کاربرد ذرات مزوسپروس سیلیکا به‌عنوان سامانه حمل اسانس در بسته‌بندی میوه توت‌فرنگی

اعظم امیری*[۱] ، سید محمدحسن مرتضوی[۲] ، محمد محمودی سورستانی[۲] ، علیرضا کیاست[۳] ، زهرا رمضانی[٤] اصغر رمضانیان[٥]

[۱]دانش آموخته دکتری، گروه علوم باغبانی دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

[۲]دانشیار گروه علوم باغبانی دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

[۳]استاد گروه شیمی آلی دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

[٤]استاد مرکز تحقیقات نانوتکنولوژی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

[٥]استاد بخش علوم باغبانی دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

*نویسنده مسئول: amiriazam23@gmail.com

چکیده

نانوذرات مزوسپروس سیلیکا قابلیت حمل انواع مولکول‌های میزبان را دارند. سبوس برنج به‌عنوان منبع غنی از سیلیس می‌تواند در سنتز مزوسپروس سیلیکا مورد استفاده قرار گیرد. در این بررسی نانوذرات مزوسپروس سیلیکای سنتز شده از سبوس برنج به‌عنوان سامانه لود اسانس نعناع فلفلی در نظر گرفته و در ساخت ساشه مورد استفاده قرار گرفت. سپس در بسته‌بندی ضدقارچی توت‌فرنگی رقم کامارزا جهت کنترل قارچ بوتریتیس سینرا به‌کاررفت. ویژگی‌های ساختاری مزوسپروس سیلیکای ساخته شده از سبوس برنج به‌وسیله آنالیزهای SEM تعیین شد. میزان کوئرستین و اسیدگالیک با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) اندازه‌گیری شد و صفات کیفی میوه توت‌فرنگی از جمله شاخص پوسیدگی، مواد جامد محلول، ظرفیت پاد اکسندگی و میزان فلاون ارزیابی شد. ساختار مزوحفره سیلیکای سنتز شده با استفاده از تصاویر تهیه شده از SEM در نتایج نشان داده شد. کاربرد سیلیکا مزوسپروس به‌عنوان حامل اسانس در بسته‌بندی فعال توت‌فرنگی توانست با حفظ فعالیت پاد اکسندگی درصد آلودگی میوه به قارچ بوتریتیس سینرا را کاهش دهد. رهایش اسانس در سیلیکا مزوسپروس باعث بهبود صفات در میوه توت‌فرنگی شد.

واژه کلیدی: ساشه، بسته‌بندی، مزوسپروس سیلیکا

مقدمه

در سال‌های اخیر علاقه به مواد ضدمیکروبی طبیعی افزایش داشته و بسیاری از مطالعات گزارش‌هایی روی فعالیت ضدمیکروبی رنج وسیعی از ترکیبات طبیعی داده‌اند. بسیاری از میکروارگانیسم‌های بیماری‌زای آلوده‌کننده مواد غذایی و عامل پوسیدگی مواد غذایی تازه می‌تواند با ترکیبات طبیعی از بین بروند. در بین این مواد، چندین اسانس گیاهی، الکل‌ها، اسیدهای آلی و ترکیبات معطر فعالیت بیولوژیکی نشان می‌دهند (Ayala-Zavala *et al.*, 2008). از مهم‌ترین مزایای اسانس‌ها خاصیت زیست‌فعالی آن‌ها در فاز بخار است. این خصوصیت باعث قابلیت استفاده مؤثر از بخار اسانس‌ها برای نگه‌داری محصولات انباری می‌شود. همچنین کاربرد اسانس‌ها در غلظت بالا نباید طعم میوه را تحت تأثیر قرار داده است و باعث از بین رفتن طعم میوه می‌گردد. با این حال به‌دلیل اینکه کاربرد اسانس‌ها به‌صورت بخار در غلظت پایین مؤثرتر از فاز مایع صورت می‌گیرد، بنابراین اثری روی خصوصیات کیفی و طعم میوه ندارد (Arrebola *et al.*, 2010). اسانس‌ها اگرچه دارای اثرات ضدمیکروبی قوی هستند و با حفظ کیفیت و کاهش پوسیدگی میوه عمر پس از برداشت میوه را افزایش می‌دهند اما تحت گرما، اکسیژن و نور به‌سرعت تخریب می‌شوند. این مواد در آب نامحلول‌اند و جهت کنترل رهایش این مواد می‌توان از تکنیک‌های نانو و میکروکپسوله کردن استفاده کرد. سرعت انتشار پایین با این راهکارها و حفظ غلظت مواد مؤثره اسانس‌ها روی سطح میوه میزان پوسیدگی میوه را کاهش خواهد داد. استفاده از نانو حامل‌ها می‌تواند میزان کنترل رهایش، ثبات مواد مؤثره موجود در اسانس را نسبت به ذرات میکرو افزایش دهد (Mohammadi, *et al.*, 2015). همزمان با کشف مواد مزوسپروس سیلیکا مانند MCM-41 و SBA-15 در سال ۱۹۹۰، توجه زیادی به ساخت و کاربرد این مواد به‌دلیل خواص مربوط به ساختارهای بسیار منظم، اندازه تخلخل بزرگ و مساحت سطح زیاد آن‌ها شده است. همچنین با توجه به پایداری ساختار مزوسپروس و سطح مناسب

