

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

—o0o—



**NGUYỄN THỊ LƯƠNG**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, TÍNH NĂNG CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP  
TRÊN CƠ SỞ POLYME TỰ NHIÊN VÀ THĂM DÒ ỨNG DỤNG  
TRONG LĨNH VỰC BẢO QUẢN RAU QUẢ SAU THU HOẠCH**

**LUẬN ÁN TIẾN SỸ HÓA HỌC**

**HÀ NỘI – 2022**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM  
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

—o0o—

**NGUYỄN THỊ LƯƠNG**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, TÍNH NĂNG CỦA VẬT LIỆU  
TỔ HỢP TRÊN CƠ SỞ POLYME TỰ NHIÊN VÀ THĂM  
DÒ ỨNG DỤNG TRONG LĨNH VỰC BẢO QUẢN RAU  
QUẢ SAU THU HOẠCH**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**Chuyên ngành: Hóa hữu cơ**

**Mã số: 9 44 01 14**

**Người hướng dẫn khoa học:**

1. TS. Phạm Thị Thu Hà
2. GS.TS. Nguyễn Văn Khôi

**Hà Nội – 2022**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi và các cộng sự. Các kết quả nghiên cứu không trùng lặp và chưa từng công bố trong tài liệu khác.

**Hà Nội, ngày 08 tháng 08 năm 2022**

**Tác giả luận án**

**Nguyễn Thị Lương**

## LỜI CẢM ƠN

Tôi xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới TS. Phạm Thị Thu Hà và GS.TS. Nguyễn Văn Khôi đã tận tâm hướng dẫn, giúp đỡ, chỉ bảo tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án, những người thầy đã truyền động lực, niềm đam mê cũng như nhiệt huyết khoa học cho tôi.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM, Khoa Công nghệ Hóa học, các đồng nghiệp và các em sinh viên đã hỗ trợ và đồng hành cùng tôi trong suốt quá trình học.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo, các thầy cô tại Viện Hóa học, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã chia sẻ những kiến thức chuyên môn và giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Xin trân trọng cảm ơn các đồng nghiệp, các nhà khoa học tại: Viện cây ăn quả miền Nam, Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng Tp.HCM, Trung tâm nghiên cứu Vật liệu Polyme – Trường Đại học Bách khoa Tp.HCM, Viện Pasteur Tp.HCM, Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội đã nhiệt tình phối hợp và giúp đỡ tôi rất nhiều trong công việc thực nghiệm và đo lường.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn gia đình, người thân, bạn bè đã luôn ở bên, động viên tôi hoàn thành bản luận án này.



# MỤC LỤC

<b>MỞ ĐẦU .....</b>	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....</b>	<b>3</b>
1.1. Giới thiệu về màng polyme sinh học .....	3
1.1.1. Khái niệm và thành phần tạo màng .....	3
1.1.2. Kỹ thuật tạo màng .....	4
1.2. Màng tổ hợp trên cơ sở hydroxypropyl methyl xenlulozo .....	5
1.2.1. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/sáp ong .....	5
1.2.2. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/Shellac .....	8
1.2.3. Chất hóa dẻo .....	11
1.2.4. Chất nhũ hóa.....	12
1.2.5. Phụ gia kháng khuẩn và tinh dầu kháng khuẩn .....	13
1.3. Ứng dụng màng tổ hợp trên cơ sở HPMC để bảo quản rau quả tươi sau thu hoạch trong và ngoài nước.....	17
1.3.1. Nguyên nhân gây hư hỏng rau quả tươi sau thu hoạch .....	17
1.3.2. Các phương pháp bảo quản rau, quả tươi thông dụng.....	20
1.3.3. Một số yêu cầu đối với màng ăn được dùng để bảo quản rau quả .....	22
1.3.4. Bảo quản rau quả tươi bằng màng polyme sinh học trên cơ sở HPMC .....	23
1.3.5. Tình hình nghiên cứu về bảo quản rau quả tươi bằng màng polyme sinh học ở Việt Nam.....	25
<b>CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM .....</b>	<b>28</b>
2.1. Nguyên liệu, hoá chất, dụng cụ, thiết bị nghiên cứu .....	28
2.1.1. Nguyên liệu và hoá chất .....	28
2.1.2. Dụng cụ và thiết bị nghiên cứu.....	30
2.2. Phương pháp tiến hành .....	31
2.2.1. Chế tạo màng tổ hợp trên cơ sở HPMC .....	31
2.2.2. Chế tạo màng tổ hợp trên cơ sở HPMC có tính năng kháng khuẩn .....	32
2.2.3. Ứng dụng màng tổ hợp HPMC/BW/tinh dầu bảo quản chanh không hạt .....	32
2.2.4. Ứng dụng màng tổ hợp HPMC/Sh/tinh dầu bảo quản cà chua cherry ...	33
2.3. Phương pháp phân tích, đánh giá.....	33
2.3.1. Phương pháp phân tích, đánh giá tính năng màng .....	33
2.3.2. Phương pháp đánh giá chất lượng rau quả .....	38
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b>	<b>40</b>
3.1. Chế tạo và nghiên cứu tính chất màng tổ hợp HPMC/BW .....	40
3.1.1. Ảnh hưởng của HPMC .....	40

3.1.2. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo .....	43
3.1.3. Ảnh hưởng của sáp ong .....	51
3.1.4. Ảnh hưởng chất nhũ hóa .....	54
3.1.5. Kết luận .....	63
3.2. Chế tạo và nghiên cứu tính chất màng tổ hợp HPMC/Sh.....	63
3.2.1. Ảnh hưởng của HPMC .....	63
3.2.2. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo .....	66
3.2.3. Ảnh hưởng của Shellac.....	73
3.2.4. Ảnh hưởng của chất nhũ hóa .....	76
3.2.5. Kết luận .....	85
3.3. Nghiên cứu quá trình tạo màng tổ hợp trên cơ sở HPMC có tính năng kháng khuẩn.....	86
3.3.1. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/BW/Tinh dầu .....	86
3.3.2. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/Sh/Tinh dầu.....	104
3.4. Thăm dò ứng dụng màng HPMC/BW/Tinh dầu bảo quản chanh không hạt .....	120
3.4.1. Tỷ lệ thời hỏng và hao hụt khối lượng .....	120
3.4.2. Cường độ hô hấp và biến đổi màu vỏ quả.....	121
3.4.3. Hàm lượng vitamin C và axit tổng số .....	123
3.4.4. Kết luận .....	124
3.5. Thăm dò ứng dụng màng HPMC/Shellac/Tinh dầu bảo quản cà chua cherry .....	124
3.5.1. Tỷ lệ thời hỏng và hao hụt khối lượng .....	124
3.5.2. Cường độ hô hấp quả và biến đổi màu vỏ quả .....	126
3.5.3. Hàm lượng vitamin C và axit tổng số .....	127
3.5.4. Kết luận .....	128
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>129</b>
<b>KIẾN NGHỊ .....</b>	<b>130</b>
<b>NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....</b>	<b>131</b>
<b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ .....</b>	<b>132</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>133</b>
<b>PHỤ LỤC .....</b>	<b>146</b>

## DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Công thức cấu tạo của HPMC .....	6
Hình 1.2. Công thức cấu tạo của sáp ong .....	7
Hình 1.3. Thành phần hóa học của Shellac .....	9
Hình 1.4. Cơ chế hóa dẻo mạng polyme của chất hóa dẻo .....	11
Hình 1.5. Công thức cấu tạo các thành phần của tinh dầu Oregano .....	16
Hình 2.1. Sơ đồ thí nghiệm xác định độ thấm hơi nước qua màng .....	33
Hình 3.1. Cảm quan các màng HPMC/BW theo HPMC .....	40
Hình 3.2. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo HPMC.....	41
Hình 3.3. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW theo HPMC .....	42
Hình 3.4. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW theo HPMC .....	42
Hình 3.5. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo HPMC .....	43
Hình 3.6. Cảm quan các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo .....	44
Hình 3.7. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo.....	45
Hình 3.8. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo .....	47
Hình 3.9. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo.....	48
Hình 3.10. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo .....	49
Hình 3.11. Khả năng thấm khí các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo.....	50
Hình 3.12. Cảm quan các màng HPMC/BW theo BW .....	51
Hình 3.13. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo BW .....	52
Hình 3.14. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW theo BW .....	53
Hình 3.15. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW theo BW .....	53
Hình 3.16. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo sáp ong .....	54
Hình 3.17. Cảm quan các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa.....	55
Hình 3.18. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa .....	56
Hình 3.19. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa .....	57
Hình 3.20. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa .....	58
Hình 3.21. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa .....	59
Hình 3.22. DSC của HPMC bột.....	60
Hình 3.23. DSC của BW .....	60
Hình 3.24. DSC của màng đơn HPMC/2G .....	61
Hình 3.25. DSC của màng HPMC/BW.....	61
Hình 3.26. Kích thước hạt các chế phẩm HPMC/BW theo chất nhũ hóa.....	62
Hình 3.27. Cảm quan các màng HPMC/Sh theo HPMC .....	64
Hình 3.28. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo HPMC.....	64
Hình 3.29. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh theo HPMC.....	65

Hình 3.30. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh theo HPMC.....	65
Hình 3.31. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo HPMC .....	66
Hình 3.32. Cảm quan các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo .....	67
Hình 3.33. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo.....	68
Hình 3.34. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo.....	69
Hình 3.35. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo.....	70
Hình 3.36. Tính chất cơ lý của các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo.....	71
Hình 3.37. Khả năng thấm khí các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo .....	72
Hình 3.38. Cảm quan các màng HPMC/Sh theo Shellac.....	73
Hình 3.39. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo Shellac .....	74
Hình 3.40. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh theo Shellac .....	74
Hình 3.41. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh theo Shellac .....	75
Hình 3.42. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo Shellac.....	75
Hình 3.43. Cảm quan các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa .....	77
Hình 3.44. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa.....	78
Hình 3.45. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa .....	80
Hình 3.46. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa.....	81
Hình 3.47. Tính chất cơ lý của các màng Sh theo chất nhũ hóa .....	82
Hình 3.48. DSC của Shellac.....	83
Hình 3.49. DSC của màng HPMC/Sh.....	84
Hình 3.50. Kích thước hạt các chế phẩm HPMC/Sh theo chất nhũ hóa .....	84
Hình 3.51. Cảm quan các màng HPMC/BW/TD.....	87
Hình 3.52. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW/TD .....	88
Hình 3.53. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW/TD .....	89
Hình 3.54. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW/TD .....	90
Hình 3.55. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW/TD.....	91
Hình 3.56. FTIR các màng HPMC/BW/TD .....	92
Hình 3.57. Khả năng thấm khí của màng HPMC/BW/TD .....	93
Hình 3.58. Kích thước hạt các chế phẩm HPMC/BW/TD.....	94
Hình 3.59. Hiệu quả kháng khuẩn E.Coli các màng HPMC/BW/TD.....	95
Hình 3.60. Cấu tạo thành tế bào vi khuẩn gram dương và vi khuẩn gram âm .....	97
Hình 3.61. Hiệu quả kháng khuẩn S.aureus các màng HPMC/BW/TD .....	98
Hình 3.62. Hiệu quả kháng khuẩn S.typhimurium các màng HPMC/BW/TD.....	100
Hình 3.63. Hiệu quả kháng khuẩn L.monocytogenes các màng HPMC/BW/TD ..	102
Hình 3.64. Cảm quan các màng HPMC/Sh/TD .....	105
Hình 3.65. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh/TD.....	106
Hình 3.66. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh/TD .....	107

