

NGHIÊN CỨU TẠO MÀNG PECTIN – CARBOXYMETHYL CELLULOSE CÓ CỐ ĐỊNH TINH DẦU SẢ

SOME PROPERTIES OF FILMS BASED ON PECTIN – CARBOXYMETHYL CELLULOSE IMMOBILIZED LEMONGRASS ESSENTIAL OIL

Ngô Thị Minh Phương^{1*}, Nguyễn Thanh Hội¹, Trần Thị Xô²

^{1*}Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật - Đại học Đà Nẵng; ntmphuong@ute.udn.vn, nthoi@ute.udn.vn

²Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng

Tóm tắt - Bài báo này nghiên cứu tạo màng pectin-carboxymethyl cellulose với các tỉ lệ phối trộn 100:0; 75:25; 50:50; 25:75 và 0:100. Sau khi kiểm tra các tính chất của màng thì xác định màng được tạo thành với tỉ lệ 25:75 phù hợp cho mục đích bảo quản thực phẩm vì có độ hòa tan thấp 78,6%, độ bền kéo đứt cao 32,23 MPa, độ giãn dài cao 53,75%, độ thấm hơi nước thấp 1,05 g.mm/m².ngày.kPa, độ truyền khí oxy thấp 206,24 cc/m².ngày. Việc bổ sung tinh dầu sả với hàm lượng 0,5% và 1% làm giảm độ bền kéo đứt nhưng không đáng kể, ngược lại nó làm tăng độ giãn dài, giảm độ hòa tan, độ thấm hơi nước của màng P/CMC, đặc biệt các màng có bổ sung tinh dầu sả đều có khả năng kháng các chủng vi sinh vật như *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* và *Escherichia coli*. Nồng độ tinh dầu sả càng lớn thì càng cải thiện tốt tính chất của màng. Vì vậy, màng pectin-CMC có bổ sung tinh dầu sả 1% có thể ứng dụng làm màng bao hoạt tính bảo quản thực phẩm.

Từ khóa - carboxymethyl cellulose; độ thấm hơi nước; độ truyền khí oxy; pectin; tinh dầu sả.

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, nhu cầu sử dụng vật liệu plastic ngày càng lớn đã gây ảnh hưởng nhiều đến môi trường sống. Hơn nữa, vật liệu plastic có hại và ảnh hưởng đến sức khỏe người tiêu dùng. Việc phát triển những màng sinh học có khả năng kháng vi sinh vật và ăn được đáp ứng được việc bảo quản thực phẩm sẽ đem lại sự an toàn cho người tiêu dùng là một việc có ý nghĩa vô cùng cần thiết. Màng ăn được thường được sản xuất chủ yếu từ các nguồn polysaccharide không độc, trong đó có pectin và CMC.

Pectin là một polysaccharide phức tạp có chứa axit D – galacturonic liên kết với nhau bằng liên kết β -1,4 glycozit, trong đó nếu các nhóm carboxyl của axit uronic được methyl este hóa lớn, tức là có chỉ số DE > 50% gọi là HMP (high methoxyl pectin) hoặc nếu nhóm carboxyl của axit uronic được methyl este hóa một phần (DE < 50%) gọi là LMP (low methoxyl pectin). Pectin có khả năng tạo màng, ưu điểm của màng pectin là có khả năng làm rào cản khí oxy rất tốt nhưng lại có độ hòa tan trong nước cao [1].

Carboxymethyl cellulose (CMC) là polysaccharide không có hại đối với sức khỏe con người, hòa tan được trong nước có độ pH trung tính. Ở pH $\approx$ 3,0, CMC trở thành không hòa tan và mất tính chất liên kết được với nước. CMC có khả năng tạo màng tốt do đó nó có thể sử dụng nhiều trong việc tạo màng ăn được. CMC có khả năng cải thiện độ bền cơ học và tính chất rào cản của màng tinh bột [2].

