تأثير الصمغ العربي وحامض الاوليك في تكوين الغشاء الجيلاتيني المركب في بعض صفاته الميكانيكية والحجزية تجاه بخار الماء

رمضان نجم الساعدي

الملخص

حضرت الأغشية الجيلاتينية المركبة مع الصمغ العربي والقابلة للأكل من دمج جيلاتين – صمغ عربي بواقع 1–1 وزن مع حامض الاوليك (C_{18}) مادة دهنية وملدنة بنسبة 25–75% على أساس الوزن الجاف للجيلاتين والصمغ العربي. وقد خضعت الأغشية لفحوص الصفات الميكانيكية والحجزية تجاه بخار الماء (WVP).

وقد نتج عن دمج الصمغ العربي وحامض الاوليك على اساس مادة ملدنة ودهنية اختزال نفاذية الأغشية لبخار الماء (WVP) بنسبة 44.77% وتحسن الصفات الميكانيكية للغشاء بازدياد قوة الشد للأغشية من 5.88 إلى 8.2 ميكاباسكال (MP^a) وبازدياد نسبة الاستطالة من 55 إلى 75% عند التركيز 75% من حامض الاوليك بالمقارنة مع النموذج الخالي من الصمغ العربي وحامض الاوليك والملدن بالسوربيتول (نموذج مقارنة).

يستدل مما تقدم أن دمج الصمغ العربي وحامض الاوليك مع الجيلاتين أدى إلى تحسن الصفات الميكانيكية والحجزية للأغشية فضلا عن تقليل حساسية الأغشية للرطوبة.

المقدمة

تعد المواد الحيوية القابلة للأكل Bio base materials كالبروتينات والسكريات المتعددة والدهون من المواد القابلة للتحلل الحيوي Biodegradable وتعد من المواد المهمة والواعدة في صناعة التغليف الغذائي بديلاً عن الأغشية الصناعية أو اللدائنية غير القابلة للأكل التي تسبب تلوثاً للبيئة بسبب تراكم مواد التغليف الصناعية واللدائنية والتي تحتاج إلى أماكن لطمرها أو معالجتها للتخلص من مخاطرها البيئية (4، 6، 9، 13، 14، 17).

وعلى الرغم من امتلاك المواد البروتينية كالجيلاتين تركيبا متماسكا وصفات ميكانيكية جيدة إلا أنها تعاني من الحساسية تجاه الرطوبة وضعف في حجز بخار الماء (9، 13، 14). استخدمت طرائق عديدة لتحسين صفات الأغشية الجيلاتينية والبروتينية بصورة عامة تجاه حجز بخار الماء وتقليل تحسسها للرطوبة وذلك بدمج المواد الدهنية (1، 14، 16، 17) أو باستعمال التاصر العرضي Crosslinking بوساطة الايونات الثنائية التكافؤ مثل الكالسيوم (9) أو المواد الغروية كالبكتين (7) أو الجيلان وهو سكر مايكروبي (5 ، 14، 17) أو بالتأصر العرضي من خلال بروتين – بروتين باستعمال معالجة حرارية Heat Curing (1) أو بإضافة مواد غير قابلة للأكل مثل الفورمالهايد والكلايكسول Glyaxol وهي مواد سامة أو باستخدام الانزيمات لانجاز التأصر العرضي اذ استخدم انزيم ترانسكلوتاميناز Transglutaminase في الاغشية الجيلاتينية وهي طريقة مكلفة لندرة الأنزيم وصعوبة الحصول عليه (2، 3) أو باستعمال التشعيع بأشعة كاما (7) .

بين Park وجماعته (12) ضرورة استعمال المواد الملدنة Plasticizer مع المواد البروتينية والسكريات المتعددة لإعطائها المرونة المطلوبة ومنعها من التفتت أو التكسر إلا أنها تزيد من تحسس الأغشية لبخار الماء ، لأن هذه المواد الملدنة مواد محبة للرطوبة مثل الكليسرول والسوربيتول، أشار Padua وجماعته (13) إلى امكانية استعمال حامض الاوليك والبالمتك مواداً دهنية وملدنة بدلاً من الملدنات القطبية المحبة للماء، كما بين Kester و Fennema (9) امتلاك جزيئة الجيلاتين الشحنة الموجبة وجزيئة الصمغ العربي الشحنة السالبة عند الرقم الهايدروجيني 4– 4.5.

