

## بررسی اثر ترکیب ریخت پذیرکننده‌های سوربیتول و پلی اتیلن گلیکول بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فیلم‌های ژلاتینی حاصل از پوست ماهی حلوا سیاه

هدا فهیم<sup>۱\*</sup>، علی معتمدزادگان<sup>۲</sup>، شبنم حمزه<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی علوم و صنایع غذایی، مؤسسه آموزش عالی تجن، قائمشهر، ایران  
\* نویسنده مسئول (Fahim.hoda@gmail.com)

۲- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۳- مربی، گروه علوم و صنایع غذایی، مؤسسه آموزش عالی تجن، قائمشهر، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۹/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۲/۱۸

### واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن گلیکول

ریخت پذیرکننده

سوربیتول

فیلم ژلاتین ماهی

### چکیده

در مطالعه حاضر، اثر دو ریخت‌پذیرکننده سوربیتول و پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ در نسبت‌های مختلف (۵:۵، ۵:۱۰، ۵:۱۵، ۵:۲۰، ۱۰:۱۰، ۱۰:۱۵، ۱۵:۵، ۱۵:۱۰ و ۱۵:۱۵) روی خواص فیزیکوشیمیایی فیلم‌های ژلاتینی حاصل از پوست ماهی حلوا سیاه (*Parastromateus niger*) مورد بررسی قرار گرفت. ریخت‌پذیرکننده‌ها ترکیباتی با وزن مولکولی پایین هستند که بین ملکول‌های پلیمر قرار می‌گیرند تا انعطاف‌پذیری فیلم را بهبود بخشند. با افزایش میزان ریخت‌پذیرکننده، مقاومت به کشش و مدول الاستیک فیلم‌ها کاهش ولی درصد کشش در نقطه پارگی فیلم‌ها افزایش یافت. این اثر در نتیجه پراکنش مولکول‌های ریخت‌پذیرکننده بین پلیمر و تضعیف برهم‌کنش‌های پلیمر-پلیمر بود و منجر به افزایش کشش فیلم‌ها گردید. بیشترین کدورت در فیلم‌های حاوی بالاترین غلظت ریخت‌پذیرکننده مشاهده شد و کدورت فیلم‌های حاوی ۱۵ درصد پلی اتیلن گلیکول بیشتر از فیلم‌های حاوی سوربیتول با همین نسبت ترکیبی بود ( $P < 0.05$ ). تراوش‌پذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب عمدتاً تحت تأثیر میزان ریخت‌پذیرکننده بود و صرف نظر از نوع ریخت‌پذیرکننده، با افزایش غلظت آن در فیلم‌ها تراوش‌پذیری به بخار آب از ۱/۰۰۱ به ۱/۹۰۱ میلی‌مترگرم/پاسکال‌ساعت مترمربع افزایش یافت. بسته به غلظت ریخت‌پذیرکننده، تفاوت معنی‌داری در حلالیت فیلم‌ها مشاهده شد، بیشترین و کمترین حلالیت متعلق به نمونه‌های حاوی ۱۵ درصد و ۵ درصد سوربیتول یا پلی اتیلن گلیکول و به ترتیب حدود ۷۰ درصد و ۱۵/۵ درصد بود ( $P < 0.05$ ). به‌طور کلی، افزایش حلالیت و تراوش‌پذیری فیلم‌های ژلاتینی به دلیل نفوذ مولکول‌های ریخت‌پذیرکننده در پلیمر و متعاقباً افزایش فضای آزاد بین آنها بود.

### مقدمه

طبیعت بیابند. فیلم‌های خوراکی زیست‌تخریب‌پذیر<sup>۱</sup> بر پایه پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و لیپیدها از جمله تلاش‌های دانشمندان برای غلبه بر این مشکل بوده است. (Galus & Lenart, 2013; Ramos et al., )

با افزایش روزافزون مصرف پلاستیک‌ها و نگرانی راجع به آلودگی محیط‌زیست، دانشمندان تلاش کرده‌اند تا جایگزین مناسبی برای پلاستیک‌های تجزیه‌ناپذیر در

<sup>1</sup> Biodegradable

### مواد و روش‌ها

ماهی‌های صیدشده از جنس حلوی سیاه<sup>۱</sup> با وزن متوسط ۲ کیلوگرم، توسط قایق‌های ماهیگیری محلی از سواحل خلیج فارس در استان بوشهر صید، بلافاصله به سردخانه‌های مخصوص فرستاده و تا هنگام خرید در دمای ۲۵- درجه سانتی‌گراد منجمد شدند. فلس و پوست ماهی‌ها به وسیله کارد از گوشت جدا شده و با آب شسته شدند، سپس پوست‌ها به قطعه‌های ۲×۲ سانتی‌متری بریده، در بسته‌های پلی‌اتیلنی ۵۰ گرمی بسته‌بندی و در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد منجمد شدند. بسته‌های ۵۰ گرمی به همراه یخ خشک در ظروف عایق بسته‌بندی شده و سریعاً به آزمایشگاه انتقال داده شدند. گلیسرول از شرکت کیان کاوه آزما (ایران)، سوربیتول<sup>۲</sup> و پلی‌اتیلن گلیکول<sup>۳</sup> نیز از شرکت Scharlau (اسپانیا) تهیه شد.

