

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CHẤT TẠO LIÊN KẾT NGANG ĐẾN TÍNH CHẤT Màng CHỈ THỊ PVA/CHITOSAN/ANTHOCYANIN

**Võ Thúy Vi*, Đặng Tân Hiệp, Phan Thị Xuân, Đặng Thanh Phong,
Nguyễn Văn Hòa**

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Tp.HCM

*Email: vivt86@cntp.edu.vn

Ngày nhận bài: 07/12/2016; Ngày chấp nhận đăng: 07/02/2017

TÓM TẮT

Nhiều yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng thực phẩm như pH, độ ẩm, thành phần dinh dưỡng, oxygen... Sự thay đổi pH trong thực phẩm chủ yếu là do vi sinh vật phát triển hoặc các phản ứng xảy ra làm biến đổi màu mùi và thời gian sử dụng thực phẩm. Nghiên cứu tạo màng chỉ thị giúp phát hiện sự biến đổi của thực phẩm trước khi sử dụng là một hướng nghiên cứu mới hiện nay. Màng chỉ thị được tổng hợp từ polyvinylalcohol (PVA) và chitosan ở tỷ lệ 35: 65 với hàm lượng chất chỉ thị anthocyanin chiếm 25% tổng thể tích màng giúp màng thay đổi màu sắc khi tiếp xúc ở các môi trường pH khác nhau. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của chất tạo liên kết ngang natri tripolyphosphat được khảo sát nhằm tăng độ bền và giảm khả năng trương nước cho màng chỉ thị. Tính chất đổi màu theo pH và cấu trúc bề mặt, thành phần màng được đánh giá thông qua phổ hồng ngoại FI-IR và kính hiển vi điện tử quét SEM.

Từ khóa: PVA, Chitosan, FT-IR, chất tạo liên kết ngang, anthocyanin.

1. MỞ ĐẦU

Anthocyanin là hợp chất màu thiên nhiên thuộc nhóm flavonoid có nhiều trong thực vật thường đóng vai trò làm chất chỉ thị màu. Anthocyanin trong bắp cải tím có sự đổi màu từ đỏ đến tím, xanh theo pH tạo điều kiện thuận cho việc nhận biết sự thay đổi pH thực phẩm. Màng chỉ thị được tổng hợp từ polyvinylalcohol (PVA) và polymer tự nhiên chitosan (CS) với sự phối trộn anthocyanin (ATH) giúp màng có nhiều tính chất như khả năng phân hủy sinh học, khả năng kháng khuẩn, khả năng làm màng chỉ thị [1-3].

Chất tạo liên kết ngang như natri tripolyphosphat, glyoxal... giúp liên kết một chuỗi polymer này với một chuỗi polymer khác tạo mạch polymer tổng hợp có liên kết bền vững, tăng độ bền màng và giảm khả năng hấp thu nước [4,5]. Natri tripolyphosphat hay tripolyphosphat (TPP) có công thức phân tử $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, là muối natri của polytriphosphat penta anion. TPP có khả năng hình thành ether hay ester nối liên kết giữa các nhóm hydroxyl (-OH) trên cùng một phân tử hay giữa nhiều phân tử polymer với nhau. Trong bài báo này, hàm lượng TPP thêm vào được khảo sát để đánh giá tính chất cơ lý của màng chỉ thị PVA/CS/Anthocyanin như độ bền kéo, độ biến dạng và khả năng trương nước. Chất lượng màng tổng hợp được đánh giá qua phổ FT-IR để xác định tương hóa học giữa các thành phần tạo màng và qua kính hiển vi điện tử quét SEM để đánh giá bề mặt màng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp màng PVA/CS/ATH