آن‌ها، این مواد برای کپسوله کردن بسیاری از ترکیبات از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها، آنتی اکسیدانت‌ها و ترکیبات فرار مورد استفاده قرار گرفت. سبوس برنج در مقایسه با سایر پسماندهای محصولات کشاورزی دارای مقادیر بالای سیلیکا می‌باشد که با استفاده از روش تخریب حرارتی می‌توان به مقادیر بالای ۹۵٪ نانوذرات از سبوس برنج به‌صورت آمورف رسید. نانوذرات سیلیکا از روش‌های مرسوم مانند سل‌ژل، رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار به‌دست می‌آید (Davarpanah, and Kiasat., 2013) . این آزمایش با هدف استفاده از ترکیب مزوحفره سیلیکایی MCM-41 ساخته شده از سبوس برنج به‌عنوان حامل اسانس نعناع فلفلی در بسته‌بندی فعال توت‌فرنگی انجام شد.

مواد و روش‌ها

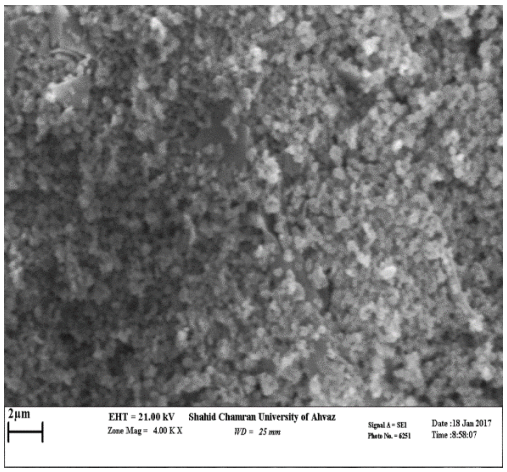
برای سنتز ذرات مزوسپروس سیلیکا ابتدا گرم وزنی SiO2: 1 NaOH: 1.09 CTAB: 0.13 H2O:120 از خاکستر سبوس وزن شد و درون محلول سود ریخته شد. به‌مدت ۱/۵ ساعت روی دمای ۶۰ درجه سلسیوس استیرر شد. سپس CTAB حل‌شده در آب یون‌زدایی شده به منبع سیلیکایی حاصل از سبوس برنج به‌صورت قطره قطره اضافه شد. تنظیم pH با اسیدکلریدریک ۱ مولار انجام شد. سپس محتویات ظرف واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. پس از گذشت این مدت محتویات ظرف واکنش از کاغذ صافی عبور داده شد و نانوذرات موجود بر روی کاغذ صافی با محلول اتانول: آب شسته شد. ذرات در آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و در مرحله پایانی مواد فعال سطحی نانوذرات در کوره با دمای ۵۴۰ درجه سلسیوس زدوده شد (Chiarakorna *et al.*, 2007). برای تهیه ساشه ابتدا پوشش شاسه با کاغذ صافی در سایز ۶×۶ تهیه شد و نانوذرات سیلیکا که به‌مدت ۲۴ ساعت روی شیکر با اسانس نعناع فلفلی لود شده درون هر عدد ساشه ریخته شد و در بسته میوه در قسمت فوقانی قرار گرفت. میوه‌ها هر یک روز در میان در ۱۱ روز مورد آنالیز قرار گرفتند. ساختار MCM41 پس از سنتز با استفاده از تکنیک‌های SEM توپوگرافی سطح و مورفولوژی نانوذرات توسط SEM در شرکت بیم‌تابان گستر تعیین شد. ارزیابی درصد پوسیدگی به‌روش نمره‌دهی براساس تعداد میوه‌های آلوده نسبت به میوه‌های سالم انجام گرفت (Cao *et al.*, 2013). غلظت مواد جامد محلول با استفاده از رفراکتومتر دیجیتالی ATAGO ساخت ژاپن، مدل A.PAL، بر حسب درصد بریکس اندازه‌گیری شد. فعالیت آنتی‌اکسیدانی نمونه‌ها بر اساس خاصیت خنثی‌کنندگی رادیکال‌های آزاد ۲ -۲ دی فنیل -۱- پیکریل هیدرازیل انجام شد. جذب نوری نمونه‌ها در طول موج ۵۱۷ نانومتر خوانده شد. در نمونه شاهد به‌جای عصاره از متانول و ۳/۹ میلی‌لیتر از محلول DPPH استفاده شد. درصد مهار رادیکال‌های آزاد DPPH با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه گردید(Brand-Williams *et al.*, 1995).

