



اثر تیمارهای مختلف با اسیدهای کلریدریک و استیک بر کیفیت و راندمان استخراج ژلاتین از پوست سپر ماهی گزنده (*Himantura gerrardi*)

• سیدحسن جلیلی، عضو هیأت علمی وزارت جهاد کشاورزی، مؤسسه تحقیقات شیلات ایران

تاریخ دریافت: بهمن ماه ۱۳۸۲ تاریخ پذیرش: شهریور ماه ۱۳۸۳

چکیده

ژلاتین ماهی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود دارای کاربردهای متنوع و ارزش اقتصادی بالایی می باشد که آنرا از ژلاتین دامی متمایز نموده است. به منظور بهینه سازی شرایط و روش استخراج این نوع ژلاتین سبزه تیمار با غلظت‌های مختلف از اسید کلریدریک و اسید استیک در زمانهای متفاوت بر روی پوست سپر ماهی گزنده (*Himantura gerrardi*)، از گونه‌های غالب سپر ماهیان خلیج فارس و دریای عمان، مورد مقایسه قرار گرفته است. نتایج آزمایشات شناسایی کیفی نمونه‌ها نشان داد که بر اساس استانداردهای موجود، تمامی فرآورده‌های حاصل ژلاتین می‌باشند. حداقل غلظت برای تشکیل ژل نمونه‌ها بین ۲-۳ درصد متغیر بوده است. تیمار اسید کلریدریک با غلظت ۰/۴ درصد در درجه حرارت ۷۰ درجه سانتیگراد و زمان ۹۰ دقیقه در مقایسه با سایر تیمارها دارای عملکرد بهتری بود. راندمان استحصال ژلاتین با تیمار یاد شده ۱۵/۶٪ برآورد گردید که از این حیث بالاتر از سایر تیمارها قرار گرفته و با اغلب آنها اختلاف معنی دار آماری نشان داده است ($p < 0.05$). ژلاتین استحصال شده توسط این تیمار دارای ازت کل ۱۵/۷٪، رطوبت ۶/۹٪، خاکستر ۱/۵٪، $pH = 9.5$ و دامنه درجه حرارت ذوب بین ۲۲-۲۵ درجه سانتیگراد بود. نتایج بازگوکننده این موضوع است که جهت استحصال ژلاتین از پوست سپر ماهی گزنده اسید کلریدریک در مقایسه با اسید استیک که یک اسید آلی است دارای عملکرد بهتری می باشد.

کلمات کلیدی: ژلاتین، پوست سپر ماهی، تیمار اسیدی، راندمان، کیفیت

Pajouhesh & Sazandegi No 65 pp: 49-56

Effects of acetic and hydrochloric acids on the yield and quality of gelatin extracted from skin of sting ray (*Himantura gerrardi*)

By: Jalili, S. H. Persian Gulf and Oman Sea Ecological Research Institute, Bandar Abbas, Iran.

Fish gelatin is a valuable product with different utilization and characteristic from that of land animal. In this research attempts was made to compare and improve the yield and quality of gelatin extracted from skin of sting ray (*Himantura gerrardi*), dominant species of rays in Persian gulf and Oman Sea. Thirteen different treatments with Acetic (AA)

and Hydrochloric acids (HCl) were compared. The results of qualitative identification of gelatin extracted with all treatments were positive and according to standards concluded that the extracted products were gelatin. Minimum concentration for gel formation varied between 2 to 3%. Treatment with HCl 0.4% for 90 minutes at 70°C showed better results compared with other treatments. The extraction yield of this treatment was 15.6% and showed significantly difference with most treatments ($p < 0.05$). Total nitrogen, humidity, ash and pH of gelatin extracted with this treatment were 15.7%, 6.9%, 1.5% and 5.9, respectively. Melting temperature of this gelatin ranged between 22-25°C and was higher than gelatins extracted with all other treatments. It seems that HCl shows better effects on the yield and quality of gelatin extracted from skin of sting ray compared with AA (an organic acid).

Key words: Gelatin, Sting ray skin, Acid treatments, Yield, Quality.

مقدمه

ژلاتین در زمره مشتقات پروتئینی طبقه بندی می‌شود، زیرا از هیدرولیز نسبی کولاجن که پروتئین اصلی تشکیل دهنده بافت همبند جانوران است به دست می‌آید. این ماده به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد مانند تشکیل حالت‌های سل و ژل به صورت برگشت پذیر در محلولهای آبی، ایجاد ویسکوزیته در محلول آب گرم، قابلیت محافظت از کلوئیدها، جذب آب و نامحلول بودن در آب سرد در عین حال حلالیت کامل در آب داغ، کاربردهای متفاوت و متنوعی دارد (۱۳). امروزه ژلاتین به طور وسیعی در صنایع مختلف از جمله صنایع غذایی، عکاسی، فرآورده‌های دارویی و کشت میکروبوها کاربرد داشته و به علاوه اخیراً کاربری ژلاتین ماهی به عنوان غذای سلامتی (Health food) مورد توجه قرار گرفته است (۱۷). گزارش شده است که پوست ماهی نیز همانند پوست دامهای مختلف میتواند برای تولید ژلاتین با خواص عملکردی متفاوت مورد استفاده قرار گیرد (۷، ۱۴، ۱۷). در عین حال ادعا شده است که در زمینه ژلاتین آبزیان مطالعات محدودی صورت گرفته و کاربردهای محدودی نیز وجود دارد (۱۷).