كلية الزراعة – جامعة بغداد – بغداد، العراق.

وبين **Tanaka** وجماعته (**16**) ان استعمال حامض الاوليك مع أغشية بروتينات السمك الذائبة في الماء حسن من صفات الغشاء الميكانيكية بزيادة قوة الشد نسبيا وخفض نفاذية الأغشية لبخار الماء بمقدار **4.8** مرة بالمقارنة مع النموذج الخالي من حامض الاوليك (نموذج المقارنة).

هدفت الدراسة الحالية إلى اضافة الصمغ العربي مع الجيلاتين بنسبة **1-1** وزنا واستعمال حامض الاوليك مادة دهنية ملدنة بدلا من المواد المحبة للماء كالسوربيتول والكليسرول فضلاً عن تقويم خصائص الغشاء المركب الميكانيكية والحجزية تجاه بخار الماء.

المواد وطرائق البحث

محاليل تكوين الأغشية

محلول غشاء الجيلاتين البسيط (نموذج المقارنة)

حضر محلول تكوين الغشاء الجيلاتيني البسيط حسب الطريقة التي استخدمها **Cravalho** و **Crosso** (**2**) بإذابة **4** غم من مسحوق الجيلاتين البقري (**90.4**% بروتين و**11**% رطوبة) في **80** غم من ماء مقطر في إناء زجاجي مدرج سعة **500** مل بالتحريك المستمر على حرارة **65**° م في حمام مائي. بعدها برد إلى **20**° م وأضيفت السوربيتول (المادة الملدنة) بنسبة **25**% من الوزن الجاف للجيلاتين وعدل الرقم الهيدروجيني إلى **7** باستعمال **1** ع- هيدروكسيد الصوديوم و**1** ع- حامض الهيدروكلوريك بعدها أكمل الوزن إلى **100** غم بالماء المقطر. وعرض المحلول إلى التفريغ الهوائي باستعمال مضخة فراغية **Vacuum Pump** وحفظ في الثلاجة (7±2°م) لحين الاستعمال. ويعد هذا المحلول اساس لتصنيع نموذج المقارنه.

محلول تكوين الغشاء الجيلاتيني المركب مع الصمغ العربي

حضر محلول تكوين الغشاء المركب باضافة **4**غم من الجيلاتين مع **4** غم من الصمغ العربي وإذابتها في **80** غم من الماء المقطر في إناء زجاجي مدرج سعة **500** مل بالتحريك المستمر على حرارة **65**° م في حمام مائي وأضيف إلى المزيج حامض الاوليك (C_{18}) بمقدار **25** و**50** و **75**% على التوالي من الوزن الجاف للجيلاتين والصمغ العربي وبعد المزج نقل المزيج إلى خلاط كهربائي وعرض إلى ثلاث سرع متتالية هي **200**، **300** و**350** دورة/ دقيقة لمدة ثلاث دقائق. وعدل الرقم الهيدروجيني الى **4.5** على **20**° م باستعمال **1** ع-هيدروكسيد الصوديوم و**1** ع-حامض الهيدروكلوريك وإكمال الخطوات الأخرى كما ذكر اعلاه.

تصنيع الأغشية

تم تصنيع الأغشية الجيلاتينية البسيطة والمركبة بإتباع الطريقة المذكورة من قبل **Anker** وجماعته (**1**) بصب **6** غم من المحاليل المحضرة لتصنيع نموذجي الغشائيين المذكورين اعلاه في طبق مصنوع من متعدد الستايرين بقطر داخلي **9.1** سم للحصول على سمك مناسب وموحد لجميع الأغشية ، فضلا عن استعمال إناء مستطيل الشكل ومستوي مصنوع من متعدد الستايرين قياس **8×25**سم بصب كمية مناسبة من محاليل مساوية لمكررات الوزن (**6**غم)، وبما يتناسب ومساحة الإناء المستطيل. بعدها حرك الإناء بهدوء لتوزيع المحلول على مساحة الإناء على سطح مِستوٍ وترك في درجة حرارة الغرفة لليوم الثاني ليجف ، وأزيلت الأغشية من على السطوح بطريقة القشط ووضعت في أكياس من متعدد الاثيلين وحفظت في الثلاجة (7±2°م) لحين إجراء الفحوص عليها.