$$\text{درصد مهارکنندگی} = \frac{\text{جذب نمونه} - \text{جذب شاهد}}{\text{جذب شاهد}} \times ۱۰۰$$

مقدار فلاونون کل با استفاده از آلومینیوم کلرید و بر حسب کوئرستین انجام شد (Popova *et al.*, 2004). جذب هر یک از نمونه‌ها پس از ۶۰ دقیقه در دمای اتاق با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۲۵ نانومتر قرائت گردید. مقدار جذب قرائت شده در نمودار استاندارد قرار داده و فلاونول کل بر حسب میلی‌گرم کوئرستین در ۱۰۰ گرم وزن‌تر ارائه شد. اندازه‌گیری مواد فنولی در میوه توت‌فرنگی با دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) برمبنای روش (Tarola *et al.*, 2013) انجام شد. به‌این صورت که ابتدا عصاره‌گیری با متانول صورت گرفت و پس از اینکه چندین مرتبه سونیکیت با دستگاه اولتراسونیک سانتریفیوژ به‌مدت ۵ دقیقه صورت گرفت. در پایان ۲ میلی‌لیتر از عصاره صاف شده به همراه ۱ میلی‌لیتر اسید کلریدریک درون آون در دمای ۹۰ درجه به‌مدت ۵۰ دقیقه قرار گرفت و پس از آن با فیلتر ۰/۲ میکرون صاف شد و به دستگاه HPLC ترزیق شد. آزمایش به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کامل تصادفی انجام شد. آنالیز آماری با نرم‌افزار MSTATC و رسم نمودارها با Excel (۲۰۱۳) صورت گرفت.

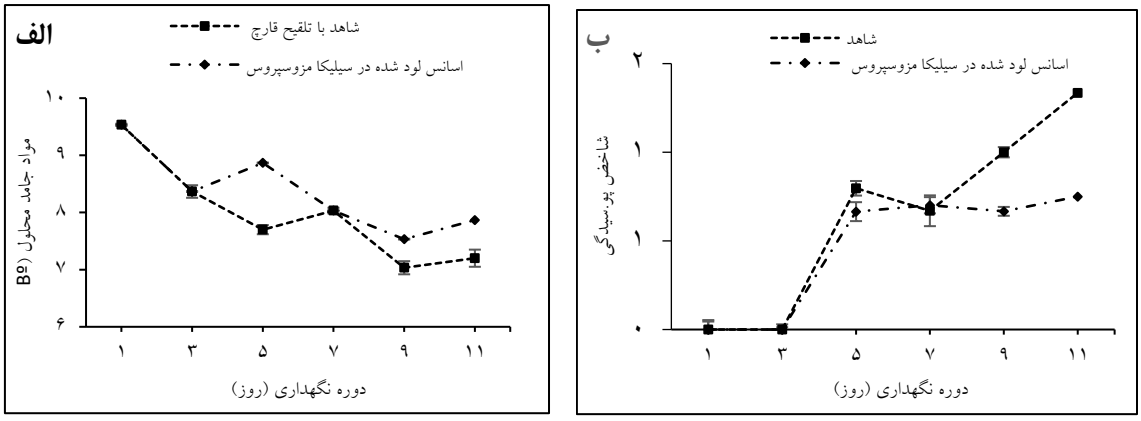
نتایج و بحث

تصاویر SEM نانوذرات در شکل ۱ آورده شده است. این آنالیز نشان داد نانوذرات ساخته شده کروی و با اندازه یکنواخت می‌باشند.



