



اولین همایش آبرزی پروری نوین-چالاش‌ها و فرصت‌ها
گرگان-دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی-۳۰ مهر و ۱ آبان ۹۳

مروری بر اثرات فیلم‌های کامپوزیتی حاوی دی‌اکسید تیتانیوم در جلوگیری از فساد چربی آبزیان

اکبر وجدان*^۱، سید مهدی اجاق^۲، افشین عادل^۲، مهدی عبدالهی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲- استادیار دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- دانشجوی دکتری دانشکده علوم دریایی و منابع طبیعی نور

Akbarv69@yahoo.com

چکیده

محصولات دریایی از نظر کیفی بسیار حساس می‌باشند به گونه‌ای که فسادپذیری و مدت ماندگاری کوتاه یک مشکل اصلی در نگهداری ماهی و فراورده‌های آن محسوب می‌شود از جمله چربی ماهیان که به دلیل داشتن مقدار قابل توجهی از اسیدهای چرب با چند پیوند دوگانه (PUFA) در مقابل فسادهای ناشی از اکسیداسیون بسیار حساس هستند. بسته‌بندی علاوه بر بازارپسندی و اطلاعاتی که به مصرف‌کننده می‌دهد باعث حفظ کیفیت و ایمنی ماده غذایی از طریق کاهش تغییرات شیمیایی و میکروبی می‌شود که یک محافظ خوب در مقابل نور و آسیب‌های مکانیکی است. نیاز صنعت غذا برای افزایش زمان ماندگاری فراورده‌ها و نگرانی جهانی ناشی از آلودگی محیطی به علت مصرف مواد بسته‌بندی سنتزی از سوی دیگر سبب گردیده که در دو دهه اخیر تمایل به استفاده از فیلم‌ها و پوشش‌هایی با منشأ زیستی افزایش یابد، با این وجود فیلم‌های به دست آمده از این ترکیبات علی‌رغم داشتن ویژگی‌های مطلوب مکانیکی، اغلب سد مناسبی در برابر عبور نور UV نمی‌باشند و نمی‌توانند به‌طور مناسب از اکسیداسیون چربی‌ها ممانعت نمایند که برای برطرف شدن این مشکل می‌توان از قابلیت‌های فناوری نانو برای بهبود عملکرد این فیلم‌ها بهره جست. نانو تیتانیوم به دلیل مقاومتی که در برابر انرژی تابشی نور دارد وقتی تحت تأثیر نور UV قرار می‌گیرد باعث شکست انرژی موجود در نور UV شده و مانع از عبور نور UV از فیلم حاوی نانو ذره تیتانیوم دی‌اکسید به داخل فراورده بسته‌بندی شده می‌شود و به دنبال آن باعث کاهش اثر تخریبی آن می‌گردد. در این تحقیق سعی شده مطالعات انجام شده در مورد ویژگی‌های نانو کامپوزیت‌های زیستی تقویت شده با نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید در جلوگیری از عبور نور UV جهت نگهداری و محافظت فراورده‌های دریایی بسته‌بندی شده در برابر فتواکسیداسیون چربی ماهی، مورد بررسی قرار گیرد.

کلمات کلیدی: فیلم، کامپوزیت، نانو دی‌اکسید تیتانیوم، فساد، چربی، آبزیان



اولین همایش آبرزی پروری نوین-چالاشها و فرصت‌ها

گرگان-دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی-۳۰ مهر و ۱ آبان ۹۳

مقدمه

ماهی یکی از منابع مهم و باارزش اسیدهای چرب چند غیراشباع، پروتئین، چربی امگا-۳ و انرژی به شمار می‌آید (رضایی و همکاران، ۱۳۸۲) که در یک رژیم غذایی سالم نقش مهمی را ایفا می‌کنند (کوسه، ۲۰۰۱). این امر سبب شده است که استفاده انسانی از اغلب منابع شیلاتی توسعه یابد. استفاده از ماهی و سایر گونه‌های دریایی برای تولید فرآورده‌هایی بااهمیت اقتصادی زیاد در بسیاری از کشورها رواج یافته است (Losada و همکاران، ۲۰۰۴؛ Aubourg و همکاران، ۲۰۰۵).