Hình 3.67. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh/TD.....	108
Hình 3.68. Tính chất cơ lý của màng HPMC/Sh/TD.....	109
Hình 3.69. FTIR các màng HPMC/Sh/TD.....	110
Hình 3.70. Khả năng thấm khí các màng HPMC/Sh/TD.....	111
Hình 3.71. Kích thước hạt các màng HPMC/Sh/TD .....	111
Hình 3.72. Hiệu quả kháng khuẩn E.Coli các màng HPMC/Sh/TD.....	112
Hình 3.73. Hiệu quả kháng khuẩn S.aureus các màng HPMC/Sh/TD .....	114
Hình 3.74. Hiệu quả kháng khuẩn S.typhimurium các màng HPMC/Sh/TD .....	116
Hình 3.75. Hiệu quả kháng khuẩn L.monocytogenes các màng HPMC/Sh/TD....	118
Hình 3.76. Hao hụt khối lượng chanh không hạt.....	120
Hình 3.77. Cường độ hô hấp và biến đổi màu vỏ quả chanh không hạt.....	122
Hình 3.78. Hàm lượng vitamin C và axit tổng số chanh không hạt.....	123
Hình 3.79. Hao hụt khối lượng cà chua cherry .....	125
Hình 3.80. Cường độ hô hấp và biến đổi màu vỏ quả cà chua cherry .....	126
Hình 3.81. Hàm lượng vitamin C và axit tổng số cà chua cherry .....	127

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Thành phần sử dụng trong tạo màng và lớp phủ ăn được .....	4
Bảng 1.2. Phân loại các hợp chất kháng khuẩn.....	14
Bảng 1.3. Tính chất và lĩnh vực sử dụng của tinh dầu có nguồn gốc tự nhiên.....	15
Bảng 2.1. Bảng chỉ tiêu chất lượng của HPMC theo USP38.....	28
Bảng 2.2. Bảng chỉ tiêu chất lượng của sáp ong.....	28
Bảng 2.3. Bảng chỉ tiêu chất lượng của nhựa cánh kiến shellac.....	29
Bảng 2.4. Bảng chỉ tiêu chất lượng chanh .....	29
Bảng 2.5. Bảng chỉ tiêu chất lượng của cà chua cherry .....	30
Bảng 3.1. Kết quả hình kháng khuẩn <i>E.coli</i> các màng HPMC/BW/TD.....	96
Bảng 3.2. Kết quả hình kháng khuẩn <i>S.aureus</i> các màng HPMC/BW/TD .....	99
Bảng 3.3. Kết quả hình kháng khuẩn <i>S.typhimurium</i> các màng HPMC/BW/TD ...	101
Bảng 3.4. Kết quả hình kháng khuẩn <i>L.monocytogenes</i> các màng HPMC/BW/TD .....	103
Bảng 3.5. Kết quả hình kháng khuẩn <i>E.coli</i> các màng HPMC/Sh/TD .....	113
Bảng 3.6. Kết quả hình kháng khuẩn <i>S.aureus</i> các màng HPMC/Sh/TD.....	115
Bảng 3.7. Kết quả hình kháng khuẩn <i>S.typhimurium</i> các màng HPMC/Sh/TD .....	117
Bảng 3.8. Kết quả hình kháng khuẩn <i>L.monocytogenes</i> các màng HPMC/Sh/TD.	119
Bảng 3.9. Tỷ lệ thối hỏng chanh không hạt .....	121
Bảng 3.10. Tỷ lệ thối hỏng cà chua cherry .....	125

## DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
ASTM	American Society for Testing and Materials	Hiệp hội vật liệu và thử nghiệm Hoa Kỳ
BW	Beeswax	Sáp ong
CA	Acid Citric	Axit Citric
CFU/g	Colony forming unit per gram	Số đơn vị khuẩn lạc/gram
CMC	Carboxymethyl cellulose	Cacboxymetyl xenlulozơ
CT	–	Công thức
CTPT	–	Công thức phân tử
ĐC	–	Đối chứng
DCA	Desoxycholate Citrate	Desoxycholat xitrat
DSC	Differential scanning calorimetry	Nhiệt quét vi sai
EB	Elongation at break	Độ giãn dài khi đứt
EM	Elastic modulus	Modun đàn hồi
FDA	Food and Drug Administration	Cục Quản lý Thực phẩm và Dược phẩm
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
G	Glycerol	Glyxerin
GRAS	Generally Recognized as Safe	Chứng nhận an toàn
HPC	Hydroxypropylcellulose	Hydroxypropyl xenlulozơ
HPMC	Hydroxypropyl methyl cellulose	Hydroxypropyl metyl xenlulozơ
KH&CN	–	Khoa học và Công nghệ
KHD	–	Không hóa dẻo
LA	Lauric Acid	Axit Lauric
LB	Luria Bertani Broth	Môi trường LB
LDPE	Low Density Polyethylene	Polyetylen tỷ trọng thấp
LMBA	L.monocytogenes Blood Agar	Môi trường thạch LMBA
MA	Modified atmosphere	Khí quyển biến đổi
MC	Methylcellulose	Metyl xenlulozơ
MLCB	Mannitol Lysine Crystal Violet Brilliant Green	Môi trường thạch MLCB

Mw	–	Khối lượng phân tử
O	Oregano	Oregano
O/W	Oil in water	Dầu trong nước
OA	Oleic Acid	Axit Oleic
OP	Oxygen permeability	Độ thấm oxy
OP	Oxygen permeability	Độ thấm khí oxy
PEG400	Polyethylene Glycol 400	Polyetylen Glycol 400
PG	Propylene Glycol	Propylen Glycol
RH	Relative Humidity	Độ ẩm tương đối
S	Sorbitol	Sorbitol
SA	Stearic Acid	Axit Stearic
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
Sh	Shellac	Shellac
T	Thymol	Thymol
TB	Isolatio Terrific Broth	Môi trường thạch TB
TD	–	Tinh dầu
TG	–	Thời gian
TLTK	–	Tài liệu tham khảo
$t_{nc}$	–	Nhiệt độ nóng chảy
TS	Tensile strength	Độ bền kéo đứt
UPS	United States Pharmacopeia	Dược điển Hoa Kỳ
v/p	–	Vòng/Phút
W/O	Water in oil	Nước trong dầu
WVP	Water vapor permeability	Khả năng thấm hơi nước
WVP	Water vapor permeability	Độ thấm hơi nước
XLD	Xylose Lysine Desoxycholate	Môi trường thạch XLD



## MỞ ĐẦU

Hiện nay nguồn cung cấp dầu mỏ ngày càng cạn kiệt, trong khi nhu cầu không ngừng tăng qua các năm. Đồng thời, những biến động về chính trị giữa các quốc gia khiến giá dầu ngày một tăng. Điều này ảnh hưởng nhiều tới chi phí – hiệu quả kinh tế và khả năng cạnh tranh của các sản phẩm có nguồn gốc dầu mỏ. Bên cạnh đó, mối đe dọa của sự nóng lên toàn cầu cũng là nguyên nhân khiến loài người ngày càng quan tâm hơn tới những loại vật liệu bền vững và thân thiện với môi trường.

Từ những năm đầu thế kỷ 21, thế giới đã chứng kiến sự phục hưng của nguồn polyme tái sinh và sự phát triển mạnh mẽ của các loại vật liệu trên cơ sở các polyme tự nhiên. Có thể nói, polyme tự nhiên chính là sự thay thế lí tưởng cho các polyme truyền thống, nguồn nguyên liệu có hiệu quả kinh tế cao, có sẵn và không độc hại. Các polyme này có khả năng biến đổi hóa học, khả năng phân hủy sinh học cao và một vài loại trong số đó còn có khả năng tương thích sinh học [1].

Cùng với sự phát triển của ngành nông nghiệp trên thế giới cũng như những vấn đề liên quan đến an ninh lương thực, tầm quan trọng của việc bảo quản nông sản sau thu hoạch, đặc biệt là bảo quản rau quả tươi, ngày càng được đề cao. Hầu hết quá trình suy giảm khối lượng và chất lượng của các loại rau quả tươi đều diễn ra trong giai đoạn từ khi thu hoạch đến khi tiêu thụ. Ước tính tỷ lệ tổn thất rau quả sau thu hoạch do hư hỏng có thể lên tới 20÷80% [2]. Nguyên nhân là do trái cây sau thu hoạch vẫn là những tế bào sống và vẫn tiếp tục các hoạt động hô hấp và trao đổi chất thông qua một số quá trình biến đổi như: biến đổi sinh hóa, biến đổi vật lý và biến đổi hóa học,... làm cho quả nhanh chín, nhanh già, nhanh dẫn tới hư hỏng nếu không áp dụng biện pháp đặc biệt để làm chậm các quá trình này.

Việt Nam có khí hậu nhiệt đới, bốn mùa quanh năm đều có sản phẩm thu hoạch. Do đó, việc phát triển các công nghệ bảo quản sau thu hoạch có ý nghĩa to lớn, không chỉ nâng cao chất lượng, đảm bảo nhu cầu dinh dưỡng cần thiết cho con người mà còn hướng tới mục tiêu xuất khẩu, đem lại giá trị kinh tế cho đất nước.

Công nghệ bảo quản rau quả đang được nghiên cứu và ứng dụng khá phổ biến là bảo quản bằng lớp phủ ăn được có nguồn gốc từ các polyme tự nhiên. Lớp phủ này được áp dụng trực tiếp trên bề mặt rau quả bằng cách nhúng, phun hay quét để tạo ra một lớp màng bán thấm. Lớp màng bán thấm tạo thành trên bề mặt hoa quả sẽ hạn chế quá trình hô hấp và kiểm soát sự mất độ ẩm, nhờ đó duy trì được chất lượng và kéo dài thời hạn sử dụng của rau quả tươi.

