

تأثير اشعة كاما على الخواص الحجزية والميكانيكية والحرارية لأغشية بروتينات الشرش

نجلاء حسين صبر الجاروري و علي احمد ساهي و علي خضير جابر الركابي

قسم علوم الاغذية، كلية الزراعة، جامعة البصرة، العراق

المستخلص: استعمل بروتين الشرش بتركيز 4 - 10% مع الكليسرول كملدن بنسبة 50% في تصنيع اغشية قابلة للأكل بعد معاماتها باشعة كاما بجرع من 20 - 60 كيلو كراي ودرست الخواص الحجزية والميكانيكية والحرارية للأغشية، اذ امتازت الاغشية بأنها شفافة ومتجانسة وتراوح سمكها بين (0.08-0.23) ملم و لوحظ انخفاض قيم نفاذية أغشية بروتينات الشرش لبخار الماء WVP مع زيادة تركيز جرعة الاشعاع وكان الانخفاض من 12.04- 5.25 و 13.0 - 11.01 و 13.90 - 12.0 و 19.7 - 13.97 غم .ملم /م². ساعة. كيلو باسكال للتركيز البروتين من 4% و6% و8% و 10% على التوالي عند زيادة تركيز جرعة الاشعاع من 20 الى 60 كيلو كراي وارتفاع قوة شد الاغشية TS مع زيادة تركيز جرعة الاشعاع اذ ارتفعت من 0.493 - 1.930 و 0.772 - 1.950 و 0.919 - 2.670 و 2.420 - 2.840 ميكا باسكال ولوحظ ارتفاع قيم النسبة المئوية للاستطالة E% مع زيادة تركيز جرعة الاشعاع وكان الارتفاع من 32% - 36% و 33% - 62% و 40% - 63% و 43% - 70% وارتفاع النسبة المئوية للذوبانية S% من 8.075%- 65.26% و 7.69%- 52.50% و 14.00%- 48.1% و 14.47%- 47.22%. و اظهر الفحص الدقيق لمقاطع الاغشية بأنها اكثر تجانس واقل حفر كذلك يظهر الغشاء اكثر كثافة ويحدث التحلل الحراري لاغشية بروتينات الشرش عند حرارة 262.01⁰م ودرست المجاميع الفعالة بتقنية مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR.

الكلمات الدالة: بروتينات الشرش، اغشية قابلة للاكل، اشعة كاما، الخواص الميكانيكية، الخواص الحرارية.

المقدمة

كالبروتينات والسكريات والدهون القابلة للتجدد والتحلل الاحيائي فضلا عن قابلية الاغشية الحيوية على حجز الرطوبة والغاز والرائحة فتحافظ على نوعية الغذاء وتوفر الحماية ضد الاضرار الميكانيكية (18;5) ان تدوير المخلفات الصناعية وإعادة استعمالها في بعض الصناعات بات من سمات التقدم في كثير من دول العالم للحفاظ على البيئة وقد لاقت بروتينات الشرش

تعد المواد اللدائنية شائعة الاستعمال في التغليف الغذائي لتوفير موادها الاولية ورخص اسعارها ولكن ظلت فضلاتها مرئية من قبل المستهلك في انحاء العالم فضلا عن مخاطرها وسلامتها الصحية وبذلك ظهرت الحاجة لاستعمال المواد الحيوية في التغليف الغذائي (2).
تصنع مواد التغليف القابلة للأكل من المواد الحيوية

التساهمية وتكوين الجذور الحرة للبروتين التي تؤدي الى التشابك (1). استعمل Ouattara (20) *et al.* اشعة كما في تحسين الخواص الحجزية لبروتينات الحليب اذ لاحظ ان الجرعة 32 كيلو كراي اثرت في انخفاض نفاذية بخار الماء للاغشية من 2.07 الى 1.38 عند رطوبة نسبية 56% مع زيادة تركيز البروتينات عالية الوزن الجزيئي. بين Lacroixa *et al.* (12) ان اشعة كما فعالة في تكوين التشابك cross-link في بروتينات الشرش والكازين وفول الصويا اذ ان التشابك يؤثر على بنية البروتين من خلال تحوير وتشكيل البروتين لتكوين شكلا اكثر انتظاما واستقرارا وبالتالي تحسين الخواص الميكانيكية والحجزية لجميع الاغشية .

قام Ciesla *et al.* (7) بتعريض بروتينات الشرش وكازينات الكالسيوم بنسبة 1:1 الى اشعة كما بجرع من 0-32 كيلو كراي فلاحظ ازدياد لزوجة محاليل الاغشية بزيادة الجرعة وذلك لزيادة التشابك مع زيادة قوة الشد للاغشية من 53.9 الى 77.4 ميكاباسكال وانخفاض نفاذية بخار الماء من 16.86 الى 11.49 غم.م/م.ساعة.كيلو باسكال. وبين Junqueira-Goncalves *et al.* (10) ان زيادة في لزوجة المحاليل مع كازينات الكالسيوم وسوربات البوتاسيوم بزيادة جرع الاشعاع من 5 و 15 و 25 و 35 و 45 كيلو كراي بسبب زيادة التشابك وانخفاض نفاذية بخار الماء بنسبة 6 %مقارنة بغير المشععة واعطت الاغشية المشععة بجرع 45 كيلو كراي افضل خواص وظيفية.

يهدف البحث الى استخلاص بروتينات الشرش واستعماله في تحضير اغشية قابلة للاكل والتحلل الاحيائي ودراسة الخواص الحجزية والميكانيكية والحرارية للاغشية بروتينات الشرش بعد معاملتها باشعة كما بجرع مختلفة.

اهتماماً كبيراً وتعد من الاتجاهات الحديثة في مجال تصنيع الغذاء لرفع القيمة الغذائية وإمداد الغذاء بالعديد من الخواص الحسية الاساسية (23) والشرش هو الجزء المتبقي من تخثر الحليب وفصل الكازينات في صناعة الجبن وتمثل بروتينات الشرش 20% من بروتينات الحليب وتتكون اساسا من بيتالكتوكلوبولين الذي يمثل 54% والالفالكتالبومين الذي يمثل 21% بالاضافة الى كميات اقل من سيرم الاليومين والامينوكلوبولين والبروتينوز بيتون (24)، اذ توجد اليوم في الاسواق التجارية على هيئة مجففة نوعين من بروتينات الشرش ، مركز بروتينات الشرش WPC يحتوي على 35-85% بروتين ومعزول بروتينات الشرش WPI يحتوي على 90 % بروتين(23). تتصف اغشية بروتينات الشرش بانها اغشية شفافة ومرنة و خالية من الرائحة وذات خواص وظيفية جيدة و قيمة غذائية عالية (24) ومتوسطة النفاذية لبخار الماء لأنها من البروتينات المحبة للماء بينما يعتبر حاجز جيد للاوكسجين اذ يقلل التاكسد في الاغذية ويقلل التفاعلات البنية الانزيمية (19) بالاضافة الى حجز الاوكسجين تعمل اغشية بروتينات الشرش كحامل للمضافات ومضادات الاكسدة antioxidant ومضادات للحياض المجهرية (19;22). وتتصف اغشية بروتينات الشرش بالهشاشة تعود الى تشابك البروتين بواسطة الاواصر الهيدروجينية وثنائية الكبريت لذا تستخدم الملدنات للتغلب على الهشاشة وفي نفس الوقت تزداد نفاذية الماء والاكسجين لذا اكد Schmid (27) ان استخدام بروتينات الشرش المتحللة Hydrolysed تحدث تغيرات في الخواص الميكانيكية اذ تخفض الشد والمرونة مع الحفاظ على نفاذية بخار الماء وباستخدام اقل نسبة من الملدن. تؤثر اشعة كما Gamma irradiation على البروتينات باحداث تغيرات بالتركيب الجزيئي واكسدة الاحماض الامينية وقطع الاواصر

معدل الجرعة Dose rate (1) كيلو كراي / ساعة
وجرت المعاملة بدرجة حرارة الغرفة (23 ± 2)⁰ م وتركت
احدى العينات من كل نوع دون معاملة بالاشعاع وتكون
بمثابة عينة ضابطة Control وتخزن بالثلاجة لحين
اجراء الفحوصات.

