تاثیر شستشوی گوشت چرخ شده ماهی کفشک با محلول کیتوزان در حذف فلزات سنگین و ثبات اکسیداسیونی طی نگهداری در یخچال

سیده مهدیه موسوی[1]، اسحق زکی‌پور رحیم آبادی [2و3*]، خسرو آئین جمشید[4]

١- دانش آموخته کارشناسی ارشد شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل

٢- دانشیار گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل

٣- دانشیار گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گیلان، صومعه سرا

٤- استادیار پژوهشکده میگوی کشور، موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، بوشهر، ایران

(تاریخ دریافت: ٩٤/٠٣/١١ تاریخ پذیرش: ٩٤/١١/١٢)

چکیده

در این بررسی تاثیر شست‌وشوی گوشت چرخ شده ماهی کفشک با محلول آبی کیتوزان بر محتوای فلزات سنگین و تاثیرات آن بر ثبات کیفی گوشت در خلال نگهداری در یخچال (٤ °C) به مدت ١٥ روز بررسی گردید. تیمارهای تحقیق عبارت بودند از شستن گوشت چرخ شده با آب معمولی (تیمار شاهد)، با محلول آبی حاوی ٢ ٪ کیتوزان (تیمار ١) و با محلول آبی حاوی ٥ ٪ کیتوزان (تیمار ٢). محتوای سرب در نمونه شاهد از ٨/٤٥ ppm به ٠/٤٨ و ٠/٢١ ppm به ترتیب در تیمارهای ١ و ٢ کاهش یافت. کادمیوم به طور کامل در تیمارهای ١ و ٢ حذف گردید. محتوای نیکل در نمونه شاهد از ١/٥٤ ppm به ٠/٦٠ و ٠/٣٩ ppm به ترتیب در تیمارهای ١ و ٢ کاهش یافت. محتوای پروکسید و تیوباربیتوریک اسید در تیمارهای ١ و ٢ در خلال دوره نگهداری در یخچال بطور معنی‌داری (P <٠/٠٥) کمتر از تیمار شاهد بود. تیمار ٢ تاثیر بیشتری در حذف و کاهش فلزات سنگین داشته‌است.

کلید واژگان: کفشک ماهی، گوشت چرخ شده، حذف فلزات سنگین، زمان ماندگاری.

*مسئول مکاتبات: e_zakipour@yahoo.com

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-12-22]

۱- مقدمه

محصولات دریایی نقش قابل ملاحظه‌ای در تامین غذای مردم جهان داشته و با توجه به مطلوبیت و برتری غذایی، مصرف این محصولات در مقایسه با سایر مواد پروتئینی در حال افزایش می‌باشد. از نکات قابل تامل در مصرف آبزیان، آلودگی این محصولات به فلزات سنگین می‌باشد. فلزات سنگین، پس از ورود به اکوسیستم‌های آبی در بافت و اندام‌های آبزیان تجمع یافته و وارد زنجیره غذایی می گردند [۱]. تجمع زیستی این مواد در محصولات غذایی دریایی و تاثیرات منفی آن در سلامت مصرف کنندگان سبب ایجاد نگرانی در مصرف کنندگان گردیده است [۲].

مطالعات اندکی جهت حذف یا کاهش فلزات سنگین از گوشت ماهی انجام پذیرفته است که از آن جمله می توان به موارد ذیل اشاره کرد: بررسی استفاده از سیستئین جهت حذف جیوه از گوشت قطعه قطعه شده کوسه ماهی [۳] ، استفاده از روش‌های مختلف پخت و پز در کاهش محتوای فلزات سنگین در ماهی تیلاپیا [٤]، استفاده از روش‌های مختلف پخت و پز جهت کاهش میزان فلزات سنگین در باس دریایی [٥]، بررسی تاثیر روش‌های سرخ کردن و کباب کردن بر میزان فلزات سنگین در ماهیان باله دار و صدف مدیترانه‌ای [٦] و همچنین بررسی تاثیر دمای انجماد بر میزان فلزات سنگین در ماهی کفال پشت سبز [۷].

کیتوزان بیوپلیمر پلی ساکاریدی است که در اثر استیل زدایی کیتین تهیه می‌شود [۸]. خصوصیات ساختاری کیتوزان سبب گردیده تا از این ماده در صنایع مختلف غذایی، دارویی، پزشکی، کاغذ سازی و غیره استفاده گردد. این ماده به واسطه توانایی در تشکیل کمپلکس‌هایی از گروه‌های آمینو و یون‌های فلزات سنگین، بطور موفقیت آمیز در تصفیه آب و فاضلاب جهت برطرف نمودن فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است [۹ و ۱۰]. کیتوزان خالص غیر سمی، عاری از تاثیرات حساسیت زایی، سازگار و تجزیه‌پذیر می‌باشد [۱۱]. کیتوزان دارای نشان GRAS[1] از سازمان غذا و داروی ایالات متحده (FDA) می‌باشد [۱۲]. کیتوزان به علت دارا بودن خصوصیات ضد میکروبی، ضد اکسیداسیونی و قوام دهندگی به بافت ماده غذایی و خصوصیات ممانعتی به عنوان یک افزودنی چند منظوره در صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹].

تولید محصولات جدید از گوشت چرخ شده و شسته شده آبزیان، به سبب استفاده بهینه از تولیدات آبزی پروری و آبزیان صید شده، ضایعات مراکز عمل‌آوری، تبدیل مواد اولیه ارزان قیمت به محصولاتی با ارزش افزوده و قابلیت شکل‌دهی مواد اولیه از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد [۱۳].

