندازه‌گیری شد (Hosseini, Rezaei et al., 2015). تعیین چگالی فیلم‌ها نیز از روی وزن و حجم نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نمونه فیلم‌ها با اندازه ۲×۲ cm² بریده شده و وزن شدند. حجم فیلم‌ها نیز از روی مساحت و ضخامت نمونه فیلم‌ها تعیین شد (Jafarzadeh et al., 2017).

انحلال پذیری

برای اندازه‌گیری حلالیت در آب فیلم‌ها نمونه فیلم‌ها به قطعات ۲×۲ cm² بریده شده و توزین گردیدند. فیلم‌های توزین شده در ۳۰ mL آب مقطر غوطه‌ور شدند و به مدت ۳ ساعت روی همزن، همزده شدند. سپس آب اضافی فیلم‌ها توسط کاغذ صافی گرفته شد و نمونه‌ها در آن با دمای ۱۰۵°C به مدت ۲۴ ساعت

(Jahed et al., 2017).

(رابطه ۸)

$$DPPH\ scavenging\ activity\ (\%) = \frac{Abs_c - Abs_s}{Abs_c} \times 100$$

که در آن Abs_c برابر با جذب شاهد و Abs_s برابر جذب نمونه

فیلم می‌باشد.

آزمون زیست تخریب پذیری

برای انجام آزمون زیست تخریب پذیری فیلم‌ها نمونه‌های فیلم در ابعاد $2 \times 2\text{ cm}^2$ بریده شده و در عمق ۲ سانتی‌متر خاک روی توری‌های فلزی دفن شدند. نمونه‌ها در دمای محیط و تحت شرایط هوای نگهداری شدند. سپس نمونه‌های فیلم بعد از ۷ و ۱۴ روز از خاک در آورده شد و عکس آن‌ها گرفته شد (Pineros-Hernandez et al., 2017).

تجزیه و تحلیل داده‌ها

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) انجام شد. جهت مقایسه آماری ویژگی‌های فیلم ابتدا از تجزیه واریانس یک‌طرفه (ANOVA) و سپس برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده شد. تمامی نتایج به صورت میانگین \pm انحراف معیار ارائه گردید و مقایسه‌های آماری در سطح اطمینان ۹۵٪ انجام پذیرفت.

بحث و نتایج

آنالیز شیمیایی آرد سنجد

ترکیبات آرد سنجد مصرفی به شرح زیر در جدول (۱) ارائه شده است:

جدول ۱- ترکیبات تشکیل دهنده آرد سنجد	
ترکیبات آرد سنجد	درصد
رطوبت	$13/41 \pm 0/58$
خاکستر	$3/12 \pm 1/69$
پروتئین	$11/70 \pm 0/92$
چربی	$3/10 \pm 0/49$
فیبر خام	$4/80 \pm 0/15$
کربوهیدرات	$68/67 \pm 2/51$

همچنین، ترکیبات تشکیل دهنده آرد مصرفی پس از فیلتر کردن و جداسازی مواد نامحلول شامل $20/31\%$ رطوبت، $2/20\%$ فیبر خام، $5/6\%$ خاکستر، $15/65\%$ پروتئین، $6/78\%$ چربی و $51/65\%$ کربوهیدرات بود.

خواص فیزیکی آرد سنجد

میزان تورم، قابلیت جذب آب و قابلیت جذب روغن توسط آرد سنجد به ترتیب برابر $0/2 \pm 5/15$ ، $3/82 \pm 4/172$ و $1/03 \pm$

Spectrophotometer, USA) استفاده شد. نمونه‌های فیلم در ابعاد $1 \times 4\text{ cm}^2$ بریده شده و به سطح سل چسبانده شد. از سل خالی نیز به عنوان نمونه شاهد استفاده شد. مقدار کدورت برابر با نسبت جذب در 600 نانومتر به ضخامت فیلم‌ها (mm) می‌باشد.

خواص مکانیکی

مقاومت کششی، ازدیاد طول تا نقطه شکست و مدول یانگ فیلم‌ها توسط دستگاه بافت‌سنج TA.XT plus texture analyser, Stable Micro systems, UK مطابق روش ASTM D882-95 اندازه‌گیری شدند (ASTM, 1996). نمونه‌های فیلم در ابعاد $5 \times 1\text{ cm}^2$ بریده شده و به مدت ۴۸ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵٪ (کلسیم نیترات) و دمای محیط مشروط گردیدند. فاصله اولیه بین دو فک دستگاه و سرعت حرکت فک‌ها به ترتیب 30 mm و $0/83\text{ mm/s}$ بود.

$$\text{مقاومت کششی} = \frac{F_{max}}{A} \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$\text{ازدیاد طول تا نقطه شکست} = \frac{L_{max}}{L_0} \times 100 \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$\text{مدول یانگ} = \frac{FL_0}{A\Delta L} \quad (\text{رابطه ۷})$$

که A برابر سطح مقطع عرضی فیلم (m^2)، F_{max} برابر حداکثر نیرو در نقطه شکست (N)، L_{ma} برابر کشیدگی فیلم در نقطه پارگی (m)، L_0 برابر طول اولیه نمونه فیلم (m)، F برابر نیرو (N) و ΔL برابر تغییر طول نمونه (m) می‌باشد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای بررسی مورفولوژی سطحی فیلم‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Leo 1430 vp, Oberkochen, Germany) استفاده شد. ابتدا فیلم‌ها به کمک چسب دوطرفه روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. سپس پایه‌ها در یک دستگاه پوشش‌دهنده (SC Mini sputter coater) 7620 به مدت پنج دقیقه با طلا و پلاتین پوشش‌دهی شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها با بزرگ‌نمایی‌های مختلف انجام گرفت.

فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها

جهت انجام آزمون تعیین فعالیت مهارکنندگی رادیکال آزاد DPPH در نمونه‌ها به طور خلاصه، ۲۵ میلی‌گرم از نمونه‌های هر فیلم در ۴ mL آب مقطر با همزدن مداوم حل شده، سپس ۲ mL از عصاره فیلم‌ها با ۰/۲ mL از محلول متانولی یک میلی‌مولار DPPH مخلوط شد. مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه به خوبی همزده شد و سپس به مدت یک ساعت در محیط تاریک و دمای محیط نگهداری شد. سپس جذب نمونه‌ها در 517 نانومتر با اسپکتروفوتومتر فرابنفش- مرئی (T60 UV-Visible Spectrophotometer, USA) قرائت گردید. درصد فعالیت مهارکنندگی رادیکال آزاد DPPH با معادله زیر محاسبه گردید

۱٪/۳۳ بود.

ضخامت و چگالی

ضخامت و چگالی نمونه‌ها در جدول (۳) آورده شده است. همانطور که قابل مشاهده است، ضخامت و چگالی فیلم‌ها با افزایش درصد نانو ذرات اکسید روی از ۰.۲٪ تا ۰.۶٪ به ترتیب افزایش و کاهش یافته‌اند ($P < 0.05$). کاهش چگالی ممکن است به علت افزایش ضخامت و در نتیجه افزایش حجم باشد که مرتبط با افزایش درصد نانوذره است (Jafarzadeh et al., 2017). نتایج حاصله در توافق با نتایج ارائه شده توسط (Arfat et al., 2015) بود که نشان دادند با افزایش درصد نانو ذرات اکسید روی ضخامت فیلم‌های بر پایه ژلاتین پوست ماهی و پروتئین ایزوله ماهی افزایش یافت. همچنین، نتایج مشابهی در خصوص افزایش چگالی توسط (Jafarzadeh et al., 2017) ارائه شد که نشان دادند چگالی فیلم‌های بر پایه آرد سمولینا با افزودن نانو ذرات کائولین کاهش یافت.

انحلال پذیری

جدول (۳) حلالیت در آب نمونه فیلم‌ها را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، اختلاف معناداری مطابق با جدول آنالیز واریانس بین فیلم‌های شاهد و فیلم‌های حاوی نانو ذرات وجود

دارد ($P < 0.05$) و با افزایش درصد نانو ذرات اکسید روی میزان حلالیت در آب فیلم‌های ژلاتین/آرد سنجد افزایش یافته است. این نتیجه بر خلاف یافته‌های سایر محققان در مورد اثر نانوذرات در ساختار فیلم می‌باشد (Umamaheswari et al., 2015; William et al., 2015; Hosseini et al., 2015; Nourbakhsh et al., 2017). دلیل این تناقض می‌تواند به دلیل تفاوت در ترکیبات تشکیل دهنده فیلم و همچنین درصد بالای نانوذرات مصرفی در فرمولاسیون فیلم باشد. به نظر می‌رسد در درصد‌های بالای نانوذره اکسید روی، ساختار سه بعدی در نتیجه برهمکنش بین یون‌های روی با گروه‌های کربونیل ژلاتین و آرد سنجد تشکیل شده (Umamaheswari et al., 2015) و این ساختار باعث ایجاد فضای خالی و کافی برای نفوذ مولکول‌های آب در ساختار پلیمر و تسریع تشکیل پیوندهای هیدروژنی با ترکیبات آبدوست فرمولاسیون فیلم (پروتئین، کربوهیدرات و فیبرهای محلول در آب آرد سنجد و گروه‌های هیدروفیل ژلاتین) شود (Kavoosi et al., 2014). همچنین افزایش حلالیت می‌تواند به دلیل کاهش برهم کنش بین زنجیره‌های ژلاتین (Jamroz et al., 2018) و یا تشکیل پیوندهای یونی بین نانوذرات با گروه‌های هیدروفوب ترکیبات آرد سنجد و در نتیجه افزایش تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب با گروه‌های کربونیل، آمین و هیدروکسیل باشد.

جدول ۲- آنالیز واریانس فیلم‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوذرات

df	Mean	Square F	Sig.	متغیر
۰/۰۰۰	$1/271 \times 10^3$	۰/۰۰۱	۳	ضخامت
۰/۰۰۰	۵۰/۵۶۲	۰/۱۲۰	۳	دانسیته
۰/۰۲۳	۵/۵۸۰	۴۱۴/۳۷۸	۳	انحلال پذیری
۰/۰۰۰	$1/981 \times 10^4$	$1/420 \times 10^{-7}$	۳	نفوذپذیری به بخار آب
۰/۰۰۰	$5/837 \times 10^3$	۸۰۶/۲۲۰	۳	فعالیت آنتی‌اکسیدانی
۰/۰۰۰	$3/286 \times 10^5$	۵۴/۷۷۳	۳	L*
۰/۰۰۰	$2/457 \times 10^4$	۲/۱۸۶۶	۳	a*
۰/۰۰۰	$1/697 \times 10^6$	۱۶۹/۶۹۸	۳	b*
۰/۰۰۰	۹۶۱/۹۳۲	۶۷/۲۷۲	۳	کدورت
۰/۰۲۰	۵/۸۹۰	۰/۴۹۳	۳	مقاومت کششی
۰/۰۰۰	$1/223 \times 10^8$	۲۸۳۰/۱۱۳	۳	مدول یانگ
۰/۰۰۰	۹۸/۶۵۶	۲۱/۲۸۹	۳	ازدیاد طول تا نقطه شکست