### استخراج ژلاتین

استخراج ژلاتین براساس روش EsmailiKharyeki و همکاران (۲۰۱۱) با اندکی تغییر انجام گرفت. پوست‌های منجمدشده یک شب در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد یخ‌زدایی شده و سپس ۵۰ گرم از پوست‌ها در ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید<sup>۴</sup> (۱:۵ وزنی/حجمی) ۱ نرمال به مدت ۹۰ دقیقه خیسانده شدند. در ادامه تیمار پوست‌ها در ۵۰۰ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک (۱:۵ وزنی/حجمی) ۰/۲ نرمال به مدت ۹۰ دقیقه ادامه یافت. پوست‌هایی که تحت تیمار اسیدی و قلیایی قرار گرفته بودند در ۵ حجم آب مقطر و با نسبت ترکیبی ۱:۵ (وزنی/حجمی) به مدت ۴ ساعت در حمام آبی (Fan azmagostar, WMS22) Iran با دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. ژلاتین استخراج‌شده سپس برای حذف باقی‌مانده‌های غیرژلاتینی با استفاده از پارچه دولایه فیلتر و محلول ژلاتین حاصله در ظروف پلی‌اتیلنی ریخته شده و در آون فن‌دار (3493, Behdad, Iran) با دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. در انتها ژلاتین‌های خشک‌شده آسیاب و در کیسه‌های

تاکنون پروتئین‌های مختلفی از جمله کازئین، ایزوله پروتئینی سویا، پروتئین آب‌پنیر، ژلاتین و غیره برای تولید فیلم‌های خوراکی مورد استفاده قرار گرفته شده است (Cao et al., 2011; Gómez-Estaca et al., 2007). ژلاتین یکی از بهترین ترکیبات برای ساختن فیلم خوراکی می‌باشد. این پروتئین توسط تیمار اسیدی و قلیایی کلاژن و پس از آن استخراج با آب داغ به دست می‌آید (Liu et al., 2008).

عمده ژلاتین تولیدی در دنیا از استخوان و پوست خوک و گاو حاصل می‌آید. با این حال به دلیل محدودیت‌های مذهبی در اسلام و یهودیت و نیز شیوع برخی بیماری‌های مشترک بین انسان و دام، استفاده از پوست و استخوان ماهی به عنوان منبعی جایگزین برای تولید ژلاتین مورد بررسی قرار گرفته است (Kittiphattanabawon et al., 2010). فیلم‌های تولیدشده از ژلاتین به تنهایی شکننده بوده و قابلیت استفاده به عنوان فیلم خوراکی را ندارند. برای افزایش انعطاف‌پذیری و کاربردپذیرکردن فیلم‌ها، ریخت‌پذیرکننده‌های مختلفی به آنها اضافه می‌شود (De Jesus Avena-Bustillos et al., 2012). ریخت‌پذیرکننده‌ها به طور کلی تراکم بین مولکول‌های ژلاتین را کاهش داده و سبب افزایش فاصله بین مولکول‌های ژلاتین می‌شوند (Pavlat & Orts, 2009). ریخت‌پذیرکننده‌های مختلف با ساختار شیمیایی و وزن مولکولی متفاوت سبب ایجاد خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوت در فیلم‌ها می‌شوند در نتیجه با انتخاب نوع ریخت‌پذیرکننده و ترکیب آنها می‌توان فیلم‌هایی با خصوصیات مطلوب مورد نظر تولید نمود.

باتوجه به اینکه استخراج ژلاتین از پوست ماهی حلوی سیاه و استفاده از آن به عنوان ماده اصلی تولید فیلم خوراکی برای اولین بار در این مطالعه انجام گرفت، هدف اصلی دنبال‌شده در این کار بررسی ترکیب دو ریخت‌پذیرکننده سوربیتول:پلی‌اتیلن گلیکول ۴۰۰ و اثر آن بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی و تراوش‌پذیری فیلم‌های ژلاتینی حاوی ۲۵ درصد ریخت‌پذیرکننده گلیسرول (به عنوان ریخت‌پذیرکننده پایه در تمامی فیلم‌ها) بود.

<sup>1</sup> *Parastromateus niger*

<sup>2</sup> Sorbitol

<sup>3</sup> Polyethylene glycol

<sup>4</sup> Sodium hydroxide

پلی اتیلنی زیپ‌دار تا زمان مصرف نگهداری شدند.

رابطه (۲)

$$\text{وزنی درصد رطوبت} = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1 - w}$$

در رابطه (۲)  $w_1$ : وزن ظرف و نمونه قبل از خشک‌شدن (گرم)،  $w_2$ : وزن ظرف و نمونه بعد از خشک‌شدن (گرم)،  $w$ : وزن ظرف خالی (گرم) است.

#### درصد خاکستر ژلاتین

درصد خاکستر ژلاتین براساس استاندارد ۳۴۷۴ (سازمان ملی استاندارد ایران، ۱۳۷۳) و با استفاده از رابطه (۳) محاسبه گردید:

رابطه (۳)

$$\text{درصد وزنی خاکستر} = \frac{(w_1 - w_2)}{w} \times 100$$

در رابطه (۳)  $w_1$ : وزن بوته و خاکستر نمونه،  $w_2$ : وزن بوته خالی و  $w$ : وزن نمونه مورد آزمایش است.

#### نقطه ذوب ژلاتین

اندازه‌گیری نقطه ذوب ژلاتین به روش Mahjoorian و همکاران (۲۰۱۳) انجام شد. محلول ۳ درصد ژلاتین (وزنی/حجمی) در لوله در پیچ‌دار مک‌کارتی با طول ۱۰ سانتی‌متر و قطر دهانه ۱۸/۵۵ میلی‌متر تهیه و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. لوله‌ها سپس در حمام آب یخ با دمای ۵ درجه سانتی‌گراد گذارده شده و یک قطره محلول کلروفورم+فنلرد<sup>۲</sup> روی سطح ژلاتین قرار داده شد. حمام آب به نحوی تنظیم شد که دمای آن با سرعت ۰/۱ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بالا رود، اولین نقطه‌ای که محلول رنگی کلروفورم+فنلرد درون محلول ژلاتین سقوط می‌کند نقطه ذوب ژلاتین ثبت گردید.

