

## بررسی ویژگی‌های نفوذپذیری به بخار آب، مکانیکی، حرارتی و ریزساختار فیلم‌های خوراکی بر پایه ژلاتین ماهی کپور سرکنده

سیده خدیجه حسینی<sup>۱</sup> و<sup>۲\*</sup>، علی معتمدزادگان<sup>۳</sup>، زینب رفتنی امیری<sup>۳</sup>، شبنم حمزه<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات آیت الله آملی آمل

۲- کارشناس گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۳- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۴- مربی گروه علوم و صنایع غذایی، موسسه آموزش عالی تجن، قائمشهر

(تاریخ دریافت: ۹۳/۵/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۱۸)

### چکیده

فیلم‌های خوراکی لایه‌های نازکی بر پایه بیوپلیمرهای طبیعی هستند. هدف از این مطالعه تعیین ویژگی‌های نفوذپذیری نسبت به بخار آب، خواص مکانیکی، گرمایی و ساختار فیلم‌های ژلاتینی پوست ماهی کپور سرکنده می باشد. فیلم‌ها از ترکیب ۳ گرم ژلاتین در ۱۰۰ ml آب، ۱۰-۰٪ سوربیتول و ۱۰٪ گلیسرول تهیه شدند. نمونه‌ها، قبل از انجام آزمون خواص مکانیکی در رطوبت نسبی  $75 \pm 3\%$  و دمای  $25^\circ\text{C}$  به مدت ۲ روز مشروط شدند. با افزایش محتوی سوربیتول، ازدیاد طول تا نقطه پارگی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب افزایش، مقاومت کششی و مدول الاستیک کاهش معنی‌داری یافتند. فیلم‌های ژلاتینی حاوی ۱۰٪ گلیسرول و ۵٪ سوربیتول بالاترین دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب را بعد از فیلم‌های ژلاتینی فاقد سوربیتول داشتند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان دادند که فیلم‌های ژلاتینی فاقد نرم‌کننده سطح بسیار صاف و یکنواختی داشته و حفره‌ها و چاله‌هایی نیز در ساختار آن‌ها مشاهده شد. فیلم‌های پلاستیکی شده با گلیسرول ۱۰٪ سطح شیشه‌ای داشتند. فیلم‌های پلاستیکی شده با گلیسرول ۱۰٪ و سوربیتول در غلظت‌های مختلف از ساختار متراکم و فشرده‌تری نسبت به فیلم شاهد و فاقد نرم‌کننده برخوردار بودند.

**کلید واژگان:** فیلم ژلاتین، خواص مکانیکی، دمای انتقال شیشه‌ای، نرم‌کننده، نفوذپذیری به بخار آب.

## ۱- مقدمه

عبور رطوبت، اکسیژن، مواد معطر و روغن افزایش می‌دهند، ولی به دلیل ایجاد انعطاف در فیلم‌ها به ناگزیر از آن‌ها استفاده می‌شود [۸]. متأسفانه با انتخاب صحیح نرم‌کننده، نمی‌توان نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های پروتئینی را بیش از ۲-۳ برابر کاهش داد [۹]. هدف از این مطالعه، انتخاب نرم‌کننده مناسب، جهت بازدارندگی در مقابل نفوذ بخار آب، تعیین خواص مکانیکی و ویژگی‌های حرارتی و ظاهری فیلم‌ها می‌باشد.

## ۲- مواد و روش‌ها

گلیسرول و سوربیتول از شرکت تجاری مرک<sup>۱</sup> خریداری شد. پوست ماهی کپور سرگنده (پرورشی) از بازار ماهی شمال ایران (رشت) تهیه شد. سپس پوست به صورت منجمد به آزمایشگاه گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری انتقال یافت. بعد از تمیز کردن پوست و بریدن آن‌ها در ابعاد ۲-۱ سانتی‌متر، استخراج ژلاتین پوست ماهی به روش جانگ جارئونراک و همکاران (۲۰۱۰) با اندکی تغییر جزئی صورت گرفت [۱۰]. بدین صورت که فرایند تیمار قلیایی (سود ۰/۱۹ نرمال در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد-۳۰ دقیقه در ۳ تکرار)، به نسبت حجمی ۱:۵ جهت حذف پروتئین‌های غیر کلاژنی صورت گرفت. بعد از شست و شو با آب مقطر سرد تا pH خنثی، فرایند تیمار اسیدی (اسید استیک ۰/۰۵ نرمال در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد- به مدت ۳ ساعت) جهت حذف مواد معدنی و املاح از پوست انجام شد. بعد از شست و شو با آب مقطر سرد تا pH خنثی، ژلاتین از پوست پیش تیمار یافته در آب مقطر به نسبت حجمی ۱:۵ در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد پس از ۳ ساعت در بن ماری (شرکت ایران خودساز) استخراج شد. پس از عبور از پارچه فیلتر، پرس و تحت خلأ تغلیظ و به روش انجمادی در دستگاه خشک‌کن انجمادی<sup>۳</sup> (مدل FDU-۷۰۱۲، شرکت Operon، ساخت کره جنوبی) خشک شد. ورقه‌های خشک شده ژلاتین در دستگاه آسیاب<sup>۴</sup> (مدل CNCM13ST1، ساخت شرکت BOSCH آلمان) پودر و در کیسه‌های پلی‌اتیلنی بسته‌بندی شدند.

