شیلات، مجله منابع طبیعی ایران

دوره ۷۲، شماره ۱، بهار ۱۳۹۸

صفحات ۸۵-۹۵

تولید و ارزیابی فیلم زیست تخریب‌پذیر هوشمند بر پایه کاراژینان به منظور بسته‌بندی فیله ماهی

نرجس کمالی ثابتی[۱]، هانیه رستم زاد[۲]*، آریا باباخانی[۲]

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه شیلات (فرآوری محصولات شیلاتی)، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گیلان، صومعه سرا، ایران (وابسته پژوهشی گروه علوم دریایی پژوهشکده حوضه آبی دریای خزر).

۲- استادیار گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گیلان ، صومعه سرا، ایران (وابسته پژوهشی گروه علوم دریایی پژوهشکده حوضه آبی دریای خزر)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۲۷

چکیده

ماهی و سایر غذاهای دریایی دارای فواید بسیاری برای سلامتی انسان‌ها دارند و از سویی دیگر سرعت فساد آنها نسبت به سایر غذاهای گوشتی بالاست. بدین منظور جهت عرضه ماهی و سایرآبزیان با کیفیت به مصرف کننده، بسته‌بندی مطلوب الزامی بنظر می‌رسد. لذا در تحقیق حاضر ، پلیمری جدید جهت بسته‌بندی مواد غذایی (خصوصا گوشتی) تولید شد تا بتوان مصرف کننده را با تغییر رنگ خود از فساد ماده غذایی مطلع نماید و نیز زیست تخریب‌پذیر باشد. به این منظور فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه کاراژینان در ترکیب با عصاره کلم قرمز (*Brassica oleraceae*) تهیه شد. پس از تولید فیلم‌های مذکور خواص کاربردی آنها اعم از مقاومت کششی و استحکام، حلالیت، نفوذپذیری به بخار آب و بررسی ریزساختارها با آزمون FTIR مورد بررسی قرار گرفتند. سپس جهت بررسی رابطه بین روند فساد ماهی و تغییر رنگ فیلم‌ها، فیله‌های ماهی قزل‌آلا رنگین‌کمان (*Oncorhynchus mykiss*) با استفاده از فیلم‌های تهیه شده بسته‌بندی شدند و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق (به منظور تسریع در فساد) نگهداری شدند. در فواصل زمانی هر ۶ ساعت، آزمون‌های pH، TVB-N و رنگ سنجی فیلم‌ها انجام شد تا تغییر رنگ پلیمر تهیه شده در هر مرحله از نگهداری مشخص گردد. نتایج حاکی از این بود که فیلم کاراژینان حاوی عصاره کلم در ابتدا بی‌رنگ است و با گذشت زمان نگهداری و پیشروی فساد در فیله‌های بسته‌بندی شده و رسیدن فاکتورهای TVB-N و pH به میزان بیشتر از حد مجاز، رنگ فیلم دودی تیره می‌شود. این امر مصرف کننده را از کیفیت و تازگی ماهی بسته‌بندی شده مطلع می‌سازد. لذا، می‌توان از فیلم کاراژینان حاوی عصاره کلم به عنوان اندیکاتور با شاخص فساد ماهی و سایر غذاهای گوشتی با ارزش اقتصادی بالا استفاده کرد.

واژگان کلیدی: کاراژینان، زیست تخریب‌پذیر، بسته‌بندی، قزل‌آلا، فساد.

* نویسنده مسئول: هانیه رستم زاد

Email: haniyeh_rostamzad@yahoo.com

۱. مقدمه

یکی از مشکلاتی که همواره طی نگهداری ماهی و فراورده‌های آن بروز می‌کند، تندشدگی است که به عنوان یکی از عوامل اصلی تاثیرگذار در زمان ماندگاری فراورده‌های دریایی و فساد آن‌ها عمل می‌کنند (Dario *et al*., 2008). مصرف کننده خواستار محصولاتی با کیفیت خوب و عمر ماندگاری طولاتی‌تری هستند اما اگر عمر ماندگاری محصول بیش از مقدار واقعی تعیین شود منجر به نارضایتی مصرف کننده و یا باعث بیماری خواهد شد (Ahvenainen and Hurm., 1997). با بسته‌بندی مواد غذایی می‌توان از ضایعات مواد غذایی جلوگیری کرد، طول عمر نگهداری مواد غذایی را افزایش داد و مواد غذایی سالم را به مصرف کننده عرضه نمود. در دهه‌های اخیر یکی از ابداعات در زمینه بسته‌بندی مواد غذایی بسته‌بندی‌های فعال و هوشمند بوده‌است. امروزه استفاده از مدل‌های مختلف بسته‌بندی بر مبنای علمی همراه با تکنیک‌های خاص و روش‌های نوین نگهداری آبزیان نقش موثر و کارآمدی در تولید فرآورده‌های دریایی و بالا بردن کیفیت محصولات تولیدی ایفا می‌کند، به عبارت دیگر مصرف‌کنندگان امروزی را افرادی مطلع، کنجکاو و واقع گرا تشکیل می‌دهند و در تامین سبد غذایی خود در جستجوی محصولات جدید و با کیفیت‌تر و دارای مشخصات کامل‌اند (Adeli, 1387). بسته‌بندی هوشمند را می‌توان بسته‌بندی فعال پیشرفته دانست که ضمن کنترل شرایط بسته‌بندی، اطلاعاتی در مورد کیفیت محصول در طول دوره انبارمانی و توزیع به مصرف کننده ارائه دهد، بسته بندی هوشمند یک سیستم بسته بندی است که قادر به انجام عملکردهای هوشمندانه نظیرتشخیص، حس کردن، ثبت کردن، ردیابی، ارتباط و به کار بردن منطق علمی به منظور تسهیل تصمیم‌گیری در جهت افزایش زمان ماندگاری، افزایش ایمنی، بهبود کیفیت، فراهم کردن اطلاعات و هشدار درباره مشکلات احتمالی است. خصوصیت منحصر بفرد این بسته‌بندی قابلیت آن در ارتباط با ماده غذایی است و در سرتاسر چرخه عرضه مداوم با هم حرکت می‌کنند. بر اساس این تعاریف، یک بسته‌بندی هوشمند، دارای توانایی ردیابی فرآورده، حس کردن محیط داخلی و خارجی بسته و سایر ملاحظات است (Coma, 2008).