نفوذپذیری به بخار آب

با توجه به نتایج آنالیز آماری، اختلاف معناداری ($P < 0.05$) بین نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های شاهد با فیلم‌های حاوی نانو ذرات اکسید روی وجود دارد (جدول ۴). همانطور که ملاحظه می‌شود

نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها با افزایش درصد نانو ذرات، افزایش یافت. افزایش نفوذپذیری به بخار آب ممکن است به علت تجمع نانوذرات باشد که در تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز قابل مشاهده است (Roy and Rhim 2019a).

ذرات اکسید روی به فیلم‌های حاصل از پلیمرهای مختلف موجب افزایش نفوذپذیری به بخار آب شد. همچنین، نتایج دیگری توسط Salarbashi *et al.*, (2018) ارائه شد که نشان دادند افزودن نانو ذره سیلیسیوم اکسید موجب افزایش نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های بر پایه آرد سویا شده است.

همچنین، علت این افزایش می‌تواند شکل‌گیری فاز ناپیوسته بین نانوذرات و ماتریس پلیمری باشد که باعث ایجاد فیلم‌های نانوکامپوزیتی متخلخل و در نتیجه افزایش نفوذپذیری به بخار آب شود (Shankar *et al.*, 2015). این نتایج قابل مقایسه با نتایج (Kanmani and Rhim 2014) بود که گزارش کردند افزودن نانو

جدول ۳- ضخامت، دانسیته و حلالیت در آب فیلم‌های حاوی نانو ذرات اکسید روی

نمونه	ضخامت (mm)	دانسیته (g/cm ³)	انحلال پذیری (%)
شاهد	0.087 ± 0.005 ^d	1.63 ± 0.02 ^a	46/2 ± 16/0 ^b
۲٪ اکسید روی	0.110 ± 0.001 ^c	1.34 ± 0.08 ^b	65/5 ± 1/7 ^a
۴٪ اکسید روی	0.121 ± 0.001 ^b	1.28 ± 0.05 ^b	68/3 ± 2/2
۶٪ اکسید روی	0.124 ± 0.005	1.15 ± 0.03 ^{ac}	72/9 ± 5/5 ^a

*حروف غیرمشابه در یک ستون نشان دهنده وجود اختلاف معنی‌دار (P < 0.05) است.

در سطوح بیشتر از ۲٪ اثر منفی بر فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌های بر پایه ژلاتین و آرد سنجد داشته و خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها را کاهش داده است. فعالیت آنتی‌اکسیدانی نانو ذرات اکسید روی و آرد سنجد به ترتیب برابر ۶۴/۸۱ ± ۰/۰۵٪ و ۲۴/۶۵ ± ۰/۰۲٪ بود و علت کاهش خاصیت آنتی‌اکسیدانی در سطوح بالاتر نانوذرات احتمالاً به دلیل آگلومره شدن ذرات نانوذرات اکسید روی بوده که آگلومره شدن سبب کاهش سطح و به هم پیوستن نانوذرات شده و خاصیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها را در سطوح بالاتر کاهش داده است.

خاصیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها

خاصیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌های بر پایه ژلاتین و آرد سنجد در جدول (۴) ارائه شده است. همانطور که قابل مشاهده می‌باشد، اختلاف معناداری (P < 0.05) بین نمونه فیلم‌ها وجود دارد. افزودن ۲٪ نانو ذرات اکسید روی باعث افزایش خاصیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها شده (۴۳٪/۷۱ ± ۰/۳۷)، این در حالیست که فیلم‌های حاوی ۴٪ و ۶٪ نانو ذرات اکسید روی، فعالیت آنتی‌اکسیدانی برابر ۱۹/۶۲ ± ۰/۳۷ و ۶/۹۷ ± ۰/۳۷٪ از خود نشان دادند. این بدان معناست که افزودن نانو ذرات اکسید روی

جدول ۴- نفوذپذیری به بخار آب و فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌های حاوی نانو ذرات اکسید روی

نمونه	نفوذپذیری به بخار آب (×10 ⁻³ g.mm/m ² .h.Pa)	فعالیت آنتی‌اکسیدانی (%)
شاهد	0.587 ± 0.001 ^d	11/35 ± 0.37 ^c
۲٪ اکسید روی	0.807 ± 0.001 ^c	43/71 ± 0.37 ^a
۴٪ اکسید روی	1.035 ± 0.001 ^b	19/62 ± 0.37 ^b
۶٪ اکسید روی	1.045 ± 0.004 ^a	6/97 ± 0.37 ^d

*حروف غیرمشابه در یک ستون نشان دهنده وجود اختلاف معنی‌دار (P < 0.05) است.