تقدير سمك الغشاء

تم تقدير سمك الأغشية قيد الدراسة باستعمال آلة القياس Micrometer بدرجة حساسية 0.01 ملم إذ تمت عملية القياس باختيار 6 مواقع عشوائية من محيط الغشاء إلى المركز واعتمد معدل القراءات ، وقد استعمل سمك الغشاء في الحسابات الخاصة بتقدير النفاذية والفحوص الميكانيكية.

تقدير نفاذية بخار الماء Water Vapor Permeability (WVP)

قدرت نفاذية بخار الماء (WVP) للأغشية قيد الدراسة بالطريقة المذكورة من قبل Mate و Krochta (10) باستعمال قدح زجاجي دائري قطره الخارجي 3.5 سم والداخلي 3.4 سم وعمقه 4.5 سم بنقل 10 مل من الماء المقطر وغطيت فوهة القدح بقطعة من الغشاء تم الحصول عليها من كل غشاء قيد الدراسة على هيئة دائرية اكبر قليلاً من القطر الخارجي للإناء الزجاجي، وتم الغلق باستعمال زوج من المطاط الدائري بعدها وزن القدح ومحتوياته اقرب إلى 0.01 ملغم ونقل إلى مجففة Desiccator في قاعدتها كبريتات الكالسيوم (تؤمن بيئة جافة). تركت لمدة 48 ساعة قبل استعمالها. وخلال مدة 40 ساعة تمت متابعة الفقد بالوزن وتسجيله بواقع ست قراءات حتى ثبوت الوزن لكل فحص بمعدل قراءة كل 5–6 ساعات. وقد سجل ارتفاع الماء (المسافة الفارغة بين الغشاء وسطح الماء المقطر) قبل إجراء الفحص وبعده أجريت حسابات النفاذية للأغشية بإتباع الطريقة المقترحة من قبل Mchugh وجماعته (11) برسم العلاقة بين الفقد بالوزن (غم) مقابل الزمن (ساعة) لتقدير الانحدار الخطي وكانت مساحة الغشاء 9.07سم^2 = 9.07×10^{-4} م^2 لتقدير معدل نفاذية بخار الماء .

الفحوص الميكانيكية (تقدير قوة الشد والاستطالة إلى حد القطع)

تم تقدير قوة الشد إلى حد القطع والاستطالة للأغشية الجيلاتينية قيد الدراسة بإتباع الطريقة القياسية للجمعية الأمريكية للفحص والمواد 1993-D882 (ASTM) والمذكورة من قبل Kaya و Kaya (8) وذلك باستعمال جهاز تحليل النسجة Texture analyzer (TA.XT2 Stable Microsystem, UK) بقطع شريطين مستطيلي الشكل من الأغشية المكيفة سابقاً بطول 80 ملم وعرض 25 ملم للفحص. وكانت سرعة السحب للنموذج 50ملم/ثانية.

فحص التركيب الدقيق للأغشية Microstructure

تم إجراء فحص التركيب الدقيق للأغشية باستعمال جهاز التصوير المجهري Micrography والمزود بالضوء العادي والمستقطب (XN) وآلة تصوير وذلك بعمل شريحة زجاجية لقطعة من الغشاء مأخوذة من مركز الغشاء القابل للأكل بالأبعاد 2× 3سم تم إجراء التصوير باستعمال الضوء العادي وقوة التكبير 6.5 xN.

