NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG NỒNG ĐỘ VÀ ĐỘ DEACETYL ĐẾN KHẢ NĂNG TẠO MÀNG CỦA CHITOSAN TỪ VỎ TÔM

Nguyễn Huỳnh Đình Thuấn[1, 2], Lý Nguyễn Bình[2], Nguyễn Ngọc Tuấn[1]

TÓM TẮT

Nghiên cứu nhằm mục đích khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tạo màng và tính chất của màng chitosan chiết rút từ vỏ tôm. Các yếu tố khảo sát bao gồm độ deacetyl của chitosan (70%, 80%, 90%), pH của dung dịch acid acetic hòa tan chitosan (3,6; 3,8; 4,0; 4,2; 4,4), nồng độ chitosan (0,5%; 0,75%; 1%; 1,25%; 1,5%). Hàm mục tiêu của quá trình khảo sát là khả năng hòa tan của chitosan, khả năng chịu lực kéo, độ dãn dài, mođun đàn hồi, tính thấm hơi nước qua màng và độ dày của màng chitosan để chọn thông số khảo sát tối ưu. Kết quả thu được dựa vào hàm mục tiêu trong quá trình khảo sát, chitosan độ deacetyl 70% tan tốt trong dung dịch acid acetic có pH = 3,6, chitosan độ deacetyl 80%, 90% tan tốt trong dung dịch acid acetic pH = 3,8. Nồng độ chitosan thích hợp nhất là 1% với cả ba độ deacetyl để tạo màng có khả năng chịu lực kéo, độ dãn dài, mô đun đàn hồi, tính thấm hơi nước qua màng tốt nhất và độ dày của màng trong khoảng 0,1 - 0,35 mm phù hợp làm màng bao thực phẩm. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy có thể sử dụng chitosan là nguồn vật liệu để sản xuất màng bao thực phẩm, màng bao bảo quản rau quả.

Từ khóa: *Độ deacetyl của chitosan, độ dãn dài, khả năng chịu lực kéo, màng chitosan, mô đun đàn hồi.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chitosan không độc, có tính kháng khuẩn và vi sinh vật cao, có khả năng phân huỷ sinh học nên không gây dị ứng và không gây phản ứng phụ, không gây tác hại đến môi trường. Khối lượng của phân tử chitosan tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu và phương pháp sản xuất, nằm trong khoảng 100 – 1.200 kDa (El Ghaouth *et al.*, 1992). Độ deacetyl của chitosan nằm trong khoảng 56% đến 99%, trung bình là 80%, tùy thuộc vào từng loại giáp xác và phương pháp sản xuất (No và Meyers, 1995); (Hong Kyoon Noa, 2002). Để đánh giá độ deacetyl (DDA) người ta thường dùng phương pháp quang phổ IR. Chitosan hòa tan trong các dung dịch acid loãng có pH < 6,0 như acid acetic, acid formic và acid lactic. Khả năng hòa tan của chitosan trong các acid vô cơ rất hạn chế, chitosan có thể hòa tan trong dung dịch hydrochloric acid 1% nhưng không hòa tan trong acid sulfuric và acid phosphoric. Khi pH > 7,0 tính hòa tan của chitosan rất kém (Rout, 2001).

Chitosan có khả năng tạo lớp màng phủ bảo quản lý tưởng cho trái cây tươi và rau quả nhờ những tính chất của chitosan. Chitosan kéo dài thời gian bảo quản của dâu tây (El Ghaouth *et al.*, 1991; Zhang và Quantick, 1998), vải (Zhang và Quantick, 1997), táo (Du *et al.*, 1998), đào (Li Yu, 2000), xoài (Srinivasa *et al.*, 2002) và nho (Romanazzi *et al.*, 2002). Một báo cáo đã nêu chitosan như một lớp phủ bán thấm, có thể trì hoãn sự chín muồi của dâu tây (El Ghaouth *et al.*, 1991), cà chua (El Ghaouth *et al.*, 1992), dưa chuột và ớt chuông (El Ghaouth *et al.*, 1992), táo (Hu và Zou 1998; Zheng *et al.*, 1996) và lê (Zheng *et al.*, 1996; Li Yu *et al.*, 2000) bằng cách làm chậm sản xuất anthocyanin và ethylene. Chitosan giúp giữ được độ cứng hoa quả, khối lượng tươi, hàm lượng axit, carbohydrate hòa tan và vitamin C. Một lớp phủ polymer làm bằng chitosan cũng đã cho thấy việc làm chậm quá trình chín của lê (Meheriuk và Lau, 1998).