بسته‌بندی هوشمند باید ساده، حساس، کارآمد و قابلیت نشان دادن کیفیت مواد غذایی را به مصرف کننده داشته باشد. در بسیاری از محصولات غذایی (مانند ماهی)، تغییر در pH و TVBN نشان دهنده فساد است. لذا، تولید نوعی از بسته‌بندی که از طریق آن بتوان کیفیت و تغییر محصول را از طریق بصری ردیابی دارای اهمیت و یک نیاز تلقی می‌شود.

از اینرو در تحقیق حاضر از پلیمر کاراژینان حاوی عصاره کلم قرمز (که حاوی مقادیر آنتوسیانین است) استفاده شد. آنتوسیانین‌ها مهمترین گروه از رنگدانه‌های طبیعی بعد از کلروفیل هستند که غیرسمی و در آب محلول اند و در سطح وسیعی در مایع سلول‌های گیاهی وجود دارند. این رنگدانه‌های فلاونوئیدی مسئول رنگ‌های قرمز، آبی و بنفش در بسیاری از میوه‌ها، سبزی‌ها و گل‌ها هستند (Lee *et al*., 2005; Buchert *et al*., 2005; Chandrasekhar *et al*., 2012). آنتوسیانین‌ها بیشتر در مواد غذایی رنگی مانند توت فرنگی، سیب، گیلاس، تمشک، پرتغال، انگور، انجیر، انبه، انار، کلم قرمز و سیبزمینی شیرین وجود دارند (Lee *et al*., 2005).

کاراژینان پلی‌ساکاریدی است که از جلبک قرمز رودوفیسه‌آ، استخراج می‌شود. سه نوع اصلی کاراژینان شامل کاپا، ایوتا و لامبدا وجود دارد. کاپاکاراژینان با وزن مولکولی بین ۴۰۰ تا ۵۶۰ کیلو دالتون از گونه *Euchema cottonii* استخراج می‌شود. کاپاکاراژینان توانایی تشکیل ژل محکم را دارد و به همین دلیل در صنعت غذا به عنوان ژل دهنده و پایدارکننده بکار می‌رود (Hromis *et al*., 2015). به همین منظور در تحقیق حاضر فیلم هوشمند کاراژینان حاوی عصاره کلم قرمز

تولید شد و ضمن بررسی خواص مکانیکی و فیزیکی فیلم‌ها از آن‌ها جهت بسته‌بندی فیله‌های تازه ماهی قزل‌آلا به‌منظور بررسی تغییر رنگ فیلم‌های مذکور طی روند نگهداری و فساد فیله‌ها استفاده شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۲. عصاره گیری از کلم قرمز

عصاره گیری از کلم قرمز بر اساس روش (Fuleki and Francis.,1968) با کمی اصلاحات انجام شد. ابتدا ۱۵۰گرم کلم قرمز خرد و تکه تکه شد. سپس با ۸۰ میلی لیتر اتانول- آب با نسبت (۳:۷) مخلوط شد، pH نمونه با استفاده از HCl ۱ مول بر لیتر به ۲ رسید. سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت و در محیط تاریک در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. بعد از این مدت نمونه از کاغذ صافی (واتمن) عبور داده شد و محلول باقیمانده در سانتریفیوژ با سرعت ۹۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد. سپس دوباره محلول از کاغذ صافی عبور داده شد و pH عصاره نهایی با استفاده از NaOH ۲/۵ مول بر لیتر به ۷ رسید و تا زمان استفاده در یخچال نگهداری شد.

۳.۲. تهیه فیلم کاراژینان

فیلم کاراژینان با استفاده از روش (Shojaeealiabadi *et al*., 2014) با کمی اصلاحات تهیه شد. ابتدا ۱ گرم پودر کاراژینان در ۱۵۰ میلی لیتر آب حل شد و روی هیتر مگنت، در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. پس از حل شدن کامل کاراژینان، ۰/۹cc میلی لیترگلیسرول (به عنوان نرم کننده فیلم) اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه مجددا هم زده شد. به منظور تهیه فیلم کاراژینان حاوی عصاره کلم قرمز ۷ میلی لیتر عصاره کلم به محلول فوق افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه همگن شد. سپس محلول‌های تهیه شده در قالب‌های پلاستیکی به ابعاد ۲۵×۱۸ سانتی‌متر ریخته شد و در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید.

۴.۲. ارزیابی خصوصیات و ویژگی‌های فیزیکی فیلم

۴,۱.۲. سنجش ضخامت فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌های تولید شده با استفاده از میکرومتر دیجیتالی با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه از هر نمونه تکرار شد و میانگین ضخامت نقاط مختلف هر فیلم محاسبه شد (ASTM, 1995).

