

NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA MÀNG PECTIN LÁ SƯƠNG SÂM - CHITOSAN

STUDYING ON THE PROPERTIES OF PECTIN FILMS BASED ON YANANG LEAVES AND CHITOSAN

Ngô Thị Minh Phương^{1*}, Trần Thị Xô²

¹Trường Cao đẳng Công nghệ - Đại học Đà Nẵng; hoiphuong01@yahoo.com.vn

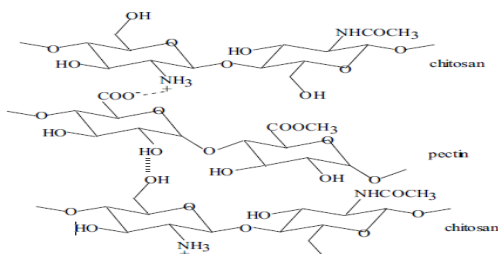
²Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; tranthixo@gmail.com

Tóm tắt - Bài báo này nhằm mục đích nghiên cứu tạo màng và xác định các tính chất chức năng bao gói thực phẩm của màng pectin – chitosan với các tỉ lệ phối trộn 100:0; 75:25; 50:50; 25:75 và 0:100. Tỉ lệ phối trộn giữa pectin và chitosan có ảnh hưởng đến các tính chất của màng tạo thành như độ dày, độ bền kéo đứt, độ giãn dài, độ đàn hồi, độ thấm hơi nước, độ hòa tan, độ truyền khí oxy. Kết quả nghiên cứu cho thấy, màng được tạo thành với tỉ lệ 50:50 là tốt nhất vì có độ hòa tan thấp 9,09%, độ bền kéo đứt cao 19,7 MPa, độ thấm hơi nước thấp 0,93 g.mm/m².ngày.kPa, độ truyền hơi nước thấp 21,34 g/m².ngày, độ truyền khí oxy thấp 51,49 cc/m².ngày. Và đặc biệt, các màng có sự tham gia của chitosan đều có khả năng kháng các chủng vi sinh vật gây hư hỏng trong công nghệ bảo quản thực phẩm nói chung như *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* và *E. coli*. Với những tính chất này, màng pectin-chitosan với tỉ lệ 50:50 có thể ứng dụng làm màng bao có hoạt tính để bảo quản thực phẩm.

Từ khóa - chitosan; độ bền cơ học; độ thấm hơi nước; độ truyền khí oxy; pectin

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, các nhà nghiên cứu ngày càng quan tâm nhiều đến các polyme tự nhiên bởi vì chúng rất phong phú, đa dạng và có thể được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực vật liệu sinh học. Polysaccharide có thể được chia thành 2 loại: loại mang điện tích và không mang điện tích. Loại polysaccharide mang điện tích có thể mang điện tích dương hoặc mang điện tích âm. Tương tác tĩnh điện được xem là mạnh hơn so với tương tác của các loại liên kết thứ cấp khác. Pectin và chitosan là một trong số những vật liệu này. Pectin được phân loại thuộc nhóm polyanionic (-COO⁻) và chitosan thuộc nhóm polycationic (-NH₃⁺). Sự kết hợp giữa pectin và chitosan sẽ tạo nên một mạng lưới không gian đặc biệt có thể tạo màng, tạo gel ứng dụng trong lĩnh vực y tế, nông nghiệp, mỹ phẩm và thực phẩm (Hình 1) [1].



Hình 1. Tương tác giữa pectin và chitosan

Hơn nữa, màng được tạo thành từ nguyên liệu chitosan có khả năng kháng vi sinh vật, đây là một tính chất cần thiết trong lĩnh vực ứng dụng công nghệ bao bì thực phẩm, công nghệ y dược [1].

Mục đích của bài báo này là nghiên cứu khả năng tương tác giữa pectin và chitosan khi phối hợp với các tỉ lệ khác

Abstract - This study aims to make films and determines some functional packaging properties of pectin-chitosan films with ratios of pectin:chitosan 100:0; 75:25; 50:50; 25:75 and 0:100. The effects of ratios of pectin-chitosan incorporation on the thickness, tensile strength, elongation, water vapor permeability, water solubility, oxygen transmission rate are investigated. The results show that the addition of chitosan to the pectin films with ratio 50:50 increases tensile strength 19.7 MPa; reduces water solubility to 9.09%, water vapor permeability of 0.93 g.mm/m².day.kPa, water vapor transmission rate of 21.34 g/m².day, oxygen transmission rate of 51.49 cc/m².day. Especially, pectin-chitosan films inhibit growth of *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* and *E. coli*. So pectin-chitosan films with ratio of 50:50 can be used as active packaging film to extend the shelf-life of food.