تقدير سمك الغشاء Film thicknees

قدر سمك الغشاء باستعمال مايكروميتر يدوي
Micrometer المجهز من شركة Lezaco ذي رقم
G0600052S بدرجة حساسية لاقرب 0.01 ملم
وحسب الطريقة التي اوردها (16) Majid.

تقدير قابلية الاغشية على الازابة في الماء

قدرت ذاتية الاغشية في الماء حسب الطريقة التي
اوردها Choi and Han (6) مع بعض التحويلات
كالآتي :- قطعت عينة الغشاء بابعاد 2×2 سم وقدر
الوزن الابتدائي لكل غشاء باستعمال ميزان حساس ثم
غمرت العينات في 50 مل في قرح زجاجي واضيف
اليها مادة ازيد الصوديوم Sodium azide بتركيز
0.02% وزن/ حجم وغطت الاقداح بورق الالمنيوم ثم
حفظت في حاضنة بدرجة حرارة 25⁰ م لمدة 24 ساعة
مع رج الاقداح بلطف وبشكل دوري اثناء مدة الحضانة .
اخرجت العينات من الاقداح وشطفت بالماء المقطر
ووضعت في الفرن بدرجة حرارة 100-105⁰ م ثم وزنت
العينات للحصول على الوزن النهائي للعينة والذي يمثل
وزن المادة الجافة غير الذاتية في الماء وحسبت ذاتية
الاغشية في الماء وفق المعادلة الآتية :

$$\text{الوزن الابتدائي للعينة (غم) - الوزن النهائي للعينة (غم)} \\ \times \frac{\text{الاذابة بالماء (\%)}}{\text{الوزن الابتدائي للعينة (غم)}} = \text{قابلية الغشاء على}$$

المواد وطرق العمل

المواد

- 1- الحليب: جهاز حليب الابقار من محطة الابحاث
الزراعية / كلية الزراعة / جامعة البصرة .
- 2- المواد الكيماوية: ان جميع المواد المستخدمة من
النوع التحليلي (analar) كذلك الماء المقطر.

طرائق العمل

تحضير بروتينات الشرش

تم تحضير بروتينات الشرش حسب الطريقة التي اوردها
Diaz et al. (8).

تحضير الاغشية المعاملة بالاشعاع

اتبعت طريقة Senna et al. (29) في تحضير محلول
الاغشية المعاملة بالاشعاع مع بعض التحويلات، اذ
انيب 4 و6 و8 و10غم من البروتين في 100 مل ماء
مقطر مع الخلط المستمر باستعمال الخلاط المغناطيسي
لمدة 2 ساعة ثم سخن المحلول مع الخلط المستمر الى
درجة 90⁰ م لمدة نصف ساعة باستخدام المحرك
المغناطيسي ذو الصفيحة الساخنة ثم عدل الاس
الهيدروجيني الى 7 وبرد المحلول الى درجة حرارة الغرفة
واضيف الكليسيرول بنسبة 1:2 (بروتين : كليسيرول)
يخلط لمدة 2 دقيقة ثم نقل 6 غم من المحلول الى طبق
ببيري وتم نشره بالطبق وتركت الاطباق لتجف على حرارة
 23 ± 2 ⁰ م لمدة 12-18 ساعة بعدها نقلت الى مجففة
برطوبة 55 ± 1 % الى اليوم التالي لتجف بعد ذلك تزال
الاغشية وتوضع في اكياس متعدد الاتلين ووضعت في
حجرة التشعيع الخاصة بخلية كاما Px-30 facility
Gamma Cell – ISSLEDOVATELG روسي
الصنع الموجود في مركز الطاقة الذرية الاردنية/عمان
والذي يستعمل فيها الكوبلت 60 كمصدر لاشعة كاما
عرضت المحاليل الى جرح من اشعة كاما
بلغت 10 و20 و30 و40 و50 و60 كيلو كراي وكان

من حرارة الغرفة الى 600 م⁰ وحسب الطريقة المذكورة من قبل (29) Senna et al.

النتائج والمناقشة

اتسمت اغشية بروتينات الشرش ذات التراكيز (4% و6% و8% و10%) الملدنة بالكليسرول بكونها قائمة بذاتها وذات شفافية ولمعان وعديمة الطعم والرائحة وصافية ومتجانسة ومرنة ومتكاملة وقابلة للاكل وذائبة بالماء عند تناولها بالفم وعند تقدير سمك اغشية بروتينات الشرش لوحظ ارتفاع سمك الغشاء مع ارتفاع تركيز بروتينات الشرش المستخدم بالمحلول اذ تراوح سمك اغشية بروتينات الشرش الملدنة بالكليسرول بين (0.08-0.23) ملم وبمعدل 0.17 ملم.

نفاذية بخار الماء (WVP)

يوضح الشكل (1) نفاذية بخار الماء لاغشية بروتينات الشرش بتراكيز 4 و6 و8 و10 % والملدنة 50% كليسرول بعد معاملتها بجرع من اشعة كما تراوحت بين 20 و30 و40 و50 و60 كيلو كراي. اذ لوحظ انخفاض قيم نفاذية أغشية بروتينات الشرش لبخار الماء مع زيادة تركيز جرعة الاشعاع وبفروقات معنوية عند مستوى $p < 0.05$ وكان الانخفاض من 12.04 الى 5.25 غم .ملم /م². ساعة. كيلو باسكال ومن 13.0 الى 11.01 غم .ملم /م². ساعة. كيلو باسكال ومن 13.90 الى 12.0 غم .ملم /م². ساعة. كيلو باسكال ومن 19.7 الى 13.97 غم .ملم /م². ساعة. كيلو باسكال للتراكيز البروتين من 4% و6% و8% و10 % على التوالي عند زيادة تركيز جرعة الاشعاع من 20 الى 60 كيلو كراي ويعزى هذا الانخفاض الى ان تشيع المحاليل المائية لاغشية البروتينات يولد جذور هيدروكسيل وجذور السوبر اوكسايد الموجبة والتي تتفاعل مع

تقدير نفاذية الأغشية لبخار الماء WVP

قدرت نفاذية الأغشية لبخار الماء WVP بعد تكييفها على رطوبة نسبية $55 \pm 1\%$ وحرارة 23 ± 1 م⁰ لمدة يومين بأتباع الطريقة المذكورة من قبل Perez-Gago and Krochta (21).

فحص التركيب الدقيق للاغشية

اجري الفحص الدقيق للأغشية بإستعمال مجهر ضوئي مركب المجهز من شركة Novel ومجهز بكاميرا نوع (CE DA2-180M) وذلك بعمل شريحة زجاجية لقطعة من الغشاء لابعاد 2×2 سم واجري التصوير بإستعمال الضوء العادي وتحت قوة تكبير $40 \times$.

تقدير قوة الشد ونسبة الاستطالة الى حد القطع

قدرت قوة الشد ونسبة الاستطالة الى حد القطع للاغشية باستخدام جهاز تحليل النسجة Textur analyzer الماني المنشأ المزود من شركة Zwick Roell 2.5 نوع BT1-FR 25TN.D12 الموجود في مركز ابحاث البوليمر/جامعة البصرة. وكما وصفها Sothornvit and Krochta (30).

