دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم دریایی

رساله دکتری تخصصی رشته شیلات، گرایش فرآوری آبزیان

ارزیابی فیلم زیست نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذرات کیتوزان در افزایش زمان ماندگاری فیله تازه ماهی قزل آلای رنگین کمان (*Oncorhynchus mykiss*)

سید فخرالدین حسینی

استاد راهنما (اصلی):
دکتر مسعود رضائی

استاد راهنما (دوم):
دکتر مژگان زندی

استاد مشاور:
دکتر فرهید فرهمند قوی

اسفند ۱۳۹۱

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده منابع طبیعی

باسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیئت داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

بدین‌وسیله گواهی می‌شود آقای **سید فخرالدین حسینی** رشته **شیلات** در تاریخ **۱۳۹۱/۱۲/٦** از رساله دکتری **۲۲** واحدی خود با عنوان: **ارزیابی فیلم زیست نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذرات کیتوزان در افزایش زمان ماندگاری فیله تازه ماهی قزل آلای رنگین کمان** (*Oncorhynchus mykiss*)، دفاع کرده است. اعضای هیئت داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا بررسی کرده و پذیرش آنرا برای دریافت درجه دکتری تخصصی (Ph.D) تائید می‌نمایند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
استاد راهنمای اصلی	دکتر مسعود رضائی	دانشیار	
استاد راهنمای دوم	دکتر مژگان زندی	استادیار	
استاد مشاور (اول)	دکتر فرهید فرهمند قوی	استادیار	
استاد مشاور (دوم)	---	---	
استاد ناظر (داخلی)	دکتر عبدالمحمد عابدیان کناری	دانشیار	
استاد ناظر (داخلی)	دکتر امیر رضا شویک لو	استادیار	
استاد ناظر (خارجی)	دکتر سید هادی رضوی	استاد	
استاد ناظر (خارجی)	دکتر سید مهدی اجاق	استادیار	
نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر حبیب الله یونسی	دانشیار	

آیین‌نامه حق مالکیت مادي و معنوي در مورد نتایج پژوهشهاي علمي دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب.....سید فخرالدین حسینی.....دانشجوی رشته.....شیلات..... ورودی سال تحصیلی.....۱۳۸۷.....
مقطع .....دکتری..... دانشکده .....علوم دریایی..... متعهد می شوم کلِیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا:.....

تاریخ: ...۱۳۹۱/۱۲/۹....

آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه،دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته شیلات است که در سال ۱۳۹۱ در دانشکده علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر مسعود رضائی و سرکار خانم دکتر مژگان زندی و مشاوره سرکار خانم دکتر فرهید فرهمند قوی از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب سید فخرالدین حسینی دانشجوی رشته شیلات مقطع دکتری تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: سید فخرالدین حسینی

تاریخ و امضا: ۱۳۹۱/۱۲/۹

تقدیم به

همه کسانی که در راه سربلندی ایران عزیز قدم برداشته اند

تشکر و قدردانی

مراتب سپاس و قدردانی خویش را به محضر اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر مسعود رضائی و سرکار خانم دکتر زندی، که همواره با حمایت ها و راهنمایی های ارزشمند و سازنده، اینجانب را در انجام این پایان نامه یاری نموده اند، ابراز می دارم.

همچنین از استاد محترم سرکار خانم دکتر فرهمند که با نکته سنجی های علمی، نقش بسیار مهمی در پیشبرد رساله داشتند سپاسگزارم.

از کارشناسان و پرسنل محترم پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، بویژه سرکار خانم باژرنگ مسئول آزمایشگاه آنالیز حرارتی و خانم خسروی کارشناس بخش میکروسکوپ الکترونی کمال تشکر را دارم. هم چنین از جناب آقای مهندس کمالی و سایر کارشناسان محترم دانشکده های منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس تشکر و قدردانی می نمایم.

در پایان از همه دوستانی که در انجام این تحقیق به اینجانب کمک نمودند سپاسگزارم.

سید فخرالدین حسینی

اسفند ۱۳۹۱

چکیده:

در این تحقیق، ابتدا روغن پونه کوهی با روش دو مرحله ای امولسیون روغن در آب و ژل شدن یونی کیتوزان با سدیم تری پلی فسفات (TPP) با موفقیت به داخل نانوذرات کیتوزان کپسوله شد که به وسیله آزمونهای FT-IR، TGA و XRD تایید گردید. نانوذرات به دست آمده دارای توزیع یکنواخت و شکل کروی با دامنه اندازه ذره ای ۸۰-۴۰ نانومتر بودند که نتایج بدست آمده از SEM و AFM موید آن است. در ادامه، فیلم های خوراکی ژلاتین، کیتوزان و کامپوزیت ژلاتین-کیتوزان با سه نسبت مختلف (۴۰:۶۰، ۳۰:۷۰ و ۲۰:۸۰ کیتوزان: ژلاتین) تهیه شد و نتایج نشان داد که فیلم کامپوزیت ژلاتین-کیتوزان با نسبت ۴۰:۶۰ دارای نفوذپذیری کمتر در مقابل بخار آب و نیز حلالیت کمتری در آب است. سپس با هدف بهبود ویژگی های فیزیکی-شیمیایی فیلم های بر پایه ژلاتین ماهی و نیز ایجاد خواص ضد میکروبی، فیلم های زیست نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی با ترکیب ۴ سطح نانوذرات کیتوزان (۲، ۴، ۶ و ۸٪ وزنی/وزنی) و ۳ سطح روغن پونه کوهی (۰/۴، ۰/۸ و ۱/۲٪ وزنی/حجمی) تهیه گردید. نتایج نشان داد که اضافه نمودن نانوذرات کیتوزان به فیلم ژلاتین موجب بهبود خواص مکانیکی و کاهش نفوذ پذیری به بخار آب بویژه در سطح ۶٪ (وزنی/وزنی) نانوذرات شد. اضافه نمودن روغن پونه کوهی به ویژه در سطح ۰/۸٪ بطور معنی داری نفوذپذیری فیلم نانوکامپوزیت (۶٪، وزنی/وزنی) را در برابر بخار آب کاهش داد اما حلالیت فیلم افزایش پیدا کرد ($p<۰/۰۵$). به لحاظ خواص ضد میکروبی، فیلم نانوکامپوزیت حاوی ۱/۲٪ روغن پونه کوهی اثر مهارکنندگی خوبی بر روی هر ۴ گونه باکتری *Listeria monocytogenes*، *Escherichia coli*، *Staphylococcus aureus*، *Bacillus subtilis* داشت. در مرحله پایانی تحقیق حاضر، کاربرد پوشش های ژلاتین-۶٪ نانوذرات کیتوزان حاوی۱/۲٪ روغن پونه کوهی بر روی افزایش زمان ماندگاری فیله ماهی قزل آلای رنگین کمان در دمای یخچال مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش های شیمیایی، میکروبی و حسی صورت گرفته طی ۱۶ روز دوره نگهداری نشان دهنده این بود که فیله های ماهی پوشش داده شده با محلول ژلاتین- نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی کمترین مقادیر پراکساید، اسید های چرب آزاد، تیوباربیتوریک اسید، بازهای ازته فرار، بار میکروبی کل و سرمادوست را در مقایسه با سایر تیمار ها بخصوص تیمار شاهد طی دوره نگهداری نشان دادند ($p <۰/۰۵$). بر اساس نتایج میکروبی زمان ماندگاری فیله قزل آلای رنگین کمان بدون پوشش و پوشش داده شده با ژلاتین و ژلاتین-نانوذرات کیتوزان تقریبا ۷-۶ روز می باشد در حالیکه پوشش ژلاتین-نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی زمان ماندگاری فیله ماهی را به ۱۰-۸ روز افزایش داد.

کلمات کلیدی: روغن پونه کوهی، نانوذرات کیتوزان، ژلاتین ماهی، زیست نانوکامپوزیت، ماهی قزل آلای رنگین کمان

فهرست مطالب

عنوان		صفحه
فصل اول	مقدمه	۱
۱-۱	مقدمه	۲
فصل دوم	مروری بر مطالعات انجام شده	۱۱
فصل سوم	مواد و روشها	۱۶
۱-۳	مواد و وسایل مورد استفاده در تحقیق	۱۷
۱-۱-۳	مواد مصرفی	۱۷
۲-۱-۳	تجهیزات و وسایل	۱۷
۲-۳	روش انجام تحقیق	۱۹
۱-۲-۳	تهیه نانو ذرات کیتوزان	۱۹
۲-۲-۳	تهیه نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی	۲۰
۳-۲-۳	هویت یابی نانوذرات	۲۰
۱-۳-۲-۳	تعیین اندازه ذرات	۲۰
۲-۳-۲-۳	ریخت شناسی ذرات	۲۱
۳-۳-۲-۳	آنالیز گرمایی روبشی تفاضلی (DSC)	۲۲
۴-۳-۲-۳	طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)	۲۲
۵-۳-۲-۳	پراش اشعه ایکس (XRD)	۲۲
۶-۳-۲-۳	تعیین کارایی کپسوله کردن (Encapsulation efficiency)، ظرفیت بارگذاری (Loading capacity) و بازدهی نانو ذرات (Process Yield)	۲۳
۷-۳-۲-۳	مطالعه رهایش در محیط برون تنی (In vitro)	۲۴
۴-۲-۳	تهیه فیلم های خوراکی	۲۵
۱-۴-۲-۳	تهیه فیلم ژلاتین	۲۵
۲-۴-۲-۳	تهیه فیلم کیتوزان	۲۶
۳-۴-۲-۳	تهیه فیلم های کامپوزیت ژلاتین- کیتوزان	۲۷
۴-۴-۲-۳	تهیه فیلم های زیست نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذرات کیتوزان	۲۸