#### ضخامت فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌ها مطابق با روش گزارش شده توسط Ramos و همکاران (۲۰۱۳) با استفاده از کولیس<sup>۳</sup> دیجیتال Guanglu مدل 111-101B ساخت چین با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر در ۵ نقطه تصادفی از فیلم‌ها

#### تهیه فیلم ژلاتین

فیلم‌ها به روش Sobral و همکاران (۲۰۰۱) تولید شدند. ۲/۵ گرم پودر ژلاتین به مدت یک شب در مقدار کافی آب مقطر هیدراته‌شده و در حمام آبی با دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به‌طور کامل ذوب گردید. به تمامی محلول‌های ژلاتین ۲۵ درصد گلیسرول (وزنی/وزنی) اضافه شد. سپس سوربیتول و پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ با نسبت‌های ترکیبی (۵:۵، ۵:۱۰، ۱۵:۱۵، ۱۰:۱۰، ۱۰:۱۵، ۱۵:۵، ۱۵:۱۰ و ۱۵:۱۵) به محلول فیلم‌ها اضافه گردیدند. ۱۰ میلی‌لیتر از هریک از محلول فیلم‌های آماده‌شده به خانه‌های ۹×۴ سانتی‌متر پلکسی‌گلاس<sup>۱</sup> افزوده شده و به مدت ۲۴ ساعت در آن فن‌دار با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

#### درصد پروتئین

درصد پروتئین ژلاتین به‌وسیله کج‌دال ZISCO مدل PDU-500SI و براساس استاندارد شماره ۳۴۷۴ به‌دست آمد (سازمان ملی استاندارد ایران، ۱۳۷۳). رابطه (۱) مبنای محاسبه درصد ازت ژلاتین است:

رابطه (۱)

درصد وزنی ازت

$$\text{حجم اسید مصرفی} \times \text{نرمالیتة اسید} \times 100 \times 14 = \frac{\text{گرام وزن نمونه} \times 1000}{\text{فاکتور پروتئینی} \times \text{درصد وزنی ازت}} = \text{درصد پروتئین}$$

فاکتور پروتئینی × درصد وزنی ازت = درصد پروتئین

مطابق با استاندارد ۳۴۷۴، فاکتور پروتئینی ژلاتین پوست ماهی معادل با ۵/۸۹ درصد در نظر گرفته شد (سازمان ملی استاندارد ایران، ۱۳۷۳).

#### درصد رطوبت

درصد رطوبت پودر ژلاتین براساس استاندارد ۳۴۷۴ (سازمان ملی استاندارد ایران، ۱۳۷۳) برای فرآورده‌های ژلاتینی انجام و به‌صورت رابطه (۲) محاسبه گردید:

<sup>۲</sup> Chloroform+Phenol red

<sup>۳</sup> Caliper

<sup>۱</sup> Plexiglas

مک‌کارتی با طول ۷ سانتی‌متر و قطر دهانه ۱۸/۵۵ میلی‌متر با سیلیکاژل خشک پر شده و دهانه آنها با فیلم کاملاً بسته شده و درون دسیکاتور حاوی آب خالص قرار داده شدند. افزایش وزن فیلم‌ها با استفاده از ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم (M.T.Electronic Balance, ESJ200-4B, China) در طول ۹ ساعت و با فاصله زمانی ۱ ساعت توسط رابطه (۵) اندازه‌گیری گردید.

رابطه (۵)

$$WVP = \frac{G \times x}{S(R_1 - R_2)}$$

در رابطه (۵) WVP: تراوش‌پذیری فیلم‌ها به بخار آب، X: ضخامت فیلم،  $\left(\frac{G}{t}\right)$ : شیب خط راست (گرم/ساعت)، A: مساحت فیلمی که روی درپوش لوله‌ها قرار داشت (مترمربع)، S: فشار بخار اشباع در دمای مورد آزمایش (میلی‌متر جیوه) و  $(R_1 - R_2)$  اختلاف رطوبت نسبی بین دسیکاتور و لوله‌ها می‌باشد.

#### حلالیت در آب<sup>۶</sup>

حلالیت فیلم‌ها در آب به روش Hosseini و همکاران (۲۰۱۳) انجام شد. فیلم‌ها به صورت قطعه‌های مستطیل‌شکل ۴×۱ سانتی‌متری بریده، توزین و در آون فن‌دار به مدت ۲۴ ساعت و دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. وزن نمونه‌ها پس از خشک شدن دوباره اندازه‌گیری شد، نمونه‌ها سپس در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر غوطه‌ور و روی شیکر (Rotator clinical, Iran khodsazIran) با حرکت ملایم قرار داده شدند. پس از ۲۴ ساعت، مخلوط آب و نمونه از کاغذ واتمن شماره ۱ گذرانده شده و کاغذ باقی‌مانده‌های ژلاتینی حل‌نشده روی آن به مدت ۲۴ ساعت در آون فن‌دار با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند و پس از آن توزین گردیدند. حلالیت فیلم‌ها در آب از طریق رابطه (۶) قابل محاسبه است:

رابطه (۶)

$$\%FS = \frac{w_i - w_f}{w_i} \times 100$$

در رابطه (۶) (FS%) درصد حلالیت در آب نمونه‌ها،  $w_i$  وزن اولیه فیلم خشک،  $w_f$  وزن نهایی

اندازه‌گیری شده و میانگین آنها به عنوان ضخامت فیلم گزارش گردید.

#### خصوصیات مکانیکی

مقاومت کششی (TS)<sup>۱</sup>، مدول الاستیک (EM)<sup>۲</sup> و درصد کشش در نقطه پارگی (EAB)<sup>۳</sup> فیلم‌ها براساس روش ASTM (۲۰۰۹) محاسبه گردید. پیش از آزمون، فیلم‌ها به قطعه‌های ۵×۱ سانتی‌متر بریده و به مدت ۳ روز در رطوبت نسبی ۵۰ درصد مشروط شدند. آزمون با استفاده از دستگاه بافت‌سنج سنتام (Santam texturemeter, STM-5, Iran) انجام شد. فیلم‌ها بین دو گیره دستگاه با فاصله اولیه ۴۰ میلی‌متر قرار داده شده و با سرعت ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه تا زمان پاره‌شدن کشیده شدند.