Key words - chitosan; mechanical strength; water vapor permeability; oxygen transmission rate; pectin

n nhau trong quá trình tạo màng, cụ thể là xác định các chỉ tiêu, tính chất của các màng tạo thành. Từ đó, chọn màng tốt nhất có thể sử dụng để làm màng bảo quản thực phẩm.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Pectin được chiết xuất từ lá sương sâm theo quy trình bài báo [2], có chỉ số DE = 48,36 thuộc nhóm LMP. Chitosan (CS) có khối lượng phân tử 70 kDa, chỉ số deacetyl hóa 90%, được cung cấp bởi Công ty TNHH MTV Chitosan Việt Nam. Glycerol, calcium chloride được mua từ Công ty hóa chất Xilong, Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp chuẩn bị màng pectin-chitosan: Chuẩn bị dung dịch pectin và dung dịch chitosan, sau đó phối trộn hai dung dịch pectin và chitosan với các tỉ lệ như được trình bày ở Bảng 1. Tiến hành khuấy trộn để đồng hóa hỗn hợp. Bảo quản hỗn hợp ở 4°C trong 24 giờ để loại bỏ bọt khí. Sau đó đổ dung dịch tạo màng vào khuôn có kích thước 15 cm x 15 cm một lượng không đổi là 60 g. Để khô ở nhiệt độ 25±1°C và độ ẩm 53±2% trong 24 giờ, sau đó sấy ở 40°C trong 2 giờ. Bảo quản màng ở độ ẩm tương đối 53±2% trong 5 ngày trước khi đem đi phân tích các chỉ tiêu. (Chuẩn bị dung dịch pectin: Pectin được hòa tan trong nước nóng 60°C với nồng độ 2%. Bổ sung glycerol với vai trò là chất nhũ hóa với tỉ lệ 50% so với lượng chất khô polyme và CaCl₂ với hàm lượng 0,01g/g polyme. Chuẩn bị dung dịch chitosan: Chitosan được hòa tan trong dung dịch axit acetic 1,5% với nồng độ 2%. Bổ sung glycerol với vai trò là chất nhũ hóa với tỉ lệ 50% so với lượng chất khô polyme).

Bảng 1. Bảng ký hiệu và thành phần các loại màng pectin-chitosan

Kí hiệu màng	Thành phần, %		Kí hiệu màng	Thành phần, %	
	Pectin	Chitosan		Pectin	Chitosan
P	100	0	P/CS3	25	75
P/CS1	75	25	CS	0	100
P/CS2	50	50			

- Xác định độ dày của màng: Độ dày được xác định bằng cách sử dụng thiết bị Mitutoyo (nhãn hiệu PCM 137, No.2046S, Nhật Bản). Tiến hành đo ở 5 vị trí của màng (4 góc và 1 ở tâm), sau đó lấy kết quả trung bình.

- Xác định độ hòa tan của màng (%H) [3]: Màng được cắt thành hình vuông 3 x 3 cm và sấy khô đến khối lượng không đổi ở 60°C trong thiết bị sấy chân không, cân khối lượng ban đầu (W_d). Sau đó đặt màng vào cốc chứa 20 ml nước cất, lắc đều trong 24 giờ ở nhiệt độ 25°C. Màng sau đó được sấy khô trong cùng điều kiện, cân khối lượng (W_s). Độ tan của màng được tính toán theo phương trình:

$$\%H = \frac{W_d - W_s}{W_s} \cdot 100\%$$

- Xác định tính chất cơ lý của màng: Độ bền kéo (TS) và độ giãn dài (E) được xác định theo tiêu chuẩn ASTM, phương pháp D882 (1995b).

- Xác định độ thấm hơi nước [4]: Độ thấm hơi nước (WVP) được xác định theo phương pháp E95-96 (ASTM, 1995b). Mẫu màng được cố định lên hộp nhôm có chứa sẵn silicagen để giữ độ ẩm ban đầu bên trong hộp là 0%. Sau đó đặt vào bình hút ẩm có điều chỉnh độ ẩm tương đối 53±2% bằng dung dịch muối $MgNO_3$ bão hòa. Tiến hành đo sau mỗi 12 giờ trong 6 ngày để biết lượng hơi nước hấp thụ qua màng. Độ thấm hơi nước được tính theo phương trình sau:

$$WVP = \frac{w \cdot x}{t \cdot A \cdot P_0 \cdot (RH_1 - RH_2)}$$

Trong đó: w/t là tốc độ thấm hơi nước, được tính bằng hệ số hồi quy tuyến tính của sự thay đổi khối lượng theo thời gian (g/h); x là chiều dày màng (mm); A là diện tích thấm của màng (m^2); P_0 là áp suất hơi của nước tinh khiết (3.159 kPa ở 25°C); ($RH_1 - RH_2$) là chênh lệch độ ẩm tương đối giữa bên trong và ngoài màng là 0,5.

- Góc tiếp xúc nước [5]: Mẫu màng trước khi đo phải giữ ở độ ẩm 53%, 25°C trong 48 giờ. Góc tiếp xúc nước được đo trên thiết bị DSA30E (Công ty Krüss, Đức). Thể tích giọt nước được cài đặt là 10,0 ± 0,5 µl, nhiệt độ là 25,0 ± 0,1°C. Nước được nhỏ giọt trên bề mặt của màng và hình ảnh góc tiếp xúc được chụp tự động sau 6 giây trong 1 phút.

