

# Arrain-hondakinak baloratzea, gazta ontziratzekeo

*Jone Uranga, Alaitz Etxabide, Pedro Guerrero, Koro de la Caba\**

BIOMAT ikerketa-taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila,  
Unibertsitate Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

\* koro.delacaba@ehu.eus

DOI: 10.1387/ekaia.13927

Jasoa: 2015-02-05

Onartua: 2015-04-14

**Laburpena:** Elikagaiak ontziratzekeo filmak aztertzea garrantzitsua da, ikerketaren bidez gaur egun merkatuan dauden ontziratzekeo propietateak hobetzea ahalbidetu baitaiteke. Kasu honetan, polimero berriztagarri eta biodegradagarri bat erabiliz, hainbat azido zitriko kantitatetako filmak egin dira. Haien propietateak aztertu dira, bai eta gazten ontziratzekeo duten jarrera. Arrain-gelatinazko film hauek film komertzialek eskaintzen ez dituzten zenbait propietate interesgarri erakutsi dituzte; esaterako, gaztak bere koipea gordetzea eta ez lehortzea ahalbidetzen dute.

**Hitz-gakoak:** arrain-gelatina, azido zitrikoa, ontziratzekeo filma, gazta.

**Abstract:** Research on food packaging films is attracting increasing interest in an effort to improve the functional properties of the commercial films used nowadays. In this study, films were prepared using a renewable and biodegradable polymer and citric acid was added in order to develop active films. The behaviour of these films when used in contact with cheese was analyzed. Results showed that fish gelatin-based films maintained the oily character of cheese and thus, the cheese did not get dried. These results highlight the potential of fish gelatin films when intended to be used in contact with oily food.

**Keywords:** fish gelatin, citric acid, packaging film, cheese.

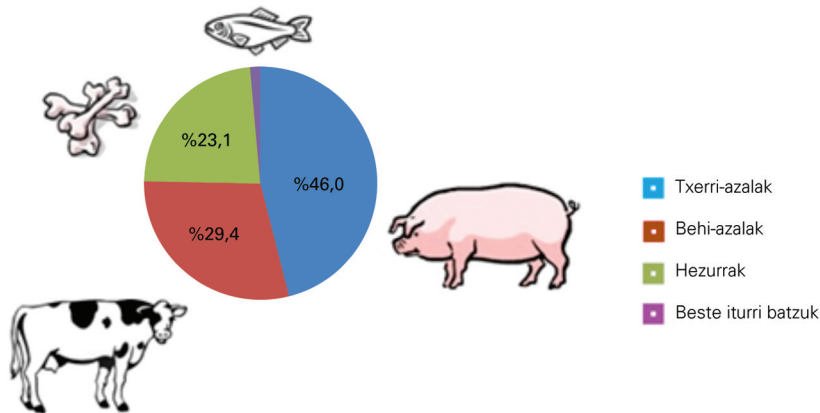
## 1. SARRERA

Elikagaiak bezeroen eskutara iritsi eta kontsumituak izan arte, oso garrantzitsua da egoera egokian edukitzea. Elikagai batzuk erraz oxidatzen eta mikrobiologikoki hondatzen dira; halakoak kanpo inguruetik bereizi behar dira, argitik, oxigenotik eta lehortzekeo arriskutik babesteko. Ingu-

rune egokian edukitzea ahalbidetuko duen hesi bat behar izaten dute, bere ingurune propioa, baldintza egokiko ingurunea izan dezaten.

Elikagaiak biltzeko materialetatik plastikoa, papera, beira, altzairua, aluminioa eta zenbait konglomeratu dira erabilienak. Plastikozko filmek garrantzi berezia dute, ezaugarri aipagarriak baitituzte, hala nola, pisu txikia izatea. Petroliotik eratorritako film hauek ordea, beren alde txarrak ere badituzte; ez dira biodegradagarriak ez berriztagarriak eta, ondorioz, ingurumen-inpaktu handia sortzen dute [1]. Eskura dauden konponbideetako bat da, besteak beste, zenbait biopolimerotatik eratorritako filmek egitea [2]. Film mota hauek bi alderdi positibo nabarmen dituzte: batetik, berriztagarriak diren iturrietatik lortzen dira eta, beraz, lehengaiak agortzeko arriskurik ez da izango; bestetik, biodegradagarriak izango dira, hau da, ingurumenerako kalterik gabekoak.