#### شفافیت فیلم‌ها<sup>۴</sup>

قطعه‌های مستطیل‌شکل فیلم با ابعاد ۴×۱ سانتی‌متر تهیه و در سل اسپکتوفتومتر (EnglandPG Instrumen, T80\*) قرار داده شدند، میزان شفافیت فیلم‌ها در ناحیه مرئی و ماورای‌بنفش از طول موج ۲۰۰ نانومتر تا ۸۰۰ نانومتر براساس روش Yang و Paulson (۲۰۰۰) اندازه‌گیری گردید. مساحت زیر منحنی به دست‌آمده بخش بر ضخامت فیلم نشان‌دهنده میزان شفافیت فیلم می‌باشد که از طریق رابطه (۴) قابل محاسبه است. عدد بزرگ‌تر به دست‌آمده در این رابطه، نشان‌دهنده شفافیت کمتر فیلم است.

رابطه (۴)

$$opacity = A/T$$

A: سطح زیر منحنی

T: ضخامت فیلم

#### تراوش‌پذیری به بخار آب<sup>۵</sup>

تراوش‌پذیری فیلم‌ها به بخار آب به روش وزنی و بر مبنای ASTM (۱۹۹۵) اندازه‌گیری شد. لوله‌های

<sup>1</sup> Tensile strength

<sup>2</sup> Elastic modulus

<sup>3</sup> Elongation at break

<sup>4</sup> Opacity

<sup>5</sup> Water vapor permeability

<sup>6</sup> Water solubility

فیلم خشک است. شوریده (۲۰/۳۶ درجه سانتی‌گراد) و ماهی فیتوفاگ (۲۰ درجه سانتی‌گراد) بود.

### آنالیز آماری

به جهت بررسی اثر ترکیب سوربیتول و پلی اتیلن گلایکول بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فیلم‌های ژلاتین، نسبت‌های ترکیبی آنها از حداقل نسبت غلظتی که در فیلم حالت انعطاف‌پذیر ایجاد می‌کند (۵:۵) تا حداکثر نسبت غلظتی که ساختار فیلم حفظ می‌گردد (۱۵:۱۵) استفاده شد. طرح آماری به کاررفته کاملاً تصادفی و آزمایش‌ها نیز در قالب فاکتوریل ۳×۳ انجام شد. تیمارهای آزمایش شامل ترکیب دو ریخت‌پذیرکننده سوربیتول و پلی اتیلن گلایکول (۵:۵، ۵:۱۰، ۵:۱۵، ۱۰:۵، ۱۰:۱۰، ۱۰:۱۵، ۱۵:۵، ۱۵:۱۰ و ۱۵:۱۵) با ۳ تکرار بود. مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار MSTATC و روش LSD با سطح اطمینان ( $P < 0.05$ ) انجام گرفت. از نرم‌افزار SPSS (نسخه ۱۶/۰) برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها استفاده گردید.

### نتایج و بحث

#### خصوصیات شیمیایی

مقدار پروتئین، خاکستر، رطوبت و نقطه ذوب ژلاتین حاصل از ماهی حلوا سیاه به ترتیب برابر با ۷۲، ۱/۶، ۹/۶ درصد و ۳۳/۲۳ درجه سانتی‌گراد بود. مقدار تقریبی پروتئین به دست آمده از ژلاتین پوست حلوی سیاه کمتر از مقدار پروتئین تعیین شده برای ژلاتین تجاری مورد استفاده در صنعت غذا (سازمان ملی استاندارد ایران، ۱۳۷۳) و همچنین کمتر از پروتئین حاصل از پوست ماهی‌های شوریده<sup>۱</sup>، مرکب<sup>۲</sup> و فیتوفاگ<sup>۳</sup> بود. درصد خاکستر و رطوبت اندازه‌گیری شده برای ژلاتین حلوی سیاه کمتر از مقدار تعیین شده در استاندارد ژلاتین تجاری مصرفی و تقریباً برابر با خاکستر حاصل از ژلاتین ۳ ماهی ذکر شده در بالا به دست آمد. نقطه ذوب ژل حلوی سیاه در این مطالعه ۳۳/۲۳ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد که بالاتر از دمای ذوب ژل ماهی

#### خصوصیات مکانیکی

خصوصیات مکانیکی شامل درصد کشش در نقطه پارگی، مقاومت به کشش و مدول الاستیک فیلم‌ها در جدول (۱) آورده شده‌اند. اندازه‌گیری خصوصیات مکانیکی تمامی فیلم‌های حاوی غلظت ۱۵ درصد سوربیتول و ۱۵ درصد پلی اتیلن گلایکول به دلیل نرمی فیلم‌ها و ناتوانی پروب دستگاه در محکم نگه داشتن آنها امکان‌پذیر نبود. بیشترین درصد کشش در فیلم حاوی ۵ درصد سوربیتول و ۱۰ درصد پلی اتیلن گلایکول مشاهده شد در حالی که نمونه حاوی غلظت بالاتر ریخت‌پذیرکننده (۱۰ درصد سوربیتول و ۱۰ درصد پلی اتیلن گلایکول) درصد کشش پایین‌تری را نشان داد. این مورد احتمالاً در نتیجه غلظت بالای ریخت‌پذیرکننده در فیلم باشد که موجب کاهش چسبندگی بین پلیمر فیلم می‌گردد. نتایج مشابهی توسط Siew و همکاران (۱۹۹۹) در رابطه با فیلم‌های سدیم کازئینات گزارش شد. روند تغییرات فاکتور مقاومت به کشش عکس تغییرات درصد کشش بود. به‌طور کلی، با افزایش درصد کشش فیلم‌ها مقاومت آنها به کشش کاهش یافت و کمترین مقاومت به کشش در فیلم حاوی بیشترین مقدار ریخت‌پذیرکننده مشاهده گردید. نتایج به دست آمده با مشاهده‌های حاصل از McHught و Krochta (۱۹۹۴) و نیز Rivero و همکاران (۲۰۱۰) که روی خصوصیات مکانیکی فیلم‌های مختلف تحت تأثیر غلظت ریخت‌پذیرکننده کار می‌کردند، مطابقت داشت. مدول الاستیک فیلم‌ها نیز با افزایش میزان ریخت‌پذیرکننده‌ها کاهش یافت. بالاترین مقدار مدول الاستیسیته مربوط به فیلم با کمترین مقدار ریخت‌پذیرکننده، یعنی فیلم حاوی ۵ درصد سوربیتول و ۵ درصد پلی اتیلن گلایکول بود.