Màng PVA/CS/ATH được tổng hợp theo phương pháp bay hơi dung môi. Dung dịch chitosan 1% được pha từ chitosan tinh khiết (Sigma – Aldrich, lot số 448877, độ thủy phân là 80%) trong acid acetic 1% được phối trộn với dung dịch PVA 1% pha từ polyvinyl alcohol (Sigma – Aldrich, lot số 341584, khối lượng phân tử 89.000 – 98.000, độ thủy phân là 99%) theo tỷ lệ 35:65 ở điều kiện nhiệt độ phòng trong 30 phút. Anthocyanin (ATH) được chiết từ bắp cải tím trong hệ dung môi ethanol:nước (50:50) có bổ sung HCl 1% [1,4]. Thể tích ATH được thêm vào chiếm 25% về mặt thể tích của dung dịch phối trộn, khuấy 30 phút ở nhiệt độ phòng. Chất tạo liên kết ngang 0,1% (TPP) được bổ sung vào hỗn hợp ở giai đoạn cuối, tiếp tục khuấy trong 15 phút ở nhiệt độ phòng. Chỉnh pH của hỗn hợp đến 6,10 trước khi đem đi đổ khuôn và khuấy thêm 30 phút ở nhiệt độ phòng. Màng được tạo thành bằng cách đổ 50mL ra đĩa petri $\varnothing = 120$ mm, sấy ở 50°C trong 48 giờ [4,6].

2.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất tạo liên kết ngang đến độ bền kéo, độ biến dạng của màng

Ảnh hưởng của chất tạo liên kết ngang tripolyphosphat (TPP) được khảo sát với tỉ lệ phối trộn vào màng lần lượt là 2, 4, 6, 8, 10% tổng thể tích màng. Độ bền kéo, độ biến dạng của các màng tổng hợp được đo bằng máy độ bền kéo Tensilon AND RTC 1210 – A của Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polymer, Đại học Bách khoa TP.HCM, gồm hệ thống 2 ngàm kẹp mẫu có thể di chuyển theo phương thẳng đứng để thực hiện việc kéo mẫu. Vận tốc đo mẫu được chọn là 50 mm/phút. Mẫu đo có dạng hình chữ nhật có chiều dài 100 mm, rộng 10 mm, bề dày 50 μ m.

2.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất tạo liên kết ngang đến khả năng trương nước của màng

Khả năng trương nước của màng được kiểm tra bằng cách cắt các mẫu có kích thước 3x3 cm ngâm trong nước trong các khoảng thời gian lần lượt là: 0,5 phút, 1 phút, 2 phút, 5 phút, 10 phút, 15 phút và 20 phút. Khả năng hấp thụ nước được tính theo công thức sau:

$$SI(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100$$

Trong đó: SI: chỉ số trương nở của màng (Swelling Index).

m_1 : khối lượng màng sau khi ngâm trong nước.

m_0 : khối lượng màng trước khi ngâm trong nước.

2.2. Khảo sát sự đổi màu của màng PVA/CS/ATH theo pH

Màng PVA/CS/ATH sau khi tổng hợp được cắt thành những miếng nhỏ có kích thước 2x2 cm. Tiến hành ngâm trong những dung dịch đệm có pH khác nhau từ 1 – 14 nhằm khảo sát khả năng đổi màu của màng. Ghi nhận sự đổi màu của màng sau 30 giây khảo sát [7].

2.3. Phân tích chất lượng màng chỉ thị bằng kính hiển vi điện tử quét SEM và phổ hồng ngoại FT-IR

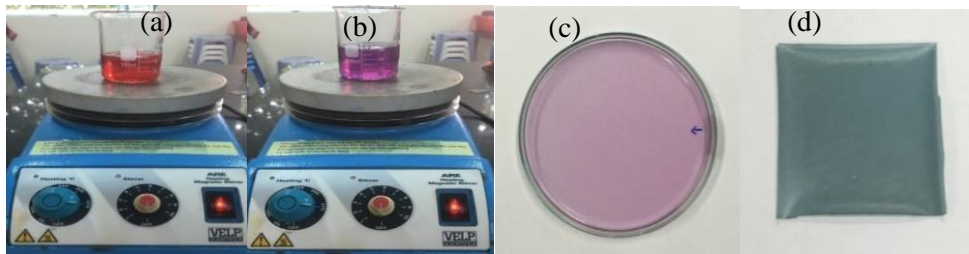
Mẫu màng chỉ thị sau quá trình tổng hợp được đo quang phổ hồng ngoại (FT-IR) trên máy EQUINOX 55 của hãng Bruker (Đức) trong khoảng 4000-400 cm^{-1} nhằm xác định tương tác