Film biodegradagarriak egiteko gehien erabiltzen diren biopolimeroak proteinak eta polisakaridoak dira [3,4]. Proteinen motakoa da hezur, azal eta kartilagoetako kolagenotik eratortzen den gelatina. Hainbat arrazoiengatik dago biopolimero hau azertuenen artean: handia da haren ekoizpena, kostua txikia eta propietate funtzional oso onak ditu [2]. Gelatina-produkzioaren portzentajeak 1. irudian ikus daitezke [5]. Arrain-gelatina «beste iturri batzuk» multzoan dago, eta portzentaje txikiena duen multzoa bada ere, gelatina horren erabilera nabarmen handitu da azken urteetan. Gainera, hondakintzat hartzen ziren arrain-hezur eta -azalei erabilera ematea lortzen da horrela [6].



1. irudia. Gelatina ekoizteko erabiltzen diren lehengaiak.

Gehigarriak ere erabiltzen dira gelatinazko filmek egiteko, prozesatzea errazteko eta filmaren propietateak hobetzeko. Alde batetik, plastifikatza-

leen bidez filmaren elastikotasuna handitzen da eta zurruntasuna nahiz gortasuna gutxitzen dira. Biopolimeroetako kateen arteko interakzioak gutxituko dira eta, horrela, aipatutako propietateak lortzen dira. Gelatinarekin gehien erabiltzen diren plastifikatzaileak poliolak dira [2]. Beste alde batek, beste gehigarri batzuek mikrobioen aurka lan egin dezakete zenbaitetan eta, gainera, proteinazko biopolimeroarekin erreakzionatuko dutenez, lotura kobalenteak sortuko dituzte eta urarekiko erresistentzia hobetuko dute. Horretarako, hainbat gehigarri natural erabil daitezke, hala nola, azidoak eta azukreak.

Lan honetan gazta ontziratzeke erabiltzen diren hainbat arrain-gelatinazko filmen ezaugarriak aztertu dira. Filmak prestatzeko plastifikatzaile moduan glizerola erabili da eta antimikrobiano moduan azido zitrikoa, zenbait kontzentraziotan. Glizerola hiru alkohol talde dituen pisu molekular txikiko plastifikatzailea da; substantzia hidrofilikoa da, aminoazidoekin hidrogeno-zubizko lotura ahulak erraz sortzen dituena. Azido zitrikoa gehigarri naturala da, elikagaietatik transferi daitezkeen gaixotasunak saihestu ahal izateko baliagarria izango dena; *V. Parahaemolyticus*, *L. Monocytogenes*, *E. Coli*, *S. Aureus* eta *B. Cereus* mikrobioen aurka babesten du [7,8]. Erabili diren teknikak hauek izan dira: infragorri-espektroskopia, uretan murgiltzea, kolorimetria eta ultramore-espektroskopia.

## 2. MATERIALAK ETA METODOAK

### 2.1. Materialak

Filmaren oinarrizko osagaia, arrain-gelatina (Healan Ingredients, Inglaterra) izan da eta glizinaz (% 34,91), prolinaz eta hidroxiprolinaz (% 19,51), eta alaninaz (% 12,59) osatuta dago bereziki, oso txikia delarik gainontzeko aminoazidoen portzentajea. Filmak prestatzeko erabili diren gehigarriak glizerola eta azido zitrikoa izan dira (Panreac, Bartzelona).

### 2.2. Filmaren prestaketa

Arrain-gelatina eta azido zitrikoa (gelatinarekiko % 10, % 20, % 30 eta % 40, masa portzentajearen arabera) ur distilatuan nahastu dira. Nahastea 30 minutuz berotu da, 80 °C-an eta 200 bira minutuko abiaduran. Ondoren, glizerola (gelatinarekiko % 20, masa portzentajearen arabera) eta jarraian NaOH 1 N (ingurune basikoa, pH 10, izateko) gehitu zaizkio nahasteari. Berriz ere, soluzioa 30 minutuz berotu da 80 °C-an eta 200 bira minutuko abiaduran. Azkenik, nahastea Petri ontzietara bota da, eta ura lurruntzen utzi da giro tenperaturan. Behin filmak sortuta, haien propietate funtzio-

nalak neurtu dira. Propietateak aztertu baino lehen, filmak 25 °C-an eta % 50eko hezetasunean eduki dira 48 orduz.