- Độ truyền khí oxy của màng [6]: Độ truyền khí oxy của màng được đo bởi thiết bị Mocon (hiệu OX-TRAN®, mã số 2/21 Series, Hoa Kỳ). Các thí nghiệm được phân tích ở nhiệt độ 23 ± 2°C, độ ẩm 75% và áp suất 760 mmHg theo tiêu chuẩn ASTM D3985-05, 2010. Mẫu màng đem phân tích phải chuẩn bị với kích thước 6 cm x 6 cm. Kết quả phân tích được là độ truyền khí oxy trên một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian.

- Kiểm tra khả năng kháng vi sinh vật của các dung dịch tạo màng [7]: Kiểm tra khả năng kháng một số chủng vi sinh vật đặc thù trong thực phẩm như *E. coli*, *Saccharomyces*

cerevisiae, *Aspergillus niger* bằng phương pháp khuếch tán giếng thạch. Chuẩn bị các dung dịch chứa các loại vi sinh vật nghiên cứu ở nồng độ 10^6 CFU/ml. Chuẩn bị môi trường thạch BHI để nuôi cấy *E. Coli*, môi trường thạch Sabouraud để nuôi cấy *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger*. Tạo giếng thạch có đường kính 5 mm, sau đó cho 0,2 ml dung dịch tạo màng vào bên trong giếng thạch, cấy vi sinh vật lên đĩa petri, ủ trong tủ ẩm ở nhiệt độ 30°C và thời gian 48 giờ, lấy ra và đo đường kính vòng kháng khuẩn.

- Kiểm tra cấu trúc của màng bằng kính hiển vi điện tử quét SEM: Sử dụng thiết bị JEOL, JSM-5910LV, Tokyo, Nhật Bản. Chuẩn bị mẫu bằng cách nhúng mẫu vào dung dịch nitor lỏng, sau đó phủ vàng lên bề mặt trong điều kiện chân không. Cấu trúc bề mặt màng được quan sát ở độ phóng đại 1.000 lần.

- Phương pháp xử lý số liệu: Các số liệu thống kê được phân tích bằng phương pháp phân tích phương sai ANOVA, sử dụng phần mềm Minitab (Phiên bản 16.2.3.0; Minitab Inc., USA). Sử dụng kiểm định Fisher để so sánh sự khác nhau giữa các giá trị trung bình của các tính chất màng ở mức ý nghĩa 0,05.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Độ dày và tính chất cơ học của màng

Tính chất cơ học là một trong những tính chất quan trọng của màng vì nó làm nhiệm vụ bảo vệ và bảo quản nguyên vẹn tính chất của các chất bên trong. Độ dày của màng là một tham số quan trọng trong việc tính toán xác định độ thấm hơi nước, độ bền cơ học và một số tính chất khác của màng. Kết quả đo độ bền cơ học của các màng được thể hiện qua độ bền kéo đứt (TS), độ giãn dài (E) và kết quả đo độ dày của các màng được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 2. Độ dày và độ bền cơ học của các màng

Loại màng	Độ dày (µm)	TS (MPa)	E (%)
P	54,0±2,50 ^d	7,1±0,2 ^d	7,17±0,35 ^c
P/CS1	80,2±3,9 ^{ab}	11,3±0,5 ^c	8,9±0,4 ^b
P/CS2	75±3,4 ^b	19,7±0,9 ^a	10,55±0,5 ^a
P/CS3	85±4,2 ^a	9,8±0,5 ^c	9,8±0,85 ^{ab}
CS	64±2,7 ^c	15,5±1,2 ^b	8,55±0,45 ^b

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy độ dày của màng chitosan lớn hơn màng pectin. Các màng kết hợp giữa pectin và chitosan có độ dày lớn hơn so với màng pectin và màng chitosan. Màng hỗn hợp với tỉ lệ phối trộn 50:50 có độ dày thấp nhất trong các màng hỗn hợp. Sự khác nhau về độ dày của các màng liên quan đến cấu tạo và bản chất liên kết giữa các phân tử. Màng P/CS2 có độ dày thấp nhất, có thể giải thích là do có sự hình thành nhiều liên kết giữa nhóm $-NH_3^+$ của chitosan và $-COOH$ của pectin tạo nên một mạng lưới không gian bền chặt và gọn hơn.