Chitosan có rất nhiều ưu điểm trong bảo quản thực phẩm, được sản xuất từ vỏ tôm, đây là nguồn phế phụ liệu rất lớn ở Việt Nam. Do đó, nghiên cứu tạo màng từ chitosan góp phần nâng cao việc sử dụng phế phụ liệu và đa dạng hóa sử dụng chitosan trong bảo quản nông sản hiện nay

[1] Viện Công nghệ Sinh học – Thực phẩm, Trường Đại học Công nghiệp TP. Hồ Chí Minh
Email: nguyenhuynhdinhthuan@iuh.edu.vn
[2] Bộ môn Công nghệ thực phẩm, Khoa Nông nghiệp, Trường Đại học Cần Thơ

2. NGUYÊN VẬT LIỆU, THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Chitosan có độ deacetyl lần lượt 70%, 80%, 90%, được sản xuất bằng vỏ tôm sú, tại Trường Đại học Nha Trang với các thông số kỹ thuật sau:

- Acid acetic: (> 99%) loại tinh khiết, Xilong Chemical Co., Trung Quốc.

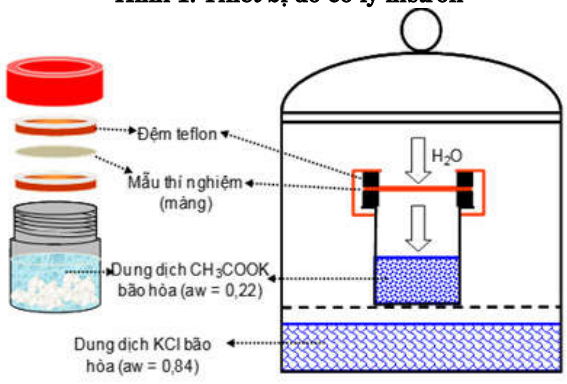
- $CH_3COONa.3H_2O$: loại tinh khiết, Shanghai Chemical Co., Trung Quốc.

- Các hóa chất được mua tại Công ty Hóa Nam, địa chỉ 239/4 Lý Thường Kiệt, phường 15, quận 11, TP. Hồ Chí Minh.

2.2. Thiết bị thực nghiệm

- Thiết bị đo cơ lý instron hình 1, dùng phương pháp đo lực kéo đứt với các thông số đo cố định màng là: bề dày màng 0,02 mm, chiều dài màng 120 mm, chiều rộng màng 20 mm, vận tốc kéo 5 mm/s.

Hình 1. Thiết bị đo cơ lý instron



Hình 2. Mô hình đo tính thấm hơi nước qua màng

- Máy khuấy từ gia nhiệt 10 vị trí (IKA RH basic 2).

- Cân phân tích, độ chính xác 10^{-4} gam.

- Tấm kính tạo màng kích thước 25 mm x 25 mm.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Bố trí thí nghiệm

- Thí nghiệm 1: Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng tạo màng của 3 loại chitosan có độ deacetyl 70%, 80% và 90%.

Mục tiêu của thí nghiệm là xác định pH và độ deacetyl thích hợp của chitosan giúp tạo màng có độ trong và các tính chất cơ lý tốt nhất thông qua độ dãn dài, khả năng chịu lực kéo, mô đun đàn hồi.

Chuẩn bị dung dịch acid acetic có pH lần lượt 3,4; 3,6; 3,8; 4,0; 4,2; 4,4 (Nguyễn Văn Mùi, 2001), hòa tan 1% chitosan có độ deacetyl 70%, 80% và 90% vào 100 mL dung dịch acid acetic đã chuẩn bị, ngâm trong 2 ngày ở nhiệt độ thường. Sau đó, dùng máy khuấy từ giữ nhiệt 50°C khuấy 30 phút đến khi chitosan tan hết tạo dung dịch, để ổn định trong 10 phút rồi đổ dịch lên tấm kính phẳng vuông kích thước 25 cm x 25 cm (thể tích cố định là 26 mL) mang sấy ở nhiệt độ 40°C, thời gian 36 giờ. Khi khô bóc màng khỏi tấm kính, cắt màng với chiều dài 12 cm, rộng 2 cm, ổn định màng trong bình hút ẩm thời gian 24 giờ, dùng phương pháp đo lực kéo đứt bằng máy đo cơ lý.

- Thí nghiệm 2: Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến khả năng tạo màng của 3 loại chitosan có độ deacetyl 70%, 80% và 90%

Mục tiêu của thí nghiệm được dựa vào kết quả đo các chỉ tiêu độ dãn dài, khả năng chịu lực kéo, mô đun đàn hồi, tính thấm hơi nước qua màng, chọn nồng độ chitosan phù hợp tạo màng cho cả ba độ deacetyl.

