

تطبيقات تقنية النانو في الأغذية

❖ مقدمة عن تقنية النانو:

- **النانو:** كلمة يونانية قديمة تعني القزم و نطلقها على كل مادة لامتناهية في الصغر و نعبر عنها رياضياً بجزء واحد من مليار جزء أي $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ أي عندما نقارن قطر جسيم بالنانومتر بما هو عليه بوحدة المتر كأننا نقارن قطعة رخام صغيرة بحجم الأرض ولا يمكن رؤية هذه الجسيمات النانوية إلا بالمجهر الإلكتروني.

- **علم النانو قديم جداً** حيث كانت المواد النانوية مستعملة من غير قصد ودون المعرفة بوجودها ومن أمثلة ذلك السيف الدمشقي الذي يتميز بحدته لدرجة أنه قادر أن يقطع منديل حرير في الهواء و قد تمكن فريق علماء ألماني من كشف سر صلابته ومتانته بعد تحليل نصلات من السيف الدمشقي وتبين لهم أن تعريض سبائك الحديد الخام المشوبة التي يصنع منها هذا السيف للطرق والحرارة حفز تشكل أنابيب الكربون النانوية التي تتراصف بشدة وتعطي النصل الحاد.

- كانت بدايات علم النانو مع العالم **Richard Feynman** عام 1959 من خلال محاضرة ألقاها بمعهد كاليفورنيا بعنوان (يوجد مكان واسع في الأسفل) وتنبأ بهذه التقنية عندما اقترح فكرة التلاعب ببنية المادة على المستوى الذري وصولاً لخصائص جديدة وتنبأ بإمكانية وضع الكتب المطبوعة في العالم على بطاقة واحدة وبمنمنمة أجهزة الحاسوب.

● أنواع المواد النانوية

- **أحادية البعد:** طولها بالميكرونات ولكن قطرها بالنانومتر مثل الأسلاك و الأنابيب والبلورات النانوية مثل أنابيب الكربون النانوية التي تعد أقوى من أسلاك الفولاذ ولها قدرة على نقل الكهرباء بألف ضعف عن أسلاك النقل المعروفة وكذلك الأنابيب النانوية للمعادن و أكاسيدها.
- **ثنائية البعد:** كالصفائح والأفلام النانوية ومثالها الغرافين وهو فيلم نانوي رقيق جداً ينتج من الغرافيت حيث يتكون الغرافيت من عدة طبقات وكل طبقة هي مجموعة من حلقات كربون سداسية وبسحب أي طبقة من طبقات الغرافيت نحصل على الغرافين.

● يتم تحضير المواد النانوية بطرق فيزيائية وكيميائية

- **الفيزيائية:** الطحن بطاحونة الكرات – التبخير إلى الطور الغازي للحصول على جسيمات صغيرة
- **الكيميائية:** تعد أكثر فعالية كتحضير جسيمات نانوية من معدن وكمثال عنها **تحضير جسيمات الذهب النانوية** فالذهب يلمع كمعدن ويعد غير فعال كيميائياً ولكن عندما تصبح جسيمات الذهب نانوية يفقد لمعانه ويصبح فعال كيميائياً ويتم تحضير هذه الجسيمات بتفاعل أكسدة-إرجاع حيث نضع 20 ml من ملح كلوريد الذهب (شوارد الذهب) في أرلنماير ونقوم بعملية تسخينه مع التحريك لمدة 5 دقائق مع إغلاق الأرلنماير ثم نضع 2 ml

من الوسيط المرجع حمض السيتريك الذي يسهل التفاعل ويؤدي للحصول على جسيمات بقياس موحد ونلاحظ تغير اللون ليثبت على اللون الأحمر حيث تقوم شوارد السيترات السالبة بالإحاطة بذرات الذهب الناتجة عن التفاعل وتمنعها من الاندماج لتصبح جسيمات نانوية وللتأكد منها نمرر ضوء الليزر على الأرنماير فنلاحظ تبعثر وتشتت الضوء وفق ظاهرة تندال التي تتمتع بها الجسيمات الغروانية والنانوية وهي قدرتها على بعثرة الضوء المار بها ثم يتم تحديد أبعاد الجسيمات الناتجة بالمجهر الإلكتروني.