Để màng được tạo ra có những tính chất hóa lý theo mong muốn, một số nghiên cứu đã thực hiện tạo màng kết hợp giữa các polysaccharide và bổ sung một số chất có hoạt tính. Theo Zhi-Wei Wang và cộng sự, màng tạo thành từ pectin và CMC với tỉ lệ 4:6 có độ bền kéo đứt cao hơn

Abstract - This study is aimed to make films with ratios of pectin:carboxymethyl cellulose 100:0; 75:25; 50:50; 25:75 and 0:100. The results show that the addition of carboxymethyl cellulose to the pectin films with ratio 25:75 is suitable for food preservation because it increases tensile strength 32.23 MPa; reduced water solubility to 78.6%, water vapor permeability at 1.05 g.mm/m².day.kPa, oxygen transmission rate at 206.24 cc/m².day. Adding lemongrass essential oil to pectin-carboxymethyl cellulose films with ratios of 0.5% and 1% reduces tensile strength of films insignificantly, solubility, water vapor permeability, increases elongation, and especially, the films immobilized lemongrass essential oil inhibits growth of *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* and *E. coli*. The concentration of lemongrass essential oil increases, the properties of films are better. So pectin-carboxymethyl cellulose films can be used as active packaging film to extend the shelf-life of food.

Key words - carboxymethyl cellulose; water vapor permeability; oxygen transmission rate; pectin; lemongrass essential oil.

nhiều so với màng pectin [3].

Tinh dầu sả được ứng dụng nhiều trong sản xuất nước hoa và một số ngành với vai trò là chất kháng khuẩn, kháng nấm, đuổi muỗi. Thành phần chính của tinh dầu sả là citral. Một số nghiên cứu trước đây cho thấy, tinh dầu sả có khả năng kháng một số chủng vi sinh vật như *Aspergillus flavus*, *Penicillium expansum*, *Aspergillus ochraceus*, *Fusarium moniliforme*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* [4]. Tinh dầu xạ hương cũng được Jesús Quesada và cộng sự chứng minh có khả năng kháng vi sinh vật nên đã được ứng dụng cố định lên màng chitosan để bảo quản thịt [5]. Chính vì những lí do nêu trên, mục tiêu của nghiên cứu này là lựa chọn tỉ lệ phối trộn giữa pectin và CMC nhằm tạo ra loại màng có những tính chất hóa lý tốt và sau đó bổ sung tinh dầu sả nhằm nâng cao khả năng kháng khuẩn và cải thiện một số tính chất vật lí của màng. Tuy nhiên việc tạo màng có bổ sung tinh dầu sả có hạn chế bởi khả năng tạo mùi mạnh của tinh dầu sả. Nếu nghiên cứu này thành công, màng pectin/CMC bổ sung tinh dầu sả là loại màng tiềm năng để bảo quản các sản phẩm thịt.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Pectin được chiết xuất từ lá sương sâm theo quy trình của Ngô Thị Minh Phương và Trần Thị Xô, 2016 [5], có chỉ số DE = 48,36 thuộc nhóm LMP. CMC có khối lượng phân tử 17000Da, độ tinh khiết 99%, được sản xuất tại Việt Nam. Glycerol, calcium chloride được mua từ công ty hóa chất Xilong, Trung Quốc. Tinh dầu sả được chiết xuất từ thân và lá sả bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước tại phòng thí nghiệm Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật - Đại học Đà Nẵng. Tách tinh dầu bằng phễu chiết,

giữ trong lọ thủy tinh kín và được phủ giấy nhôm, bảo quản ở nhiệt độ phòng. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp tạo màng [3, 6-8]: CMC và pectin được hòa tan trong nước nóng với nồng độ 2%. Ngoài hai thành phần chính ra có bổ sung glycerol với vai trò là chất nhũ hóa với tỉ lệ 50% so với lượng chất khô polyme và CaCl_2 với hàm lượng 0,01g/1g polyme. Sau đó đổ dung dịch tạo màng vào khuôn có kích thước 15cmx15cm một lượng không đổi là 60g. Để khô ở nhiệt độ $25 \pm 1^\circ\text{C}$ và độ ẩm $53 \pm 2\%$ trong 24 giờ, sau đó sấy ở 40°C trong 2 giờ. Bảo quản màng ở độ ẩm tương đối $53 \pm 2\%$ trong 5 ngày trước khi đem đi phân tích các chỉ tiêu.

Đối với màng P/CMC có bổ sung tinh dầu sả: thực hiện tương tự như với màng P/CMC, trong quá trình thực hiện cần bổ sung 0,5% và 1% tinh dầu sả và thực hiện khuấy liên tục trong 30 phút để đồng hóa hỗn hợp này. Bảo quản ở 4°C trong 24 giờ để loại bỏ bọt khí.