Ở thí nghiệm này, chitosan có độ deacetyl 70%, 80% và 90% ứng với các nồng độ 0,5%; 0,75%; 1%; 1,25%; 1,5% được hòa tan trong 100 mL dung dịch acid acetic ở giá trị pH thu được ở thí nghiệm 1, ngâm trong 2 ngày ở nhiệt độ thường. Các bước hòa tan, tạo màng, sấy và chuẩn bị màng với kích thước phù hợp được thực hiện như thí nghiệm 1. Kết quả cũng được đánh giá dựa trên đặc tính cấu trúc, đánh giá cảm quan màu sắc, hình dạng, độ trong của màng

2.3.2. Phương pháp phân tích

Tính chất cơ học của màng: được đánh giá qua lực kéo đứt, độ giãn dài và mô–đun đàn hồi của màng. 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. Tính chất cơ học của màng được đánh

giá qua lực kéo đứt, độ giãn dài và mô–đun đàn hồi của màng. Các giá trị này được đo bằng thiết bị đo cấu trúc instron, mẫu thử (20 mm×120 mm) chịu tác động của lực kéo đồng trục với vận tốc cố định (5 mm/s), lực kéo F và độ giãn dài (%) được ghi nhận lại cho đến khi mẫu thử bị đứt.

Khả năng trao đổi hơi nước qua màng: được đánh giá bằng tính thấm hơi nước (Water Vapor Permeability – WVP) dựa trên phương pháp gia tăng khối lượng của tiêu chuẩn AFNOR, NF H00-030 (1974) được áp dụng cho vật liệu dạng màng mỏng. Màng làm mẫu đo được ổn định ở ẩm độ tương đối là 84% trong vòng 48 giờ, ẩm độ này được duy trì nhờ dung dịch muối KCl bão hòa. Sau đó, mẫu thử được kẹp chặt, kín giữa hai tấm đệm silicon trên lọ đo ẩm đã chứa sẵn dung dịch muối bão hòa potassium acetate (aw = 0,22). Các lọ này được đặt trong bình kín có chứa dung dịch muối bão hòa Potassium Clorua (aw = 0,84) nhằm tạo ra sự chênh lệch độ ẩm hai bên màng. Tính thấm hơi nước được tính toán từ việc theo dõi mức tăng khối lượng của lọ.

2.3.3. Phương pháp xử lý số liệu

Các thí nghiệm được bố trí ngẫu nhiên với 3 lần lặp lại. Kết quả của các thí nghiệm được phân tích và thống kê sử dụng chương trình Statgraphics Centurion 16.1 (Copyright (C) PP, USA) và phần mềm Excel 2016. Phương pháp phân tích phương sai (ANOVA) và kiểm định LSD, kiểm định Duncan ($p \leq 0,05$) được sử dụng để kết luận về sự sai khác giữa nghiệm thức. Kết quả được lựa chọn từ thí nghiệm trước được sử dụng làm nhân tố cố định cho các thí nghiệm tiếp theo.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng tạo màng chitosan

Để đánh giá một cách đầy đủ về tính chất cơ học của màng, ngoài khả năng chịu lực kéo đứt thì độ dãn dài và mô đun đàn hồi cũng được phân tích. Độ dãn dài dùng để đánh giá độ biến dạng của màng là giá trị thể hiện mức độ kéo dãn của màng dưới tác động của lực kéo cho đến khi đứt, khả năng chịu lực kéo đứt càng cao thì màng càng tốt, đây là tính năng quan trọng để ứng dụng trong việc sử dụng làm màng bao thực phẩm. Mô đun đàn hồi đánh giá rõ hơn độ dẻo dai của màng, giá trị càng thấp thì màng càng tốt, độ dẻo dai của màng rất cần thiết trong quá trình tạo màng bao bảo quản rau quả (McHugh and Krochta, 1994). Giá trị pH của dung dịch acid acetic ảnh hưởng đến khả năng hòa tan của chitosan và ảnh hưởng đến tính chất của màng tạo ra từ dung dịch chitosan nên ở thí nghiệm này dựa vào kết quả đo cơ lý của màng tìm ra được pH phù hợp để hòa tan chitosan cho cả ba độ deacetyl.