Trên cơ sở đó, chúng tôi đã lựa chọn đề tài luận án “*Nghiên cứu chế tạo, tính năng của vật liệu tổ hợp trên cơ sở polyme tự nhiên và thăm dò ứng dụng trong lĩnh vực bảo quản rau quả sau thu hoạch*” với mục tiêu và nội dung nghiên cứu cụ thể như sau:

**Mục tiêu nghiên cứu của luận án:**

- Chế tạo và xác định được cấu trúc, tính chất của một số vật liệu tổ hợp dạng màng trên cơ sở polyme tự nhiên.
- Thăm dò ứng dụng vật liệu tổ hợp trên cơ sở polyme tự nhiên để bảo quản rau quả sau thu hoạch.

**Nội dung nghiên cứu của luận án:**

- Chế tạo và nghiên cứu cấu trúc, tính chất của màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC/sáp ong.
- Chế tạo và nghiên cứu cấu trúc, tính chất của màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC/shellac.
- Nghiên cứu chế tạo màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC có tính năng kháng khuẩn.
- Nghiên cứu thăm dò ứng dụng màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC kháng khuẩn để bảo quản rau quả (chanh không hạt, cà chua cherry).

# CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

## 1.1. Giới thiệu về màng polyme sinh học

### 1.1.1. Khái niệm và thành phần tạo màng

Polyme thiên nhiên là các polyme (biopolyme) có nguồn gốc tự nhiên, có khả năng bị phân hủy do tác động của các loại vi sinh vật như vi khuẩn, nấm mốc, xạ khuẩn và enzyme.

Trộn hợp (blend) hay tổ hợp (composit) của hai hay nhiều hơn các polyme có khả năng phân hủy sinh học có thể tạo ra một polyme mới có khả năng phân hủy sinh học phù hợp với những yêu cầu nhất định. Khả năng phân hủy sinh học không chỉ phụ thuộc vào nguồn gốc mà còn phụ thuộc vào cấu trúc hóa học và môi trường phân hủy. Khi một vật liệu có khả năng phân hủy sinh học (polyme nguyên dạng, polyme trộn hợp hay tổ hợp) thu được hoàn toàn từ các nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo thì được gọi là vật liệu polyme xanh [3].

Hiện nay sản lượng các polyme thiên nhiên vẫn thấp hơn nhiều so với các loại polyme tổng hợp khác, nhưng sản lượng loại vật liệu này vẫn tăng đều đặn qua các năm, thị trường của các vật liệu thân thiện với môi trường này đang tăng trưởng nhanh chóng, 10 – 20% mỗi năm. Do đó, polyme tự nhiên phân hủy sinh học là chủ đề của nhiều nghiên cứu [3].

Đặc tính không độc hại và khả năng phân hủy sinh học độc đáo của các biopolyme khiến chúng được ứng dụng khá phổ biến trong ngành xây dựng, mỹ phẩm, các ngành công nghiệp sơn và mực in,... cũng như được sử dụng dưới dạng bao bì, vật liệu tạo màng phủ để bảo vệ thực phẩm khỏi điều kiện không thuận lợi của môi trường xung quanh, giữ cho chúng an toàn và tươi trong suốt thời hạn sử dụng. Mục đích sử dụng của polyme thiên nhiên được thay đổi tùy theo yêu cầu của thực phẩm trong quá trình tồn trữ và bảo quản [4].

Màng polyme thiên nhiên điển hình gồm có ba thành phần chính: vật liệu tạo màng, chất làm dẻo và phụ gia. Trong đó, protein, polysaccharide, lipid và sự kết hợp hoặc hỗn hợp của chúng là những nguyên liệu chính tạo màng. Ngoài ra, các chất phụ gia như chất dẻo, chất chống oxy hóa, vitamin, chất kháng khuẩn, tinh dầu, chất màu và chất bảo quản hóa học được sử dụng để cải thiện tính chất bảo vệ của màng và lớp phủ ăn được [5]. Hầu hết các màng ăn được được sử dụng để giảm thiểu mất độ ẩm và hô hấp của nguyên liệu thực phẩm. Tính chất rào cản độ ẩm và khí được tìm thấy là những yêu cầu quan trọng nhất của màng ăn được và lớp phủ cho nguyên liệu thực phẩm sau khi được cấp thực phẩm [6].

**Bảng 1.1. Thành phần sử dụng trong tạo màng và lớp phủ ăn được [5]**

<b>Thành phần</b>	<b>Nguyên liệu thực phẩm</b>	<b>Ví dụ</b>
Thành phần chính tạo khung nền màng	Polysacarit mạch thẳng, trung tính	Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), agar, methylcellulose (MC),...
	Polysacarit tuyến tính, anion	Propylene glycol alginate, carrageenan, pectin, carboxymethylcellulose,...
	Polysacarit tuyến tính, cation	Chitosan.
	Lipid	Sáp (sáp ong, parafin, sáp carnauba, sáp candelill), acetoglyceride.
	Nhựa	Shellac, terpene, asafoetida, benjoin,...
	Protein động vật	Whey protein, collagen, gelatin, casein, protein lòng trắng trứng.
	Protein thực vật	Protein đậu nành, zein ngô, gluten lúa mì, protein đậu, protein cám gạo,...
Chất hóa dẻo	Polyol	Glycerol, PG, PEG, sorbitol,...
	Khác	Sucrose và nước.
Chất phụ gia	Hương liệu	Hương liệu gốc dầu, cam quýt, bạc hà, dầu dễ bay hơi.
	Chất bảo quản	Acid hữu cơ, este béo, nitrit,...
	Chất chống oxy hóa	Acid ascorbic, acid amin (cysteine và glutathione), acid citric.
	Chất dinh dưỡng	Vitamin E, canxi, kẽm, nhôm.
	Chất nhũ hóa	Acid béo, lecithin, este,...
	Chất kháng khuẩn	Tinh dầu, tác nhân hóa học, probiotic,...

**1.1.2. Kỹ thuật tạo màng**

Màng ăn được phải có độ đồng nhất và không có khuyết tật để tối ưu hóa các tính năng màng. Do đó, các điều kiện của quá trình tạo màng có tác động đáng kể đến các tính chất của màng. Công nghệ chính sử dụng để tạo màng ăn được bao gồm hai phương pháp chính: phương pháp ướt (đúc dung môi) và khô (đuổi dung môi). Bên cạnh đó, màng còn được tạo thành bằng phương pháp đun nóng chảy [7].

– Phương pháp đuổi dung môi:

+ Được sử dụng nhiều trong công nghiệp do không yêu cầu sử dụng dung môi và không tốn thời gian để dung môi bay hơi. Quá trình đun ép dựa chủ yếu dựa trên

tính chất nhiệt dẻo của các polyme khi được làm dẻo và nung nóng trên nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh trong điều kiện ít nước. Giai đoạn này cần được bổ sung chất hóa dẻo như PEG, Sorbitol,... với hàm lượng khoảng từ 10% – 60% (w/w).

+ Phương pháp này có thể được sử dụng để chế tạo các màng đa lớp. Tuy nhiên, sự khác biệt trong tính chất vật lý và tính chất hóa học của các vật liệu cấu thành màng có thể dẫn đến một số khuyết tật trong màng.

– Phương pháp đun nóng chảy:

+ Màng lipid và các lớp phủ có thể được chế tạo bằng cách làm lạnh một hỗn hợp nóng chảy để tạo cấu trúc rắn. Kỹ thuật này có thể sử dụng để tạo màng composite từ việc hình thành lớp lipid nóng chảy trên bề mặt lớp polysaccharide hoặc protein để cải thiện đặc tính chống ẩm của màng.

+ Thách thức lớn nhất của kỹ thuật này là kiểm soát nhiệt độ quá trình cần thiết cho sự nóng chảy, độ dày màng, độ bám dính cũng như độ giòn của vật liệu.

– Phương pháp đúc dung môi:

+ Được sử dụng rộng rãi và phổ biến nhất để tạo màng ăn được hydrocolloid. Nước hay hệ nước – ethanol hoặc hệ dung môi khác của vật liệu ăn được sử dụng làm dung môi. Dung dịch hoặc thể phân tán sau đó được trải đều trên bề mặt mịn và sấy khô. Trong suốt quá trình này, dung môi bay hơi sẽ làm giảm tính tan của polyme đến khi các chuỗi polyme sắp xếp tạo thành màng. Quan trọng nhất phải lựa chọn chất nền phù hợp để tạo được màng, có thể bóc tách mà không gây ra các khuyết tật cho màng. Sau khi sấy khô, đặt màng trong bình hút ẩm 24 tiếng để cân bằng độ ẩm.

+ Cấu trúc màng phụ thuộc vào điều kiện sấy (nhiệt độ và độ ẩm tương đối), độ dày đúc ướt cũng như thành phần của quá trình đúc. Màng được tạo từ polyme nguyên chất có xu hướng giòn và thường bị nứt khi sấy, do đó cần phải bổ sung chất hóa dẻo và làm khô nhanh dung dịch để hạn chế sự phát triển các liên kết liên phân tử trong cấu trúc màng kể từ khi tính linh động của các chuỗi polyme giảm do dung môi bay hơi. Do đó, nếu tốc độ sấy màng quá nhanh sẽ gây ra các khuyết tật trong màng như vết nứt hoặc màng bị bong tróc.

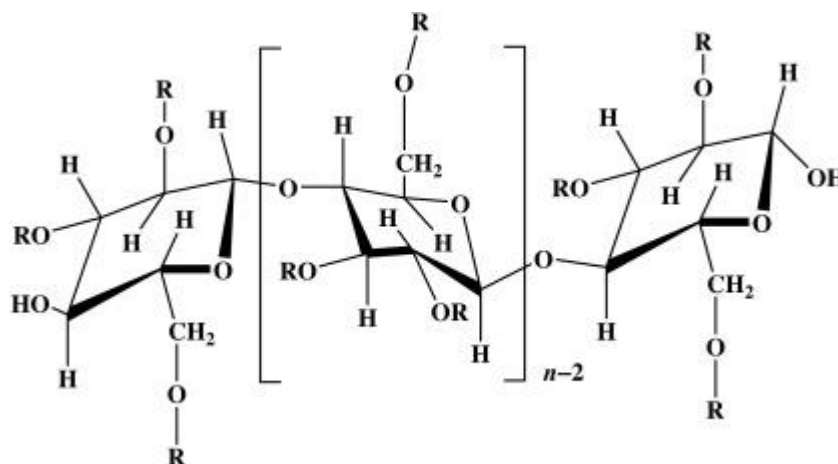
+ Các màng trên cơ sở polysaccharide – lipid như HPMC – Sáp ong, HPMC – Shellac,... thường được chế tạo bằng phương pháp đúc dung môi. Khi dung môi bay hơi dẫn đến việc hình thành cấu trúc lớp trong màng.