Bảng 1 chú thích thành phần của các loại màng. Màng có bổ sung tinh dầu sả với tỉ lệ 0,5% và 1% được kí hiệu là P/CMC/TS 0,5 và P/CMC/TS 1,0.

Bảng 1. Thành phần của các loại màng P/CMC

Kí hiệu màng	Thành phần, %		Kí hiệu màng	Thành phần, %	
	Pectin	CMC		Pectin	CMC
P	100	0	P/CMC3	25	75
P/CMC1	75	25	CMC	0	100
P/CMC2	50	50			

- Xác định độ dày của màng: độ dày được xác định bằng cách sử dụng thiết bị Mitutoyo (Nhân hiệu PCM 137, No.2046S, Nhật Bản). Tiến hành đo 5 ở 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) [6]: Màng được cắt thành hình vuông 3cm x 3cm 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 20ml 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) [9].

- Xác định độ thấm hơi nước [9]: 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 $53 \pm 2\%$ 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

(3159kPa 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 [10]: 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 $10,0 \pm 0,5 \mu\text{l}$, nhiệt độ là $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. 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 [11]: 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 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, 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 6cmx6cm. 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 [12]: 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 5mm, sau đó cho 0,2ml 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.

- Xây dựng đường hấp thụ đẳng nhiệt ẩm của màng:

Các màng được cắt thành hình vuông 3cm x 3cm và sấy khô trong tủ sấy ở 105°C trong 3 giờ, sau đó đặt trong bình hút ẩm có chứa silicagel khô trong 2 ngày. Sau đó các mẫu được đặt trong các bình hút ẩm chứa các loại dung dịch muối bão hòa tạo độ ẩm tương đối lần lượt là 11,2, 33,5, 53,1, 64,8, 75,1, 85,5 và 93,7%. Trong các bình hút ẩm có chứa dung dịch muối tạo độ ẩm tương đối cao, một miếng bông tắm ethanol 96% đã được sử dụng như là một tác nhân kháng nấm. Cân mẫu màng hàng ngày cho đến khi đạt trạng thái cân bằng. Trạng thái cân bằng được quy định khi khối lượng màng thay đổi không vượt quá 0,1% trong 3 lần cân liên tục. Hàm lượng ẩm cân bằng kí hiệu là EMC (g nước/100 g chất khô) của màng tại mỗi độ ẩm tương đối được tính bằng phương trình sau:

$$EMC = \frac{W_e}{W_i} (M_i + 1) - 1$$

Trong đó W_e là khối lượng của mẫu màng lúc độ ẩm đạt trạng thái cân bằng (g), W_i là khối lượng ban đầu của mẫu màng (g) và M_i là độ ẩm ban đầu của mẫu màng (g/g) [13, 14].

Từ kết quả hàm lượng ẩm lúc cân bằng ở mỗi độ ẩm tương đối, xây dựng đường đẳng nhiệt hấp thụ ẩm để đưa ra độ ẩm tương đối thích hợp cho việc sử dụng mỗi loại màng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu một số tính chất của màng P/CMC

3.1.1. Độ dày và độ bền cơ học của các màng P/CMC

Kết quả đo độ dày và độ bền cơ học của các màng từ pectin và CMC được thể hiện ở Bảng 2.

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

Loại màng	Độ dày (µm)	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài (%)
P	54,0±2,50 ^d	7,1±0,2 ^d	7,17±0,35 ^d
P/CMC1	67,66±2,5 ^{ab}	13,39±0,5 ^c	45,6±2,4 ^b
P/CMC2	70,1±2,04 ^b	18,02±0,7 ^a	49,54±3,8 ^{ab}
P/CMC3	75±3,2 ^a	32,23±0,5 ^c	53,75±1,2 ^a
CMC	80,6±5,3 ^c	25,49±1,1 ^b	37,4±1,9 ^c

Các chữ cái trong bảng cho biết sự khác biệt có nghĩa với mức ý nghĩa $P < 0,05$ bởi phép thử Duncan

Kết quả thu nhận cho thấy, độ dày của các loại loại màng hỗn hợp dao động từ 54,0 đến 80,6µm. Khi hàm lượng CMC trong hỗn hợp tạo màng càng tăng thì độ dày của màng càng lớn. Các màng kết hợp đều có độ bền kéo đứt và độ giãn dài lớn hơn so với mẫu màng pectin riêng lẻ. Khi hàm lượng CMC càng tăng thì độ bền kéo đứt và độ giãn dài của màng hỗn hợp càng tăng. Sự gia tăng độ bền kéo của màng kết hợp có thể giải thích do hình thành sự tương tác giữa các phân tử có nhóm hydroxyl và carboxyl của CMC và pectin, sự tạo thành liên kết ngang giữa ion Ca^{2+} và nhóm carboxyl. Kết quả này tương tự như nghiên cứu về độ bền kéo đứt của màng LMP và CMC của Z. W. Wang và cộng sự [15]. Độ giãn dài của các màng cũng tỉ lệ thuận với độ bền kéo đứt.

