



## تهیه فیلم‌های امولسیون‌ی ژلاتین به روش پیکرینگ امولسیون حاوی نانوذرات کیتین

سحر یوسفی هزاری<sup>۱</sup>، جعفر محمدزاده میلانی<sup>۲\*</sup>، علی معتمدزادگان<sup>۳</sup>، ثمر صحرائی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری.

۲- استاد گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری.

۳- دانشجوی پسادکتری گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی دانشگاه تبریز.

| اطلاعات مقاله  | چکیده  |
|--|--|
| <p>تاریخ های مقاله :</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۲۹</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۰۳</p>  | <p>هدف از این تحقیق تولید و بررسی فیلم امولسیون‌ی از ژلاتین به روش پیکرینگ امولسیون حاوی نانوذرات کیتین می‌باشد. غلظت‌های مختلف نانوکیتین (۰/۲، ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در گرم ژلاتین خشک) و دو غلظت متفاوت روغن ذرت (۲۰٪ و ۳۰٪ بر پایه وزن ماده خشک) برای تهیه فیلم امولسیون‌ی ژلاتینی به روش پیکرینگ امولسیون استفاده شد. سپس خصوصیات فیلم‌ها با بررسی پتانسیل زتا، ضخامت، میزان رطوبت و حلالیت، نفوذپذیری به بخار آب، آبگریزی سطحی، خصوصیات مکانیکی و حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که امولسیون ژلاتین حاوی ۰/۵ گرم در گرم نانوذرات کیتین پایداری بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها داشت. فیلم‌های امولسیون‌ی پایدار شده با نانوکیتین‌میزان رطوبت، حلالیت و نفوذپذیری به بخار آب را نسبت به فیلم‌های کنترل و فیلم‌های حاوی توپین کاهش داد و فیلم‌های حاوی نانوکیتین خصوصیات مکانیکی را بهبود بخشیدند. علاوه بر این افزودن نانوکیتین تا ۰/۵ گرم در گرم به فیلم امولسیون‌ی ژلاتین خصوصیات حرارتی را بهبود بخشید زیرا منجر به افزایش دمای ذوب و آنتالپی شد. همچنین افزودن نانوکیتین خواص آبگریزی فیلم را افزایش داد. غلظت ۳۰٪ روغنبر روی خواص فیلم اثر بهتری نسبت به ۲۰٪ روغن داشت. بنابراین استفاده از نانوکیتین به عنوان تثبیت‌کننده امولسیون پیکرینگ در فیلم‌های ژلاتین با غلظت ۳۰٪ روغن ذرت می‌تواند منجر به ایجاد پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر با خصوصیات قابل قبولی برای بسته‌بندی مواد غذایی شود.</p> |
| <p>کلمات کلیدی:</p> <p>پیکرینگ امولسیون، ژلاتین، فیلم خوراکی، نانوکیتین.</p> <p>DOI: 10.52547/fsct.18.120.24</p> <p>DOR: 20.1001.1.20088787.1400.18.120.25.7</p> <p>* مسئول مکاتبات:<br/>jmilany@yahoo.com</p> |  |

## ۱- مقدمه

ویژگی‌های مطلوبی برخوردار خواهد بود. فیلم‌های مرکب به دو صورت لایه‌ای و امولسیون تهیه می‌شوند. فیلم‌های مرکب لایه‌ای بازدارندگی بهتری در برابر بخار آب دارند ولی به دلیل مشکل بودن فرآیند تهیه آن‌ها فیلم‌های امولسیون ترجیح داده می‌شوند [۱].

تلفیق نانوذرات در فرمولاسیون فیلم و افزایش خصوصیات بسته‌بندی مانند ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی و بازدارندگی یکی از راه‌حل‌های نسبتاً جدید برای بهبود مواد زیست تخریب‌پذیر به منظور ایجاد خواص کافی به عنوان یک ماده بسته‌بندی است. پیکرینگ امولسیون، امولسیون روغن در آبی است که توسط ذرات جامد به جای سورفاکتانت‌ها تثبیت می‌شود [۶]. نانوذرات به طور گسترده‌ای به عنوان تثبیت‌کننده‌های امولسیون پیکرینگ استفاده می‌شوند [۸]. مزیت پیکرینگ امولسیون نسبت به امولسیون‌هایی که با سورفاکتانت‌ها تثبیت می‌شوند مقاومت بالای آن‌ها در برابر انعقاد است [۹]. برخلاف سورفاکتانت‌ها در این پدیده ذرات جامد بر سطح تماس روغن-آب جذب سطحی می‌شوند و با تشکیل یک مانع مکانیکی، مانع ناپایداری امولسیون می‌شوند [۱۰]. در حال حاضر از انواع مختلف تثبیت‌کننده‌های مواد غذایی برای امولسیون‌های پیکرینگ استفاده می‌شود [۱۱].

کیتین یک پلی‌ساکارید طبیعی است و به‌طور عمده در پوسته سخت پوستانی مثل خرچنگ و میگو، کوتیکول حشرات و دیواره سلولی قارچ‌ها یافت می‌شود. نانوکیتین به دلیل دسترسی فراوان، زیست تخریب‌پذیری، اثر ضد باکتری، کم هزینه بودن و غیر سمی بودن شناخته شده است. همچنین دارای طبیعت آبگریزی است که با اکثر پلیمرهای پلی‌ساکارید و پروتئین سازگار است و می‌تواند در ماتریس‌های آن‌ها به‌صورت همگن پراکنده شود. بنابراین می‌تواند به خوبی در بستر ژلاتین پخش شود [۱۲].

هدف از این تحقیق تهیه فیلم امولسیونی از ژلاتین به روش پیکرینگ امولسیون پایدار شده با نانوذرات کیتین و بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و مکانیکی آن‌هاست.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد لازم

مواد مورد استفاده در این تحقیق پودر ژلاتین گاوی با درجه بلوم ۲۰۰ و دانسیته  $1358 \text{ kg/m}^3$  از شرکت مرک در ایران