التحليل الإحصائي

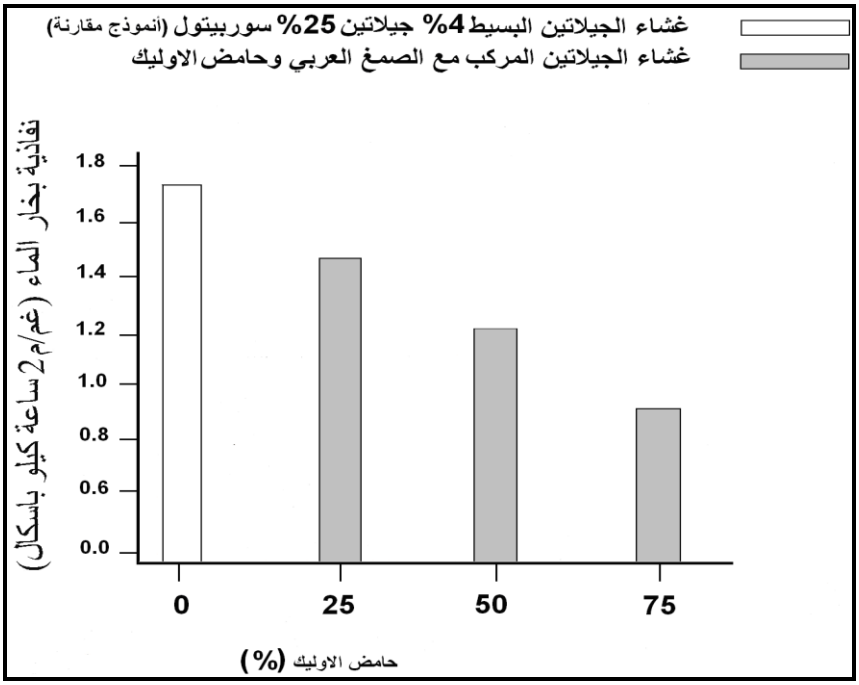
تم استعمال التصميم العشوائي الكامل CRD بتحليل تأثير المعاملات والتراكيز المدروسة في الصفات المختلفة وقورنت الفروق المعنوية بين المتوسطات واختبار اقل فرق معنوي (LSD 0.05) وباستعمال البرنامج الجاهز (15) SAS في التحليل الإحصائي.

النتائج والمناقشة

نفاذية الأغشية لبخار الماء

لوحظ حدوث انخفاض في نفاذية بخار الماء للغشاء الجيلاتيني عند مستوى معنوي ($p<0.05$) (الشكل 1) عند دمج الصمغ العربي مع الجيلاتين بنسبة 1–1 وزنا وخفض الرقم الهيدروجيني من 7 إلى 4.5، وقد اعزي سبب ذلك إلى

دور الصمغ العربي في إحداث التآصر العرضي **Cross linking** بين جزيئات الجيلاتين والصمغ العربي وتكوين تركيب عنقودي معقد متماسك زاد من قابلية الغشاء على حجز الرطوبة وبخار الماء (**9**)، فضلاً عن استخدام حامض الاوليك بوصفه مادة تدخل في تركيب الدهن اذ يتصف الدهن بكونه معرقلاً لحركة جزيئات المادة النافذة خلال قالب الغشاء المركب. أشار **Chen** (**4**) إلى دور الأحماض الدهنية الطويلة السلسلة في اختزال نفاذية الأغشية لبخار الماء المصنعة من بروتينات الحليب بسبب خفض ذوبانية الغشاء بالماء فضلا عن دوره في الإسراع في عملية التاصر العرضي بين الجيلاتين والصمغ العربي، اذ لاحظ **Padua** وجماعته (**13**) ازدياد سرعة التاصر العرضي بين جزيئات بروتين الذرة عند استعمال حامض الاوليك مادة ملدنة.

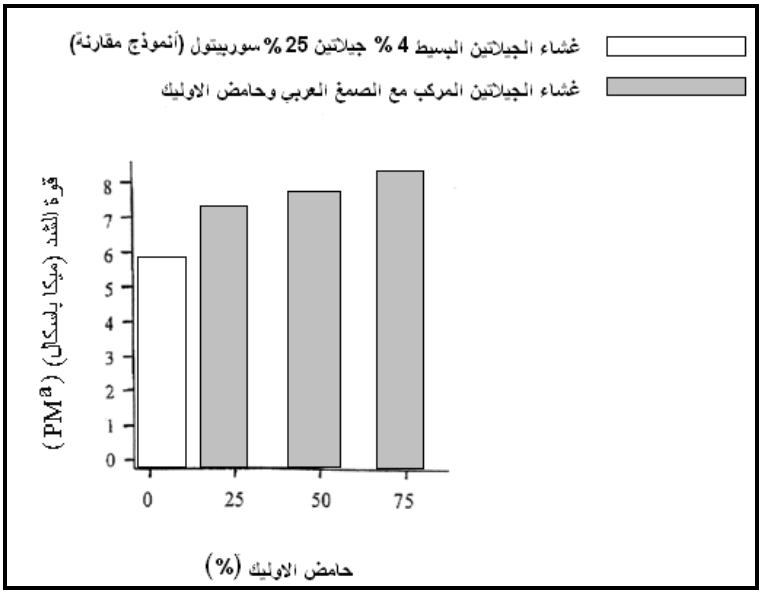


شكل 1: تأثير تركيز حامض الاوليك في نفاذية الأغشية المركبة لبخار الماء الصفات الميكانيكية