3.1.2. Xác định khả năng thấm ướt bề mặt của các màng P/CMC

Khả năng thấm ướt của bề mặt màng được thể hiện qua góc tiếp xúc nước của màng và được biểu diễn ở Bảng 3. Phép đo này cho biết sự ảnh hưởng của việc phối trộn giữa pectin và CMC đến cấu trúc bề mặt màng, từ đó dự đoán bề mặt màng thuộc nhóm ưa nước hay kỵ nước.

Bảng 3. Góc tiếp xúc nước của các màng P/CMC

Loại màng	Góc tiếp xúc nước, °		Hình ảnh	
	Ban đầu	Sau 12 giây	Ban đầu	Sau 12 giây
P	62,1±2,1 ^b	45,2±2,9 ^c		
P/CMC1	99,25±5,5 ^a	89,5± 4,3 ^a		
P/CMC2	103,4±1,6 ^a	98,2±3,9 ^a		
P/CMC3	103,4±4,9 ^a	101,2±2,3 ^a		
CMC	64,2±1,9 ^b	62,3± 7,1 ^b		

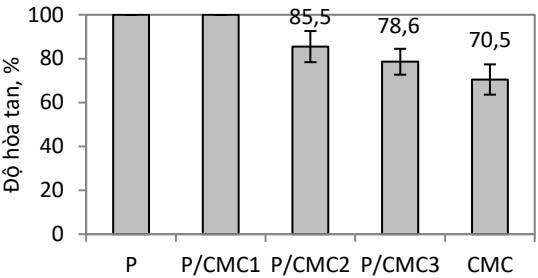
Các chữ cái trong bảng cho biết sự khác biệt có nghĩa với mức ý nghĩa $P < 0,05$ bởi phép thử Duncan

Kết quả thu nhận cho thấy, các màng hỗn hợp đều có góc tiếp xúc nước cao hơn nhiều so với màng riêng lẻ pectin và CMC, dao động từ 99,25 đến 103,4. Kết quả này chứng tỏ, sự phối trộn giữa các polymer đã làm tăng khả năng kỵ nước của bề mặt màng. Khi P và CMC kết hợp với nhau trong quá trình tạo màng hỗn hợp, các nhóm -OH và -COOH của P và CMC giảm do sự hình thành các liên kết hydro và liên kết bền qua cầu ion canxi, làm giảm số lượng các nhóm ưa nước do đó góc tiếp xúc nước của các màng tăng. Góc tiếp xúc nước của màng riêng lẻ P và CMC thấp là do trên bề mặt màng có nhiều nhóm ưa nước như -OH và -COOH nên có khả năng tiếp xúc tốt với nước. Sau 12 giây tiếp xúc với nước, góc tiếp xúc nước của màng P và màng P/CMC1 giảm nhanh còn các màng khác có giảm nhưng không đáng kể.

Điều này chứng tỏ rằng hàm lượng CMC trong màng hỗn hợp càng tăng thì màng càng kỵ nước.

3.1.3. Xác định độ hòa tan của các màng P/CMC

Đồ thị biểu diễn độ hòa tan của các màng ở Hình 1 cho thấy, màng pectin và màng P/CMC1 tan hoàn toàn trong nước, màng CMC có độ hòa tan thấp nhất đạt 70,5%. Khi hàm lượng CMC trong màng càng tăng, độ hòa tan của màng hỗn hợp càng giảm. Dung dịch pectin sử dụng trong nghiên cứu này có pH =4,0-4,5 do đó khi phối trộn với dung dịch CMC làm giảm pH của môi trường dẫn đến giảm khả năng hòa tan trong nước của CMC, kết quả làm giảm độ hòa tan của các màng kết hợp.