Bảng 1. Ảnh hưởng của pH đến tính chất của màng chitosan ở các độ deacetyl khác nhau

Độ deacetyl	pH	Độ chịu lực (MPa)	Độ dãn dài (%)	Mô đun đàn hồi ($10^9 N/m^2$)
70%	3,4	$0,503^a \pm 0,011$	$3,980^a \pm 0,142$	$4,849^a \pm 0,085$
	3,6	$0,509^a \pm 0,012$	$4,227^a \pm 0,170$	$3,997^b \pm 0,499$
	3,8	$0,466^b \pm 0,013$	$2,819^b \pm 0,582$	$4,166^b \pm 0,288$
80%	3,4	$0,410^b \pm 0,007$	$0,410^c \pm 0,007$	$4,200^a \pm 1,570$
	3,6	$0,520^a \pm 0,020$	$1,460^b \pm 0,250$	$2,170^b \pm 0,440$
	3,8	$0,450^b \pm 0,040$	$5,490^a \pm 2,890$	$1,080^c \pm 0,110$
90%	3,4	$0,340^b \pm 0,048$	$8,957^c \pm 0,017$	$2,150^a \pm 0,030$
	3,6	$0,392^b \pm 0,042$	$12,100^b \pm 0,027$	$1,053^b \pm 0,030$
	3,8	$0,465^a \pm 0,035$	$13,246^a \pm 0,030$	$0,631^c \pm 0,030$

Ghi chú: Các chỉ số theo sau (±) biểu thị độ lệch chuẩn của các giá trị trung bình; các chữ cái khác nhau trong cùng một cột biểu thị sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức ý nghĩa 5%

Kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của pH đến các tính chất của màng chitosan ở các độ deacetyl 70%, 80% và 90% khi cho chitosan 1% vào dung dịch acid acetic với pH khác nhau. Kết quả khảo sát cho thấy, ở cả 3 độ deacetyl 70%, 80% và 90% thì ảnh hưởng của pH đến mức độ tan của chitosan đều giống nhau. Với pH 4,0 và 4,2, sự hòa tan của chitosan không hoàn toàn, màng không mịn; ở pH 4,4 màng có muối. Vì ở pH cao, chitosan ít tan do nhóm amine không nhận proton và xảy ra tương tác kị nước với một số chất (acid béo, cholesterol,…) có sự phân tách pha trong dung dịch, amine trong phân tử chitosan cho proton và polymer mất điện tích (Willi Paul *et al.,* 2009). Chính vì vậy, kết quả đánh giá sự tác động pH đến

các đặc tính của màng chitosan chỉ được xác định ở 3 mức pH là 3,4; 3,6 và 3,8. Kết quả thể hiện ở bảng 1.

Với màng tạo ra từ chitosan độ deacetyl 70% có độ chịu lực, độ dãn dài và mô đun đàn hồi tốt ở pH là 3,6. Chitosan độ deacetyl 80%, 90% có độ chịu lực, độ dãn dài và mô đun đàn hồi tốt ở pH là 3,8, dựa theo xử lý ANOVA có độ tin cậy lớn hơn 95%. Đây là giá trị pH phù hợp được lựa chọn cho thí nghiệm sau.

3.2. Ảnh hưởng độ deactyl, nồng độ chitosan đến độ dày của màng chitosan

Bảng 2. Ảnh hưởng nồng độ chitosan đến độ dày của màng chitosan ở ba độ deacetyl (µm)

Độ deacetyl	Nồng độ chitosan (%)				
	0,5	0,75	1	1,25	1,5
C70	$10,067^{a} \pm 0,064$	$10,047^{a} \pm 0,006$	$20,177^{b} \pm 0,029$	$20,073^{c} \pm 0,015$	$30,227^{d} \pm 0,068$
C80	$15,137^{a} \pm 0,076$	$15,167^{a} \pm 0,031$	$20,153^{b} \pm 0,136$	$20,110^{b} \pm 0,017$	$35,053^{c} \pm 0,012$
C90	$15,073^{a} \pm 0,021$	$15,087^{a} \pm 0,108$	$20,097^{b} \pm 0,012$	$30,187^{c} \pm 0,059$	$30,167^{c} \pm 0,023$

Ghi chú: Các chữ cái khác nhau đi kèm theo trung bình nghiệm thức trong cùng một hàng thể hiện sự khác biệt với mức ý nghĩa 5%