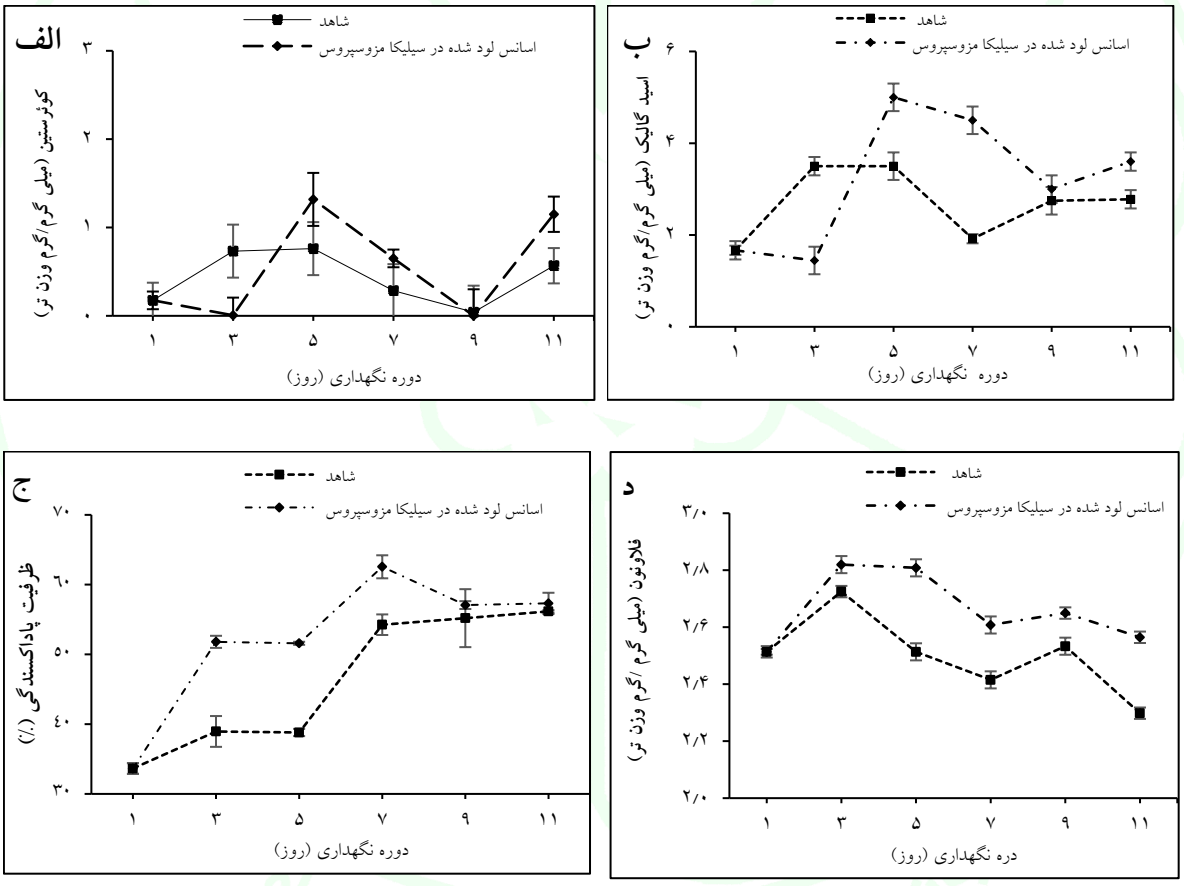
شکل۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی از مزوسپروس سیلیکای سنتز شده از سبوس برنج

نتایج نشان داد که با گذشت دوره نگه‌داری شاخص پوسیدگی افزایش داشت، شکل ۲–الف. تیمار اسانس بارگذاری شده توانست میزان شاخص پوسیدگی را نسبت به شاهد کاهش دهد. بیشترین شاخص پوسیدگی در تیمار شاهد (۱/۱) در روز ۱۱ نگه‌داری مشاهده شد که نسبت به میوه تیمار شده (۰/۶۷) شاخص پوسیدگی۶۴/۱۷ درصد بیشتر بود. با افزایش دوره نگه‌داری میزان مواد جامد محلول کاهش یافت به‌طوری‌که کمترین میزان مواد جامد محلول مربوط به روز ۹ و ۱۱ نگه‌داری بود (به‌ترتیب ۷/۷ و ۸/۰۵) که نسبت به روز اول (۱۰/۳۳) کاهش یافت. بیشترین میزان مواد جامد محلول مربوط به سیلیکا مزوسپروس بارگذاری‌شده با اسانس نعناع فلفلی بود، شکل ۲– ب. اسانس نقش مؤثری در حفظ مواد جامد محلول داشت. این نتایج ممکن است مربوط به میزان اندک تنفس میوه‌های تیمارشده باشد (Gao *et al.*, 2013). در واقع تیمار اسانس روی سطح میوه منجر به محدود شدن سوخت و ساز تنفس میوه و رشد قارچ شده، بنابراین موجب به تأخیر انداختن کاهش ترکیب‌های غذایی از جمله مواد جامد محلول و اسیدهای آلی می‌شود.