۲.۴.۲. نفوذپذیری در برابر بخار آب

میزان نفوذپذیری فیلم تولید شده در برابر بخار آب به روش E96 مصوب ASTM اندازه‌گیری شد (ASTM, 1995). از سلول‌های اندازه‌گیری استفاده شد و درون آن‌ها آب ریخته شد و سطح سلول با فیلم پوشانده شد. سپس فیلم توسط گریس و پارافیلم به سلول‌های اندازه‌گیری فیکس شده و درون دسیکاتور حاوی سلیکاژل قرار داده شدند. سپس سلول‌ها به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق قرار گرفتند و به صورت دوره ای هر یک ساعت وزن شدند. آب در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد رطوبت ۱۰۰درصد ایجاد می‌کند. اختلاف رطوبت در دو سمت روکش در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد اختلاف فشار بخاری معادل ۱۰۳× ۲/۳۳۷ پاسکال ایجاد می‌کند. تغییرات وزن سلول‌ها در طول زمان (با فاصله هر یک ساعت در مدت ۸ ساعت) با استفاده از ترازوی دیجیتال اندازه‌گیری شد. سپس با رسم منحنی تغییرات وزن سلول نسبت به زمان، یک نمودار خطی حاصل شد و نرخ انتقال بخار آب معادل با شیب خط حاصله تقسیم بر سطح سلول است و از رابطه زیر به دست آمد.

$$\text{نرخ انتقال بخار آب } (\text{متر}^{-1}\ \text{ثانیه گرم}^{-1}) = \frac{\text{شیب خط}}{\text{سطح سلول}}$$

جهت محاسبه میزان نفوذپذیری به بخار آب از فرمول زیر استفاده شد.

= نفوذپذیری به بخار آب ($^{-1}$ پاسکال $^{-1}$متر $^{-1}$ ثانیه گرم)
^{3}۱۰× ۲/۳۳۷/ (ضخامت فیلم × نرخ انتقال بخار آب)

۲،۴،۳. سنجش میزان حلالیت فیلم‌ها

جهت اندازه گیری حلالیت فیلم‌ها ابتدا وزن اولیه نمونه‌ها (۴×۴ سانتی‌متر) پس از خشک شدن در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد مشخص شد. سپس نمونه‌ها در داخل ظروف حاوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر قرار گرفتند و به مدت ۲۴ ساعت درون انکوباتور شیکردار با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه و در دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد تکان داده شدند. سپس نمونه‌ها توسط کاغذ صافی از قبل خشک ، توزین و فیلتر شدند و مجددا در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند و میزان حلالیت فیلم‌های تولیدی از رابطه زیر محاسبه گردید (Joseph and Paul., 2008).

= درصد حلالیت فیلم

$$\frac{\text{(وزن فیلم بعد از غوطه‌وری- وزن نمونه خشک اولیه)}}{\text{وزن نمونه خشک اولیه}} \times ۱۰۰$$

۴.۴.۲. مطالعه ریزساختار فیلم‌ها با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه[۱] (FTIR)

طیف FTIR در حالت عبور با استفاده از دستگاه FTIR اسپکتروفتومتر در گستره‌ی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ و در تفکیک پذیری cm^{-1} ۴ تعیین گردید (Lacey *et al*, 2014).

۵.۴.۲. سنجش ویژگی‌های نوری

برای اندازه‌گیری ویژگی نوری، نمونه‌ها در دستگاه اسپکتومتر قرار داده شد و عبور نور در ۶۰۰ نانومتر برای هر نمونه خوانده شد (Silva *et al*., 2015).

۶.۴.۲. اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی فیلم

آزمایش‌های مکانیکی فیلم‌ها با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری خواص مکانیکی (تستومتریک) انجام گرفت. فیلم‌ها به شکل مستطیل به ابعاد ۱۰×۲ سانتی‌متر مربع بریده شدند و در دسیکاتور در شرایط دمایی ۲۵ درجه سانتیگراد و رطوبت ۵۰درصد به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفتند تا به تعادل رطوبتی برسند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵۰ میلی‌متر و سرعت حرکت فک‌ها ۵۰ میلی متر بر دقیقه انتخاب گردید. حداقل سه تکرار برای هر فیلم در نظر گرفته شد. فاکتورهایی شامل مقاومت به کشش در نقطه پاره شدن فیلم و درصد افزایش طول تا نقطه پاره شدن با استفاده از روش شماره D882-91 مصوب ASTM از روی منحنی‌های نیرو و بر حسب تغییر شکل از طریق رابطه های زیر بدست آمدند (ASTM, 1997).

= مقاومت به کشش (مگا پاسکال)

$$\frac{\text{بیشینه نیروی وارد شده به فیلم (نیوتن)}}{\text{سطح مقطع عرضی فیلم (متر مربع)}}$$

= درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی

$$\frac{\text{مقدار اتساع فیلم تا لحظه پارگی}}{\text{فاصله اولیه بین دو فک}} \times ۱۰۰$$

۷.۴.۲. بسته‌بندی فیله‌های ماهی قزل‌آلا با فیلم‌های تهیه شده

پس از تولید فیلم‌ها و بررسی خواص فیزیکی و کاربردی آن‌ها، به منظور بررسی تغییر رنگ فیلم‌ها از آن‌ها جهت بسته‌بندی فیله‌های ماهی استفاده شد تا