فیلم‌های پلیمری بر پایه ترکیبات شیمیایی به طور گسترده‌ای برای بسته‌بندی در صنایع غذایی استفاده می‌شوند زیرا آن‌ها با سهولت و قیمت کمتری از مواد اولیه تولید می‌شوند و همچنین از انعطاف‌پذیری و مقاومت خوبی برخوردار هستند. از مهم‌ترین معایب این گونه از فیلم‌ها عدم زیست تخریب-پذیری آن‌هاست در نتیجه با رشد روزافزون ضایعات پلاستیکی و نگرانی‌های زیست محیطی در سال‌های اخیر، روند استفاده از جایگزین‌های قابل تجزیه از منابع تجدیدشدنی افزایش یافت [۱]. استفاده از بسته‌بندی خوراکی برای افزایش ماندگاری مواد غذایی، یک مفهوم جدید نیست. طی قرون ۱۲ و ۱۳ در چین، پوشش دادن پرتقال و لیمو به وسیله موم برای جلوگیری از خشک شدن به کار می‌رفت. این پوشش‌ها به طور قابل توجهی از تبخیر آب موجود در مواد غذایی و تبادل گازهای تنفسی جلوگیری می‌کنند و در نتیجه تخمیر را کاهش می‌دهند [۲]. فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی از سه منبع اصلی هیدروکلوئیدها (پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها)، لیپیدها و ترکیبی از این‌ها تهیه می‌شوند. فیلم‌هایی که از پروتئین‌ها (ژلاتین، زئین، گلوتمن و غیره) تشکیل شده‌اند، از خواص مکانیکی خوبی برخوردارند، اما بسیار حساس به رطوبت بوده و در برابر نفوذ بخار آب مقاومت کمی از خود نشان می‌دهند [۴]. فیلم‌های تشکیل شده از پروتئین، نسبت به پلی‌ساکاریدها و لیپیدها از مقاومت مکانیکی و نفوذپذیری بهتری در مقابل گازها برخوردار هستند [۵]. در پژوهش‌های انجام شده، ژلاتین همه ماهی‌ها خواص تشکیل فیلم خوبی از خود نشان دادند [۶]. یکی از مهم‌ترین ماهیان، ماهی سرگنده<sup>۱</sup> است که قابلیت پرورش در شهرهای غیر ساحلی و شرایط آب و هوایی مختلف را دارد. علت اهمیت بالای این گونه از ماهیان، نقش آن‌ها در سیستم پرورش توام ماهیان گرمابی، با تغذیه طبیعی و ارزش تغذیه‌ای خوب و همچنین هزینه پائین تولید می‌باشد [۷]. نرم‌کننده‌ها برای کاهش سفتی و افزایش کشش‌پذیری فیلم افزوده می‌شوند. این مواد عمدتاً شامل گلیسرول، پروپیلن‌گلیکول، سوربیتول، ساکارز، پلی‌اتیلن‌گلیکول، اسیدهای چرب و منوگلیسریدها هستند. آب نیز یک نرم‌کننده مهم به‌ویژه در فیلم‌های پروتئینی محسوب می‌شود. این مواد، همچنین قابلیت فیلم را در برابر

2. Merck, Germany

3. Freeze dryer, FDU-7012, Operon, South Korea

4. Blender, CNCM13ST1, BOSCH

1. Big Head

## ۱-۲- تهیه فیلم نازک ژلاتین

تهیه فیلم‌ها به روش تبخیر حلال انجام گرفت. برای این منظور ۳ گرم ژلاتین در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب به همراه سوربیتول و گلیسرول به صورت ترکیبی طبق جدول ۱، مخلوط و سپس در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه هیدراته شد. در مرحله بعد در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد در داخل بن‌ماری به مدت ۲۰ دقیقه به وسیله یک همزن دستی، کاملاً به صورت محلول درآمد. به وسیله پی‌پت، ۱۰ سی‌سی از محلول آبی به دست آمده درون ظرف‌های پلی‌کسی‌گلاس با طول ۸/۴ سانتی‌متر و عرض ۴/۸ سانتی‌متر ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون<sup>۱</sup> با دمای ثابت ۳۰ درجه سانتی‌گراد، خشک گردید. بعد از خشک شدن، فیلم‌ها از صفحات جدا شده و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۷۵±۳ درصد در دسی‌کاتور حاوی محلول اشباع کلرید سدیم تا زمان آزمون نگهداری شدند [۱۱].

## جدول ۱ تیمارهای به کار رفته در این مطالعه

درصد وزنی گلیسرول/درصد وزنی سوربیتول به ژلاتین (گرم بر گرم)

نوع ژلاتین	ژلاتین				
	E	D	C	B	A
پوست ماهی	۱۰:۱۰	۷/۵:۱۰	۵:۱۰	۲/۵:۱۰	۰:۱۰

## ۲-۲- اندازه‌گیری ضخامت

ضخامت فیلم‌های خوراکی توسط میکرومتر<sup>۲</sup> (Helios, Japan) با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شدند. اندازه‌گیری در حداقل ۱۰ نقطه از فیلم صورت گرفت و میانگین در محاسبات منظور شد [۱۲].

## ۳-۲- خواص مکانیکی

آنالیزهای مکانیکی طبق استاندارد ASTM, D882 با استفاده از دستگاه بافت‌سنج<sup>۳</sup> سنتام (STM-5) صورت گرفت [۱۳]. فیلم به شکل نوارهایی به ابعاد ۴×۱ سانتی‌متر بریده و نیروی کشش در پیشینه، مقاومت کششی، ازدیاد طول تا نقطه پارگی و مدول الاستیک فیلم‌ها با سرعت ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه توسط

دستگاه بافت‌سنج تعیین شد. آزمایشات در ۳ تکرار انجام گرفت و میانگین آن‌ها به عنوان نتیجه اعلام شد [۱۴].