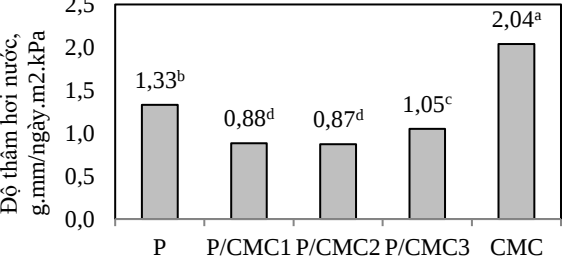


Hình 1. Đồ thị biểu diễn độ hòa tan của các màng P/CMC

Ngoài ra, độ hòa tan của các màng kết hợp phụ thuộc vào sự sắp xếp các phân tử polymer trong màng và sự tạo thành liên kết ngang với ion calcium của các phân tử. và đặc biệt là phụ thuộc vào bản chất của thành phần tạo màng. Màng P/CMC tỉ lệ 25:75 (P/CMC3) có độ hòa tan thấp nhất (78,6%) trong các màng hỗn hợp. So sánh với kết quả độ hòa tan của màng pectin – alginate đã được nghiên cứu ứng dụng trong lĩnh vực thực phẩm 32,88 - 51,98% thì màng P/CMC với tỉ lệ 25:75 có độ hòa tan cao hơn.

3.1.4. Xác định độ thấm hơi nước của các màng P/CMC

Kết quả khảo sát về độ thấm hơi nước của các màng P/CMC được biểu thị ở Hình 2 cho thấy, màng P và màng hỗn hợp P/CMC có độ thấm hơi nước thấp hơn so với màng CMC. Độ thấm hơi nước của màng hỗn hợp đều thấp hơn so với màng riêng lẻ. Có thể trong các màng hỗn hợp hình thành các liên kết ngang giữa các nhóm carboxyl với ion calcium và liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl trong phân tử P và CMC, tạo mạng lưới liên kết chặt chẽ ngăn không cho phân tử nước thâm nhập và thấm qua vật liệu.



Hình 2. Độ thấm hơi nước của các màng P/CMC

3.1.5. Xác định độ truyền khí oxy của các màng P/CMC

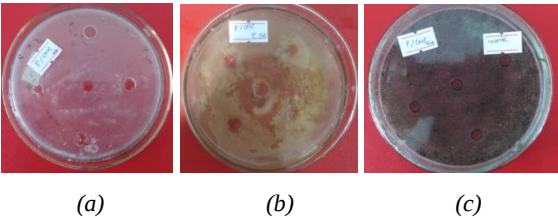
Sau khi khảo sát các tính chất của màng như độ bền cơ học, góc tiếp xúc nước, độ hòa tan, độ truyền hơi nước thì thấy rằng màng hỗn hợp P/CMC3 đảm bảo được các chỉ tiêu tốt có thể ứng dụng trong lĩnh vực thực phẩm. Vì vậy nhóm tác giả nghiên cứu so sánh hiệu quả làm rào cản khí oxy của

màng P/CMC3 so với màng P và màng CMC riêng lẻ.

Trong nghiên cứu này, độ truyền khí oxy của màng P, màng CMC và màng P/CMC3 đo được lần lượt là 671,01; 520,31; 206,24 cc/m².ngày. So với các màng plastic như LDPE và HDPE có độ truyền khí oxy lần lượt là 7000 - 8500 và 2300 - 3100 cc/m².ngày [16] thì các màng được tạo thành từ nguyên liệu pectin và CMC đều có độ truyền khí thấp hơn nhiều. Màng hỗn hợp P/CMC3 có độ truyền khí oxy thấp hơn nhiều so với màng P và màng CMC có thể được giải thích là do mạng lưới cấu trúc của màng hỗn hợp chặt chẽ hơn, không có nhiều khoảng trống để oxy khuếch tán và truyền qua màng.

3.1.6. Khả năng kháng vi sinh vật của các màng P/CMC3

Hình ảnh kiểm tra khả năng kháng các chủng *A.niger*, *S.cerevisiae* và *E.coli* của dung dịch tạo màng P/CMC3 được thể hiện ở Hình 3.