با توجه به گزارشات متعدد در خصوص آلودگی آبزیان به فلزات سنگین و عدم موفقیت در رفع یا کاهش محتوای فلزات سنگین از ماهی کامل یا فیله از روش‌های معمول، و با در نظر گرفتن کارآیی‌هایی چندگانه کیتوزان و امکان تولید محصولات ثانویه با ارزش از گوشت چرخ شده ماهی، این تحقیق به دنبال بررسی امکان حذف فلزات سنگین از گوشت چرخ شده ماهی کفشک با استفاده از محلول آبی کیتوزان و همچنین بررسی تاثیر استفاده از این ماده بر ثبات کیفی گوشت در خلال نگهداری در یخچال می‌باشد.

۲- مواد و روش کار

تعداد ۳۰ قطعه ماهی کفشک تازه با میانگین وزنی ۸۰۰ گرم و میانگین طولی ۳۱/۵ سانتی متر از بازار ماهی فروشان شهرستان بوشهر خریداری و پس از قراردادن در جعبه های یونولیت حاوی یخ به آزمایشگاه پژوهشکده میگوی کشور (بوشهر، ایران) انتقال داده شد. پس از آماده سازی اولیه ماهی‌ها شامل قطع سر و دم، تخلیه امعاء و احشاء و شستشو، کار جداسازی گوشت از اسکلت ماهی انجام گردید. سپس گوشت چرخ شده و به سه قسمت مساوی جهت انجام تیمارهای تحقیق تقسیم بندی گردید: ۱- شستشو با آب سرد زیر ۱۰ درجه سانتی‌گراد (تیمار شاهد)، ۲- شستشو با محلول آبی ۲ ٪ کیتوزان (تیمار۱) و ۳- شستشو با محلول آبی ۵ ٪ کیتوزان (تیمار ۲). بیشتر مواد شیمیایی و حلال‌ها متعلق به شرکت مرک (Merck, Germany) و کیتوزان از شرکت SIGMA-ALDRICH بود.

تهیه محلول آبی کیتوزان و شستشوی نمونه‌ها

برای تهیه محلول آبی کیتوزان به ترتیب ۲ و ۵ گرم کیتوزان (با وزن مولکولی متوسط و درجه استیل زدایی ۸۵-۷۵ ٪) در ۱۰۰ سی‌سی محلول اسید استیک ۱ ٪ (حجم/حجم) حل نموده

1 .Generally recognized as safe

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-12-22]

و جهت انحلال کامل و یکنواخت، محلول فوق در دمای اتاق و به مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی یکنواخت گردید [١٤].

شستشو با محلول آبی کیتوزان

شستشو با محلول آبی کیتوزان سرد (زیر ۱۰ درجه سانتی‌گراد) ۲ بار به نسبت آب به گوشت ۱:۱۰ و مدت زمان ۳ ساعت و با استفاده از هات پات- استیرر (JENWAY-1000) صورت گرفت [۳].

پس از انجام تیمارها و عمل آبگیری گوشت شسته شده به صورت دستی و اندازه‌گیری محتوای فلزات سنگین، نمونه‌ها در بسته های پلاستیکی زیپ دار بسته بندی شده (به طوریکه تمامی هوای داخل بسته با دست خارج گردید) و سپس نمونه ها در یخچال نگهداری گردیدند. نمونه‌برداری از فاکتورهای فیزیکوشیمیایی تیمارها در ٦ مرحله طی ۱۵ روز نگهداری انجام پذیرفت.

اندازه گیری pH

جهت اندازه‌گیری pH، مقدار ۵ گرم از هر نمونه به ٤٥ سی-سی آب مقطر اضافه گردید و پس از همگن شده توسط یک دستگاه همزن با دستگاه pH متر دیجیتالی (Multiline P4, WTW, Germany)، مقدار pH اندازه‌گیری گردید.

آنالیزهای فیزیکوشیمیایی

برای اندازه گیری محتوای رطوبت، نمونه ها در آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت یک شبانه روز قرار گرفتند [۱۵]. محتوای خاکستر نمونه ها نیز پس از حرارت دیدن نمونه ها به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد در کوره الکتریکی محاسبه گردید [۱۵]. محتوای پروتئین کل با استفاده از روش کجلدال محاسبه گردید [۱۵]. مقدار چربی کل نیز با روش سوکسله اندازه‌گیری شد [۱۵].

مقدار پروکسید (PV) مطابق با روش اگان و همکاران (۱۹۹۷) سنجش شد [١٦]. ابتدا مقدار ۰/۳ گرم چربی داخل یک فلاسک شیشه‌ای ۲۵۰ میلی‌لیتری درب‌دار ریخته شد. چربی در ۱۰ میلی‌لیتر حلال (مخلوطی از کلروفرم- اسید استیک) همراه با تکان دادن ظرف حل گردید. سپس، مقدار ۱ میلی لیتر محلول اشباع یدید پتاسیم به آن اضافه گردید و بلافاصله درب آن بسته شد و به مدت ۵ دقیقه در محیط تاریک قرار داده شد. بعد از طی این زمان، مقدار ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید و تکان داده شد. نمونه سپس با استفاده از $Na2S_2O_3$ ۰/۰۱ نرمال تا ناپدید شدن رنگ زرد توسط بورت دیجیتالی تیتر گردید. در ادامه، ۱ میلی لیتر از محلول ۱/۵٪ نشاسته به نمونه اضافه شده و عملیات تیتراسیون تا ناپدید شدن رنگ آبی ادامه یافت. همزمان یک تست بدون چربی نیز انجام گرفت و میزان پروکسید از رابطه زیر محاسبه گردید.

