

بررسی اثر افزودن اسید فرولیک و قند ریبوز بر خواص فیزیکی، ممانعتی و تعیین شاخص‌های رنگ‌سنجی فیلم بر پایه‌ی ژلاتین ماهی سردابی در

بسته‌بندی

مریم عراقی^{۱*}، زینب مصلحی^۲، عبدالرضا محمدی نافچی^۳

تاریخ دریافت مقاله: فروردین ماه ۱۳۹۳

تاریخ پذیرش مقاله: تیر ماه ۱۳۹۳

چکیده

بخار آب و اکسیژن در فیلم محتوی قند ریبوز کاهش معنی‌داری در سطح ۰.۵٪ نشان داد. افزودن اسید فرولیک و قند ریبوز منجر به افزایش شاخص‌های a - (شاخص تمایل رنگ به سمت سبز) و b + (شاخص تمایل رنگ به سمت زرد) و افزایش آن‌ها گردید. نتایج به دست آمده، نشان داد که قند ریبوز و اسید فرولیک هر دو خواص فیزیکوشیمیایی و ممانعتی فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه ژلاتین ماهی سردابی را بهبود داده و می‌توانند در صنایع بسته‌بندی با کاربردی دارویی و غذایی مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی

اسید فرولیک، قند ریبوز و ژلاتین ماهی سردابی.

امروزه استفاده از فیلم و پوشش‌های خوراکی به دلیل زیست تخریب‌پذیر بودن آن‌ها گسترش بسیاری یافته است. ژلاتین ماهی که از پسماند ضایعات پوست ماهی به دست می‌آید می‌تواند یک ترکیب پروتئینی مناسب جهت تولید فیلم خوراکی در بسته‌بندی‌ها باشد. فیلم‌ها از ترکیب ژلاتین ماهی و اسید فرولیک^۴ در غلظت‌های (۰.۱٪، ۰.۳٪ و ۰.۵٪) محتوی قند (۰.۵٪) و فاقد ریبوز^۵ در شرایط $10 >$ و دمای 60°C و تزریق مداوم اکسیژن و افزودن افزودن نرم‌کننده سوربیتول^۶ / گلیسرول^۷ تهیه گردیدند. سپس میزان نفوذپذیری به بخار آب^۸ (WVP)، اکسیژن^۹ (OP) و شاخص‌های رنگ‌سنجی مورد بررسی قرار گرفتند. میزان با افزایش غلظت اسید فرولیک، میزان نفوذپذیری به

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، فیلم‌های خوراکی در بسته‌بندی غذاها و داروها به دلیل خاصیت تجزیه‌پذیری بالا و دوستی با محیط زیست در بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی [۵ و ۶] مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. اگرچه فیلم‌های پلی‌مری خوراکی به طور کامل جایگزین فیلم‌های سنتزی^{۱۰} مورد استفاده در بسته‌بندی نشده‌اند [۷]؛ اما این پلی‌مرهای تجزیه‌پذیر که دارای پتانسیل کاهش مصرف یا حتی جایگزینی کامل در مصرف برخی از

- ۱- دانش‌آموختگان کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی بایوپلیمر، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دامغان. (* نویسنده مسئول: maryamaraghii@yahoo.com)
- ۲- دانش‌آموختگان کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی بایوپلیمر، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دامغان.
- ۳- استادیار، گروه پژوهشی بایوپلیمر، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دامغان.

- 4- Ferulic acid
- 5- Ribose
- 6- Sorbitol
- 7- Glycerol
- 8- Water vapor permeability
- 9- Oxygen permeability