<sup>1</sup> *Otolithes ruber*

<sup>2</sup> *Teuthida*

<sup>3</sup> *Hypophthalmichthys molitrix*

جدول ۱- خصوصیات مکانیکی و شفافیت فیلم‌های ژلاتینی حاوی ریخت‌پذیرکننده‌های سوربیتول و پلی‌اتیلن گلایکول

غلظت سوربیتول (درصد)	غلظت PEG (درصد)	درصد کشش در نقطه شکست (درصد)	مقاومت به کشش (مگاپاسکال)	مدول الاستیک (مگاپاسکال)	شفافیت فیلم (نانومتر)
۵	۵	۱۳۴/۳۵۱±۹۸/۳۱۳	۳۷/۴۵۲±۹/۴۶۷	۱۰۵/۲۴۳±۵۴/۶۱۷	۳/۵۵±۰/۶۷ <sup>BC</sup>
۱۰	۱۰	۲۷۳/۶۰۳±۹۰/۳۸۰	۲۴/۰۶۴±۱/۰۱	۲۸/۰۰۴±۲۳/۴۹۸	۳/۵۱±۰/۲۳ <sup>BC</sup>
۱۵	۱۵	-	-	-	۴/۴۱۷±۰/۵۱ <sup>AB</sup>
۵	۵	۲۶۲/۳۸۴±۵۷/۱۷۷	۲۱/۵۵۸±۱/۲۴	۷۲/۰۱۲±۳۰/۹۳۹	۳/۸±۰/۸۰ <sup>B</sup>
۱۰	۱۰	۱۸۱/۵۲۴±۶۵/۱۱۰	۲۰/۱۳۲±۲/۷۸	۲۸/۲۵۸±۱۷/۹۶۱	۳/۲۸±۱/۰۰ <sup>C</sup>
۱۵	۱۵	-	-	-	۴/۳۲±۰/۵۴ <sup>ABC</sup>
۵	۵	-	-	-	۳/۷۰±۰/۲۵ <sup>BC</sup>
۱۰	۱۰	-	-	-	۳/۷۱±۰/۰۸ <sup>BC</sup>
۱۵	۱۵	-	-	-	۴/۵۸±۰/۳۷ <sup>A</sup>

میانگین ± انحراف معیار: وجود حروف غیرهمسان در هر ستون نشانهٔ اختلاف معنی‌داری است ( $P < 0.05$ ). اعداد نامشخص در جدول به دلیل کسسانی بیش از حد فیلم‌ها و عدم توانایی دستگاه در ثبت داده‌ها می‌باشد. PEG: پلی‌اتیلن گلایکول

### شفافیت فیلم‌ها

داده‌های حاصل از شفافیت فیلم‌ها در جدول (۱) نشان داده شده‌اند. با افزایش غلظت ریخت‌پذیرکننده شفافیت فیلم‌ها کاهش یافت. هر دو ریخت‌پذیرکننده در حداکثر غلظت خود موجب کاهش شفافیت فیلم‌ها شدند. این یافته خلاف یافته‌های حاصل از کار مشکانی و همکاران (۱۳۹۱) بود آنها مشاهده کردند که با افزایش میزان گلیسرول بر میزان شفافیت فیلم‌ها افزوده می‌شود. Al-Hassan و Norziah (۲۰۱۲) نیز گزارش کردند که فیلم‌های حاوی گلیسرول شفاف‌تر از فیلم‌های حاوی سوربیتول می‌باشند. با این حال -Irissin-mangata و همکاران (۲۰۰۱) گزارش کردند که در فیلم‌های گلوونی، شفافیت فیلم‌ها عمدتاً تحت تأثیر نوع ریخت‌پذیرکننده می‌باشد تا غلظت آن. نتایج حاصل از کار ما نیز نشان داد که فیلم‌های حاوی ۱۵ درصد پلی‌اتیلن گلایکول شفافیت کمتری از فیلم‌های حاوی ۱۵ درصد سوربیتول داشتند ( $P < 0.05$ ). به عبارت دیگر پلی‌اتیلن گلایکول در بالاترین غلظت خود موجب کدورت بیشتری در فیلم‌ها گردید. براساس نتایج موجود در جدول (۱)، مقادیر به‌دست‌آمده برای شفافیت فیلم‌ها در محدوده ۳/۲۸ تا ۴/۸۵ نانومتر بود که با شفافیت فیلم‌های پلی‌اتیلنی در طول موج ۶۶۰ نانومتر در مطالعهٔ Ma و همکاران (۲۰۱۲) تقریباً برابر بود. جذب فیلم‌های ژلاتینی حاصل از کار Hosseini و همکاران (۲۰۱۳) در طول موج ۶۶۰ نانومتر برابر با ۰/۵۶ به‌دست آمد که بسیار

کمتر از میانگین جذب ۳/۷ نانومتر فیلم‌های ژلاتینی در کار ما بود. همچنین تمامی فیلم‌های ژلاتینی تولیدشده در این کار صرف‌نظر از مقدار و نوع ریخت‌پذیرکننده بیشترین جذب طول موج را در ناحیهٔ ماورای بنفش نشان دادند.