PV (بر حسب میلی اکی والان پروکسید بر کیلوگرم چربی)
= (1000 (V1- V2) N) / W

اندازه گیری تیوباربیتوریک اسید (TBA) به وسیله روش رنگ سنجی صورت گرفت. مقدار ۲۰۰ میلی گرم از نمونه چرخ شده ماهی به یک بالن ۲۵ میلی لیتر انتقال یافت و سپس با ۱- بوتانل به حجم رسانده شد. ۵ میلی لیتر از مخلوط فوق به لوله‌های خشک درب دار وارد شده و به آن ۵ میلی لیتر از معرف TBA افزوده گردید (معرف TBA به وسیله حل شدن ۲۰۰ میلی گرم از TBA در ۱۰۰ میلی لیتر حلال بوتانل پس از فیلتر شدن بدست می آید). لوله های درب دار در حمام آب با دمای ۹۵ درجه سانتی گراد به مدت دو ساعت قرار گرفته و پس از آن در دمای محیط سرد شدند. سپس مقدار جذب (As) در طول موج ۵۳۰ نانومتر در مقابل شاهد آب مقطر خوانده شد. مقدار TBA (میلی گرم مالون دی آلدئید در کیلوگرم گوشت ماهی) بر اساس رابطه زیر محاسبه گردید [١٦].

آنالیز فلزات سنگین

آنالیز فلزات سنگین بر اساس روش Application Bulletin Metrohm-797 (2005) به شرح زیر انجام‌شد: ابتدا مقداری از نمونه درون آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی-گراد به مدت ٢٤ ساعت قرار گرفت. پس از سرد شدن نمونه، مقدار ۲ گرم نمونه جداسازی گردید و جهت هضم شیمیایی درون ارلن‌های ۱۰۰ سی‌سی ریخته شده و مطابق دستورالعمل ۲۰ سی‌سی اسید سولفوریک و ۱۰ سی‌سی آب اکسیژنه به آن اضافه گردیده و سپس مخلوطی همگن و یکنواخت تهیه گردید. بعد از حل شدن نمونه در شرایط دمایی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، حرارت قطع شده و به نمونه‌ها زمان داده می شود تا خنک گردند. پس از عبور محلول خنک شده از صافی، مقدار ۵۰ سی‌سی از آن را برداشته و به بالن ۵۰ سی‌سی منتقل می‌کنیم. جهت اندازه‌گیری سرب و کادمیوم، ۱۰ سی‌سی از نمونه با ۱ سی‌سی بافر استات مخلوط شد. برای اندازه‌گیری نیکل، ۱۰ سی‌سی نمونه با یک سی‌سی بافر آمونیاک و ۵۰ میکرولیتر دی‌متیل‌گلی‌اکسید اضافه گردید. برای اندازه‌گیری

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-12-22]

محتوای وانادیوم، ۱۰ سی‌سی نمونه با ۰/۰۵ سی‌سی کتکول و ۲۵ سی‌سی پاپیورازین مخلوط گردید. محتوای فلزات سنگین پس از آماده سازی با دستگاه پلاروگراف (Metrohm-797, Switzerland) اندازه‌گیری گردید.

آنالیز آماری داده‌ها

برای تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار آماری SPSS و آزمون کوین و کولموگرف–اسمیرنوف، ابتدا نرمالیته داده ها بررسی گردید. برای مقایسه بین تیمارها و همچنین تغییرات کیفی ماهی طی نگهداری در یخچال از آزمون تجزیه واریانس یک طرفه (One way ANOVA) استفاده شد. در صورت وجود اختلاف معنی‌دار از آزمون توکی (Tukey) در سطح ۵٪ استفاده گردید.

۳- نتایج

تغییرات میزان pH در تیمارهای مختلف در ماهی کفشک طی ۱۵ روز نگهداری در یخچال در جدول شماره ۱ آورده شده است.

Table 1 Changes of pH in different treatments during refrigerator storage

Storage time (Days)	Treatments		
	Control	Treatment 1 (2% chitosan solution)	Treatment 2 (5% chitosan solution)
1	6.71 ± 0.01^{Ad}	5.63 ± 0.01^{Bc}	4.82 ± 0.01^{Cd}
3	6.72 ± 0.00^{Ad}	5.64 ± 0.01^{Bc}	4.84 ± 0.00^{Cd}
6	6.77 ± 0.00^{Ac}	5.70 ± 0.01^{Bb}	5.08 ± 0.00^{Cc}
9	6.72 ± 0.00^{Ad}	5.68 ± 0.01^{Bbc}	5.06 ± 0.02^{Cc}
12	7.20 ± 0.00^{Ab}	5.73 ± 0.01^{Bab}	5.15 ± 0.00^{Cb}
15	7.24 ± 0.02^{Aa}	5.78 ± 0.02^{Ba}	5.26 ± 0.04^{Ca}

Values are mean ± standard deviation of three determinations.
Capital letters in the same line indicate significant differences ($p<0.05$) of treatments.
Small letters in the same column indicate significant differences ($p<0.05$) of storage.