[۱] Fourier transfer infrared spectra

تغییر رنـگ فیلم‌هـا و عوامل تاثیرگذار بر آن در طی زمان مشـــخص شـــود. ماهی قزل‌آلا از محل فروش ماهی زنده قزل‌آلا با وزن متوســـط ۷۰۰ گرم خریداری شـــد پس از انتقال به آزمایشـــگاه عمل ســـر و دم زنی و تخلیه امعا ء و احشا و جداسازی پوست از هر ماهی انجام شد و ۱۸ فیله بـا وزن تقریبی ۷۵± ۱۰۰گرم تهیـه شـــدند و به منظور بررســی تاثیر کیفیت گوشت ماهی بر رنگ فیلم‌های تولید شـده، فیله‌ها به دو دسته تقسیم شدند و به منظور تسریع در روند فســـاد در دمای ۲۵ درجه ســـانتیگراد نگهداری شـدند (Silva *et al*., 2015)، سـپس در فواصـل زمانی ۶ سـاعت کیفیت فیله‌های بسته‌بندی شده و همچنین رنگ فیلم‌هـا مورد بررســـی قرار گرفت تا ارتباط بین کیفیت و رنگ فیلم بسـته‌بندی مشـخص شـود. به منظور بررسـی کیفیـت فیلـه‌هـا از آزمون‌هـای تعیین pH و TVB-N اسـتفاده شد و رنگ فیلم بسته‌بندی توسط دستگاه رنگ سنج مورد بررسی قرار گرفت (Silva *et al*., 2015).

۸.۴.۲. اندازه‌گیری pH نمونه‌ها

بـدین منظور ۵ گرم از نمونـه بـه مدت ۱ دقیقه با ۴۵ میلی لیتر آب مقطر همگن و میزان pH آن با دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد (Nie *et al*., 2015).

۹.۴.۲. اندازه‌گیری میزان بازهای نیتروژنی فرار (TVB-N)

از نمونه گوشـــت چرخ شـــده ماهی ۱۰ گرم همراه با ۲ گرم اکســـید منیزیم و ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر داخل بالن کلدال ریخته شـد سـپس بالن به دسـتگاه وصل و از زیر به آن حرارت داده شـد. در انتهای دستگاه یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری حـاوی ۲۵ میلی لیتر محلول اســـیدبوریک ۲ درصـد (۲ گرم اسید بوریک در ۱۰۰ سی سی آب مقطر به حجم رســـانـده) به همراه چند قطره معرف متیل رد (۰/۱ گرم متیـل رد در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول به حجم رســـانده) قرار داده شـــد. متیل رد در محیط اســـیدی قرمز رنگ و در محیط بـازی زرد رنـگ اســـت. عمل تقطیر تا ۴۵ دقیقه از زمان جوشش مواد درون بالن ادامه یافت و حدود ۵ ±۱۰۰ میلی لیتر مایع در ارلن مایر جمع شد. محلول اسید بوریک به محض قلیایی شـدن توسط بازهای ازته فرار تقطیر شده، زرد رنگ شـد. عمل تیتراسیون توسط اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمـال تـا جـایی که محلول دوباره قرمز رنگ شـــود، ادامه یافت. مقدار TVB-N به صـــورت میلی گرم در صـــد گرم گوشـــت مـاهی بـا توجـه بـه رابطـه زیر بـه دســـت آمـد (Park, 1996).

TVB-N= حجم اسید مصرفی × ۱۴

۱۰.۴.۲. رنگ‌سنجی فیلم‌ها

بـه منظور مطالعه رنگ فیلم از دســـتگاه رنگ ســـنج اسـتفاده شـد و شاخص‌های L * ، a* و b* توسط دستگاه مشـخص شـد. L* شـاخص شـفافیت نمونه (سـیاه= ۰ و سـفید= ۱۰۰)، a* شـاخص قرمزی (سـبز= ۶۰- و قرمز ۶۰+) و b* شـاخص زردی (آبی= ۶۰- و زردی ۶۰+) است. ارزیابی رنگ در پنج نقطه از فیلم انجام شـد. همچنین به منظور محاســـبـه میزان شـــفـافیـت فیلم از دســـتگاه اســـپـکـتـروفـتـومـتر بر مبنی رابطـه زیر اســـتفـاده (Silva *et al*., 2015).

$$\text{شفافیت فیلم} = \frac{\text{میزان جذب در ۶۰۰ نانومتر}}{\text{ضخامت فیلم}}$$

۱۱.۴.۲. تجزیه و تحلیل آماری

تجزیـه و تحلیل آماری داده‌ها با اســـتفاده از نرم افزار SPSS ویرایش ۲۲ انجام شـد. برای بررســـی نرمال بودن داده‌ها از آزمون کولموگراف- اسـمیرنوف و برای بررســـی همگنی از آزمون Leven اسـتفاده شد. جهت مقایسه داده هـا بـیـن تـیـمـارهـا از آنـالـیـز واریـانس یـک‌طرفـه (One- Way ANOVA) و برای مقـایســـه میانگین‌ها از آزمون دانکن (در سـطح ۵٪) اسـتفاده شـد. برای رسـم

نمودارهـا از نرم افزار Excel 2013 اســـتفـاده گردیـد. آزمایش‌ها دارای حداقل سه تکراربود.

۳. نتایج

۳،۱. خصـوصـیات فیزیکی‌فیلم‌های تولید شـده (نفوذپذیری، حلالیت وجذب‌آب)

نتـایج مربوط بـه نفوذپـذیری، حلالیت و جذب آب در جـدول ۱ ارائه شـــده اســـت. در فیلم‌های تولید شـــده، نفوذپـذیری فیلم شـــاهـد نســـبـت بـه بخار آب به طور معنی‌داری بیشـــتر از فیلم حـاوی عصـــاره کلم قرمز بود ($P<0.05$).