## **1.2. Màng tổ hợp trên cơ sở hydroxypropyl methyl xenlulozo**

### **1.2.1. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/sáp ong**

Trong lĩnh vực tạo màng bảo quản rau quả, phổ biến nhất trong polysaccharit là các ete xenlulozo có nguồn gốc từ xenlulozo với tính chất cơ học tốt, không độc hại và có khả năng kết hợp với các thành phần khác để cải thiện tính năng của màng. Ete

xenlulozơ là polyme bán tổng hợp từ phản ứng hóa học của các nhóm hydroxyl ( $-OH$ ) ở vị trí  $C_2$ ,  $C_3$  và/hoặc  $C_6$  của gốc anhydroglucose trong xenlulozơ. Ete xenlulozơ hydroxypropyl metyl xenlulozơ (HPMC) chứa cả 2 loại nhóm chức: nhóm methoxy ( $-OCH_3$ ) kỵ nước và nhóm hydroxypropyl ( $-OC_3H_6OH$ ) ưa nước, đặc biệt có khả năng làm thay đổi độ thể của ete xenlulozơ và tạo ra tính chất đặc biệt là có thể tan trong nước và dung môi hữu cơ [8].



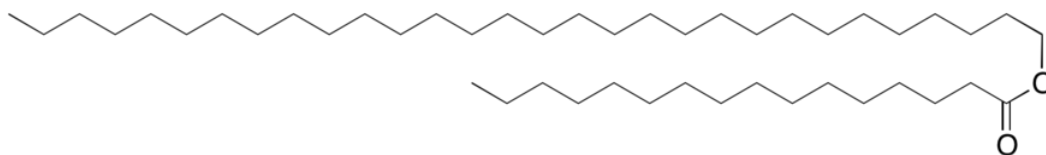
**Hình 1.1. Công thức cấu tạo của HPMC [9]**

Theo phân loại của UPS, có thể tạo ra rất nhiều tính chất khác nhau nhờ điều chỉnh số lượng và kiểu nhóm thế bao gồm HPMC 1828, HPMC 2208, HPMC 2906, HPMC 2910 (hai số đầu biểu thị phần trăm gốc methoxy và hai số sau biểu thị phần trăm gốc hydroxypropoxy thu được sau khi sấy ở  $105^{\circ}C$  trong 2h). Trong đó, HPMC 2910 được sử dụng rộng rãi trong chế tạo màng sử dụng dung môi nước và có khả năng hòa tan tốt nhất trong dung môi hữu cơ [8].

HPMC có màu trắng hoặc ánh sáng màu xám, dạng bột hoặc sợi nhỏ, không mùi, không vị. HPMC khá ưa nước, là loại không ion, hoạt tính bề mặt tốt, có khả năng tạo màng bôi trơn, kháng rêu mốc. Keo HPMC tạo gel hay kết tủa khi đun nóng tại nhiệt độ nhất định, nhưng sẽ trở lại trạng thái dung dịch ban đầu khi để nguội. Sự tiếp xúc của HPMC với nước là sự hấp thụ các phân tử nước vào vị trí nhóm hydroxyl trong chuỗi polyme làm các liên kết polyme-polyme bị phá vỡ tạo ra các mạch polyme ngắn, các polyme ở dạng phân tử nhỏ này có thể bị hòa tan ra môi trường xung quanh. Hàm lượng nhóm methoxyl ít dần tới HPMC gia tăng nhiệt độ tạo gel và giảm tính hòa tan trong nước [5].

Các màng trên cơ sở HPMC thường có khả năng chống dầu và mỡ, linh hoạt, trong suốt, không mùi và không vị. Tuy nhiên, tính chất cản ẩm của màng HPMC lại cực kỳ kém và độ bền vừa phải, do đó, để cải thiện tính chất này, nhiều nghiên cứu đã kết hợp thêm thành phần lipid vào màng [10]. Trong đó, sáp ong là loại lipid phổ biến nhất thường được sử dụng do các đặc tính có lợi của nó, như khả năng ngăn cản

sự hình thành các gốc hóa học tự do của chất flavonoids (chứa từ 20 – 30 loại flavonoids) và chứa nhiều chất dinh dưỡng như vitamin B1, B2, tiền vitamin A, E và D, Ca, Mg,... [11, 12].



**Hình 1.2. Công thức cấu tạo của sáp ong [13]**

Sáp ong là một chất rắn vô định hình, thường có màu vàng đến hổ phách tùy thuộc vào nguồn gốc và phương pháp chế tạo. Sáp ong có độ hòa tan cao trong benzene, toluene, chloroform và những dung môi hữu cơ phân cực khác. Là chất kháng nấm và kháng sinh tự nhiên, bền hóa học, bền ánh sáng, khó oxy hóa, khó thủy phân, dễ bị xà phòng hóa ( $150^{\circ}\text{C} - 160^{\circ}\text{C}$ , môi trường kiềm) và nhũ hóa do trong thành phần của nó còn các axit béo tự do, diol và axit hydroxy. Sáp ong còn giúp bảo quản thực phẩm rất tốt, khó tan, trơn, không bị tác động về mặt hóa học, hạn chế khả năng thấm khí và kiểm soát độ ẩm [14].

Do các điều kiện tự nhiên đặc thù ở từng vùng và các nguồn nhiên liệu sẵn có, người ta đã tạo ra các loại màng polyme khác nhau như: màng HPMC, màng Sáp ong, màng Carnauba,... Tuy nhiên, các màng polyme đơn này đã cho thấy các hạn chế làm ảnh hưởng đến chất lượng của trái cây trong giai đoạn bảo quản. Chính vì vậy, hiện nay, màng polyme tự nhiên kết hợp nhiều thành phần khác phục được các nhược điểm của màng đơn đang thu hút nhiều sự quan tâm [15].

Năm 2007, nghiên cứu của María Llanos Navarro – Tarazaga và cộng sự đã tiến hành nghiên cứu màng composit HPMC/BW/Shellac nhằm bảo quản cam “Valencia” và quýt “Marisol”. Kết quả cho thấy lớp phủ HPMC/BW/Shellac không ảnh hưởng đến màu sắc tự nhiên của trái và tăng cường độ bóng cho trái. Đối với cam “Valencia”, tỷ lệ HPMC:Glyxerin là 18%:11% cho hiệu quả cản khí và đánh giá cảm quan tốt nhất, tuy nhiên, đối với quýt “Marisol” thì tỷ lệ tối ưu HPMC:Glyxerin là 11%:18% [16].

Năm 2008, nhóm tác giả trên tiến hành nghiên cứu về ảnh hưởng của loại và hàm lượng chất nhũ hóa đến tính năng màng tổ hợp HPMC/BW trong bảo quản quýt “Ortanique” đã kết luận rằng, kết hợp axit oleic vào màng HPMC/BW với tỷ lệ BW/OA là 1: 0,5, tạo màng composit có độ bền dẻo, linh hoạt và dễ thay đổi để thích ứng với các thay đổi của quả trong quá trình bảo quản, từ đó cho hiệu quả bảo quản quả tốt hơn [17].

Năm 2011, cũng nối tiếp các nghiên cứu của nhóm tác giả trên, công bố rằng, màng HPMC/BW với hàm lượng BW là 20g/100g (tính theo hàm lượng chất khô không bay hơi) cho thấy hiệu quả bảo quản mận “Angeleno” ở nhiệt độ lạnh. Việc bổ sung BW vào cấu trúc phim HPMC làm giảm thoát hơi nước và thấm oxy, có tính chất cơ học tốt đồng thời làm chậm quá trình chín, giảm thiểu mức độ hao hụt khối lượng, cải thiện chất lượng cảm quan và độ chắc của quả mận [11].

Năm 2017, nhóm tác giả Sule Gunaydin và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của lớp phủ composit HPMC/BW khi kết hợp phụ gia kháng nấm đối với các đặc tính lý hóa và cảm quan của mận “Friar” được bảo quản. Nhũ tương có 7% tổng chất rắn, chất hóa dẻo glyxerin và chất nhũ hóa axit stearic, tạo lớp phủ hiệu quả nhất trong việc kiểm soát hao hụt khối lượng và duy trì độ săn chắc của mận, làm chậm quá trình chín, giảm thiểu sự thay đổi màu sắc và các rối loạn sinh lý của quả [18].

Năm 2019, nhóm tác giả Formiga AS. và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo màng HPMC/BW ứng dụng bảo quản ôi đỏ “Pedro Sato”. Kết quả cho thấy màng HPMC kết hợp 20% BW có tính cản hơi nước, tính chất cơ học và hiệu quả bảo quản tốt nhất; quả có hao hụt khối lượng thấp, các tính chất sinh lý của quả được bảo quản ở ngày thứ 8 tương tự với chất lượng quả không được bảo quản ở ngày thứ 2 [19].

Còn có rất nhiều công bố về chế tạo vật liệu ăn được này, sản lượng loại vật liệu này tăng đều đặn qua các năm, thị trường của các vật liệu thân thiện với môi trường này đang được mở rộng nhanh chóng, 10 – 20% mỗi năm, tuy nhiên hiện nay sản lượng các polyme thiên nhiên vẫn thấp hơn nhiều so với các loại polyme tổng hợp khác. Do đó, polyme phân hủy sinh học là chủ đề của nhiều nghiên cứu [3].