Hình 3. Hình ảnh kháng vi sinh vật của màng P/CMC3: (a) Hình ảnh kháng *S.cerevisiae*; (b) *E.coli* và (c) *A.niger*

Qua các hình ảnh kháng nấm men, nấm mốc và vi khuẩn ở Hình 3 thì thấy rằng màng P/CMC3 không có khả năng kháng các chủng vi sinh vật nghiên cứu.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của tinh dầu sả đến một số tính chất của màng P/CMC

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của tinh dầu sả đến độ bền cơ học của màng P/CMC

Độ dày, độ bền kéo đứt, độ giãn dài của màng P/CMC3 và màng P/CMC3 có bổ sung tinh dầu sả được biểu diễn ở Bảng 4.

Bảng 4. Độ dày và độ bền cơ học của các màng P/CMC có bổ sung tinh dầu sả

Loại màng	Độ dày (µm)	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài (%)
P/CMC3	75±3,2	32,23±0,5	53,75±1,21
P/CMC3/TS 0,5	84,3±2,6	30,12±1,12	60,45±2,11
P/CMC3/TS 1,0	88±3,4	27,86±0,93	69,25±3,42

Kết quả ở Bảng 4 cho thấy, khi hàm lượng tinh dầu sả bổ sung vào màng P/CMC3 tăng từ 0,5% đến 1% thì màng càng dày hơn.. Có thể giải thích là do hàm lượng chất rắn có trong màng tăng lên đã làm màng dày thêm. Hơn nữa, màng dày thêm có thể là do ảnh hưởng của sự tương tác giữa các nhóm kỵ nước của pectin-CMC và của tinh dầu sả, liên kết này tương đối yếu. Sự phân tán của tinh dầu sả trong mạng lưới màng P/CMC3 đã làm giảm sự liên kết vốn chặt chẽ giữa các nhóm chức của pectin và CMC, giữa các nhóm chức và ion Ca²⁺, kết quả làm giảm độ bền kéo đứt của màng. Tuy nhiên khi nồng độ tinh dầu sả bổ sung tăng thì độ giãn dài của màng P/CMC cũng tăng, có thể giải thích là do tinh dầu sả có vai trò như là chất dẻo hóa, chúng hoạt động như những chất bôi trơn, giúp các phân tử polymer có thể trượt lên nhau, kết quả làm tăng độ giãn dài

của màng. Kết quả này tương tự như nghiên cứu của Shellammer và Krochta [17].3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của tinh dầu sả đến tính chất hydrat hóa của màng P/CMC

Kết quả độ hòa tan, độ thấm hơi nước của màng P/CMC3, màng P/CMC3 bổ sung tinh dầu sả 0,5% và 1% được thể hiện ở Bảng 5.

Bảng 5. Độ hòa tan và độ thấm hơi nước của các màng P/CMC có bổ sung tinh dầu sả

Loại màng	Độ hòa tan (%)	Độ thấm hơi nước (g.mm/m ² .ngày.kPa)
P/CMC3	78,6±1,9	1,05±0,02
P/CMC3/TS 0,5	31,2±1,6	0,81±0,01
P/CMC3/TS 1,0	27,1±1,4	0,72±0,01

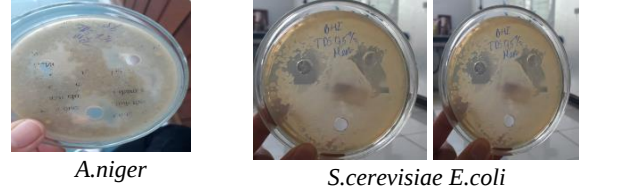
Kết quả ở Bảng 5 cho thấy, độ hòa tan, độ thấm hơi nước của màng P/CMC3 là cao nhất, tiếp đến là màng P/CMC3/TS 0,5 và màng P/CMC3/TS 1,0 có độ hòa tan và độ thấm hơi nước thấp nhất. Có thể giải thích màng P/CMC có độ hòa tan, độ thấm hơi nước cao nhất vì cả P và CMC đều là những chất dễ tan trong nước, là những polysaccharide có chứa nhiều nhóm ưa nước –OH và nhóm –COOH. Trong tinh dầu sả có thành phần geraniol và citral là hai thành phần không tan trong nước, chỉ tan trong etanol hoặc ete nên màng có bổ sung tinh dầu sả có khả năng tương tác với các nhóm kỵ nước của pectin và CMC, tạo thành một hệ nhũ tương. Khi hàm lượng tinh dầu sả là thành phần không ưa nước tăng lên thì độ hòa tan, độ thấm hơi nước giảm.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của tinh dầu sả đến khả năng kháng khuẩn của màng P/CMC

Khả năng kháng khuẩn của màng sinh học Pectin/CMC là một trong những đặc tính quan trọng của màng ứng dụng trong bảo quản thực phẩm.