فرآیند بسته‌بندی مرحله مهمی از تولید مواد غذایی را شامل می‌شود که هدف آن پوشش و محافظت کردن از مواد غذایی، ارائه اطلاعات مربوط به محصول و تسهیل روند کنترل مواد غذایی از توزیع به میز مصرف‌کننده است. مدت‌های طولانی است که از پلیمرهای سنتزی به دلیل دسترسی فراوان به ماده اولیه، هزینه کم، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب، بازدارندگی خوب در برابر اکسیژن، دی‌اکسیدکربن و ترکیبات معطر به‌عنوان مواد بسته‌بندی استفاده می‌شود [۱]. با این وجود مواد بسته‌بندی سنتزی تقریباً غیرقابل تجزیه و تجدیدنابپذیر هستند و باعث آلودگی محیط‌زیست می‌شوند. از این‌رو مسئله جایگزینی آن‌ها با پلیمرهای زیستی که قابلیت زیست تخریب‌پذیر و سازگاری با محیط‌زیست را داشته باشند ضروری به‌نظر می‌رسد [۲]. بدین‌منظور یکی از بهترین گزینه‌ها، بسته‌بندی‌های خوراکی است که به دو صورت وجود دارد: فیلم‌ها و پوشش‌هایی که از طریق بیوپلیمرهایی مانند پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و لیپیدها با کمک مواد افزودنی غذایی تهیه می‌شوند [۳]. فیلم خوراکی لایه نازک از پیش ساخته شده از مواد خوراکی است که به صورت مجزا رویا بیناجزای مواد غذایی قرار می‌گیرد، درحالی که پوشش‌های خوراکی لایه نازکی از مواد خوراکی است که از طریق پاشش آن بر روی ماده غذایی یا غوطه‌ور کردن ماده غذایی در آن به عنوان یک پوشش روییک محصول غذایی تشکیل می‌شود [۴]. فیلم‌ها و پوشش‌های زیست تخریب‌پذیر خوراکی می‌توانند انتقال اکسیژن، دی‌اکسید کربن، رطوبت، چربی‌ها و ترکیبات طعمی را کنترل کنند و با حفظ کیفیت، ماندگاری محصولات غذایی را افزایش دهند [۵]. استفاده از ژلاتین برای تولید فیلم‌ها به صورت گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است [۶]. ژلاتین در اثر تجزیه شیمیایی کلاژن حاصل از پوست، استخوان یا بافت‌های حیوانات ایجاد می‌شود. این پروتئین‌ها خوراکی و زیست تخریب‌پذیر هستند و برای خواص تشکیل فیلم رئولوژیکی مناسب، در نظر گرفته می‌شود [۷].

فیلم‌های خوراکی تهیه شده از پروتئین‌ها و ویژگی‌های مکانیکی مناسبی داشته اما تراوایی زیادی در برابر رطوبت دارند. در مقابل، فیلم‌های بدست‌آمده از ترکیبات لیپیدی تراوایی پایینی به رطوبت داشته ولی ویژگی‌های مکانیکی ضعیفی را دارا می‌باشند. با ترکیب این دو نوع ماده، فیلم مرکب حاصله از

گردید و نیم ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. محلول حاصل در ۶۰۰۰rpm با اولتراتورکس هموژن شده و توسط فیلتر تحت خلا (مدل TC2000) هوازداپی گردید. نهایتاً محلول فیلم داخل ظرف تفلون با قطر ۱۶ سانتی‌متر ریخته شده و با دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت درون آن (مدل UFLLO) در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند.

#### ۲-۲-۵- تعیین ضخامت فیلم

نمونه‌های فیلم بعد از مشروط شدن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰٪ به مدت دو روز، ضخامتشان با استفاده از میکرومتر (مدل Helios) تعیین شد. اندازه‌گیری در حداقل پنج نقطه از فیلم صورت گرفت. در محاسبات، برای هر نمونه میانگین هر ۵ ضخامت اندازه‌گیری شده لحاظ شد [۱۴].

#### ۲-۲-۶- محتوای رطوبت و حلالیت

قطعات کوچک (۰/۲ گرم) از فیلم بعد از مشروط کردن کافی بریده‌شدند و در ظروف پتری دیشی قرار داده شدند که قبل و بعد از خشک‌کردن در آن توزین شده بودند. میزان رطوبت به‌عنوان یک بخش از افت وزن فیلم در اثر خشک شدن در آن با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد بر مبنای وزن مرطوب گزارش گردید. حلالیت فیلم در آب بر اساس روش گونجاو همکاران اندازه‌گیری شد [۱۵].

$$\text{درصد رطوبت} = (W_0 - W_1 / W_0) \times 100$$

وزن نمونه‌ها قبل از خشک شدن =  $W_0$

وزن نمونه‌ها بعد از خشک شدن =  $W_1$

برای اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌ها سه قطعه از هر نمونه ( $2 \text{ cm}^2$ ) وزن شده و سپس در آن ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند، و در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شدند. سپس نمونه‌ها توسط یک کاغذ صافی صاف و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. میزان باقی‌مانده ماده خشک تعیین شد [۷].

$$\text{حلالیت} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} * 100$$

وزن ماده خشک اولیه فیلم =  $W_1$

وزن ماده خشک فیلم پس از انحلال =  $W_2$

تهیه شد. ژل نانوکیتین با ماده خشک ۱/۵٪ و سایز ۷۰-۵۰ نانومتر از شرکت نانو شیمی یاخته مازندرانو گلیسرول مایع از شرکت سیگما در ایران خریداری شد. همچنین روغن ذرت تجاری حاوی ۱۰۰٪ لیپید، ۱۱/۴۲٪ اسید چرب اشباع شده و ۸۸/۵۷٪ اسیدچرب غیر اشباع از کمپانی فامیلا در ایران تهیه شد. توپین ۸۰ نیز از نمایندگی شرکت مرک در ایران خریداری شد.

#### ۲-۲-۲- روش‌ها

##### ۲-۲-۱- تهیه محلول نانوذرات کیتین

مقدار ۰، ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲ گرم نانوکیتین بر پایه ماده خشک ژلاتین در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی (مدل MS300HS) هم‌زده شدند. سپس در حمام اولتراسوند (مدل Elmasonic S) ۳۰ دقیقه سونیکیت گردیدند.

##### ۲-۲-۲- تهیه محلول ژلاتین

چهار گرم ژلاتین در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس محلول کیتین در داخل محلول ژلاتین ریخته شد. به مدت ۱۰ دقیقه با اولتراتورکس (مدل DRAGON LAB) در ۱۰۰۰۰rpm هم‌زده شد. سوسپانسیون حاصله در ۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ (مدل T4-50cc) شد تا ذرات نامحلول ته‌نشین شوند. بخش رویی آن محلول کیتین-ژلاتین است.

##### ۲-۲-۳- پتانسیل زتا

پتانسیل زتای امولسیون‌ها با استفاده از زتاسایزر (مدل HORIBA SZ-100z) پس از رقیق‌سازی مناسب اندازه‌گیری شد. تمام اندازه‌گیری‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد، و نتایج گزارش شده میانگین حداقل سه قرائت مستقل است [۱۳].

##### ۲-۲-۴- تهیه فیلم امولسیون پیکرینگ

در مرحله بعد ۳۵٪ گلیسرول برحسب وزن ماده خشک به محلول اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. بعد از کاهش دمای مخلوط تا دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد، روغن ذرت یک‌بار با غلظت ۲۰٪ و یک‌بار با غلظت ۳۰٪ بر حسب وزن ماده خشک و ۲ درصد توپین ۸۰ بر حسب وزن روغن به محلول اضافه

۲-۲-۷- نفوذپذیری به بخار آب (WVP<sup>1</sup>)

نفوذپذیری به بخار آب توسط مدل اصلاح شده استاندارد E ASTM ۹۶-۹۵ تعیین گردید. در این روش ویال‌های شیشه‌ای با قطر ۱/۵ سانتی‌متر و عمق ۴ سانتی‌متر با سیلیکاژل پر شد تا رطوبت نسبی داخلی آن‌ها تا صفر درصد کاهش یابد. سپس نمونه‌های فیلم بر روی ویال تثبیت گردیدند. بعد از اندازه‌گیری وزن اولیه ویال‌ها آن‌ها به یک دسیکاتور حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم با رطوبت نسبی ۷۵٪ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد منتقل گردیدند. وزن ویال‌ها در فواصل ۲۴ ساعت به مدت ۷ روز ثبت شد و سرعت عبور بخار آب با توجه به شیب نمودار خطی وزن نمونه‌های فیلم نسبت به زمان محاسبه گردید. نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها طبق معادله زیر ارزیابی شد [۱۲].

$$WVP = \frac{WVTR * L}{\Delta P}$$

$$WVTR = \frac{\Delta m}{\Delta t A}$$

در رابطه فوق  $L$  میانگین ضخامت فیلم و  $\Delta P$  اختلاف فشار بخار آب بین داخل و خارج ویال‌هاست.