۳-۲-۴-۵	تهیه فیلم های زیست نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی	۳۰
۳-۲-۴-۶	سنجش خواص فیلم های تولیدی	۳۱
۳-۲-۴-۶-۱	تعیین ویژگی های مکانیکی فیلم ها	۳۱
۳-۲-۴-۶-۲	نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP)	۳۲
۳-۲-۴-۶-۳	میزان حلالیت فیلم در آب (Film solubility in water)	۳۲
۳-۲-۴-۶-۴	مقدار رطوبت (Moisture content)	۳۳
۳-۲-۴-۶-۵	شفافیت (Transparency)	۳۳
۳-۲-۴-۶-۶	تعیین میزان آبدوستی- آبگریزی فیلمها	۳۳
۳-۲-۴-۶-۷	آنالیز گرمایی روبشی تفاضلی (DSC)	۳۴
۳-۲-۴-۶-۸	اندازه گیری تغییرات وزنی بر اثر حرارت	۳۴
۳-۲-۴-۶-۹	طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)	۳۵
۳-۲-۴-۶-۱۰	ریخت شناسی فیلم ها	۳۵
۳-۲-۴-۶-۱۱	سنجش خواص ضد میکروبی فیلم ها	۳۵
۳-۲-۵	اثر فیلم های زیست نانوکامپوزیت بر کیفیت و زمان ماندگاری فیله ماهی	۳۶
۳-۲-۵-۱	آماده سازی نمونه های ماهی	۳۶
۳-۲-۵-۲	تهیه محلول پوشش ها	۳۷
۳-۲-۵-۳	آنالیز تقریبی	۳۸
۳-۲-۵-۳-۱	سنجش درصد رطوبت	۳۸
۳-۲-۵-۳-۲	سنجش درصد خاکستر	۳۸
۳-۲-۵-۳-۳	سنجش درصد پروتئین و چربی	۳۹
۲-۲-۵-۴	آنالیز شیمیایی	۳۹
۳-۲-۵-۴-۱	اندازه گیری pH	۳۹
۳-۲-۵-۴-۲	اندازه گیری مجموع بازهای نیتروژنی فرار (TVB-N)	۳۹
۳-۲-۵-۴-۳	اندازه گیری پراکساید (PV)	۴۰
۳-۲-۵-۴-۴	اندازه گیری تیوباربیتوریک اسید (TBA)	۴۰

۳-۲-۵-۴-۵	اندازه گیری اسیدهای چرب آزاد (FFA)	۴۱
۳-۲-۵-۵	آنالیز میکروبی	۴۱
۳-۲-۵-۶	ارزیابی حسی	۴۲
۳-۲-۵-۷	تجزیه و تحلیل آماری	۴۲
فصل چهارم	نتایج، بحث، نتیجه گیری کلی و پیشنهادها	۴۳
۴-۱	بررسی اثر عوامل مختلف بر اندازه نانوذرات	۴۴
۴-۱-۱	غلظت سدیم تری پلی فسفات	۴۴
۴-۱-۲	زمان فراصوت	۴۴
۴-۱-۳	غلظت روغن پونه کوهی	۴۵
۴-۲	هویت یابی نانو ذرات تهیه شده	۴۶
۴-۲-۱	رفتار حرارتی نانو ذرات	۴۶
۴-۲-۲	طیف FTIR	۴۷
۴-۲-۳	بررسی ساختار بلوری با روش XRD	۴۹
۴-۲-۴	ریخت شناسی و توزیع اندازه نانوذرات	۵۰
۴-۲-۵	تعیین کارایی کپسوله کردن (EE)، ظرفیت بارگذاری (LC) و بازدهی نانو ذرات (PY)	۵۲
۴-۲-۶	بررسی رهایش روغن پونه کوهی از نانوکپسول ها	۵۲
۴-۳	بررسی خواص فیلم های کامپوزیت ژلاتین-کیتوزان	۵۴
۴-۳-۱	خواص مکانیکی	۵۴
۴-۳-۲	خواص فیزیکی	۵۵
۴-۳-۳	بررسی رفتار گرمایی فیلم ها به کمک DSC	۵۸
۴-۳-۴	طیف بینی FTIR فیلم ها	۵۹
۴-۳-۵	هویت یابی ریز ساختار فیلم ها	۶۰
۴-۴	بررسی خواص فیلم های نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی	۶۳
۴-۴-۱	خواص مکانیکی	۶۳
۴-۴-۲	خواص فیزیکی فیلم ها	۶۵