محصولات غذایی جلوگیری کرده و به حفظ مواد مغذی، رنگ و بوی غذاها کمک کند (Kumar *et al.*, 2018). این نتایج قابل مقایسه با نتایج (Kumar *et al.*, 2018) بود که گزارش کردند افزودن نانو ذرات نقره به فیلم‌های بر پایه کیتوزان و ژلاتین موجب کاهش روشنی (L*) و افزایش زردی (b*) و قرمزی (a*) فیلم‌ها شد.

اندازه‌گیری کدورت

نتایج مربوط به اندازه‌گیری کدورت در جدول (۵) ارائه شده است. همانطور که قابل مشاهده است، با افزایش درصد نانوذرات، میزان

رنگ‌سنجی

رنگ عاملی مهم در ظاهر فیلم‌ها بوده که روی مشتری‌پسندی محصولات تأثیر می‌گذارد. پارامترهای تعیین رنگ فیلم‌ها در جدول (۵) نشان داده شده است. فیلم‌های شاهد دارای ظاهری با زردی کمتر و شفافیت بیشتری نسبت سایر فیلم‌ها هستند (شکل ۱). افزودن نانو ذرات اکسید روی به طور معنی‌داری (P < 0.05) موجب افزایش پارامتر زردی (b*)، قرمزی (a*)، ΔE فیلم‌ها شد؛ در حالیکه، روشنی (L*) فیلم‌ها کاهش یافت. این حالت می‌تواند از نفوذ نور مرئی و فرابنفش از فیلم مورد استفاده برای بسته‌بندی

(2017, *al.*) در مورد افزودن نانو ذرات اکسید روی به فیلم‌های بر پایه نشاسته ساگو نتایج مشابهی را گزارش کردند. در پژوهشی دیگر (Bahrami *et al.*, 2018) به نتایج مشابهی برای فیلم‌های بر پایه صمغ تراکاکانت و هیدروکسی پروپیل متیل سلولز همراه با نانوذرات نقره دست یافتند.

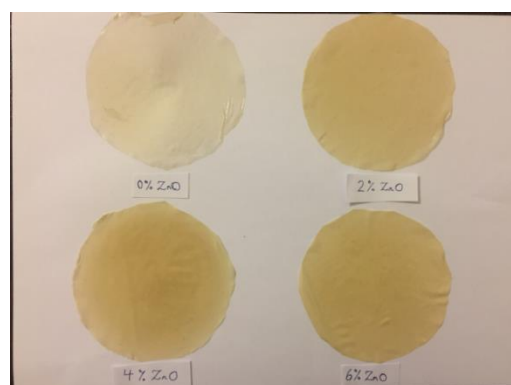
کدورت فیلم‌ها مطابق جدول آنالیز واریانس به طور معناداری افزایش یافت ($P < 0.05$). افزایش کدورت فیلم‌ها با افزایش درصد نانوذرات می‌تواند به دلیل وجود نانوذرات اکسید روی به عنوان مواد معدنی که نمی‌توانند در ماتریس پلیمری حل شوند، باشد. همچنین دلیل دیگر آن ممکن است پخش نور از شبکه غیریکنواخت فیلم باشد (Nafchi *et al.*, 2017).

جدول ۵- پارامترهای رنگ و میزان کدورت فیلم‌های حاوی نانو ذرات اکسید روی

نمونه	L*	a*	b*	ΔE	میزان کدورت
شاهد	$85/54 \pm 0.02^a$	$-4/29 \pm 0.01^d$	$10/77 \pm 0.01^d$	$12/02 \pm 0.21^d$	$3/00 \pm 0.05^d$
۲٪ اکسید روی	$78/46 \pm 0.05^b$	$-3/08 \pm 0.05^c$	$23/77 \pm 0.01^c$	$19/46 \pm 0.05^c$	$6/80 \pm 0.17^c$
۴٪ اکسید روی	$76/78 \pm 0.01^c$	$-2/34 \pm 0.01^b$	$26/45 \pm 0.01^b$	$21/25 \pm 0.08^b$	$11/40 \pm 0.13^b$
۶٪ اکسید روی	$76/35 \pm 0.01^d$	$-2/13 \pm 0.01^a$	$26/55 \pm 0.01^a$	$21/70 \pm 0.08^a$	$13/59 \pm 0.47^a$

*حروف غیرمشابه در یک ستون نشان دهنده وجود اختلاف معنی‌دار ($P < 0.05$) است.

آرد سنجد مقاومت کششی و مدول یانگ به طور معناداری ($P < 0.05$) کاهش یافته است. این حالت احتمالاً به دلیل تجمع نانوذرات در ماتریس پلیمری می‌باشد که سبب جلوگیری از برهم کنش بین نانوذرات اکسید روی و ماتریس پلیمری شده است که در تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز این حالت قابل مشاهده است (Roy and Rhim 2019b). با افزایش درصد نانو ذرات اکسید روی، ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم‌ها به طور معناداری ($P < 0.05$) افزایش یافت. این افزایش ممکن است به علت اثر پلاستی‌سایزری نانوذرات اکسید روی در ماتریس پلیمری باشد (Bahrami *et al.*, 2018). این نتایج در توافق با یافته‌های (Kanmani and Rhim 2014) بود، که گزارش کردند با افزایش درصد نانو ذرات نقره مقاومت کششی و مدول یانگ فیلم‌های بر پایه ژلاتین کاهش یافت. همچنین (Kumar *et al.*, 2018) با افزایش درصد نانو ذرات نقره در فیلم‌های بر پایه ژلاتین و کیتوزان نتایج مشابهی ارائه کردند.