Hoạt tính kháng các chủng vi sinh vật nghiên cứu như *E.coli*, *A.niger* và *S.cerevisiae* được biểu diễn ở Hình 4.

Kết quả ở Hình 4 cho thấy, dung dịch tạo màng pectin-CMC có bổ sung tinh dầu sả có khả năng kháng các chủng *E.coli*, *A.niger* và *S.cerevisiae*.

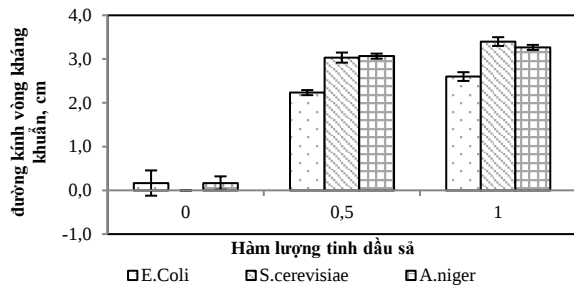


Hình 4. Một số hình ảnh về khả năng kháng vi sinh vật của màng P/CMC có bổ sung tinh dầu sả

Kết quả về đường kính vòng kháng vi sinh vật của các màng được biểu diễn ở đồ thị Hình 5.

Hình 5 có thể thấy, dung dịch tạo màng P/CMC không có khả năng kháng các chủng *E.Coli*, *Saccharomyces Serevisiae*, *Aspergillus niger*. Dung dịch tạo màng P/CMC bổ sung tinh dầu sả có khả năng kháng các chủng vi sinh vật nghiên cứu. Khi hàm lượng tinh dầu sả càng tăng thì đường kính vòng kháng khuẩn càng tăng. Một trong những thành phần quan trọng của tinh dầu sả có khả năng kháng vi sinh vật đó là citral, một hợp chất andehyde monoterpene không bão hòa, citral ức chế sự phát triển của vi sinh vật bằng cách phá hủy màng tế bào [18], nên khi bổ sung vào hàm lượng càng nhiều thì đường kính vòng kháng vi sinh

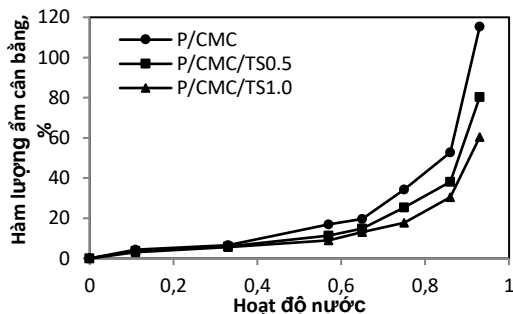
vật sẽ càng tăng. Kết quả cho thấy, màng P/CMC3 bổ sung tinh dầu sả có thể ứng dụng trong bảo quản thực phẩm.



Hình 5. Khả năng kháng các chủng vi sinh vật của màng LMP/CMC3 bổ sung tinh dầu sả với các hàm lượng khác nhau

3.2.3. Khảo sát đường đẳng nhiệt hấp thụ ẩm của màng P/CMC3 có bổ sung tinh dầu sả

Đường hấp thụ đẳng nhiệt ẩm của màng P/CMC3 và màng P/CMC3 có bổ sung tinh dầu sả đều có dạng hình sigmoid (Hình 6). Có thể thấy khả năng hút ẩm của màng P/CMC3 cao hơn so với màng P/CMC3 có bổ sung tinh dầu sả.



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp thụ ẩm của màng P/CMC không có và có bổ sung tinh dầu sả với các hàm lượng khác nhau ở $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Khả năng hút ẩm của màng giảm khi hàm tinh dầu sả bổ sung vào màng tăng. Kết quả này cho thấy, việc bổ sung tinh dầu sả đã làm giảm khả năng hút ẩm của màng P/CMC3. Có thể giải thích tinh dầu sả không có khả năng hấp thụ ẩm, chúng phân bố trong mạng lưới màng và bề mặt, tạo nên những vùng nhỏ bẫy các vị trí ưa nước, có thể làm giảm sự khuếch tán các phân tử nước vào bên trong màng. Mặt khác, sự phân tán đồng đều của tinh dầu sả với kích thước nhỏ làm cho đường dẫn để ẩm hấp thụ vào màng càng dài, do đó kết quả làm giảm khả năng hấp thụ ẩm của màng P/CMC3. Kết quả này đưa ra khuyến nghị, màng P/CMC3 nên sử dụng trong điều kiện độ ẩm tương đối nhỏ hơn 75%. Việc bổ sung tinh dầu sả với hàm lượng 0,5% và 1% sẽ giúp cho màng P/CMC3 có thể sử dụng ở độ ẩm tương đối 86%. Đây cũng là một cải thiện đáng kể trong việc ứng dụng màng P/CMC3 trong việc bao gói thực phẩm nói riêng và bảo quản các sản phẩm trong điều kiện độ ẩm ở Việt Nam nói chung.