## ۲-۲-۸- تعیین زاویه تماس

در این روش قطعات مربعی از فیلم‌ها (۲\*۲ سانتی‌متر مربع) بر روی سطح مشکی قرارداده شدند. سپس ۱۰ میکرولیتر قطره‌ی آب از فاصله مشخص (۱۰ میلی‌متر) بر روی سطح فیلم چکانده شد و در فواصل زمانی تعیین شده تصاویری از جهت‌های معین از قطره روی سطح فیلم با استفاده از دوربین دیجیتال ثبت شد. سپس زاویه تماس قطره با سطح فیلم با استفاده از نرم‌افزار Adobe acrobat pro 2021 محاسبه و میانگین ۳ تکرار از هر نمونه به‌عنوان مقدار نهایی گزارش شد [۱۶].

## ۲-۲-۹- ویژگی‌های مکانیکی

ویژگی‌های کششی فیلم‌ها شامل نیروی کششی (TS<sup>2</sup>)، افزایش طول در نقطه شکست (EB<sup>3</sup>) و مدول یانگ (YM<sup>4</sup>) طبق استاندارد ASTM (۲۰۰۲ b) با استفاده از یک دستگاه

بافت‌سنج بروکفیلد مدل CT3 اندازه‌گیری شد. ابتدا نمونه‌ها به منظور مشروط شدن، به مدت ۲ روز در یک ثابت تعادل دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰٪ قرار گرفتند. سپس نمونه‌های فیلم به‌صورت نوارهایی بریده (۱۰\*۱) و EB، TS و YM توسط دستگاه بافت‌سنج اندازه‌گیری شد [۱۲].

۲-۲-۱۰- آنالیز گرماسنجی پویا افتراقی (DSC<sup>5</sup>)

ویژگی حرارتی فیلم‌ها با استفاده از گرماسنج افتراقی (مدل DSC-500) بررسی شد. ۱۵ میلی‌گرم از نمونه در دامنه دمایی ۳۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایشی ۱۰°C/min تحت نیتروژن حرارت داده شد [۱۷].

## ۲-۲-۱۱- تحلیل آماری

جهت مقایسه تیمارهای مختلف از طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. برای تعیین اختلاف معنی‌داری از آنالیز واریانس یک‌طرفه و برای مقایسه‌ی آن‌ها از آزمون دانکن و نرم‌افزار SPSS ۲۶ استفاده شد. اختلاف معنی‌داری (P ≤ ۰/۰۵) بین میانگین‌ها با آزمون دانکن تعیین شد و مقادیر نهایی به‌عنوان میانگین ± انحراف معیار ثبت شد.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- پتانسیل زتا

پتانسیل زتا می‌تواند نیروی دافعه یا جاذبه بین ذرات را اندازه‌گیری کند. هرچه قدر مطلق پتانسیل بیشتر باشد، سیستم امولسیون پایدارتر است و احتمال تجمع آن کمتر است [۱۸]. پتانسیل زتا امولسیون‌های پیکرینگ در جدول ۱ نشان داده شده است. بار الکتریکی سطحی قطرات در تمام نمونه‌های مورد بررسی منفی و در گستره ۴- تا ۱۳- میلی‌ولت نوسان می‌کند. با افزایش غلظت نانو ذرات کیتین پتانسیل زتا افزایش یافت و بیشترین پایداری در امولسیون حاوی ۰/۵ گرم در گرم و روغن ۲۰٪ مشاهده شد. سان و همکاران (۲۰۱۹) در بررسی استفاده از نانوذرات کیتین و ذرات کلئیدی ژئین به‌عنوان تثبیت‌کننده پیکرینگ امولسیون گزارش کردند که با افزایش محتوای کمپلکس نانوذرات کیتین و ذرات ژئین، پتانسیل زتا افزایش یافت که نتایج ما با آن مطابقت داشت [۱۹].

1. Permeability water vapor
2. Ultimate Tensile Strength
3. Elongation to Break
4. Young modulus

5. Differential scanning calorimetry

**Table 1** Zeta potential of edible gelatin films with different ratios of nanochitin and oil

| Sample Film   | Zeta potential (mV)      |
|---|--------------------------|
| Gelatin mixture containing 20% oil                        | -5.8±0.23 <sup>ef</sup>  |
| Gelatin emulsion containing 80 tween and 20% oil          | -6.9±0.21 <sup>c</sup>   |
| Gelatin emulsion containing 0.2gr/gr N-chitin and 20% oil | -13.5±0.11 <sup>ab</sup> |
| Gelatin emulsion containing 0.5gr/gr N-chitin and 20% oil | -13.9±0.19 <sup>a</sup>  |
| Gelatin emulsion containing 1 gr/gr N-chitin and 20% oil  | -11.8±0.25 <sup>bc</sup> |
| Gelatin emulsion containing 2 gr/gr N-chitin and 20% oil  | -9.5±0.32 <sup>d</sup>   |
| Gelatin mixture containing 30% oil                        | -4.9±0.17 <sup>f</sup>   |
| Gelatin emulsion containing twine 80 and 30% oil          | -5.2±0.35 <sup>ef</sup>  |
| Gelatin emulsion containing 0.2gr/gr N-chitin and 30% oil | -10.5±0.15 <sup>cd</sup> |
| Gelatin emulsion containing 0.5 gr/gr N-ctin and 30% oil  | -12.0±0.28 <sup>bc</sup> |
| Gelatin emulsion containing 1 gr/gr N-chitin and 30% oil  | -11.5±0.12 <sup>c</sup>  |
| Gelatin emulsion containing 2 gr/gr N-chitin and 30% oil  | -8.9±0.14 <sup>d</sup>   |

\*Values with similar superscripts have no significant difference( $p > 0.05$ )

بین ۰/۰۹ و ۰/۱۲ میکرومتر در نوسان بود. نتایج این بررسی با مطالعات داماک و همکاران (۲۰۱۸) که به بررسی خصوصیات فیلم ژلاتین به روش پیکرینگ امولسیون حاوی هسپردین پرداخته بودند مطابقت داشت [۶].