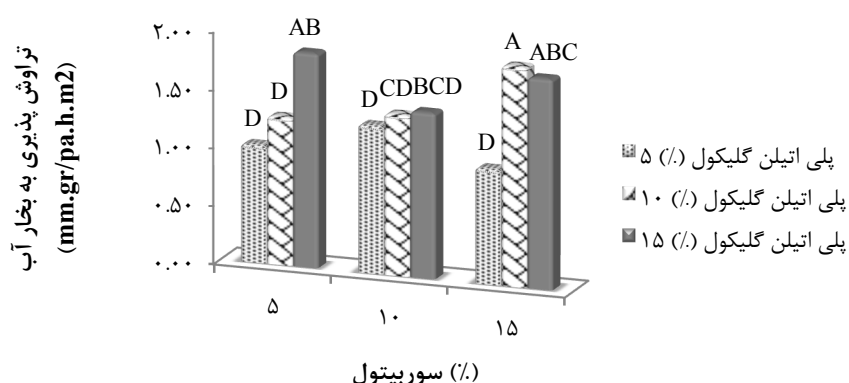
### تراوش‌پذیری به بخار آب

تراوش‌پذیری فیلم‌های ژلاتینی حاوی ریخت‌پذیرکننده‌های مختلف به بخار آب در شکل (۱) نشان داده شده است. به‌طور کلی، با افزایش غلظت ریخت‌پذیرکننده در فیلم تراوش‌پذیری افزایش یافت. ریخت‌پذیرکننده‌ها مولکول‌های کوچکی هستند که بین مولکول‌های پلیمر نفوذ کرده و با افزایش فضای آزاد بین مولکول‌های پلیمر موجب افزایش تراوش‌پذیری به بخار آب می‌شوند. از طرفی ماهیت آب‌دوست این ریخت‌پذیرکننده‌ها نیز در افزایش تراوش‌پذیری فیلم‌ها به بخار آب مؤثر است (Thomazine et al., 2005).

شکل (۱) نشان می‌دهد که فیلم‌های حاوی بیشترین غلظت ریخت‌پذیرکننده (۱۵ درصد سوربیتول و ۱۵ درصد پلی‌اتیلن گلایکول) بیشترین تراوش‌پذیری را به بخار آب داشتند ( $P < 0.05$ ). با توجه به شکل (۱)، تراوش‌پذیری به بخار آب در فیلم ترکیبی حاوی ۱۵ درصد پلی‌اتیلن گلایکول و ۵ درصد سوربیتول، به شکل معنی‌داری بالاتر از فیلم حاوی ۱۰ درصد سوربیتول و ۱۰ درصد پلی‌اتیلن گلایکول بود

تراوش پذیری افزایش یافته است. این نتیجه احتمالاً به سبب افزایش نسبت پلی اتیلن گلیکول در مخلوط و افزایش فضاهای آزاد بین ملکول‌های پلیمر بوده است. در این رابطه Thomazine و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که اگرچه فیلم‌های حاوی ۲۵ درصد سوربیتول تراوش پذیری کمتری نسبت به فیلم‌های حاوی ۲۵ درصد گلیسرول داشتند اما با افزایش غلظت سوربیتول تا ۵۵ درصد و نیز افزایش نسبت گلیسرول به سوربیتول در مخلوط، تراوش پذیری فیلم‌ها به‌طور معنی داری افزایش یافت.

که احتمالاً به دلیل غلظت بالاتر سوربیتول و تراوش پذیری پایین تر آن نسبت به بخار آب و اثر متقابل بین این دو ریخت پذیرکننده بود. این نتایج با داده‌های حاصل از کار Bourtoom و همکاران (۲۰۰۶) مطابقت داشت، آنها گزارش کردند که تراوش پذیری فیلم پروتئین ماهی حاوی سوربیتول کمتر از فیلم‌های حاوی پلی اتیلن گلیکول است. در فیلم‌های حاوی ۱۵ درصد سوربیتول و ۱۰ و ۱۵ درصد پلی اتیلن گلیکول، بیشترین تراوش پذیری به بخار آب مشاهده گردید. به نظر می‌رسد که با وجود افزایش سوربیتول،



شکل ۱- تراوش پذیری به بخار آب در فیلم‌های حاوی ریخت پذیرکننده‌های سوربیتول و پلی اتیلن گلیکول، وجود حروف متفاوت معنی داری یا عدم معنی داری در سطح ۰/۰۵ می‌باشد.

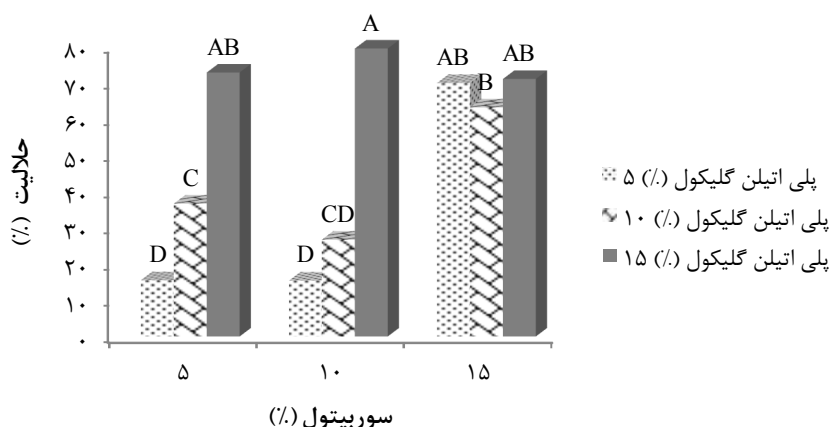
نمونه‌های حاوی پلی اتیلن گلیکول اندکی بیشتر از نمونه‌های حاوی سوربیتول بوده اما این تفاوت معنی دار نبود، این نتیجه با توجه به آبدوستی بیشتر پلی اتیلن گلیکول نسبت به سوربیتول قابل توجه است (Thomazine et al., 2005). به بیان دیگر، حلالیت نمونه‌هایی که حاوی نسبت‌هایی از سوربیتول: پلی اتیلن گلیکول برابر با ۵:۱۰، ۵:۱۰، ۵:۱۰ و ۱۰:۱۰ بودند به‌طور معنی داری کمتر از نمونه‌های حاوی ۱۵ درصد سوربیتول یا پلی اتیلن گلیکول گزارش گردید. این نتایج نشان داد که حلالیت فیلم‌های ژلاتینی بیشتر تحت تأثیر میزان ریخت پذیرکننده است تا نوع ریخت پذیرکننده. مطالعه‌های بسیاری روی فیلم‌های خوراکی نشان دادند که افزایش غلظت ریخت پذیرکننده در فیلم موجب افزایش حلالیت فیلم‌ها می‌گردد (Ramos et al., 2007; Cao et al., 2013; al., 2013).