چربی ماهیان منبع مهمی از اسیدهای چرب چند غیراشباع بلند زنجیره خصوصاً از خانواده نظیر DHA^2 ، EPA^3 است. اسیدهای چرب خانواده امگا-۳ برای رشد عصبی کودک و در مرحله جنینی و در طی سال‌های نخست پس از تولد ضروری هستند و اثرات مفیدی بر کاهش التهاب، افسردگی، فشارخون بالا (Haliloglu و همکاران، ۲۰۰۴)، جلوگیری و درمان بیماری‌های قلبی و عروقی (کوسه، ۲۰۰۱) داشته و پیشرفت سرطان را کند نموده و به بهبود اختلالات خود ایمنی (Stodolnik و همکاران، ۲۰۰۵)، تقویت حافظه و بینایی (Shirai و همکاران، ۲۰۰۱) کمک می‌کند. از آنجایی که غذاهای دریایی عمر ماندگاری کوتاهی دارند جلوگیری از فساد این محصولات یک چالش مهم است، به‌ویژه چربی ماهیان که به دلیل داشتن مقدار قابل توجهی از اسیدهای چرب چند غیراشباع (PUFA) در مقابل فسادهای ناشی از اکسیداسیون بسیار حساس هستند (ویسیدی و همکاران، ۲۰۰۴؛ Losada و همکاران، ۲۰۰۴). اغلب مهم‌ترین تغییرات رخ داده در بخش لیپیدها، فرایند اکسیداسیون با ماهیت کاملاً شیمیایی است که البته تجزیه به‌وسیله آنزیم‌های میکروبی یا بافتی نیز ممکن است نقش مهمی را داشته باشد. اکسیداسیون لیپیدها یک مشکل کیفی مهم است چراکه منجر به توسعه بو و طعم بد در روغن‌های خوراکی و غذاهای دارای روغن می‌گردد (Ashie و همکاران، ۱۹۹۶؛ Yin و Cheng، ۲۰۰۳؛ Mielnik و همکاران، ۲۰۰۲؛ Serdaroglu و Yildiz-Turp، ۲۰۰۴؛ Kose و همکاران، ۲۰۰۱؛ Lin و Lin، ۲۰۰۴؛ Serdaroglu و Felekoglu، ۲۰۰۵؛ Serdaroglu و Yildiz-Turp، ۲۰۰۴؛ Yu و همکاران، ۲۰۰۲؛ Losada و همکاران، ۲۰۰۴).

در حال حاضر، استفاده از فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی به‌منظور افزایش عمر ماندگاری، به‌ویژه در غذاهای تازه باقابلیت فسادپذیری بالا، از طریق جلوگیری یا به تأخیر انداختن فساد میکروبی یا اکسیداتیو به‌سرعت افزایش یافته است (Taghizade Andevari و Rezaei، ۲۰۱۱). ولی این فیلم‌های علی‌رغم داشتن ویژگی‌های مطلوب مکانیکی، اغلب سد

1- ω-3

2- Docosa hexaenoic acid

3- Eicosa pentaenoic acid



اولین همایش آبرزی پرووری نوین-چالاش‌ها و فرصت‌ها
گرگان-دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی-۳۰ مهر و ۱ آبان ۹۳