### 2.3. Filmen karakterizazioa

Filmetan agertzen diren lotura fisiko eta kimikoak azaltzeko, infragorri-espektroskopia (FTIR) erabili da. Filmak espektrofotometroan sartu dira eta transmitantzia neurtu da 4.000 eta 800  $\text{cm}^{-1}$  arteko uhin-zenbakietan. Saio bakoitzean, 32 ekorketa egin dira, 4  $\text{cm}^{-1}$ -ko erresoluzioarekin. Horretarako, ATR-FTIR (Nicolet 380 modelo) erabili da, ZnSe lenteak eta diamantedun ATR kristala dituenak.

Filmen disolbagarritasuna (TSM balioak) neurtzeko, uretan sartu dira. Azido portzentaje bakoitzeko hiru lagin pisatu dira ( $m_h$ ). Jarraian, lagin bakoitza 200 mL ur distilatutan sartu da 24 orduz. Denbora hori igaro ostean, laginak iragazi eta labean sartu dira 105 °C-an beste 24 orduz. Azkenik, labetik ateratako filmak pisatu dira ( $m_b$ ). Filmen hasierako masa eta amaierakoa ezagututa, disolbagarritasuna kalkula daiteke, [1] ekuazioa erabiliz:

$$\text{TSM (\%)} = \frac{m_h - m_b}{m_h} \cdot 100 \quad [1]$$

Kolorimetria erabili da filmen arteko kolore-ezberdintasuna modu kuantitatiboan ikusteko, CIELAB kolore-eskala erabiliz. Konica Minolta Chroma Meter CR-400 ekipoa erabili da. Kolore-diferentzia ( $\Delta E^*$ ) kalkulatzeko,  $L^*$ ,  $a^*$ , eta  $b^*$  parametroak neurtu dira. Aurreko parametroek hauxe adierazten dute:  $L^* = 0$  (iluna)-tik  $L^* = 100$  (argitsua)-ra,  $-a^*$  (berdexka)-tik  $+a^*$  (gorrixka)-ra,  $-b^*$  (urdinxka)-tik  $+b^*$  (horixka)-ra. Balio horiekin kolore-diferentzia kalkula daiteke, [2] ekuazioa erabiliz:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad [2]$$

Ultramore-espektrofotometroa (UV-Jasco V-630) filmen gardentasuna eta izpi ultramoreekiko babesa neurtzeko erabili da. Filmak espektrofotometroan sartu dira eta absortzioa neurtu da 200 eta 800 nm arteko uhin-luzeretan. Gardentasuna 600 nm-an kalkulatu da.

### 2.4. Gaztak ontziratzea

Elikagaiak biltzeko filmak sortu nahi direnez, aztertzea komeni da filmak aplikazio honetarako modu praktikoan egokiak ote diren. Hori aztertzeko, egindako filmekin gazta bildu eta esnekia eta filmak aztertu dira

denboran zehar. Zenbait azido zitriko portzentajeko filmak eta film komertzial bat hartu eta bakoitzarekin gazta zati bat bildu da, zigilatze termikoa erabiliz. Ontziratze guztiak  $4 \pm 0,2$  °C-an eduki dira.