خواص و عملکردهای فیزیکی و شیمیایی ژلاتین در محلولهای آبی علاوه بر منبع تامین کننده کولاجن، تحت تاثیر عوامل و شرایط مختلفی از جمله روش تولید، شرایط استخراج و تغلیظ، فرآیندهای حرارتی اعمال شده و یامیزان حرارت داده شده، pH، طبیعت شیمیایی ناخالصی‌ها و یا مواد افزودنی می باشد (۱۳). بنابراین برای دستیابی به شرایط بهینه فرآوری و یا ویژگی‌های خاص محصول، می‌بایست اثر متغیرهای مختلف بر کیفیت ژلاتین و راندمان استحصال از منبع مورد نظر مقایسه و بررسی گردد. در زمینه روشها و شرایط استحصال ژلاتین از پوست آبزیان مطالعات متعددی صورت گرفته که در آنها علاوه بر استفاده از قلیاهایی مانند آهک و هیدروکسید سدیم، انواع اسیدهای معدنی (مانند کلریدریک و سولفوریک) و اسیدهای آلی (مانند استیک و سیتریک) در زمانها و درجه حرارت‌های مختلف به کار گرفته شده است (۲، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵، ۱۶).

در بخش صنایع شیلاتی جهان همواره مقدار قابل توجهی ضایعات دور ریز مانند پوست و استخوان و همچنین انواع آبزیان به صورت صید ضمنی (by-catch) وجود دارد که به جای دور ریختن و یا استفاده از آنها برای تولید فرآورده‌های جانبی ارزان قیمت و کم ارزش، میتوان آنها را به ژلاتین که ماده‌ای نسبتاً گرانبهاست تبدیل نمود (۷). یکی از پتانسیل‌های موجود در ایران که به عنوان ضایعات صید محسوب می‌گردند انواع سپر ماهیان می‌باشند. سپر ماهیان از جمله ذخائر بدون استفاده آبهای جنوبی کشور هستند که هر ساله بالغ بر دو تا سه هزار تن از آنها به عنوان صید ضمنی در روشهای مختلف صید توسط صیادان جنوب کشور برداشت می‌شوند (۴). از مجموع ۵۶ هزار تن کل زی توده کفزیان برآورد شده در آبهای استان هرمزگان (محدوده آبهای عمق ۱۰ تا ۵۰ متر) حدود ۱۲ هزار تن (تقریباً ۲۱/۴٪) آن را گونه‌های مختلف سپر ماهیان تشکیل میدهند (۱). این برآورد نشان‌دهنده پتانسیل نسبتاً بالای برداشت این گروه از آبزیان جهت مصارف مختلف می باشد. حجم عظیم و بلا استفاده سپر ماهیان ما را بر آن داشت که تلاش نمائیم تا در جهت مصرف و کاربردی نمودن این گونه راه حلی بیندیشیم. در این تحقیق با هدف مقایسه و بهینه‌سازی شرایط استخراج ژلاتین از پوست این دسته از آبزیان، اثر تیمارهای مختلف با اسید کلریدریک و اسید استیک بر کیفیت و راندمان استحصال ژلاتین از پوست یکی از گونه‌های سپر ماهی فراوان در خلیج فارس و دریای عمان به نام سپر ماهی گزنده مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

سپرم ماهی گزنده یا *Sting ray (Himantura gerrardi)* که سپرم ماهی تک خاری و با دو خاری نیز نامیده می‌شود (بر اساس تعداد خارهای موجود روی دم)، در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. جهت انتخاب گونه مورد بررسی علاوه بر استعلام از بخش بیولوژی دریای پژوهشکده اکولوژی خلیج فارس و دریای عمان، از گزارش وثوقی (۴) استفاده شده و به علاوه به صورت تجربی و عملی نیز طی صیدهای مکرر انجام شده در حوزه آبهای بندرعباس و شرق استان هرمزگان طی سالهای ۸۰ و ۱۳۷۹، این گونه همواره در دسترس بود.

بلافاصله پس از حمل، نمونه‌ها در آزمایشگاه با آب شیرین شستشو داده شده تا مخاط موجود روی پوست پاک شود. پوستگیری ماهیان به روش دستی صورت گرفت. پوست‌ها در مرحله بعد کاملاً تمیز شده و پس از آن به تکه‌های ریز ۳-۱ سانتی متری تبدیل شدند. پوستها مجدداً شستشو و در یک سبد پلاستیکی با زاویه حدود ۴۵ درجه، برای مدت نیم ساعت آبکشی و سپس توزین گردیدند.

بر اساس منابع اطلاعاتی موجود و همچنین مطالعات مقدماتی انجام شده تیمارهای زیر با اسید کلریدریک (اسید معدنی) و اسید استیک (اسید آلی) انتخاب و از حیث اثری که بر راندمان و کیفیت استحصال ژلاتین از پوست سپرم ماهی گزنده داشتند، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند:

- (۱) AA ۵-۲۴ : اسید استیک با غلظت ۵٪ و مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط (آزمایشگاه)
- (۲) AA ۵-۴۸ : اسید استیک با غلظت ۵٪ و مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای محیط
- (۳) AA ۳-۲۴ : اسید استیک با غلظت ۳٪ و مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط
- (۴) AA ۳-۴۸ : اسید استیک با غلظت ۳٪ و مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای محیط
- (۵) AA ۱/۵-۲۴ : اسید استیک با غلظت ۱/۵٪ و مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط
- (۶) AA ۱/۵-۴۸ : اسید استیک با غلظت ۱/۵٪ و مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای محیط
- (۷) CA ۵-۲۴ : اسید کلریدریک با غلظت ۵٪ و مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط
- (۸) CA ۵-۴۸ : اسید کلریدریک با غلظت ۵٪ و مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای محیط
- (۹) CA ۳-۲۴ : اسید کلریدریک با غلظت ۳٪ و مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط
- (۱۰) CA ۳-۴۸ : اسید کلریدریک با غلظت ۳٪ و مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای محیط
- (۱۱) CA ۱/۵-۲۴ : اسید کلریدریک با غلظت ۱/۵٪ و مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط
- (۱۲) CA ۱/۵-۴۸ : اسید کلریدریک با غلظت ۱/۵٪ و مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای محیط
- (۱۳) ۹۰ min - ۷۰° - ۰/۴ CA : اسید کلریدریک با غلظت ۰/۴ درصد و مدت زمان ۹۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد (بن‌ماری).