### ۳-۲- ضخامت فیلم‌ها

جدول ۲ تاثیر غلظت‌های مختلف نانوکیتین و روغن ذرت را بر ضخامت فیلم‌های ژلاتینی نشان می‌دهد. طبق این نتایج غلظت‌های مختلف نانوکیتین و روغن ذرت تاثیر معنی‌داری بر روی ضخامت فیلم نداشته است ( $P \geq 0.05$ ). ضخامت فیلم‌ها

**Table 2** Thickness of edible gelatin films with different ratios of nanochitin and oil

| Sample Film   | Thickness(Mm)     |
|---|-------------------|
| Gelatin film containing 20% oil                     | 0.12 <sup>a</sup> |
| Twin 80 gelatin film containing 20% oil             | 0.12 <sup>a</sup> |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 0.10 <sup>a</sup> |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 0.11 <sup>a</sup> |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 0.10 <sup>a</sup> |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 0.12 <sup>a</sup> |
| Gelatin film containing 30% oil                     | 0.12 <sup>a</sup> |
| Twin 80 gelatin film containing 30% oil             | 0.10 <sup>a</sup> |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 0.09 <sup>a</sup> |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 0.11 <sup>a</sup> |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 0.09 <sup>a</sup> |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 0.10 <sup>a</sup> |

\*Values with similar superscripts have no significant difference( $p > 0.05$ )

بیشتر از ۲۰٪ منجر به افزایش محتوای رطوبت فیلم شد که می‌تواند نتیجه ناپیوستگی در ماتریس پلیمر ژلاتین یا عدم پخش همگن در ماتریس پلیمری باشد [۱۲]. همچنین تفاوت معنی‌داری بین رطوبت فیلم‌های حاوی نانوکیتین در غلظت‌های متفاوت با روغن ۳۰٪ مشاهده نشد. صحرایی و همکاران نتایج مشابهی را به عنوان تاثیر روغن ذرت بر خواص فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین حاوی نانوکیتین گزارش دادند.

نتایج ارزیابی حلالیت فیلم ژلاتین حاوی نانوکیتین و روغندر جدول ۳ درج شده‌است. طبق این نتایج می‌توان دریافت که فیلم خالص ژلاتینی یک فیلم آبدوست با تمایل زیاد به حل شدن در آب است. با افزایش غلظت نانوکیتین در این فیلم

### ۳-۳- محتوای رطوبت و حلالیت

رطوبت و حلالیت فیلم ژلاتینی حاوی نانوذرات کیتین و روغن در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که به کاربرد نانوذرات کیتیندر فیلم ژلاتین باعث کاهش محتوای رطوبت نسبت به فیلم کنترل (فیلم بدون نانوذرات) و فیلم حاوی توتین می‌شود. اما تفاوت معنی‌داری بین محتوای رطوبت فیلم‌های ژلاتینی خالص و حاوی توتین جز در فیلم حاوی ۲ گرم در گرم نانوکیتین و روغن ۲۰٪ وجود ندارد. همانطور که مشاهده می‌شود افزودن روغن در فیلم در غلظت ۲۰٪ باعث کاهش محتوای رطوبت آن گردید. از طرفی، غلظت‌های مازاد روغن

نتایج این بررسی نشان داد که افزودن روغن در فیلم ژلاتین/نانوکتین اثر قابل توجهی بر حلالیت آن داشت و افزایش نسبت روغن به ماده خشک فیلم باعث حلالیت کمتر فیلم‌ها در آب گردید. در نتیجه فیلم‌های ژلاتینی حاوی ۳۰٪ روغن دارای حلالیت کمتری در مقایسه با فیلم‌های حاوی ۲۰٪ روغن بودند. همچنین کمترین میزان حلالیت نیز مربوط به فیلم ژلاتین با ۲ گرم در گرم نانوکتین حاوی ۳۰٪ روغن بود.

حلالیت آن کم می‌شود. با ورود نانوذرات در فرمولاسیون فیلم با افزایش تعامل بین زنجیره‌های پلیمری و نانوذرات، حلالیت کاهش می‌یابد. صحرایی و همکاران (۲۰۱۷) از نانوکتین در فیلم نانوکامپوزیت ژلاتین استفاده کردند و دریافتند که حلالیت فیلم‌های نانوکامپوزیتی با اضافه کردن نانوکتین کاهش می‌یابد. کاهش حلالیت فیلم‌های نانوکامپوزیتی می‌تواند نتیجه تعامل زنجیره ژلاتین تقویت شده و نانوکتین باشد که منجر به ساختار فشرده‌تر و حلالیت کمتر در آب می‌شود [۱۲].

**Table 3** Moisture and Solubility of edible gelatin films with different ratios of nanochitin and oil

| Sample Film   | Moisture(%)              | Solubility (%)           |
|---|--------------------------|--------------------------|
| Gelatin film containing 20% oil                     | 22.46±3.6 <sup>ab</sup>  | 30.43±1.21 <sup>ab</sup> |
| Twin 80 gelatin film containing 20% oil             | 22.39±0.7 <sup>ab</sup>  | 31.20±1.04 <sup>a</sup>  |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 20.55±2.4 <sup>ab</sup>  | 25.47±1.51 <sup>cd</sup> |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 20.08±0.4 <sup>ab</sup>  | 23.62±3.19 <sup>cd</sup> |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 16.52±5.3 <sup>bc</sup>  | 23.20±3.44 <sup>de</sup> |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 13.27±4.3 <sup>c</sup>   | 19.28±0.81 <sup>f</sup>  |
| Gelatin film containing 30% oil                     | 24.65±2.6 <sup>a</sup>   | 26.52±2.04 <sup>cd</sup> |
| Twin 80 gelatin film containing 30% oil             | 22.69±6.2 <sup>a</sup>   | 27.27±2.97 <sup>bc</sup> |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 19.52±0.58 <sup>ab</sup> | 21.25±2.02 <sup>ef</sup> |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 19.46±0.63 <sup>ab</sup> | 20.27±0.61 <sup>ef</sup> |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 20.37±1.91 <sup>ab</sup> | 18.75±1.90 <sup>f</sup>  |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 21.32±1.15 <sup>ab</sup> | 17.83±1.03 <sup>f</sup>  |

\*Values with similar superscripts have no significant difference (p > 0.05)

پلیمری و تعامل با آن‌ها، نفوذپذیری فیلم را کاهش دهند [۲۰] و [۲۱]. این یافته‌ها مطابق با نتایج مطالعات کانمانی و همکاران (۲۰۱۴) بود که خواص فیلم‌های نانوکامپوزیت ژلاتین حاوی نانوذرات نقره و نانوذرات رس را بررسی کردند و دریافتند خاصیت بازدارندگی بخار آب پس از افزودن این نانوذرات بهبود یافت [۲۲]. همچنین افزایش غلظت روغن تا غلظت ۳۰٪ نسبت به غلظت ۲۰٪ روغن باعث کاهش نفوذپذیری به بخار آب شد. مشابه این نتایج توسط عمران و همکاران (۲۰۱۲)، آسودوفانی و همکاران (۲۰۱۵) مشاهده شد.