۳-۴-۴	رفتار حرارتی فیلم ها	۶۸
۴-۴-۴	طیف بینی FTIR فیلم ها	۷۲
۵-۴-۴	هویت یابی ریز ساختار فیلم ها	۷۴
۶-۴-۴	خواص ضد میکروبی فیلم ها	۷۸
۵-۴	بررسی اثر پوشش ها بر کیفیت و زمان ماندگاری فیله ماهی	۸۰
۱-۵-۴	آنالیز تقریبی	۸۰
۲-۵-۴	آنالیز شیمیایی	۸۰
۱-۲-۵-۴	میزان pH	۸۰
۲-۲-۵-۴	مجموع بازهای نیتروژنی فرار (TVB-N)	۸۲
۳-۲-۵-۴	مقادیر پراکساید بافت ماهی (PV)	۸۳
۴-۲-۵-۴	مقادیر تیوباربیتوریک اسید (TBA)	۸۵
۵-۲-۵-۴	مقادیر اسیدهای چرب آزاد (FFA)	۸۶
۳-۵-۴	بار میکروبی	۸۷
۱-۳-۵-۴	تعداد باکتری های کل فیله ماهی (TVC)	۸۷
۲-۳-۵-۴	تعداد باکتری های سرما دوست فیله ماهی (PTC)	۸۹
۴-۵-۴	ارزیابی حسی	۹۰
۶-۴	نتیجه گیری کلی	۹۲
۷-۴	پیشنهادها	۹۳
۱-۷-۴	پیشنهادهای پژوهشی	۹۳
۲-۷-۴	پیشنهادهای اجرایی	۹۳
منابع		۹۴

فهرست جدول ها

عنوان		صفحه
۳-۱	مشخصات دستگاه ها	۱۸
۳-۲	ترکیب درصد ژلاتین و کیتوزان در فیلمهای تولیدی (وزنی/وزنی٪)	۲۵
۴-۱	اثر غلظت سدیم تری پلی فسفات (TPP) بر روی اندازه نانوذرات کیتوزان	۴۴
۴-۲	اثر زمان فراصوت بر روی اندازه نانوذرات کیتوزان	۴۵
۴-۳	کارایی کپسوله کردن (EE)، ظرفیت بارگذاری (LC)، بازدهی نانو ذرات (PY) و اندازه ذره نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی با نسبت های وزنی مختلف	۴۶
۴-۴	مقادیر استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه پارگی	۵۵
۴-۵	مقادیر رطوبت (MC)، حلالیت فیلم (FS)، نفوذپذیری در مقابل بخار آب (WVP) و شفافیت فیلم های تولیدی ا	۵۷
۴-۶	مقادیر استحکام کششی، ازدیاد طول تا نقطه پارگی، و مدول الاستیک فیلم شاهد (ژلاتین) وفیلم ژلاتین حاوی سطوح مختلف نانوذرات کیتوزان	۶۴
۴-۷	مقادیر استحکام کششی، ازدیاد طول تا نقطه پارگی، و مدول الاستیک فیلم شاهد (ژلاتین حاوی ۶٪ نانوذرات کیتوزان و فیلم شاهد حاوی ۳ سطح روغن پونه کوهی به صورت کپسوله نشده و دو سطح روغن پونه کوهی به صورت کپسوله شده	۶۵
۴-۸	مقادیر رطوبت (MC)، حلالیت فیلم (FS) و نفوذپذیری در مقابل بخار آب (WVP) فیلم شاهد (ژلاتین) وفیلم ژلاتین حاوی سطوح مختلف نانوذرات کیتوزان	۶۷
۴-۹	مقادیر رطوبت (MC)، حلالیت فیلم (FS) و نفوذپذیری در مقابل بخار آب (WVP) فیلم شاهد (ژلاتین) وفیلم ژلاتین حاوی سطوح مختلف نانوذرات کیتوزان	۶۷
۴-۱۰	خواص ضد میکروبی روغن پونه کوهی، نانوذرات کیتوزان و فیلم های نانوکامپوزیت بر علیه باکتری های مورد آزمایش	۷۹
۴-۱۱	نتایج آنالیز تقریبی بافت ماهی قزل آلای رنگین کمان	۸۰
۴-۱۲	امتیاز ارزیابی حسی در تیمارهای مختلف فیله ماهی قزل آلای رنگین کمان طی زمان نگهداری	۹۱