● تطبيقات تقنية النانو في مختلف العلوم

تطبق هذه التقنية حالياً في مختلف المجالات كعلوم الطب والصيدلة والهندسة والإلكترون والتقانة الحيوية والتجميل وصناعة الأقمشة فمثلاً لعلاج السرطان يمكن استعمال جسيمات الذهب النانوية حيث يتم تحميلها بالدواء لتستهدف خلايا سرطانية محددة كما تستعمل جسيمات السيليكون النانوية الكارهة للماء في صناعة أقمشة لا تتبلل بحال تم ارتداؤها تحت المطر.

❖ التعريف بالأغذية النانوية Nanofood

○ يصف مصطلح **Nanofood** الأغذية التي تتم زراعتها أو معالجتها أو إنتاجها وتعبئتها باستعمال تقنية النانو فمثلاً في مجال الزراعة قد يتم استعمال مبيدات حشرية نانوية أو فحص التربة بحساسات نانوية و في معالجة الأغذية قد تستعمل هذه التقنية لإبعاد نكهة أو رائحة غير مرغوبة كما قد تستعمل هذه التقنية في تغليف الأغذية وحمايتها من الميكروبات والكشف عن الملوثات فيها.

- سنتحدث عن تطبيقات تقنية النانو في الأغذية في مجالات وأعدة يتوقع أن تلقى قبولا من المستهلك وهي:
- ✓ تغليف وتعبئة الأغذية بمواد بوليمرية نانوية
- ✓ مضادات ميكروبية نانوية
- ✓ الحساسات والمشعرات النانوية للكشف عن الملوثات في الأغذية

أولاً : تغليف وتعبئة الأغذية بمواد بوليمرية نانوية

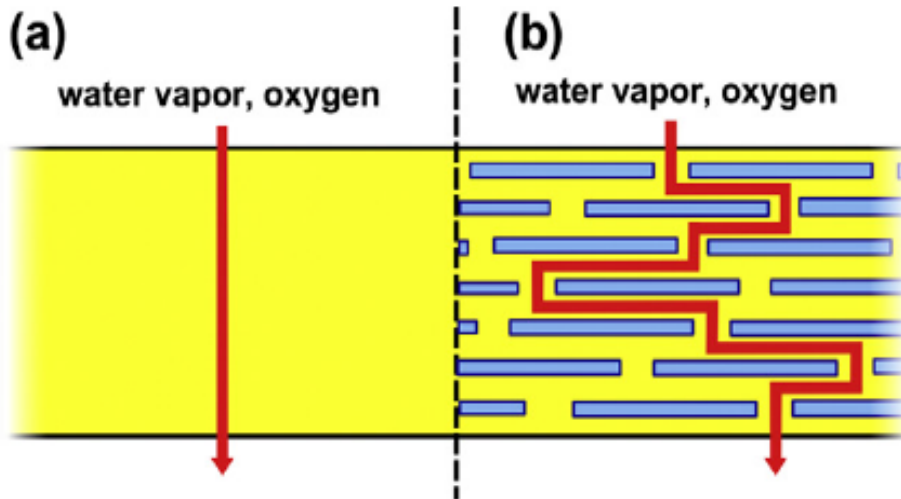
○ يتم تغليف الأغذية التي لن يتم استهلاكها مباشرةً لحمايتها من الضوء والغازات والرطوبة والكثير من العوامل الممرضة وتعد نفاذية مادة التغليف وهجرتها وتداخلها مع المادة الغذائية أهم مشاكل التغليف والتعبئة وهذا يتعلق بطبيعة مادة التغليف والمادة الغذائية مع الأخذ بعين الاعتبار أنه لا يوجد مادة غير نفوذة بالكامل للهواء والرطوبة .