hóa học giữa các thành phần tạo màng. Máy hiển vi điện tử quét (SEM) S-4800 của hãng Hitachi-Nhật Bản được sử dụng với độ tăng điện áp 5 kV để kiểm tra cấu trúc của màng.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp màng chỉ thị

Dung dịch đồ màng sau khi khuấy trộn có màu tím (pH 6,1). Màng sau khi bay hơi dung môi có bề mặt láng mịn, màng chỉ thị màu xanh dương phù hợp với sự đổi màu của anthocyanin khi ở pH 7.



Hình 1. Dung dịch PVA/CS/ATH trước và sau khi chỉnh pH (a, b), màng PVA/CS/ATH khi mới đổ ra đĩa và lúc khô (c, d).

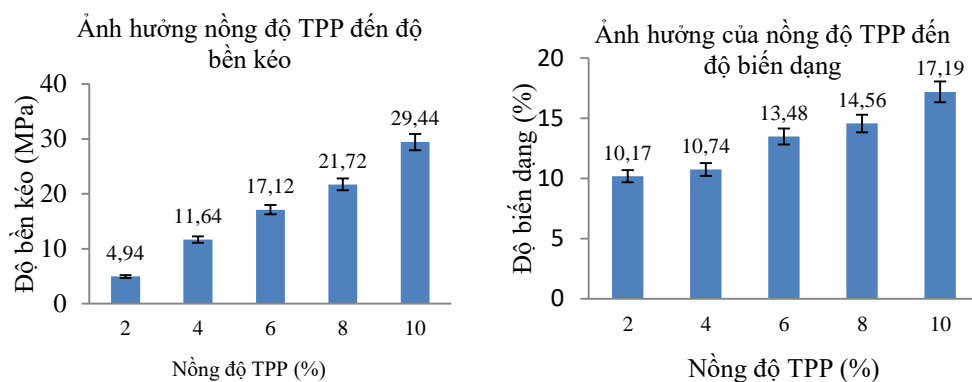
3.2. Kết quả ảnh hưởng của nồng độ TPP đến độ bền kéo và độ biến dạng của màng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ TPP đến độ bền kéo đứt được thể hiện như Hình 2 cho thấy khi nồng độ tăng từ 2% đến 10% thành phần màng thì độ bền kéo tăng gấp 5 lần. TPP là chất tạo liên kết ngang có khả năng hình thành ether hoặc ester để tạo liên kết giữa các nhóm hydroxyl ($-OH$) trên cùng một phân tử hay giữa nhiều phân tử polymer với nhau. TPP còn là một polyanion nên tạo được liên kết tĩnh điện với một số polycation là dung dịch chitosan. Khi thêm chất tạo liên kết ngang sẽ làm tăng khả năng tương hợp của chitosan và PVA dẫn đến độ bền kéo, độ biến dạng tăng, Hình 2.

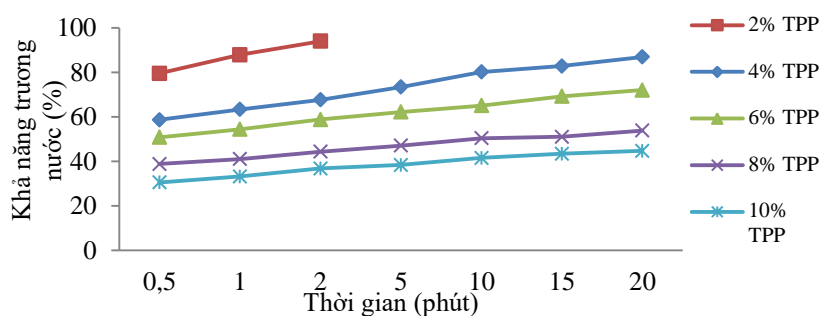
3.3. Kết quả ảnh hưởng của nồng độ TPP đến khả năng trương nước của màng