تیمارهای یک تا ۱۲ با استفاده از روش و شرایط ارائه شده توسط Othmer (۱۳)، Wong (۱۶) و کوچکیان صبوری (۲) طراحی گردیده و تیمار شماره ۱۳ مشابه روش عمل شده توسط Hamada (۸) و Wanwimol (۸) و Wanchai (۱۵) اجرا گردیده است.

برای انجام هر تیمار، نمونه‌های پوست آماده شده در غلظت مورد نظر و به نسبت ۲ به ۱ (حجمی/وزنی) از محلول اسید به پوست، مخلوط شده و در درجه حرارت و زمان تعریف شده برای هر تیمار قرار داده شد. پس از سپری شدن زمان مورد نظر، عمل خنثی سازی تا pH حدود ۶-۵/۵ توسط افزودن پودر بی کربنات سدیم صورت گرفت. جهت استخراج ژلاتین، نمونه‌های خنثی شده به مدت یک ساعت در اتوکلاو و با درجه حرارت ۱۲۱ درجه سانتیگراد قرار داده شدند. پس از خروج از اتوکلاو در همان حالت داغ، با الک سیمی فیلتر شده و باقی مانده پوستها از فاز مایع جدا گردید. ابتدا جهت شفاف سازی و صاف کردن فاز مایع روش فیلتراسیون مورد استفاده قرار گرفت که روش بسیار کندی بود. جهت تسریع این مرحله از روش سانتریفوژ کردن نمونه با ۴۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه استفاده گردید. شرایط اخیر بر اساس امکانات موجود و آزمون و خطا به دست آمده است. نمونه‌ها در این مرحله کاملاً شفاف و صاف شده بودند. در مرحله نهایی جهت تغلیظ و خشک کردن از فور برقی با درجه حرارت حدود ۶۰ درجه سانتیگراد استفاده شد. نمونه‌ها پس از خشک شدن به شکل ورقه‌ای در کف ظرف جمع شد و جهت محاسبه راندمان استحصال ژلاتین، ورقه‌های خشک ژلاتین توزین گردیدند. ورقه‌های ژلاتین خشک سپس توسط آسیاب برقی (کوچک خانگی) تبدیل به پودر گردیده تا جایی که اندازه ذرات پودر حاصل کوچکتر از ۴۰ میکرون بود. پودر ژلاتین به دست آمده درون بسته‌های کاملاً در بسته و کدگذاری شده بسته‌بندی و جهت بررسی‌های بعدی در یخچال نگهداری گردید.

جهت اندازه‌گیری پارامترهای کیفی ژلاتین استحصال شده شامل رطوبت، خاکستر، ازت کل، pH، شناسایی کیفی ژلاتین و قدرت بستن ژل، مشابه روش‌های ارائه شده توسط مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران (۳) عمل شده است. به دلیل عدم تشکیل ژل برخی از نمونه‌های ژلاتین به دست آمده از تیمارهای مختلف در غلظتهای پایین، در آزمون اندازه‌گیری قدرت بستن ژل به جای تهیه محلول یک درصد مطابق استاندارد (۳)، غلظت‌های مختلف ۱، ۲، ۳ و ۵ درصد از ژلاتین استحصال شده، تهیه و مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفته است (۱۷). جهت مقایسه دامنه درجه حرارت ذوب (تبدیل ژل به سل) نمونه‌های ژلاتین، ابتدای روش و شرایط ارائه شده برای اندازه‌گیری قدرت بستن ژل توسط مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی کشور (۳)، ژلاتین با غلظت ۳٪ در لوله‌ها تهیه و پس از آن با قرار دادن یک دما سنج میخی درون لوله‌های حاوی ژلاتین و وارونه کردن آن، درجه حرارت هنگام ذوب و ریختن نمونه‌ها از زمان شروع تا ریختن کامل قرائت گردید.

به منظور پردازش داده‌ها و تجزیه و تحلیل آماری آنها از برنامه آماری Excel ۹۸ استفاده شده است. همچنین جهت بررسی اختلاف معنی دار بین تیمارهای مختلف، آزمون Multiple Range Test در برنامه آماری Statgraphs و سطح اطمینان ۹۵ درصد، مورد استفاده قرار گرفته است.

نتایج

نتایج آزمایشات کیفی تیمارهای مختلف در جدول شماره یک آمده است. همانگونه که در این جدول نیز مشاهده می‌گردد، تمامی نمونه‌های ژلاتین استحصالی در مجاورت محلول‌های سولفات مس و هیدروکسید سدیم ایجاد رنگ بنفش نموده و بدین ترتیب مشخص شد که طبق روش‌های استاندارد موجود (۳، ۵) فرآورده‌های حاصل ژلاتین بوده‌اند. در آزمایش قدرت بستن ژل نمونه‌ها در غلظت‌های مختلف نیز مشاهده گردید که اغلب تیمارها در غلظت ۲٪ تشکیل ژل پایداری نمی‌دهند. از این حیث تنها تیمارهای انجام شده با اسید استیک ۱/۵٪ در زمان ۲۴ ساعت، اسید کلریدریک ۱/۵٪ در زمان ۲۴ ساعت و تیمار شماره ۱۳ (اسید کلریدریک ۰/۴ درصد با زمان ۹۰ دقیقه در درجه حرارت ۷۰ درجه سانتیگراد در غلظت ۲٪ تشکیل ژل نسبتاً پایداری داده‌اند (جدول شماره یک). بین تیمارهای مختلف از حیث دامنه درجه حرارت ذوب نیز اختلافاتی مشاهده می‌شود. پایینترین درجه حرارت ذوب در تیمار شماره ۳ (اسید استیک ۳٪ و زمان ۲۴ ساعت) در دامنه ۱۹-۲۱ درجه سانتیگراد به دست آمده است. بالاترین دامنه درجه حرارت ذوب نیز در تیمار شماره ۱۳ مشاهده شده که دامنه تغییرات آن ۲۲-۲۵ درجه سانتیگراد بوده است.