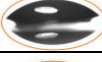
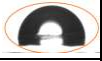
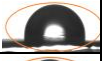
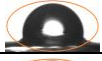
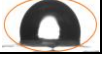
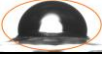
Độ bền kéo đứt của màng chitosan cao hơn so với màng pectin. Sự kết hợp của chitosan và pectin tạo nên các màng hỗn hợp có độ bền kéo đứt cao hơn so với màng pectin. Khi hàm lượng chitosan trong màng tăng từ 25 đến 50% thì độ bền kéo đứt của màng hỗn hợp tăng từ 11,3 đến 19,7 Mpa, nhưng khi hàm lượng chitosan tăng đến 75% thì độ bền kéo đứt giảm xuống đến 9,8%. Có thể giải thích các kết quả trên như sau: Dung dịch chitosan được tạo thành bởi dung dịch

axit acetic 1,5% có pH = 3,5. pK_a của chitosan là 6,5 do vậy chuỗi mạch chitosan được proton hóa hoàn toàn. Pectin có $pK_a = 3,5$ và pectin được hòa tan trong nước có pH = 7 tạo dung dịch pectin có pH = 4,5 - 5 nên hầu hết pectin có các nhóm mang điện tích âm. Vì vậy, khi phối trộn, giữa pectin và chitosan có sự hình thành lực tương tác ion giữa các cation của chitosan và anion của pectin, kết quả là làm giảm lực đẩy tĩnh điện giữa các polyme. Do vậy, màng hỗn hợp đều có độ bền kéo đứt cao hơn so với màng pectin. Vì bản chất của chitosan là có khả năng tạo màng có độ bền kéo đứt cao hơn pectin, nên khi hàm lượng chitosan càng tăng thì độ bền kéo đứt của màng hỗn hợp càng tăng, nhưng khi hàm lượng chitosan tăng đến 75% tổng thành phần hỗn hợp thì độ bền kéo đứt giảm, vì ở màng P/CS3 này lực tương tác tĩnh điện giữa pectin và chitosan không tốt như ở màng P/CS2.

3.2. Góc tiếp xúc nước của màng

Góc tiếp xúc nước là một trong những tham số thể hiện khả năng thấm ướt của bề mặt màng, là cơ sở để dự đoán những tính chất hydrat hóa của màng. Kết quả về góc tiếp xúc nước của các màng được biểu diễn ở Bảng 3.

Bảng 3. Giá trị và hình ảnh góc tiếp xúc nước của các màng ở thời điểm ban đầu và sau 12 giây tiếp xúc nước

Loại màng	Góc tiếp xúc nước, °		Hình ảnh	
	Ban đầu	Sau 12 giây	Ban đầu	Sau 12 giây
P	62,1±2,1 ^c	45,2±2,9 ^b		
P/CS1	97,1± 6,3 ^b	95,4± 4,9 ^a		
P/CS2	98,8±3,4 ^{ab}	93,5±4,7 ^a		
P/CS3	103,4±4,9 ^{ab}	101,2±2,3 ^a		
CS	108,4±3,9 ^a	100,1± 2,4 ^a		

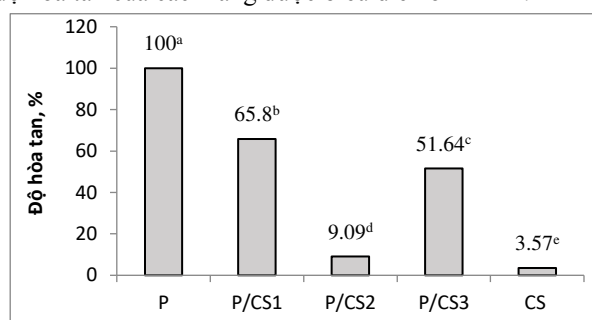
Theo Heba Isawi và cộng sự, màng ưa nước có góc tiếp xúc $0^\circ < \theta < 90^\circ$, còn màng không ưa nước có góc tiếp xúc $90^\circ < \theta < 180^\circ$. Kết quả ở Bảng 3 cho thấy, ở thời điểm ban đầu, góc tiếp xúc nước của màng pectin là 62,1±2,1°, của màng chitosan là 108,4±3,9°, của các màng hỗn hợp dao động trong khoảng 97,1± 6,3° đến 103,4±4,9°. Sau 12 giây tiếp xúc với nước, góc tiếp xúc của màng pectin giảm rõ rệt, giảm từ 62,1±2,1° đến 45,2±2,9°; góc tiếp xúc của các màng hỗn hợp và màng chitosan có giảm nhưng không đáng kể, và đặc biệt là góc tiếp xúc của các màng hỗn hợp, màng chitosan không khác nhau sau 12 giây tiếp xúc với nước.