شستشو با محلول آبی کیتوزان سبب کاهش pH گوشت چرخ شده گردید. میزان کاهش در تیمار شماره ۲ بیشتر از تیمار ۱ بود. میزان pH در تیمار شاهد به‌طور معنی‌داری ($P<$۰/۰۵) در طول مدت نگهداری در یخچال بیشتر از دو تیمار ۱ و ۲ بود. افزایش معنی‌داری($P <$۰/۰۵) در میزان pH در خلال نگهداری در یخچال در تیمارهای مختلف مشاهده گردید. افزایش pH گوشت به دلیل تجزیه ترکیبات نیتروژنی در طول نگهداری در یخچال است که می‌تواند باعث رشد باکتری‌ها و کاهش کیفیت و در نهایت فساد ماهی باشد [۱۷]. در مطالعه حاضر میزان pH در نمونه‌های تیمار شده با کیتوزان به نسبت نمونه شاهد کمتر بود، که دلیل آن ماهیت اسیدی محلول کیتوزان بود. فن و همکاران (۲۰۰۹) گزارش کردند که افزایش pH در نمونه‌های کپور نقره‌ای تیمار شده با کیتوزان در مقایسه با نمونه‌های شاهد طی نگهداری در دمای ۳- درجه سانتی‌گراد کندتر بود [۱۸]. دوآن و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که pH نمونه‌های پوشش داده شده با کیتوزان ۳٪ و کیتوزان+ عصاره خرچنگ و دارچین بلافاصله کاهش پیدا کرد که دلیل آن را به پوشش اسیدی بر سطح فیله‌های ماهی نسبت دادند [۱۹]. حداکثر میزان pH برای محصولات قابل مصرف ۷/۵-۷ عنوان شده است که در این تحقیق هیچ کدام از تیمارها تا پایان دوره نگهداری به این میزان نرسید [۲۰].

درصد ترکیبات شیمیایی ماهی کفشک در تیمارهای مختلف در جدول ۲ آورده شده است. محتوای پروتئین نمونه ها در تیمارهای مختلف بین ۲۰/۵۷ (تیمار ۲) و ۲۲/۹٤ ٪ (تیمار شاهد) و محتوای چربی کل در تیمارها نیز در محدوده ٤/۵۰ (تیمار ۲) و ٦/۵۰ ٪ (تیمار شاهد) متفاوت بود.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-12-22]

Table 2 Chemical composition (%) of Sole in different treatments

Chemical composition (%)	Treatments		
	Control	Treatment 1 (2% chitosan solution)	Treatment 2 (5% chitosan solution)
Total lipid	6.50 ± 0.71 ^{A}	5.00 ± 0.60 ^{AB}	4.50 ± 0.70 ^{B}
Protein	22.94 ± 0.20 ^{A}	21.48 ± 0.18 ^{B}	20.57 ± 0.58 ^{B}
Moisture	70.15 ± 0.78 ^{A}	72.85 ± 4.88 ^{A}	73.10 ± 3.05 ^{A}
Ash	2.50 ± 0.10 ^{A}	2.25 ± 0.25 ^{A}	2.35 ± 0.15 ^{A}

Values are mean ± standard deviation of three determinations.
Capital letters in the same line indicate significant differences ($p<0.05$) of treatments

همانطور که در جدول شماره ۲ مشاهده می‌گردد بیشترین میزان پروتئین مربوط به نمونه شاهد با میزان ۲۲/۹٤ ٪ بود و کمترین میزان پروتئین نیز مربوط به نمونه‌های تیمارشده با کیتوزان ۵٪ و ۲٪ به ترتیب با مقدارهای ۲۰/۵۷ و ۲۱/٤۸ بود. کاهش در محتوای چربی نیز در تیمارهای ۲ و ۳ معنی‌دار بوده است (جدول شماره ۲). تحقیقات نشان داده‌اند که در فرایند شستشوی گوشت چرخ شده که یکی از حساسترین گام های تولید سوریمی می‌باشد، نه تنها باعث خروج چربی می‌گردد بلکه با خارج ساختن پروتئین‌های سارکوپلاسمیک باعث کاهش پروتئین کل می‌شود [۲۱]. کیتوزان در pH کمتر از شش به صورت پلی کاتیونیک می‌باشد و به سهولت با ترکیبات دارای بارمنفی مثل پروتئین‌ها، پلی ساکاریدهای آنیونی، اسیدهای چرب و فسفو لیپیدها واکنش می‌دهد. این مسأله می‌تواند ساختار و بافت و خواص رئولوژیک محصولاتی را که کیتوزان در تولید آنها بکار می رود، تحت تأثیر قرار دهد [۲۲].

محتوای پروکسید (PV) در تیمارهای مختلف شستشو با محلول آبی کیتوزان و تغییرات آن در طی نگهداری در یخچال در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می گردد اختلاف معنی داری (P <۰/۰۵) در محتوای پروکسید نمونه ها در تیمارهای مختلف در روز اول اعمال تیمارها مشاهده گردید. افزایش معنی داری در محتوای پروکسیدها در خلال نگهداری در یخچال در تمامی تیمارها مشاهده گردید. کمترین و بیشترین میزان پروکسیدها در روز اول و روز پانزدهم نگهداری به ترتیب به تیمار ۲ و تیمار شاهد تعلق داشت.