### 3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

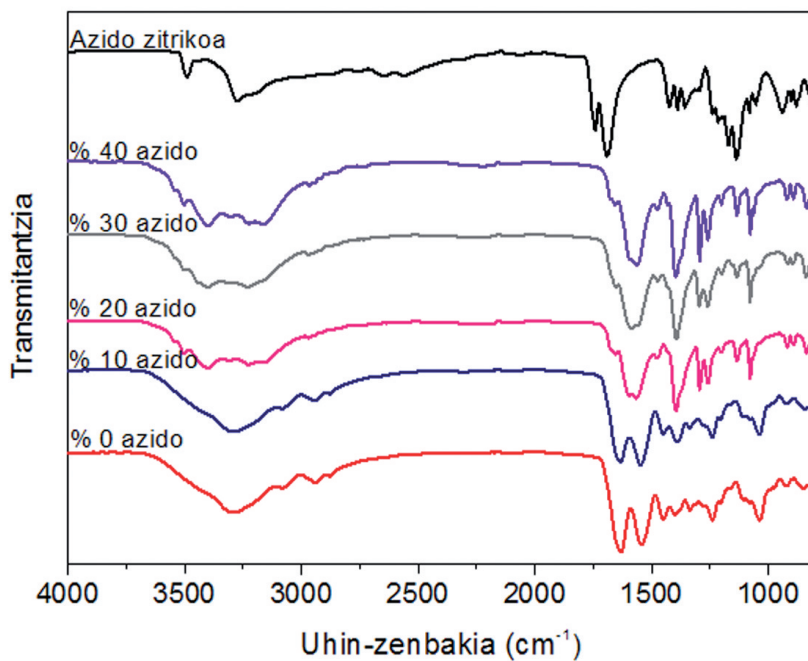
Lan honetan prestaturiko filmak homogeenak dira % 30 azido zitriko kantitate arte. Azido zitrikoaren portzentaje altuetan sorturiko heterogeneotasunak gehiegizko azido kantitatea adierazten du.

#### 3.1. Propietate funtzionalak

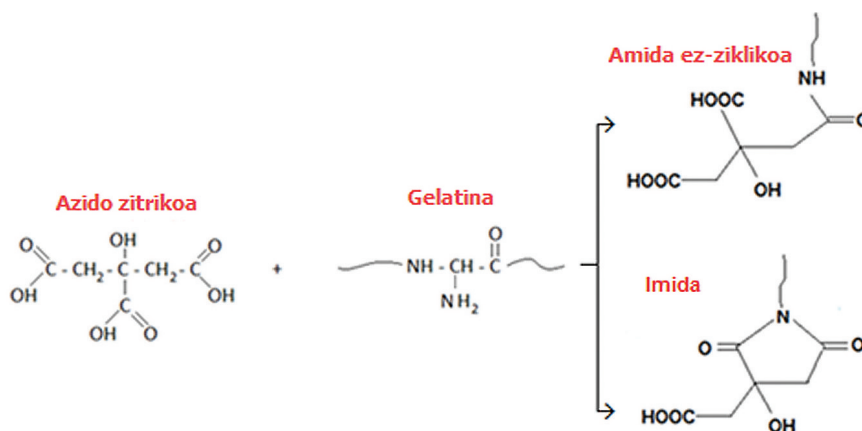
FTIR teknikaren bidez, azido zitriko kantitateak filmetako loturetan duen eragina aztertu da. Azido zitrikoaren kantitate bakoitzarekin lortutako espektroak azido zitriko puruarekin batera azaltzen dira 2. irudian. Ikus daitekeen moduan, azidoa duten filmen espektroak bestelakoak dira azido zitriko puruaren espektroaren aldean. Gertatzen den erreakzioarengatik, azido zitriko puruaren espektroko  $1750\text{ cm}^{-1}$  inguruko seinalea, C=O taldeen luzatzeak eragindakoa, azidoa duten filmen espektroetan desagertzen da.

% 0 eta % 10 azido zitrikoko filmen espektroen artean ezberdintasun nabarmena I amida ( $1.630\text{ cm}^{-1}$ ) eta II amida ( $1.544\text{ cm}^{-1}$ ) seinaleen arteko banda-intentsitate erlatiboaren aldaketa da. Aipatu berri diren bi filmen espektroetan glizerolaren eragina ere nabari daiteke. % 0 eta % 10 zitrikoko filmetan gelatinarekin interakzioak izango ditu glizerolak, bi film hauen espektroetan  $1.107\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian glizerolaren C-O taldeekin erlazionatutako absortzio seinalea azaltzen baita. Gainontzekoetan, ordea, ez da seinale hori azaltzen eta aipatutako interakzio hauek baino garrantzi gehiago izango du azido zitrikoaren eta gelatinaren arteko erreakzioak.