Kết quả này cho thấy màng pectin có góc tiếp xúc nước thấp và các màng còn lại đều có góc tiếp xúc cao hơn so với màng pectin nhưng sự khác nhau giữa các màng có mặt chitosan là không đáng kể. Mặc dù cả pectin và chitosan đều có số lượng nhóm phân cực lớn nhưng bề mặt của chúng lại thể hiện khả năng ưa nước khác nhau, điều này có thể là do kết quả của quá trình tạo liên kết hydro bên dưới bề mặt, còn ở trên bề mặt do chitosan có các nhóm axetyl còn sót lại là những nhóm không ưa nước. Các màng hỗn hợp đều có góc tiếp xúc nước cao, có thể giải thích là do có sự hình thành liên kết, tương tác giữa chitosan và pectin, cụ thể là có lực tương tác tĩnh điện giữa các nhóm chức mang điện tích dương – NH_3^+ và các nhóm chức mang điện tích âm – COO^- , kết quả làm cho bề mặt của các

màng hỗn hợp này kỵ nước hơn. Các nhóm chức ưa nước của các polyme thường có khuynh hướng ẩn vào bên trong để đạt được năng lượng bề mặt thấp, vì xung quanh là vùng không ưa nước; còn các nhóm không ưa nước tồn tại ở bề mặt. Hàm lượng chitosan trong màng càng tăng, nhóm axetyl càng nhiều làm cho bề mặt ít thấm nước hơn, kết quả góc tiếp xúc nước càng tăng. Kết quả góc tiếp xúc nước của các màng sau 12 giây cho thấy, màng pectin thấm nước nhanh vì có chứa nhiều nhóm ưa nước, còn các màng hỗn hợp và màng chitosan có số lượng nhóm ưa nước ít hơn nên trong khoảng 12 giây tiếp xúc thì giữa màng và nước chưa xảy ra sự tương tác nhiều, nên góc tiếp xúc nước vẫn giảm không đáng kể so với ban đầu. Vì sự tương tác này xảy ra trong thời gian rất ngắn nên tỉ lệ phối trộn giữa pectin và chitosan không ảnh hưởng nhiều đến sự tương tác của màng và nước, nên góc tiếp xúc nước của các màng có chứa chitosan sau 12 giây không khác nhau.

3.3. Độ hòa tan của màng

Độ hòa tan là một chỉ tiêu quan trọng của màng trong việc tạo màng ăn được trong ứng dụng thực phẩm. Kết quả độ hòa tan của các màng được biểu diễn ở Hình 2.



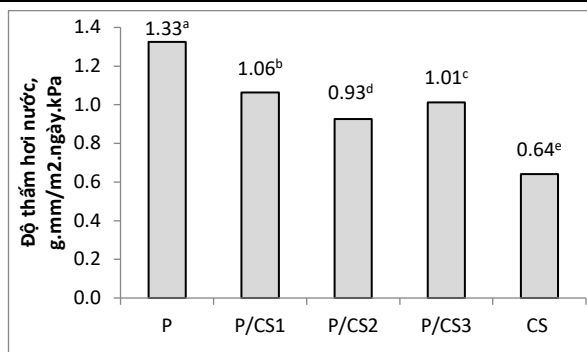
Hình 2. Độ hòa tan của các màng

Kết quả ở Hình 2 cho thấy màng pectin hòa tan hoàn toàn trong nước, còn màng chitosan tan rất ít trong nước. Khi hàm lượng chitosan trong màng hỗn hợp tăng từ 25 đến 50% thì màng hỗn hợp có độ hòa tan trong nước giảm từ 65,8 đến 9,09%, nhưng khi hàm lượng chitosan của màng tăng đến 75% thì độ hòa tan của màng hỗn hợp tăng. Có thể giải thích màng P/CS1 có độ hòa tan cao nhất trong các màng hỗn hợp vì màng này có hàm lượng pectin cao hơn, có số nhóm anion tự do nhiều trong chuỗi mạch không thể tạo liên kết với chitosan. Còn mẫu màng P/CS3 có chứa lượng lớn chitosan, độ hòa tan của chitosan trong nước thấp, do đó độ hòa tan màng P/CS3 thấp hơn so với màng P/CS1, hơn nữa, vì lượng chitosan bổ sung vào ở hàm lượng 75% là nhiều hơn mức cần thiết để tạo liên kết tĩnh điện với pectin, nên ảnh hưởng không tốt đến liên kết giữa mạng lưới pectin và chitosan, do đó cấu trúc màng không còn chặt chẽ, dễ bị phá vỡ và dễ bị phân tán vào trong nước.

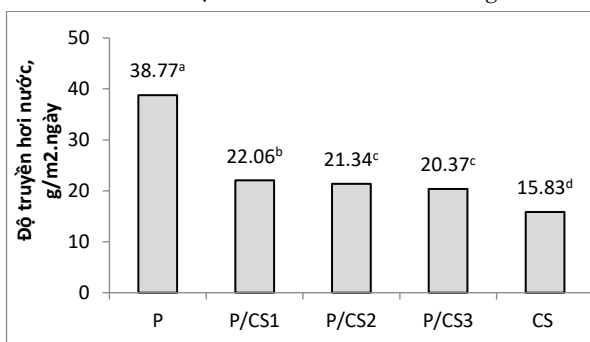
Trong các màng hỗn hợp, màng P/CS2 có độ hòa tan thấp nhất. Kết quả này có thể giải thích là do pectin và chitosan có khả năng tương tác, liên kết tốt khi phối trộn với tỉ lệ 50:50 nên làm giảm khả năng hòa tan.