Table 3 Effect of Sole mince washing by chitosan solution on PV (meq/kg lipid) during refrigerator storage

Storage time (Days)	Treatments		
	Control	Treatment 1 (2% chitosan solution)	Treatment 2 (5% chitosan solution)
1	2.31 ± 0.46 ^{Af}	1.85 ± 0.06 ^{Bf}	0.72 ± 0.01 ^{Cf}
3	4.28 ± 0.59 ^{Ae}	2.48 ± 0.04 ^{Be}	1.38 ± 0.03 ^{Ce}
6	6.33 ± 0.14 ^{Ad}	3.54 ± 0.08 ^{Bd}	2.69 ± 0.01 ^{Cd}
9	7.30 ± 0.27 ^{Ac}	6.81 ± 0.14 ^{Bc}	4.25 ± 0.14 ^{Cc}
12	9.03 ± 0.14 ^{Ab}	8.13 ± 0.09 ^{Bb}	6.91 ± 0.05 ^{Cb}
15	11.34 ± 0.41 ^{Aa}	9.16 ± 0.12 ^{Ba}	7.72 ± 0.12 ^{Ca}

Values are mean ± standard deviation of three determinations.
Capital letters in the same line indicate significant differences ($p<0.05$) of treatments.
Small letters in the same column indicate significant differences ($p<0.05$) of storage.

تغییرات میزان تیوباربیتوریک اسید (TBA) در تیمارهای مختلف در ماهی کفشک طی ۱۵ روز نگهداری در یخچال در جدول شماره ٤ آورده شده است. همانطور که در جدول ٤ مشاهده می گردد، در روز اول اعمال تیمارهای شستشو با محلول آبی کیتوزان تفاوت معنی‌دار (P <۰/۰۵) در محتوای TBA بین تیمارها مشاهده گردید. با افزایش زمان ماندگاری

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-12-22]

در یخچال محتوای TBA افزایش معنی داری را در تمامی تیمارها نشان داد. بیشترین میزان TBA در تیمارهای شاهد، ۱ و ۲ به ترتیب در روز ششم و نهم مشاهده گردید و پس از آن از محتوای TBA در تیمارهای مختلف کاسته شد.

Table 4 Effect of Sole mince washing by chitosan solution on TBA (mg /kg of tissue) during refrigerator storage

Storage time (Days)	Treatments		
	Control	Treatment 1 (2% chitosan solution)	Treatment 2 (5% chitosan solution)
1	0.23 ± 0.01^{Ae}	0.20 ± 0.00^{Be}	0.18 ± 0.01^{Be}
3	0.85 ± 0.03^{Ad}	0.70 ± 0.02^{Bd}	0.47 ± 0.00^{Cd}
6	1.75 ± 0.05^{Aa}	1.71 ± 0.01^{Ab}	1.51 ± 0.01^{Ba}
9	1.05 ± 0.02^{Cc}	1.84 ± 0.00^{Aa}	1.57 ± 0.04^{Ba}
12	1.48 ± 0.01^{Ab}	1.35 ± 0.03^{Bc}	0.57 ± 0.00^{Cc}
15	1.54 ± 0.00^{Aa}	1.40 ± 0.04^{Bc}	0.72 ± 0.05^{Cb}

Values are mean ± standard deviation of three determinations.
Capital letters in the same line indicate significant differences ($p<0.05$) of treatments.
Small letters in the same column indicate significant differences ($p<0.05$) of storage.

میزان PV در نمونه‌های تیمارشده با کیتوزان به طور معنی‌داری($P <$۰/۰۵) کمتر از نمونه شاهد بود. دلیل این امر را می‌توان به این صورت توجیه نمود که در حالت تیمار شده با کیتوزان، سطح تماس بین نمونه و کیتوزان بیشتر است و اثر آنتی اکسیدانی خود را می‌تواند بهتر نشان دهد (مثلا با اتصال به یون‌های فلزی). در این صورت پوشش کیتوزان به عنوان مانع بین نمونه و هوای اطراف عمل می‌کند و انتشار اکسیژن را در سطح محصول کاهش می‌دهد [۲۳]. این نتایج با بررسی-هایی زکی پور رحیم آبادی و دیوبند (۲۰۱۲) در تاثیر پوشش دهی با آویشن شیرازی بر خواص شیمیایی فیله ماهی کپور نقره‌ای [۲٤] و جئون و همکاران (۲۰۰۲) در تاثیر پوشش کیتوزان بر روی فیله هرینگ نگهداری شده در یخچال، مطابقت دارد [۲۳].

در مطالعه حاضر، طی دوره نگهداری در یخچال، مقادیر TBA در تیمار شاهد (به جز روز۹) و تیمار ۲ و ۳ (به جز روز۱۲) افزایش معنی‌داری ($P <$۰/۰۵) را نشان داد. به طوری که در پایان دوره در تیمارشاهد به ۱/٥٤ میلی‌گرم مالون دی‌آلدهید بر گرم گوشت ماهی در صورتی که در نمونه‌های تیمارشده با کیتوزان ۲٪ و ۵٪ به ترتیب به۱/٤ و ۰/۷۲ میلی‌گرم مالون دی‌آلدهید بر گرم گوشت ماهی رسید. کمتر بودن محتوای TBA در تیمارهای ۱ و ۲ نسبت به تیمار شاهد می-تواند به دلیل آنتی اکسیدان‌های موجود در کیتوزان باشد [۲۵]. فن و همکاران (۲۰۰۹) گزارش کردند که میزان TBA نمونه-های کپور نقره‌ای تیمار شده با کیتوزان مقادیر کمتری را نسبت به نمونه‌های شاهد نشان داد [۱۸]. در تحقیقات این محققان، میزان TBA در نمونه‌های شاهد پس از ۱۵ روز به ۲/۳۲ میلی گرم مالون دی آلدئید بر کیلوگرم گوشت رسید، درحالیکه نمونه‌های تیمار شده با کیتوزان پس از ۳۰ روز به ۰/۸۳ میلی‌گرم مالون دی‌آلدئید بر کیلوگرم گوشت در دمای ۳- درجه سانتی‌گراد رسیدند. اجاق و همکاران (۲۰۱۰) گزارش نمودند که میزان TBA در نمونه‌های شاهد و روکش‌دار شده با کیتوزان فیله قزل‌آلای رنگین کمان با پیشرفت زمان افزایش داشت [۱٤]. بطوریکه مقادیر TBA در پیش از اتمام دوره نگهداری در تیمار حاوی اسانس دارچین و کیتوزان ۰/۲ و در تیمارهای شاهد و تیمار روکش‌دار کیتوزان به ترتیب ۰/۲٤ و ۰/۲۲ میلی‌گرم مالون دی‌آلدئید بر کیلوگرم گوشت بود. همچنین چمن آرا و همکاران (۲۰۱۳) [۲٦]، جئون و همکاران (۲۰۰۲) [۲۳]، موهان و همکاران (۲۰۱۲) [۲۷]، دوآن و همکاران (۲۰۱۰) [۱۹] نشان دادند که پوشش کیتوزان به طور موثری میزان TBA را کاهش داد. نتایج این تحقیق با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد. افزایش این شاخص در طول مدت نگهداری ممکن است به دلیل افزایش آهن آزاد و دیگر پراکسیدان‌ها در گوشت باشد. همچنین، آلدئیدها به‌عنوان محصولات ثانویه اکسیداسیون از شکست هیدروپر اکسیدها ایجاد می‌شوند و روند افزایش هیدرو پراکسیدها می‌توانند دلیل بر این امر باشد [۲۸].