۲.۳. خواص مکانیکی فیلم‌ها

طبق نتایج به دسـت آمده در جدول ۲، مشـخص شد که مقاومت به کشـــش (TS[1]) برای فیلم شـــاهد برابر با ۴۴/۹ و برای فیلم حـاوی عصـــاره ۴۳/۸ بود کـه می‌توان گفـت مقـاومت به کشـــش با افزودن عصـــاره تا حدودی کاهش یافت و افزودن عصـاره سـبب تضعیف این خاصیت شـــد. اما ازدیاد طول و در واقع نقطه پاره شـــدن (EAB[2]) فیلم شاهد با افزودن عصاره بهبود و افزایش یافت.

جدول ۱ - خواص فیزیکی فیلم‌های تولید شده در تیمارهای آزمایش.

تیمار	نفوذپذیری به بخار آب (۱-پاسکال ۱-متر ۱- ثانیه گرم)	حلالیت (٪)	شفافیت (٪)	ضخامت (میلی‌متر)
کاراژینان (شاهد)	۱۹/۸۵±۱۱^{a}	۲۳/۵۲±۰^{a}	۰/۵۲±۰/۰۵^{b}	۰/۱۷۱±۰/۰۰۲^{a}
کاراژینان حاوی عصاره کلم	۱۲/۸۳±۱^{b}	۱۰/۶۳±۰^{b}	۱/۵۸±۰^{a}	۰/۱۰۱±۰/۰۰۲^{a}

وجود حروف a و b در بالای اعداد در یک ستون نشان‌دهنده وجود اختلاف معنی‌دار بین فیلم شاهد و فیلم حاوی عصاره است (p<۰/۰۵).

جدول ۲ -خواص مکانیکی فیلم‌های تولید شده در تیمارهای آزمایش.

نوع فیلم	مقاومت به کشش (TS)	ازدیاد طول (EAB)
کاراژینان (شاهد)	۴۴/۹^{a}±۰/۱۳	۰/۳۹^{a}±۱/۸۶
کاراژینان حاوی عصاره کلم	۴۳/۸ ^{b}±۰/۲۱	۰/۴۱^{b}±۰/۹۳

وجود حروف a و b در بالای اعداد در یک ستون نشان‌دهنده وجود اختلاف معنی‌دار بین فیلم شاهد و فیلم حاوی عصاره است (p<۰/۰۵).

۳.۳. طیف ســـنجی مـادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)

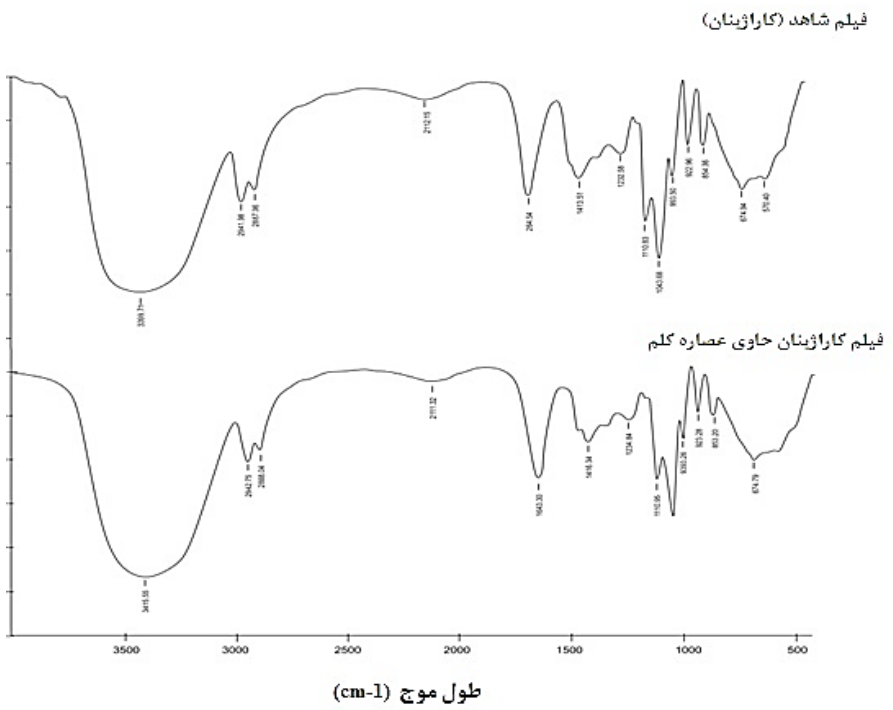
نتایج طیف ســـنجی مادون قرمز فیلم کاراژینان و فیلم حاوی عصـاره کلم در شـکل ۱ نشـان داده شده است. در تحقیق حاضر پیک۳۳۸۹ مربوط به گروه عاملی OH است کـه در تیمار حاوی عصـــاره کلم به فرکانس بالاتر منتقل شد و به ۳۴۱۵ رسید.

۳،۴. بررسی ارتباط تغییر رنگ فیلم حاوی عصاره و روند فساد فیله‌های بسته‌بندی شده

بـه دلیـل اینکـه هدف از انجام این بخش پی بردن به

[1] حداکثر استحکام کششی
[2] حداکثر تغییر طول

ارتباط بین فساد ماهی و تغییر رنگ بود لذا نمونه‌های فیله ماهی قزل‌آلا پس از بسته‌بندی توسط فیلم تولید شده در محیط اتاق قرار گرفت (به منظور تسریع در روند فساد) و جهت انجام آزمایش به فاصله هر ۶ ساعت از فیله‌ها به همراه فیلم بسته‌بندی توسط دستگاه رنگ سنج، عکس گرفته شد و فیله‌ها برای انجام آزمایش‌های مربوطه فریز شدند. پس از گذشت ۴۸ ساعت تمام فیله‌های ماهی که در مجموع ۹ قطعه بودند جهت انجام آزمایش‌های نهایی به آزمایشگاه منتقل شدند.