#### حلالیت در آب

حلالیت فیلم‌ها در آب در شکل (۲) نشان داده شده است. محدوده حلالیت فیلم‌های ژلاتینی حاوی کمترین غلظت ریخت پذیرکننده (۵ درصد سوربیتول و ۵ درصد پلی اتیلن گلیکول) و بیشترین غلظت ریخت پذیرکننده (۱۵ درصد سوربیتول و ۱۵ درصد پلی اتیلن گلیکول) به ترتیب ۱۵/۵۳ درصد و ۷۱/۰۰۴ درصد بود. ریخت پذیرکننده‌ها مولکول‌هایی آبدوست هستند و افزایش غلظت آنها در فیلم‌های خوراکی موجب افزایش حلالیت فیلم‌ها می‌گردد (Hosseini et al., 2013). شکل (۲) نیز نشان می‌دهد که بیشترین حلالیت مربوط به فیلم‌های حاوی بالاترین غلظت ریخت پذیرکننده‌هاست. اثر سوربیتول و پلی اتیلن گلیکول در افزایش حلالیت فیلم‌ها با یکدیگر تفاوت معنی داری نداشت ( $P < 0.05$ ). باین حال در غلظت‌های ۵ و ۱۰ درصد حلالیت

غلظت سوربیتول بر حلالیت فیلم‌ها به‌طور معنی‌داری بالاتر از فیلم‌های حاوی پلی‌اتیلن گلیکول گزارش شد.

حاصل از کار ما مطابقت داشت. Bourtoom و همکاران (۲۰۰۶) نیز نشان دادند که با افزایش غلظت ریخت‌پذیرکننده از ۲۵ تا ۷۵ درصد حلالیت فیلم‌ها افزایش می‌یابد. با این حال در مطالعه آنها اثر افزایش



شکل ۲- حلالیت فیلم‌های ژلاتینی حاوی ریخت‌پذیرکننده‌های سوربیتول و پلی‌اتیلن گلیکول در آب. وجود حروف متفاوت معنی‌داری یا عدم معنی‌داری در سطح ۰/۰۵ می‌باشد.

در نقطه پارگی و کاهش مقاومت در برابر کشش و مدول الاستیک آن شد. افزایش غلظت ریخت‌پذیرکننده‌ها در فیلم موجب کاهش شفافیت فیلم شد و در این رابطه پلی‌اتیلن گلیکول اثر بیشتری نسبت به سوربیتول داشت. با افزایش غلظت ریخت‌پذیرکننده‌ها در فیلم، تراوش‌پذیری به بخار آب و حلالیت فیلم‌ها در آب هر دو افزایش یافتند.

### نتیجه‌گیری

نتایج نشان دادند که خصوصیات شیمیایی از جمله درصد پروتئین، خاکستر و رطوبت ژلاتین ماهی حلوا سیاه با ژلاتین حاصل از ماهی‌های دیگر تقریباً برابر بوده اما نقطه ذوب آن نسبت به محدوده ذوب ژلاتین ماهی‌ها به‌صورت قابل توجهی بالاتر بود. افزایش غلظت ریخت‌پذیرکننده در فیلم موجب افزایش کشش

### منابع

- ۱- سازمان ملی استاندارد ایران. ۱۳۷۳. ویژگی‌ها و روش‌های آزمون ژلاتین مورد مصرف در صنایع غذایی. شماره ۳۴۷۴. چاپ اول.
- ۲- مشکانی، م.، مرتضوی، ع.، میلانی، ا. و بخشی‌مقدم، ف. ۱۳۹۱. بررسی خصوصیات فیزیکی و بهینه‌سازی فرمولاسیون فیلم خوراکی با استفاده از ایزوله پروتئین نخود (*C. arietinum* L.). فصلنامه علوم و صنایع غذایی، ۳۶: ۱۰۹-۱۱۷.
- 3- Al-Hassan, A.A., & Norziah, M.H. 2012. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids*, 26(1):108-117.
- 4- ASTM. 2009. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Designation D 882-09. Philadelphia: American Society for Testing Materials.
- 5- ASTM. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of materials. Annual book of ASTM standards. Designation.E 96- 95. Philadelphia: American Society for Testing Materials.
- 6- Avella, M., De Vlieger, J.J., Emanuela Errico, M., Fischer, S., Vacca, P., & Grazia Volpe, M. 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, 93(3):467-474.
- 7- Bourtoom, T., Chinnan, M.S., Jantawat, P., & Sanguandekul, R. 2006. Effect of plasticizer type and concentration on the properties of edible film from water-soluble fish proteins in surimi wash-water. *Food Science and Technology International*, 12(2):119-126.