○ طرق التغليف

يتم التغليف تقليدياً باستعمال المعادن أو الزجاج أو الورق ولا تزال هذه الطرق مستعملة لرخصتها وخفة وزنها ولكن بسبب مشاكل الهجرة والنفاذية الكثيرة لهذه المواد تم استعمال البلاستيك بعدها لما تتمتع به البوليمرات البلاستيكية من خصائص فيزيائية وعضوية مميزة لكن كلفة إنتاجها عالية كما أن مشكلة الهجرة والنفاذية لم تتحسن كثيراً فكان الحل عن طريق التغليف بالمواد البوليمرية النانوية (**PNCs : Polymer nanocomposites**) ويقصد بها بعثرة مالى نانوي (**Nanofiller**) ضمن المعقد البوليمري وقد يكون هذا المالى النانوي أنابيب الكربون النانوية أو صفائح السيلكا النانوية وغيرها من المواد النانوية ولوحظ أن هذه البوليمرات النانوية قد حدت من مشاكل الهجرة والنفاذية بشكل أفضل مقارنة مع البوليمير البلاستيكي لوحده.

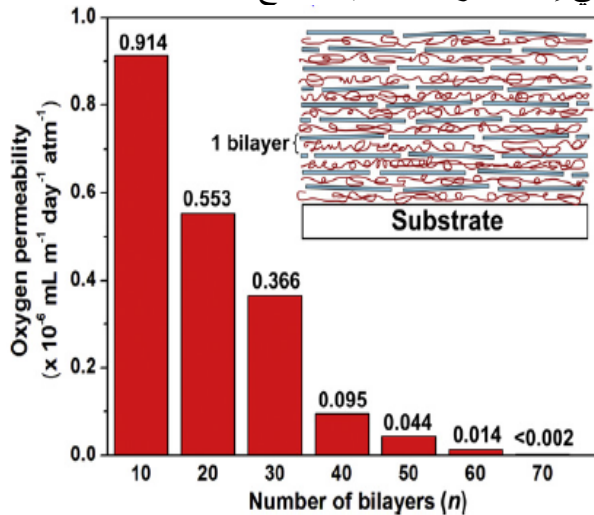
● كيف تقلل البوليمرات النانوية من الهجرة والنفاذية ؟

- يقوم المالى النانوي ضمن البوليمير بخلق مسار انتشار متعرج للغازات والرطوبة مقارنة مع مسار الانتشار المستقيم بحال التغليف بالبوليمير لوحده كما يوضح الشكل (1) وبالتالي هذا المالى النانوي يؤدي لإطالة فترة صلاحية الأطعمة كما يؤمن فيلم تغليف أكثر سماكة باستعمال كميات أصغر من البوليمير
- كما يؤدي المالى النانوي إلى تغيرات في البوليمير نفسه حيث يشكل مناطق تداخل معه وتدعى بالمناطق البيئية تعيق مرور الغازات والرطوبة أيضاً للأغذية وبالتالي تحد من فسادها



الشكل (1): توضيح آلية عمل البوليمرات النانوية

- وتعد صفائح الطين والسيلاكا النانوية المثال الأكثر دراسة حتى الآن كالمالي نانوي وذلك بسبب تكلفة تحضيرها المنخفضة وفعاليتها حيث يتم بعثرة المادة الطينية النانوية ضمن البوليمير ليتم الحصول على بوليمير طيني نانوي **Nano clay/Polymer** كمادة لتغليف الأغذية و قد تمت دراسة فعالية أحد مواد الطين النانوية وهو **MMT Montmorillonite** وهي صفائح نانوية بسماكة 1 nm وتتمتع بمساحة سطح عالية وتشكل مناطق تداخل بينية خاصة مع البوليميرات الكارهة للماء حيث تم بعثرة هذا المالى النانوي ضمن بوليمير **PEI : Poly Ethylene Imine** فتشكل البوليمير النانوي **MMT/PEI** و يظهر المخطط في الشكل (2) أنه كلما تم زيادة عدد طبقات هذا البوليمير النانوي المستعملة بالتغليف كلما قلت نفاذيته للأوكسجين و بالتالي إطالة فترة صلاحية المنتج