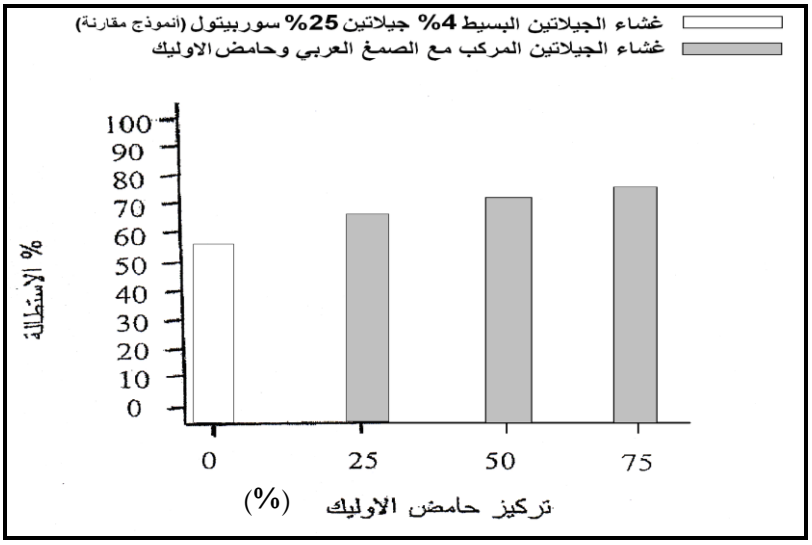
الصفات الميكانيكية

لوحظ من نتائج قوة الشد ونسبة الاستطالة الخاصة بالأغشية الجيلاتينية (الشكلين **2** و**3**) ازدياد قوة الشد للأغشية المركبة التي حضرت بإضافة الصمغ العربي وحامض الاوليك الذي يعزى إلى تكوين تركيب عنقودي معقد ومن تشابك جزيئات الجلاتين ذي الشحنة الموجبة مع جزيئات الصمغ العربي ذي الشحنة السالبة عند الأس الهايدروجيني الحامضي **4.5** (**9**) فضلاً عن دور حامض الاوليك المساعد في إحداث التاصر العرضي (**13**). ولوحظ ازدياد نسبة الاستطالة إلى حد القطع للغشاء المركب مع ازدياد تركيز حامض الاوليك (الشكل**3**) وهذه النتائج تتطابق مع ما وجده **Tanaka** وجماعته (**16**) حيث أشاروا إلى ازدياد في قوة الشد ونسبة الاستطالة لغشاء بروتين السمك عند استعمال حامض الاوليك بنسبة **40%**.

وكانت قوة الشد للغشاء الجلاتيني البسيط (نموذج المقارنة) **5.88 (MP^a)** وازدادت إلى **7.32 (MP^a)** عند دمج الصمغ العربي وحامض الاوليك مع الجيلاتين كما ازدادت الى**8.2 (MP^a)** عند ازدياد تركيز حامض الاوليك إلى **75%** من الوزن الجاف للجيلاتين والصمغ العربي (الشكل **2**).