فهرست شکل ها

	عنوان	صفحه
۳-۱	فیلم ژلاتین	۲۶
۳-۲	فیلم کیتوزان	۲۶
۳-۳	فیلم های کامپوزیت با نسبت های مختلف ژلاتین ماهی و کیتوزان: (a) ۶۰:۴۰، (b) ۷۰:۳۰ و (c) ۸۰:۲۰.	۲۸
۳-۴	فیلم ژلاتین (a) و فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان حاوی سطوح مختلف نانوذارت: نانوذارت: ۲٪ (b)، ۴٪ (c)، ۶٪ (d) و ۸٪ (e).	۲۹
۳-۵	فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان حاوی ۲ سطح روغن پونه کوهی به صورت کپسوله نشده (۰/۴ (a)، ۰/۸ (b) و دو سطح روغن پونه کوهی به صورت کپسوله شده (۰/۰۸ (c) و ۰/۱۶ (d).	۳۱
۳-۶	آزمون نفوذپذیری در برابر بخار آب	۳۲
۴-۱	گرمانگاشت DSC کیتوزان (a)، نانوذرات کیتوزان (b)، روغن پونه کوهی (c) و نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی (d) با نسبت وزنی ۱:۰/۴ کیتوزان به روغن پونه کوهی	۴۷
۴-۲	طیف FTIR کیتوزان (a)، نانوذرات کیتوزان (b)، روغن پونه کوهی (c) و نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی (d) با نسبت وزنی ۰:۱/۴ کیتوزان به روغن پونه کوهی	۴۸
۴-۳	الگوی XRD کیتوزان (a)، نانوذرات کیتوزان (b) و نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی (c) با نسبت وزنی ۰:۱/۴ کیتوزان به روغن پونه کوهی	۴۹
۴-۴	تصاویر SFM نانوذرات کیتوزان (a) و نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی (b) با نسبت وزنی ۱:۰/۴ کیتوزان به روغن پونه کوهی	۵۰
۴-۵	تصاویر AFM نانوذرات کیتوزان (a) و نانوذرات کیتوزان حاوی روغن پونه کوهی (b) با نسبت وزنی ۱:۰/۴ کیتوزان به روغن پونه کوهی	۵۱
۴-۶	الگوی رهایش روغن پونه کوهی از نانوذرات تهیه شده با نسبت های وزنی مختلف کیتوزان به پونه: (♦) ۱:۰/۱، (■) ۲:۰/۱، (▲) ۱:۰/۴، (×) ۱:۰/۸	۵۴
۴-۷	زاویه تماس اندازه گیری شده فیلم های مختلف	۵۸
۴-۸	گرمانگاشت DSC فیلم ها با نسبت های مختلف ژلاتین به کیتوزان	۵۹
۴-۹	طیف FTIR فیلم ها با نسبت های مختلف ژلاتین به کیتوزان	۶۰
۴-۱۰	ریزنگاشت SEM سطح و مقطع عرضی فیلم ژلاتین (a, a_1)، کامپوزیت ۸۰:۲۰ (b, b_1)، کامپوزیت ۷۰:۳۰ (c, c_1)، کامپوزیت ۶۰:۴۰ (d, d_1) و کیتوزان (e, e_1).	۶۲
۴-۱۱	گرمانگاشت DSC فیلم ژلاتین و فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان حاوی سطوح مختلف نانوذارت: ۲٪ (b)، ۴٪ (c)، ۶٪ (d) و ۸٪ (e).	۶۸

۱۲-۴ منحنی TGA فیلم ژلاتین (a) و فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان حاوی سطوح مختلف نانوذارت: ۲٪ (b)، ۴٪ (c)، ۶٪ (d) و ۸٪ (e). ۷۰

۱۳-۴ منحنی DTG فیلم ژلاتین (a) و فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان حاوی سطوح مختلف نانوذارت: ۲٪ (b)، ۴٪ (c)، ۶٪ (d) و ۸٪ (e). ۷۰

۱۴-۴ منحنی TGA فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان (۶٪) حاوی سطوح مختلف روغن پونه کوهی: ۰/۴ (a)، ۰/۸ (b)، ۱/۲ (c)، ۰/۰۸ (d) و ۰/۱۶ (e). ۷۱

۱۵-۴ منحنی DTG فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان (۶٪) حاوی سطوح مختلف روغن پونه کوهی: ۰/۴ (a)، ۰/۸ (b)، ۱/۲ (c)، ۰/۰۸ (d) و ۰/۱۶ (e). ۷۱

۱۶-۴ طیف FTIR نانوذرات کیتوزان (a)، فیلم ژلاتین (b) و فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان (۶٪) حاوی سطوح مختلف نانوذارت: ۲٪ (c)، ۴٪ (d)، ۶٪ (e) و ۸٪ (f). ۷۳

۱۷-۴ طیف FTIR نانوذرات کیتوزان (a)، فیلم ژلاتین (b)، فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان (c)، روغن پونه کوهی (d) و فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان (۶٪) حاوی ۱/۲٪ روغن پونه کوهی (e). ۷۳