### **1.2.2. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/Shellac**

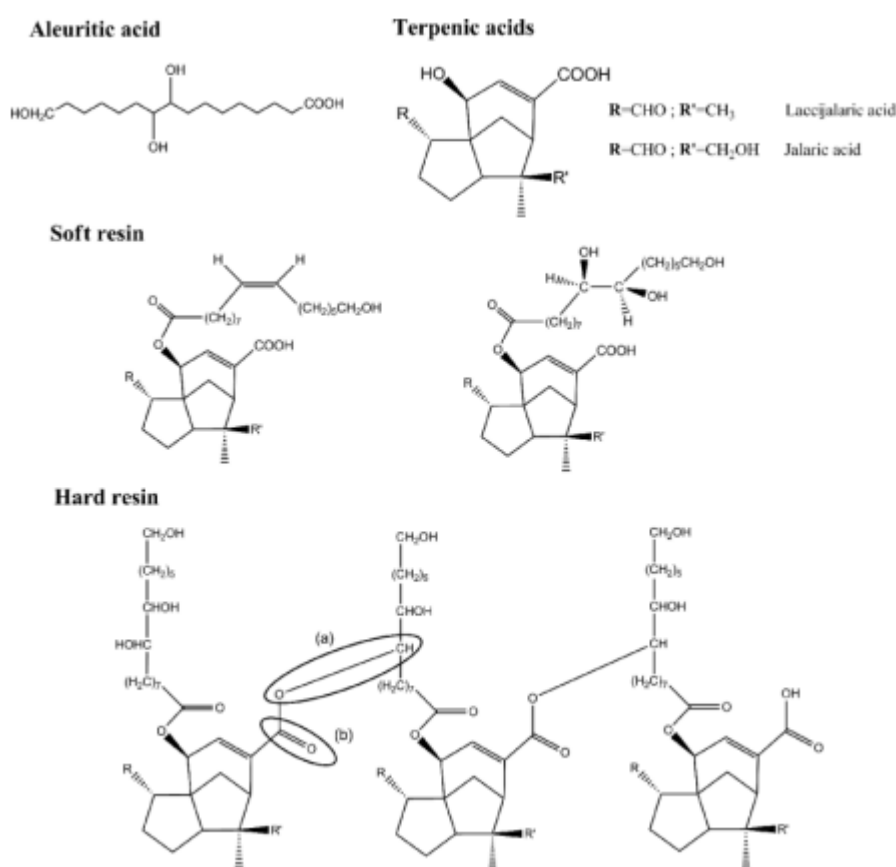
Shellac là một loại nhựa tự nhiên được tiết ra bởi *Kerria lacca* (Kerr), một loài bọ cánh kiến đỏ ký sinh trên một số cây gỗ và có nguồn gốc từ Thái Lan, Ấn Độ, Myanmar và Lào. Shellac thể hiện nhiều đặc tính hữu ích, bao gồm khả năng tạo màng tuyệt vời, độ bám dính và lớp phủ bóng. Ngoài ra, shellac có khả năng phân hủy sinh học và không độc hại. Điều này được FDA (cục quản lý thực phẩm và dược phẩm) của Hoa Kỳ công nhận là GRAS (chứng nhận an toàn). Do đó, Shellac đã được sử dụng rộng rãi làm chất phủ cho thực phẩm, bánh kẹo, trái cây và rau quả tươi và dạng các bào chế dược phẩm rắn, và sử dụng cho vật liệu phủ ăn được [20].

Ở Việt Nam, nghề nuôi thả cánh kiến đỏ đã có từ lâu đời. Một số nơi phát triển nghề này là Sơn La, Hòa Bình, Điện Biên, vùng Nghệ An – Thanh Hóa tiếp giáp với Lào và Tây Nguyên. Đây là nguồn nguyên liệu dồi dào và sẵn có. Nhựa cánh kiến đỏ có những tính chất đặc biệt quý giá do có nhiều chỉ tiêu tốt về cơ lý, chịu nhiệt, cách điện, độ bám dính và tạo màng... mà bất cứ loại nhựa tự nhiên nào khác khó sánh



kip. Dựa trên những ưu điểm đó, tiềm năng ứng dụng của shellac trong các ngành công nghiệp sử dụng lớp phủ, nhất là yêu cầu về độ an toàn cao, là rất lớn. Tuy nhiên, việc khai thác các ứng dụng của shellac tại Việt Nam vẫn chưa được phát huy hiệu quả, nhất là trong các lĩnh vực: lớp phủ bảo quản thực phẩm, mỹ phẩm và dược phẩm.

Thành phần hóa học của Shellac bao gồm các mono- và polyestes của axit béo hydroxy (chủ yếu là axit aleuritic) và axit sesquiterpenoid (chủ yếu là axit jalaric và laccijalaric). Các thành phần này ảnh hưởng đáng kể đến tính chất cơ học và nhiệt của shellac. Cụ thể, các nhóm chức chi phối các tính chất của shellac bao gồm axit cacboxylic, các gốc hydroxyl, nhóm aldehyde, các điểm chưa bão hòa và các liên kết este [20].



**Hình 1.3. Thành phần hóa học của Shellac [20]**

Shellac là một loại nhựa cứng, dai, vô định hình chứa một lượng nhỏ sáp, chất màu vàng và có mùi. Shellac thay đổi từ đỏ thẫm tới da cam và vàng nhạt, nặng hơn nước và khi gia nhiệt chảy mềm ở 65–70°C và nóng chảy khoảng 75–80°C. Shellac không tan trong nước, glycerin, các dung môi hydrocarbon và este nhưng tan trong etanol, metanol và hòa tan một phần trong ete, etyl acetate và chloroform [21].

Lớp phủ trên cơ sở shellac có nhiều ưu điểm như lớp phủ shellac có độ thấm khí O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> và etylen thấp, lớp phủ cũng khô nhanh và tạo cho sản phẩm phủ một bề

mặt bóng [22]. Cảm ẩm tốt hơn và độ bền cao hơn, không gây hại cho cơ thể người và có khả năng phân hủy trong điều kiện tự nhiên, giảm hao hụt khối lượng, duy trì chất lượng bảo quản, kéo dài thời hạn sử dụng [23, 24].

Tuy nhiên, lớp phủ shellac cũng có nhược điểm: bị ảnh hưởng mùi khi lớp phủ có hàm lượng shellac lớn, độ hòa tan trong dung môi như nước của shellac hạn chế, có xu hướng bị giòn và vỡ [25, 26]. Vì thế, cần phải kết hợp shellac với một số vật liệu khác như dẫn xuất xenlulozo: hydroproyl metyl xenlulozo (HPMC), cacboxymetyl xenlulozo (CMC),... và các vật liệu trên cơ sở lipid để tăng những mặt ưu điểm cũng như cải thiện hạn chế của vật liệu đơn. Điển hình như shellac khó tan trong nước, kết hợp với HPMC có tính háo nước sẽ khắc phục nhược điểm này. Nhược điểm cứng và giòn của shellac kết hợp với tính bền dẻo của HPMC và chất hóa dẻo sẽ tăng độ bền dẻo của vật liệu tổ hợp [27].

Năm 2008, tác giả Sontaya Limmatvapirat và các cộng sự, đã nghiên cứu màng shellac kết hợp với succinic anhydride ứng dụng cho dược phẩm làm màng dẫn truyền thuốc. Các gốc succinat được este hóa ở nhóm O – H của phân tử shellac, làm gia tăng lượng gốc succinat đối với polyme shellac, ảnh hưởng đáng kể đến tính chất của màng. Màng được chuẩn bị từ shellac succinate cho thấy khả năng hòa tan được cải thiện, thể hiện tính chất cơ học tốt hơn, tăng tính linh hoạt [26].

Năm 2012, nghiên cứu của tác giả Sana Asrar với mục tiêu cải tiến màng composit HPMC/shellac tăng cường tính năng chống thấm hơi nước, axit citric (CA) được sử dụng như một chất xúc tác axit, để thúc đẩy khả năng trộn lẫn giữa HPMC và shellac. Tỷ lệ Sh–CA là 1000: 1 tạo màng HPMC/shellac có bề mặt bóng đẹp, bền, dẻo, khả năng chống thấm hơi nước và tính chất cơ lý hiệu quả hơn rất nhiều so với màng HPMC nguyên chất [27].

Năm 2012, Trong một nghiên cứu của nhóm tác giả Youngjae Byun về sự hình thành và đặc trưng của màng composit HPMC/shellac khi khảo sát loại và hàm lượng chất nhũ hóa. Dựa trên khả năng cảm ẩm và tính chất cơ học của các màng này, LA được chọn là chất nhũ hóa hiệu quả nhất và với tỷ lệ shellac: LA tối ưu là 20:1, các màng composit HPMC/shellac có độ ổn định nhiệt, WVP đã giảm 6 và 11% so với màng HPMC tinh khiết [28].

Năm 2009, nhóm tác giả của Silvia A. Valencia–Chamorro đã tiến hành thử nghiệm bảo quản cam “Valencia” bằng chế phẩm tạo màng ăn được với thành phần chính là HPMC bổ sung các thành phần kỵ nước (sáp ong và shellac) và chất bảo quản có tính kháng nấm. Cam được phủ chế phẩm tạo màng, sau đó bảo quản lạnh ở 5°C trong thời gian 60 ngày, kết quả cho thấy quả cam vẫn giữ được độ săn chắc, hương vị ít bị biến đổi, làm giảm đáng kể nấm mốc gây bệnh trên quả, tuy nhiên tỷ lệ mất nước của quả vẫn còn cao [29].

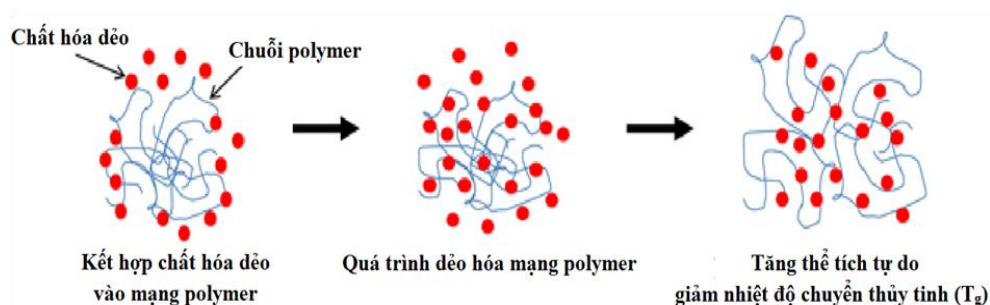
Năm 2017, Bahareh Saberi và cộng sự nghiên cứu kiểm tra ảnh hưởng của shellac, axit stearic và Tween-20 đến tính thấm hơi nước (WVP) và tính chất cơ lý của màng tinh bột đậu guar (PSGG). Việc bổ sung shellac với nồng độ cao không cải thiện khả năng chống ẩm của màng PSGG do sự phân bố kém của shellac trong cấu trúc màng. Công thức màng với 40% shellac, 1% SA và 0,3% Tween-20 thể hiện các tính năng tối ưu, WVP và khả năng hòa tan trong nước thấp hơn, tính chất cơ lý tốt, ứng dụng hiệu quả trong bao gói thực phẩm [30].