بحث و نتیجه‌گیری

ژلاتین به رنگ سفید تا زرد کم‌رنگ بوده و بر حسب نوع فرآیند به اشکال مختلف عرضه می‌گردد. بر اساس استانداردهای موجود این فرآورده

در آب سرد نامحلول ولی پس از غوطه‌وری در آب متورم و نرم شده و به تدریج تا ۱۰ برابر وزن خود آب جذب می‌کند. محلول یک درصد ژلاتین، در مجاورت محلول‌های سولفات مس و هیدروکسید سدیم ایجاد رنگ بنفش می‌نماید (۳). بر اساس نتایج ارائه شده در جدول شماره یک، تمامی فرآورده‌های استحصال شده توسط تیمارهای مختلف (تیمارهای شماره ۱ تا ۱۳)، با غلظت‌های متفاوت از اسیدهای کلریدریک و استیک، در آزمون شناسایی کیفی ایجاد رنگ بنفش نموده و بدین ترتیب مشخص می‌گردد که طبق استانداردهای موجود ژلاتین بوده‌اند.

در آزمایش قدرت بستن ژل ژلاتین، طبق استاندارد موجود برای ژلاتین مورد استفاده در صنایع غذایی (۳)، می‌باید از محلول یک درصد ژلاتین در آب استفاده می‌شد ولی آزمایش تجربی نشان داد که تمامی ژلاتین‌های استحصال شده در غلظت مذکور، تشکیل ژل نمی‌دهند (جدول شماره یک). در برخی از تیمارها تنها پس از سرد شدن، محلول حالت ویسکوز پیدا می‌کرد. حتی اغلب تیمارها در غلظت ۲٪ نیز وضعیت مشابهی داشتند. تمامی تیمارها در غلظت ۳٪ و بالاتر تشکیل ژل نسبتاً محکم و پایداری داده به نحوی که پس از زمان انعقاد شش ساعته در آب یخ، با برگرداندن لوله‌های آزمایش، در لوله باقی مانده و نمی‌ریختند. ژلاتین‌های حاصل از تیمارهای شماره ۵ (اسید استیک ۱/۵ درصد و زمان هیدرولیز ۲۴ ساعت)، شماره ۱۱ (اسید کلریدریک ۱/۵ درصد و زمان ۲۴ ساعت) و شماره ۱۳ (اسید کلریدریک ۰/۴ درصد با زمان ۹۰ دقیقه و دمای ۷۰ درجه سانتیگراد) در غلظت ۲٪ قدرت تشکیل ژل را دارا بودند (جدول شماره ۱). استحکام ژل تشکیل شده با غلظت ژلاتین در ارتباط بوده و این رابطه به

جدول شماره یک: نتایج آزمایشات کیفی تیمارهای مختلف استحصال ژلاتین از پوست سبب ماهی گزنده

ردیف	کد تیمار	شناسایی کیفی و ایجاد رنگ بنفش	قدرت بستن ژل				دامنه درجه حرارت ذوب
			۱٪	۲٪	۳٪	۵٪	
						(°C)	
۱	AA ۵-۲۴	+	-	-	+	۲۳-۲۱	
۲	AA ۵-۴۸	+	-	-	+	۲۲-۲۰	
۳	AA ۳-۲۴	+	-	-	+	۲۱-۱۹	
۴	AA ۳-۴۸	+	-	-	+	۲۳-۲۰	
۵	AA ۱/۵-۲	+	-	+	+	۲۲-۱۹	
۶	AA ۱/۵-۴۸	+	-	-	+	۲۴-۲۰	
۷	CA ۵-۲۴	+	-	-	+	۲۳-۲۰	
۸	CA ۵-۴۸	+	-	-	+	۲۲-۲۱/۵	
۹	CA ۳-۲۴	+	-	-	+	۲۳-۲۰	
۱۰	CA ۳-۴۸	+	-	-	+	۲۲-۲۰	
۱۱	CA ۱/۵-۲۴	+	-	+	+	۲۳-۲۱	
۱۲	CA ۱/۵-۴۸	+	-	-	+	۲۳-۲۱	
۱۳	CA ۰/۴۷۰°C-۹۰ min	+	-	+	+	۲۵-۲۲	