شکل ۱ - نمودارهای حاصل از آزمایش FTIR برای فیلم شاهد و فیلم حاوی عصاره.

۱.۴.۳. آنالیز رنگ فیلم حاوی عصاره بعد از پیچیده شدن دور فیله ماهی

به منظور بررسی روند تغییر رنگ فیلم‌های بسته‌بندی و ارتباط آن با روند فساد فیله‌ها، رنگ سنجی فیلم‌ها و همچنین آزمون‌های شیمیایی فیله‌ها در زمان‌های صفر (ابتدای آزمون)، یک (۶ ساعت بعد از شروع دوره)، دو (۱۲ ساعت بعد از شروع دوره) و به همین ترتیب تا زمان ۶ انجام شد (جدول ۳). در واقع با توجه به نتایج آزمایش‌های انجام شده و رنگ سنجی همزمان فیلم‌های مورد استفاده، زمانی‌که فیله‌ها فاسد شدند و دیگر قابلیت مصرف را نداشتند (با استناد به میزان TVN فیله‌ها) رنگ فیلم‌های بسته‌بندی به دودی با پس زمینه بنفش تغییر پیدا کرد (زمان ۶).

۴. بحث ونتیجه گیری

۱.۴. بررسی خصوصیات فیلم‌های تولید شده

نفوذپذیری به بخار آب یکی از شاخصه‌های مهم فیلم‌های مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی است که

از طریق سنجش نرخ انتقال بخار آب نسبت به زمان سنجیده می‌شود. در تحقیق حاضر نفوذپذیری فیلم حاوی عصاره کلم قرمز نسبت به فیلم شاهد بطور معنی‌داری کمتر بود. این امر می‌تواند نشان دهنده برقراری پیوندهای مناسب بین پلیمر کیتوزان و ترکیب عصاره کلم باشد. این موضوع در نتایج آزمون FTIR به اثبات رسیده است. در روش FTIR ارتعاش پیوندها بررسی می‌شود که در اثر تغییر طول پیوند و یا زاویه پیوند در مولکول‌ها صورت می‌گیرد. استفاده از این روش برای شناسایی ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی آن‌ها است. نتایج تحقیق حاضر با یافته‌های Prietto و همکاران (۲۰۱۷) روی فیلم‌های حساس به pH حاوی آنتوسیانین استخراج شده از سیاه دانه و کلم قرمز مطابقت داشت.

جدول ۳- نتایج آزمایش‌های شیمیایی انجام شده روی فیله‌های بسته‌بندی شده و تغییرات رنگی فیلم حاوی عصاره کلم قرمز در طول دوره آزمایش

زمان / پارامتر	L^*	a*	b*	TVB-N	pH
۰	۷۰/۳۳±۱^{a}	۳/۳۳±۰^{c}	۲/۳۳±۰^{b}	۱۵/۶۳±۱^{i}	۶/۷۵±۰^{c}
۱	۶۳/۲±۲^{c}	۰±۰^{f}	۰/۶۶±۰^{c}	۱۹/۶۶±۱^{h}	۶/۶۲±۰/۹۵^{d}
۲	۵۸/۳۳±۱^{e}	۲±۰^{d}	۰/۳۳±۱^{c}	۲۳/۵±۱/۰۸^{g}	۶/۷۸±۰/۴۹^{c}
۳	۶۳/۶۶±۲^{b}	۱/۶۶±۰^{e}	-۲/۳۳±۰^{e}	۲۷/۹۳±۰/۱^{f}	۶/۷۴±۰/۹۶^{c}
۴	۶۳/۶۶±۲^{b}	۰±۱^{f}	-۱/۶۶±۱^{d}	۲۸/۰۶±۳^{e}	۶/۸۷±۰^{a}
۵	۶۱±۱^{d}	۱±۰^{e}	-۳±۰^{f}	۳۳/۴۶±۱/۳^{d}	۶/۸۹±۰/۰۸^{a}
۶	۵۱±۱^{h}	۳/۶۶±۰^{b}	۲/۶۶±۰^{b}	۳۵/۱±۰/۲^{c}	۶/۷۰±۰/۰۲^{c}

حروف a و b در بالای اعداد در یک ستون نشان‌دهنده وجود اختلاف معنی‌دار بین فیلم شاهد و فیلم حاوی عصاره است ($p<۰/۰۵$).

شکل ۲- تغییر رنگ فیلم‌های حاوی عصاره کلم در بسته‌بندی فیله‌های ماهی قزل‌آلا در ابتدا (الف) و انتهای دوره نگهداری (ب).

در آن تحقیق نیز افزودن ترکیبات آنتوسیانین دار به طور قابل ملاحظه ای موجب بهبود بازدارندگی عبور بخار آب شد. از سویی دیگر، در تحقیقی که روی فیلم کیتوزان- نشاسته حاوی عصاره کلم قرمز انجام شد (Silva *et al.*, 2015) با افزودن عصاره به فیلم شاهد تغییر چشمگیری در نفوذپذیری ایجاد نشد که این موضوع با نتایج تحقیق حاضر مطابقت نداشت. حلالیت فیلم نشاندهنده هیدروفیل بودن آن است و درصد حلالیت فیلم می‌تواند به عنوان یک شاخص برای اندازه گیری مقاومت آب، یکپارچگی فیلم و تجزیه پذیری فیلم‌ها در

هنگام استفاده به عنوان مواد بسته‌بندی باشد (Shojaeealiabadi *et al.*, 2014). در پژوهش حاضر حلالیت فیلم پس از افزودن عصاره کلم به طور معنی‌داری کاهش پیدا کرد که این موضوع می‌تواند در نتیجه پیوندهای هیدروژنی برقرار شده بین عصاره کلم و پلیمر کیتوزان باشد (طبق نتایج آزمون FTIR).