مناسبی در برابر عبور نور بخصوص نور UV یا نور نزدیک به آنکه اثری قوی روی اکسیداسیون چربی دارد (فاطمی، ۱۳۷۸) نمی‌باشند و نمی‌توانند به‌طور مناسب از اکسیداسیون چربی‌ها ممانعت نمایند که برای برطرف شدن این مشکل می‌توان از قابلیت‌های فناوری نانو برای بهبود عملکرد این فیلم‌ها بهره جست. از جمله این نانو ذرات، نانو تیتانیوم است که به‌طور گسترده در طول دهه گذشته به دلیل قیمت ارزان، غیر سمی بودن و مقاومتی که در برابر انرژی تابشی نور دارد مورد استفاده قرار گرفته است (فنگ و همکاران، ۲۰۰۷). دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان یک اکسید فلزی بی‌اثر، به‌صورت رنگ خوراکی در مواد غذایی و مواد آرایشی مطابق با دز مطمئن Ferin و همکاران (۲۰۰۷)؛ Oberdorster و همکاران (۱۹۹۴)؛ Schulz و همکاران، (۲۰۰۲) و برای جلوگیری از عبور نور UV و ایجاد ظاهری سفید مورد استفاده قرار می‌گیرد (Feng و همکاران، ۲۰۰۷؛ Song و همکاران، ۲۰۰۷؛ Tao و همکاران، ۲۰۰۷). علاوه بر این دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند باعث ایجاد فیلم‌هایی بر پایه بیوپلیمری شود که در نتیجه فعالیت‌های فتوکاتالیستی آن باعث محافظت مواد غذایی در حضور نور UV شود (Zhou و همکاران، ۲۰۰۹؛ Rajh و همکاران، ۱۹۹۹). باین حال، ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌آسانی در سطح فیلم ساخته شده متراکم می‌شوند و بر خواص فیلم تأثیر می‌گذارد (Zhou و همکاران، ۲۰۰۹). نانو کامپوزیت‌های زیستی این توانایی را دارند که با توجه به قابلیت آن‌ها در کاهش افت رطوبت محصول، کاهش اکسیداسیون و تغییر رنگ، بهبود ظاهر محصول، کیفیت محصولات گوشتی، مرغ و ماهی تازه، فریز شده و عمل‌آوری شده را بهبود بخشد (Akbari و همکاران، ۲۰۰۷). این نانو ذره وقتی تحت تأثیر نور UV قرار می‌گیرد باعث شکست انرژی موجود در نور UV شده و به دنبال آن باعث کاهش اثر تخریبی آن می‌شود. به همین دلیل یافتن روش‌های کارآمدتر جهت جلوگیری از فساد میکروبی و اکسیداسیون چربی این فراورده‌ها همچنان یکی از دغدغه‌های اصلی صنعت غذا است (کاوو همکاران، ۲۰۰۹؛ تاج کریمی و همکاران، ۲۰۱۰)؛ بنابراین در ادامه به‌مرور آخرین مطالعات و نتایج آن‌ها پیرامون نانو کامپوزیت‌های زیستی تقویت‌شده با نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در جلوگیری از اکسیداسیون روغن ماهی پرداخته می‌شود.



اولین همایش آبرزی پرووری نوین-چالاشها و فرصت‌ها
گرگان-دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی-۳۰ مهر و ۱ آبان ۹۳

فیلم‌های نانو کامپوزیتی زیستی حاوی دی‌اکسید تیتانیوم

بررسی اضافه کردن نانو دی‌اکسید تیتانیوم به فیلم پروتئین آب‌پنیر توسط لی و همکاران (۲۰۱۱) نشان داد که مقدار عبور نور مرئی، UVA و UVB از این فیلم کاهش یافته و با افزایش غلظت این نانوذره، این کاهش بیشتر می‌شود از طرفی چون نور یکی از عوامل مهم اکسیداسیون به حساب می‌آید بنابراین با کاهش عبور نور از فیلم، اکسیداسیون ناشی از نور اتفاق نیفتاده یا عمل اکسیداسیون به تعویق می‌افتد.