۱۸-۴ تصاویر SEM، (a) فیلم ژلاتین، (b) فیلم ژلاتین حاوی ۲٪ نانوذرات کیتوزان، (c) فیلم ژلاتین حاوی ۸٪ نانوذرات کیتوزان، و فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین-نانوذارت کیتوزان (۶٪) حاوی سطوح مختلف روغن پونه کوهی: (d) ۰/۴، (e) ۱/۲ ، و (f) ۰/۱۶ روغن پونه کوهی کپسوله شده. ۷۶

۱۹-۴ تصاویر AFM فیلم ژلاتین (a)، فیلم ژلاتین حاوی ۲٪ نانوذرات کیتوزان (b)، ۸٪ نانوذرات کیتوزان(c)، فیلم نانوکامپوزیت حاوی ۰/۴٪ روغن پونه کوهی (d)، ۱/۲٪ روغن پونه کوهی (e) و ۰/۱۶ گرم روغن پونه کوهی کپسوله شده (f). ۷۷

۲۰-۴ مقادیر pH تیمارهای مختلف در طی زمان نگهداری در یخچال ۸۱

۲۱-۴ مقادیر بازهای ازته فرار (TVB-N) تیمارهای مختلف در طی زمان نگهداری در یخچال ۸۳

۲۲-۴ مقادیر پراکسید (PV) تیمارهای مختلف در طی زمان نگهداری در یخچال ۸۴

۲۳-۴ مقادیر تیوباربیتوریک اسید (TBA) تیمارهای مختلف در طی زمان نگهداری در یخچال ۸۵

۲۴-۴ مقادیر اسیدهای چرب آزاد (FFA) تیمارهای مختلف در طی زمان نگهداری در یخچال ۸۷

۲۵-۴ تعداد باکتریایی کل (TVC) تیمارهای مختلف در طی زمان نگهداری در یخچال ۸۸

۲۶-۴ تعداد باکتری های سرما دوست (PTC) تیمارهای مختلف در طی زمان نگهداری در یخچال ۹۰

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه

فرآورده های غذایی تازه مورد تقاضا و استقبال مصرف کننده در صنعت غذایی می باشند. اما ماندگاری کوتاه این محصولات، نگرانی کمپانی های غذایی را بهمراه داشته است (Pietrasik و همکاران، ۲۰۰۶). در این بین، فرآورده های تازه ماهی معمولاً نرخ فساد پذیری بالاتری نسبت به بسیاری از مواد غذایی دارند. اثرات سلامتی بخش مرتبط با اسیدهای چرب n-3، علاقه‌مندی برای افزایش مصرف غذاهای دریایی را بر انگیخته است (Jeon و همکاران، ۲۰۰۲). حضور مقادیر نسبتا زیاد اسیدهای آمینه آزاد، آنزیم های اتولیتیک، فعالیت بالای آبی و pH خنثی، حساسیت ماهی به فساد میکروبی و شیمیایی را در پی داشته (Jeyasekaran و همکاران، ۲۰۰۶) و از همین رو منجر به کاهش زمان ماندگاری ماهی و سایر فرآورده های غذاهای دریایی می شود (Gobantes و همکاران، ۱۹۹۸). اگر چه استفاده از سرما و انجماد معمولا روشهای متداول نگهداری ماهی هستند، اما توانایی جلوگیری از فساد کیفی ماهی را به طور کامل ندارند (Jeon و همکاران، ۲۰۰۲). لذا روش های متعدد فیزیکی و شیمیایی جهت حفظ کیفیت غذایی مورد بررسی و توسعه قرار گرفتند، که در این میان، بسته بندی یک عامل مناسب در مراحل نگهداری و بازاریابی است (Debeaufort و همکاران، ۱۹۹۸). بسته بندی در واقع اولین ارتباط مشتری با محصول بوده و تا حد زیادی وظیفه ارائه یک تصویر ذهنی مطلوب از کالا را بر عهده دارد. بسته بندی مواد غذایی ضمن حفاظت محتویات از آسیب های فیزیکی، سد موثری را در برابر رطوبت، اکسیژن، نور و رشد میکروبی فراهم می کند (Min و oh، ۲۰۰۹). فن آوری های جدید بسته بندی مواد غذایی در پاسخ به تقاضای مصرف کننده وگرایشات صنعت غذایی به سمت تولید محصولاتی تازه، خوشمزه و مناسب با افزایش زمان ماندگاری و کیفیت کنترل شده در حال توسعه است. به علاوه، تغییرات مربوط به شیوه های خرده فروشی یا شیوه زندگی مصرف کنندگان، چالش های بزرگی را پیش روی صنعت بسته بندی غذایی قرارداده و به عنوان یک نیروی محرک برای توسعه مفاهیم جدید و بهبود یافته بسته بندی به منظورافزایش زمان ماندگاری و کنترل کیفیت و سلامت مواد غذایی عمل می کند (Dainelli و همکاران، ۲۰۰۸).