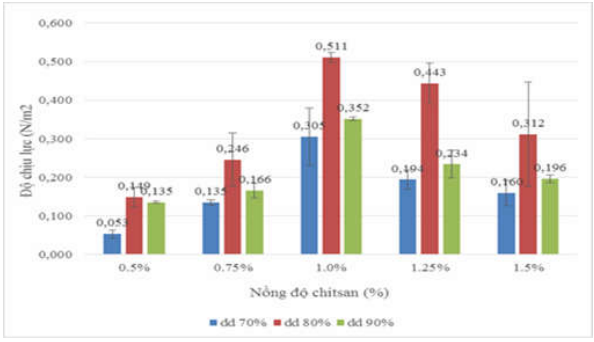
Khảo sát độ dày màng nhằm mục đích hướng tới việc nghiên cứu tạo màng bao thực phẩm, đặt biệt là màng bao bảo quản nông sản, nên độ dày màng nhỏ hơn 60 µm giảm quá trình hô hấp quả. Nếu màng quá dày thì có thể ngăn cản quá trình hô hấp quả không có lợi trong bảo quản. Kết quả độ dày của màng sau khi tạo màng chitosan từ chitosan độ deacetyl 70%, chitosan độ deacetyl 80%, chitosan độ deacetyl 90%, với các nồng độ khác nhau, số liệu thu được ở bảng 2.

Kết quả ở bảng 2 cho thấy, độ dày của các màng chitosan tăng theo nồng độ chitosan và nằm trong khoảng 10 - 35 µm. Trong mẫu chitosan độ deacetyl 80%, nồng độ 1,5% có độ dày màng lớn nhất tương ứng với 35,06 µm, với chitosan độ deacetyl 70%, chitosan độ deacetyl 90% thì độ dày tương ứng là 30,18 µm. Điều này có thể giải thích do khi dung dịch có nồng độ cao thì độ nhớt của chúng cũng cao từ đó làm tăng độ dày của lớp dung dịch tráng trên khuôn và ảnh hưởng đến độ dày của màng sau khi khô. Nghiên cứu độ dày của màng hỗn hợp gelatin – chitosan của Cuq cho thấy độ dày của màng có khuynh hướng gia tăng khi hàm lượng các vật liệu tạo màng tăng và ngược lại (Cuq *et al.,* 1996). Kết quả độ dày màng cho thấy, có thể dùng màng bọc bảo quản các loại quả vỏ mỏng rất tốt. Vì độ dày màng từ 10 - 35 µm có khả năng làm giảm quá quá trình hô hấp của quả từ đó giúp kéo dài thời gian sử dụng cũng như giảm sự mất nước của rau quả, giảm hao hụt khối lượng và giữ tươi quả rất tốt. Đây cũng là định hướng của nghiên cứu tạo màng bọc bảo quản các loại quả.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến tính chất màng chitosan ở ba độ deactyl

3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến độ chịu lực của màng chitosan ở ba độ deacetyl

Tiến hành tạo màng chiosan ở pH = 3,6 với chitosan có độ deacetyl 70%, pH = 3,8 với chitosan có 2 độ deactyl 80%, 90% và năm nồng độ chitosan khác nhau, đo độ chịu lực kéo của màng. Độ chịu lực kéo của màng thể hiện độ dẻo dai và tính chắc chắn của màng, với màng dùng bọc rau củ quả khi bảo quản cần kéo căng nên nếu độ chịu lực kéo càng lớn màng sẽ càng tốt. Kết quả được thể hiện ở hình 3.



Hình 3. Biểu đồ biểu thị độ chịu lực kéo của màng

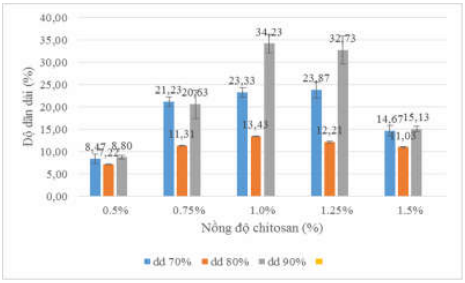
Số liệu trên hình 3 cho thấy, độ chịu lực kéo của màng chitosan độ deacetyl 80% ở các nồng độ chitosan là lớn nhất so với chitosan độ deacetyl 70%, chitosan độ deacetyl 90% nên độ deacetyl và nồng độ chitosan đều ảnh hưởng đến độ chịu lực kéo của màng. Ở ba độ deacetyl khác nhau khi tăng nồng độ từ 0,5% đến 1,0% thì độ chịu lực tăng theo mức thống kê có ý nghĩa. Trên thực tế, độ dày của màng tăng

lên theo nồng độ của dung dịch tạo màng và từ đó làm tăng khả năng độ chịu lực kéo của màng (McHugh *et al.,* 1993), độ chịu lực kéo của màng chịu ảnh hưởng của bề dày của màng nếu sự chênh lệch về độ dày giữa các màng khá lớn. Tuy nhiên, khi nồng độ dung dịch chitosan tăng lên 1,25% đến 1,5% thì khả năng chịu lực của màng ở ba độ deacetyl của chitosan đều giảm xuống.