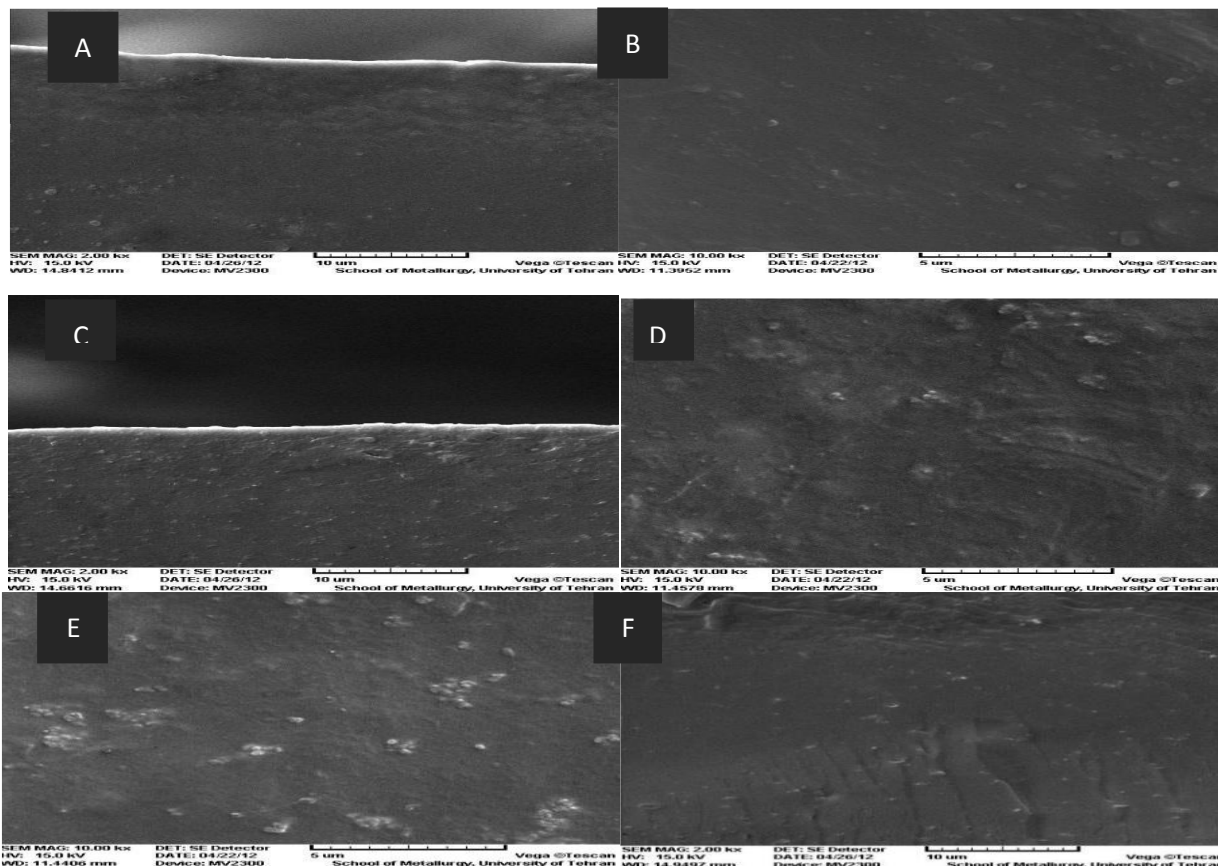
همچنین مطالعات صورت گرفته توسط Bodaghi و همکاران (۲۰۱۳) نشان می‌دهد که با اضافه کردن نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم به فیلم LDPE در حضور نور UV تعداد باکتری‌های (*Rhodotorula* و *Pseudomonas aeruginosa*) نسبت به فیلم LDPE-TiO₂ بدون اعمال نور UV و LDPE بدون نانوذره در حضور UV کاهش چشم‌گیری پیدا می‌کند که دلیل آن جذب نور UV با طول‌موج بالاتر از ۲۵۰ نانومتر توسط این نانوذره است بنابراین چون نور UV توسط نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم در فیلم نانو کامپوزیتی ساخته‌شده، جذب می‌شود بنابراین این نانوذره مانع از اکسیداسیون چربی آریان بسته‌بندی‌شده ناشی از نور می‌شود.

همچنین افزودن مقادیر مختلف نانو دی‌اکسید تیتانیوم (۱، ۰٫۲۵، ۰٫۵، ۱ و ۲ درصد) به فیلم پروتئین آب‌پنیر نشان داد که با افزایش میزان نانوذره در فیلم، عبور نور فلئوئور سنت و نور UV از فیلم کاهش پیدا می‌کند به طوری که با اضافه کردن ۲ درصد از نانوذره، بیش از ۷۰ درصد از نور مرئی و بیش از ۹۰ درصد از نور UV توسط این فیلم دفع می‌شود. از طرفی با افزایش مقدار نانو در فیلم حاوی پروتئین آب‌پنیر، در مقاومت کششی فیلم کاهش دیده شد (Li و همکاران، ۲۰۱۱؛ Zhou و همکاران، ۲۰۰۹).

بر اساس گزارش‌های Zolfi و همکاران (۲۰۱۴)، با اضافه کردن نانو ذرات تیتانیوم به فیلم کفرین پروتئین آب‌پنیر، خواص رنگی تغییر کرده و شفافیت افزایش پیدا می‌کند. از طرفی عکس‌های الکترونی به دست آمده از نمونه‌های TiO₂ نشان می‌دهد که آن‌ها ساختار دانه‌ای (بلوری) دارند که در فیلم‌های نانو کامپوزیتی ساخته شده با غلظت‌های ۱ تا ۳ درصد TiO₂، تجمع این نانو ذرات در فیلم‌ها مشاهده نشد این حقیقت نشان‌دهنده یک توزیع خوب برای این نانو ذرات در ساختار پلی مری است ولی در غلظت‌های بیش از ۵ درصد، تجمع این نانو ذرات در فیلم مشاهده شد که با یافته‌های Zhou و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت دارد.