Nâng cao hiệu quả ứng dụng khi sử dụng màng tổ hợp so với trước đây sử dụng các sản phẩm tạo màng một thành phần đang là hướng nghiên cứu ngày càng phát triển mạnh mẽ. Để tạo ra màng tổ hợp, bên cạnh các thành phần chính tạo màng như polysacarit, lipid, còn có các chất phụ gia tăng cường tính năng màng phủ composit như chất hóa dẻo và chất nhũ hóa để cải thiện tính chất cơ lý, khả năng phân tán và tính chất cảm quan; chất kháng khuẩn; chất dinh dưỡng, ... [5, 31].

### 1.2.3. Chất hóa dẻo

Chất hóa dẻo là nhóm các hợp chất không bay hơi có khối lượng phân tử thấp được sử dụng phổ biến dưới dạng phụ gia trong công nghiệp polyme có trọng lượng phân tử thấp từ 300 – 600, có điểm sôi cao như: glycerin (E422), Polyetylen glycol 400 (E1521), propylen glycol (E1520), sorbitol (E420) và mannitol (E421) [32].

Hầu hết các chất hóa dẻo có chứa các nhóm –OH sẽ tạo thành liên kết hydro với các biopolyme, và do đó làm tăng thể tích tự do và tính linh hoạt của màng cơ sở. Các chất hóa dẻo khác nhau có số nhóm –OH khác nhau và có trạng thái vật lý khác nhau (rắn hoặc lỏng); do đó chúng cho thấy sự khác biệt về mức độ mềm cứng của màng. Độ phân cực của chất hóa dẻo là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả dẻo hóa mạch polyme. Các chất hóa dẻo phân cực có khả năng tương thích cao nhất với các polyme phân cực và ngược lại [33, 34].



**Hình 1.4. Cơ chế hóa dẻo mạng polyme của chất hóa dẻo [35]**

Tính chất cơ lý của các lớp phủ trên cơ sở polyme tự nhiên thường kém, dẫn tới hiện tượng dễ đứt, gãy trong quá trình xử lý và ứng dụng. Do đó, để khắc phục tình trạng trên, chất hóa dẻo đã được thêm vào nhằm cải thiện tính chất cơ lý của chúng [32]. Thông thường, mức độ hóa dẻo của nhóm chất này phụ thuộc vào cấu trúc hóa học của chúng, bao gồm: thành phần, trọng lượng phân tử và các nhóm chức [36]. Trong đó, khả năng tương hợp giữa polyme và loại chất hóa dẻo có vai trò quan trọng quyết định đến tính chất của polyme. Tuy nhiên, mỗi loại màng polyme khác nhau sẽ thích hợp với các loại chất hóa dẻo khác nhau [37].

Đối với các polyme tự nhiên dựa trên polysacarit là các dẫn xuất xenlulozơ (hydroxypropyl methyl xenlulozơ (HPMC), hydroxypropyl xenlulozơ (HPC), tinh bột và các dẫn xuất tinh bột (amyloza, amylopectin, hydroxypropylamyloza) thường ưa nước nên có tính chất rào cản nước kém [38]. Đồng thời, màng dựa trên polysacarit tương đối cứng, do đó cần có chất hóa dẻo để cải thiện độ cứng của màng cũng như các tính năng khác của màng. Vì vậy, việc bổ sung chất hóa dẻo có cấu trúc tương tự cấu trúc polysacarit là hiệu quả nhất. Do đó, các chất dẻo ưa nước có chứa các nhóm hydroxyl (hay còn gọi là polyol) là phù hợp nhất để sử dụng trong polyme ưa nước [32, 39, 40].

Màng lipid sáp ong và shellac có cấu trúc đặc biệt và có khả năng hình thành liên kết tại các vị trí khác nhau tạo thành nhiều liên kết. Do đó, trọng lượng phân tử cũng như số lượng và vị trí các nhóm hydroxyl của chất hóa dẻo là những yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hóa dẻo chuỗi polyme [41]. Các loại chất hóa dẻo thường được sử dụng: glycerin, sorbitol, PEG, PG... [42].

Đặc biệt, các chất hóa dẻo tồn tại ở trạng thái lỏng như Glycerin, Propylen Glycol, Polyetylen Glycol 400,... sẽ tạo được tương tác giữa các phân tử hóa dẻo với mạch polyme do hiệu ứng bôi trơn mạch, tăng hiệu quả trong việc tăng thể tích tự do và tăng độ linh hoạt của phân tử polyme HPMC/Sh và HPMC/BW [11]. Ngoài ra, do sự khác biệt về đặc tính kỵ nước của HPMC và sáp ong/shellac, khả năng trộn lẫn của các polyme này đều kém với nhiều hạt không hòa tan. Để thúc đẩy sự hòa tan giữa các polyme, axit citric (CA) hoặc sorbitol, PEG là polyol mạch dài, có trọng lượng phân tử cao và đặc tính rắn ở nhiệt độ phòng nên phù hợp để dẻo hóa với các màng ăn được cần độ đặc, bền và thể hiện ít độ dẫn dài cần được xem xét sử dụng để ổn định màng HPMC/Sh hoặc HPMC/BW [43, 44].

#### **1.2.4. Chất nhũ hóa**

Gần đây, phương pháp chủ đạo là tạo vật liệu composit dạng colloid–lipid là nhũ tương nước. Phương pháp phủ màng nhũ tương nước là tạo ra một dịch lỏng

composit ở dạng colloid hoặc nhũ tương rồi phủ lên bề mặt từng quả (hoặc rau ăn quả, rau ăn củ) riêng rẽ bằng cách phun, nhúng, xoa, lăn. Khi dịch lỏng khô đi tạo ra một lớp màng mỏng gần như trong suốt trên quả. Nhờ tính chất bán thấm điều chỉnh khí và hơi nước của màng mà quả được giữ tươi lâu hơn, giảm tổn thất khối lượng và làm chậm sự nhăn nheo của quả do hạn chế quá trình mất nước [45].

Để đạt được độ bám dính và bao phủ tốt nhất cho quả, các vật liệu phủ thường được chế tạo ở dạng nhũ tương. Nhũ tương có thể được chia thành nhũ tương lớn và vi nhũ. Nhũ tương thường chứa sáp, nhựa cánh kiến, chất nhũ hoá và nước. Đối với chế phẩm composit làm từ các loại nhựa cánh kiến hay sáp ong, để tạo ra được màng mỏng trên quả thì nhũ tương đó tốt nhất ở dạng vi nhũ. Sự hình thành các giọt sáp nhỏ trong vi nhũ phụ thuộc vào tương tác của pha phân tán và chất nhũ hoá, vì vậy quá trình tạo nhũ tương yêu cầu việc lựa chọn chất nhũ hoá thích hợp. Về nguyên tắc kích thước hạt nhũ quyết định tính chất của sản phẩm chất tạo màng phủ, kích thước càng nhỏ càng tốt. Loại và nồng độ chất nhũ hoá có vai trò rất quan trọng ảnh hưởng trực tiếp đến kích thước hạt, độ trong, màu sắc của sản phẩm nhũ tương [45].

Chất nhũ hóa là chất làm giảm sức căng bề mặt của các pha trong hệ và từ đó duy trì được sự ổn định cấu trúc của hệ nhũ tương. Trong cấu trúc phân tử của chất nhũ hóa có cả phần ưa nước và phần ưa dầu, được sử dụng nhằm tạo sự ổn định của hệ keo phân tán trong pha liên tục bằng cách hình thành một bề mặt điện tích trên nó. Đồng thời nó còn làm giảm sức căng bề mặt của các giọt phân tán từ đó giảm được năng lượng hình thành các giọt trong hệ.

Mỗi loại chất nhũ hóa có các tính năng riêng được xác định bởi các đặc tính phân tử và môi trường mà chất nhũ hóa đó hoạt động. Điều quan trọng cần lưu ý là các chất nhũ hóa thương mại khác nhau đáng kể về chi phí, mức độ sử dụng, tính tương thích thành phần và tính dễ sử dụng. Do đó, không có chất nhũ hóa nào phù hợp cho mọi ứng dụng và cần phải chọn chất nhũ hóa phù hợp nhất cho từng hệ nhũ tương [44]. Thông thường các chất nhũ hóa dùng trong tạo màng polyme tự nhiên đa số là axit béo, ester của axit béo, rượu, ..., trong đó các axit béo như stearic, lauric hoặc oleic thường được sử dụng làm chất nhũ hóa trong các lớp phủ ăn được như HPMC/Sh, HPMC/BW dùng trong bảo quản trái cây, để khắc phục độ giòn và tạo độ bóng cao cũng như tạo kích thước các hạt lipid nhỏ trong hệ nhũ [17, 46].

#### ***1.2.5. Phụ gia kháng khuẩn và tinh dầu kháng khuẩn***

Hiện nay, xu hướng kết hợp thêm các phụ gia kháng khuẩn tự nhiên vào màng phủ ăn được chưa được phổ biến, đồng thời, việc chế tạo màng polyme tự nhiên ăn được kết hợp phụ gia kháng khuẩn cần đảm bảo được tính chất kháng khuẩn (vi khuẩn

và các loại nấm, men gây bệnh) cũng như duy trì được các chỉ tiêu cảm quan và chất lượng của quả trong suốt quá trình bảo quản.

Chất kháng khuẩn là các phụ gia được sử dụng để kiểm soát sự suy giảm sinh học và ức chế sự phát triển của vi sinh vật, bao gồm cả vi sinh vật gây bệnh. Có một số nhóm hợp chất kháng khuẩn có khả năng kết hợp vào màng ăn được, bao gồm các tác nhân hóa học, chiết xuất tự nhiên và men vi sinh [47, 48].

**Bảng 1.2. Phân loại các hợp chất kháng khuẩn**

STT	Tính chất	Chất kháng khuẩn	Chủng khuẩn kháng	Ứng dụng
1	Tác nhân hóa học [39, 49]	Axit sorbic và muối sorbat	<i>S.aureus</i> , <i>E.coli</i> , <i>P.aeruginosa</i>	Sữa, bánh mì, rau củ
		Axit acetic	<i>P.aeruginosa</i> , <i>S.epidermidia</i> , <i>S.aureus</i>	Sữa chua, sữa, thịt
2	Probiotic [50]	<i>B. lactis Bb-12</i>	<i>E.coli</i> , <i>S.aureus</i> , <i>S.typhimuriummurium</i> , <i>L. monocytogenes</i>	Táo, đu đủ
		<i>L. plantarum</i>		
3	Chiết xuất tự nhiên [51, 52]	Tinh dầu	<i>E.coli</i> , <i>S.aureus</i> , <i>S.typhimuriummurium</i> , <i>L. monocytogenes</i> , <i>Salmonella spp.</i> , ...	Trái cây, rau củ
		Gia vị		

Hiện nay các phụ gia kháng khuẩn có nguồn gốc tự nhiên đang được sử dụng phổ biến và rộng rãi như: trà xanh, tinh dầu sả, tinh dầu nghệ, tinh dầu chanh, tinh dầu tỏi,... đều được áp dụng được trên một số loại trái cây. Việc thêm các phụ gia kháng khuẩn tự nhiên còn cải thiện được khả năng chống oxy hóa, kiểm soát sự mất độ ẩm, làm chậm quá trình bị thâm của rau quả, không làm ảnh hưởng đến hương vị của quả, thân thiện với môi trường, dễ phân hủy sinh học [53].