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-12-22]

محتوای فلزات سنگین در نمونه شاهد و نمونه‌های تیمار شده با محلول آبی کیتوزان ۲ و ۵ ٪ (تیمارهای ۲ و ۳) در جدول شماره ۵ آورده شده است. کادمیوم به طور کامل در تیمارهای ۱ و ۲ حذف گردید. وانادیوم در هیچ یک از تیمارها مشاهده نگردید. محتوای سرب در نمونه شاهد از ۸/٤٥ ppm به‌طور معنی‌داری (P <۰/۰۵) به ۰/٤٨ و ۰/۲۱ ppm به ترتیب در تیمارهای ۱ و ۲ کاهش یافت. محتوای نیکل در نمونه شاهد از ۱/٥٤ ppm به ۰/٦۰ و ۰/۳۹ ppm به ترتیب در تیمارهای ۱ و ۲ کاهش نشان داد (جدول ۵).

Table 5 Heavy metals content (ppm) in control and treated samples with 2% and 5% chitosan solution

Heavy metals content (ppm)	Treatments		
	Control	Treatment 1 (2% chitosan solution)	Treatment 2 (5% chitosan solution)
Cadmium	1.67 ± 0.01 ^{A}	0.00 ± 0.00 ^{B}	0.00 ± 0.00 ^{B}
Vanadium	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Lead	8.45 ± 0.03 ^{A}	0.48 ± 0.01 ^{B}	0.21 ± 0.02 ^{C}
Nickel	1.54 ± 0.02 ^{A}	0.60 ± 0.02 ^{B}	0.39 ± 0.01 ^{C}

Values are mean ± standard deviation of three determinations.
Capital letters in the same line indicate significant differences ($p<0.05$) of treatments.

در مطالعه حاضر، میزان فلز کادمیوم، وانادیوم، سرب، نیکل در تیمار شاهد به ترتیب ۱/٦۷، صفر، ۸/٤٥ و ۱/٥٤ ppm می‌باشد. تیتانا و همکاران (۲۰۰۹)، میزان فلز سرب، کادمیوم، نیکل و وانادیوم، در نمونه شاهد در بافت عضله ماهی یلی در خلیج فارس به ترتیب ۱/۱، ۰/۰۲، ۰/۳٦ و ۰/۰۲ppm گزارش کردند [۲۹]. صدوق نیری و همکاران (۲۰۱۲) میزان فلز کادمیوم در بافت کبد و عضله ماهی کفشک در آبهای شمال خلیج فارس به ترتیب ۲/۱۱، ۰/۷ppm و سرب در بافت آبشش و عضله به ترتیب ۱۰/۷۲، ۵/۲ ppm اعلام نمودند [۳۰].

میزان فلز کادمیوم، وانادیوم و سرب بر حسب استاندارد سازمان بهداشت جهانی، به ترتیب، ۰/۲- ۰/۵- صفر ppm گزارش شده است. البته برای نیکل میزان خاصی برای حد استاندارد چیزی گزارش نشده است. با توجه به جدول شماره ۵، در تیمار شاهد غلظت سرب و سپس کادمیوم و نیکل بیشترین مقدار را نشان داد، به‌طوری که از حد مجاز بهداشت جهانی بیشتر بود. در صورتی که در نمونه‌های تیمارشده با کیتوزان ۲٪ و ۵٪ مقدار فلز سرب، کادمیوم و نیکل به کمتر از حد استاندارد بهداشت جهانی رسید.

در مطالعه حاضر، غلظت فلزات سنگین در تیمارهای ۱ و ۲ نسبت به تیمار شاهد به طور معنی‌داری(P<۰/۰۵) کاهش یافت، که علت آن توانایی کیتوزان در تشکیل کمپلکس‌هایی از گروه‌های آمینو و یون‌های فلزات سنگین می‌باشد [۹].