10- Synthetic

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

مشتقات سینامیک اسید^۷، فرولیک اسید^۸ (۴ هیدروکسی^۸ -۳- متوکسی سینامیک اسید^۹) یکی از مشتقات سینامیک اسید می باشد که بخشی از لیگنو سلولز^{۱۰} دیواره سلولی را تشکیل داده و از طریق ایجاد پیوند عرضی بین لیگنین^{۱۱} و پلی ساکارید^{۱۲} منجر به استحکام دیواره سلولی می شود. قند ریبوز یک مونوساکارید^{۱۳} از نوع آلدو پنتوز با فرمول $C_5H_{10}O$ است که با حرارت ملایم و در حضور پروتئین وارد واکنش میلارد^{۱۴} می شود و از عوامل ایجاد اتصالات عرضی است [۶، ۸، ۱۰، ۱۵ و ۱۶]. هدف از این مطالعه، اصلاح ژلاتین ماهی سردابی از طریق ایجاد پیوند عرضی توسط اسید فرولیک، قند ریبوز و بررسی تأثیر آن ها بر خواص فیزیکی، ممانعتی و تعیین شاخص های رنگ سنجی در فیلم زیست تخریب پذیر بر پایه ژلاتین ماهی سردابی با کاربرد در بسته بندی مواد غذایی می باشد.

۲- مواد و روش کار

۲-۱- مواد

برای ساخت فیلم، ژلاتین ماهی سردابی، از شرکت سیگما در کانادا و اسید فرولیک، از شرکت مرک آلمان خریداری و گلیسرول و سوریتول از درجه^{۱۵} آزمایشگاهی استفاده شد.

۲-۲- روش تهیه فیلم

ابتدا ۵ گرم ژلاتین در آب دی یونیزه^{۱۶} به مدت ۱ ساعت در دمای $60^{\circ}C$ در آب دیونیزه حل شد و سپس اسید فرولیک در غلظت های (۱٪، ۳٪ و ۵٪) تهیه گردید و با محلول سود ۱ نرمال pH آن به بیش از ۱۰ رسانده شد. سپس همراه با تزریق مستقیم اکسیژن به مدت

فیلم های سنتزی هستند [۵، ۶ و ۷] علاوه بر کاهش آلودگی ایجاد شده ناشی از فیلم های سنتزی [۱۴] موجب کاهش ضایعات و زباله های تولید شده می شوند که این عوامل، منجر به توجه بیشتر به فیلم های خوراکی زیست تخریب پذیر شده است [۶ و ۷]. در این میان، پروتئین ها به دلیل فراوانی نسبی آن ها، توانایی تشکیل فیلم و ارزش غذایی، کاربرد بیشتری دارند [۷]. ژلاتین یک ماده پروتئینی است که از هیدرولیز^۱ کلاژن^۲ موجود در پوست، استخوان و بافت پیوندی حیوانات از جمله دام، طیور و آبزیان به دست می آید و در صنایع غذایی و دارویی کاربرد دارد. بخشی از ژلاتین تولید شده در جهان از پوست و حیوان خوک می باشد که مصرف آن در کشورهای اسلامی از لحاظ شرعی اشکال دارد. همچنین ابتلای دام ها به جنون گاوی و انتقال آن به انسان توسط ژلاتین از پوست و استخوان دام های آلوده خطرناک می باشد. ژلاتین ماهی، ترکیبی است فاقد این معایب که از پسماند کم ارزش ضایعات پوست ماهی به دست می آید و همچنین ارزان قیمت و قابل دسترس است که می تواند یک جایگزین مناسب باشد. ژلاتین ماهی به دلیل محتوی کم اسیدهای آمینه پرولین^۳ و هیدروکسی پرولین^۴ که عامل پیوند هیدروژنی^۵ و تثبیت ساختار ماریچ سوم پروتئین هستند [۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲]. دارای دمای ذوب و تشکیل ژل^۶ پائین تری نسبت به ژلاتین حاصل از پستانداران است [۸ و ۱۱ و ۱۳]. عدم ثبات ساختمان ماریچ منجر به حلالیت ژلاتین می شود [۴] که می توان با اصلاح ساختار، خواص کششی و مقاومت به رطوبت را در آن بهبود داد. ایجاد اتصالات عرضی در پروتئین ها یکی از روش های مؤثر است [۱۲] که با استفاده از روش های آنزیمی و عملکردهای فیزیکی و شیمیایی امکان پذیر می باشد [۱۴]. اسید فرولیک و قند ریبوز از جمله ترکیباتی هستند که سبب ایجاد اتصالات عرضی در پروتئین ها می شوند. یکی از