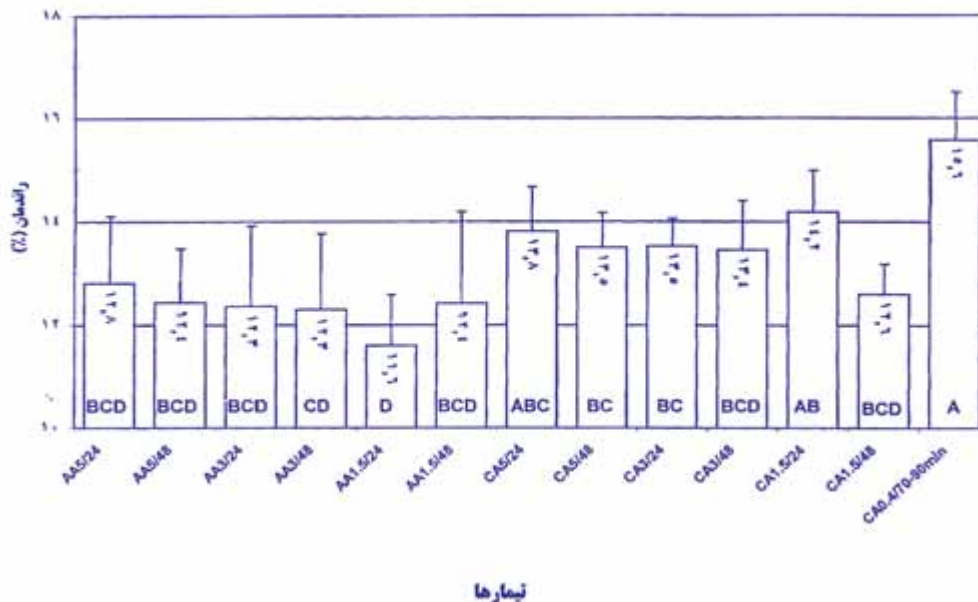
جدول شماره دو: نتایج اندازه‌گیری متغیرهای شیمیایی تیمارهای مختلف استحصال ژلاتین از پوست سپر ماهی گزنده

ردیف	کد تیمار (%)	ازت کل (%)	رطوبت (%)	خاکستر (%)	pH
۱	AA ۵ - ۲۴	۱۴/۷	۷/۸	۲/۵	۵/۷
۲	AA ۵ - ۴۸	۱۴/۶	۷/۱	۲/۹	۵/۲
۳	AA ۳ - ۲۴	۱۵/۲	۶/۵	۳/۱	۵/۵
۴	AA ۳ - ۴۸	۱۴/۹	۷/۹	۱/۹	۵/۱
۵	AA ۱/۵ - ۲۴	۱۴/۷	۸/۳	۲/۸	۶/۱
۶	AA ۱/۵ - ۴۸	۱۵/۴	۶/۹	۳/۲	۵/۹
۷	CA ۵ - ۲۴	۱۵/۳	۶/۸	۱/۹	۵/۱
۸	CA ۵ - ۴۸	۱۵/۸	۷/۶	۲/۴	۵/۳
۹	CA ۳ - ۲۴	۱۶/۱	۶/۴	۳/۰	۵/۸
۱۰	CA ۳ - ۴۸	۱۴/۸	۷/۱	۱/۷	۵/۵
۱۱	CA ۱/۵ - ۲۴	۱۵/۱	۷/۲	۲/۷	۶/۲
۱۲	CA ۱/۵ - ۴۸	۱۴/۹	۷/۴	۳/۱	۶/۰
۱۳	CA ۰/۴۷°C-۹۰ min	۱۵/۷	۶/۹	۱/۵	۵/۹

صورت مستقیم می‌باشد. به علاوه گزارش شده که ژلاتین پوست کوسه در غلظت کمتر از ۳٪ تشکیل ژل پایداری نداده است (۱۷). در بررسی انجام شده به منظور استحصال ژلاتین از پوست ماهیان خاویاری نیز قدرت ژلها به صورت محلول ۶٪ گزارش شده است (۲). مقایسه نتایج تحقیق حاضر وضعیت متفاوتی را در مورد تیمارهای شماره ۵، ۱۱ و ۱۳ نشان می‌دهد از این جهت که تیمارهای مذکور در غلظت ۲٪ تشکیل ژل نسبتاً پایداری داده‌اند. این امر می‌تواند ناشی از عوامل متعددی از جمله اختلاف در منبع تأمین کننده کولژن، روش تولید، شرایط استخراج و تغلیظ، فرآیندهای حرارتی اعمال شده و یا میزان حرارت داده شده، pH و یا طبیعت شیمیایی ناخالصی‌ها باشد (۱۳). با توجه به تفاوت در شرایط فرآیند استحصال ژلاتین، به طور قطع نمی‌توان اختلاف در قدرت تشکیل ژل ژلاتین استحصال شده از پوست سپر ماهی گزنده در این تحقیق را در مقایسه با ژلاتین پوست کوسه و حتی ماهیان خاویاری، منحصراً ناشی از تفاوت در نوع آبی دانست. کما اینکه در مورد تیمارهای دیگر نیز ملاحظه می‌گردد که با تغییر شرایط استحصال (فرآیند) نتایج مشابه نتایج گزارش شده توسط Yoshimura و همکارانش به دست آمده است. میزان هیدرولیز بافت همبند در تیمارهای مختلف با اسیدها، قلیاها و آنزیمهای مختلف در زمانها و درجه حرارت‌های متفاوت فرق داشته و لذا وزن مولکولی ژلاتین استحصال شده نیز تفاوت می‌نماید. محصولات کمتر هیدرولیز شده به عنوان ژلاتین پوست ماهی بهتر بوده و خواص فیزیکی بهتری دارند (۹). در تحقیق حاضر نیز شرایط ملایم‌تر هیدرولیز (غلظت کمتر اسید و زمان کوتاهتر) قدرت تشکیل ژل فرآورده استحصال را بالا برده و تشکیل ژل در غلظت پایین‌تر