Khả năng trương nước cũng là yếu tố cơ bản của màng chỉ thị. Sự tạo thành liên kết ngang này làm tăng khả năng chịu nước và tính chất cơ học cho PVA. Nhưng khi tăng lượng TPP trong mẫu sẽ làm giảm khả năng trương nước (hấp thụ nước) của màng. Khi cho TPP 2% vào mẫu, nhận thấy màng có khả năng trương nước cao nên chỉ đo được ở mức thời gian 2 phút, quá 2 phút màng có hiện tượng tan rã trong nước, không thể thực hiện đo ở các mức thời gian cao hơn. Tăng dần lượng TPP vào mẫu, khả năng trương nước của màng giảm nhưng độ sáng của màng giảm, Hình 3.

Qua thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của chất tạo liên kết ngang (Tripolyphosphat –TPP) đến độ bền kéo, độ biến dạng và khả năng trương nước cho thấy khi tăng tỷ lệ chất tạo liên kết ngang thì độ bền kéo và độ biến dạng tăng, khả năng trương nước (hấp thụ nước) của màng giảm. Kết quả cho thấy tỷ lệ TPP 6% tạo màng chỉ thị vừa có độ bền kéo tốt vừa không bị đục.



Hình 2. Biểu đồ thể hiện sự ảnh hưởng của chất tạo liên kết đến độ bền kéo của màng PVA/CS.



Hình 3. Biểu đồ thể hiện sự ảnh hưởng của TPP đến khả năng trương nước của màng.

3.4. Kết quả khảo sát sự đổi màu của màng PVA/CS/ATH theo pH

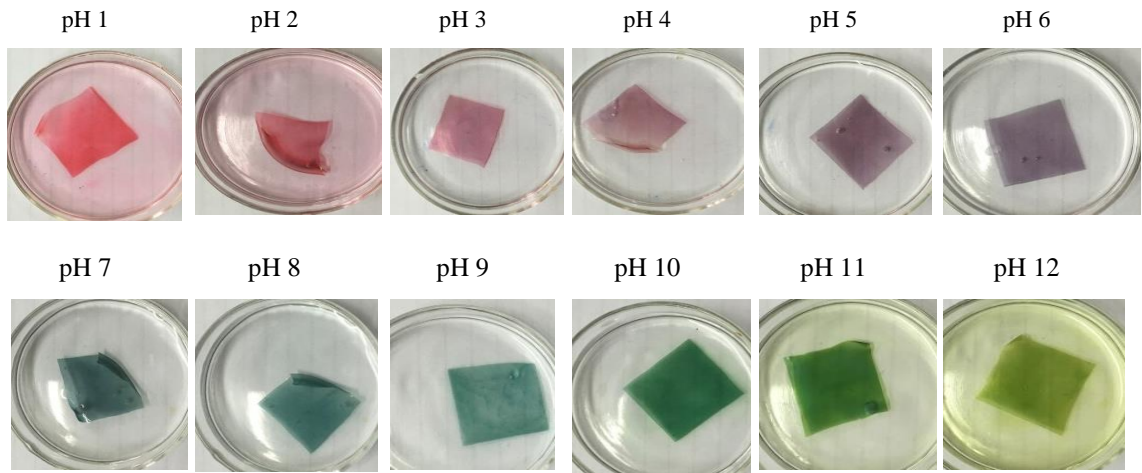
Quan sát sự đổi màu của màng chỉ thị ở pH từ 1 đến 12 cho thấy màng rất nhạy với môi trường pH khác nhau, cho màu thay đổi từ màu đỏ đến tím rồi xanh ánh vàng. Ở môi trường pH từ 1 đến 4, màng đổi màu đỏ rõ nhất ở pH bằng 1 giảm dần đến pH bằng 4, lên đến pH bằng 5 và 6 thì đã chuyển sang tím. Ở pH 7 và 8 thì hoàn toàn là màu xanh, từ pH 9 trở đi màu xanh nhạt dần chuyển sang màu xanh ánh vàng. Ở pH từ 12 trở đi màu của màng không bền được lâu chuyển từ xanh sang màu vàng rất nhanh, Hình 4.