## ۴-۲- آزمون تراوایی نسبت به بخار آب

آزمون‌های تراوایی نسبت به بخار آب فیلم‌های خوراکی طبق روش استاندارد ASTM15009:E96 صورت گرفت [۱۵]. برای انجام آزمون‌ها از فنجان‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۳ سانتی‌متر و ارتفاع ۳,۵ سانتی‌متر استفاده شد. در فنجان‌ها ۱۰ گرم سلی‌کازل ریخته شد که باعث ایجاد رطوبت نسبی ۱۰ درصد در فضای داخل فنجان شد. نمونه‌های فیلم را روی فنجان‌ها قرار داده و با چسب نواری، محکم و آب‌بندی شد. سپس فنجان‌ها درون دسی‌کاتور حاوی محلول اشباع کلرید سدیم با رطوبت نسبی ۷۵±۳ درصد قرار گرفتند دسی‌کاتور در داخل آون با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد گذاشته شدند. فنجان‌ها در بازه‌های زمانی مشخص با ترازویی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم تا رسیدن به وزن ثابت، توزین شدند. میزان انتقال بخار آب از طریق فرمول زیر محاسبه شد. در این رابطه  $\Delta m$  افت وزنی مربوط به فنجان، A سطح در معرض (۷/۰۶ سانتی‌متر مربع)،  $\Delta t$  زمان، X ضخامت،  $\Delta P$  اختلاف فشار جزئی بین درون و بیرون فنجان که این اختلاف فشار در رطوبت ۱۰۰ درصد و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، ۳/۱۷۹ کیلوپاسکال (با استفاده از جدول بخار اشباع) در نظر گرفته شد [۱۶].

(۱)

$$WVP = \frac{\Delta m \times x}{A \times \Delta t \times \Delta P}$$

۵-۲- آزمون دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ )

از طریق آزمون گرمایشی روبشی تفاضلی<sup>۴</sup> به روش ریورو و همکاران، با تغییر جزئی صورت پذیرفت [۱۷]. دستگاه گرمایشی روبشی تفاضلی، انرژی را که به صورت گرما (در فشار ثابت) طی یک فرآیند فیزیکی یا شیمیایی مبادله می‌شود، اندازه‌گیری می‌کند. نمونه‌ها با وزن ۷-۶ میلی‌گرم روی کفه‌هایی (از جنس فولاد ضد زنگ یا آلومینیوم) به طور کامل تثبیت شده و یک کفه خالی هم به عنوان شاهد یا نمونه مرجع مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها در محدوده دمایی ۵۰- تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت افزایش دمای ۱۰ درجه

1. Memmert, DO6836, Germany

2. Micrometers

3. Texture Analyzer, Santam STM-5

4. Glass transition temperature

5. Differential scanning calorimetry

سانتی‌گراد بر دقیقه آنالیز شدند و پارامترهای زیر به دست آمدند:

$T_m^1$ : دمای ذوب (درجه سانتی‌گراد)

$\Delta H$ : آنتالپی (ژول بر گرم بر پایه ماده خشک)

$T_g$ : دمای انتقال شیشه‌ای (درجه سانتی‌گراد)

## ۶-۲- ساختارشناسی فیلم

ساختارشناسی فیلم توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> [۱۸] در آزمایشگاه نانو الکترونیک دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر دانشگاه تهران انجام گرفت. برای عکس‌برداری از نمونه‌های فیلم توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، ابتدا از هر نمونه، برش‌هایی در ابعاد مشخص تهیه شد. نمونه‌ها پس از ثابت شدن روی پین‌های مخصوص، در دستگاه لایه نشانی طلا، قرار گرفتند. در نهایت نمونه‌های کاملاً طلا پوش شده به داخل دستگاه میکروسکوپ الکترونی منتقل شدند و با ۲ بزرگ‌نمایی  $30000\times$  و  $60000\times$  از نمونه‌ها تصاویری تهیه شد.

## ۷-۲- تحلیل آماری

تمام آزمون‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS-16 در سطح احتمال ۵٪ و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت. منحنی‌های مربوطه با استفاده از نرم‌افزار EXCEL 2010 رسم شدند.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- خواص مکانیکی

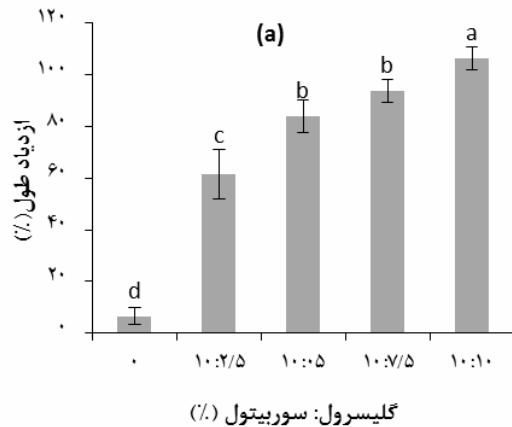
نتایج مربوط به اثرات سوربیتول و گلیسرول به صورت ترکیبی بر خواص مکانیکی فیلم‌های ژلاتین در شکل ۱ آورده شده

