

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA HỢP PHẦN VÀ PHỤ GIA ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA MÀNG POLYME SINH HỌC TRÊN CƠ SỞ CHITOSAN VÀ GELATIN

NGUYỄN KHẮC DUY¹, BÙI THỊ LỆ THUY¹, CA THỊ THÚY²

¹Bộ môn Lọc hóa dầu, Khoa Dầu khí, Đại học Mở - Địa chất

²Bộ môn Hóa, Khoa Khoa học cơ bản, Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh

SUMMARY

In this work, chitosan and chitosan-gelatin were used to form biodegradable membranes. In order to modify the physico-mechanical characteristics of the membranes some additives such as polyethylene glycol, poly vinylchloride were used. Sensory, tensile strength, and swelling of prepared membranes were evaluated. Tensile strength and swelling of chitosan-gelatin based membranes are higher than those of chitosan based membranes. The additives results in the decrease in the tensile strength but increase in swelling of prepared membranes. The membrane made from mixture chitosan-gelatin and both additives polyethylene glycol and poly vinylchloride shows the highest swelling while the membrane from mixture chitosan-gelatin and polyethylene glycol shows the lowest swelling. Both of these membranes shows rather high tensile strength.

Key words: chitosan, gelatin, membrane, food preservation.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, vật liệu chính dùng bao gói thực phẩm là màng nhựa PE (polyethylene), PP (polypropylene). Tuy nhiên, các vật liệu này có một số hạn chế là thời gian phân hủy kéo dài, khó xử lý và gây ô nhiễm môi trường [1]. Vì vậy, nhiều nghiên cứu dùng màng polymer phân hủy sinh học để bao gói thực phẩm thay thế cho bao PE, PP nhằm hạn chế ô nhiễm môi trường do rác thải các polyme tổng hợp [2, 3]. Hai loại polyme phân hủy sinh học đã được nghiên cứu phát triển: chất tạo màng sinh học ăn được và không ăn được. Carbohydrate và protein hoặc hỗn hợp của chúng thường được sử dụng để tạo màng sinh học ăn được [4].

Một trong những nguồn protein quan trọng nhất của biopolyme là gelatin được hình thành do biến tính hóa học của collagen thu được từ da, xương hoặc mô của động vật và thường được xem xét vì các đặc tính tạo màng lưu biến thích hợp của nó [5]. Tuy nhiên, do sự kém bền nhiệt và hơi ẩm nên màng gelatin chưa được sử dụng trong bao bì thực phẩm.

Màng chitosan có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm, không sinh độc tố, giữ nước cho thực phẩm trong quá trình bảo quản nhưng màng chitosan cứng và giòn, có độ bền chưa cao nên việc nghiên cứu phối trộn chitosan với các vật liệu khác nhằm tạo ra màng chitosan có độ bền cao, giá thành phù hợp là vấn đề đang được quan tâm hiện nay. Việc phối hợp giữa các polyme tự nhiên như chitosan và xenlulose, chitosan và alginate, chitosan với tinh bột... có thể tạo nên màng có nhiều đặc tính ưu việt hơn như bền cơ học hơn, dễ phân hủy sau khi sử dụng... Ngoài ra, sự kết hợp của các hạt nano chitin với tinh bột [6], với carrageenan [7], với chitosan [8] và với protein đậu nành [9] để tăng tính năng cho bao bì thực phẩm cũng đã được nghiên cứu.

Trong nghiên cứu này hệ chất tạo màng trên cơ sở chitosan và chitosan - gelatin được sử dụng. Polyethylene glycol, polyvinyl ancol được phối trộn như là các phụ gia để thay đổi tính năng của hệ. Màng tạo ra được đánh giá cảm quan, độ độ bền đứt và độ trương.

II. THỰC NGHIỆM

Bảng 1: Thành phần, khối lượng nguyên liệu chế tạo màng (thể tích dung dịch đổ màng: 60ml), diện tích màng: 15,5925cm²)

Nhóm	Ký hiệu mẫu	Chitosan (g)	Gelatin (g)	Acetic acid mL (1.7%)	PVA (g)	PEG (g)
Nhóm 1: các màng trên cơ sở chitosan	Màng 1: chitosan	2	0	200	0	0
	Màng 2: chi-PEG	2	0	200	0	0,3
	Màng 3: chi-PVA	2	0	200	0,3	0
	Màng 4: chi-PVA-PEG	2	0	200	0,3	0,3
Nhóm 2: các màng trên cơ sở chitosan và gelatin	Màng 5: chi-ge	2	2	200	0	0
	Màng 6: chi-ge-PEG	2	2	200	0	0,3
	Màng 7: chi-ge-PVA	2	2	200	0,3	0
	Màng 8: chi-ge- PVA-PEG	2	2	200	0,3	0,3

1. Hóa chất

Gelatin và chitosan có xuất xứ Việt Nam, poly vinylchloride (PVA), poly ethyleneglycol (PEG) và acid axetic có xuất xứ Trung Quốc.