شكل 2: تأثير حامض الاوليك في قوة الشد للغشاء الجيلاتيني المركب مع الصمغ العربي



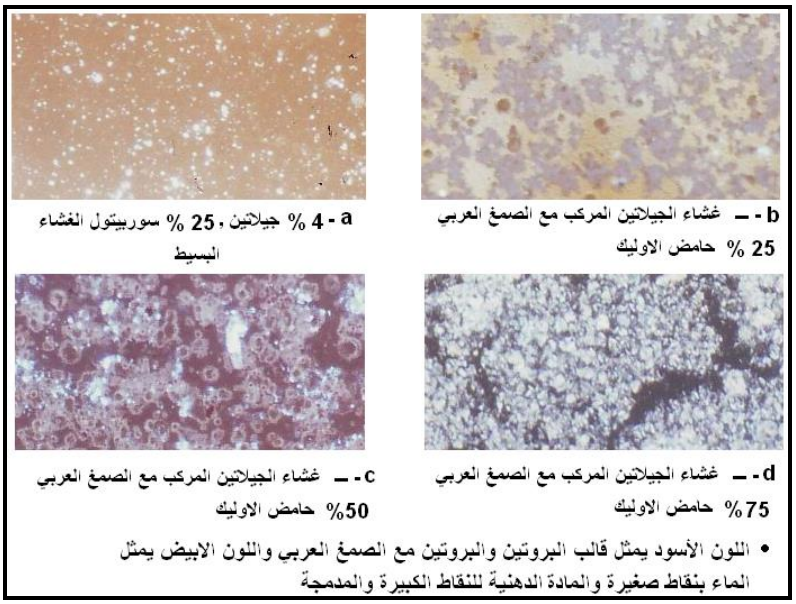
شكل 3: تأثير تركيز حامض الاوليك في استطالة الغشاء الجلاتيني المركب مع الصمغ العربي

علاقة التركيب الدقيق بالخصائص الحجزية للغشاء الجلاتيني المركب من الصمغ العربي وحامض الاوليك

أظهرت نتائج التصوير المجهري **Micrography** والضوء العادي الشكل (**4**) وجود تركيب متجانس ومتماسك للغشاء الجيلاتيني المركب من الصمغ العربي وحامض الاوليك فضلاً عن عدم ظهور قطرات مائية على قالب الغشاء (**Film matrix**) الشكل (**4b**) بالمقارنة مع الغشاء الجيلاتيني البسيط (نموذج المقارنة) الشكل (**4a**) حيث كانت قطرات الماء ظاهرة ضمن قالب الغشاء بسبب استعمال السوربيتول بنسبة **25%** بمثابة مادة ملدنة وهو من المواد المحبة للماء (**1**)، فضلاً عن أن الجيلاتين بحد ذاته من المواد المحبة للماء (**3**)، وهذا ما يفسر انخفاض نفاذية بخار الماء وتحسن صفات الغشاء المركب مع الصمغ العربي وحامض الاوليك وتحسن الصفات الميكانيكية للغشاء المركب بتقليل تحسس الغشاء للرطوبة وإحداث التاصر العرضي بفعل دمج الصمغ العربي وتغيير الرقم الهيدروجيني من **7** إلى **4.5** واستعمال حامض الاوليك، فقد أشار **Padua** وجماعته (**13**) إلى دوره في تسريع التاصر العرضي بين جزيئات بروتينات الذرة،

فضلاً عما أشار إليه **Tanaka** وجماعته (**16**) بزيادة قوة شد أغشية بروتين السمك من **5.2** إلى **5.8** (**MP^a**) عند استعمال حامض الاوليك بنسبة **40%**.

واظهر التركيب الدقيق الشكل (**4,c,d**) وجود حالة فصل **Phase seperation** بين حامض الاوليك والغشاء اقرب إلى تكوين غشاء مصفح **Laminated Film** عند ازدياد حامض الاوليك إلى **50%** (الشكل **4,c**) والى **75%** (الشكل **4,d**) والذي يفسر انخفاض نفاذية بخار الماء للأغشية المركبة من **1.66** غم.ملم/$م^2$.ساعة كيلوباسكال للغشاء البسيط إلى **0.95** غم.ملم/$م^2$.ساعة.كيلوباسكال للغشاء المركب (الشكل **1**) عند ازدياد تركيز حامض الاوليك إلى **75%**.