3.5. Phân tích cấu trúc bằng phổ hồng ngoại FT – IR

Phổ FT-IR của chitosan: Mũi hấp thụ tại $3447,48\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm -OH, mũi hấp thụ tại $2925,58\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm $-\text{CH}_2$, mũi hấp thụ tại $1636,65\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho $-\text{NH}_2$, mũi hấp thụ tại $1421,34\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động uốn của nhóm C-OH.

Phổ FT-IR của PVA: Mũi hấp thụ tại $3337,6\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm -OH, mũi hấp thụ tại $2941,3\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm $-\text{CH}_2$, các mũi hấp thụ từ $1331,5-1427,5\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm $-\text{CH}_2$, các mũi hấp thụ từ $919,2-1093,9\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm C-O-C.

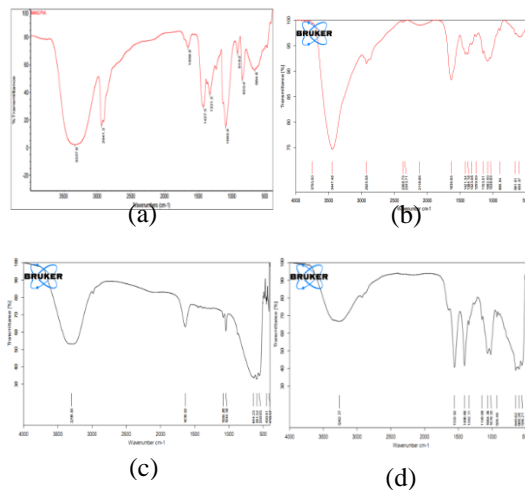
Phổ FT-IR của anthocyanin: Mũi hấp thụ tại $3299,85\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm -OH, mũi hấp thụ tại $1639,02\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm C=C, các mũi hấp thụ từ $1044,58-1084,89\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm C-O-C.



Hình 4. Sự thay đổi màu của màng chỉ thị theo pH.

Phổ FT – IR của màng PVA/CS/ATH: Mũi hấp thụ tại $3262,77\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm $-\text{OH}$, mũi hấp thụ tại $1555,92\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm $-\text{NH}_2$, các mũi hấp thụ từ $1149,08\text{--}1406,66\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm $-\text{CH}_2$ trong $-\text{CH}_2\text{OH}$, các mũi hấp thụ từ $926,46\text{--}1064,36\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

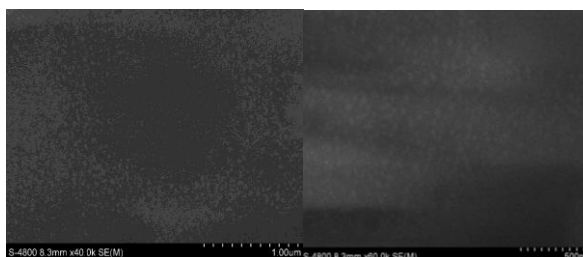
Phổ hồng ngoại của màng polymer blend có mũi đặc trưng cho nhóm $-\text{OH}$ nhỏ hơn so với những polymer thành phần. Điều này cho thấy các PVA và chitosan đã tham gia phản ứng nối mạch polymer, làm cho số lượng các nhóm $-\text{OH}$ giảm đi. Kết quả cho thấy PVA và chitosan có khả năng tương hợp với nhau tạo thành polymer blend.



Hình 5. Phổ FT – IR của PVA (a), chitosan (b), Anthocyanin (c) và màng PVA/CS/ATH (d).