Khi nồng độ tăng đến một giới hạn nào đó độ chịu kéo trên một đơn vị tiết diện sẽ đạt đến mức tối đa (Tara Habig McHugh và Krochta, 1994). Từ kết quả trên, có thể để đạt được độ chịu lực tốt cho màng chitosan, nồng độ chitosan phù hợp cho dung dịch tạo màng là 1% ở cả ba độ deacetyl khác nhau.

3.3.2. Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến độ dãn dài của màng chitosan ở ba độ deacetyl

Độ dãn dài màng là giá trị thể hiện mức độ kéo giãn của màng dưới tác động của lực kéo cho đến khi đứt. Độ dãn dài thể hiện khả năng chịu lực kéo của màng, độ dãn dài càng lớn chứng tỏ độ dẻo dai màng càng tốt và bao bọc rau, củ, quả trong bảo quản sẽ không bị rách. Do đó đây cũng là một trong những tính năng quan trọng ứng dụng trong việc sử dụng làm màng bao trong bảo quản thực phẩm. Kết quả thu được khi đo độ dãn dài màng thể hiện ở hình 4.



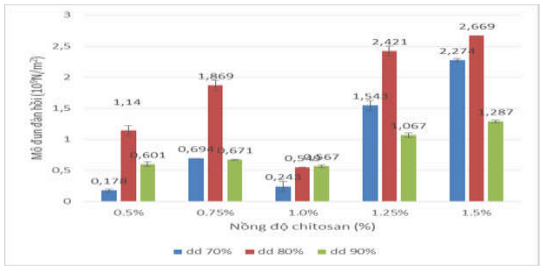
Hình 4. Biểu đồ biểu thị độ dãn dài màng ở các độ acetyl khác nhau

Kết quả ở hình 4 cho thấy, khi màng chitosan tạo ra từ 3 độ deacetyl khác nhau, độ dãn dài của màng tăng từ nồng độ chitosan 0,5% đến 1%, giảm xuống ở nồng độ 1,25% và 1,5%. Với màng chitosan tạo ra từ chitosan có độ deacetyl 70% và chitosan độ deacetyl 90% độ dãn dài của màng rất lớn trong khi đó độ dãn dài của màng chitosan tạo ra từ chitosan độ deacetyl 80% thì rất bé, điều này cho thấy độ deacetyl có ảnh hưởng đến khả năng kéo của màng.

Độ dãn dài ở cả ba loại màng đều lớn nhất ở nồng độ chitosan là 1%, kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Park (Park et *al.,* 2001). Điều này có thể được giải thích do trong quá trình hình thành màng, đã xảy ra sự tương tác giữa các chuỗi chitosan tạo nên cấu trúc gel trước khi sấy khô, các tương tác này có thể tạo nên độ chắc cho màng vì vậy khi nồng độ chitosan trong dung dịch quá thấp, các tương tác quá yếu, màng hình thành sẽ không đủ chắc để chịu lực kéo dẫn đến độ dãn dài kém. Tuy nhiên khi nồng độ chitosan đạt đến một giới hạn nào đó, tương tác giữa các chuỗi trở nên quá nhiều đồng thời tương tác giữa protein và nước lại thấp hơn sau khi sấy, điều này làm cho màng trở nên cứng và giòn, khả năng co giãn của màng bị hạn chế (Qurashi *et al.,* 1992a, 1992b). Từ kết quả trên, lựa chọn nồng độ 1% để tạo màng cho cả ba độ deacetyl của chitosan.

3.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến mô đun đàn hồi của màng chitosan ở ba độ deacetyl

Ảnh hưởng độ deacetyl, nồng độ chitosan đến mô đun đàn hồi được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Biểu đồ biểu thị mô đun đàn hồi

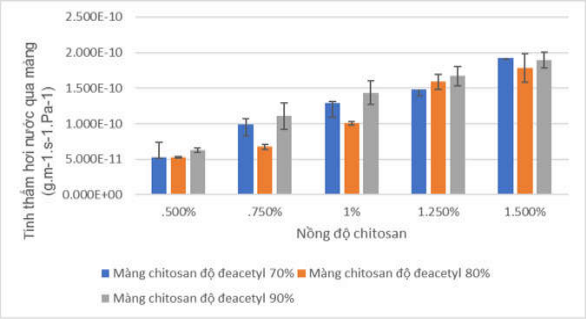
Giá trị mô đun đàn hồi tỉ lệ nghịch với khả năng chịu lực kéo và độ dãn dài của màng, khi màng càng tốt, càng dẻo dai thì giá trị mô đun dàn hồi càng thấp. Việc đo giá trị này nhằm khẳng định thêm về tính chất của màng trong nghiên cứu.