صورت گرفته است که تأیید کننده تئوریهای ارائه شده در زمینه خواص فیزیکی و قدرت تشکیل ژل ژلاتین می‌باشد. در عین حال با توجه به نتایج حاصل از انجام سیزده تیمار مختلف با دو نوع اسید می‌توان ادعا نمود که علی‌رغم تأثیر قابل مشاهده شرایط هیدرولیز، نوع اسید مصرفی اثر قابل ملاحظه‌ای بر قدرت بستن ژل ژلاتین‌های استحصال از پوست سپر ماهی گزنده ندارد (جدول شماره ۱).
مشاهده نتایج حاصل از اثر تیمارهای مختلف بر دامنه درجه حرارت ذوب نمونه‌ها (جدول ۱) بیانگر دونکته اصلی است. اولاً ذوب ژلاتین‌های استحصال شده در دامنه نسبتاً وسیعی از درجه حرارت اتفاق می‌افتد به نحویکه در بسیاری از تیمارها این دامنه حدود ۳ درجه سانتیگراد و در تیمار شماره ۶ (اسید استیک ۱/۵٪ و زمان ۴۸ ساعت) حداکثر ۴ درجه سانتیگراد می‌باشد. ثانیاً تیمارهای مختلف از حیث دامنه درجه حرارت ذوب اختلافات قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهند و به نظر می‌رسد که این اختلافات دارای روند ثابت و مشخصی در ارتباط با شدت هیدرولیز (غلظت و زمان) و همچنین نوع اسید نباشد. پایین‌ترین درجه حرارت ذوب در تیمار شماره ۳ (اسید استیک ۳٪ و زمان ۲۴ ساعت) در دامنه ۲۱-۱۹ درجه سانتیگراد مشاهده شده است. این بدان معناست که ژلاتین استحصال شده با تیمار مذکور پس از تشکیل ژل و کامل شدن نسبی انعقاد، با افزایش درجه حرارت تا ۱۹ درجه سانتیگراد شروع به ذوب شدن نموده و ذوب کامل تا ۲۱ درجه سانتیگراد صورت گرفته است. بالاترین نقطه ذوب در تیمار شماره ۱۳ مشاهده شده است که دامنه تغییرات آن ۲۵-۲۲ درجه سانتیگراد بوده است. طبعاً با توجه به نتایج به دست آمده ژلاتین حاصل از

نمودار شماره یک: مقایسه راندمان استحصال ژلاتین از پوست سپرماهی گزنده توسط تیمارهای مختلف* (X± SD)



*حروف متفاوت در ستون‌ها نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار آماری می‌باشد ($P < 0.05$)

سل به ژل و بالعکس، ایده‌آل‌تر می‌باشند (۱۷). نتایج مربوط به اندازه‌گیری ترکیبات تقریبی و pH ژلاتین استحصال‌ی از تیمارهای مختلف در جدول شماره ۲ آمده است. مقدار ازت کل بین حداقل ۱۴/۶٪ برای تیمار اسید استیک ۵٪ با زمان ۴۸ و حداکثر ۱۶/۹٪ برای تیمار اسید کلریدریک ۳٪ با زمان هیدرولیز ۲۴ ساعت متغیر بوده است. بر اساس استانداردهای موجود برای ژلاتین دامی مورد مصرف در صنایع غذایی، درصد وزنی ازت بر اساس وزن خشک، حداقل ۱۵ اعلام شده است (۳). اغلب تیمارهای مورد بررسی دارای ازت کل در حد استاندارد و بالاتر از آن بوده‌اند. رطوبت نمونه‌های ژلاتین تولید شده توسط تیمارهای مختلف نیز بین حدود ۶/۴ تا ۸/۳ درصد بوده که در مقایسه با استاندارد موجود برای ژلاتین دامی (حداکثر ۱۵٪ وزنی) به مراتب پایین‌تر و نشان‌دهنده کامل بودن عمل خشک‌کردن نمونه‌ها است. درصد وزنی خاکستر نمونه‌ها نیز از حداکثر ۳/۲٪ تا حداقل ۱/۵٪ بوده که در حدود استانداردهای مجاز اعلام شده (حداکثر ۳٪ وزنی) می‌باشد. بر اساس استانداردهای موجود pH نهایی ژلاتین می‌باید بین ۳/۶-۴ باشد. مقدار pH اندازه‌گیری شده برای تمامی تیمارهای این تحقیق بین حداکثر ۶/۲ تا حداقل ۵/۱ بوده (جدول شماره ۲) که در حدود رواداری قرار داشته و حاکی از شرایط خنثی سازی مناسب در فرآیند تولید است. در مجموع بر اساس آنالیز انجام شده می‌توان اعلام نمود که با اندکی اختلاف، محصول ژلاتین استحصال‌ی از تمامی تیمارهای انجام شده طبق استانداردهای ملی موجود برای ژلاتین دامی، از حیث شیمیایی دارای ویژگی‌های مطلوب و مناسبی بوده‌اند. در عین حال به نظر می‌رسد که تیمار شماره ۱۳ با توجه به نتایج ارائه شده در جداول یک و دو از حیث