**Bảng 1.3. Tính chất và lĩnh vực sử dụng của tinh dầu có nguồn gốc tự nhiên**

Tinh dầu	Chủng vi sinh vật kháng	Màng polyme	Ứng dụng
Thymol [52, 54]	<i>S.aureus</i> , <i>S.typhimurium</i> , <i>E.coli</i> , nấm mốc, <i>L.monocytogenes</i> , <i>K.pneumoniae</i> , <i>Salmonella spp</i> , ...	– HPMC – Chitosan	Quýt, dâu
Oregano [51, 55, 56]	<i>E.coli</i> , <i>S.aureus</i> , <i>Salmonella</i> <i>typhimurium</i> , <i>L.monocytogenes</i> .	– HPMC – Chitosan	Quýt, mận
Đinh hương [54, 55]	<i>E.coli</i> , <i>S.aureus</i> , <i>Ps. aeruginosa</i> , <i>K.pneumoniae</i> , <i>L.monocytogenes</i> , ...	– Chitosan – Váng sữa	Chanh
Quế [54]	<i>E.coli</i> , <i>S.aureus</i> , <i>Salmonella spp</i> , <i>K.pneumoniae</i> , <i>S.epidermidis</i> , ...	– Chitosan – Váng sữa	Chanh
Chè [54]	<i>Fusarium</i> , <i>Pyrenophora</i> , <i>Candida</i> , <i>L.innocua</i> , <i>P.italicum</i>	– Chitosan – HPMC	Các loại rau lá
Sả [54]	<i>Salmonella spp.</i> , <i>B.subtilis</i> , <i>E.coli</i> , <i>S.pneumonia</i> , <i>S.aureus</i> , nấm <i>A.niger</i>	– HPMC, – Sodium – Caseinate	Táo, chuối, nho

Khả năng kháng khuẩn của tinh dầu phụ thuộc vào thành phần hóa học, các nhóm chức trong cấu trúc tinh dầu và tỷ lệ phần trăm tương đối của các thành phần terpenoid cấu thành tinh dầu. Các tinh dầu như Oregano, Thymol chứa các hợp chất phenolic nên có hoạt tính kháng khuẩn mạnh do bản chất kỵ nước cho phép chúng tích tụ trong màng tế bào vi khuẩn, làm xáo trộn cấu trúc này và tăng cường sự rò rỉ các thành phần nội bào. Trong đó, quá trình bất hoạt hệ enzyme trong tế bào vi khuẩn của nhóm –OH trong phân tử tinh dầu đã được nghiên cứu chứng minh. Nhóm –OH có khả năng tương tác với thành tế bào dẫn đến rò rỉ các thành phần nội bào, thay đổi các acid béo và phospholipids và suy giảm năng lượng cần thiết cho quá trình tổng hợp vật chất di truyền. Vị trí nhóm –OH và sự hiện diện của các điện tử được định vị trong cấu trúc tinh dầu đóng vai trò quan trọng trong việc quyết định khả năng ức chế vi khuẩn của tinh dầu [57]. Bên cạnh đó, tinh dầu Thymol và tinh dầu Oregano (chủ yếu là Carvacrol) là các tinh dầu giàu hợp chất phenolic với khả năng chèn vào hai lớp phospholipids của thành tế bào vi khuẩn, nơi chúng liên kết với protein và cản trở các hoạt động chức năng bình thường [58].

– Tinh dầu Thymol:

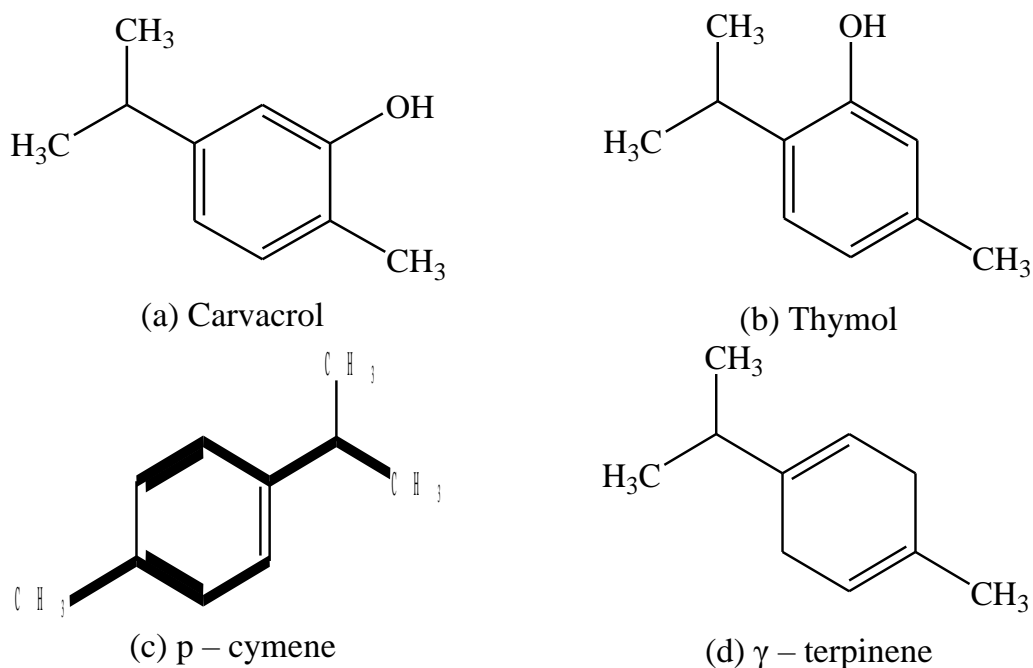
+ Tên gọi theo IPMP là 2 – isopropyl – 5 – methylphenol ( $C_{10}H_{14}O$ ), là một dẫn xuất phenol monoterpeneoid tự nhiên của cymene, đồng phân với carvacrol, được tìm thấy trong dầu của cỏ xạ hương và chiết xuất từ *Thymus Vulgaris* thực vật có nguồn gốc từ Tây Địa Trung Hải đến miền Nam Italia; ở Đà Lạt và Sa Pa, Việt Nam.

Bao gồm các thành phần chính như sau: 42.72% Thymol; 20.14% p – cymene; 12.63%  $\gamma$  – terpinene; 4.02% Linalool và 3.17% Carvacrol [51, 52].

+ Là chất lỏng có một mùi thơm dễ chịu và tính sát trùng mạnh, hợp chất phenolic có thể liên kết với protein của vi khuẩn, dẫn đến sự phân rã màng tế bào và tính thấm, do đó làm cho nó trở thành một chất kháng khuẩn phổ rộng. Có tác dụng kháng khuẩn ở vi khuẩn Gram dương (*S.aureus*) và Gram âm (*E.coli*) cũng như khả năng tương thích tế bào của Thymol đã được đánh giá. Carvacrol, cinnamaldehyd và thymol thể hiện các hoạt động kháng khuẩn in vitro cao nhất đối với *E.coli*, *S.aureus* và nấm mốc với sự phá vỡ màng của cơ chế diệt khuẩn được xác định: ức chế sự tăng trưởng bằng cách giảm sự hấp thu glucose của tế bào. Thymol còn có khả năng kháng nấm dựa vào khả năng thay đổi hình thái của sợi nấm từ đó làm giảm đường kính của sợi nấm.

– Tinh dầu Oregano:

+ Được chưng cất từ lá khô của cây Oregano – thuộc họ *Lamiaceae*, loài phổ biến nhất là *Origanum Vulgare*, có nguồn gốc từ vùng Địa Trung Hải. Tinh dầu Oregano có màu vàng đậm và hương thơm nồng, được chiết xuất trong nước nóng hoặc lạnh hoặc ethanol. Là chất lỏng kỵ nước có chứa các hợp chất thơm dễ bay hơi và hàm lượng cao các hợp chất phenolic bao gồm: Thymol (35.0%), Carvacrol (32.0%),  $\gamma$  – terpinene (10.5%), p – cymene (9.1%) và  $\alpha$  – terpinene (3.6%) nên có đặc tính chống oxy hóa mạnh và đặc tính kháng khuẩn [51, 52].



**Hình 1.5. Công thức cấu tạo các thành phần của tinh dầu Oregano [51]**

+ Tinh dầu Oregano có phổ kháng khuẩn rất rộng, bao gồm cả vi khuẩn (*L.monocytogenes*, *S.typhimurium*, *E.coli* O157:H7, *A.baumannii*, ...), nấm



(*Aspergillus spp.* và *Candida spp.*) và ký sinh trùng (*B.hominis*, *E.hartmanni* và *E.nana*) [55, 59]. Có khả năng chống oxy hóa mạnh nhất với tác dụng vượt trội trong việc ngăn chặn quá trình oxy hóa chất béo nhờ hàm lượng cao của thymol và carvacrol. Các loại tinh dầu oregano đã được báo cáo có chứa các hợp chất hoạt tính sinh học cao có tác dụng diệt côn trùng cũng như hứa hẹn tác dụng kháng khuẩn chống lại vi khuẩn gây hư hỏng thực phẩm [59].

Các loại tinh dầu giàu hợp chất phenolic (Oregano, Thymol, sả chanh, quế, bạc hà, húng quế, hương nhu,...) đã được báo cáo là có phổ rộng hoạt động kháng khuẩn và có đặc tính chống oxy hóa. Các hợp chất này có khả năng phân hủy màng ngoài của vi khuẩn gram âm, giải phóng lipopolysaccharide và tăng tính thấm của màng tế bào chất. Vi khuẩn gram dương nhạy cảm hơn một chút với tinh dầu so với vi khuẩn gram âm. Ưu điểm chính của việc kết hợp chất kháng khuẩn là tốc độ khuếch tán của các chất chống vi khuẩn có thể bị chậm lại. Do đó, màng ăn được có thể kéo dài thời hạn sử dụng của sản phẩm bằng cách giữ nồng độ cao của các thành phần hoạt động trên bề mặt sản phẩm [60].