2. Quy trình tạo màng

Chitosan và gelatin (nếu trong thành phần có gelatin) được hòa tan trong dung dịch acid acetic 17%. Sau đó bổ sung thêm các hợp phần phối trộn khác như: poly vinylchloride, poly ethyleneglycol. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ, lọc bỏ phần không tan (nếu có) để thu được hệ đồng nhất. Lấy 60ml mỗi dung dịch đổ lên khuôn có diện tích 15,5925cm² và để khô ngoài không khí.

3. Các phương pháp đặc trưng

Xác định độ bền đứt của màng:

Xác định các cơ tính như sức căng của màng, độ dày của màng được tiến hành đo tại phòng thí nghiệm của Trung tâm kỹ thuật đo lường 3.

Các màng được giữ trong môi trường có nhiệt độ và độ ẩm ổn định trong thời gian 24 giờ trước khi tiến hành đo. Môi trường trong phòng thí nghiệm có nhiệt độ là (25±3°C) và có độ ẩm là (55±5%).

Thiết bị đo: máy đo độ chịu kéo.

Cách tiến hành: Màng được cắt theo kích thước: chiều dài 11cm, chiều rộng 3mm. Khi đo một đầu của màng được kẹp chặt vào móc cân, đầu kia được kẹp chặt vào móc khác và chịu một lực Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng kéo theo phương thẳng đứng

với một vật nặng m. Tăng dần trọng lượng của vật m cho đến khi màng bị đứt, ghi lại giá trị trọng lượng của vật nặng. Độ bền đứt của màng được tính theo công thức:

$$\sigma = P/S \text{ (MPa)}$$

Trong đó: S là diện tích màng, (mm²); P = m × g; trọng lượng của vật nặng (N), với m là khối lượng của vật nặng (kg), g là lực trọng trường (9,81 N/kg).

Xác định khả năng thấm nước của màng (độ trương nở):

Phương pháp xác định khả năng thấm nước của màng được xác định như sau: các loại màng chitosan phối trộn phụ liệu thu được đem kiểm tra khả năng thấm nước phải được giữ trong điều kiện ổn định về nhiệt độ và độ ẩm (nhiệt độ là (25±3°C) và có độ ẩm là (55±5%)) trong thời gian 24 giờ. Sau thời gian này đem các màng này đi cân và ghi nhận khối lượng của từng màng (m₁) rồi được ngâm trong nước trong thời gian 1h. sau đó lau khô từng màng bằng giấy hút nước và cân lại khối lượng của từng màng (m₂). Khả năng thấm nước của từng màng sẽ được tính theo công thức sau:

$$W_s = (m_2 - m_1)/m_1 \times 100(\%)$$

Trong đó:

W_s là khả năng thấm nước của màng (%).

m₁, m₂ lần lượt là khối lượng của màng trước và sau khi ngâm trong nước (mg).

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả cảm quan của màng

Kết quả cảm quan của màng được đánh giá như trong bảng 2. Màng chitosan nguyên chất có màu trắng trong, khi thêm thành phần gelatin thì không có sự thay đổi nhiều về màu sắc nhưng độ dẻo dai tăng lên, sau ba tuần thì hơi chuyển sang màu vàng. Thêm PEG làm cho màng có màu trắng mờ như khói. Thêm PVA và đồng thời hai thành phần PVA và PEG làm cho màng có màu trắng đục.

Màng chitosan nguyên chất hơi cứng, mịn và dai còn màng Chi-PEG thì có một lớp hơi phủ trên bề mặt của màng, màng ướt, dính. Điều này có thể lý giải là PEG có khả năng hút ẩm vì nhóm hydroxyl (OH) ở cuối mạch. Khi bổ sung thêm PVA thì màng mịn, dẻo dai. Bổ sung thêm cả PVA, PEG thì màng có độ mềm dẻo và độ mịn tăng lên. Tuy nhiên, khi để ngoài không khí sau một thời gian thì có hiện tượng cứng đi so với

ban đầu, nguyên nhân có thể là do hiện tượng mất nước có trong màng.