است. فیلم‌های بدون نرم‌کننده، بیشترین مقاومت به کشش و مدول الاستیک را دارا بودند ( $p < 0.05$ ). طبق انتظار با افزایش غلظت نرم‌کننده، مقاومت به کشش و مدول الاستیک کاهش یافت. افزایش محتوی سوربیتول از ۲/۵ به ۱۰٪ در ۱۰۰ گرم ژلاتین مقاومت به کشش از ۳۴۳/۲ مگاپاسکال به ۷/۸۵ مگا-پاسکال کاهش یافت. این در حالی است که بین غلظت‌های مختلف سوربیتول تفاوت معناداری وجود نداشت. اثر نرم‌کننده‌ها روی کاهش مقاومت به کشش به خوبی مشهود است. نتایج حاصل از این مطالعه با نتایج سویرال و همکاران (۲۰۰۱) بر روی ویژگی‌های حرارتی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب و مکانیکی فیلم‌های خوراکی بر پایه ژلاتین مطابقت دارد [۱۹]. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش غلظت سوربیتول از ۱۵ گرم به ۶۵ گرم در ۱۰۰ گرم ژلاتین مقاومت به کشش از ۱۶ نیوتن به ۸/۲ نیوتن و از ۱۶/۲ نیوتن به ۹ نیوتن در مورد فیلم‌های  $PSG^3$  و  $BHG^3$  به ترتیب کاهش یافت. نتایج مطالعات پرز و همکاران در بررسی تأثیر روغن آفتابگردان روی فیلم‌های ژلاتین بیانگر این مطلب بود که افزایش مقدار روغن تا حدود ۱ درصد محلول فیلم منجر به کاهش مقاومت به کشش از حدود ۴ مگاپاسکال به ۲ مگاپاسکال می‌شود [۲۰]. هاواج و همکاران (۲۰۰۹) دریافتند که نرم‌کننده‌ها منجر به افزایش انعطاف‌پذیری بیشتر فیلم‌ها، کاهش مقاومت کششی و در نتیجه بهبود خواص آن‌ها می‌شوند [۲۱]. از طرفی نرم‌کننده‌ها به علت ویژگی جذب آب<sup>۴</sup> بالا، بخار آب را از محیط اطراف جذب کرده و منجر به شناور شدن زنجیره‌های پلیمری می‌شوند. در نتیجه منجر به کاهش نیروی بین مولکولی و سپس کاهش مقاومت به کشش فیلم‌ها می‌شود. این نتایج با نتایج به دست آمده توسط کیلبرن و همکاران (۲۰۰۵) مطابقت دارد [۲۲]. نرم‌کننده با قرار گرفتن در بین زنجیره‌های پلیمر موجب تضعیف پیوندهای بین مولکولی پلیمر و افزایش حجم فضای آزاد بین مولکول‌ها شده و در نهایت سبب تحرک زنجیره‌های مولکولی و افزایش انعطاف‌پذیری و سستی فیلم در برابر کشش

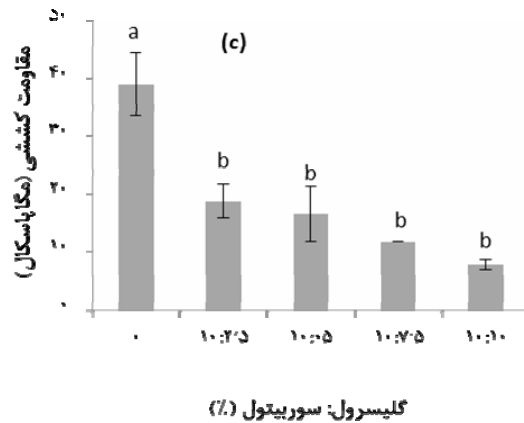
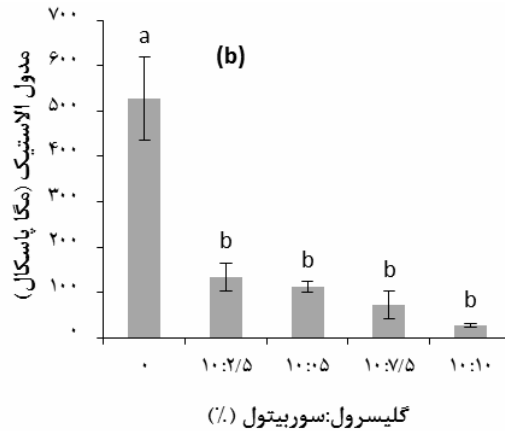
3. Bovine Hide Gelatin  
4. Pig Skin Gelatin  
5. Hygroscope

1. Melting temperature  
2. Scanning Electron Microscope, FE-SEM, S-4160, Hitachi, Japan

افزایش می‌دهد. با افزایش غلظت نرم‌کننده از ۲/۵ تا ۱۰ درصد سوربیتول مدول الاستیک از ۵۲۸/۸۳ مگاپاسکال به ۲۷/۴۷ مگاپاسکال کاهش یافت ( $p < 0.05$ ). دلایل کاهش مدول الاستیک همانند دلایل کاهش مقاومت به کشش فیلم‌هاست.



می‌شوند [۲۳]. نتایج به دست آمده مشابه بررسی سان (۲۰۱۳) بر روی ویژگی‌های مورفولوژی و مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های مرکب نشاسته نخود و ایزوله پروتئین نخود بود [۲۴]. وی نشان داد افزودن ایزوله پروتئین نخود (۰ به ۵۰ درصد) به فیلم پروتئین نخود ازدیاد طول را از ۲۸/۵۶ به ۹۸/۱۲٪



شکل ۱ نتایج مربوط به اثرات تیمارهای مختلف سوربیتول: گلیسرول بر (a) درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی (b) مدول الاستیک (c) مقاومت کششی. حروف مختلف نشان‌دهنده اختلاف معنادار در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشند.

مولکول‌های نرم‌کننده نیز عامل دیگر افزایش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها می‌باشد. آروانتین و همکاران (۱۹۹۸) گزارش کردند که افزایش کل محتوی نرم‌کننده (آب و پلی‌ال‌ها) در ماتریکس پلیمر منجر به افزایش نسبی سرعت انتقال بخار آب می‌شود [۲۵]. این نتایج با نتایج به دست آمده از بورتوم و همکاران (۲۰۰۶) مطابقت داشت [۲۶]. با افزایش غلظت نرم‌کننده از ۷/۵ به ۱۰٪ نفوذپذیری به بخار آب کاهش یافت که این پدیده به علت برهم‌کنش یونی بین ژلاتین و سوربیتول و گلیسرول باشد که ماتریکس متراکم‌تری ایجاد می‌کند، از این

### ۲-۳- نفوذپذیری به بخار آب

نتایج حاصل از اثرات گلیسرول و سوربیتول به صورت ترکیبی بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های ژلاتینی در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش درصد وزنی سوربیتول از ۲/۵ به ۷/۵٪ نفوذپذیری به بخار آب از ۶/۶۷ به ۱۳/۷۲٪ افزایش یافت. نرم‌کننده‌ها ساختار شبکه پروتئینی را تغییر و سپس فضای آزاد بین آن‌ها را افزایش می‌دهند. در نتیجه تراکم شبکه پروتئینی را کاهش می‌دهند که منجر به افزایش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها می‌شوند. ماهیت آب‌دوستی