- 7- Cinnamic acid
- 8- Hydroxyl
- 9- Metaxy
- 10- Lignocellulose
- 11- Lignin
- 12- Polysaccharide
- 13- Monosaccharide
- 14- Millard
- 15- Grade
- 16- Deionized water

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته بندی

- 1- Hydrolysis
- 2- Collagen
- 3- Amino-acid prolin
- 4- Hydroxi prolin
- 5- Hydrogen
- 6- Gel

۱ ساعت در دمای 60°C بر روی همزن مغناطیسی^۱ قرار گرفت.

سپس محلول ژلاتین و اسید فرولیک مخلوط شده و به آن نرم‌کننده‌های سوربیتول و گلیسرول و قند ریبوز اضافه شد و با یکدیگر مخلوط شدند. حجم مناسبی از محلول حاصل بر روی صفحاتی از جنس پلی‌متیل متاکریلات^۲ ریخته شد و طی ۲۴ ساعت در شرایط آزمایشگاه دمای $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ و رطوبت نسبی $50 \pm 5\%$ خشک گردید و سپس از سطح صفحات جدا شده و در داخل دسیکاتور نگه‌داری شد.

۲-۳- تعیین ضخامت و سطح فیلم‌ها

برای تعیین ضخامت فیلم‌های تولید شده از ریزسنج مدل این سایز^۳ (ژاپن) و با دقت 0.01 استفاده گردید.

۲-۴- رنگ‌سنجی

نمونه‌های فیلم در سه تکرار، به وسیله یک کالری‌متر^۴ (ژاپن)، در شاخص‌های L یعنی روشنایی، a که محدوده رنگ قرمز تا سبز، b که محدوده رنگ آبی تا زرد و C که میزان خلوص است، مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۵- اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری به بخار آب

اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری به بخار آب، مطابق با روش ASTM.E96 انجام گردید. اساس این روش آزمایش، وزن‌سنجی است که با استفاده از فنجان‌های شیشه‌ای با ابعاد مشخص که داخل آن به ارتفاع ۱cm پایین‌تر از سطح آب دی یونیزه ریخته شده بود، انجام شد. سپس نمونه‌های فیلم به صورت دایره‌هایی به اندازه قطر خارجی فنجان‌ها بریده شدند و ضخامت آن‌ها اندازه‌گیری شد و سپس بر روی دهانه فنجان قرار داده شدند و درزهای آن با پارافین^۵ بسته و سپس توزین شدند و در دسیکاتور^۶ حاوی سیلیکاژل^۷ قرار

گرفتند و شش بار متوالی با فواصل زمانی دو ساعت توزین شدند.

۲-۶- اندازه‌گیری نفوذپذیری به اکسیژن

اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری به اکسیژن مطابق با روش، ASTM D398505 مجهز به سنسور رنگی انجام گردید. فیلم در یک فویل آلومینیمی با ابعاد $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ سانتی‌متر قرار داده شد. آزمایش در دمای 25°C ، فشار اتمسفر، رطوبت نسبی 50% و اکسیژن 21% انجام گرفت. اکسیژن نفوذی به فیلم، توسط گازهای حامل (N_2/H_2) به سنسور^۸ رنگی هدایت شد.

۲-۷- آنالیز آماری

مقایسه میانگین نتایج خواص ممانعتی و رنگ‌سنجی فیلم با روش آنالیز^۹ واریانس^{۱۰} یک طرفه^{۱۱} (ANOVA) و آزمون توکی^{۱۲} در سطح آماری 95% با استفاده از نرم‌افزار^{۱۳} SPSS انجام شد.