3.6. Phân tích bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Màng chỉ thị PVA/CS/Anthocyanin tổng hợp với sự hỗ trợ chất tạo liên kết ngang TPP chiếm 6% thể tích đồ màng cho thấy màng có độ bền dai, khả năng thay đổi màu nhanh khi tiếp xúc với các dung dịch đệm pH khác nhau. Kết quả phân tích phổ FT-IR và SEM cho thấy màng có cấu trúc đồng nhất, các chuỗi polymer PVA và chitosan được kết nối với nhau. Sự đổi màu nhanh và rõ rệt giúp màng đóng vai trò cần thiết cho việc nhận biết chất lượng thực phẩm.



Hình 6. Kết quả chụp SEM của màng PVA/CS/ATH.

4. KẾT LUẬN

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Hiền, Nguyễn Thị Thanh Thủy, Nguyễn Thị Loan, “Nghiên cứu chiết tách Anthocyanin từ đài hoa Hibiscus Sabdariffa – Ứng dụng để sản xuất giấy chỉ thị phát hiện nhanh hàn the trong thực phẩm”, Tạp chí Khoa học và Phát triển 2012 tập 10, số 5, trang 738 – 746.
2. Xiahong Zhang, Sisi Lu, Xi Chen, “A visual pH sensing film using natural dyes from Bauhinia blakeana Dunn”, Sensors and Actuators B 198 (2014), pp. 268 – 273.
3. Lidyane Mendes Bento, Mayra Cristina Silva – Pereira, Karina da Silva Chaves, Ricardo Stefani, “Development and Evaluation of a Smart Packaging for the Monitoring of Ricotta Cheese Spoilage”, MOJ Food Processing & Technology, 2015.
4. Valdir Aniceto Pereira Jr., Iza Natalia Queiroz de Arruda, Ricardo Stefani, “Active Chitosan/PVA films with anthocyanin from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as Time – Temperature Indicators for application in intelligent food packaging”, Food Hydrocolloids 43 (2015), pp. 180 – 188
5. Lewis S. Casey, Lee D. Wilson, “Investigation of Chitosan – PVA Composite Films and Their Adsorption Properties”, Journal of Geoscience and Environment Protection, 2015, pp. 78 – 84.
6. Huỳnh Thị Kim Cúc, Phạm Châu Huỳnh, Nguyễn Thị Lan, Trần Khôi Uyên, “Xác định hàm lượng Anthocyanin trong một số nguyên liệu rau quả bằng phương pháp pH vi sai”, Báo cáo khoa học, Đại học Đà Nẵng (2010).
7. Cristiana M.P. Yoshida, Vinicius Borges V. Maciel, Mariana Eleonora D. Mendoca, Telma Teixeira Franco, “Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations”, LWT – Food Science and Technology 55 (2014), pp. 83 – 89.

ABSTRACT

EFFECTS OF CROSS-LINKING AGENT ON CHARACTERISTICS OF INDICATIVE FILM PVA/CHITOSAN/ANTHOCYANIN

Vo Thuy Vi*, Dang Tan Hiep, Phan Thi Xuan, Dang Thanh Phong, Nguyen Van Hoa

Ho Chi Minh city University of Food Industry

*Email: *vivt86@cntp.edu.vn*

Many factors can influence the product quality, such as pH, water activity, nutrient levels available oxygen, etc. Variations in food pH could occur due to microorganism growth and chemical reactions that may impact color, flavour and shelf-life. Synthesis of the indicative film helps to detect changes of food before using is the new field. Indicative film was synthesized by PV and CS at 35:65 (v/v) ratio and 25% ATH of the total volume performs the different colors in various pH solutions. In this study, effect of cross-linking with natri tripolyphotphat will be tested to improves tensile strength and decreases water absorption. SEM, FT-IR were used to characterize of indicative film, color variations were investigated.

Keywords: PVA, Chitosan, FT-IR , cross-linking, anthocyanin.