شکل ۱- رنگ و حالت ظاهری فیلم‌های حاوی نانو ذرات اکسید روی

خواص مکانیکی

خواص مکانیکی از مهم‌ترین ویژگی‌ها در بسته‌بندی محصولات غذایی می‌باشد. همانطور که در جدول (۶) ملاحظه می‌شود، فیلم‌های شاهد به دلیل مقاومت کششی و مدول یانگ بیشتر نسبت به فیلم‌های حاوی نانو ذرات اکسید روی محکم‌تر بوده و با افزایش درصد نانو ذرات اکسید روی در فیلم‌های بر پایه ژلاتین و

جدول ۶- داده‌های مربوط به خواص مکانیکی فیلم‌های حاوی نانو ذرات اکسید روی

نمونه	مقاومت کششی (MPa)	مدول یانگ (MPa)	ازدیاد طول تا نقطه شکست (%)
شاهد	$4/25 \pm 0.01^a$	$10/9 \pm 0.07^a$	$145/357 \pm 0.05^d$
۲٪ اکسید روی	$3/66 \pm 0.01^b$	$6/7 \pm 0.03^b$	$204/696 \pm 0.03^c$
۴٪ اکسید روی	$3/49 \pm 0.05^b$	$5/5 \pm 0.03^c$	$205/983 \pm 0.03^b$
۶٪ اکسید روی	$3/32 \pm 0.02^b$	$5/1 \pm 0.03^c$	$209/310 \pm 0.06^a$

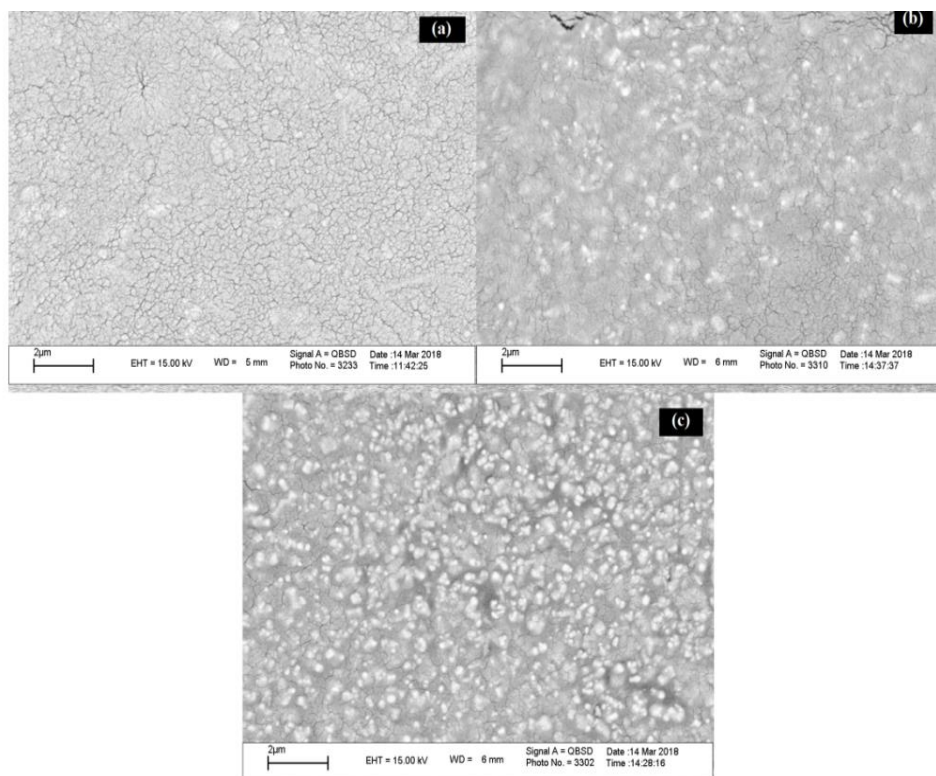
*حروف غیرمشابه در یک ستون نشان دهنده وجود اختلاف معنی‌دار ($P < 0.05$) است.

شاهد و فیلم‌های حاوی ۲٪ و ۶٪ نانو ذرات اکسید روی در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که در تصویر (۲-ا) قابل

میکروسکوپ الکترونی روبشی میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح فیلم‌های

بر آن از تصاویر قابل مشاهده است که نانو ذرات به خوبی در ماتریکس پلیمری پخش شده‌اند که بیانگر ترکیب شدن خوب ژلاتین، آرد سنجد و نانوذرات می‌باشد. نتایج مشابه توسط Sahraee *et al.*, (2017) ارائه شد که آن‌ها سطح زبرتر و پخش‌شدگی بهتر برای فیلم‌های حاوی نانو ذرات کیتین و اکسید روی بر پایه ژلاتین مشاهده کردند. همچنین، Kumar *et al.*, (2018) سطح ناصاف و زبرتری برای فیلم‌های حاوی نانو ذرات نقره بر پایه ژلاتین و کیتوزان نسبت به فیلم‌های شاهد مشاهده کردند.