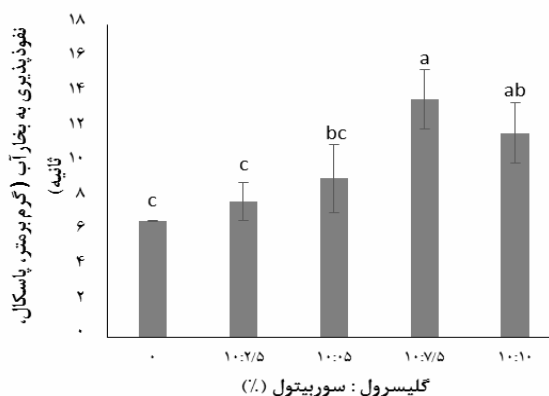
کننده‌ها در هیچ یک از فیلم‌ها مشاهده نشد. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد سوربیتول فضای خالی بین زنجیره‌های پلیمری افزایش می‌یابد در نتیجه درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی و همچنین نفوذپذیری به بخار آب افزایش یافت. تیمارهای حاوی سوربیتول به همراه گلیسرول به دلیل قرار گرفتن مولکول‌های سوربیتول در فضای خالی بین زنجیر-های ژلاتینی، مقاومت کششی بیشتری نسبت به فیلم‌های ۱۰٪ گلیسرولی داشته و در نتیجه نفوذپذیری نسبت به بخار آب این فیلم‌ها نیز نسبت به فیلم‌های گلیسرولی کاهش یافت. نتایج حاصل از این قسمت مشابه نتایج به دست آمده از قنبرزاده و همکاران (۲۰۰۶) می‌باشد [۳۰].

### ۳-۴- آزمون دمای انتقال شیشه ای

دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب فیلم‌های ژلاتینی در جدول ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش نرم‌کننده دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب کاهش یافت. تیمار بدون نرم‌کننده از بیشترین دمای انتقال شیشه ای و دمای ذوب برخوردار می‌باشد. تیمار ۱۰ درصد گلیسرول منجر به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب می‌شود. گرسیا و همکاران (۲۰۰۰) گزارش کردند که گلیسرول حرکت زنجیره‌های ژلاتین را تسهیل می‌کند و منجر به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و در نتیجه بهبود انعطاف‌پذیری فیلم‌ها می‌شود [۳۱]. آلوس و همکاران (۲۰۰۷) نیز ذکر کردند که نرم‌کننده‌ها نیروی بین مولکولی زنجیره‌های پلیمری مجاور را تضعیف می‌کند بنابراین کاهش دمای انتقال شیشه‌ای را با افزایش نرم‌کننده توجیه نمودند [۳۲].

در نتیجه با افزایش انعطاف‌پذیری فیلم‌ها، مقاومت به کشش کاهش و ازدیاد طول در نقطه پارگی افزایش یافت. در تیمار ۱۰:۵ درصد (سوربیتول:گلیسرول) و ۱۰:۱۰ درصد (گلیسرول:سوربیتول)، با افزایش غلظت سوربیتول دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب کاهش یافت اما نسبت به تیمار ۱۰ درصد گلیسرول از دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب بالاتری برخوردار می‌باشند. در کل دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب ، با افزایش غلظت نرم‌کننده کاهش یافت این پدیده نشان‌دهنده نقش سوربیتول در افزایش دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای است که احتمالاً این امر به دلیل پرکردن فضاهای خالی در ساختمان ژلاتین و افزایش پایداری فیلم رخ داده و منجر به کاهش نفوذپذیری به بخار آب شد.

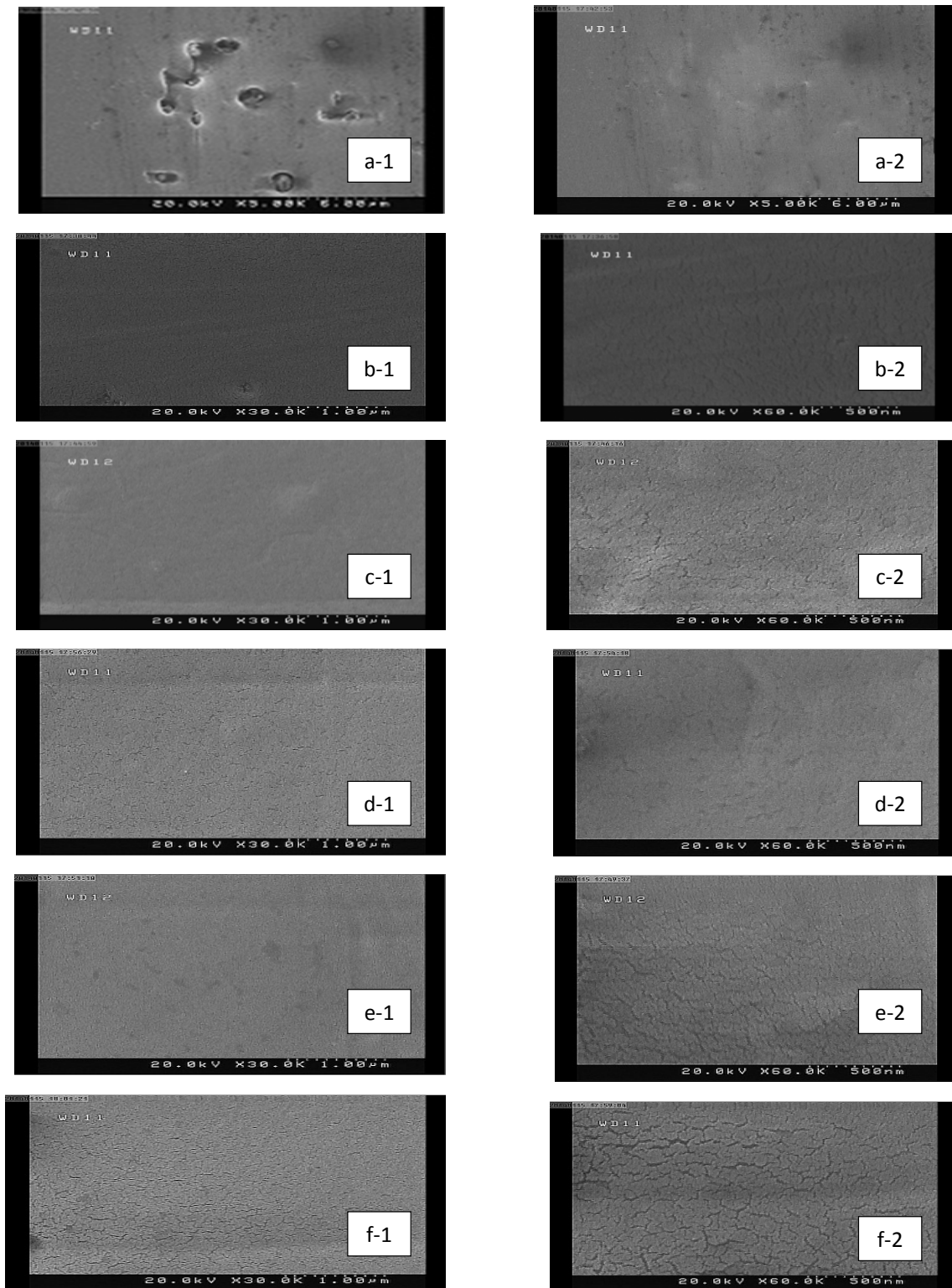
رو مانع انتقال مولکول آب می‌شود. این نتایج با نتایج به دست آمده از آل حسن و همکاران (۲۰۱۲) مطابقت داشت [۲۷].