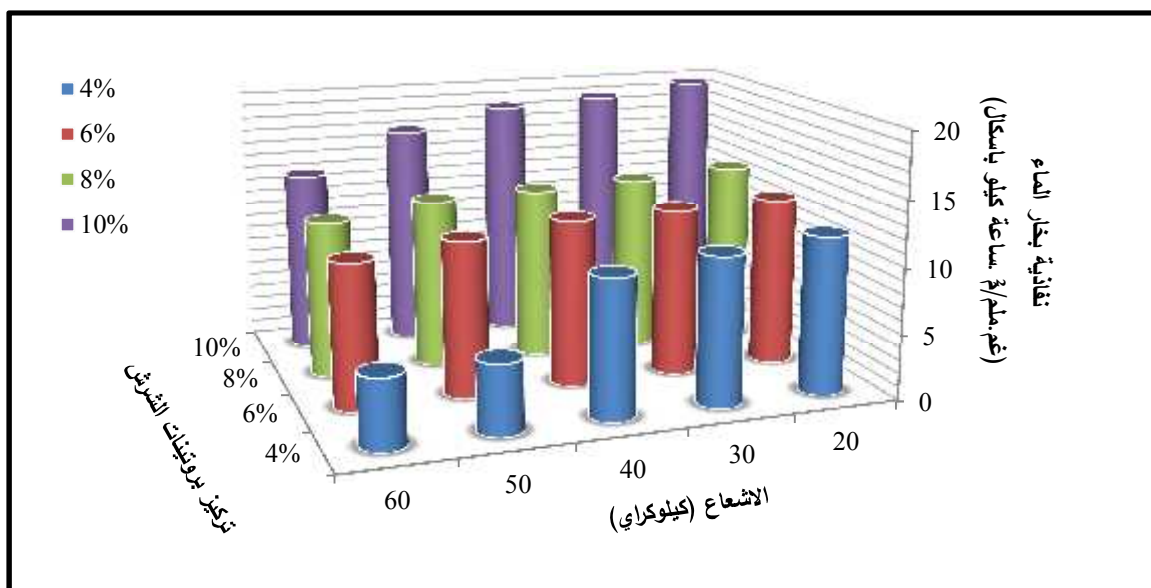
دراسة المجاميع الفعالة بتقنية مطيافية الاشعة تحت

الحمراء:-

اجريت عملية تشخيص المجاميع الفعالة حسب الطريقة التي اوردها (7) Ciesla et al. في جهاز الاشعة تحت الحمراء FTIR المجهز من شركة Jasco اليابانية الموجود في مركز ابحاث البوليمر/جامعة البصرة.

تقدير التحلل الحراري للاغشية (TGA)

قدر التحلل الحراري لاغشية بروتينات الشرش بإستعمال جهاز TGA Q50V20.13 Build 39 امريكي المنشأ الموجود في قسم علوم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة البصرة . وكان معدل تجهيز الحرارة 10 م⁰ / دقيقة تحت جو من الناتروجين 20 مل /دقيقة ومعدل الحرارة



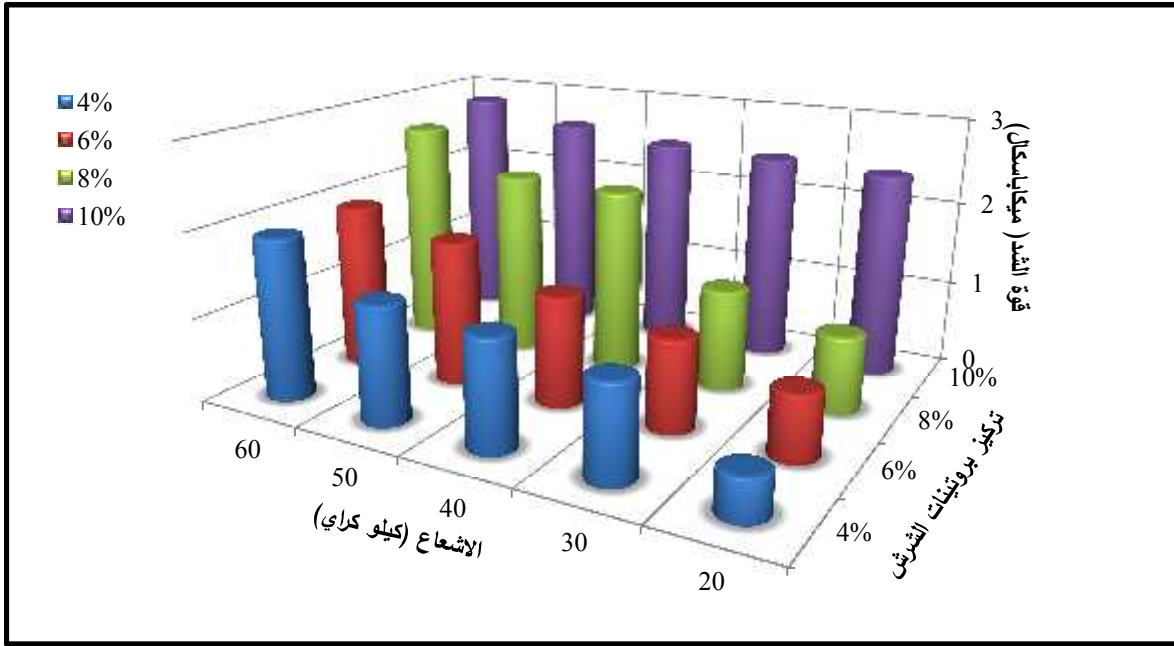
شكل(1): تأثير اشعة كاما على نفاذية بخار الماء لاغشية بروتينات الشرش.

باسكال لتركيز 6% ومن 0.919 الى 2.670 ميكاباسكال لتركيز 8% ومن 2.420 الى 2.840 ميكاباسكال لتركيز البروتين 10% عند زيادة تركيز جرعة الاشعاع من 20 الى 60 كيلو كراي يعزى الارتفاع في قوة الشد الى ان الاحماض الامينية المكونة للبروتينات تمتص الاشعاع ويعاد تجميعها لتشكيل جسور ثنائية التايروسين بين السلاسل البروتينية والتي تؤدي الى تفرع سلاسل البولي ببتيد لتشكيل شبكة ثلاثية الابعاد تكون المسؤولة عن زيادة قوة الشد للاغشية وكذلك ان الاشعاع يسبب التماسك الكبير بين سلاسل البيبتايد (20). وهذا ما أكدته نتائج كل من *Ouattara et al.* (20) و *Ciesla et al.* (7) وبين *Le Teien et al.* (14) ان التشعيع لاغشية بروتينات الشرش بنوعيه WPI و WPC زاد قوة الشد من 65.15 ميكاباسكال الى 81.35 ميكاباسكال و من 59.84 ميكاباسكال الى 70.20 ميكاباسكال على التوالي. يلاحظ من الشكل (3) ارتفاع قيم النسبة المئوية للاستطالة مع زيادة تركيز جرعة الاشعاع وبفروقات معنوية على مستوى $p < 0.05$ وكان الارتفاع من 32 - 36 % و

الاحماض الامينية الاروماتية لتشكيل الاواصر التساهمية اذ يمكن ان يتفاعل التيروسين مع مجاميع الهيدروكسيل وتكوين جسور ثنائي التيروسين وينتج مركبات البيبتيروسين المستقرة *bityrosin* بين سلاسل البروتين ممايزداد التشابك وبالتالي تتحسن الخواص الوظيفية للاغشية ويزداد انخفاض نفاذية بخار الماء للاغشية (20) وكذلك اعزى *Sabato et al.* (25) انخفاض النفاذية الى زيادة تداخل بروتين -بروتين لتكوين *bityrosin* مما يزداد التشابك. وهذه النتائج تتفق مع بعض الدراسات السابقة (7;14;12;10).