### ۳-۴- نفوذپذیری به بخار آب

خصوصیات بازدارندگی فیلم‌های امولسیون ژلاتین در برابر بخار آب در جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که افزودن نانوکتین در ساختار فیلم ویژگی بازدارندگی به بخار آب فیلم‌ها را افزایش داده است. مطالعات متعددی در مورد تأثیر نانوذرات بر نفوذپذیری بخار آب فیلم‌های نانو کامپوزیت منجر به این نتیجه شد که نانوذرات می‌توانند از طریق ایجاد یک مسیر عبور طاقت فرسا در طول فیلم و افزایش انسجام پلیمر با پر کردن فضاهای حجم آزاد بین زنجیره‌های

**Table 4** WVP of edible gelatin films with different ratios of nanochitin and oil

| Sample Film   | Water vapor permeability (gmm <sup>-2</sup> pa <sup>-1</sup> day <sup>-1</sup> *10 <sup>-4</sup> ) |
|---|--|
| Gelatin film containing 20% oil                     | 5.60±0.03 <sup>a</sup>   |
| Twin 80 gelatin film containing 20% oil             | 5.41±0.10 <sup>a</sup>   |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 4.76±0.14 <sup>b</sup>   |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 4.38±0.11 <sup>cd</sup>  |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 4.32±0.02 <sup>cd</sup>  |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 4.27±0.06 <sup>cd</sup>  |
| Gelatin film containing 30% oil                     | 4.45±0.14 <sup>c</sup>   |
| Twin 80 gelatin film containing 30% oil             | 4.16±0.14 <sup>d</sup>   |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 3.87±0.11 <sup>e</sup>   |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 3.81±0.02 <sup>e</sup>   |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 3.40±0.29 <sup>f</sup>   |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 3.09±0.01 <sup>g</sup>   |

\*Values with similar superscripts have no significant difference (p > 0.05)

آب، آبریزی بیشتر سطح فیلم را نشان می‌دهد. نانوکیتین می‌تواند پیوندهای آمیدی و هیدروژنی با زنجیره‌های پروتئینی ایجاد کند و احتمالاً باعث کاهش گروه‌های آزاد آبدوست و افزایش انسجام در سطح فیلم مبتنی بر ژلاتین می‌شود، که به نوبه خود آبریزی سطح را افزایش می‌دهد [۲۰]. افزودن روغن ذرت به میزان ۳۰٪ نسبت به مقدار روغن ۲۰٪ باعث آبریزی بیشتر شد. پردا و همکاران (۲۰۱۲) در مطالعه‌ای به بررسی فیلم امولسیون خوراکی کیتوزان و روغن زیتون پرداختند که گزارش کردند افزایش غلظت روغن زیتون باعث افزایش مقادیر زاویه تماس می‌شود [۲۵]. همچنین اجاق و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند ترکیب روغن‌های اسانسی دارچین در فیلم‌های کیتوزان منجر به کاهش آبدوستی فیلم‌های کامپوزیت می‌شود که به از دست دادن گروه‌های عملکردی آزاد نسبت داده می‌شود [۲۶]. بیشترین زاویه تماس قطره آب با فیلم مربوط به فیلم ژلاتینی حاوی ۲ گرم در گرم نانوکیتین حاوی روغن ۳۰٪ و کمترین زاویه تماس مربوط به فیلم ژلاتینی حاوی توئین ۸۰ حاوی روغن ۲۰٪ بود.

این محققین نشان دادند که با افزایش قطرات روغن، نفوذپذیری به دلیل خاصیت آبریز قطرات روغن کاهش می‌یابد [۲۳ و ۲۴]. بیشترین میزان بازدارندگی در نمونه فیلم ژلاتینی حاوی ۲ گرم در گرم نانوکیتین با غلظت روغن ۳۰٪ مشاهده شد و کمترین میزان بازدارندگی به نفوذپذیری مربوط به فیلم ژلاتینی حاوی روغن ۲۰٪ بود. همچنین تفاوت معنی‌داری بین فیلم کنترل و فیلم حاوی غلظت‌های متفاوت نانوکیتین وجود دارد، و میان نمونه‌های فیلم ژلاتینی حاوی نانوکیتین با غلظت ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در گرم با روغن ۲۰٪ تفاوت معنی‌داری وجود نداشت و فیلم‌های حاوی غلظت روغن ۲۰ و ۳۰٪ روغن تفاوت معنی‌داری با یکدیگر داشتند ( $P \leq 0.05$ ).

### ۳-۵- زاویه تماس

نتایج آنالیز زاویه تماس قطره آب بر روی سطح فیلم جهت بررسی آبریزی سطحی فیلم در جدول ۵ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود افزودن نانوکیتین به فیلم ژلاتینی باعث افزایش زاویه تماس گردید. زاویه تماس بیشتر فیلم با قطره

**Table 5** contact angle of edible gelatin films with different ratios of nanochitin and oil

| Sample Film   | contact angle (°)        |
|---|--------------------------|
| Gelatin film containing 20% oil                     | 82.48±0.77 <sup>f</sup>  |
| Twin 80 gelatin film containing 20% oil             | 76.38±0.73 <sup>h</sup>  |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 84.55±0.11 <sup>e</sup>  |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 87.93±0.21 <sup>d</sup>  |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 90.66±0.78 <sup>c</sup>  |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 92.60±0.40 <sup>b</sup>  |
| Gelatin film containing 30% oil                     | 85.03±0.14 <sup>e</sup>  |
| Twin 80 gelatin film containing 30% oil             | 80.53±0.71 <sup>g</sup>  |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 90.62±0.66 <sup>c</sup>  |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 90.92±0.54 <sup>c</sup>  |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 93.51±0.29 <sup>ab</sup> |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 94.31±0.43 <sup>a</sup>  |

\*Values with similar superscripts have no significant difference ( $p > 0.05$ )

۱ گرم در گرم میزان مقاومت کششی کاهش یافت. نتایج مشابهی در مورد مدول یانگ بدست آمد که با افزایش غلظت نانوکیتین تا ۰/۵ گرم در گرم موجب کاهش مدول یانگ شد. به همین ترتیب چانگ و همکاران (۲۰۱۰) دریافتند مقاومت کششی فیلم‌های کامپوزیت نشاسته سیب‌زمینی حاوی نانوذرات کیتین با افزایش محتوای ماده پرکننده تا ۶٪ افزایش یافته و سپس با بیش از ۶٪ نانوذرات کیتین، کاهش می‌یابد [۲۸]. درصدافزایش طول تا نقطه پارگی با افزایش غلظت نانوکیتین افزایش یافت. در نمونه های فیلم با روغن ۳۰٪ مقاومت

### ۳-۶- خواص مکانیکی

به‌طورکلی مقاومت مکانیکی و قابلیت انعطاف‌پذیری دو پارامتر اساسی برای بسته‌بندی مواد غذایی است زیرا باید در برابر فشارهای خارجی مقاومت کرده و یکپارچگی ساختاری آن‌ها را در طی بسته‌بندی، حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی حفظ کند [۲۷]. ویژگی‌های مکانیکی فیلم ژلاتینی حاوی نانوذرات کیتین با غلظت‌های متفاوت روغن در جدول ۶ نشان داده شده است. با افزایش غلظت نانوذرات کیتین با میزان غلظت روغن ۲۰٪، مقاومت کششی افزایش یافت اما با افزایش غلظت نانوکیتین تا

حاوی توئین دارای اختلاف معنی‌داری هستند. نمونه فیلم ژلاتینی با ۲ گرم در گرم نانوکیتین با روغن ۳۰٪ بیشترین درصد افزایش طول تا نقطه پارگی را نشان داد که نسبت به نمونه فیلم ژلاتینی کنترل و فیلم حاوی توئین با روغن ۳۰٪ اختلاف معنی‌داری دارد ( $P \leq 0.05$ ). همچنین بین نمونه‌های فیلم با غلظت روغن ۲۰٪ و ۳۰٪ در EB اختلاف معنی‌داری وجود دارد. فیلم ژلاتینی حاوی ۰/۵ گرم در گرم نانوکیتین با روغن ۳۰٪ بیشترین میزان مدول یانگ را نشان داد و با نمونه کنترل و حاوی توئین با روغن ۲۰٪ و ۳۰٪ اختلاف معنی‌داری را نشان داد ( $P \leq 0.05$ ). خصوصیات مکانیکی فیلم، توزیع فعل و انفعالات بین و درون مولکولی را اثبات می‌کند، بنابراین این پدیده بر ویژگی فیلم تأثیر زیادی دارد.