اولین همایش آبرزی پرووری نوین-چالاشها و فرصت‌ها
گرگان-دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی-۳۰ مهر و ۱ آبان ۹۳



تصویر ۱. میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم kefiran-WPI شامل (A,B: 1% TiO₂)، (C,D: 3% TiO₂) و (E,F: 5% TiO₂)

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعات انجام شده نشان داد که به کار بردن نانو ذرات فلزی از جمله دی‌اکسید تیتانیوم در فیلم‌ها و کامپوزیت‌ها باعث بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم از جمله عبور نور UV در مواد غذایی بسته‌بندی شده و به دنبال آن باعث کاهش اکسیداسیون روغن ماهی گردید که دلیل آن جذب نور به‌ویژه نور UV توسط این نانوذره است از طرفی با اضافه کردن این نانوذره به فیلم‌ها و کامپوزیت‌ها، نفوذپذیری این فیلم‌ها در برابر بخار آب و گازها کاهش چشم‌گیری داشت. این ویژگی‌ها سبب شده تا فیلم‌ها و کامپوزیت‌های حاوی نانو دی‌اکسید تیتانیوم کارایی بالایی در بسته‌بندی محصولات غذایی به‌ویژه آبریان به دلیل درصد فساد بالایی که دارند، داشته باشد.



منابع

فاطمی، ح. ۱۳۷۸. شیمی مواد غذایی. شرکت سهامی انتشار. ۴۸۰ ص.

Akbari,Z., Ghomashchi, T., and Moghadam, S. (2007). Improvement in food packaging industry with biobased nanocomposites. *International Journal of Food Engineering*, 3(4), 1120-1133.

Aubourg, S. P., Piñeiro, C., Gallardo, J. M., and Barros-Velazquez, J. 2005. Biochemical changes and quality loss during chilled storage of farmed turbot (*Psetta maxima*). *Food Chemistry*, 90: 445-452.

Ashie I. N. A., Smith J. P., and Simpson B. K. 1996. Spoilage and shelf-life extension of fresh fish and shellfish. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 36: 87-121.

Bodaghi, H., Mostofi, Y., Oromiehie, A., Zamani, Z., Ghanbarzadeh, B., Costa, C., Conte, A., Nobile, M. A. D. (2013). Evaluation of the photocatalytic antimicrobial effects of a TiO₂ nanocomposite food packaging film by in vitro and in vivo tests. *LWT - Food Science and Technology*, 50(2), 702-706.

Cao, L., Si, J.Y., Liu. Y., Sun, H., Jin, W., Li, Z., Zhao, H.X., and Pan, R. (2009). Essential oil composition, antimicrobial and antioxidant properties of *Moslachinensis Maxim*. *Food Chemistry*; 115: 801-805.

Feng, X. X., Zhang, L. L., Chen, J. Y., Guo, Y. H., Zhang, H. P., and Jia, C. I. (2007). Preparation and characterization of novel nanocomposite films formed from silk fibroin and nano-TiO₂. *International Journal of Biological Macromolecules*; 40, 105-111.

Ferin,J., Oberdörster, G., and Peney, D. P. (1992).Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, 6 (5), 535e542.

Haliloglu, H.I., Bayir, A., Sirkecioglu, A.N., Aras, N.M., and Atamana Ip, M. 2004. Comparison of fatty acid composition in some tissues of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) living in seawater and freshwater. *Food Chemistry*.86:55-59.

Kose, S., Karacam, H., Kutlu, S., and Boran, M. 2001.Investigating the shelf- life of the anchovy dish called. Hamsikusu. in frozen storage at $-18\pm 1^{\circ}\text{C}$.*Turk. J. Vet. Anim Sci.* 25: 651-656.

Li, Y., Jiang, Y., Liu, F., Ren, F., Zhao, G., and Leng, X. (2011). Fabrication and characterization of TiO₂/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 1098-1104.

Lin C. C., Lin C. S. 2004. Enhancement of the storage quality of frozen bonito fillet by glazing with tea extracts. *Food Chemistry*. 2004; 16(2):169-175.