الخصائص الميكانيكية

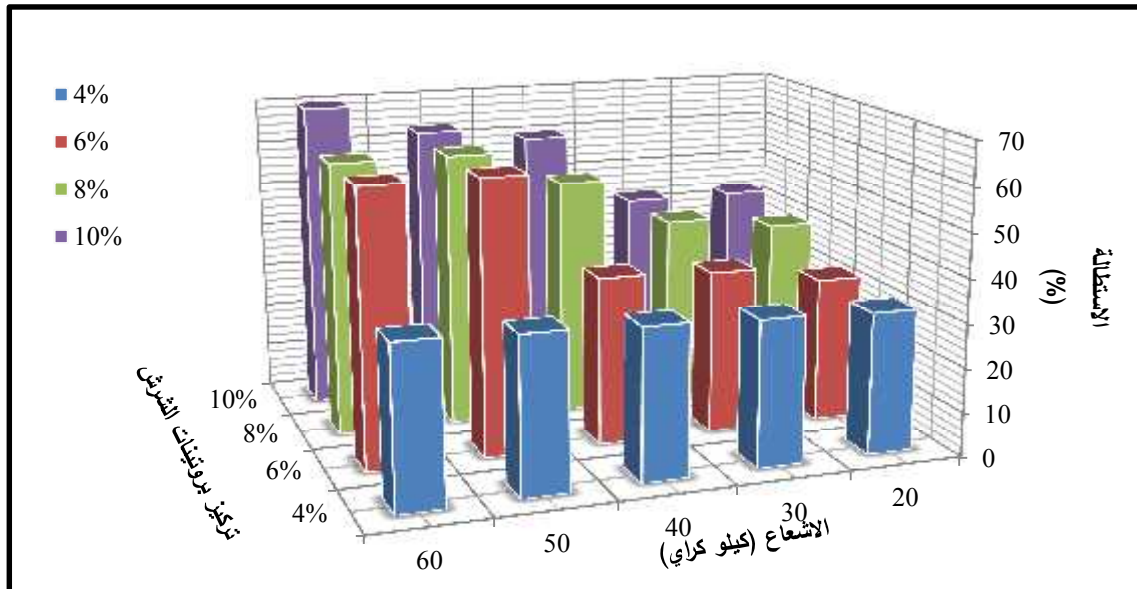
تشير نتائج قوة الشد الخاصة لاغشية بروتينات الشرش (الشكل 2) تزايد قوة شد الاغشية ولجميع تراكيز البروتين المدروسة عند أس هيدروجيني 7 وعند استعمال الكليسيرول كمادة ملدنة بنسبة 50% من الوزن الجاف للبروتين مع زيادة تركيز جرعة الاشعاع وهي 20 و 30 و 40 و 50 و 60 كيلو كراي بفروقات معنوية عند مستوى $p < 0.05$ اذ ازدادت من 0.493 الى 1.930 ميكاباسكال لتركيز 4% و من 0.772 الى 1.950 ميكاباسكال لتركيز 6% و من 1.150 الى 1.950 ميكاباسكال لتركيز 8% و من 1.350 الى 1.950 ميكاباسكال لتركيز 10%.



شكل (2) تأثير اشعة كاما على قوة شد اغشبية بروتينات الشرش

فينايل الالنين والتابروسين وتنتج ايزوميرات التابروسين والآخر يكون حساس لهجوم جذر OH[·] فنتنتج جذور التيروسيل وهذه الجذور تتفاعل مع جذور تيروسيل جديدة او مع جزئية تابروسين لتنتج مركبات بايوفينولك التي ترتبط مع بعضها بواسطة اواصر تساهمية اذ ان تكوين هذه المركبات هي الية لتجمع البروتين وتكوين التشابك وزيادة في قوة الشد والاستطالة. وانفقت النتائج مع ماوجده (26؛ 11).

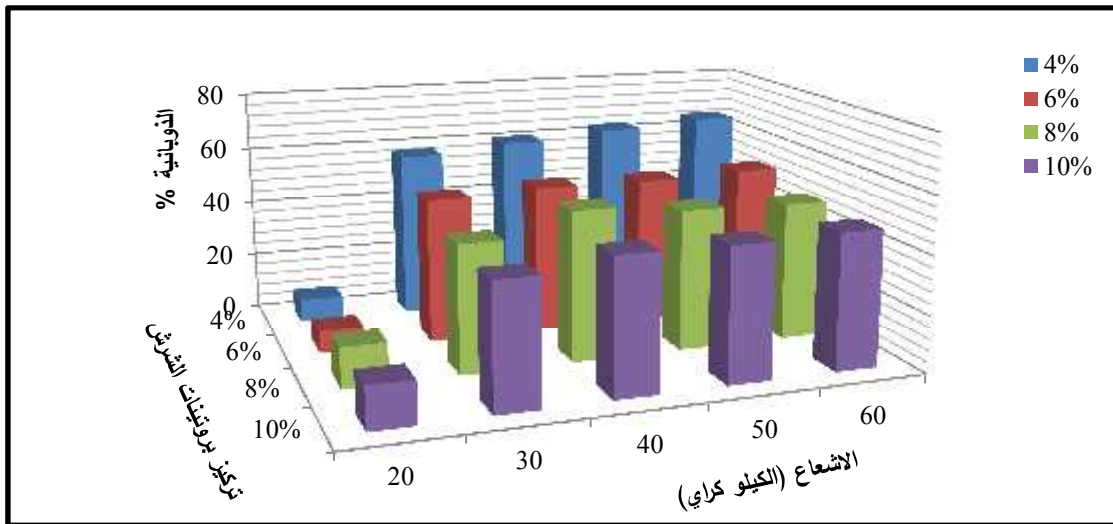
33 - 62 % و 40 - 63 % و 43 - 70 % عند تراكيز البروتين 4 و 6 و 8 و 10% على التوالي وعند زيادة تركيز جرعة الاشعاع من 20 الى 60 كيلو كراي وكان تأثير الاشعاع واضحا على التراكيز العالية للبروتين 6% و 8% و 10% مقارنة بتركيز 4% . اكد Sabato et al. (25) ان التشعيع هو المسؤول عن التشبيك من خلال انتاج جذور الهيدروكسيل OH[·] والتي تتفاعل مع الاحماض الامينية الكبريتية والحلقية مثل



شكل(3): تأثير اشعة كاما على نسبة استطالة اغشية بروتينات الشرش.

على التوالي عند زيادة تركيز جرعة الاشعاع من 20 الى 60 كيلو كراي ومن خلال النتائج يمكن الاستنتاج ان المعاملة بالاشعاع لعبت دورا مشابها لدور الملدن في ذوبانية الاغشية فقد حصل تكسر في الاواصر الهيدروجينية وثنائية الكبريت ما بين السلاسل البروتينية المكونة لشبكة الغشاء مما ادى الى تباعد ما بين السلاسل وانكشاف المجاميع الهيدروفيلية على طول السلاسل الببتيدية مما ادى الى ازدياد نسب الذائبية بالماء (21).