الشكل (2) : فعالية MMT/PEI في تغليف الأغذية

- دراسات حول أمان بوليمرات الطين النانوية : استعملتها إحدى شركات المشروبات الغازية وكانت فعالة جداً بالحد من الهجرة و النفاذية لكن في دراسة أخرى عندما تم تطبيقها في تخزين الخضار لوحظ هجرة القليل من السيليكون النانوي من مادة التغليف للمنتج وبينت إحدى الدراسات أنه لا يجب تعريضها لضغط أعلى من 300 MPa (ميغاباسكال) وإلا سيتغير تركيبها ويجعلها بوليمرات غير صالحة لتغليف الأطعمة.

- ميزات المواد البوليمرية النانوية كمواد تغليف
- ✓ تحد من مشاكل الهجرة والنفاذية
- ✓ تعزز فعالية البوليمير في التغليف
- ✓ قلة تكاليف الإنتاج حيث تؤدي لاستهلاك كميات أقل من البوليمير الذي يعتبر إنتاجه مكلف عادةً
- ✓ تتمتع بصفات ميكانيكية أفضل كمادة تغليف حيث تصبح مقاومة للحرارة والصدمات أكثر مقارنةً بالبوليمير لوحده

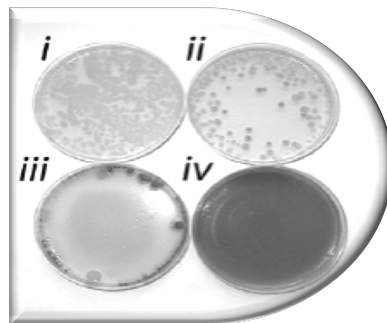
ثانياً : المضادات الميكروبية النانوية

- تعد الفضة من أفضل المضادات الميكروبية وتظهر أهميتها عبر التاريخ حيث كان القدماء يقومون بتخزين الخمر و الماء بأوعية فضية كما كانوا يضعون قطع فضية بأسفل خزانات المياه المستعملة في رحلاتهم البحرية لإطاحة صلاحية الماء و حديثاً يعد الفضة هو المعقم الأول المستخدم في محطات الفضاء الدولية بسبب سعره الرخيص وطيفه الواسع ضد البكتيريا و الفطور والطحالب وحتى بعض أنواع الفيروسات و قد صرحت FDA أنه يمكن إضافة نترات الفضة $AgNO_3$ مباشرة كعامل مطهر في زجاجات المياه بتركيز لا تتجاوز $7\mu g/Kg$.

○ آلية عمل الفضة كمضاد ميكروبي

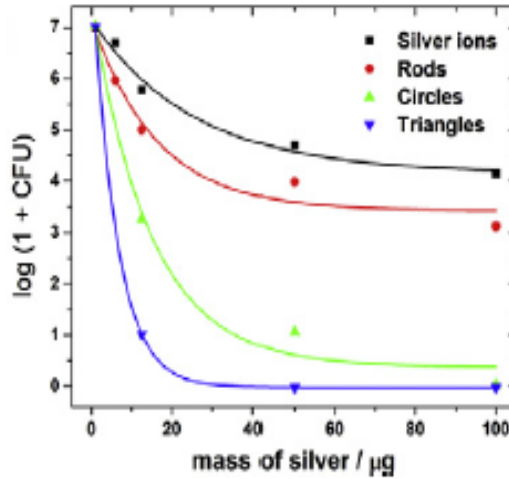
يتداخل بالعمليات الحيوية الخلوية من خلال ربط مجموعات السلفهيدريل على سطح الأغشية البروتينية و الأنزيمات في الجراثيم كما يقوم بتخريب تضاعف الدنا فيها.