Losada, V., Barros-Velazquez, J., Gallardo, J.M., and Aubourg, S. P. 2004. Effect of advanced chilling methods on lipid damage during sardine (*Sardina pilchardus*) storage. *International Journal Lipid Science and Technology*. 106:844-850.

Mielnik, M.B., Herstad, O., Lea, P., Nordal, J., and Nilsson, A. 2002.Sensory quality of marinated frozen stored chicken thighs as affected by dietary fish fat and vitamin E. *International Journal of Food Science and Technology*. 37:29-39.



اولین همایش آبرزی پرووری نوین-چالاشها و فرصتها
گرگان-دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی-۳۰ مهر و ۱ آبان ۹۳



- Oberdorster, G., Ferin, J., and Lehnert, B. E. (1994). Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *Environmental Health Perspectives*, 102 (5), 173e179.
- Rajh, T., Nedeljkovic, J. M., Chen, L. X., Poluektov, O., Thurnauer, M. C., and Thurnauer, M. C. (1999). Improving optical and charge separation properties of nanocrystalline TiO₂ by surface modification with vitamin C. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(18), 3515e3519.
- Schulz, J., Hohenberg, H., Pflücker, F., Gärtner, E., Will, T., Pfeiffer, S., et al. (2002). Distribution of sunscreens on skin. *Advanced Drug Delivery Review*, 54(1), 157e163.
- Serdaroglu, M., and Felekoglu, E. 2005. Effects of using rosemary extract and onion juice on oxidative stability of sardine (*Sardina pilchardus*) mince. *Journal of Food Quality*. 28:109-120.
- Serdaroglu, M., and Yildiz-Turp, G. 2004. The effects of ascorbic acid, rosemary extract and α -tocopherol /ascorbic acid on some quality characteristics of frozen chicken patties. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Food Science and Technology*. 7(1).
- Shirai, N., Suzuki, H., Toukairin, S., and Wada, S. 2001. Spawning and season affect lipid content and fatty acid composition of vary and lipid in Japanese catfish (*Silurus asotus*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part B* 129:185_195.
- Song, X.-L., Zhou, J.-H., Zhu, C.-H., Ye, J.-Y., and Huang, W. (2007). Preparation of composite film of soy protein and titania nanoparticles and its properties. *Modern Chemical Industry*, 27, 40e43.
- Stodolnik, L., Stawicka, A., Szczepanik, G., and Aubourg, S.P. 2005. Rancidity inhibition study in frozen whole mackerel (*Scomber scombrus*) following flaxseed (*Linum usitatissimum*) extract treatment. *Grasas y Aceites*. 56 (3):198-204.
- Taghizadeh Andevari, Gh. and Rezaei M., 2011. Effect of gelatin coating incorporated with cinnamon oil on the quality of fresh rainbow trout in cold storage. *International Journal of Food Science and Technology*, 46: 2305-2311.
- Tajkarimi, M.M., Ibrahim, S.A., and Cliver, D.O. (2010). Antimicrobial herb and spice compounds in food. *Food Control*; 21:1199-1218.
- Tao, Y., Pan, J., Yan, S., Tang, B., and Zhu, L. (2007). Tensile strength optimization and characterization of chitosan/TiO₂ hybrid film. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 138(1), 84e89.
- Viscidi, K.A., Dougherty, M.P., Briggs, J., Camira, M.E. (2004). Complex phenolic compounds reduce lipid oxidation in extruded oat cereals. *Lebensmittel Wissenschaft Und-technologie*; 37(7), 789-796.
- Yin, M. C., and Cheng, W. S. 2003. Antioxidant and antimicrobial effects of four garlic-derived organosulfur compounds in ground beef. *Meat Science*, 63, 23-28.
- Yu, L., Scanlin, L., Wilson, J., and Schmidt, G. 2002. Rosemary extracts as inhibitors of lipid oxidation and color change in cooked Turkey products during refrigerated storage. *Journal Food Science*. 67(2):582-585.
- Zhou, J. J., Wang, S. Y., and Gunasekaran, S. (2009). Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Food Science*, 74, 50-55.
- Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M., and Hashemi, M. (2014). The characteristics improvement of biodegradable films made from kefiran whey protein by nanoparticles incorporation. *Carbohydrate Polymers*; 109, 188-125.