تأثير اشعة كاما على ذوبانية اغشية بروتينات الشرش يلاحظ من الشكل (4) زيادة نسبة ذوبان اغشية بروتينات الشرش لتراكيز البروتينات المدروسة مع زيادة تركيز جرعة الاشعاع وهي 20 و 30 و 40 و 50 و 60 كيلو كراي بفروقات معنوية على مستوى $p < 0.05$ اذ ازدادت النسبة المئوية للذوبانية من 8.075 % - 65.26 % و 7.69 % - 52.50 % و 14.00 % - 48.1 % و 14.47 % - 47.22 % عند تراكيز البروتين 4% و 6% و 8% و 10%



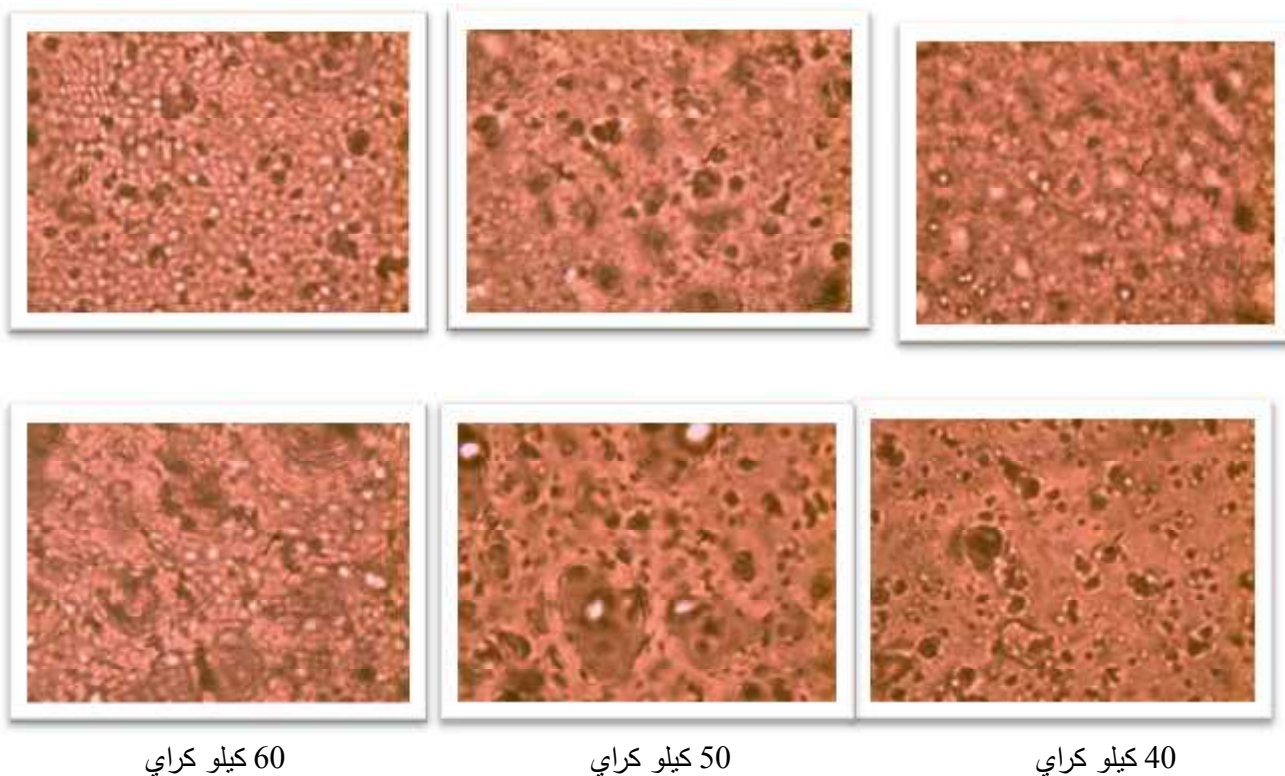
شكل(4) تأثير اشعة كاما على ذوبانية اغشية بروتينات الشرش.

الاغشية مسامية يسهل اختراقها ويمكن تمييز الحفر والفقاغات الهوائية على سطح البوليمر ولكن الفحص المجهرى للغشاء المشع بجرع من اشعة كاما اكثر تجانس من الصعب تميز الملدن الذي يصبح جزء من مصفوفة البوليمر وتقل الحفر pores كذلك يظهر الغشاء اكثر كثافة نتيجة التقارب الجزيئي molecular proximity فضلا عن الترابط الجزيئي bonds molecular مشير الى تشكيل التشابك واحداث

واتفقت النتائج مع (31) و(14) اذ وجد ان ذوبانية بروتينات الشرش WPC و WPI قد ارتفعت من 67.8 - 79.3% ومن 94.5-98.7 % على التوالي بعد المعاملة بجرعة 32 كيلو كراي من اشعة كاما.

فحص التركيب الدقيق للاغشية المعاملة بالاشعاع

يشير الشكل(5) نتائج الفحص الدقيق لمقاطع اغشية بروتينات الشرش للتركيز 6% والملدنة 50% كليسرول الى عدم تجانس الاغشية في الشكل والتركيب وتظهر



60 كيلو كراي

50 كيلو كراي

40 كيلو كراي

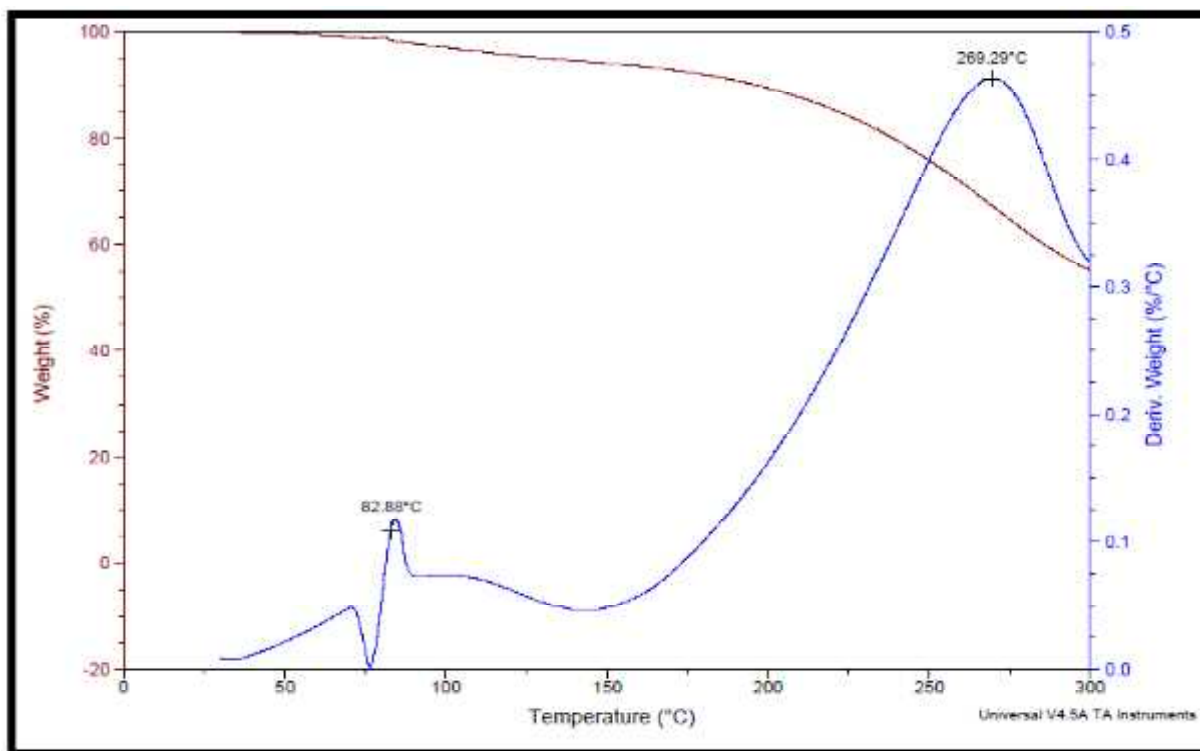
الشكل (5): التركيب الدقيق لاغشية بروتينات الشرش المعاملة بالاشعاع.