- ونظراً لتاريخ الفضة فقد استفادوا منه في علم النانو ووجدوا أن جسيمات الفضة النانوية **AgNP: Silver Nanoparticles** أكثر سمية من شوارد الفضة لعدة أسباب:
- ✓ إيصال كميات أكبر من شوارد الفضة لداخل الخلية وبوقت أقصر
- ✓ وجدت بعض الدراسات أنها ليست فقط حوامل للشوارد بل فعالة أيضاً بتشكيل جذور حرة في البكتيريا وتؤدي لموت الخلايا بالأكسدة
- ✓ تقوم بامتصاص البولي سكاريدات في غشاء الخلية وتقلل من سماكتها مما يجعل الغشاء أقل نفاذية مما يحفز دخولها لداخل الخلية وتخریب مكونات الدنا
- ويوضح الشكل (3) كيف أنه كلما ازداد تركيز **AgNP** في علبه الأغار كلما قل نمو البكتيريا وتوافرها مع الزمن



الشكل (3): فعالية AgNP ضد البكتيريا

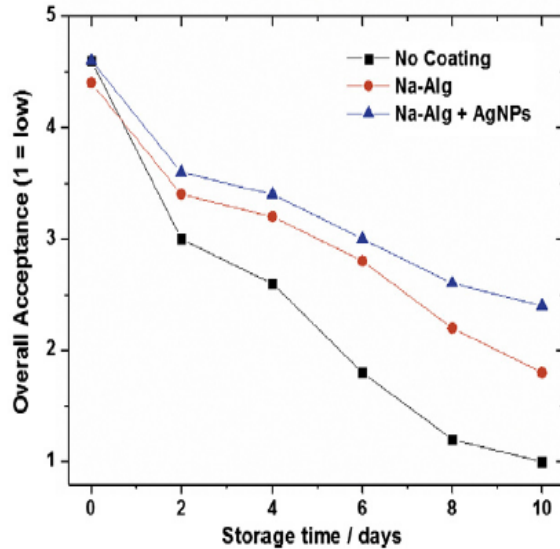
- العوامل المؤثرة على فعالية جسيمات الفضة النانوية
- قطر الجسيمات : كلما كان قطر هذه الجسيمات أصغر كلما كان لديها سطح أكبر لتحرر شوارد الفضة وقدرة أكبر لترتبط بالغشاء الخلوي وبالتالي فعالية أكبر
- شكل الجسيمات: كما يظهر المخطط في الشكل (4) نلاحظ أن الشكل المثلاثي للجسيمات أكثر فعالية من الشكل الكروي والعصوي



الشكل (4): فعالية أشكال مختلفة من AgNP

○ AgNP/Polymer

ويقصد بها تغليف الأغذية ببوليمير نانوي استعملت فيه جسيمات الفضة النانوية كمالئ نانوي وهكذا نحصل على بوليمير نانوي يغلف الأغذية و يتمتع بصفة مضادة للميكروبات معاً وقد تم اختبارها مع أنظمة غذائية حقيقية لمعرفة تأثيرها على صلاحية الغذاء حيث أظهرت دراسة تم فيها تغليف فواكه الجزر والإجاص باستعمال البوليمير النانوي AgNP/sodium alginate وهو عبارة عن جسيمات فضة نانوية تمت معالجتها ببوليمير ألجينات الصوديوم ويظهر المخطط في الشكل (5) كيف أن هذا التغليف أطال فترة صلاحية الفواكه بأعلى قيمة تخزين مقبولة بعد 10 أيام من تخزينها مقارنة بقيمة التخزين المنخفضة التي أظهرها استعمال البوليمير لوحده في التغليف كما كانت الفواكه في اليوم العاشر طازجة من دون تبدل ملاحظ في لونها أو ملمسها أو طعمها.