۳- دستاورد

۳-۱- نفوذ پذیری به بخار آب

فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر به دلیل خاصیت آبدوستی دارای خواص ممانعتی ضعیف نسبت به رطوبت هستند [۱ و ۳]. افزایش غلظت اسید فرولیک (1% ، 3% و 5%) در حضور قند ریبوز منجر به بهبود نفوذپذیری به بخار آب در فیلم ژلاتین ماهی سردابی شد. در واقع ایجاد اتصالات عرضی با میزان غلظت‌های اسید فرولیک رابطه مستقیم داشته که این تفاوت غلظت، اختلاف معنی‌داری بر

7- Silica gel

8- Sensor

9- Analysis

10- Variance

11- One way anova

12- Tukey

13- Statistical package for the social sciences

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

1- Magnetic stirrer

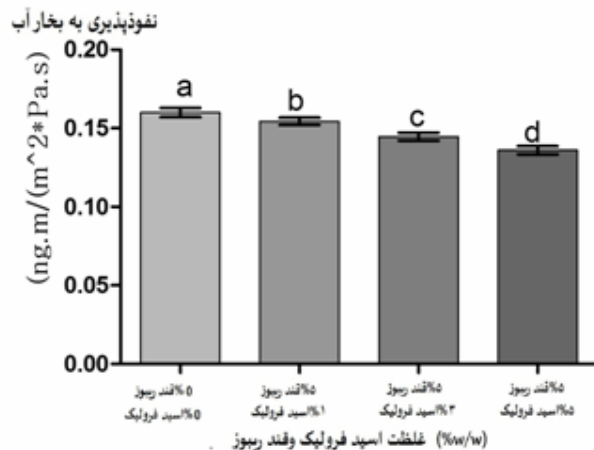
2- Polymethyl methacrylate

3- Insize micrometer

4- Colorimeter

5- Paraffin

6- Desiccator



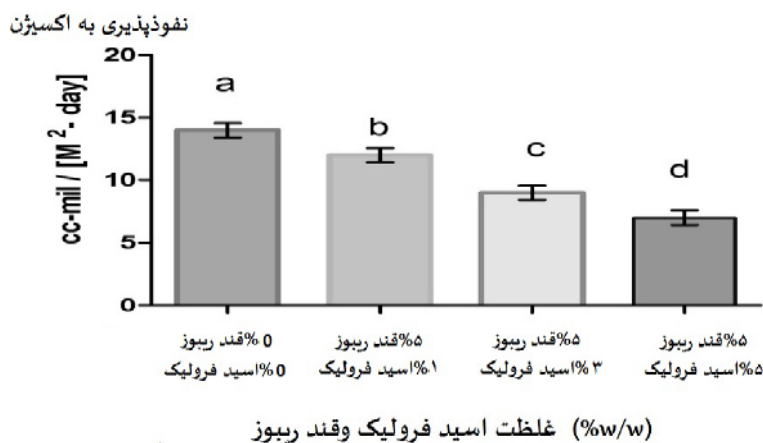
نمودار ۱- میزان نفوذ پذیری به بخار آب در فیلم محتوی قند ریوز

میزان نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم‌ها با افزایش غلظت‌های مختلف اسید فرولیک (۰، ۱، ۳، ۵٪) محتوی قند ریوز منجر به کاهش نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم ژلاتین ماهی سردابی شد. غلظت اسید فرولیک و حضور قند ریوز اختلاف معنی‌داری بر بهبود نفوذپذیری به بخار آب ($P < 0.05$) در فیلم ژلاتین ماهی سردابی داشت. تفاوت حروف در هر ستون در (نمودار ۲) نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطوح آماری است.

بهبود نفوذپذیری به بخار آب ($P < 0.05$) در فیلم ژلاتین ماهی سردابی داشت در حالی که ناکاو^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۷ تغییرات محسوسی در میزان نفوذپذیری به بخار آب را با افزایش غلظت اسید فرولیک در فیلم ژلاتین گاوی گزارش نکرده بودند [۱۶]. تفاوت حروف در هر ستون در (نمودار ۱) نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطوح آماری است.

۳-۲- نفوذ پذیری به اکسیژن

فیلم‌های بر پایه پروتئین، مقاومت کمی در برابر نفوذپذیری به بخار آب و استحکام مکانیکی پایینی در مقایسه با فیلم‌های سنتزی دارا هستند [۱۶ و ۱۲].