شکل۲: اثر اسانس بارگذاری شده در مزوسپروس سیلیکا بر مواد جامد محلول (الف) و شاخص پوسیدگی (ب) میوه توت‌فرنگی رقم کامارزا

فلاونوئیدها به‌عنوان آنتی‌اکسیدان شناخته شده‌اند که روی سلامت و تقویت انسان اثر مثبت می‌گذارند. بررسی اثر بخار آویشن بر مقاومت ۴ رقم هلو به پوسیدگی قهوه‌ای نشان داد که اسانس با افزایش فعالیت فنیل‌آلانین آمونیالیاز و افزایش مقدار کاتچین، اسید کلروژنیک، اسید کافئیک، و افزایش مقدار فعالیت پاداکسندگی درصد آلودگی را کاهش داد به‌گونه‌ای که رقم مقاوم به پوسیدگی قهوه‌ای بیشترین مقدار اسید کلروژنیک و اسید کافئیک دارا بود (Khumalo *et al.*, 2017). از جمله فلاونوئیدهای موجود در توت‌فرنگی اپی‌کاتچین، کوئرستین، کامفرول و روتین را می‌توان نام برد. همین‌طور مشتقات هیدروکسی بنزوئیک و هیدروکسی سینامیک اسید مانند الاژیک اسید، اسید گالیک، اسید پی‌کوماریک و اسید فرولیک وجود دارند (Tarola *et al.*, 2013). فعالیت پاداکسندگی طی‌دوره نگه‌داری میوه، دارای الگوی دو مرحله‌ای بود به این صورت که، ابتدا تا روز ۷ آزمایش افزایشی و پس از آن روند کاهشی ثبت شد، شکل ۳-ج. با نتایج به‌دست آمده از بررسی شاخص‌های درصد پوسیدگی یک مکانیسم همسو رخ داد، به‌طوریکه با افزایش رشد قارچ، میزان پراکسید هیدروژن افزایش یافته و به‌تبع آن اسانس بارگذاری‌شده در این سوبسترا با رهایش آهسته مقدار ظرفیت آنتی‌اکسیدانی را افزایش و رشد قارچ را کنترل کرده است. به‌نظر می‌رسد اسانس با کاهش فعالیت رادیکال‌های آزاد و جلوگیری از پیری فعالیت آنتی‌اکسیدانی را حفظ نمود. اسانس کپسوله شده در بتاسیکلو دکسترین باعث افزایش فعالیت آنتی‌اکسیدانی در کاهو شده است. ترپن‌های فنولی اسانس آویشن روی سطح کاهو باقی مانده و میزان مواد فنولی و ظرفیت آنتی‌اکسیدانی را افزایش می‌دهد (Viacava *et al.*, 2018).



شکل۳: اثر اسانس بارگذاری شده در مزوسپروس سیلیکا بر تغییرات کوئرستین (الف) اسید گالیک (ب)، ظرفیت پاداکسندگی (ج) و مقدار فلاونون (د) میوه توت‌فرنگی رقم کامارزا

نتیجه‌گیری:

نگهداری توت فرنگی تحت تأثیر تیمار اسانس لود شده در سلیکا مزوسپروس قرار گرفت و محتوای فیتوشیمیایی بالا و کیفیت را در مقایسه با میوه‌های بدون تیمار حفظ کردند. تیمار نیز در حفظ پوسیدگی و مواد جامد محلول مفید بود. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که استفاده از اسانس لود شده در سلیکا مزوسپروس یک روش بالقوه‌کافی برای حفظ کیفیت و افزایش ماندگاری و اجزای بیوشیمیایی توت‌فرنگی در طی دوره انبارمانی است .

منابع :

Arrebola, A., Sivakumar, D., Bacigalupo. R., Korsten, L. 2010. Combined application of antagonist *Bacillus amyloliquefaciens* and essential oils for the control of peach postharvest diseases. Crop Protection, 29 (4): 369–377.