بسته بندی فعال[1] یکی از همان مفاهیم جدید بسته بندی مواد غذایی است که به عنوان پاسخی به تغییرات پیوسته در احتیاجات اخیر مصرف کنندگان و روند های بازار مطرح شده است (Quintavalla و Vicini، ۲۰۰۲). در بسته بندی فعال، حالت بسته بندی تغییر نموده و زمان ماندگاری طولانی می شود و در عین حال، ویژگی های سلامت یا حسی مربوط به کیفیت غذا نیز بهبود می یابد (Vermeiren و همکاران، ۱۹۹۹). بطور کلی علت اصلی فساد بسیاری از غذاهای سرد شده، رشد میکروبی روی سطح فرآورده است (Neetoo، ۲۰۰۷). یک نمونه امید بخش از بسته بندی فعال، افزودن مواد ضد میکروبی در مواد بسته بندی به منظور کنترل رشد نامطلوب ریزجاندارها در سطح مواد غذایی است (Neetoo، ۲۰۰۷). بسته بندی ضد میکروبی[2] شکلی از بسته بندی فعال می باشد که رشد میکروارگانیزم هایی که ممکن است در غذای بسته بندی شده یا در خود ماده بسته بندی وجود داشته باشند را کاهش داده و منجر به افزایش زمان ماندگاری و بهبود سلامت میکروبی در مقابل عوامل بیماریزای سرماگرا گردد (Guiga و همکاران، ۲۰۰۹؛ Appendini و Hotchkiss، ۲۰۰۲).

پلیمرهایی که غالبا در بسته بندی غذایی استفاده می شوند، پلی اتیلن، پلی استیرن، پلی پروپیلن، پلی وینیل کلراید (PVC)، پلی اتیلن ترافتالات (PET) و نایلون هستند (Ray و Bousmina، ۲۰۰۵) که بیش از ۵۰ سال است که در صنعت غذایی استفاده می شوند. این مواد نه تنها سالم، ارزان و چند کاربردی هستند بلکه خاصیت انعطاف پذیری مناسبی نیز دارند (Tice، ۲۰۰۳). آمار نشان می دهد که مصرف جهانی سالیانه مواد پلاستیکی از ۵ میلیون تن در دهه۱۹۵۰ به تقریبا ۱۰۰ میلیون تن زمان کنونی افزایش یافته است (Waste online، ۲۰۰۷). در بازار تجارت پلاستیک‌های بسته بندی، بسته بندی غذایی بیشترین رشد را داراست (Comstock و همکاران، ۲۰۰۴). اهمیت این موضوع به اندازه ای است که از تجارت ۱۰۰ بیلیون دلاری بسته بندی در ایالات متحده، ۷۰٪ به تولید مواد بسته بندی نوشیدنی و غذا نسبت داده شده است (Comstock و همکاران، ۲۰۰۴). این پلاستیک ها با استفاده از سوختهای فسیلی تولید می شوند و زیست تخریب پذیر نیستند و ممکن است برای صد ها سال یا بیشتر در طبیعت باقی بمانند. اکنون پذیرفته شده است که استفاده از پلیمرهای با دوام زیاد برای

[1] Active packaging
[2] Antimicrobial packaging

کاربردهای کوتاه مدت بسته بندی، کشاورزی، خواربار و بهداشت قابل تحمل نیست (Averous و Halley، ۲۰۰۹). از اینرو جایگزینی مواد زیست تخریب پذیر برای بسته بندی غذایی ضرورت می یابد (Ray و Bousmina، ۲۰۰۵).

در سالهای اخیر، فیلم ها و پوشش های خوراکی با منشاء زیستی توجه زیادی را به معطوف کرده است (Embuscado، ۲۰۰۹؛ Han و Gennadios، ۲۰۰۵). فیلم‌های خوراکی، عمدتا به واسطه توانایی برای عمل کردن به عنوان سدهایی در برابر آب، اکسیژن و نور، ممانعت از آبگیری و کاهش اکسایش چربی‌ها قادر به بهبود نگهداری غذا هستند (Gennadios، ۱۹۹۷). در حقیقت، فیلم‌های ساخته شده از پلی ساکاریدها، پروتئین ها و چربی ها ویژگی‌های مشابه فیلم‌های پلاستیکی را نشان داده است (Farris، ۲۰۰۹). هم چنین دسترسی، قیمت پایین و زیست تخریب پذیری از مزایای بالقوه این ترکیبات می باشند. علاوه بر این، فیلم ها و پوشش های بر پایه زیست پلیمرها می توانند به عنوان حاملین کارآمد برای افزودنی های مختلف شامل ضد میکروب‌ها، ضد اکسنده ها، مواد رنگی و سایر مواد مغذی عمل کنند (Han و Gennadios، ۲۰۰۵). فیلم‌های خوراکی قادر به حفاظت اجزاء طعم دهنده و افزایش زمان ماندگاری و بهبود ویژگیهای ارگانولپتیکی و خواص بافتی غذاها هستند (Tharanathan، ۲۰۰۳). این ویژگی‌ها متناسب با تمایلات مصرف کننده بوده و بعلاوه برای صنعت نیز راه حلهای نوآورانه و اقتصادی را فراهم می کند. به این دلایل، زیست پلیمرها دارای یک استفاده بالقوه به عنوان مواد بسته بندی غذایی پایدار می باشند (Farris، ۲۰۰۹). در سال ۱۹۹۹، فروش فیلم های خوراکی فقط ۱ میلیون دلار بود اما در سال ۲۰۰۵، درآمدهای تجاری بیشتر از ۱۰۰ میلیون دلار ثبت شده است. بر طبق این ملاحظات، کاربرد پوشش های خوراکی مستقیما بر روی اقلام غذایی مختلف از جمله آبزیان، موفقیت آمیز بوده است (Fan و همکاران، ۲۰۰۹؛ Lu و همکاران، ۲۰۰۹؛ Kilincceker و همکاران، ۲۰۰۹).