در خصوص حذف فلزات سنگین از گوشت ماهی به روش‌های مختلف تحقیقات اندکی صورت پذیرفته است که از جمله می‌توان به بررسی‌های اتا و همکاران (۱۹۹۳) روی ماهی تیلاپیا [٤]، آئیزپوروآ و همکاران (۱۹۹۷) روی کوسه ماهی [۳] ، ساساکی و همکاران (۲۰۰۲) روی محصولات سس ماهی [۳۱]، اروسی و همکاران (۲۰۰٦) روی فیله باس ماهی [۵]، اشرف و همکاران (۲۰۱۲) بر روی ماهیان استخوانی [۳۲] اشاره نمود که در بیشتر این تحقیقات، روش استفاده شده تاثیری در برطرف نمودن یا کاهش فلز سنگین نداشته‌اند.

٤- نتیجه‌گیری

تیمار شستشوی گوشت چرخ شده ماهی کفشک با محلول آبی کیتوزان به طور معنی‌داری سبب حذف یا کاهش فلزات سنگین مورد مطالعه گردید. به‌طوریکه به میزان ۱۰۰٪ سبب حذف فلز کادمیوم از گوشت چرخ شده ماهی کفشک گردید و به میزان ۹٤ تا ۹۷ ٪ در کاهش محتوای سرب و به میزان ۲۵ تا ۳۸ ٪ در کاهش محتوای نیکل موثر بوده است. تیمار ۲ (شستشو با محلول آبی ۵ ٪ کیتوزان) تاثیر بیشتری در حذف و کاهش فلزات سنگین داشته است. کیتوزان با خصوصیات آنتی اکسیدانی در حفظ کیفیت گوشت به لحاظ اکسیداسیونی در خلال نگهداری در یخچال نیز تاثیر قابل ملاحظه‌ای داشته است.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-12-22]

از آنجایی‌که عوامل مختلفی در تاثیرگذاری پروسه شستشوی گوشت ماهی (برای مثال در تولید سوریمی) دخالت دارند، بایستی نسبت به بهینه کردن شرایط شستشو در حذف فلزات سنگین از گوشت چرخ شده ماهی تحقیق نموده و از محصول بدست آمده به طور مطمئن در تولید محصولات ثانویه شیلاتی استفاده نمود.

۵- منابع

[1] Jaffar, M., Ashraf, M. and Rasoal, A. 1998. Heavy metal contents in some selected local freshwater fish and relevant waters. Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research, 31 (3): 189-193.

[2] Kalay, M., Ay, O. and Canli, M. 1999. Heavy metal concentration in fish tissue from the north east Mediterranean Sea. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 63: 671- 673.

[3] Aizpurúa, I., Tenuta-Filla, A., Sakuma, A. and Zonebon, O. 1997. Use of cysteine to remove mercury from shark muscle. Journal of Food Science and Technology, 32: 333–337.

[4] Atta, M.B., Sebaje, L.A., Noaman, M.A. and Kassab, H.F. 1997. The effect of cooking on the content of heavy metals in fish (*Tizapia nilotica*). Food Chemistry, 58: 1- 4.

[5] Ersoy, B., Yanar, Y., Küçükgülmez, A. and Çelik, M. 2006. Effects of four cooking methods on the heavy metal concentrations of sea bass fillets (*Dicentrarchus labrax* Linne, 1785). Food Chemistry, 99 (4): 748–751.

[6] Kalogeropoulos, N., Karavoltsos, S., Sakellari, A., Avramidou, S., Dassenakis, M. and Scoullos, M. 2012. Heavy metals in raw, fried and grilled Mediterranean finfish and shellfish. Food and Chemical Toxicology, 50: 3702–3708.

[7] Naseri, M. and Rezaei, M. 2008. Influence of temperature during frozen storage on distribution and redistribution of some heavy metals in green back mullet fish (*Liza dussumieri*). Iranian Journal of Food Science and Technology, 5(1): 1-59.

[8] Tajik, H., Moradi, M., Razavi Rohani, S.M., Erfani, A.M., and Sabet Jalali, F.S. 2008. Preparation of chitosan from brine shrimp (*Artemia urmiana*) cyst shells and effects of different chemical processing sequences on the physicochemical and functional properties of the product. Molecules, 13: 1263-1274.

[9] Kim, Se. K. and Mendis, E. 2006. Bioactive compounds from marine processing byproducts - A review. Food Research international, 39: 383-393.

[10] Sewvandi, G.A. and Adikary, S.U. 2010. Removal of heavy metal from waste waters using chitosan. Journal of Food Science, 70: 455-459.

[11] VandeVord, P.J., Matthew, H.W.T., DeSilva, S.P., Mayton, L., Wu, B., and Wooley, P.H. 2002. Evaluation of the biocompatibility of a chitosan scaffold in mice. Journal of Biomedical Material Research, 59: 585-590.

[12] Venugopal, V. 2009. Marine products for healthcare, functional and bioactive nutraceutical from the ocean. Boca Raton, CRC Press, 527 p.

[13] Zakipour Rahimabadi, E., Elyasi, A., Sahari, M.A. and Zare, P. 2011. Effects of frying on proximate and fatty acid characteristics of fish fingers made from mince and surimi of common carp (*Cyprinus carpio*). Iranian Journal of Food Science and Technology, 8(30): 1-9.

[14] Ojagh, S.M., Rezaei, M., Razavi, S.M. and Hosseini, S.M.H. 2010. Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. Food Chemistry, 120: 193-198.

[15] AOAC. 2005. Official Methods of Analysis (17th ed.). Washington, DC. Association of Official Analytical Chemists.

[16] Egan, H., Kirk, R.S. and Sawyer, R. 1997. Pearsons Chemical Analysis of Food. 9th Editation Longman Scientific and Technical. pp. 609-634.