شکل ۲ تأثیر میزان گلیسرول و سوربیتول بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) فیلم ژلاتین. حروف مختلف نشان‌دهنده اختلاف در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشند.

### ۳-۳- مطالعه ریز ساختار فیلم توسط SEM

شکل ۳، میکروگراف الکترونی سطح فیلم‌های ژلاتینی را از طریق عکسبرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. همان گونه که در تصویر دیده می‌شود همه فیلم‌های بدون نرم‌کننده از سطوح صاف و یکنواختی و در عین حال دارای ترک‌ها و حفره‌های در سطح خود می‌باشند که این می‌تواند احتمالاً انتقال بخار آب را تسهیل کند. نتایج حاصل از این قسمت مشابه نتایج به دست آمده از مطالعه فکور و همکاران (۲۰۱۲) بر روی فیلم شاهد نشاسته گندم بود [۲۸]. اگرچه این گونه از فیلم‌ها به علت نازکی و تردی‌شان به طور اندکی توسط بیم الکترون از بین می‌رفتند که این روند مشابه نتیجه حاصل از نتایج کاستا (۲۰۰۸) بود [۲۹]. فیلم‌های پلاستیسیته شده با گلیسرول و سوربیتول ریزساختار متراکم و فشرده داشتند. فیلم‌های پلاستیسیته شده با گلیسرول سطح شیشه‌ای نرم داشتند. در نمونه حاوی ۱۰٪ گلیسرول، حضور گلیسرول به دلیل افزایش سیالیت بین شاخه‌های جانبی در ساختمان ژلاتین، باعث ایجاد فضاهای خالی بین شاخه‌های ژلاتین و در نتیجه منجر به بالاتر رفتن ازدیاد طول تا نقطه پارگی و همچنین افزایش نفوذپذیری نسبت به بخار آب گردیده است. ماتریکس فیلم حاوی گلیسرول به همراه سوربیتول (نمودار c, d, e, f) ریزساختار متراکم و فشرده‌ای داشتند. فیلم‌های پلاستیسیته شده با سوربیتول نسبت به فیلم‌های حاوی گلیسرول ناهموارتر و دارای سطح زبرتر و یا به عبارتی سخت‌تر بودند اما تفاوت فاز بین ماتریکس و نرم-



شکل ۳ تصاویر تهیه شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی، فیلم بدون نرم‌کننده گلیسرول و سوربیتول (a-1) و (a-2)، تیمار ۱۰٪ گلیسرول (b-1) ۳۰۰۰۰X، (b-2) ۶۰۰۰۰X، تیمار ۱۰:۲۰٪ (گلیسرول: سوربیتول) با بزرگنمایی (c-1) ۳۰۰۰۰X، (c-2) ۶۰۰۰۰X، تیمار ۱۰:۵۰٪ (گلیسرول: سوربیتول) با بزرگنمایی (d-1) ۳۰۰۰۰X، (d-2) ۶۰۰۰۰X، تیمار ۱۰:۷۰٪ (گلیسرول: سوربیتول) با بزرگنمایی (e-1) ۳۰۰۰۰X، (e-2) ۶۰۰۰۰X، تیمار ۱۰:۹۰٪ (گلیسرول: سوربیتول) با بزرگنمایی (f-1) ۳۰۰۰۰X، (f-2) ۶۰۰۰۰X.

اتصال آب و همچنین مقدار مولکول‌های آب و نرم‌کننده می‌تواند دمای انتقال شیشه‌ای را توجیه کند. کاهش دمای انتقال شیشه‌ای احتمالا نتیجه افزایش تعداد مول‌های نرم‌کننده‌ها و آب موجود در فیلم و همچنین برهم‌کنش بین گروه‌های هیدروکسیل پلیمرهای موجود در فیلم‌ها باشد.