ژلاتین یکی از رایج ترین پلیمرهای زیستی است که به طور گسترده در صنایع غذایی، دارویی، آرایشی و عکاسی بواسطه ویژگی های کارکردی و تکنولوژیکی بی نظیرش استفاده می شود (Karim و Bhat، ۲۰۰۹). ژلاتین حاصل از تخریب جزئی کلاژن بیشتر به عنوان فیلم های خوراکی، به جهت فراوانی آن و زیست تخریب پذیری

آن بکار می رود. ژلاتین دارای قیمت نسبتا پایین و ویژگی های کاربردی و تشکیل فیلم عالی می باشد (Cao و همکاران، ۲۰۰۷). فیلم ژلاتین به عنوان سدی در برابر آب، اکسیژن و نورعمل کرده و بدلیل ممانعت از آب زدایی و کند کردن اکسایش چربی می تواند به عنوان پوششی جهت حفظ کیفیت غذا طی مدت نگهداری کمک کند (Gennadios و همکاران، ۱۹۹۷). تقاضای جهانی برای ژلاتین در تمام سال ها فزاینده بوده است. گزارشات اخیر نشان می‌دهد که تولید جهانی سالیانه ژلاتین تقریبا ۳۲۶۰۰۰ تن می باشد. بالاترین تولید برای ژلاتین مشتق شده از پوست خوک (٪۴۶)، پس از آن پوست گاو (٪۲۹/۴)، استخوان (٪۲۳.۱) و سایر منابع (٪۱.۵) ذکر شده است (GME، ۲۰۰۸). تحقیقات اخیر به طور فزآینده ای بر روی فیلم های ساخته شده از ژلاتین ماهی متمرکز شده است که عمدتا به خاطر مخالفت های مذهبی نسبت به خوردن فرآورده های بر پایه خوک و نگرانی‌های سلامتی درباره شیوع بیماری هایی مثل جنون گاوی (BSE) می باشد (Gómez-Guillén و Montero، ۲۰۰۱).

امروزه استفاده از محصولات جانبی[3] کشاورزی و صنعت غذایی به منظور توسعه مواد زیست تخریب پذیر برای جایگزینی پلیمرهای بر پایه نفت، علاقه مندی روبه رشدی را در پی داشته است (Vartiainen و همکاران، ۲۰۱۰). پوست ماهی یک فرآورده جنبی و عمده صنعت فرآوری ماهی است که منبع ارزشمندی از ژلاتین را می تواند فراهم کند (Choi و Regenstein، ۲۰۰۰). پوست و استخوان ها (عمدتا شامل کلاژن) در حدود ٪۳۰ از مواد زائد ناشی از فیله کردن ماهی را در صنعت غذای دریایی تشکیل می‌دهند (Gómez-Guillén و همکاران، ۲۰۰۹). فرآوری منجر به تولید یک زیست توده بزرگی از مواد زائد ماهی (مثلا پوست، استخوان ها و باله ها) می شود که معمولا دور انداخته می شوند (تقریبا ۷/۳ میلیون تن در سال) (Kelleher، ۲۰۰۵). یکی از خصوصیات ژلاتین ماهی در مقایسه با ژلاتین پستانداران اینست که دارای درجه حرارت های ذوب و تشکیل ژل نسبتا پایینی است؛ هرچند به دلیل حضور مقادیر کمتری از پرولین و هیدروکسی پرولین دارای ویژگی های مکانیکی ضعیف تری است (Bower و همکاران، ۲۰۰۶؛ Yi و همکاران، ۲۰۰۶). بطور کلی، فیلم های ژلاتینی دارای

[3] By-products