[17] Mohammadzadeh, B. and Rezaei, M. 2013. Effect of polyphenols green tea on microbial and chemical change rainbow trout *(Oncorhynchus mykiss)* during storage in ice. Iranian Journal of Food Science and Technology, 38(10): 1-9.

[18] Fan, W., Sun, J., Chen, Y., Qiu, J., Zhang, Y. and Chi, Y. 2009. Effects of chitosan coating on quality and shelf life of silver carp during frozen storage. Food Chemistry, 115: 66-70.

[19] Duan, J., Jiang, Y., Cherian, G., and Zhao, Y. 2010. Effect of combined chitosan-

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-12-22]

krill oil coating and modified atmosphere packaging on the storability of cold-stored lingcod (*Ophiodon elongates*) fillets. Food Chemistry, 122: 1035–1042.

[20] Codex 2003. Code of practice for fish and fishery products (cac/rcp 52-2003).

[21] Shabanpour, B., Shabany, A., Moini, S., Hamedi, M. and Poorkabireh, M. 2006. The effect of different washing methods on chemical and gel forming properties of Kilka surimi. Pajouhesh and Sazandegi, 72: 84-92.

[22] Chen, C.S., Liau, W.Y. and Tsai, G.J. 1998. Antibacterial of N-sulfonated and N-sulfobenzoyl chitosan and application to oyster preservation. Journal of Food Product, 621: 1124-1128.

[23] Jeon, Y.I., Kamil, J.Y.V.A., and Shahidi, F. 2002. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 20: 5167–5178.

[24] Zakipour Rahimabadi, E. and Divband, M. 2012. The effects of coating and *Zataria multiflora* Boiss essential oil on chemical attributes of silver carp fillet stored at 4ºC. International Food Research Journal, 19: 685-690.

[25] Nishimoto, J., Suwetja, I.K. and Miki, H. 1985. Estimation of keeping freshness period and practical storage life of mackerel muscle during storage at low temperatures. Memoirs of the Faculty of Fisheries Kagoshima University, 34: 89–96.

[26] Chamanara, V., Shabanpour, B., Khomeiri, M., and Gorgin, S. 2013. Shelf-life extension of fish samples by using enriched chitosan coating with thyme essential oil. Journal of Aquatic Food Product Technology, 22: 3–10.

[27] Mohan, C.O., Ravishankar, C.N., Lalitha, K.V. and Srinivasa Gopal, T.K. 2012. Effect of chitosan edible coating on the quality of double filleted Indian oil sardine (*Sardinella longiceps*) during chilled storage. Food Hydrocolloids, 26: 167-174.

[28] Gómez-Guillén, M.C., Turnay, J., Fernández-Díaz, M.D., Ulmo, N., Lizarbe, M.A., and Montero, P. 2003. Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study. Food Hydrocolloids, 16: 25-34.

[29] Tatina, M., Oryan, Sh. and Gharibkhani, M. 2009. Surveying the amount of heavy metals (Ni, Pb, Cd & V) accumulation derived from oil pollution on the muscle tissue of *Pelates quadrilineatus* from the Persian Gulf. Journal of Marine Biology, 1(3): 28-39.

[30] Sadough Niri, A., Taghi Ronagh, M. Ahmadi, R. 2012. Quantitative analysis of heavy metals in muscle, liver and gill tissues of Euryglossa orientalis in Northern Persian Gulf water. Iranian Scientific Fisheries Journal, 21(1): 147- 160.

[31] Sasaki, T., Michihata, T., Nakamura, S., Enomoto, T., Koyanagi, T., Taniguchi, H., Aburatani, M., Koudou, M. and Tokuda, K. 2002. Effective removal of heavy metal in some fish sauce products by tannin treatment. Journal of Food Science, 42: 325-349.

[32] Ashraf, M,A., Maah, M.J. and Yusoff, I. 2012. Removal of lead from synthetic solutions by protonated Teleosts biomass. E-Journal of Chemistry, 9 (1): 345-353.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-12-22]

The effect of Sole mince washing by chitosan solution on heavy metals removal and oxidation stability during refrigerator storage

Moosavi, S. M. [1], Zakipour Rahimabadi, E. [2, 3*], Aein Jamshid, Kh. [4]

1. M.Sc. in Fisheries, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol
2. Associate Prof. in Fisheries, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol
3. Associate Prof. in Fisheries, Faculty of Natural Resources, University of Guilan, Sowmeh Sara
4. Assistant Prof. in Inorganic Chemistry, Shrimp Research Center, Iranian Fisheries Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization, Bushehr, Iran

(Received: 2015/06/01 Accepted: 2016/02/01)

In this study the effect of washing by chitosan solution were examined on the heavy metals removal from sole mince and oxidative stability during 15 days of refrigerated storage (4ºC). Treatments were included washing the mince with tap water (control), washing by 2% (treatment 1) and 5 % chitosan water solution (treatment 2). The lead content was reduced from 8.45 ppm in control samples to 0.48 and 0.21 ppm in treatments 1 and 2, respectively. Cadmium was not found in treatments 1 and 2. The nickel content was reduced from 1.54 ppm in control samples to 0.60 and 0.39 ppm in treatments 1 and 2, respectively. The PV and TBA content in treatments 1 and 2 were significantly ($P < 0.05$) less than control samples during refrigerated storage. Treatment 2 was more affective in heavy metals removal.

Key words: Sole, Minced meat, Heavy metals removal, Shelf life

* Corresponding Author E-Mail Address: e_zakipour@yahoo.com

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-12-22]