% 20 azido portzentajea erabiltzen denean aldaketa handia nabaritzen da. I amida eta II amida absorbantzia-seinaleak bakar bat bihurtzen dira.  $1.390\text{ cm}^{-1}$ -an dagoen seinalea nabarmen handitzen da, azido zitrikoaren eta gelatinaren talde hidroxilikoen arteko erreakzio gradua handitzen delako. Gainera,  $3.288\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian azaltzen den absortzio-banda zabala, O-H loturekin erlazionatuta dagoena, bi seinale txikiagotan bihurtzen da; desagertu egiten dira, berriz,  $3.000\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbaki inguruko absortzio seinaleak, C-H loturekin erlazionatuak direnak. % 30 eta % 40 azido zitriko portzentajei dagokienez, % 20 azido zitrikoko filmetan azaldutako absortzio-seinale esanguratsuak apur bat handitzen dira.



**2. irudia.** Azido zitriko puruaren eta hainbat azido kontzentraziorekin prestatutako filmen FTIR espektoak.



**3. irudia.** Azido zitrikoaren eta gelatinaren arteko erreakzioa.

Azido zitrikoak gelatinarekin erreakzionatzean sor daitezkeen produktuak 3. irudian adierazten dira [9]. Imida sortuko balitz  $1.770\text{ cm}^{-1}$  uhinenbaki inguruan C=O absortzio seinale bat azalduko litzateke. Aldiz, amida ez-ziklikoa sortuko balitz,  $1.625\text{ cm}^{-1}$  inguruan seinale bat nabaritu litzateke; izan ere, horixe da lan honetan agertzen dena.

Nahiz eta azido zitrikoak gelatinarekin erreakzionatu, FTIR emaitzetan ikusten den bezala, erreakzionatu gabeko azido zitrikoa ere geratuko da, eta uretan disolbatuko da TSM balioak handituz, 1. taulan ikusten den bezala.

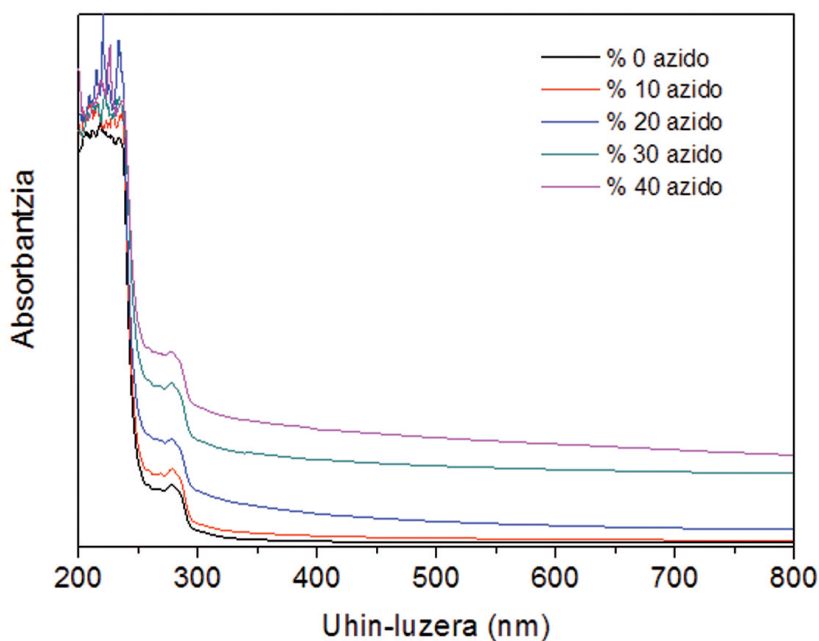
**1. taula.** Filmen TSM eta  $\Delta E^*$  balioak, azido zitriko portzentajearen arabera.