الى المدن في مصفوفة البوليمر (17) ويتضمن نواتج التفكك تكوين غازات CO_2 و CO و NH_3 وفي الوقت نفسة شملت انفصال الاواصر C-N و C(O)-NH₂ و C(O)-OH و C(O)-NH₂ و NH_2-NH_2 اذ يحصل انفصال عشوائي في سلاسل البروتين (15). اكد. *et al.* Ramos (23) حصول التحلل الحراري لمعزول ومركز بروتينات الشرش المدنة 50% كليسرول عند درجة 292⁰ م و 286⁰ م على التوالي وهو مشابه لتحلل الحراري للبروتينات الاخرى مثل كازينات الصوديوم والجلاتين (3)، كذلك وجد Guerrero and Caba (9) التحلل الحراري لاغشية بروتينات الصويا كانت بين 200-225⁰ م وكان فقد الرطوبة عند حرارة 100⁰ م ولكن بين Schmidt *et al.* (28) ان التحلل الحراري لبروتينات الصويا هي 292⁰ م.

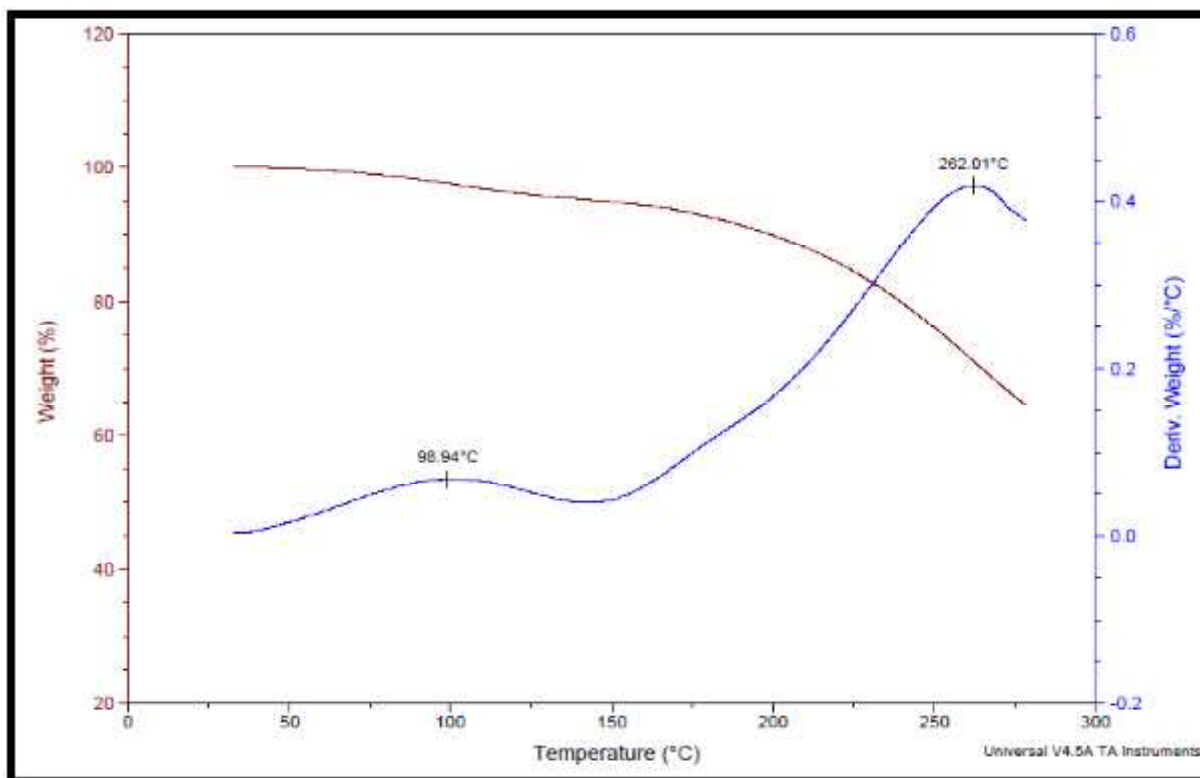
تعديلات على هيكل البروتين يتناسب مع جرعات التشعيع اذ كلما زادت جرعة الاشعاع يصغر حجم المسافات ويكون اكثر تجانس واقل عرضة للاختراق ونفاذية لبخار الماء واكثر شد واستطالة. وهذا ماكدته نتائج كل من (12؛ 10؛ 29).

تقدير التحلل الحراري للاغشية (TGA)

تحدد الروابط التساهمية بين الذرات التي تشكل جزيئات البوليمر الاستقرار الحراري للمواد البوليمرية الشكل (6) يوضح منحنى التحلل الحراري لغشاء بروتينات الشرش البسيطة بتركيز 6% بروتين والمدنة 50% كليسرول اذ يحدث الفقد بالوزن الاول عند درجة حرارة 82.88⁰ م بحدود 9-10% يعود الى فقد الماء المرتبط بينما المرحلة الثانية للتفكك تحصل عند حرارة 269.29⁰ م ويفقد الغشاء حوالي 90-93% من وزنه يعود الى تحلل البروتين الرئيسي في الغشاء بالإضافة



الشكل (6): التحلل الحراري لغشاء بروتينات الشرش البسيطة بتركيز 6% بروتين.



الشكل (7): التحلل الحراري لغشاء بروتين الشرش بنسبة 6% بروتين والمعامل باشعة كاما.

يوضح الشكل (7) التحلل الحراري لغشاء بروتين الشرش بنسبة 6% بروتين والملدنة 50% كليسرول

والمعاملة باشعة كما بجرعة 40 كيلو كراي اذ يلاحظ حدوث الفقد بالوزن عند درجة حرارة 98.94⁰ م بحدود 53-55% من وزنة يعود الى فقد الماء المرتبط (13) ويحدث التفكك الاخر عند حرارة 262.01⁰ م بحدود 90-93% من وزنه ويعود الى تحلل البروتين الرئيس في الغشاء.

بين (29) Senna et al. ان الارتباط بين اواصر الجزيئات الصغيرة في المزيج المكون للغشاء هي التي تؤثر على الاستقرار الحراري له كما اكد ان تأثير جرعة الاشعاع على الاستقرار الحراري يعتمد بشكل كبير على نسبة الملدن ونسبة البروتين التي تؤثر على زيادة كثافة التشابك . كما اعزى (13) Leceta et al. التغير بالاستقرار الحراري للاغشية المعرضة للحرارة بسبب التغير في تركيب الاغشية نتيجة تداخل جزيئات الكليسرول بين سلاسل البروتين مما يسبب الارتباط بين المجاميع الكربونيل والمجاميع الامينية نتيجة تفاعلات ميلارد Maillard reaction.

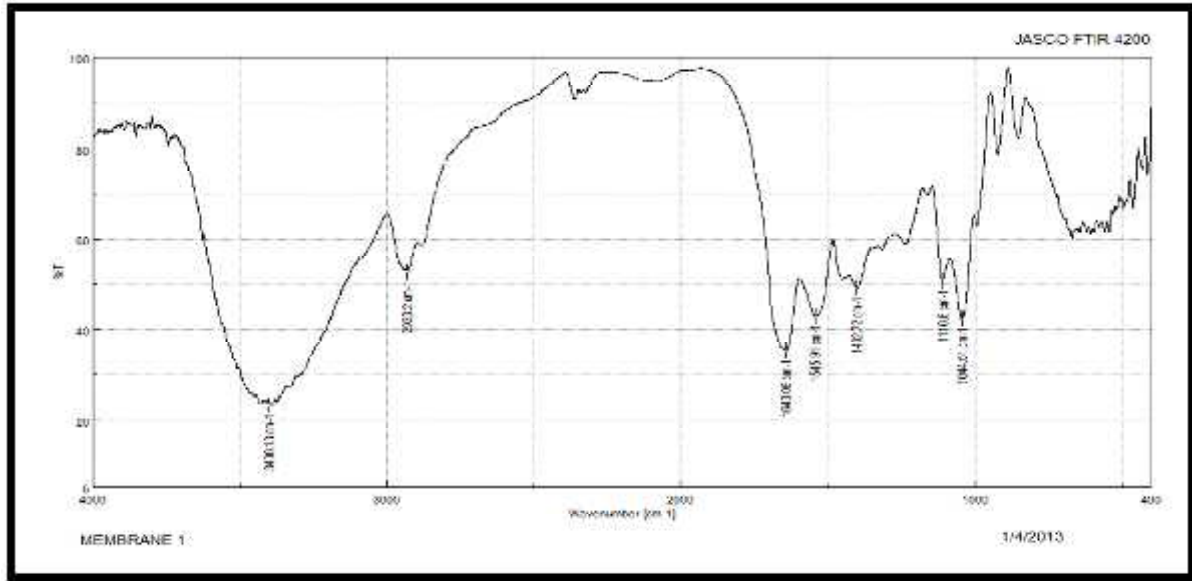
دراسة المجاميع الفعالة بتقنية مطيافية الاشعة تحت الحمراء:-