3.4. Độ thấm hơi nước và độ truyền hơi nước của màng

Độ thấm hơi nước, tỉ lệ truyền hơi nước thể hiện khả năng khuếch tán hơi nước qua màng. Đây cũng là một chỉ tiêu quan trọng của màng. Kết quả khảo sát độ thấm hơi nước, tỉ lệ truyền hơi nước của các màng được biểu thị ở Hình 3 và Hình 4.



Hình 3. Độ thấm hơi nước của các màng



Hình 4. Độ truyền hơi nước của các màng

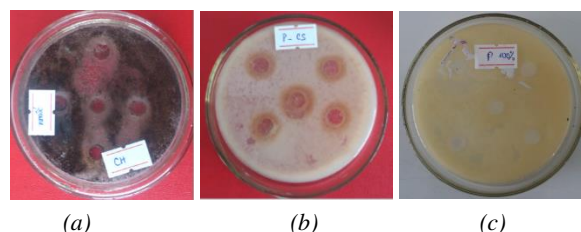
Dựa vào đồ thị Hình 3 ta thấy độ thấm hơi nước của màng pectin cao hơn so với màng chitosan, của các màng hỗn hợp đều thấp hơn so với màng pectin. Trong các màng hỗn hợp, màng P/CS2 có độ thấm hơi nước thấp nhất. Có thể giải thích việc giảm độ thấm hơi nước của các màng khi bổ sung chitosan là kết quả của việc giảm số lượng các nhóm ưa nước như $-OH$ và $-COOH$ của pectin. Hơn nữa, sự hình thành liên kết hydro giữa nội mạch pectin, nội mạch chitosan, giữa pectin và chitosan làm giảm các nhóm tự do ưa nước, làm giảm độ thấm nước của màng. Màng P/CS2 có độ thấm hơi nước thấp nhất, vì với tỉ lệ phối trộn 50:50 thì giữa pectin và chitosan có sự tương tác tĩnh điện mạnh, khoảng cách không gian giữa các chuỗi mạch polyme giảm làm cho nước khó hấp thụ vào bên trong mạng lưới của màng. Và kết quả trên cũng cho thấy độ dày của màng P/CS2 cũng thấp nhất trong các màng hỗn hợp.

Độ truyền hơi nước của màng (được biểu diễn ở Hình 4) giảm dần khi hàm lượng chitosan tăng. Tuy nhiên, khi nồng độ chitosan tăng từ 50 đến 75% tổng thành phần tạo màng (màng P/CS2 và P/CS3) thì độ truyền hơi nước của màng không thay đổi. Việc giảm khả năng truyền hơi nước khi nồng độ chitosan tăng là kết quả của việc giảm các nhóm ưa nước như $-COOH$ của pectin, tăng số lượng các nhóm kỵ nước như deacetyl của chitosan, dẫn đến khả năng làm rào cản hơi nước của màng tăng. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả về góc tiếp xúc nước của các màng ở Mục 3.2. Lý do màng P/CS2 và P/CS3 có độ truyền hơi nước không thay đổi là khi hàm lượng chitosan tăng, các nhóm kỵ nước tăng nhưng do ở màng P/CS3 thì lực liên kết giữa pectin và chitosan thấp, kết quả là tạo nhiều khoảng không gian trống, nên xét trên cả hai yếu tố ảnh hưởng thì độ truyền hơi nước không khác so với màng P/CS2.

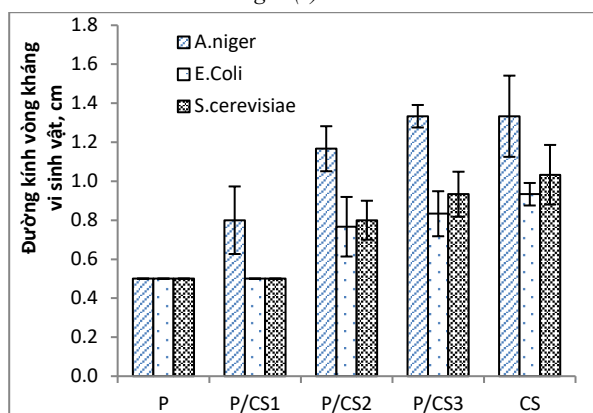
3.5. Khả năng kháng vi sinh vật của màng

Hoạt tính kháng các chủng vi sinh vật nghiên cứu như

E.Coli, *A.niger* và *S.cerevisiae* được biểu diễn ở Hình 5 và Hình 6.