نمودار ۲- میزان نفوذ پذیری به اکسیژن در فیلم محتوی اسید فرولیک و قند ریوز

جدول ۱- نتایج شاخص‌های رنگ‌سنجی در غلظت‌های مختلف اسید فرولیک در حضور قند ریبوز

اسید فرولیک +۰٪	اسید فرولیک +۱٪	اسید فرولیک +۳٪	اسید فرولیک +۵٪	اسید فرولیک +۱۰٪
قند ریبوز	قند ریبوز	قند ریبوز	قند ریبوز	قند ریبوز
*L	95/76±0/03a	91/25±0/3b	74/39±0/27c	52/36±0/16d
*a	0/45±0/04d	0/57±0/05c	1/32±0/021b	7/32±0/2a
*b	1/21±0/61d	2/87±0/05c	22/31±1/1b	45/32±1/32a
*C	0/45±0/04d	16/32±0/45c	35/95±1/01a	24/75±0/54b
H	98/95±0/88a	91/93±0/33b	65/65±1/01d	84/32±0/99c

شاخص‌های رنگ‌سنجی فیلم‌ها را نشان می‌دهد. داده‌ها در جدول نشان‌دهنده میانگین \pm انحراف استاندارد می‌باشد. تفاوت در حروف لاتین در هر ستون بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ می‌باشد. ($p < 0.05$)

زاویه ته رنگ است، افزودن اسید فرولیک در حضور قند ریبوز باعث تغییر در این شاخص شده و ایجاد زاویه در غلظت ۳٪ شده است [۱۸].

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از اسید فرولیک سبب ایجاد اتصالات عرضی در ژلاتین ماهی سردابی شد و این ترکیب با حضور قند ریبوز منجر به واکنش میلارد گردید که عامل تشدید ایجاد اتصالات عرضی بود. نتایج به دست آمده، نشان داد که قند ریبوز و اسید فرولیک در کنار هم خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه ژلاتین ماهی سردابی را بهبود داده و می‌توانند در صنایع بسته‌بندی مورد استفاده قرار گیرند.

۵- منابع

۱. خدایاری، م، «بسته‌بندی‌های خوراکی برای مواد غذایی»، مجله ماهنامه فناوری نانو شماره ۱۰، صفحات ۳۷-۴۷، دی ۱۳۸۹.
۲. علوی طلب، ه و توکلی پور، ح، «بررسی و مقایسه کیفیت ژلاتین اسیدی و قلیایی پوست و باله و کپور فیتوفاگ با منابع دیگر»، مجله پژوهش و سازندگی در امور دام و آبزیان، شماره ۷۲، صفحات ۵۰-۵۷، پاییز ۱۳۸۵.

۳-۳- شاخص‌های رنگ‌سنجی

همان‌طور که در (جدول ۱) مشاهده می‌شود، در شاخص L یعنی شفافیت، با افزودن اسید فرولیک و قند ریبوز باعث کاهش مشاهده می‌گردد. در واقع افزایش غلظت، تأثیر معنی‌داری ($P < 0.05$) بر افزایش کدورت داشت [۱۷].

در رابطه با شاخص a که محدوده رنگ قرمز تا سبز را نشان می‌دهد، با افزایش غلظت اسید فرولیک در حضور قند ریبوز، مقدار مثبت شاخص a (شاخص تمایل به سمت قرمزی) افزایش می‌یابد و به قرمزی می‌گراید و آنالیز آماری در سطح ۵٪ تفاوت معنی‌داری بین تمامی نمونه‌ها نشان داد. یعنی افزودن اسید و قند ریبوز، باعث افزایش رنگ قرمز می‌شود که با افزایش غلظت رابطه مستقیم دارد. در رابطه با شاخص اعداد b که محدوده رنگ آبی تا زرد را نشان می‌دهد با افزایش غلظت اسید فرولیک مقدار b+ (شاخص تمایل به زردی) افزایش می‌یابد و این افزایش از نظر آماری معنی‌دار ($P < 0.05$) است. در رابطه با شاخص c که نشان‌دهنده میزان خلوص است، با افزایش غلظت اسید فرولیک در حضور قند ریبوز میزان خلوص رنگ افزایش مشاهده شد. همان‌طور که دیده می‌شود تفاوت خلوص رنگ این ۴ فیلم از نظر آماری معنی‌دار ($P < 0.05$) است که بیشترین میزان آن در غلظت ۳٪ مشاهده شده است. در رابطه با شاخص h که نمایانگر