- 8- Cao, N., Fu, Y., & He, J. 2007. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*, 21(7):1153-1162.
- 9- De Jesus Avena-Bustillos, R., & McHugh, T.H. 2012. Role of edible film and coating additives. In E. A. Baldwin et al. (Ed), *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality* (pp. 158-159). CRC Press publishing Inc.
- 10- EsmailiKharyeki, M., Rezaei, M., & Motamedzadegan, A. 2011. The effect of processing conditions on physico-chemical properties of whitecheek shark (*carcharhinusdussumieri*) skin gelatin. *International Aquatic Research*, 3:63-69.
- 11- Galus, S., & Lenart, A. 2013. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. *Journal of Food Engineering*, 115(4):459-465.
- 12- Gómez-Estaca, J., Gómez-Guillén, M.C., Fernández-Martín, F., & Montero, P. 2011. Effects of gelatin origin, bovine-hide and tuna-skin, on the properties of compound gelatin-chitosan films. *FoodHydrocolloids*, 25(6):1461-1469.
- 13- Hosseini, S.F., Rezaei, M., Zandi, M., & FarahmandGhavi, F. 2013. Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films. *Food Chemistry*, 136(3):1490-1495.
- 14- Irissin-mangata, J., bauduin, G., boutevin, B., & gontard, N. 2001. New plasticizers for wheat gluten films. *European polymer journal*, 37(8):1533-1541.
- 15- Kittiphattanabawon, P., Benjakul, S., Visessanguan, W., & Shahidi, F. 2010. Comparative study on characteristics of gelatin from the skins of brownbanded bamboo shark and blacktip shark as affected by extraction conditions. *Food Hydrocolloids*, 24(2):164-171.
- 16- Liu, H.Y., Li, D., & Guo, D.S. 2008. Extraction and properties of gelatin from channel catfish (*Ictalurus punctatus*) skin. *LWT- Food Science and Technology*, 41(3):414-419.
- 17- Ma, W., Tang, C.H., Yin, S.W., Yang, X.O., Wang, Q., Liu, F., & Wei, Z.H. 2012. Characterization of gelatin-based edible films incorporated with olive oil. *Food Research International*, 49(1):572-579.
- 18- Mahjoorian, A., Mortazavi, S.A., Tavakolipour, H., Motamedzadegan, A., & Askari, B. 2013. Rheological properties of skin gelatin of beluga sturgeon (*husohuso*) from the caspian Sea. *Annals of Biological Research*, 4(7):227-234.
- 19- McHught, T.H., & Krochta, J.M. 1994. Sorbitol- vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(4):841-845.
- 20- 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* (pp. 8-9). Springe publishing Inc.
- 21- Ramos, Ó.L., Reinas, I., Silva, S.I., Fernandes, J.C., Cerqueira, M.A., Pereira, R.N., Vicente, A.A., FátimaPoças, M., Pintado, M.E., & Xavier Malcata, F. 2013. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. *Food Hydrocolloids*, 30(1):110-122.
- 22- Rivero, S., García, M.A., & Pinotti, A. 2010. Correlations between structural, barrier, thermal & mechanical properties of plasticized gelatin films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(2):369-375.
- 23- Siew, D.C.W., Heilmann, C., Easteal, A.J., & Cooney, R.P. 1999. Solution and film properties of sodium caseinate/glycerol and sodium caseinate/polyethylene glycol edible coating systems. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(8):3432-3440.
- 24- 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(4):423-432.
- 25- Thomazine, M., Carvalho, R.A., & Sobral, P.J.A. 2005. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. *Journal of Food Science*, 70(3):172-176.
- 26- Yang, L., & Paulson, A.T. 2000. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellanfilm. *Food Research International*, 33(7):571-578.

## The Effect of Combination of Sorbitol and Polyethylene Glycol on Physicochemical Properties of Gelatin Films Made From (*Parastromateus Niger*)

Hoda Fahim<sup>1\*</sup>, Ali Motamedzadegan<sup>2</sup>, Shabnam Hamzeh<sup>3</sup>

1-MSc Graduated, Department of Food Science and Technology, Tajan High Education Institute, Ghaemshahr, Mazandaran, Iran

\* Corresponding author (Fahim.hoda@ymail.com)

2- Associate Professor, Department of Food Science, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Mazandaran, Iran

3-DVM, Department of Food Science, Tajan High Education Institute, Ghaemshahr, Mazandaran, Iran

### Abstract

In current study, the effect of two plasticizers, sorbitol and poly ethylene glycol 400 (PEG 400), at different ratios (5:5, 5:10, 5:15, 10:5, 10:10, 10:15, 15:5, 15:10 and 15:15) of on physicochemical properties of gelatin films from black pomfret (*Parastromateus niger*) were investigated. Plasticizers are low-molecular-weight Compounds which compounded into polymer molecules to improve its flexibility. With increasing amount of plasticizers, tensile strength and elastic modulus of gelatin films decreased whereas elongation at break (EAB) increased. That effect was the result of plasticizer molecules diffusion into polymer and weaken the polymer-polymer interactions which significantly led to increasing film elongation. High degree of opacity of the films was observed in the high plasticized films and the opacity of PEG plasticized films at 15% concentration was higher than the sorbitol ones at the same concentration ( $P<0.05$ ). Water vapor permeability (WVP) of the films was mainly dependent on the amount of plasticizer, regardless of the plasticizer type, WVPs increased from 1.001 to 1.901 mm.gr/pa.h.m2 for the films, those contained lowest and highest plasticizers, respectively. There was a significant difference in the solubility of films depending upon plasticizer concentration, the highest and lowest water solubility belonged to the sample containing 15% and 5% sorbitol or PEG around 70% and 15.5% respectively ( $P<0.05$ ). The solubility of the films mostly depending upon plasticizers concentration than plasticizers type and increased with increasing in plasticizer content. Totally, the increase in film solubility and WVP was the result of plasticizer molecules penetration between polymers and subsequent increase in free volumes.

**Keywords:** Fish Gelatin Film, Plasticizer, Polyethylene Glycol, Sorbitol