2. Độ bền đứt

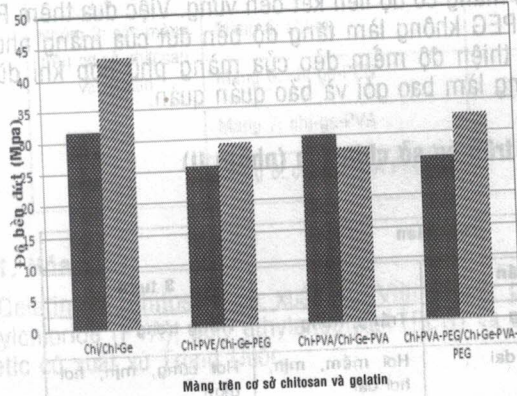
Độ bền đứt của hai nhóm màng trên cơ sở chitosan và trên cơ sở chitosan và gelatin được đưa ra ở hình 1. Các màng trên cơ sở chitosan-gelatin có độ bền đứt được cải thiện hơn so với nhóm màng trên cơ sở chitosan (hình 1). Trong đó, màng có thành phần chitosan-gelatin có độ bền đứt lớn nhất cao hơn so với màng chỉ có chitosan và so với tất cả các màng còn lại. Khi thêm gelatin thì có sự tạo thành liên kết giữa nhóm NH₂ của chitosan với nhóm COOH của gelatin làm cho màng có độ liên kết bền vững. Việc đưa thêm PVA và PEG không làm tăng độ bền đứt của màng nhưng cải thiện độ mềm dẻo của màng phù hợp khi dùng màng làm bao gói và bảo quản sản phẩm.

Bảng 2: Kết quả cảm quan của màng trên cơ sở chitosan (nhóm II)

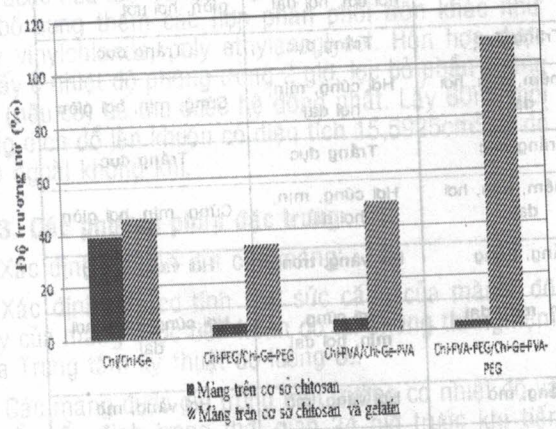
Mẫu	Chỉ tiêu	Thời gian			
		0 tuần	1 tuần	2 tuần	3 tuần
Màng 1 chitosan	Màu sắc	Trắng trong	Trắng, trong	Trắng, trong	Trắng trong
	Trạng thái	Mềm, mịn, dai	Mềm, mịn, dai	Hơi mềm, mịn, hơi dai	Hơi cứng, mịn, hơi giòn
Màng 2 Chi-PEG	Màu sắc	Trắng, mờ	Trắng, mờ	Trắng, mờ	Trắng, mờ
	Trạng thái	Mềm, mịn, dai, hơi ướt	Mềm, mịn, hơi ướt, dai	Hơi mềm, mịn, hơi ướt, hơi dai	Hơi cứng, mịn, hơi giòn, hơi ướt
Màng 3: Chi-PVA	Màu sắc	Trắng đục	Trắng đục	Trắng đục	Trắng đục
	Trạng thái	mềm, mịn, dai	Hơi mềm, mịn, hơi dai	Hơi cứng, mịn, hơi dai	Cứng, mịn, hơi giòn
Màng 4 Chi-PVA-PEG	Màu sắc	Trắng đục	Trắng đục	Trắng đục	Trắng đục
	Trạng thái	mềm, mịn, dai	Hơi mềm, mịn, hơi dai	Hơi cứng, mịn, hơi dai	Cứng, mịn, hơi giòn
Màng 5 Chi-Ge	Màu sắc	Trắng, trong	Trắng, trong	Hơi vàng, trong	Hơi vàng, trong
	Trạng thái	Mềm, mịn, dai	Mềm, mịn, dai	Hơi cứng, mịn, hơi dai	Hơi cứng, mịn, hơi dai
Màng 6 Chi-Ge-PEG	Màu sắc	Trắng, mờ	Trắng, mờ	Hơi vàng, mờ	Hơi vàng, mờ
	Trạng thái	Mềm, mịn, dai, hơi ướt	Mềm, mịn, dai, hơi ướt	Hơi mềm, mịn, dai, hơi ướt	Hơi cứng, mịn, hơi dai, hơi ướt
Màng 7 Chi-Ge-PVA	Màu sắc	Trắng đục	Trắng đục	Trắng đục	Hơi vàng đục
	Trạng thái	Mềm, mịn, dai	Mềm, mịn, dai	Hơi cứng, mịn, hơi dai	Hơi cứng, mịn, hơi giòn
Màng 8 Chi-Ge-PVA-PEG	Màu sắc	Trắng đục	Trắng đục	Trắng đục	Hơi vàng đục
	Trạng thái	Mềm, mịn, dai, hơi ướt	Mềm, mịn, dai, hơi ướt	Hơi cứng, mịn, hơi giòn, hơi ướt	Hơi cứng, mịn, hơi giòn, hơi ướt