Hình 5. Hình ảnh thể hiện khả năng kháng các chủng vi sinh vật của dung dịch tạo màng P/CS (a) *A.niger*; (b) *S.cerevisiae* và của màng P (c) *S.cerevisiae*



Hình 6. Khả năng kháng các chủng vi sinh vật của các màng

Từ Hình 5 và kết quả về đường kính kháng các chủng vi sinh vật nghiên cứu ở Hình 6, ta thấy dung dịch tạo màng pectin không có khả năng kháng các chủng *E.Coli*, *A.niger* và *S.cerevisiae* và dung dịch tạo màng chitosan có khả năng kháng các chủng vi sinh vật nghiên cứu. Khi nồng độ dung dịch chitosan càng cao thì khả năng kháng vi sinh vật càng mạnh. Nhưng ta có thể thấy rằng, khi hàm lượng chitosan lớn hơn 50% thành phần tạo màng thì khả năng kháng các chủng vi sinh vật tăng lên không đáng kể.

Và khả năng kháng các chủng vi sinh vật khác nhau là khác nhau. Các dung dịch tạo màng có chứa chitosan có khả năng kháng nấm mốc *A.niger* cao hơn so với *E.Coli* và *S.cerevisiae*, có thể giải thích điều này là do cơ chế tác dụng của chitosan đối với các thành phần cấu tạo của các chủng vi sinh vật này khác nhau và độ dày màng tế bào của các chủng vi sinh vật này cũng khác nhau. Có thể giải thích khả năng kháng các chủng vi sinh vật của dung dịch có chứa chitosan theo cơ chế như sau: (1) Do tương tác giữa nhóm mang điện tích âm của chitosan là $-NH_3^+$ và nhóm mang điện tích dương trên bề mặt màng tế bào vi sinh vật, sự tương tác tĩnh điện này gây nên hiệu ứng, hoặc là làm thay đổi tính thấm thấu của màng tế bào, gây mất cân bằng trong cơ thể, và do đó làm giảm sự phát triển của vi sinh vật; hoặc là môi trường axit acetic gây thủy phân peptidoglycans trong tế bào như ion kali và các thành phần protein, các hợp chất thấp phân tử khác như axit nucleic, glucose và lactate dehydrogenase làm chết vi sinh vật; (2) Do sự kết hợp của chitosan với ADN vi sinh vật, dẫn đến ức chế quá trình tổng hợp protein mRNA và protein thông qua sự thâm nhập của chitosan vào trong nhân của vi sinh vật (tùy thuộc vào kích thước, khối lượng phân tử của chitosan, chủ yếu là chitosan

có phân tử lượng thấp) [8]. Hàm lượng chitosan trong màng P/CS2 đảm bảo để ức chế lượng vi sinh vật nghiên cứu, vì nếu hàm lượng chitosan tăng nữa thì hàm lượng chitosan trở nên dư thừa so với mức cần thiết nên không thấy rõ hiệu quả kháng vi sinh vật so với màng P/CS2.

3.6. Độ truyền khí oxy của màng

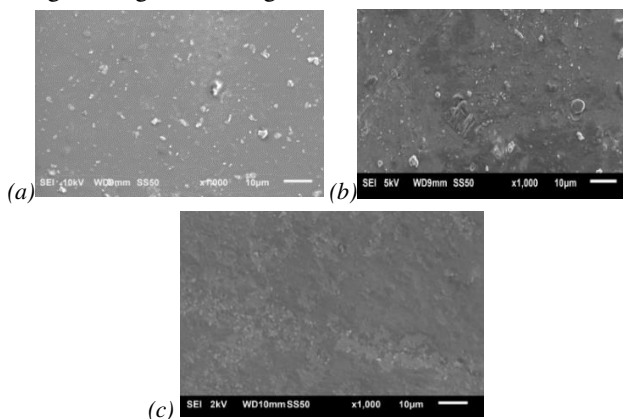
Sau khi khảo sát các tính chất của màng như độ bền cơ học, góc tiếp xúc nước, độ hòa tan, độ thấm hơi nước, độ truyền hơi nước và khả năng kháng các chủng vi sinh vật nghiên cứu thì có thể thấy rằng, màng hỗn hợp P/CS2 đảm bảo được các chỉ tiêu tốt có thể ứng dụng trong lĩnh vực thực phẩm. Vì vậy, nhóm tác giả nghiên cứu so sánh hiệu quả làm rào cản khí oxy của màng P/CS2 so với màng P và màng CS riêng lẻ.

Các màng polysaccharide thường có khả năng làm rào cản oxy tốt vì cấu trúc mạng lưới không gian của chúng chặt chẽ và chúng được liên kết với nhau bởi nhiều liên kết hydro [9]. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đo được độ truyền khí oxy của màng P, màng CS và màng P/CS2 lần lượt là 671,01; 470,35; 51,49 cc/m².ngày. So với các màng plastic trên thị trường như LDPE và HDPE có độ truyền khí oxy lần lượt là 7.000 – 8.500 và 2.300 – 3.100 cc/m².ngày [10] thì các màng được tạo thành từ nguyên liệu pectin và chitosan đều có độ truyền khí oxy thấp hơn nhiều. Màng hỗn hợp P/CS2 có độ truyền khí oxy thấp hơn nhiều so với màng P và màng CS, kết quả này cho thấy khả năng truyền khí oxy giảm khi mức độ liên kết giữa các phân tử polyme càng tăng, màng P/CS2 ngoài liên kết hydro hình thành bởi các nhóm –OH thì liên kết tĩnh điện giữa –COO⁻ và –NH₃⁺ giúp cho cấu trúc mạng lưới màng chặt chẽ hơn, không có nhiều khoảng trống để oxy khuếch tán và truyền qua màng.