این تیمار در درجه حرارت بالاتری (۲۲ درجه سانتیگراد) شروع به تغییر حالت از ژل به سل نموده و ذوب کامل تا درجه حرارت ۲۵ درجه سانتیگراد ادامه داشته است. ژلاتین‌های تجاری دارای نقطه ذوب ۲۳-۳۰ درجه سانتیگراد می‌باشند (۱۳). در این تحقیق مشاهده شده است که در مقایسه با ژلاتین تجاری که منشأ دامی دارند، نقطه ذوب ژلاتین‌های استحصال شده از پوست سپر ماهی گزنده در بهترین حالت هم پایین‌تر است. نتایج تحقیقات انجام شده در ژاپن نشان داد که ذوب ژل حاصل از ژلاتین پوست کوسه در مقایسه با ژلاتین پوست خوک در دامنه وسیع‌تری از درجه حرارت اتفاق می‌افتد. این امر دلالت بر ساختمان ناهمگون و غیر یکنواخت ژل ژلاتین پوست کوسه در مقایسه با ژل ژلاتین پوست خوک دارد (۱۷). نقطه ذوب ژلاتین کوسه در تحقیق فوق حدود ۲۲ درجه سانتیگراد گزارش شده است که تقریباً مشابه نتایج به دست آمده در بررسی حاضر می‌باشد. تمامی ژلاتین‌ها از ۲۰ اسید آمینه تشکیل یافته‌اند ولی می‌توانند در تعداد ایمینو اسیدها مانند پرولین و هیدروکسی پرولین بایکدیگر تفاوت داشته باشند. کاهش این اسیدهای آمینه پیوند هیدروژنی ژلاتین در محلول آبی را کاهش داده و بنابراین درجه حرارت ژلاتینه شدن پایین‌تر می‌آید (۱۱). با توجه به نتایج به دست آمده در این پروژه در خصوص قدرت بستن ژل و دامنه تغییرات درجه حرارت ذوب (جدول شماره ۱) می‌توان وضعیت مشابهی را نیز برای ژلاتین پوست سپر ماهی تصور نمود و نتیجه گرفت که این نوع ژلاتین در مقایسه با ژلاتین استحصال‌ی از دامها از حیث بر هم کنش بین زنجیره‌ها و خوشه‌ها در حالت تشکیل ژل ضعیف‌تر می‌باشد. در عین حال گزارش شده است که این نوع ژلاتین‌ها از حیث برگشت پذیری حالت

راندمان و کیفیت دارای برتری نسبی بوده و در عین حال با استفاده از مقدار کمتر اسید، در زمان کوتاه‌تر و تنها با افزایش درجه حرارت، نتایج مطلوب‌تری در مقایسه با سایر تیمارها به دست آمده است.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله لازم می‌دانم از زحمات و راهنمایی‌های بی دریغ آقای دکتر اصلان عزیزی و همچنین همکاران اجرایی تحقیق آقایان مهندس یوسف آفتاب‌سوار، مهندس محسن ملکوتی، خانم مهندس سایه حسامیان و تمامی همکاران پژوهش‌گده اکولوژی خلیج فارس و دریای عمان که در کلیه مراحل تلاش صمیمانه و در خور تقدیری مبذول داشته‌اند سپاسگزاری نمایم.

منابع مورد استفاده

- ۱- دهقانی، ر. ۱۳۸۲، گزارش نهایی طرح تحقیقاتی پایش ذخایر کفزیان آبهای استان هرمزگان به روش مساحت جاروب شده. پژوهش‌گده اکولوژی خلیج فارس و دریای عمان، بندرعباس: ۷۷ صفحه.
- ۲- کوچکیان صبور، ا. ۱۳۷۹؛ گزارش نهایی طرح تحقیقاتی بررسی تولید فرآورده از اندامهای اضافی مانده از ماهیان خاویاری با تأکید بر تهیه سس و ژلاتین، مؤسسه تحقیقات شیلات ایران، انستیتو تحقیقات بین‌المللی ماهیان خاویاری - گیلان: ۸۰ صفحه.
- ۳- مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران ۱۳۷۳، ژلاتین مورد مصرف در صنایع غذایی، استاندارد شماره ۳۴۷۴؛ چاپ اول: ۲۰ صفحه.
- ۴- وثوقی، ع. ر. ۱۳۷۲، گزارش نهایی طرح تحقیقاتی شناسایی سپرماهیان تنگه هرمز. مرکز تحقیقات شیلاتی دریای عمان، بندرعباس ۱۱۳ صفحه.
- 5- Food chemical codex. 1996; Committee on food chemicals codex, food and nutrition board, Institute of medicine, National academy of sciences, 4th ed. Effective July 1, 1993, printed in USA:166-169.
- 6- Gudmundsson, M. and H. Hafsteinsson. 1997; Gelatin from cod skins as effected by chemical treatments ; J. Food. Sci. 62(1):37-39.
- 7- Gudmundsson, O. ; E. Tornberg ; M. Djabourov ; S. B. Ross-Murphy ; B. Bergenstahl ; M. P. Montero and M. Pilar, Montero. 1998; High performance gelatins from alternative sources ; 3rd European marine science and technology conference, Lisbon (Portugal), 23-27 May 1998; Project synopses Vol.6: Fisheries and aquaculture FAIR; 1994-1998; Selected projects from the research programme for agriculture and fisheries including agro-industry, food technology, forestry, aquaculture and rural development FAIR, Barthel, K. G ; H. Barth ; M. Bohle-Carbonell ; C. Fragakis; E. Lipliatou ; P. Martin ; G. Olliver and M. Wegdert (eds.); Luxembourg-Luxembourg European commission-DG-12-Sci. Res. and Develop, 1998, Vol.6:238-241.

قدرت بستن ژل، دامنه درجه حرارت ذوب، ازت کل و میزان خاکستر باقی مانده دارای مزیت‌های نسبی باشد.

نتایج مربوط به مقایسه راندمان ژلاتین استحصال از پوست سپر ماهی گزنده با تیمارهای مختلف در نمودار شماره یک نشان داده شده است. اختلاف معنی‌دار آماری بین راندمان استحصال ژلاتین در تیمارهای مختلف مشاهده گردیده است ($p > 0.05$). تیمار شماره ۱۳ با راندمان ۱۵/۶٪ دارای بالاترین راندمان استحصال بوده و اختلاف معنی‌داری با تیمارهای ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ (یعنی تمامی تیمارهای انجام شده با اسید استیک در غلظت‌ها و زمانهای مختلف) و همچنین تیمارهای ۸، ۹، ۱۰ و ۱۲ نشان داده است. به علاوه به نظر می‌رسد که در مجموع تیمارهای انجام‌شده با اسید کلریدریک در مقایسه با اسید استیک دارای عملکرد بهتری از حیث راندمان بوده‌اند. تیمار شماره ۱۱ (اسید کلریدریک ۱/۵٪ با زمان هیدرولیز ۲۴ ساعت) با تیمارهای شماره ۴ و ۵ (تیمارهای انجام‌شده با اسید استیک ۳ و ۱/۵ درصد) اختلاف معنی‌دار آماری داشته است. تیمار شماره ۵ دارای ضعیف‌ترین عملکرد و راندمان (۱/۱۶٪) بوده و با بسیاری از تیمارهای انجام شده، به ویژه تیمارهای با اسید کلریدریک، اختلاف معنی‌دار آماری نشان داده است (نمودار شماره ۱).