Độ dãn dài dùng để đánh giá độ biến dạng còn mô đun đàn hồi có thể đánh giá rõ hơn về độ dai dẻo của màng. Mô đun đàn hồi có giá trị càng thấp thì màng càng dẻo dai (McHugh và Krochta, 1994). Kết quả thí nghiệm cho thấy, màng chitosan tạo ra từ ba loại deacetyl và ở các nồng độ 1,25%, 1,5% có mô đun đàn hồi tăng. Điều này cho thấy khi nồng độ chitosan càng cao thì độ dẻo dai của màng càng giảm. Mô đun đàn hồi thấp nhất ở nồng độ chitosan 1% cho cả ba độ deacetyl nên đây là nồng độ chitosan thích hợp được lựa chọn cho quá trình tạo màng.

3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến tính thấm hơi nước của màng chitosan ở ba độ deacetyl

Tính thấm hơi nước là một trong những đặc tính quan trọng để xác định tiềm năng ứng dụng màng

bao đáp ứng mục đích sử dụng đối với từng sản phẩm. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này hướng đến màng bao bảo quản nông sản nên cần bao bì có tính thấm hơi nước trung bình để đảm bảo giảm sự mất nước, giảm hao hụt khối lượng trong bảo quản. Và đối với các màng bản chất ưa nước dẫn đến tính thấm hơi nước của các màng rất cao nên khả năng ngăn cản hơi nước của màng yếu. Tính thấm hơi nước qua màng của màng polymer cacbohydrate thấp và tỉ lệ thuận với số lượng các liên kết hóa trị. Kết quả đo tính thấm hơi nước qua màng được thể hiện ở hình 6.



Hình 6. Biểu đồ biểu thị tính thấm hơi nước qua màng

Kết quả thể hiện trong hình 6 cho thấy khi nồng độ chitosan tăng từ 0,5% đến 1,5% thì độ truyền hơi nước qua màng cũng tăng theo ở cả ba độ deacetyl. Khả năng hấp thụ nước cũng như khả năng khuếch tán hơi nước trong màng phụ thuộc vào tỷ lệ ưa nước/kị nước của các thành phần trong màng. Chitosan có nguồn gốc polysaccharide, nhóm này có tính ưa nước tương đối cao. Khi tăng nồng độ chitosan thì thành phần ưa nước tăng làm tăng khả năng khuếch tán hơi nước qua màng, do đó khi nồng độ chitosan càng tăng thì độ truyền hơi nước qua màng cũng tăng theo. Kết quả cũng phù hợp với nghiên cứu của Arvanitoyannis et al. (1994), Sobral et al. (2001). Như đã trình bày ở phần trên, khi nồng độ chitosan tăng thì độ dày của màng cũng tăng, tuy nhiên khả năng hấp thụ nước cũng như khả năng khuếch tán hơi nước trong màng phụ thuộc vào tỷ lệ ưa nước/kị nước của các thành phần trong màng.

Nếu khả năng trao đổi hơi nước qua màng quá cao thì hơi nước trong thực phẩm dễ bị thất thoát ảnh hưởng không tốt đến chất lượng thực phẩm. Nhưng nếu độ truyền hơi nước qua màng kém thì hơi nước bị ngưng đọng trên bề mặt thực phẩm, tạo môi trường thuận lợi cho nấm mốc phát triển. Theo các kết quả nghiên cứu được công bố bởi nhiều tác giả, độ truyền hơi nước qua màng của màng polysaccharide thấp hơn của màng protein và tỉ lệ thuận với số lượng các liên kết hóa trị (Arvanitoyannis *et al.,* 1994), vì vậy để giảm khả năng thấm hơi nước qua các màng protein thì cần bổ sung thêm các tác nhân tạo liên kết như các cation hóa trị 2, các tác nhân này giúp tạo cầu nối liên phân tử do đó sẽ tăng cường kết cấu của màng. Một số tác giả khác đã tìm cách phối trộn các vật liệu kỵ nước vào màng cũng nhằm mục đích làm giảm khả năng truyền hơi nước (Wu et *al.,* 1995). Từ lập luận trên, màng chitosan nồng độ 1% với cả ba độ deacetyl có độ thấm hơi nước trung bình là tốt nhất.