شكل **4**: التركيب الدقيق لأغشية الجيلاتين البسيط والمركب مع الصمغ العربي وحامض الاوليك باستعمال التصوير المجهري والضوء العادي بقوة تكبير (**6.5 xN**)

المصادر

1- **Anker, M.; M. Stading and A. Hermansson (2000). Relationship between the mechanichal and barrier properties of whey proteins. J.Agric, Food Chem., 48: 3806-3 816.**
2- **Cravalho, R. A. and C. R. F. Grosso (2004). Characterization of gelatin films modified with transglutaminas, glyaxol and formaldehyde. Food Hydrocolloids, 13:717-726**
3- **Chambe, H.and C. R. F. Grosso (2006). Edible films produced from gelatin and casein with transglutaminas. Food Reser. Inter., 3(4):458-466.**
4- **Chen, H. (1995). Functional properties and application of edible films made of milk proteins. J. Dairy Sci., 78: 2563- 2583.**
5- **Fonk We, L. F. and R. K. Singh (2003). Production and characterization of gelation time and texture of gelatin-polysaccacharide mixed gels .Food hydrocolloids, 17(6): 871-885.**
6- **Guilbert, S. (1986). Technology and applications of edible protective films. In: M.Mathlouthi. Food Packaging and Preservation, Theory and Practice. London, Elsevier , Applied, Science Publishing Co.**
7- **Jo. C.; H. Kang.; N.Y. Lee; J. H. Kwon and M. W. Byn (2005). Pectin and gelatin based films: effect of gama irradiation. On the mechanical properties and bio degradation .Food Hydrocolloids, 72(6): 745-750.**

8- Kaya, S and A. Kaya (2000).Microwave effect on properties of whey protein isolate films. J. Food Eng., 34:91-96.
9- Kester, J. J. and O. R. Fennema (1986). Edible films and coatings: A review. Food Techno., 40: 47-59 .
10- Mate, J. L. and J. M. Krochta (1986). Comparsion of oxygen and water, vapor permeablities of whey protein isolate and B-lactoglobulin edible films. J. Agric Food Chem., 44: 3001-3004.
11- McHugh, T. H.; J. F. Aujard and J. M. Krochta (1993). Plasticized whey protein edible film water vapor permeability properties. J. Food Sci., 54: 416-491.
12- Park, J. W.; R. Testin; H. J. Park; P. J. Vergano and C. L. Weller (I994). Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation and water vapor permeability of laminated edible films. J. Food Sci., 59: 916-919.
13- Padua G.W.; J.M. Huey and W. Graciela (1999). Properties of zein films plasticized with oleic acid. Cereal Chem., 76(2): 191 -199.
14- Petersen, K.; P.V. Nielsen; G. Bertelsen and M. Lawther (1999). Potential of biobased materials for food packaging trend, Food Sci. Tech., 10:52-68.
15- SAS (1996). Statistics user's guide for personal computers relase. 612 SAS institute inc, Cary.NC, USA.
16- Tanaka, M.; T.Ishizaki and R. Takai (2001). Water vapor permeability of edible films prepared from fish, water soluble proteins as effected by lipid type. J. Tokyo University of Fisheries, 87:31-37.
17- Weber, C. J. (2000). Properties of biobased packaging materials in food biopackaging in biobased packaging materials for the food industry,status and persepective. A European Concerted Action Denemark. www.European concerted action Denmark.com.

EFFECT OF INCORPORATION OF GUM ARABIC AND OLEIC ACID IN PREPARTION OF EDIBLE GELATIN COMPOSITE FILMS ON THE MECHANICAL AND WATER VAPOR BARRIER PROPERTIES

R. N. Al- Saaidi

ABSTRACT

Gelatin - gum Arabic and oleic acid composite edible films were prepared from .(1-1) w/w/ gelatin – gum Arabic and Plasticized with 25.50 and 75% oleic acid on dry gelatin and gum Arabic weight basis. The Films Were examined for mechanical properties and water vapor permeability (WVP).

In general the incorporation of gum Arabic and oleic acid as plasticized and oily materials led to reduction in WVP by 44. 77% at 75% of oleic acid. mechanical properties was improved by means of increasing tensie strength from 5.88 mpa to 8.2 mpa and increasing the elongation percentage at' break from 55% to 75% compared to control sample plasticized with 25% sorbitol (without gum Arabic and oleic acid).

These results of composite edible films and simple gelatin (control sample) revealed that both oleic acid and gum Arabic at PH 4.5 had improved the mechanical properties and reduce water vapor permeability as well as decreasing the gelatin film sensitivity toward moisture.

College of Agric., Baghdad Univ., Baghdad, Iraq.