مشاهده است، فیلم‌های شاهد دارای سطح نسبتاً صاف و یکنواخت می‌باشند، در حالیکه فیلم‌های نانوکامپوزیتی دارای سطحی زبرتر و نامنظم‌تر نسبت به فیلم‌های خالص بر پایه ژلاتین و آرد سنجد هستند، که دلیل این عامل می‌تواند ناشی از ایجاد پیوندهای الکترواستاتیکی بین ژلاتین و اکسید روی باشد (Liu *et al.*, 2016). از مقایسه دو شکل (۲-b) و (۲-c) ملاحظه می‌شود، که زبری سطح فیلم‌ها با افزایش درصد نانو ذرات اکسید روی افزایش یافته است. دلیل زبری سطح فیلم‌ها ممکن است افزایش ضخامت در نتیجه افزودن نانوذرات نیز باشد (Arfat *et al.*, 2017). علاوه

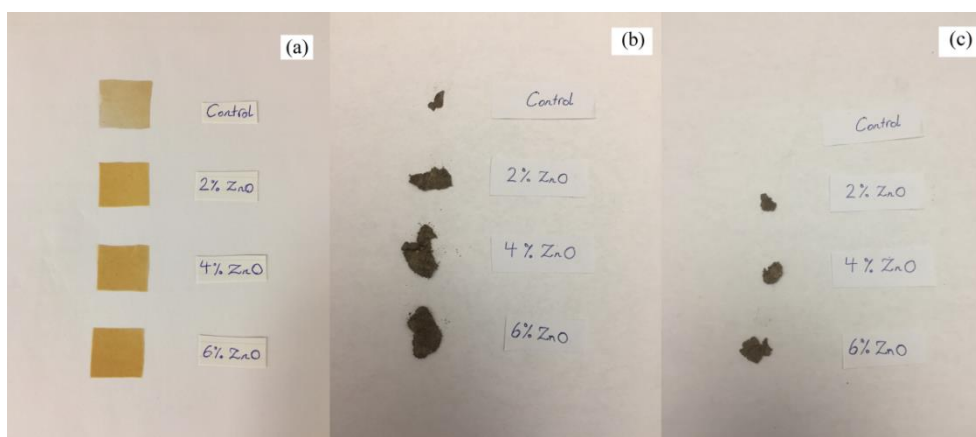


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از قسمت سطحی (a) فیلم شاهد، (b) فیلم حاوی ۲٪ نانو ذرات اکسید روی، (c) فیلم حاوی ۶٪ نانو ذرات اکسید روی

ترکیبات قرار می‌گیرند و در نتیجه ترکیباتی که در ارتباط با نانوذرات قرار می‌گیرند دیرتر تجزیه می‌شوند و با افزایش درصد نانوذرات، ترکیبات بیشتری توسط آنها درگیر شده و در ارتباط با آن‌ها قرار می‌گیرند و زمان زیست تخریب پذیری افزایش می‌یابد. نتایج دیگری توسط Pineros-Hernandez *et al.*, (2017) گزارش شد که دریافتند افزایش عصاره رزماری به فیلم‌های بر پایه نشاسته کاساوا زمان زیست تخریب پذیری را افزایش داد. همچنین Medina Jaramillo *et al.*, (2016) گزارش کردند که افزودن عصاره یربا ماته (*yerba mate*) زمان زیست تخریب پذیری فیلم‌های بر پایه نشاسته کاساوا را کاهش داد. در پژوهشی نیز Su *et al.*, (2010) بیان کردند که افزودن پلی‌وینیل الکل به فیلم‌های تهیه شده از پروتئین سویا زمان زیست تخریب پذیری را کاهش داد.

آزمون زیست تخریب پذیری

آزمون زیست تخریب پذیری تمایل ترکیبات مواد برای تخریب توسط میکروارگانیسم‌ها را ارزیابی می‌کند. ارزیابی زیست تخریب پذیری فیلم‌ها میزان سازگاری آن‌ها با محیط زیست را مشخص می‌کند. تصاویر فیلم‌ها قبل از دفن کردن در خاک و بعد از ۷ و ۱۴ روز دفن کردن در شکل (۳) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، ۷ روز بعد از انجام آزمایش فیلم‌های فاقد نانو ذرات اکسید روی بیشترین تخریب در شکل و بافت را نشان دادند. افزایش درصد نانو ذرات موجب افزایش مقاومت فیلم‌ها نسبت به تخریب پذیری در خاک شد. افزایش زمان زیست تخریب پذیری فیلم‌ها با افزایش درصد نانوذرات احتمالاً به این دلیل می‌باشد که نانوذرات دارای زمان تجزیه طولانی‌تری بوده و این ذرات بین



شکل ۳- حالت ظاهری فیلم‌ها (a) قبل از دفن کردن (b) بعد از ۷ روز دفن کردن (c) بعد از ۱۴ روز دفن کردن

نتیجه‌گیری

نانو ذرات اکسید روی در سطوح ۲، ۴ و ۶٪ وزنی/وزنی سبب کاهش مقاومت کششی و مدول یانگ، زیست تخریب‌پذیری، دانسیته، شفافیت و روشنایی (L^*) فیلم‌ها و افزایش حلالیت، نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های بر پایه ژلاتین و آرد سنجد گردید. همچنین تصاویر حاصل از SEM فیلم‌ها نشان داد که افزایش درصد نانو ذره اکسید روی موجب زبری سطح فیلم‌ها شد.