Vì màng P/CS2 có độ thấm khí oxy thấp nên có thể ứng dụng trong bảo quản nhằm giảm quá trình oxy hóa lipid, quá trình oxy hóa vitamin hoặc làm trì hoãn quá trình hô hấp của rau quả trong quá trình bảo quản.

3.7. Hình thái học của màng

Sau khi xác định các tính chất của các màng nghiên cứu, nhóm tác giả kiểm tra hình thái học của bề mặt các màng bằng kính hiển vi điện tử quét SEM. Kết quả hình thái học của bề mặt màng P, màng CS và màng P/CS2 được biểu diễn ở Hình 7.



Hình 7. SEM của bề mặt các mẫu màng
(a) Màng P; (b) Màng CS; (c) Màng P/CS2

Kết quả ở Hình 7 cho thấy cả 3 loại màng P, màng CS, màng P/CS2 đều có bề mặt đồng nhất, cấu trúc màng đặc khít. Điều này chứng tỏ rằng pectin và chitosan tương tác tốt ở tỉ lệ 50:50. Kết quả này một lần nữa khẳng định lý do màng P/CS2 có độ bền cơ học cao, độ thấm hơi nước, độ truyền hơi nước, độ hòa tan và độ thấm oxy thấp.

4. Kết luận

Qua thời gian nghiên cứu, nhóm tác giả đã tạo được các màng pectin, màng chitosan và màng hỗn hợp giữa pectin và chitosan theo các tỉ lệ phối trộn khác nhau và xác định được các tính chất cơ bản của màng như độ dày, độ bền cơ học, độ hòa tan, góc tiếp xúc nước, độ thấm hơi nước, tỉ lệ truyền hơi nước và cấu trúc bề mặt màng. Kết quả cho thấy rằng, sự kết hợp giữa pectin và chitosan đã tạo ra các màng có tính chất tốt hơn so với màng riêng lẻ. Trong các tỉ lệ phối trộn thì tỉ lệ 50:50 là tốt nhất vì màng này có độ hòa tan thấp, độ bền kéo đứt và độ giãn dài cao, độ thấm hơi nước, độ truyền hơi nước, độ truyền khí oxy thấp. Và màng P/CS2 có khả năng kháng tốt các chủng vi sinh vật nghiên cứu. Hình ảnh SEM của màng pectin – chitosan với tỉ lệ 50:50 phù hợp với kết quả của những tính chất đã nghiên cứu. Đối chiếu với các yêu cầu của màng bao bảo quản thực phẩm về độ thấm hơi nước, độ thấm khí và khả năng kháng vi sinh vật thì kết quả này đã mở ra một hướng mới trong việc nghiên cứu tạo màng ứng dụng trong bảo quản thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Tripathi, G.K. Mehrotra, P.K. Dutta*, "Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications", *Carbohydrate Polymers*, 79, 2010, pp. 711–716.
- [2] Ngô Thị Minh Phương, Trần Thị Xô, "Tối ưu hóa quá trình chiết tách pectin từ lá soursop và nghiên cứu tạo màng pectin-alginate", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*, 11(108), 2016, pp. 170–174.
- [3] Theo Guenter Kieckbusch*, Andréa Cristiane Krause Bierhalz, Mariana Altenhofen da Silva, "Natamycin release from alginate/pectin films for food packaging applications", *Journal of Food Engineering*, 110, 2012, pp. 18–25.
- [4] Annual book of ASTM standards – Plastic, an American National standard, 1995. 08.01.
- [5] Kittisak Jantanasakulwong, N.L., Phisit Seesuriyachan, Somchai Wongsuriyasak, Charin Techapun, Toshiaki Ougizawa, "Reactive blending of thermoplastic starch and polyethylene-graft-maleic anhydride with chitosan as compatibilizer", *Carbohydrate Polymers*, 153, 2016, pp. 89–95.
- [6] ASTM D3985-05, *Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheet Using a Coulometric Sensor Book of Standards*, ASTM International 2010.
- [7] Anca Mihaly Cozmata et al., "Preparation and characterization of improved gelatin films incorporating hemp and sage oils", *Food Hydrocolloids*, 49, 2015, pp. 144–155.
- [8] Rejane C. Go et al., "A review of the antimicrobial activity of chitosan", *Polimeros*, 19(3), 2009, pp. 241–247.
- [9] Maher Z. Elsabee*, Entsar S. Abdou, "Chitosan based edible films and coatings: A review", *Materials Science and Engineering C*, 33, 2013, pp. 1819–1841.
- [10] <http://www.polyprint.com/flexographic-otr.htm>.