در نتیجه برهم‌کنش بین پلیمر و نرم‌کننده را کاهش می‌دهد. اثر نرم‌کنندگی پلی‌ال‌ها روی دمای انتقال شیشه‌ای، می‌تواند به توانایی آن‌ها برای قرار گرفتن بین زنجیرهای پروتئینی، اتصال آبی و از بین بردن برهم‌کنش بین مولکولی پلیمر نسبت داده شود [۳۳].

مشابه چنین نتایجی در مطالعه توسط گونتارد و همکاران، ۱۹۹۳؛ سوبرال و همکاران، ۲۰۰۱، ۲۰۰۲) مشاهده شد [۱۹، ۳۳ و ۳۴]. آن‌ها مشاهده نمودند که مولکول گلیسرول می‌تواند به آسانی با زنجیر پروتئینی پیوند هیدروژنی تشکیل دهد، در نتیجه منجر به کاهش برهم‌کنش بین مولکولی و همچنین افزایش سیالیت ماکرومولکول‌ها و در نتیجه کاهش مقاومت کششی و افزایش ازدیاد طول در نقطه پارگی می‌شود. مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای در این مطالعه بالای دمای اتاق بود که این پدیده به علت رطوبت کم فیلم‌ها بعد از مشروط شدن در سلیکاژل بود. اندازه مولکولی نرم‌کننده و ظرفیت

جدول ۲ نتایج به دست آمده از آزمون دمای انتقال شیشه‌ای

نوع فیلم	تیمار	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	دمای ذوب (°C)
	گلیسرول : سوربیتول		
	۰:۰	۵۲/۳۴	۸۸/۷۰
	۰:۱۰	۳۹/۱۶	۸۶/۷۲
ژلاتین ۳٪	۵:۱۰	۴۲/۵۸	۸۷/۵۸
	۱۰:۱۰	۴۱/۷۷	۸۷/۵۳

#### ۴- نتیجه گیری

یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که فیلم‌های خالص ژلاتین ترد و شکننده هستند. نرم‌کننده با وزن مولکولی کم بیشترین تأثیر را روی کاهش مقاومت کششی و افزایش کش آمدگی فیلم ژلاتینی دارند. در حالی که نرم‌کننده با وزن مولکولی بالا بیشترین تأثیر را در کاهش میزان انتقال بخار آب و افزایش مقاومت کششی فیلم‌های ژلاتینی داشتند. با افزایش محتوی سوربیتول ازدیاد طول تا نقطه پارگی افزایش، مقاومت کششی، مدول الاستیک، دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب کاهش یافت. فیلم‌های بدون نرم‌کننده از سطوح صاف و یکنواختی برخوردار بودند و در عین حال ترک‌ها و حفره‌هایی در سطح خود نشان دادند. فیلم‌های تیمار شده با سوربیتول نسبت به فیلم‌های حاوی گلیسرول ناهموارتر و از سطح زبرتر و متراکم-تری برخوردار بودند.

#### ۵- منابع

- [1] Jimenez, A., Fabra, M. J., Talens, P., & Chiralt, A. 2012. Effect of sodium caseinate on properties and ageing behavior of corn starch based films. *Food Hydrocolloids*, 29: 265-271.
- [2] Pavlath, A. E., & Orts, W. 2009. Edible Films and Coatings: Why, What, and How? In M. E. Embuscado & K. C. Huber (Eds.), *Edible Films and Coatings for Food Applications*, New York: Springer, (pp. 1-20)
- [3] Quintero-Salazar, B., & Ponce-Alquicira, E. 2007. Edible Packaging for Poultry and Poultry Products. In Y. H. Hui (Ed.), *Handbook of Food Products Manufacturing* Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc, (pp. 797-811).
- [4] Javanmard, M., & Basiri, A. R. 1385. Explore the possibility of a pea starch film biocompatible relative humidity and plasticizer effect on its properties. *Environmental Science*, 4: 1.
- [5] Darai, F., Mizani, M & Gerami, A. 1388. Effects of addition of plasticizers on