شفافیت یا کدری گاهی تحت عنوان شیشه‌ای بودن و ابری بودن یا مه‌گون بودن یاد می شود، این شاخص با آزمون‌های طیف سنجی نوری و تفرق نوری مورد سنجش قرار می‌گیرد. در تحقیق حاضر مشخص شد که فیلم حاوی عصاره کلم قرمز نور بیشتری از خود عبور خواهد داد و شفاف تر از فیلم شاهد بود. در تحقیق Kanmani and Jong (۲۰۱۴) که روی فیلم کاراژینان حاوی عصاره هسته گریپ فروت انجام شد، فیلم کاراژینان (شاهد) خاصیت نوری خوبی نشان نداد و با افزودن عصاره گریپ فروت به فیلم کاراژینان در ویژگی‌های نوری بهبود حاصل شد که با نتایج تحقیق حاضر مطابقت دارد.

خواص مکانیکی فیلم‌ها به نیروهای بین مولکولی زنجیرهای پلیمری سازنده آن‌ها، نسبت ترکیبات سازنده، افزودنی‌های اضافه شده و شرایط محیطی بستگی دارد. استحکام کششی، حداکثر تنش لازم برای پاره شدن فیلم طی آزمون کششی ارزیابی می‌شود. استحکام کششی با دستگاه تجزیه و تحلیل بافت اندازه گیری می شود که مبتنی برکشش طولی فیلم تا نقطه پاره شدن آن است، از اصطلاح کشیدگی در پارگی استفاده می‌شود در صورتی که نسبت طول کشیده شده فیلم به طول نخستین آن پیش از نقطه پاره شدن به صورت درصد گزارش می‌شود، اصطلاح درصد کشیدگی شاخص مقاومت به پاره شدن نیز نامیده می‌شود (Dehnad *et al.*, 2013). لذا، در تحقیق حاضر فساد فیله‌ها از روی رنگ فیلم‌های بسته‌بندی قابل تشخیص بود و با تغییر رنگ فیلم به میزان فساد محصول پی برده شد. قابل ذکر است که با وجود فساد فیله‌های بسته‌بندی شده با فیلم شاهد (بدون عصاره) هیچ گونه تغییر رنگی در فیلم شاهد مشاهده نشد. این امر نشان داد که به دلیل ترکیب آنتوسیانین موجود در عصاره کلم قرمز، فیلم حاوی عصاره به تغییرات pH حساس است و با گذشت زمان و با تغییر pH، تغییر رنگ می‌دهد. این نتایج با آزمایش‌های انجام شده توسط Silva و همکاران (2015) مطابقت داشت.

طبق نتایج به دست آمده مشخص شد که افزودن عصاره کلم قرمز تاثیر معنی‌داری بر مقاومت بر کشش (TS) فیلم نداشت، اما موجب افزایش میزان ازدیاد طول تا نقطه پاره شدن (EAB[۱]) فیلم شد ($p<0.05$). در تحقیقی که روی فیلم ژلاتین حاوی عصاره کلم قرمز انجام شد، مقدار TS با افزودن عصاره کلم قرمز به طور قابل توجهی کاهش یافت و EAB با افزودن عصاره افزایش قابل توجهی را نشان داد (Yanina *et al.*, 2018). Prietto و همکاران (2017) در تحقیق خود به این نتیجه رسیدند که افزودن عصاره سیاه دانه به فیلم کاراژینان استحکام کششی (TS) را کاهش می دهد در حالیکه افزودن عصاره کلم قرمز اثر معنی‌داری بر آن ندارد. Shojaeealiabadi و همکاران (2014) در تحقیق خود به این نتیجه رسیدند که افزودن عصاره آویشن به فیلم کاراژینان موجب کاهش TS خواهد شد و EAB به طور معنی داری افزایش دارد.

در تحقیق حاضر، زمانیکه TVB-N فیله‌ها به بالاترین حد مجاز رسید (۳۵/۱±۰/۲) و فیله‌ها قابلیت مصرف نداشتند، میزان a* و b* به شکل معنی‌داری افزایش یافت. مطابق با سیستم رنگ سنجی، مقیاس پارامتر L* بین ۱۰۰+ (سفید) تا ۰(سیاه) است در حالیکه پارامتر a* و b* به ترتیب a+ (قرمز) به a– (سبز) و b+ (زرد) تا b– (آبی) است. در خصوص پارامتر L* مشاهده شد که

[۱] Elongation At Break

این پارامتر در زمان صفر در بالاترین حد خود قرار دارد و در زمان ۶ در پایین ترین حد خود دیده شد. در این زمان در واقع رنگ فیلم به دودی تیره تغییر کرد و در این زمان با افزایش یکباره TVB-N و همچنین تغییر معنی‌دار در میزان pH و با کاهش میزان L و مشاهده رنگ دودی تیره در فیلم، محصول غیرقابل مصرف گشت و قابلیت استفاده خود را از دست داد.

با توجه به نتایج رنگ سنجی فیلم‌ها و ارتباط آنها با نتایج آزمایش‌های کیفی صورت گرفته روی فیله‌ها، مشخص شد که بین خواص شیمیایی یعنی pH و TVB-N فیلم‌ها و پارامترهای L*، b* و a* تفاوت معنی‌داری وجود دارد.