الشكل (5): فعالية AgNP/sodium alginate في تغليف الفواكه

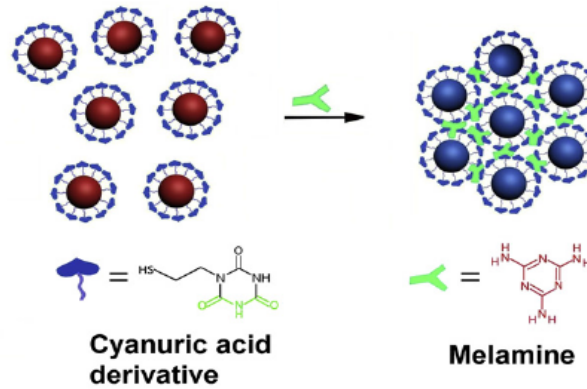
- دراسات عن مأمونية AgNP
- مازالت الدراسات متناقضة عن مأمونيتها فأحد الأبحاث التي درست مراهم جلدية تحتوي جسيمات الفضة النانوية أكدت أنها سامة للخلايا الكيراتينية في الجلد بالمقابل وجد باحثون أنها آمنة للجلد بالتركيز المضاد للميكروبات 6.25 mg/ml.
- كما أكدت أحدث الدراسات أن AgNP قد تنتشر من مادة التغليف للطعام بمستويات قابلة للكشف فقط في الحالات التالية :
 - ✓ عندما قطر الجسيم أقل من 1 nm
 - ✓ مادة التغليف تحوي بوليمير منخفض اللزوجة
 - ✓ عندما لا يكون هناك تفاعل قوي بين الجسيم والبوليمير
- وتبقى هذه الدراسات قيد النقاش كونها تمت في الزجاج In vitro وليس من الضروري أن تعطي نفس النتائج In vivo في الجسم.

ثالثاً: المعايير والمشعرات النانوية Nanosensors

- يستطيع المستهلك مباشرة أن يميز المنتجات الطازجة كاللحوم في حال كانت فاسدة من خلال رائحتها أو لونها ولكن في حال المنتجات المغلفة فإن مواد التغليف تعيق تمييز الخصائص الحسية للمنتج عندها يعتمد المستهلك على تاريخ الصلاحية الذي يتم وضعه بناءً على مجموعة افتراضات مثالية تتم خلال نقل المنتج وتخزينه.
- لكن لنفرض أن منتج ما كعبوة كرتونية تحوي الحليب وعليها تاريخ صلاحية أسبوعين لكن فرضاً تم تخزين هذا الحليب لظرف ما في حرارة أعلى من الحرارة المثالية خلال نقله عندها فإن تاريخ الصلاحية لم يعد قابل للتطبيق فكيف نعلم بفساد المنتج عندها ؟
- أحد الحلول الحديثة هي الحساسات النانوية وهي جسيمات قادرة أن تكشف الغازات والملوثات الكيميائية والعوامل الممرضة وتستجيب لأي تغيرات تحصل في الشروط البيئية وبالتالي تعد مفيدة في مراقبة الجودة وتحسين سلامة الغذاء وضمان أن المستهلكين سيشترون منتجات طازجة

○ **الكشف عن الميلايين بواسطة جسيمات الذهب النانوية AuNP:**
الميلايين هي شائبة تستعمل لتضخيم محتوى البروتين في الأغذية وذلك لغناها بالأزوت ووجد أنها قد تؤدي لأفات كلوية وسمية وقد يغش حليب الأطفال والرضع بها وتملك جسيمات الذهب النانوية القدرة على كشف وجود الميلايين في الحليب الخام وحليب الرضع بتراكيز حتى أقل من 2.5ppb حيث يتم قرن هذه الجسيمات بداية بحمض السيانوريك وهذا يجعلها ترتبط بشكل انتقائي مع الميلايين بواسطة الروابط الهيدروجينية ليتحول لونها من اللون الأحمر إلى اللون الأزرق ويفسر ذلك كما يلي :

يعد حمض السيانوريك ناتج حلمهة الميلايين وقريب من بنيتها وتم قرنه بداية بجسيمات الذهب النانوية لمعرفة إن كانت مجموعات الأمين الثلاثة أم ذرات الأزوت الثلاثة الداخلية التي ضمن الحلقة في بنية الميلايين هي سبب اللون الأزرق حيث أن حمض السيانوريك يحوي في بنيته فقط على ذرات الأزوت الثلاثة التي ضمن الحلقة ووجد أن الجسيمات لم يتغير لونها عند قرنها بحمض السيانوريك دليل أن مجموعات الأمين الثلاثة في الميلايين هي المسؤولة عن تغير لون AuNP والتي هي عبارة عن ذرات الذهب وحولها شوارد السيترات السالبة كما مر معنا وعند اتحادها مع الميلايين ستتحد شوارد السيترات مع مجموعات الأمين NH₂ الثلاثة الموجودة في بنية الميلايين ما يؤدي لاندماج جسيمات الذهب ببعضها فيتغير لونها من الأحمر إلى الأزرق وهو دليل وجود الميلايين كما يوضح الشكل (6).