تیمارهای مختلف با هیدروکسید سدیم، اسیدهای سولفوریک و سیتریک در فرآیند استحصال ژلاتین از پوست ماهی کاد مورد استفاده قرار گرفته و گزارش شده است که این تیمارها از حیث راندمان و کیفیت اثر گذار بوده‌اند (۶). به علاوه عنوان شده است که اسیدهای معدنی در مقایسه با اسیدهای آلی در استخراج ژلاتین دارای عملکرد متفاوت و بهتری می‌باشند (۹). نتایج به دست آمده از تحقیق حاضر تا حدود زیادی با نتایج گزارش شده مطابقت دارد. چرا که به نظر می‌رسد اسید کلریدریک در مقایسه با اسید استیک دارای عملکرد بهتری می‌باشد، خصوصاً در حالتی که از غلظت پایین، زمان کوتاه و حرارت نسبتاً ملایم (تیمار شماره ۱۳) استفاده می‌گردد. میزان بازده ژلاتین از پوست ماهیان خاویاری در نمونه‌های اتوکلاو شده در پروسه‌های اسیدی و قلیایی به ترتیب ۱۲/۳ و ۵/۰۷ درصد بوده و در نمونه‌های تهیه شده با بن ماری به ترتیب ۶/۳۳ و ۴/۵۲ درصد گزارش شده است (۲). به طور کلی در خصوص راندمان استحصال ژلاتین از دامپها گزارش شده است که بازده ژلاتین استخوان خشک حدود ۱۸-۱۴ درصد بوده در حالیکه این مقدار برای پوست خوک ۲۲-۱۸ درصد می‌باشد (۱۳). در این تحقیق با استفاده از روش اتوکلاو کردن، راندمان استحصال از حداقل ۱/۱۶٪ تا حداکثر ۱۵/۶٪ برای تیمارهای مختلف تغییر نموده که در مقایسه با راندمان استخراج ژلاتین از پوست ماهیان خاویاری در شرایط و روش عمل شده دارای عملکرد به مراتب بهتری بوده است. در بهترین وضعیت نیز (تیمار شماره ۱۳) در مقایسه با پوست خوک راندمان پایین‌تر بوده است. این امر تحقیقات بعدی و تکمیلی را طلب می‌نماید، چرا که با توجه به نتایج حاصل از تیمارهای مختلف و همچنین منابع علمی موجود قابل پیش‌بینی است که با اصلاح شرایط فرآیند می‌توان در جهت بهینه‌سازی راندمان و کیفیت ژلاتین گام‌های موثرتری برداشت. با وجود این بر اساس نتایج تحقیق حاضر و بحث‌های ارائه شده می‌توان نتیجه گرفت که تیمار با اسید کلریدریک ۰/۴ درصد، در دامی ۷۰ درجه سانتیگراد و زمان ۹۰ دقیقه از حیث

- 8- Hamada, M. 1990; Effects of the preparation conditions on the physical properties of shark skin gelatin gels. Nippon Suisan Gakkaishi Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 56(4):671-677.
- 9- Kang, T. J. ; Y. J. Jeon ; S. K. Kim and D. J. Song.1992, Investigation of pretreatment method for gelatin preparation from Flounder skin ; Bull. Korean Fish. Soc. 25(2):93-102.
- 10- Lui, C. L. 1991, Studies on the extraction of gelatin from shark skin and skate skin ; Can. Transl.Fish. Aquat. Sci. No.5521:34pp.
- 11- Norland, R. E. 1990, Fish gelatin ; Advances in fishereis technology and biotechnology for increased profitability (Book). Editors: Voigt, M. N. and Botta, J. R.1990: 325-333
- 12- Osborne, R. ; M. N. Voigt and D. E. Hall.1990, Utilization of lumpfish (*Cyclopterus lumpus*) carcasses for the production of gelatin. Advances in fisheries technology and biotechnology for increased profitability (Book). Editors: Viogt, M. N. and Botta, J. R. (1990):143-150.
- 13- Othmer, K. 1990, Encyclopedia of chemical technology. Vol.11:711-719.
- 14- Regenstein J.H. 2001, Fish gelatin and fish hydrolyisate; <http://ift.confex.com/ift/2001/technoprogram/paper-6192.htm>.
- 15- Wanwimol, K. and W. Wanchai.1997; Production of gelatin from fish skin ; Paper presented at the 10th session of the working party on fish technology and marketing ; Colombo, Sri-Lanka, 4-7 June 1996; James, D. G. (ed.) 1997, No. 563: 307-314.
- 16- Wong, D. W. S. 1989. Mechanism and theory on food chemistry ; Van Nostrand Reinhold Pub., New York, USA: 102-104.
- 17- Yoshimura, K. ; M. Terashima ; D. Hozan ; T. Ebato ; Y. Nomura ; Y. Ishii and K. Shirai. 2000; Physical properties of shark gelatin compared with pig gelatin ; J. Agricul. Food Chem.48(6):2023-2027.

.....