3. Độ trương nở của màng trên cơ sở chitosan và màng trên cơ sở chitosan-gelatin

Các màng trên cơ sở chitosan-gelatin có độ trương nở tốt hơn so với màng trên cơ sở chitosan cùng thành phần chất phối trộn (hình 2). Điều này là do gelatin là một chất hút nước mạnh, dưới 20°C nó chỉ hút nước và trương nở. Khi thêm PEG hoặc PVA hoặc cả PEG và PVA vào màng chitosan thì độ trương nở giảm mạnh. Còn khi thêm PEG hoặc PVA vào màng Chi-Ge thì độ trương nở ít thay đổi nhưng khi thêm cả PEG và PVA thì độ trương nở tăng mạnh. Có thể sự kết hợp đồng thời cả 4 cấu tử đã tạo ra liên kết cấu làm tăng khả năng giữ nước của màng. Có thể thấy màng chitosan-gelatin kết hợp thêm chất phối trộn cho ưu điểm vượt trội hơn cả về độ bền và độ trương nở.



Hình 1. Biểu đồ so sánh độ bền đứt của màng trên cơ sở chitosan-gelatin



Hình 2. Biểu đồ so sánh độ trương nở của màng trên cơ sở chitosan và màng trên cơ sở chitosan-gelatin

KẾT LUẬN

Việc thêm gelatin không ảnh hưởng đến độ trong và màu sắc của màng, khi PEG và PVA làm màng đục hơn và cả PEG và PVA đều tác động đến trạng thái của màng, hai chất này làm tăng độ mềm, mịn và dẻo của

màng đây là yếu tố tốt giúp màng có thể phục vụ tốt cho mục đích bao bọc thực phẩm. Trong nhóm màng trên cơ sở chitosan thì PEG, PVA làm giảm độ bền đứt của màng. Màng có mình thành phần PEG có độ bền đứt nhỏ nhất. Gelatin làm tăng độ bền kéo của màng và trong nhóm màng trên cơ sở chitosan-gelatin thì việc thêm các chất phối trộn không ảnh hưởng đáng kể độ bền đứt của màng.

Khả năng thấm nước của màng trong nhóm màng chi-gel lớn hơn, chứng tỏ gelatin có ảnh hưởng rất lớn đến độ thấm nước của màng. Ở nhóm màng trên cơ sở chitosan thì việc thêm thành phần phối trộn PVA, PEG làm giảm độ thấm nước của màng. Trong khi đó ở nhóm màng trên cơ sở chitosan-gelatin thì việc bổ sung cả hai chất phối trộn PVA, PEG cho màng có độ thấm nước lớn nhất. Như vậy, tùy vào mục đích sử dụng của màng mà lựa chọn thành phần, tỷ lệ pha trộn phù hợp. Đây là một cơ sở để lựa chọn màng phục vụ cho việc bảo quản thực phẩm thích hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. Woggum, P. Sirivongpaisal, T. Wittay, *Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films*, Int. J. Biol. Macromol. 67(2014) 490-502.
2. Cereda M.T and Oliverra M..A (2003) *Postharvest quality of peaches covered with a film from Cassava starch as an alternative to commercial Wax - Brazil*.
3. Maria A. Garcia, Maria Victoria E Grossmann, Mirian N. Martino, Noemi E. Zaritzky and Suzama Mali (2004) *Mechanical and thermal properties of yam starch films - Estadual de Londrina University, Brazil*.
4. Z.A. Nur Hanani, Y.H. Roos, J.P. Kerry, *Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products*, Int. J. Biol. Macromol. 71 (2014) 94-102.
5. F.A. Wolf, *Collagen and gelatin*, in: *Industrial Proteins in Perspective Progress in Biotechnology*, 2013, pp. 133-218.
6. P.R. Chang, R. Jian, J. Yu, X. Ma, *Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles*, Carbohydr. Polym. 80 (2010) 420-425.
7. S. Shankar, J. Reddy, J. Rhima, H. Kim, *Preparation, characterization, and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films*, Carbohydr. Polym. 117 (2015) 468-475.
8. V. Rubentheren, T.A. Ward, C. Chee, C. Tang, *Processing and analysis of chitosan nanocomposites reinforced with chitin whiskers and tannic acid as a crosslinker*, Carbohydr. Polym. 115 (2015) 379-387.
9. Y. Lu, L. Weng, L. Zhang, *Morphology and properties of soy protein isolate thermoplastics reinforced with chitin whiskers*, Biomacromolecules 5 (2004) 1046-1051.

Người phản biện: TS NGUYỄN THỊ LINH ♣