Propietatea	% 0 Azido	% 10 Azido	% 20 Azido	% 30 Azido	% 40 Azido
TSM (%)	$36,9 \pm 0,6$	$45,40 \pm 0,90$	$50,60 \pm 3,30$	$59,00 \pm 1,90$	$67,50 \pm 8,00$
$\Delta E^*$	—	$0,17 \pm 0,12$	$0,22 \pm 0,12$	$0,14 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,16$

Filmen propietate optikoez garrantzia izango dute elikagaiaren erosleak erakartzeko garaian. Lan honetan azertu diren propietate optikoez kolorea eta gardentasuna dira. Nahiz eta lan honetan prestatutako filmetan begi hutsez antzeman daitekeen kolore diferentziarik ez den ikusi, kolorimetria egin da azido zitriko kantitatearen arabera filmen arteko ezberdintasuna kuantifikatzeko. Horretarako, azidorik gabeko filma hartu da erreferente gisa. Aipatu beharra dago neurtu diren kolore-aldaketek ( $\Delta E^*$ ) balio oso txikiak azaltzen dituztela (1. taula). Kolore-diferentzia nabarmena ez dela adierazten du horrek, begi hutsez antzeman den moduan.

Koloreaz gain, filma zenbat eta gardenagoa izan, hobeto ikusiko da bildutako produktua. Egindako arrain-gelatinadun film denak gardenak diren arren, desberdintasunak nabari dira haien artean. Ultramore-espektroskopian lortutako absorbantzia vs uhin-luzera kurbetan (4. irudia) garbi ikusi daiteke gardentasun-ezberdintasun hori. Izpi ikusgaien 600 nm-ko uhin-luzeran absorbantzia txikia den kasuetan, filmaren gardentasuna handia izango da. Hortaz, % 0 azido zitriko portzentajea duen filma da denetan gardenena eta, portzentajea igotzen doan heinean, gardentasuna gutxitu egiten da lehen aipatutako erreakzioaren ondorioz.

Ultramore-espektroskopiaren bidez lortutako espektroetan filmek argiarekiko azaltzen duten erresistentzia ere azter daiteke. 4. irudian ikusten den bezala, 200 eta 280 nm arteko uhin-luzera eremuan filmek oso transmitantzia txikia dute; hau da, ia guztiz absorbatzen dute argia. Beraz, izpi ultramoreekiko babes eskaintzen dutela esan daiteke. Babes hori edukitzea ahalbidetzen duten konposatuak tirosina eta fenilalanina aminoazidoak dira. Kromoforoak dira aminoazido horiek eta 300 nm azpitik dagoen argia absorbatzen dute [3]. Azido zitrikoaren eragina aztertzen bada, badirudi



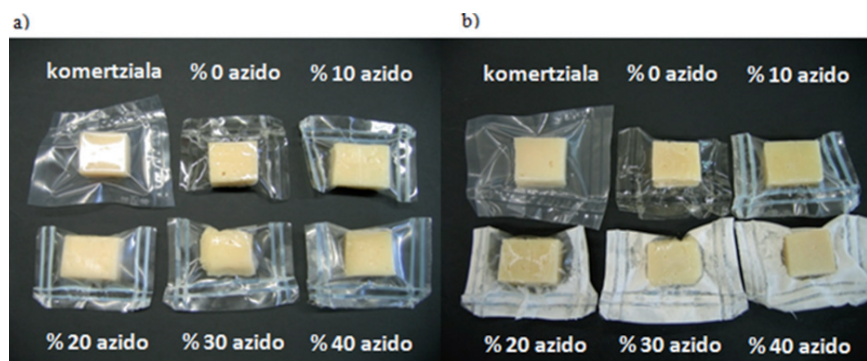
**4. irudia.** Hainbat azido zitriko kontzentrazioetako filmen ultramore (UV) espektroak.

azido kantitatea gehitzeak babesa handiagotzen duela. Azido horrek talde auxokromoak ditu; karboxilo eta hidroxilo taldeak, hain zuzen. Haien kromoforoen ekintza indartzea lortzen dute. Oso garrantzitsua da babes hau filmetan edukitzea, ontziratutako elikagaiak oxidatu ez daitezela.