ويوضح الشكل (8) نتائج تشخيص المجاميع الفعالة لاغشية بروتينات الشرش البسيطة بتركيز 6% والملدنة 50% كليسرول اذ لوحظت حزمة عريضة من الطيف عند الطول الموجي 3400 cm⁻¹ والتي تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجاميع الهيدروكسيل OH والتي أدت الى حجم مجموعة الامايد NH والتي تظهر ضمن نفس المنطقة (23) تختلف شدة هذه الحزمة حسب نوع المواد المتفاعلة وشدة التفاعل وهي تعبر عن زيادة الاصرة الهيدروجينية بين المتفاعلات المكونة للغشاء (15) . في حين لوحظت حزمة صغيرة من الطيف عند الطول الموجي 2933 cm⁻¹ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجاميع CH وCH₂ الالفاتية ، وعند الطول الموجي 1643 cm⁻¹ ظهرت حزمة تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة الكربونيل الامايد C=O وشدة هذه المنطقة

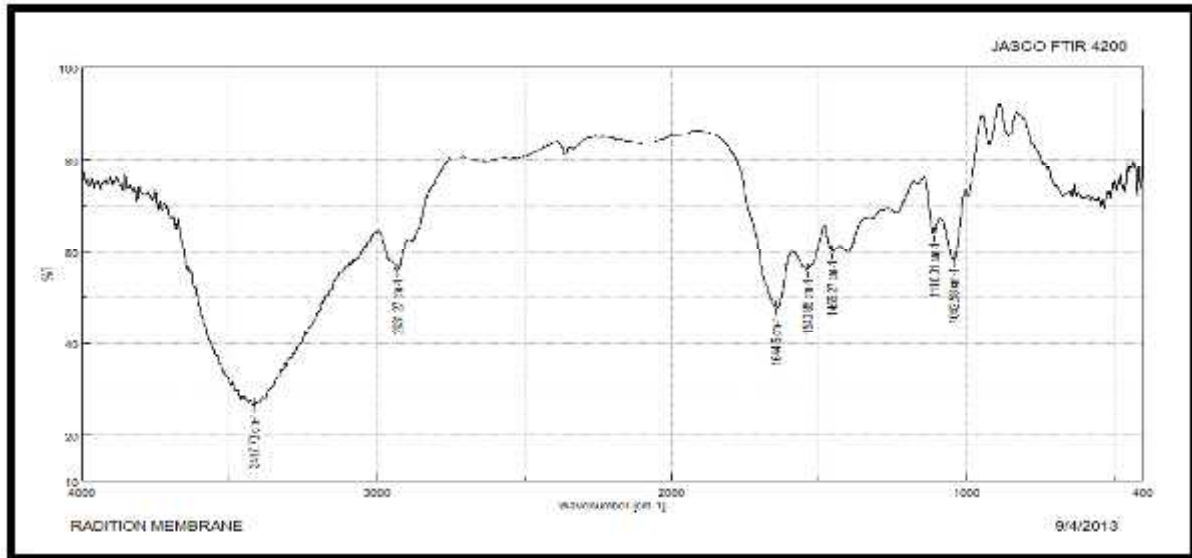
غالبا ماتتأثر بالرابعة الهيدروجينية (32) اما بالنسبة الى مجموعة الامايد 1 و2 C-N فقد ظهرت عند الطول الموجي 1545 cm⁻¹ و 1402 cm⁻¹ على التوالي (23) .وبالمقابل فقد ظهرت حزمتان عند الطول الموجي 1110 و 1044 cm⁻¹ تعود الى الاهتزاز الانحنائي لمجموعة C-O تعود الى اضافة الكليسرول كملدن (4).

الشكل(9) يوضح نتائج تشخيص المجاميع الفعالة لاغشية بروتينات الشرش بتركيز 6% والملدنة 50%

كليسرول والمعاملة بالاشعاع. اذ لوحظت حزمة عريضة من الطيف عند الطول الموجي 3417 cm⁻¹ والتي تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجاميع الهيدروكسيل OH وNH (14) وهي تعبر عن زيادة الاصرة الهيدروجينية بين مكونات الغشاء وعرض هذه الحزمة ذات صلة كبيرة بشدة التشابك (15). كذلك لوحظت حزمة صغيرة من الطيف عند الطول الموجي 2931 cm⁻¹ تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجاميع CH وCH₂ الالفاتية في حين لوحظت مجموعة الكربونيل C=O عند الطول الموجي 1644 cm⁻¹ وشدة هذه المنطقة غالبا ماتتأثر بالرابعة الهيدروجينية (32). اذ يعمل التشيع على تولد جذور هيدروكسيل hydroxyl radical وجذور السوبر اوكسايد super oxide الموجبة والتي تتفاعل مع الاحماض الامينية الاروماتية لتشكيل الاواصر التساهمية وينتج مركبات البيتيروسين المستقرة bityrosin بين سلاسل البروتين مما يزداد التشابك (20) والذي يسبب في تغيرات في تشكيل البروتين



الشكل (8): تشخيص المجاميع الفعالة لآغشية بروتينات الشرش البسيطة.



الشكل (9): تشخيص المجاميع الفعالة لآغشية بروتينات الشرش المعاملة بالإشعاع.

(23). وبالمقابل فقد ظهرت حزمتان عند الطول الموجي 1110 cm^{-1} و 1042 cm^{-1} تعود الى الاهتزاز الانحنائي الى C-O لاضافة الكليسرول كملدن (4).

مما تزداد شدة هذه الحزمة (14) اما بالنسبة الى مجموعة الامايد أو C-NH₂ فقد ظهرت عند الطول الموجي 1540 cm^{-1} و 1455 cm^{-1} على التوالي

- المصادر
1. Arvanitoyannis, I. S. (2010). Irradiation of Food Commodities. Academic Press , 710pp.
 2. Baldwin, E. and Elizabeth, A. (2012). Handbook of food preservation , Second Edition. CRC press. Pp: 477-507.
 3. Barreto, P. L. M.; Pires, A. T. N. and Soldi, V. (2003). Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. Polymer Degradation and Stability, 79: 147-152.
 4. Bergo, P. and Sobral, P.J.A. (2007). Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. Food Hydrocolloid, 21: 1285-1289.
 5. Bourtoom, T. (2009). Edible protein films: properties enhancement Review Article. International Food Research Journal, 16: 1-9.
 6. Choi, W. S. and Han, J. H. (2001). Physical and Mechanical Properties of Pea-Protein-based Edible Films. Journal of Food science, 66(2): 319-322.
 7. Ciesla, K.; Salmierib, S.; Lacroixb, M. and Le Tien, C. (2004). Gamma irradiation influence on physical properties of milk proteins. Radiation Physics and Chemistry, 71: 93-97.
 8. Diaza, O.; Pereirab, C. D. and Cobosa, A. (2004). Functional properties of ovine whey protein concentrates produced by membrane technology after clarification of cheese manufacture by-products. Food Hydrocolloids, 18: 601-610.
 9. Guerrero, P. and Caba, K. (2010). Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at different pH by compression. Journal of Food Engineering, 100: 261-269.
 10. Junqueira-Gonçalves¹, M. P.; Rodriguez¹, F.; Bruna¹, J.; Tapia¹, A. and Silva, S. (2010). Study of the effect of ionizing energy on the crosslinking of an active edible coating. food Innova. October, 25-29.
 11. Kim, J. K.; Job ,C. ; Parkc, H. J. and Byun, M. W. (2008). Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of a starch-based film. Food Hydrocolloid, 22(2): 248-254.
 12. Lacroixa, M.; Lea, T.C.; Ouattaraa, B.; Yua, H.; Letendrea, M.; Sabatoc, S.F.; Mateescub, M. A. and Pattersonb, G. (2002). Use of g-irradiation to produce films from whey, casein and soya proteins: structure and function-