الشكل (6): تفاعل الميلايين مع جسيمات الذهب النانوية

- وفي طريقة أخرى للكشف نأخذ عينات الحليب ونضيف لها محاليل سلسلة عيارية من أيونات الذهب مع الكاشف المرجع
- بحال العينة تحوي على الميلايين: سيرتبط الميلايين بالمرجع ولن تتشكل جسيمات الذهب النانوية
- بحال العينة لا تحوي الميلايين: ستتحد أيونات الذهب مع الكاشف المرجع وتتشكل جسيمات الذهب النانوية بلون أحمر

❖ مستقبل الأغذية النانوية

- توصف أغذية المستقبل التي سنتناولها بحال أصبحت نانوية البنية:
أغذية بشكل جزئي تتواجد بشكل كبسولات أو سوائل و تحتوي على كميات منخفضة من الملح والسكر والدهن
- وتعد أبرز ميزاتها
 - ✓ ستوفر من مساحات الأراضي المزروعة
 - ✓ ستنتهي مشاكل الأمراض المنقولة بالغذاء
 - ✓ ستحد من المجاعة وسوء التغذية
 - ✓ الجميع حول العالم سيأكل بشكل عادل
- لكن يبقى تغليف الأغذية وكشف الملوثات هي التطبيقات الواعدة لاستخدام تقنية النانو في الأغذية.
- قام الباحث السوري والحاصل على دكتوراه في الكيمياء العضوية في تقنية النانو علاء الدين السبيعي مؤخراً بتطبيق تقنية النانو في مجال تنقية المياه من الشوائب العضوية كالمبيدات الحشرية والتي تعد أهم مشاكل تلوث المياه حيث استعمل بوليمير السيكلوديسترين وهي مادة سكرية طبيعية مشتقة من نشاء الذرة ورخيصة وغير ضارة بالإنسان والبيئة وقام بخطوة واحدة بتحويل هذا البوليمير إلى بوليمير نانوي أي ذو مساحة سطح عالية ومسامات نانوية مستعملاً الكحول الطبي ولاحظ ارتباطه الشديد مع الشوائب العضوية المتواجدة في الماء وتم نشر بحثه في مجلة Nature العالمية في بداية عام 2016 وسيحدث هذا البوليمير النانوي ثورة في تنقية المياه وذلك لسرعته في التنقية وتكلفته الرخيصة.

❖ المراجع

- S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song, *Appl. Environ. Microbiol.* 73 (2007) 1712.
- A.M. Fayaz, K. Balaji, M. Girilal, P.T. Kalaichelvan, R. Venkatesan, *J. Agric. Food Chem.* 57 (2009) 6246 .
- G. Choudalakis, A.D. Gotsis, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 967.
- Q.A. Cao, H. Zhao, Y.J. He, X.J. Li, L.X. Zeng, N. Ding, J.A. Wang, J. Yang, G.W. Wang, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2010) 2680.
- M.A. Priolo, D. Gamboa, J.C. Grunlan, *ACS Appl. Mater. Int.* 2 (2010) 312.
- C.N.R.Rao. *Nanoworld: An Introduction to Nanoscience and Technology.*(2010)

- Timothy V. Duncan. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*. xxx (2011) xxx–xxx
- Alaaeddin Alsbaiee. Interview with Syrian Researchers. (2016)

ترجمة وإعداد: أكرم نظام – طالب ماجستير في الكيمياء الغذائية والتحليلية