### 3.2. Filmaren aplikazioa

Gelatinan oinarrituriko filmekin eta film komertzial batekin bildutako gazta erakusten da 5. irudian. Aipatzekoa da gelatinan oinarrituriko filmekin bildutako gaztak bere koipea gordetzen duela, lehortu gabe. Aldiz, film komertzialeko gaztak galdua du koipea eta, beraz, lehortu egin da. Lan honetan egindako filmaren kolorea aldatuz doa; gardenak izatetik zurixkak izatera igaro dira, azido zitrikoaren % 20 portzentajetik aurrera. Hala ere, gazta filmarekin kontaktuan zegoen lekuetan, gardentasunak iraun du eta filmak ez dira zuritu atal horretan. Zuritasun hori agertzea denboran zehar gelatinaren eta azidoaren artean gertatutako erreakzioarengatik azal daiteke. Gaztaren kontaktu-lekuan gardentasunak irautea duela ikustetik ateratzen den ondorioa da gaztaren koipeak erreakzio hau oztokatzen duela. Dena den, % 10 azido zitriko duen filmak ongi iraunarazten du bildutako





**5. irudia.** Filmen itxura-aldaketa denboran zehar, a) 0. egunean eta b) 35. egunean.

gaztaren itxura denboran zehar eta, beraz, konposizio hauxe gazta ontziratzeke egokiena dela esan daiteke.

#### 4. ONDORIOAK

Propietate egokienak azaltzen dituen filma % 10 azido zitriko portzentajea duena da. Konposizio hau duten filmak gardenak dira, baina, aldi berean, argiarekiko erresistentziari dagokionez, oso erantzun ona dute. Propietate hauek oso garrantzitsuak dira filmen aplikaziorako, argiak eragiten duen oxidazioa saihesten dutelako eta, beraz, ontziratutako elikagaiaren kalitatea ongi gordetzen dute denbora luzeagoan zehar.

#### 5. ESKER ONAK

Egileek Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) eskertu nahi diote emandako diru laguntza (GIU12/06 ikerketa taldea eta PIF13/008 doktoratu aurreko laguntza). Beste horrenbeste Gipuzkoako Foru Aldundiari, proiektua egiteko emandako diru laguntzagarik (OF144/2014 (B)).

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] MAHALIK, N.P. eta NAMBIAR, A.N. 2010. «Trends in food packaging and manufacturing systems and technology». *Trends in Food Science & Technology*, **21**, 117-128. doi:10.1016/j.tifs.2009.12.006
- [2] GUERRERO, P.; STEFANI, P.M.; RUSECKAITE, R.A. eta DE LA CABA, K. 2011. «Functional properties of films based on soy protein isolate and

- gelatin processed by compression molding». *Journal of Food Engineering*, **105**, 65-72. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.02.003
- [3] GÓMEZ-GUILLÉN, M.C.; PÉREZ-MATEOS, M.; GÓMEZ-ESTACA, J.; LÓPEZ-CABALLERO, E.; GIMÉNEZ, B. eta MONTERO, P. 2009. «Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films». *Trends in Food Science & Technology*, **20**, 3-16. doi:10.1016/j.tifs.2008.10.002
- [4] TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S. eta PRODPRAN, T. 2012. «Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils». *Food Chemistry*, **134**, 1571-1579. doi:10.1016/j.foodchem.2012.03.094
- [5] KARIM, A.A. eta BHAT, R. 2009. «Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins». *Food Hydrocolloids*, **23**, 563-576. doi:10.1016/j.foodhyd.2008.07.002
- [6] GÓMEZ-GUILLÉN, M.C.; GIMÉNEZ, B.; LÓPEZ-CABALLERO, M.E. eta MONTERO, M.P. 2011. «Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review». *Food Hydrocolloids*, **25**, 1813-1827. doi:10.1016/j.foodhyd.2011.02.007
- [7] FIROUZABADI, F.B.; NOORI, M.; EDALATPANAH, Y. eta MIRHOSSEINI, M. 2014. «ZnO nanoparticle suspensions containing citric acid as antimicrobial to control *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus* in mango juice». *Food Control*, **42**, 310-314. doi:10.1016/j.foodcont.2014.02.012
- [8] MAHMOUD, B. 2014. «The efficacy of grape seed extract, citric acid and lactic acid on the inactivation of *Vibrio parahaemolyticus* in shucked oysters». *Food Control*, **41**, 13-16. doi:10.1016/j.foodcont.2013.12.027
- [9] CUI, Z.; BEACH, E.S. eta ANASTAS, P.T. 2011. «Modification of chitosan films with environmentally benign reagents for increased water resistance». *Green Chemistry Letters and Reviews*, **4**, 35-40. doi:10.1080/17518253.2010.500621