کششی و مدول یانگ نسبت به میزان غلظت روغن ۲۰٪ کاهش پیدا کرد که نشان دهنده کاهش سفتی فیلم است. با توجه به این‌که ژلاتینیک پلیمر آبدوست ناسازگار با روغن تشکیل می‌دهد، پیش بینی می‌شود که مولکول‌های روغن باعث ایجاد فضاهای آزاد بین زنجیره‌های ژلاتین شده و باعث کاهش انسجام ماتریس می‌شوند [۱۲]. بنابراین، فیلم‌های حاوی روغن ۳۰٪ نسبت به فیلم‌های دارای روغن ۲۰٪ دارای EB بیشتر و TS و EM کمتری بودند که با نتایج مطالعات شی و همکاران (۲۰۱۶) مطابقت داشت [۱۳]. همچنین فیلم ژلاتینی حاوی ۰/۵ گرم در گرم نانوکیتین حاوی روغن ۲۰٪ دارای بیشترین مقاومت کششی است که با نمونه فیلم ژلاتینی حاوی ۰/۵ گرم در گرم نانوکیتین حاوی روغن ۳۰٪ اختلاف معنی‌داری ندارد ( $P \geq 0.05$ ). اما با نمونه فیلم ژلاتینی کنترل و فیلم

**Table 5** Mechanical properties of edible gelatin films with different ratios of nanochitin and oil

| Sample Film   | (MPa) UTS                   | EB(%)                    | (MPa) EM                    |
|---|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Gelatin film containing 20% oil                     | 4203.33±64.29 <sup>l</sup>  | 10.30±0.81 <sup>l</sup>  | 7867.21±76.19 <sup>d</sup>  |
| Twin 80 gelatin film containing 20% oil             | 5307.67±44.65 <sup>c</sup>  | 32.46±1.76 <sup>f</sup>  | 8341.41±21.46 <sup>d</sup>  |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 5701.00±56.93 <sup>b</sup>  | 33.13±1.80 <sup>ef</sup> | 9361.68±81.12 <sup>c</sup>  |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 5954.33±55.82 <sup>a</sup>  | 35.30±2.40 <sup>e</sup>  | 11878.66±37.42 <sup>a</sup> |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 5245.33±41.01 <sup>d</sup>  | 45.83±2.38 <sup>d</sup>  | 9617.41±63.25 <sup>c</sup>  |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 5058.67±13.05 <sup>f</sup>  | 75.10±2.52 <sup>b</sup>  | 9136.21±83.29 <sup>c</sup>  |
| Gelatin film containing 30% oil                     | 4884.33±12.50 <sup>gh</sup> | 26.29±1.39 <sup>h</sup>  | 6326.85±53.11 <sup>f</sup>  |
| Twin 80 gelatin film containing 30% oil             | 4906.67±67 <sup>g</sup>     | 30.49±0.89 <sup>g</sup>  | 6747.34±20.51 <sup>f</sup>  |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 5168.33±17.55 <sup>c</sup>  | 28.47±2.21 <sup>gh</sup> | 7289.27±33.27 <sup>e</sup>  |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 5910.67±27.22 <sup>a</sup>  | 34.83±2.45 <sup>e</sup>  | 10254.06±13.29 <sup>b</sup> |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 4831.33±11.06 <sup>h</sup>  | 52.52±2.41 <sup>c</sup>  | 9141.96±30.82 <sup>c</sup>  |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 4372.00±9.16 <sup>i</sup>   | 82.30±1.41 <sup>a</sup>  | 9051.02±25.62 <sup>c</sup>  |

\*Values with similar superscripts have no significant difference ( $p > 0.05$ ).

(۲۰۱۴) مطابقت دارد. آنها اثبات کردند که افزایش محتوای کیتوزان در فیلم‌های ژلاتینی باعث افزایش دمای ذوب و آنتالپی می‌شود [۳۰]. افزودن نانو کیتین تا ۰/۵ گرم در گرم نقطه ذوب را تا افزایش داد و بعد از آن با افزودن نانوکیتین نقطه ذوب کاهش یافت. کاهش نقطه ذوب در غلظت‌های بالاتر نانوذرات می‌تواند مربوط به مکانیسم نسبتاً پیچیده‌ای باشد. افزایش نانوکیتین می‌تواند باعث افزایش پیوندهای هیدروژنی شود که باعث افزایش ویسکوزیته و انرژی فعال برای انتشار می‌شوند. این می‌تواند باعث کاهش حرکت زنجیره‌های پلیمری شود که به نوبه خود باعث کاهش هسته و رشد کریستال می‌شود [۲۱]. افزایش غلظت روغن تا ۳۰٪ نسبت به غلظت ۲۰٪ ویژگی‌های حرارتی را بهبود نبخشید و نقطه ذوب و آنتالپی کاهش یافت. دلیل این امر ممکن است پراکندگی ناهمگن روغن اضافی در ماتریس پلیمر و افزایش تحرک زنجیره‌ها توسط اثر پلاستیک کردن روغن‌ها باشد [۱۲].

### ۳-۷- آنالیز حرارتی

اندوترمیک به عنوان دمای ذوب ( $T_m$ ) در نظر گرفته می‌شود. یکی از دلایل اصلی مقاومت حرارتی فیلم‌های ژلاتینی، محتوای اسیدهای آمینه هیدروکسی پرولین و پرولین در ساختار مارپیچ سه گانه ژلاتین است [۲۹]. همانطور که می‌توان از ترموگرام‌ها دریافت، اضافه کردن نانوذرات به فیلم‌های ژلاتینی باعث تغییر ویژگی‌های حرارتی آن‌ها شد. افزودن نانوکیتین نقطه ذوب و آنتالپی ذوب فیلم‌های ژلاتینی را نسبت به فیلم ژلاتینی خالص و فیلم دارای توئین افزایش داد که با توجه به سازگاری مناسب و خاصیت پر کردن نانوذرات با ژلاتین قابل توجیه است. چانگ و همکاران (۲۰۱۰) با اعمال نانوکیتین در پلیمر نشاسته به نتایج مشابهی رسیدند. آن‌ها دریافتند که بهبود اثر نانوکیتین، به تعامل آن با مولکول‌های نشاسته و پر کردن فضاهای آزاد بین زنجیره‌های مجاور مربوط می‌شود [۲۸]. همچنین نتایج ما با یافته‌های جرییدی و همکاران