4. KẾT LUẬN

Chitosan có độ deacetyl 70% tan tốt trong dung dịch acid acetic có pH = 3,6, chitosan độ deacetyl 80%, 90% tan tốt trong dung dịch acid acetic pH = 3,8. Nồng độ chitosan thích hợp nhất là 1% với cả ba độ deacetyl để tạo màng có khả năng chịu lực kéo, độ dãn dài, mođun đàn hồi, tính thấm hơi nước qua màng tốt nhất và độ dày của màng trong khoảng 0,30 - 0,35 mm phù hợp làm màng bao thực phẩm

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Arvanitoyannis, Ioannis, Kalichevsky, Monica, Blanshard, John, M.V and Eleni, 1994. Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn films made from potato and rice starch conditioned at different relative humidities. Carbohydrate Polymers. 24(1).

2. CKS Pillai, Willi Paul, and Chandra P. Sharma, 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. Progress in polymer science Sharma, 34(7), 641-678.

3. Cuq, Bernard, Gontard, Nathalie, Jean-Louisandguilbert and Stéphane, 1996. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. Journal of food science. 61(3): 580-584.

4. Debeaufort, F., Martin-Polo, M & Voilley, A., 1993. Polarity homogeneity and structure affect water vapor permeability of model edible films. Journal of food science. 58(2): 426-429.

5. Ghaouth, Ahmed, Arul, Joseph, Grenier, Jeanand, Asselin and Alain, 1992. Antifungal activity of chitosan on two postharvest pathogens of strawberry fruits. Phytopathology. 82(4): 398-402.

6. Hong Kyoon Noa, Na Young Parka, Shin Ho Leea, Samuel, P and Meyers, B., 2002. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weight. International Journal of Food Microbiology. 74: 65-72.

7. Gennados, A., 2002. Protein-based films and coatings. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status and opportunities. CRC Press, pp. 1-41.

8. McHugh, T., Habig, Avena-Bustillos, R and Krochta, J. M., 1993. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. Journal of Food Science. 58(4): 899-903.

9. McHugh, Tara Habig and 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.

10. No, H. K., Meyers & Samuel, P., 1995. Preparation and characterization of chitin and chitosan - A review. Journal of Aquatic Food Product Technology. 4(2): 27-52.

11. Nguyễn Văn Mùi, 2001. Thực hành hóa sinh học. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 188-196.

12. Park, S. Y., Lee, B. I., Jung, S. T and Park, H. J., 2001. Biopolymer composite films based on κ-carrageenan and chitosan. Materials Research Bulletin, 36(3): 511-519.

13. Qurashi, M. T., Blair, H. S and Allen, S. J., 1992. Studies on modified chitosan membranes. I. preparation and characterization. Journal of applied polymer science. 46(2): 255-261.

14. Qurashi, M. T., Blair, H. S & Allen, S. J., 1992. Studies on modified chitosan membranes. II. Dialysis of low molecular weight metabolites. Journal of applied polymer science.46(2): 263-269.

15. Rout, S. K., 2001. Physicochemical, functional, and spectroscopic analysis of crawfish chitin and chitosan as affected by process modification. Louisiana State University. Baton Rouge, LA, USA.

16. Sobral, P. J., Menegalli, F. C., Hubinger, M. D and Roques, M. A., 2001. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. Food Hydrocolloids. 15(4): 423-432.

RESEARCH EFFECTS OF CONCENTRATION AND DEACETYL ON CREATIVITY FILMS OF CHITOSAN FROM SHELL SHRIMPS

Nguyen Huynh Dinh Thuan, Ly Nguyen Binh, Nguyen Ngoc Tuan

Summary

The purpose of the study was investigated the effect of some factors on the film forming and properties of chitosan film from shrimp shell. The survey elements included the deacetyl of chitosan (70%, 80%, 90%), pH of acetic acid solution (3.6, 3.8, 4.0, 4.2, 4.4), chitosan concentration (0.5%, 0.75%, 1%, 1.25%, 1.5%). The target function of the survey process was the solubility of chitosan, the tensile resistance, elongation, modulus, water vapor permeability through the membrane and the thickness of chitosan film to select optimal survey parameters. The results were based on the target function during the survey, chitosan 70% deacetyl had a good solubility in in acetic acid solution with pH = 3.6, chitosan 80% deacetyl, 90% dissolved well in acid acetic solution with pH = 3.8. The most suitable chitosan concentration was 1% with all three deacetyl degree film formation with resistance to tensile strength, elongation, modulus, best permeability of water vapor through the membrane and film thickness in about 0.1 – 0.35 mm suitable for food wrapping. From the research results, it was possible to use chitosan as a source of materials for the production of food coating films, fruit and vegetable preservation films.

Keywords: *Chitosan films, deacetyl of chitosan, elongation, modulus, tensile resistance.*

Người phản biện: TS. Trần Thị Mai
Ngày nhận bài: 21/7/2020
Ngày thông qua phản biện: 21/8/2020
Ngày duyệt đăng: 28/8/2020