- glycerol and sunflower oil on potato starchbased edible films. *Journal of Food Science and Technology*, 34.
- [17] Rivero, S., García, M. A., & Pinotti, A. 2010. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11: 69–375.
- [18] Farahnaky, A., Saberi, B., & Majzoobi, M. 2012. Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films. *Journal of Texture Studies* ISSN 1745-4603.
- [19] Sobral, P. J. A., Menegalli, F. C., Hubinger, M. D., & Roques, M. A. 2001. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids* 15: 423-432.
- [20] Pérez-Mateos, M., Montero, P., & Gómez-Guillén, M. C. 2009. Formulation and stability of biodegradable films made from cod gelatin and sunflower oil blends. *Food Hydrocolloids*, 23: 53-61.
- [21] Hewage, S. & M. Vithanarachchi, S. 2009. Preparation and characterization of biodegradable polymer films from cowpea (*Vigna unguiculata*) protein isolate. *J. Natn. Sci. Foundation Sri Lanka* 37: 53-59.
- [22] Kilburn, D., Claude, J., Schweizer, T., Alam, A. & Ubbink, J. 2005. *Carbohydrate Polymers in Amorphous States: An Integrated Thermodynamic and Nanostructural Investigation*. *Biomacromolecules*, 6: 864-879.
- [23] Sousa, A. M. M., Sereno, A. M., Hilliou, L. & Gonçalves, M. P. 2010. Biodegradable agar extracted from *Gracilaria vermiculophylla*: film properties and application to edible coating. *Materials Science Forum*, 636-637, 739-744.
- [24] Sun, Q., Sun, C., & Xiong, L. 2013. Mechanical, barrier and morphological properties of pea starch and peanut protein isolate blend films. *Carbohydrate Polymers*. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.carbpol.2013.06.040>.
- [25] Arvanitoyannis, I., Nakayama, A., & Aiba, S. 1998. Edible films made from hydroxyl propyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydrate Polymers*, 36(2e3), 105-119.
- [26] Bourtoom, T., Chinnan, M. S., Jantawat, P., & Sanguandekul, R. 2006. Effect of plasticizer type and concentration on the mechanical and physicochemical properties of edible methyl cellulose films. *Iranian Food Science and Nutrition*, 3: 47- 53.
- [6] Avena-Bustillos, R. J., Olsen, C. W., Olson, D. A., Chiou, B., Yee, E., & Bechtel, P. J. 2006. Water vapor permeability of mammalian and fish gelatin films. *Journal of Food Science*, 71(4): 202–207.
- [7] Zolfaghari M.; Shabanpour B.; Shabani A. & Shirani Bidabadi F. 1390. Survey of nutritional and economic values of big head (*Hypophthalmichthys nobilis*) in various sizes. *Journal of Fisheries of Iran*, 20: 1.
- [8] Gennadios, A. 2002. *Protein Based Edible Films and Coatings*. 1st Edition: Florida, CRC Press, USA.
- [9] Badie, F & Farhat, I. A. 1387. Effect of Molecular Structure on the Thermal Properties and Water Sorption of Thin Gelatin Films. *Journal of Polymer Science and Technology*, 21(1): 27-34.
- [10] Jongjareonrak, A., Rawdkuen, S., Chaijan, M., Benjakul, S., Osako, K., & Tanaka, M. 2010. Chemical compositions and characterisation of skin gelatin from farmed giant catfish (*Pangasianodon gigas*). *LWT - Food Science and Technology*, 43: 161–165.
- [11] Bergo, P., & Sobral, P.J.A. 2007. Effects of plasticizer on physical properties of pig skin gelatin films. *Food hydrocolloids*, 21:1285-1289.
- [12] Meshkani, M., Mortazavi, A., Milani, A., & Bakhshi Moghaddam, F. 1391. Evaluation physical properties of edible film formulation and optimization using pea protein isolates. *Journal of Food Science and Technology*, 36.
- [13] ASTM. 2002. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Annual book of ASTM standards. Designation D882-02. Philadelphia: American Society for Testing Materials.
- [14] Aghababai, A & Kasaii, M. R. 1390. Study properties of biodegradable edible films: corn starch waxy to cover food. National Conference on Food Industry, Ghochan Azad University.
- [15] ASTM. 2000. Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Materials. Annual book of ASTM standards. Designation E96-00. Philadelphia: American Society for Testing Materials.
- [16] Fazel, M., Azizi, M. H., Abbasi, S., & Barzegar, M. 1391. Effect of tragacanth,

- [31] Garcia, M. A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. 2000b. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Stärke*, 52(4): 118-124.
- [32] Alves, V. D., Mali, S., Beléia, A., & Grossmann, M. V. E. 2007. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, 78: 941-946.
- [33] Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J.-L. 1993. Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, 58: 206-211.
- [34] Sobral, P. J. A., Monterrey-Quintero, E. S., & Habante, A. M. Q. B. 2002. Glass transition of Nile tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water. *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, 67(2): 499-504.
- properties of edible film from water soluble fish proteins in surimi wash-water. *Food Science and Technology International*, 12(2): 119-126.
- [27] Al-Hassan, A. A., & Norziah, M. H. 2011. Starch-gelatin edible Films: Water Vapor Permeability and mechanical properties as affected by Plasticizer. *Food Hydrocolloids*, 1-10.
- [28] Fakhouri, F. M., Costa, D., Yamashita, F., Martelli, S. M. Jesus, R. C., Alganer, K., & Collares-Queiroz, F. P. 2013. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. *Carbohydrate Polymers*, 95: 681-689.
- [29] Costa, D. 2008. Producao por extrusao de filmes de alto teor de amido termoplastico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). Department of Food Science and Technology (Vol. Master). Londrina: State University of Londrina.
- [30] Ghanbarzadeh, B., Oromiehie, A., Musavi, M., Rezayi, K., Razmi, E., & Milani, J. 2006. Investigation of Water Vapor Permeability, Hydrophobicity and Morphology of Zein Films Plasticized by Polyols. *Iranian Polymer Journal*, 15(9): 691-700.

## Evaluation of water vapor permeability properties, mechanical, Thermal and morphological properties of edible films prepared from Big Head fish skin gelatin

Hosseini, Kh. <sup>1,2,\*</sup>, Motamedzadegan, A. <sup>3</sup>, Raftani Amiri, Z. <sup>3</sup>, Hamzeh, Sh. <sup>4</sup>

1. MSc. Student, Department of Food Science and Technology, Amol Islamic Azad University

2. Department of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University

3. Assistant professor, Department of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University

4. Lecturer, Department of Food Science, Tajan High, Education institute, Ghaemshahr

(Received: 93/5/18 Accepted: 93/8/18)

Edible films are thin biopolymer based materials. The objective of this work was to determine the water vapor permeability, mechanical, thermal and morphological properties of edible films based on big head crap fish skin gelatin. These films were prepared with 3 g gelatin/100ml of water, 0-10% sorbitol and 10% glycerol at natural pH. The samples were conditioned at 75±3% relative humidity and 25<sup>0</sup>C for two days before testing. As expected, elongation at break and water vapor permeability increased, but tensile strength and elastic modulus decreased with increasing of sorbitol content. Fish skin gelatin films with 10% glycerol and 5% sorbitol, had highest glass transition and melting temperature in comparison with those films free from sorbitol. SEM images showed that gelatin films with plasticizer were smooth and uniform in surface with lots of cavities and voids in them. The films plasticized by 10% glycerol had smooth glassy surface. Films plasticized with different concentrations of sorbitol and 10% glycerol showed a dense and compact structure in compared with the control unplasticized samples.

**Key words:** Edible gelatin films, Glass transition temperature, Mechanical properties, Plasticizer, water vapor permeability.

---

\*Corresponding Author E-Mail Address: hosseini6266@yahoo.com.