در تحقیق حاضر اقدام به تولید فیلم کاراژینان هوشمند با استفاده از عصاره گیاه کلم قرمز شد. پس از تهیه فیلم مورد نظر خواص فیزیکی، مکانیکی و نوری آن مورد ارزیابی قرار گرفت. افزودن عصاره کلم قرمز تغییراتی را در خواص کاربردی فیلم‌ها ایجاد کرد و سبب بهبود برخی خواص آن شد، اما برخی از ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها مانند مقاومت تا لحظه پاره شدن با افزودن عصاره کم شد و پیشنهاد می‌شود در تحقیقات آینده از تکنولوژی‌هایی که موجب بهبود این خواص می‌شود، بهره برده شود. نتایج این آزمایش نشان داد که رنگ فیلم بسته‌بندی نماد خوبی برای درک کیفیت گوشت ماهی بسته‌بندی شده می‌تواند باشد و حتی بدون انجام آزمایش‌های کیفی و تنها از روی مشاهدات ظاهری می‌توان به کیفیت و قابلیت مصرف گوشت پی برد.

تقدیر و تشکر

پژوهش حاضر مورد حمایت مالی پژوهشکده حوزه آبی دریای خزر دانشگاه گیلان قرار گرفته است. لذا نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از آن مرکز اعلام می‌دارند.

۵. منابع

Adeli, A., 1387. Principles of marketing and packaging of aquatic animals. Art to infinity (In Persian).

Ahvenainen, R., Hurm, E., 1997. Active and smart packaging for meeting consumer demands for quality and safety. *Food Additives Contaminants* 14, 753–763.

ASTM., 1995. Standard test methods for water vapor transmission of material, E96-95. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

ASTM., 1997. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-10. Annual book of ASTM. Philadelphia, PA: American society for testing and materials.

Coma, V., 2008. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat based products. *Meat Science* 78: 90–103.

Dario Dainellia, Nathalie Gontardb., Dimitrios Spyropoulosc., Esther Zondervan-van den Beukend., Paul Tobback., 2008. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns, Trends in *Food Science & Technology* 19, 103-112.

Dehnad D, mirzaee H, emamjome Z,jafari M,dadashi S. 2013. Optimization of physical and mechanical properties of biodegradable nanocomposites of chitosan-nanocellulose. *Journal of Research and Innovation in Food Science and Technology* 2(3), 229-242. (In Persian).

Fuleki, T., Francis, F.J., 1968. Quantitative methods for anthocyanins.1. Extraction in cranberries. *Journal of Food science* 33, 72-77.

Hromis, N., lazic, V., markov, S., vastag, Z., popovic, S., Suput, D., Dzinic, N., Velic´anski, A., popovic L., 2015. Optimization of chitosan biofilm properties by addition of caraway essential oil and beeswax. *Journal of Food Engineering* 158, 86–93.

Jiulin, W., Shangying, G., Hui Liu, S.W., Shanfei, C., Jianhua, W., Jianhua, Li., Qiqing, Z., 2014. Properties and antimicrobial activity of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin gelatin-chitosan films incorporated with oregano essential oil for fish preservation. *Food Packaging Shelf Life* 2, 7-16.

Joseph, K., Paul, B., 2008. Smart Packaging Technologies for Fast Moving Consumer Goods.

Kanmani, P., Jong, W.R., 2014. Development and characterization of carrageenan/grapefruit seed extract composite films for active packaging. *International Journal of biological macromolecules* 68, 258-266.

Lacey, A., Caballero, M., Montero, P., 2014. Agar films containing green tea extract and probiotic bacteria for extending fish shelf-life. LWT - *Food Science and Technology* 55, 559-564.

Nie, X., gong, Y., wang, N., Meng, X., 2015. Preparation and characterization of edible myofibrillar protein-based film incorporated with grape seed procyanidins and green tea polyphenol. *LWT - Food Science and Technology* 64, 1042-1046.

Ojagh, M., Hashemabad, Z., Gholipour, L., 2010. The production of biodegradable coatings and their application in the Keeping aquatic, *Journal of Research* 3(2), 59-72.

Park, H., 1996. Gas and mechanical barrier properties of carrageenan-based biopolymer films. *Food Science and Industry* 29, 47–53.

Prietto, L., Mirapalhete, T.C., Pinto, V.Z., Hoffmann, V.F., Vanier, N.L., Lim, L., Guerra Dias, A.R., Zavareze, E., 2017. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage. *LWT - Food Science and Technology* 80, 492-500.

Rostamzad, H., Paighambari, S.Y., Shabanpour, B., Ojagh, S. M., Mousavi, S. M., 2015. Improvement of fish protein film with nanoclay and transglutaminase for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life* 7, 1–7.

Shojaeealiabadi, S., Mohammadifar, M.A., Hosseini, H., Mohammadi, A., Ghasemlou, M., Hosseini S. M., Haghshenas, M., Khaksar, R., 2014. Characterization of nanobiocomposite kappa-carrageenan film with *Zataria multiflora* essential oil and nanoclay. *International Journal of Biological Macromolecules* 69, 282-289. (In persian)

Silva-Pereira, M., Augusto Teixeira, J., Pereira-Júnior, V., Stefani, R., 2015. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. *LWT - Food Science and Technology*. 61, 258-262.

Yanina S. Musso., Pablo, R. Salgado., Adriana, N. Mauri., 2018. Smart gelatin films prepared using red cabbage (*Brassica oleracea L.*) extracts as solvent. *Food Hydrocolloids* 89, 674-681.