4. Kết luận

Qua thời gian nghiên cứu, nhóm tác giả đã tạo được các màng pectin, màng CMC và màng hỗn hợp giữa pectin và CMC 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, trong các tỉ lệ phối trộn thì tỉ lệ 25:75 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. Việc bổ sung tinh dầu sả với hàm lượng 0,5% và 1% đã cải thiện tính chất hydrate, tính kháng vi sinh vật của màng P/CMC phù hợp với mục đích bảo quản thực phẩm. Kết quả nghiên cứu cho thấy, màng P/CMC3 có bổ sung 1% tinh dầu sả có thể sử dụng làm màng bao thực phẩm, độ ẩm tương đối thích hợp nhất để sử dụng loại màng này nhỏ hơn 86%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Johannes Frueh và cộng sự, *Structure and Thermodynamics of Polyelectrolyte Complexes*. Springer International Publishing Switzerland, 2014.
- [2] Ma X, Chang PR, Yu J, Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Carbohydr Polym*, 2008. 72: p. 369–375.
- [3] Zhi-Wei Wang và cộng sự, Properties of low methoxyl pectin-carboxymethyl cellulose based on montmorillonite nanocomposite films. *International Journal of Food Science and Technology* 2014. 49: p. 2592–2601.
- [4] Burt, S., Essential oils: Their antibacterial properties and potential applications in food – A review. *Int. J. Food Microbiol*, 2004. 94: p. 223–253.
- [5] Ngô Thị Minh Phương, Trần Thị Xô, Optimization of pectin extraction from yanang leaves and making pectin – alginate films. *Journal of Science and Technology, The University of Danang, Vietnam*, 2016. 11(108): p. 170–174.
- [6] 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*, 2012. 110: p. 18–25.
- [7] Sabina Galus và cộng sự, color, mechanical properties and water vapor permeability of pectin films. *Acta Agrophysica*, 2013. 20(3): p. 375–384.
- [8] Fernanda L. Seixas và cộng sự, Biofilms Composed of Alginate and Pectin: Effect of Concentration of Crosslinker and Plasticizer Agents. *Chemical engineering transactions*, 2013. 32: p. 1693–1698.
- [9] Annual book of ASTM standards - Plastic. an American National standard, 1995. 08.01.
- [10] 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* 2016. 153: p. 89–95.
- [11] 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.
- [12] Anca Mihaly Cozmuta et al, Preparation and characterization of improved gelatin films incorporating hemp and sage oils. *Food Hydrocolloids*, 2015. 49: p. 144–155.
- [13] Rachtanapun, P., Shelf life study of salted crackers in pouch by using computer simulation model. *Chiang Mai Journal Science*, 2007. 34(2): p. 209–218.
- [14] Rachtanapun & Suriyatem, Prediction models for moisture sorption isotherm of soy protein isolate/carboxymethyl chitosan blend films. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2012. A2: p. 50–57.
- [15] Alborzi, S., Encapsulation of Folic Acid in Sodium Alginate-Pectin-Poly(Ethylene Oxide) Electrospun Fibers to Increase Its Stability. A Thesis of Doctor of Philosophy in Food Science 2012.
- [16] <http://www.polyprint.com/flexographic-otr.htm>.
- [17] Shellhammer T.H. and J.M. Krochta, ewhey protein emulsion film performance as affected by lipid type and amount. *J. Food Sci.*, 1997. 62: 390–394.
- [18] M. Somolinos, D.G., R. Pagán and B. Mackey, Relationship between sublethal injury and microbial inactivation by the combination of high hydrostatic pressure and citral or tert-Butyl Hydroquinone. *Appl. Environ. Microbiol*, 2008. 74: p. 7570–7577.