- Synergistic effects between k-carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films madethere of Food Hydrocolloids, 29: 280-289.
18. Nemet, N. T.; Šošo, V. M. and Lazić, V. L. (2010). Effect of glycerol content and pH value of film-forming solution on the functional properties of protein-based edible films. *Apteff*, 41: 57-67.
19. Oses, J.; Fernandez-Pan, I.; Ziani, K. and Mate, J. I. (2008). Use of edible films based on whey protein isolate to protect foods rich in polyunsaturated fatty acids .*Eur. Food Res. Technol.*, 227: 623-628.
20. Ouattaraa, B.; Canha, L.T.; Vachona, C.; Mateescuc, M. A. and Lacroixa, M. (2002). Use of g-irradiation cross-linking to improve the water vapor permeability and the chemical stability of milk protein films. *Radiation Physics and Chemistry*, 63: 821-825
21. Pérez-Gago, M.B. and Krochta, J.M. (1999). Water Vapor Permeability of Whey Protein Emulsion Films as Affected by pH .*Journal of Food Science*, 64(4): 695-698.
- nals characteristics. *Radiation Physics and Chemistry*, 63: 827-832.
13. Leceta, I. ; Guerrero, P.; Ibarburu, I.; Duemas, M.T. and de la Caba, K. (2013). Characterization and antimicrobial analysis of chitosan-based films. *Journal of Food Engineering*, 116: 889-899.
14. LeTien, C.; Letendre, M.; Ispas-Szabo, P.; Mateescu, M. A.; Delmas-Patterson, G.; Yu, H. L. and Lacroix, M. (2000). Development of Biodegradable Films from Whey Proteins by Cross-Linking and Entrapment in Cellulose. *J. Agric. Food Chem.*, 48: 5566-5575.
15. Limpan, N. (2009). Properties of biodegradable film based on fish myofibrillar protein and poly(vinyl alcohol) blend .M.S.thesis science in packaging technology, songkla university.
16. Majid, J. (2009). Biodegradable whey protein edible films anew biomaterials for food and drug packaging. *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 5(3): 129-134.
17. Martins, J. T.; Cerqueira, M. A.; Bourbon, A. I.; Pinheiro, A. C.; Bartolomeu; Souza ,W.S; António, A. and Vicente, A. A. (2012).

- Agric. Food Chem, 49(3): 1397-1403.
26. Sabato, S.F.; Nakamurakareb, N. P, and Sobra J.A.(2007). Mechanical and thermal properties of irradiated films based on Tilapia (*Oreochromis niloticus*) Proteins . Radiation Physics and Chemistry ,(76): 1862-1865.
27. Schmid, M. ; Hinz ,L. ; Wild, F. and Noller, K.(2013). Effects of hydrolysed whey proteins on the techno-functional characteristics of whey protein-based films. Materials, 6: 927-940.
28. Schmidt, V.; Giacomelli, C. and Soldi, V. (2005). Thermal stability of films formed by soy protein isolate esodium dodecyl sulfate. Polymer Degradation and Stability,87: 25-31.
29. Senna, M. M. ; El-Shahat, H. A.and El-Naggar, A.M. (2011). Characterization of gamma irradiated plasticized starch/poly (vinyl alcohol) (PLST/PVA) blends and their application as protected edible materials. J. Polym Res, 18: 763-771
30. Sothornvit, R. and Krochta, J. M. (2000). Oxygen Permeability and Mechanical Properties of Films from Hydrolyzed Whey Protein. J.
22. Ramos, Ó. L. ; Silva, S. I.; Soares, J. C.; Fernandes, J. C; Poças, M. F.; Pintado, M. E. and Malcata, F. X. (2012). Features and performance of edible films, obtained from whey protein isolate formulated with antimicrobial compounds. food Res. Int., 45 (1) 351-361.
23. Ramos, Ó. L.; Reinas, I.; Silva, S. I. ; Fernandes ,J. C. ; Cerqueira , M. A.;Pereira, R. N. ; Vicente, A. A.; Poças , M. F; Pintado, M. E. and Malcata, F. X. (2013). Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom Food Hydrocolloids, 30: 110-122.
24. Regalado;C. Pérez-Pérez,C. ; Lara-Cortés, E and García-Almendarez, B .(2006). Whey protein based edible food packaging films and coatings. In Guevara-Gonzalez,R.G. and Torres-Pacheco, I. (Eds.). Advances in agricultural and Food Biotechnology. Pp: 237-291.
25. Sabato, S. F.; Ouattara, B.; Yu, H.; D'Aprano, G.; Le Tien, C.; Mateescu, M. A. and Lacroix, M. (2001). Mechanical and Barrier Properties of Cross-Linked Soy and Whey Protein Based Films .J.

3916. Agric. Food Chem., 48(9): 3913-3916.
32. Wang, J.; Shang, J. ;Ren, F. and Leng, X. (2010). Study of the physical properties of whey protein: Sericin protein-blended edible films. Eur. Food Res. Technol., 231: 109-116.
31. Vachon, C.; Yu, H. L.; Yefsah, R.; Alain, R.; St-Gelais, D. and Lacroix, M. (2000). Mechanical and structural properties of milk protein edible films cross-linked by heating and gamma-irradiation. J. Agric. Food Chem., 48(8): 3202-3209.

Effect of Gama- Irradiation on the Barrier, Mechanical and Thermal Properties of Whey Proteins Films

Najla H.S. Al-Garory, Ali A. Sahi and Ali K.J. Al-Rikabi
Department of Food Science, College of Agriculture, University of Basrah

Abstract: Whey protein concentrations of 4-10 % with glycerol plasticizer 50 % was used to prepare edible film after treated with g-irradiation with doses of 20-60 kGy and then studied the barrier, mechanical and thermal properties of the film . The film were showed transparent , homogeneous and thickness arrange between (0.08 - 0.23) mm. The water vapor WVP of the film was decreased with increasing of the radiation dose and the decline from 12.04-5.25 and 13.0 - 11.01 and 13.90 - 12.0 and 19.7 - 13.97 g . mm / m ². Hours. KPa for the concentrations of protein from 4% and 6 % and 8 % and 10 %, respectively, when increasing the radiation dose from 20 to 60 kGy .However, the tensile strength of the film TS was increase with the radiation dose from 0.493 - 1.930 and 0.772 - 1.950 and 0.919 - 2.670 and 2.420 - 2.840 M Pa. and elongation E% was increase with the increase the radiation dose and the rise from 32% - 36 % and 33 % - 62% and 40 % - 63% % and 43-70 %., the high proportion of the solubility S% from 8.075 % -65.26 % and 7.69% -52.50 % -48.1 % and 14.00 % and 14.47 % -47.22 % . The examination of microstructure showed most homogeneity and less pour and more intensity . The decomposition temperature Td3 was 262.01 ⁰ m .The functional group of the film were studied using FTIR.

Keywords : whey proteins, edible film, gama-irradiation, mechanical, thermal properties.