**Table 3** Thermal properties of edible gelatin films with different ratios of nanochitin and oil

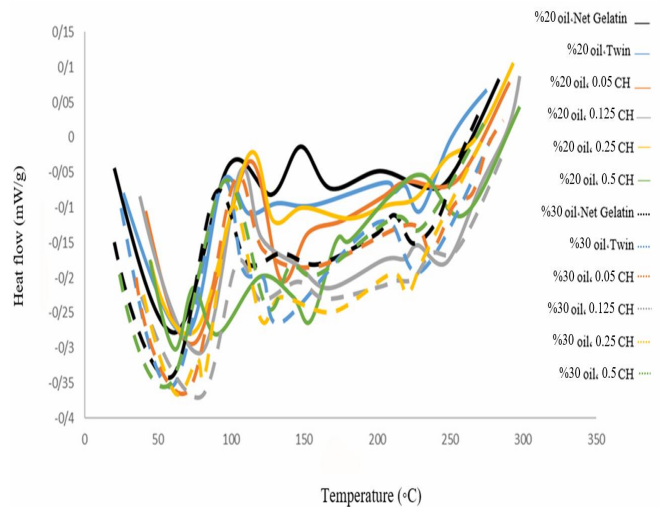
| Sample Film   | T <sub>m</sub> (°C)     | ΔH <sub>m</sub> (J/g)   |
|---|-------------------------|-------------------------|
| Gelatin film containing 20% oil                     | 61.57±1.7 <sup>f</sup>  | 18.31±0.7 <sup>hi</sup> |
| Twin 80 gelatin film containing 20% oil             | 65.45±0.8 <sup>cd</sup> | 19.65±1.5 <sup>h</sup>  |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 72.22±2.1 <sup>b</sup>  | 98.77±1.3 <sup>c</sup>  |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 20% oil | 79.96±1.3 <sup>a</sup>  | 149.27±0.3 <sup>a</sup> |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 67.42±1.6 <sup>c</sup>  | 119.16±1.5 <sup>b</sup> |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 20% oil  | 64.65±0.7 <sup>de</sup> | 101.56±1.2 <sup>c</sup> |
| Gelatin film containing 30% oil                     | 57.29±1.9 <sup>g</sup>  | 10.26±1.6 <sup>i</sup>  |
| Twin 80 gelatin film containing 30% oil             | 58.31±1.2 <sup>g</sup>  | 15.94±0.4 <sup>i</sup>  |
| Gelatin film 0.2gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 67.53±2.2 <sup>c</sup>  | 79.55±0.9 <sup>e</sup>  |
| Gelatin film 0.5gr/gr Nanochitin containing 30% oil | 73.70±1.2 <sup>b</sup>  | 90.71±1.3 <sup>d</sup>  |
| Gelatin film 1 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 64.53±0.7 <sup>de</sup> | 67.25±1.7 <sup>f</sup>  |
| Gelatin film 2 gr/gr Nanochitin containing 30% oil  | 62.56±0.5 <sup>ef</sup> | 52.42±0.6 <sup>g</sup>  |

\*Values with similar superscripts have no significant difference ( $p > 0.05$ )

افزایش بیشتر نانوکیتین نقطه ذوب و آنتالپی کاهش پیدا کرد همچنین روغن با غلظت ۳۰٪ باعث بهبود خواص حرارتی نشد و نقطه ذوب و آنتالپی کاهش پیدا کرد. نتایج آزمایش مکانیکی نشان داد افزایش نانوذرات کیتین تا ۰/۵ گرم در گرمی می تواند UTS و EM را بهبود بخشد اما با افزایش بیشتر غلظت نانوکیتین منجر به کاهش UTS و EM شد در صورتی که EB تقویت شد، اما میزان ۳۰٪ روغن ذرت نسبت به ۲۰٪ باعث کاهش UTS و EM فیلم ها شد. بنابراین ترکیب نانوکیتین در فیلم ژلاتینیا محتوای روغن ۲۰٪ باعث بهبود خواص مکانیکی فیلم ها می شود. همچنین با افزایش میزان غلظت نانوکیتین خواص آبریزی فیلم افزایش یافت و افزودن روغن ذرت به میزان ۳۰٪ نسبت به مقدار روغن ۲۰٪ باعث آبریزی بیشتر شد که با نتایج بدست آمده از آزمایش رطوبت، حلالیت و بازدارندگی بخار آب مطابقت دارد. باتوجه به نتایج این مطالعه فیلم های ژلاتینی که به روش امولسیون پیکرینگ توسط نانوذرات کیتین تثبیت شدند از خواص کلی قابل قبولی برای استفاده در بسته بندی مواد غذایی برخوردار هستند و می توانند منجر به بهبود خواص فیزیکی فیلم ژلاتین شوند.

#### ۵- منابع

- [1] Zahedi, Y., Sedaghat, N. and Ghanbarzadeh, B. 2012. Physical Properties of edible emulsified films from pistachio oil cake globulin protein and stearic acid. Iranian journal of food science and technology 33: 47-57.
- [2] Briassoulis, D. and Giannoulis, A. 2018. Evaluation of the functionality of bio-based



**Fig 1** Thermal analysis curve of gelatin emulsion film with different ratios of nanochitin and oil

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، فیلم های ژلاتینی با درصد های متفاوت نانوذرات کیتین و حاوی دو غلظت متفاوت روغن (۲۰٪، ۳۰٪) به روش پیکرینگ امولسیون تهیه شدند. امولسیون ژلاتینی حاوی ۰/۵ گرم در گرم نانوکیتین پایداری بیشتری نسبت به سایر نمونه ها از خود نشان داد. میزان رطوبت، حلالیت و نفوذپذیری به بخار آب با افزایش نانوکیتین کاهش یافت و می توان نتیجه گرفت تمایل فیلم ها به سمت آب کاهش پیدا کرده است. اگرچه با افزایش میزان غلظت روغن تا ۳۰٪ محتوای رطوبت افزایش پیدا کرد ولی حلالیت و نفوذپذیری به بخار آب کاهش یافت. در ادامه خصوصیات حرارتی فیلم های حاوی نانوکیتین بهبود یافته است زیرا افزودن نانوکیتین تا ۰/۵ گرم در گرم، منجر به افزایش دمای ذوب و آنتالپیشد ولی با