به طور کلی بر اساس نتایج حاصل شده، فیلم‌های بر پایه ژلاتین و آرد سنجد حاوی ۲٪ اکسید روی نسبت به سایر نمونه‌ها، به علت ویژگی‌های مطلوب فیزیکی و شیمیایی همچون فعالیت آنتی‌اکسیدانی، نفوذپذیری به بخار آب، خواص مکانیکی و حلالیت در آب فیلمی مناسب برای بسته‌بندی محصولات غذایی می‌باشد. به همین دلیل نانوکامپوزیت آرد سنجد و ژلاتین فیلمی جدید به منظور استفاده به عنوان بسته‌بندی فعال و سازگار با محیط زیست جهت بهبود و ایمنی محصولات در صنایع غذایی می‌باشد.

REFERENCES

- AOAC, (2000). Official Methods of Analysis. 17th Edn., Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, USA.
- Arfat, Y. A., Benjakul, S., Vongkamjan, K., Sumpavapol, P. & Yarnpakdee, S. (2015). Shelf-life extension of refrigerated sea bass slices wrapped with fish protein isolate/fish skin gelatin-ZnO nanocomposite film incorporated with basil leaf essential oil. *Journal of food science and technology*, 52(10), 6182-6193.
- Arfat, Y. A., Ahmed, J., Hiremath, N., Auras, R., & Joseph, A. (2017). Thermo-mechanical, rheological, structural and antimicrobial properties of bionanocomposite films based on fish skin gelatin and silver-copper nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 62, 191-202.
- ASTM. (1995). Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA, E 96-95, 785-792.
- ASTM E, (1996). Standard test methods for water vapor transmission of materials. Foundation drainage rate: Hydraulic Gradient 1:18.
- Bahrami, A., Mokarram, R. R., Khiabani, M. S., Ghanbarzadeh, B., & Salehi, R. (2018). Physico-mechanical and antimicrobial properties of tragacanth/hydroxypropyl methylcellulose/beeswax edible films reinforced with silver nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*.
- Dias, A. B., Müller, C. M., Larotonda, F. D., & Laurindo, J. B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, 51(2), 213-219.
- Han, J. H. & Floros, J. D. (1997). Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 13(4), 287-298.
- Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M. & Farahmandghavi, F. (2015). Fabrication of bionanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 44, 172-182.
- Jafarzadeh, S., Alias, A., Ariffin, F., Mahmud, S., Najafi, A. & Sheibani, S. (2017). Characterization of a new biodegradable edible film based on semolina loaded with nano kaolin. *International Food Research Journal*, 24(1).
- Jahed, E., Khaledabad, M. A., Bari, M. R. & Almasi, H. (2017). Effect of cellulose and lignocellulose nanofibers on the properties of *Origanum vulgare* ssp. *gracile* essential oil-loaded chitosan films. *Reactive and Functional Polymers*, 117, 70-80.
- Jamróz, E., Juszczak, L., & Kucharek, M. (2018). Investigation of the physical properties, antioxidant and antimicrobial activity of ternary