Ayala-Zavala, J.F., Toro-Sánchez, L.D., Alvarez-Parrilla, E., Soto-Valdez, H., Martín-Belloso, O., Ruiz-Cruz, S. and González-Aguilar, G.A. 2008. Natural anti-microbial agents incorporated in active packaging to preserve the quality of fresh fruits and vegetables. Stewart Post-harvest, 3: 9.

Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., Berset, C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 28 (1): 25-30.

Cao, S., Hu, Z., Pang, B. 2010. Optimization of postharvest ultrasonic treatment of strawberry fruit Postharvest Biology and Technology, 55 (3): 150–153.

Chiarakorna, S., Areeroba, T., Grisdanurakb, N. 2007. Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk. Science and Technology of Advanced Materials, 8 (1-2): 110–115.

Davarpanah, J., Kiasat, A.R. 2013. Catalytic application of silver nanoparticles immobilized to rice husk-SiO2-aminopropylsilane composite as recyclable catalyst in the aqueous reduction of nitroarenes, Catalysis Communication, 41: 6-11.

Gao, P., Zhu, Z., Zhang, P. 2013. Effects of chitosan–glucose complex coating on postharvest quality and shelf life of table grapes. Carbohydrat Polymer, 95 (1): 371-378.

Khumalo, K.N., Tinyane, P., Soundy, P., Romanazzi, G., Glowacza, M., Sivakumara, D. 2017. Effect of thyme oil vapour exposure on the brown rot infection, phenylalanine ammonia-lyase (PAL) activity, phenolic content andantioxidant activity in red and yellow skin peach cultivars. Scientia Horticulturae, 214: 195–199.

Mohammadi, A., Hashemi, M., Hosseini, S.M. 2015. Nanoencapsulation of *Zataria multiflora* essential oil preparation and characterization with enhanced antifungal activity for controlling *Botrytis cinerea*, the causal agent of gray mould disease. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 28: 73–80.

Tarola, A.M., Velde, F.V., Salvagni, L., Preti, R. 2013. Determination of phenolic compounds in strawberries (*Fragaria ananassa* Duch) by high performance liquid chromatography with diode array detection. Food Analytical Methods, 6 (1): 227–237.

Popova, M., Bankova, V., Butovska, D., Petkov, V. 2004. Validated methods for the quantification of biologically active constituents of poplar-type propolis. Phytochemical Analysis, 15 (4): 235–240.

Viacava, G.E., Ayala-Zavala, J.F., González-Aguilar, G.A., Ansorenaa, M.R. 2018. Effect of free and microencapsulated thyme essential oil on quality attributes of minimally processed lettuce. Postharvest Biology and Technology, 145: 125–133.

Application of Mesosporos silica particles as an essential oil carrier system in strawberry-fruit packaging

Azam Amiri[1], Mohammad Mahmoudi Sourestani[2], Seyed Mohammad Hassan Mortazavi[2], Ali Reza kiasat[3], Zahra Ramezani[4,5], Asghar Ramezanian[6],
[1]PhD of Department of Horticultural Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran
[2]Associate Professor, Department of Horticultural Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
[3]Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
[4]Professor, Toxicology Research Center, Medical Basic Sciences, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran
[5]Professor, Medicinal chemistry department, Faculty of Pharmacy, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran
[*]*Corresponding author: amiriazam23@gmail.com*

Abstract:
Mesosporous silica nanoparticles are capable of carrying a variety of host molecules. Rice husk as a rich source of silica can be used in the synthesis of mesosporos silica. In this study, mesoporous silica nanoparticles synthesized from rice husk were considered as a peppermint essential oil loading system and used in the manufacture of sachets. Then, in the anti-fungal packaging of strawberries, was used to control *Botrytis cinerea*. Structural properties of mesosporos silica made from rice husk were determined by SEM analysis. Quercetin and gallic acid levels were measured using HPLC and the quality traits of strawberry fruit including decay index, soluble solids, antioxidant capacity and flavonoid content were evaluated. The structure of the synthesized silica meso-cavity using the images prepared from SEM was shown in the results. The use of mesospores silica as an essential oil carrier in the active packaging of strawberries was able to reduce the percentage of fruit contamination with *Botrytis cinerea*.by maintaining antioxidant activity. Release of essential oil in mesospores silica improved traits in strawberry fruit.
Keywords: Sachet, Packaging, Mesosporous silica