- oil on physical, thermal, and antifungal properties of gelatin-based nanocomposite films containing nano chitin. *LWT-Food Science and Technology* 76: 33-39.
- [13] Shi, W. J., Tang, C. H., Yin, S. W., Yin, Y., Yang, X. Q., Wu, L. Y. and Zhao, Z. G. 2016. Development and characterization of novel chitosan emulsion films via pickering emulsions incorporation approach. *Food Hydrocolloids* 52: 253-264.
- [14] Lee, J. H., Song, N. B., Jo, W. S. and Song, K. B. 2014. Effects of nano - clay type and content on the physical properties of sesame seed meal protein composite films. *International journal of food science & technology* 49(8): 1869-1875.
- [15] Gounga, M. E., Xu, S. Y. and Wang, Z. 2007. Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. *Journal of Food Engineering* 83(4): 521-530.
- [16] Liu, F., Antoniou, J., Li, Y., Ma, J. and Zhong, F. 2015. Effect of sodium acetate and drying temperature on physicochemical and thermomechanical properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids* 45: 140-149.
- [17] De Carvalho, R. A. and Grosso, C. R. F. 2004. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. *Food hydrocolloids*, 18(5):717-726.
- [18] Xu, Y., Chu, Y., Feng, X., Gao, C., Wu, D., Cheng, W. and Tang, X. 2020. Effects of zein stabilized clove essential oil Pickering emulsion on the structure and properties of chitosan-based edible films. *International journal of biological macromolecules* 156: 111-119.
- [19] Sun, G., Zhao, Q., Liu, S., Li, B. and Li, Y. 2019. Complex of raw chitin nanofibers and zein colloid particles as stabilizer for producing stable pickering emulsions. *Food Hydrocolloids* 97: 105178.
- [20] Rubentheren, V., Ward, T. A., Chee, C. Y. and Tang, C. K. 2015. Processing and analysis of chitosan nanocomposites reinforced with chitin whiskers and tannic acid as a crosslinker. *Carbohydrate polymers* 115: 379-387.
- [21] Shankar, S., Reddy, J. P., Rhim, J. W. and Kim, H. Y. (2015). Preparation, characterization, and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan food packaging films. *Polymer Testing* 69: 39-51.
- [3] Milani, J. M. and Tirgarian, B. 2020. An overview of edible protein-based packaging: Main sources, advantages, drawbacks, recent progressions and food applications. *Journal of Packaging Technology and Research* 4(1): 103-115.
- [4] Falguera, V., Quintero, J. P., Jiménez, A., Muñoz, J. A. and Ibarz, A. 2011. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology* 22(6): 292-303.
- [5] Ghasemloo, R., Khaksar, R., Mardani, T., Shahnia, M. and Rashedi, H. 2012. Preparation and study of biodegradable antimicrobial biofilm packaging based on corn starch. *Iranian Journal of Nutrition Sciences and Food Industry*, 5: 115-123.
- [6] Dammak, I., Lourenço, R. V. and do Amaral Sobral, P. J. 2018. Active gelatin films incorporated with pickering emulsions encapsulating hesperidin: Preparation and physicochemical characterizations. *Journal of food engineering* 240: 9-20.
- [7] Sahraee, S., Milani, J. M., Ghanbarzadeh, B. and Hamishehkar, H. 2017. Physicochemical and antifungal properties of bio-nanocomposite film based on gelatin-chitin nanoparticles. *International journal of biological macromolecules* 97: 373-381
- [8] Calabrese, V., Courtenay, J. C., Edler, K. J. and Scott, J. L. 2018. Pickering emulsions stabilized by naturally derived or biodegradable particles. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 12: 83-90.
- [9] Yuan, D. B., Hu, Y. Q., Zeng, T., Yin, S. W., Tang, C. H. and Yang, X. Q. 2017. Development of stable Pickering emulsions/oil powders and Pickering HIPes stabilized by gliadin/chitosan complex particles. *Food & function* 8(6): 2220-2230.
- [10] Kolahi, P. and Shekarchizadeh, H. 2018. Pickering emulsion and its application in food industry. 2nd International Congress and 25th National Congress of Food Science and Technology of Iran, Sari.
- [11] Li, M. F., He, Z. Y., Li, G. Y., Zeng, Q. Z., Su, D. X., Zhang, J. L. and He, S. 2019. The formation and characterization of antioxidant pickering emulsions: Effect of the interactions between gliadin and chitosan. *Food hydrocolloids* 90: 482-489.
- [12] Sahraee, S., Milani, J. M., Ghanbarzadeh, B. and Hamishehkar, H. 2017. Effect of corn

- and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry* 122: 161–166.
- [27] Yang, L. and Paulson, A. T. 2000. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. *Food research international* 33(7): 571-578.
- [28] Chang, P. R., Jian, R., Yu, J. and Ma, X. 2010. Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles. *Carbohydrate polymers* 80(2): 420-425.
- [29] Khedri, S., Sadeghi, E., Rouhi, M., Delshadian, Z., Mortazavian, A. M., de Toledo Guimarães, J. and Mohammadi, R. 2021. Bioactive edible films: Development and characterization of gelatin edible films incorporated with casein phosphopeptides. *LWT* 138: 110649.
- [30] Jridi, M., Hajji, S., Ayed, H. B., Lassoued, I., Mbarek, A., Kammoun, M. and Nasri, M. 2014. Physical, structural, antioxidant and antimicrobial properties of gelatin–chitosan composite edible films. *International journal of biological macromolecules* 67: 373-379.
- nanocomposite films. *Carbohydrate polymers* 117: 468-475.
- [22] Kanmani, P. and Rhim, J. W. 2014. Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay. *Food Hydrocolloids* 35: 644-652.
- [23] Imran, M., Revol-Junelles, A. M., René, N., Jamshidian, M., Akhtar, M. J., Arab-Tehrany, E. and Desobry, S. 2012. Microstructure and physico-chemical evaluation of nano-emulsion-based antimicrobial peptides embedded in bioactive packaging films. *Food Hydrocolloids* 29(2): 407-419.
- [24] Acevedo-Fani, A., Salvia-Trujillo, L., Rojas-Graü, M. A. and Martín-Belloso, O. 2015. Edible films from essential-oil-loaded nanoemulsions: Physicochemical characterization and antimicrobial properties. *Food hydrocolloids* 47: 168-177.
- [25] Pereda, M., Amica, G. and Marcovich, N. E. 2012. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. *Carbohydrate polymers*, 87(2): 1318-1325.
- [26] Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H. and Hosseini, S. M. H. 2010. Development



## Preparation of Gelatin emulsion films by emulsion pickering method containing Chitin nanoparticles

Yousefi Hezari, S. <sup>1</sup>, Mohammadzadeh Milani, J. <sup>2\*</sup>, Motamedzadegan, A. <sup>2</sup>, Sahraei, S. <sup>3</sup>

1. Ms.C.Student of Department of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University.
2. Professor, Department of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University.
3. Postdoctoral student, Department of Food Science and Technology, University of Tabriz.

| ARTICLE INFO  | ABSTRACT  |
|---|---|
| <p><b>Article History:</b></p> <p>Received 2021/ 07/ 20<br/>Accepted 2021/ 10/ 25</p> <hr/> <p><b>Keywords:</b></p> <p>Pickering emulsion,<br/>Gelatin,<br/>Edible film,<br/>Nanochitin.</p> <hr/> <p><b>DOI:</b> 10.52547/fsct.18.120.24<br/><b>DOR:</b> 20.1001.1.20088787.1400.18.120.25.7</p> <hr/> <p>*Corresponding Author E-Mail:<br/><a href="mailto:jmilany@yahoo.com">jmilany@yahoo.com</a></p> | <p>This study aimed to produce and investigate an emulsion film of gelatin by emulsion pickering method containing chitin nanoparticles. Different concentrations of nanochitin (0.2, 0.5, 1, and 2 g/g dry gelatin) and two different concentrations of corn oil (20% and 30% based on dry matter weight) were used to prepare the gelatin emulsion film by the emulsion pickering method. Then the properties of the films were investigated by examining the zeta potential, thickness, moisture and solubility, water vapor permeability (WVP), surface hydrophobicity, mechanical and thermal properties. The results showed that the gelatin emulsion containing 0.5 g/g of chitin nanoparticles was more stable than other samples. Nanochitin-stabilized emulsion films reduced moisture, solubility, and water vapor permeability compared to control films and tween-containing films, and nanochitin-containing films improved mechanical properties. In addition, the addition of nanochitin up to 0.5 g/g to the gelatin emulsion film improved the thermal properties because it led to increase in melting temperature and enthalpy. The addition of nanochitin also increased the hydrophobic properties of the film. 30% oil concentration had a better effect on film properties than 20% oil. Therefore, the use of nanochitin as a stabilizing emulsion for pickering in gelatin films with a concentration of 30% corn oil can lead to the formation of biodegradable polymers with more acceptable properties for food packaging.</p> |