- potato starch-furcellaran-gelatin films incorporated with lavender essential oil. *International journal of biological macromolecules*, 114, 1094-1101.
- Jaramillo, C. M., Gutierrez, T. Goyanes, S., Bernal, C. & Fama, L. (2016). Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. *Carbohydrate polymers*, 151, 150-159.
- Kanmani, P. & Rhim, J.-W. (2014a). Physicochemical properties of gelatin/silver nanoparticle antimicrobial composite films. *Food Chemistry*, 148, 162-169.
- Kanmani, P., & Rhim, J.-W. (2014b). Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, 106, 190-199.
- Kavoosi, G., Rahmatollahi, A., Dadfar, S. M. M. & Purfard, A. M. (2014). Effects of essential oil on the water binding capacity, physico-mechanical properties, antioxidant and antibacterial activity of gelatin films. *LWT-Food Sci. Technol.* 57(2), 556-561.
- Khan, S. U., Khan, A.-u., Shah, A.-u.-H. A., Shah, S. M., Hussain, S., Ayaz, M. & Ayaz, S. (2016). Heavy metals content, phytochemical composition, antimicrobial and insecticidal evaluation of *Elaeagnus angustifolia*. *Toxicology and industrial health*, 32(1), 154-161.
- Khazaei, N., Esmaili, M., Djomeh, Z. E., Ghasemlou, M. & Jouki, M. (2014). Characterization of new biodegradable edible film made from basil seed (*Ocimum basilicum* L.) gum. *Carbohydrate polymers*, 102, 199-206.
- Khaki rizi, M., Salehi, E., Mosharaf, L. & Tajali, F. (2012). Physicochemical properties of Russian Olive fruit for using in food industry. *Journal of Herbal Drugs*, 3(1), 18-20.
- Kumar, S., Shukla, A., Baul, P. P., Mitra, A. & Halder, D. (2018). Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 16, 178-184.
- Liu, Z., Lv, M., Li, F. & Zeng, M. (2016). Development, Characterization, and Antimicrobial Activity of Gelatin/Chitosan/ZnO Nanoparticle Composite Films. *Journal of aquatic food product technology*, 25(7), 1056-1063.
- Marvizadeh, M. M., Oladzadabbasabadi, N., Nafchi, A. M. & Jokar, M. (2017). Preparation and characterization of bionanocomposite film based on tapioca starch/bovine gelatin/nanorod zinc oxide. *International journal of biological macromolecules*, 99, 1-7.
- Medina Jaramillo, C., González Seligra, P., Goyanes, S., Bernal, C. & Famá, L. (2015). Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer. *Starch-Stärke*, 67(9-10), 780-789.
- Nafchi, A. M., Alias, A. K., Mahmud, S. & Robal, M. (2012). Antimicrobial, rheological, and physicochemical properties of sago starch films filled with nanorod-rich zinc oxide. *Journal of Food Engineering*, 113(4), 511-519.
- Nafchi, A. M., Olfat, A., Bagheri, M., Nouri, L., Karim, A. & Ariffin, F. (2017). Preparation and characterization of a novel edible film based on *Alyssum homolocarpum* seed gum. *Journal of food science and technology*, 54(6), 1703-1710.
- Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Mokarram, R. R., & Hashemi, M. (2017). Novel active packaging based on carboxymethyl cellulose-chitosan-ZnO NPs nanocomposite for increasing the shelf life of bread. *Food Packaging and Shelf Life*, 11, 106-114.
- Nouraddini, M., Esmaili, M., & Mohtarami, F. (2018). Development and characterization of edible films based on eggplant flour and corn starch. *International journal of biological macromolecules*, 120, 1639-1645.
- Nourbakhsh, S., Talebian, A., & Faramarzi, S. (2017). Preparation and Characterization of Gelatin/ZnO Nano-Composite Film. *Materials Today: Proceedings*, 4(7), 7038-7043.
- Öztürk, H. İ., Aydın, S., Sözeri, D., Demirci, T., Sert, D. & Akın, N. (2018). Fortification of set-type yoghurts with *Elaeagnus angustifolia* L. flours: Effects on physicochemical, textural, and microstructural characteristics. *LWT-Food Science and Technology*, 90, 620-626.
- Piñeros-Hernandez, D., Medina-Jaramillo, C., López-Córdoba, A. & Goyanes, S. (2017). Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 63, 488-495.
- Pournasir, N., Peighambaroust, S. J. & Peighambaroust, S. H. (2016). Characterization of physical, mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films based on starch with Ag, ZnO and CuO nanoparticle. *Innovative food technologies*, 14: 17-32. (In Farsi)
- Roy, S., & Rhim, J.-W. (2019a). Agar-based antioxidant composite films incorporated with melanin nanoparticles. *Food Hydrocolloids*.
- Roy, S., & Rhim, J.-W. (2019b). Preparation of carrageenan-based functional nanocomposite films incorporated with melanin nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 176, 317-324.
- Sahraee, S., Ghanbarzadeh, B., Milani, J. M. & Hamishehkar, H. (2017). Development of gelatin bionanocomposite films containing chitin and ZnO nanoparticles. *Food and Bioprocess Technology*, 10(8), 1441-1453.
- Salarbashi, D., Shahidi Noghbi, M., Bazaz, B. S., Mortazavi, S.A., Shahabi, I. & Ahmadi, R. (2018). Characterization of physicochemical and microbial films based on soy flour with SiO nanoparticles. *Quarterly innovation in food science and technology*, 2: 48-54. (In Farsi)
- Shankar, S., Teng, X., Li, G. & Rhim, J.-W. (2015). Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films.

- Food Hydrocolloids*, 45, 264-271.
- Su, J.-F., Yuan, X.-Y., Huang, Z., & Xia, W.-L. (2010). Properties stability and biodegradation behaviors of soy protein isolate/poly (vinyl alcohol) blend films. *Polymer Degradation and Stability*, 95(7), 1226-1237.
- Tao, F., Shi, C. & Cui, Y. (2018). Preparation and physicochemistry properties of smart edible films based on gelatin-starch nanoparticles. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.
- Tapia-Blácido, D., do Amaral Sobral, P., & Menegalli, F. (2011). Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. *LWT-Food Science and Technology*, 44(8), 1731-1738.
- Umamaheswari, G., Sanuja, S., John, V. A., Kanth, S. V., & Umopathy, M. (2015). Preparation, characterization and anti-bacterial activity of zinc oxide-gelatin nanocomposite film for food packaging applications. *Polymers and Polymer Composites*, 23(3), 199-204.
- Voon, H. C., Bhat, R., Easa, A. M., Liong, M. & Karim, A. (2012). Effect of addition of halloysite nanoclay and SiO₂ nanoparticles on barrier and mechanical properties of bovine gelatin films. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1766-1774.
- William, R., Daniela, C., Sandriane, P., & Carlos, P. (2015). Preparation and characterization of nanocomposite film from Whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*) protein isolate modified with montmorillonite. *International Food Research Journal*, 22(3)
- Zahedi, Y., Fathi-Achachlouei, B., & Yousefi, A. R. (2018) Physical and mechanical properties of hybrid montmorillonite/zinc oxide reinforced carboxymethyl cellulose nanocomposites. *International journal of biological macromolecules*, 108, 863-873.
- Zaree, Z., Noori, L. & Fahim Danesh, M. (2016). Study of replacement of wheat flour by Russian olive flour on physicochemical and sensory properties of cakes. *Quarterly Innovation in Food Science and Technology*. 2: 56-63. (In Farsi)