12. X.Zhang Lundin, Chemical modification of gelatin by a natural enolic cross-linker, tannic acid J. agric. Food chem, 58 (11), pp 6809–6815 DOI: 10.1021/jf1004226, 2010.
13. See, S. F., “ysicochemical properties of gelatins extracted from skins of different freshwater fish species”, International food research journal 17: 809-816, 2010..
14. S. F. Sabato, B. Ouattara, H. Yu, G. D’Aprano, C. Le Tien, M. A. Mateescu and M. Lacroix, “Mechanical and barrier properties of cross-linked Soy and Whey protein based films”, J, 2001.
15. DR. Bauman, Ferulic Acid, Dermatologic therapy ,page 5 Agric. Food Chem, 49, 1397–1403, 2005.
16. NaCao, Yuhua Fu, Mechanical properties of gelatin films cross-linked By ferulic acid and tannin acid, Food hydrocolloids 21, 575–584, 2007.
17. Karim, A.A., “Towards producing novel fish gelatin films by combination treatments of ultraviolet radiation and sugars (ribose and lactose) as cross linking agents”, Journal food science technology, 2012.
18. M.C.Go ´mez-Guille ´nMontero, Extraction of gelatin from fish skins by high pressure treatment, Food hydrocolloids 19 923–928, 2005.
3. مرتضویان، ا و عزیزی، م، «فیلم های خوراکی: شاخص های کیفی و روش های تولید»، مجله علوم و صنایع غذایی سید شماره ۱۲، صفحات ۱۰۷-۱۱۷، زمستان ۱۳۸۸.
4. لقیسی، س و عزیزی، م و هادیان، ز، ارزیابی خواص فیزیکی فیلم خوراکی پروتئین آب پنیر منوگلیسرید، نگارش برای همایش ۲۴-۲۵ مهرماه ۱۳۸۷.
5. Ilona Kołodziejaska, Barbara Piotrowska, The water vapour permeability, Mechanical properties and solubility of fish gelatin – chitosan films modified with transglutaminase or ethy 1-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) and plasticized with glycerol, food chemistry 103, 295–300, 2007.
6. Rajeev Bhat & A.A.Karim, “Towards producing novel fish gelatin films by combination treatments of ultraviolet radiation and sugars. ribose and lactose as cross-linking agents”, springer J food Sci technol, DOI 10.1007/s13197-012-0652-9, 2012.
7. Patricia Yuca Hamaguchp, Yusuke SHIKU*, and Munehiko Tanaka, Property improvement of fish water soluble protein films by dialdehyde starch (DAS) and / or sodium dodecyl sulfate (SDS) treatments, Pack. Sci. tech. Vol. 12 No.5, 2003.
8. R. J. Avena-Bustillos, Cost to benefit fish skin yields unique gelatin products, July/August global aquaculture advocate page 28-29, 2008.
9. Bourtoom, T, “Edible protein Films: properties enhancement”, International food research journal 16: 1-9, 2009
10. Embuscado, M.E. and K.C. Huber, Edible films and coatings for food application”, New tork: Springer dordrecht heidelberg London New York. 1. 2009.
11. S. Tripathi, G.K. Mehrotra, P.K. Dutta, “ysicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–PVA film for food packaging”, Applications international Journal of biological macromolecules 45 ,372–376, 2009.

آدرس نویسنده

البرز- کرج - شاهین ویلا - ظفر چهارم - پ ۳۲ - واحد ۷.