Theo kết quả nghiên cứu của Emiroglu và cộng sự, cả hai loại tinh dầu Oregano và Thymol cho hoạt tính kháng khuẩn tốt đối với các chủng khuẩn *S.aureus*, *E.coli*, *E.coli O157:H7*, *P.aeruginosa*, *L.plantarum*. Tuy nhiên, khả năng kháng khuẩn của Thymol và Oregano gần như giống nhau và thay đổi tùy theo chủng khuẩn. Dựa vào bảng kết quả, có thể thấy chủng *E.coli O157:H7* được không chế hiệu quả nhất bởi tinh dầu Oregano và Thymol. Điều này được giải thích dựa trên sự tương tác giữa thành phần Carvacrol có trong Oregano và Thymol với màng ngoài của vi khuẩn và phá vỡ lớp màng này [60].

Hiện nay, xu hướng trong công nghiệp thực phẩm là thay thế các phụ gia tổng hợp bằng các hợp chất thiên nhiên, đặc biệt trong lĩnh vực bảo quản thực phẩm. Chính vì vậy, sự phát triển nghiên cứu các màng polyme sinh học tận dụng các nguồn nguyên liệu tự nhiên và sẵn có (HPMC, shellac, sáp ong, ...) kết hợp với các chất kháng khuẩn tự nhiên là một trong những công nghệ mang tính hứa hẹn cao nhằm đảm bảo chất lượng và độ an toàn của các sản phẩm thực phẩm trong quá trình bảo quản [55].

### **1.3. Ứng dụng màng tổ hợp trên cơ sở HPMC để bảo quản rau quả tươi sau thu hoạch trong và ngoài nước**

#### **1.3.1. Nguyên nhân gây hư hỏng rau quả tươi sau thu hoạch**

Hầu hết quá trình suy giảm khối lượng và chất lượng của rau quả tươi đều diễn ra trong giai đoạn từ khi thu hoạch đến khi tiêu thụ. Ước tính tỷ lệ tổn thất rau quả sau thu hoạch do hư hỏng có thể lên tới 20÷80%. Nguyên nhân là do trái cây sau thu

hoạch vẫn là những tế bào sống và vẫn tiếp tục các hoạt động hô hấp và trao đổi chất thông qua một số quá trình biến đổi như: biến đổi sinh hóa, biến đổi vật lý và biến đổi hóa học,... làm cho quả nhanh chín, nhanh già, nhũn dần tới hư hỏng nếu không áp dụng biện pháp đặc biệt để làm chậm các quá trình này.

#### ***1.3.1.1. Quá trình chín và thời hạn sử dụng***

Quá trình chín là một quá trình thoái hóa được điều chỉnh nội sinh dần đến hỏng và thối rữa không thể dừng lại nhưng có thể làm chậm lại. Trong khi hư hỏng và thối rữa làm tổn thất sau thu hoạch thì quá trình chín gây ra tổn thất còn cao hơn rất nhiều. Trong quá trình chín, sản phẩm dễ bị tổn thương do nấm tấn công. Tất cả các hormone chính ở thực vật bao gồm: auxin, gibberela, cytokinin, đặc biệt là ethylen, đều gây ảnh hưởng đến một trong các quá trình chín và lão hoá.

Lúc bắt đầu chín hormone sản sinh ethylene sẽ hoạt hóa một số phản ứng hóa sinh. Một trong số các phản ứng đó sẽ tạo thành enzyme polygalacturonase, enzyme này xúc tác cho phản ứng thủy phân cắt đứt liên kết (1,4) – glycoside của các axit galacturonic của phân tử pectin làm cho quả mềm hơn [61].

#### ***1.3.1.2. Hô hấp***

Hô hấp là quá trình trao đổi chất quan trọng nhất diễn ra trong bất kỳ tế bào sống nào. Mặc dù mối quan hệ chính xác giữa hô hấp và thời hạn sử dụng đã không được cụ thể hóa ở phạm vi nhất định, nhưng tỷ lệ hư hỏng của sản phẩm liên quan đến tốc độ hô hấp của chúng. Sản phẩm có tốc độ hô hấp thấp như táo, hành tây, khoai tây, cà rốt,... có thể bảo quản lâu hơn, trong khi các sản phẩm hô hấp nhanh như: dâu tây, nấm,... có thời hạn bảo quản ngắn. Như vậy sản phẩm trồng trọt có thể phân loại vào các nhóm khác nhau về khả năng bảo quản theo tốc độ hô hấp của chúng [62].

Do tốc độ hô hấp là một chỉ số quan trọng của quá trình trao đổi chất của sản phẩm sau thu hoạch, các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ này sẽ được xem xét chính trong quá trình bảo quản rau quả tươi sau thu hoạch. Nhiều công nghệ bảo quản sản phẩm tươi liên quan đến hô hấp nhờ điều khiển điều kiện môi trường (ví dụ: nhiệt độ thấp và khí quyển biến đổi O<sub>2</sub> thấp và CO<sub>2</sub> cao) [63].

Cà chua là một loại quả có đỉnh hô hấp. Khi nhiệt độ càng cao thì quá trình hô hấp của cà chua càng tăng dẫn đến các quá trình sinh hóa xảy ra trong cà chua càng mạnh. Ngoài ra độ ẩm cũng ảnh hưởng mạnh đến quá trình thoát hơi nước của cà chua. Độ ẩm không khí càng cao thì quá trình thoát hơi nước của cà chua xảy ra càng chậm do đó cà chua sẽ giữ tươi được lâu hơn, song cũng là môi trường thích hợp cho nấm bệnh và côn trùng xâm nhập và phát triển gây hư hỏng cà chua.

### **1.3.1.3. Hao hụt do thoát hơi nước**

Sự thoát hơi nước của quả sau thu hoạch là một hoạt động sinh lý bình thường nhưng không có lợi. Sự thoát hơi nước không chỉ làm giảm khối lượng tự nhiên mà còn ảnh hưởng đến trạng thái và giá trị dinh dưỡng của quả. Lượng nước giảm nhiều dẫn đến hiện tượng quả bị héo, giảm sức đề kháng và mất giá trị thương phẩm.

Mất nước có thể gây ra những thay đổi không mong muốn về ngoại quan như: héo, làm mềm tế bào, hao hụt trọng lượng, và làm thay đổi hương vị. Mất nước làm tăng tốc độ lão hóa. Hầu hết rau quả không còn khả năng thương mại hóa khi chúng bị mất đi 5÷10% khối lượng tươi. Áp suất hơi nước trên bề mặt sản phẩm thường gần bằng áp suất hơi nước bão hòa tại nhiệt độ nhất định, trong khi trong không khí bảo quản áp suất hơi nước sẽ thấp hơn so với hơi bão hòa. Vì nhiều yếu tố có liên quan đến thoát hơi, một thuật ngữ tổng quan gọi là “hệ số thoát hơi nước” được sử dụng trong thực tế để định lượng quá trình thoát hơi nước [64].

Khi bảo quản quả sẽ xảy ra hiện tượng hao hụt khối lượng tự nhiên. Nguyên nhân của hiện tượng này là do quá trình bay hơi nước và tổn hao các chất hữu cơ trong khi hô hấp. Sự giảm khối lượng tự nhiên bao gồm sự bay hơi nước chiếm 75 – 85% và tổn hao các chất hữu cơ trong quá trình hô hấp là 15 – 25%.

### **1.3.1.4. Sự xâm nhập của vi sinh vật gây bệnh**

Bệnh thối hồng do nấm *Fusarium solani*: quả cà chua bị bệnh trở nên mềm, thâm, sũng ướt. Ngoài vỏ có một lớp lông tơ từ màu trắng, chuyển sang màu hồng.

Bệnh do nấm *Phytophthora infestans*: trên quả xuất hiện những đốm nâu lớn rồi lan ra khắp quả. Thịt quả trở nên rắn và không ăn được. Khi ngoài trời xuất hiện lông tơ màu trắng của bộ phận mang bào tử nấm.

Chanh bị thối hồng trong thời gian bảo quản chủ yếu là do vi sinh vật gây nên. Chanh có hàng chục loại nấm kí sinh trên quả. Nhưng trong thực tế chỉ có vài loài đã gây ra đến trên 90% thiệt hại thường thấy. Trong đó phải kể đến *Penicillium italicum* gây ra bệnh mốc lam, *Penicillium digitatum* gây ra bệnh mốc lục, *Phytophthora citrophthora* gây ra bệnh thối nâu, *Diplodia natalensis* gây ra bệnh thối ở cuống và núm quả, *Sclerocinia sclerorum* gây ra bệnh thối ướt, ... [65].

### **1.3.1.5. Rối loạn sinh lý**

Sản phẩm tươi thường bị các rối loạn sinh lý khác nhau có nguồn gốc từ việc tiếp xúc với nhiệt độ không mong muốn, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> thấp (<1%), CO<sub>2</sub> cao (>12%) và sự mất cân bằng dinh dưỡng. Trong số các điều kiện môi trường bất lợi gây ra rối loạn sinh lý, bảo quản ở nhiệt độ quá thấp thường hay gặp nhất [66].

Cà chua xanh rất mẫn cảm với lạnh dưới 10°C. Cà chua chín ít mẫn cảm với lạnh nên có thể bảo quản ở nhiệt độ 10 – 13°C, cà chua hồng nhạt có thể bảo quản ở nhiệt độ 5°C, quả chín đỏ có thể bảo quản ở nhiệt độ 2 – 5°C.

#### **1.3.1.6. Tổn thương cơ học**

Tổn thương cơ học đối với sản phẩm tươi có thể hạn chế khả năng thương mại hóa. Thậm chí va đập nhẹ cũng có thể gây ra và thúc đẩy sự suy giảm chất lượng do gia tăng hô hấp và tạo ethylene, làm thúc đẩy các phản ứng oxy hóa không mong muốn và làm cho các sản phẩm dễ bị nhiễm khuẩn. Hao hụt do xử lý rau quả tươi có thể xảy ra trong quá trình thu hoạch, vận chuyển, đóng gói và bảo quản sau thu hoạch. Các vết thâm có thể xảy ra do cát và va đập. Để kiểm soát thiệt hại do xử lý sau thu hoạch, quy trình xử lý cũng như bao gói phù hợp để bảo vệ chống va đập và rung lắc là rất cần thiết [67].

#### **1.3.2. Các phương pháp bảo quản rau, quả tươi thông dụng**

– Bảo quản trong môi trường nhiệt độ thấp, độ ẩm cao: Là phương pháp phổ biến nhất để hạn chế cường độ hô hấp của rau quả và vi sinh vật gây thối hỏng. Nhược điểm của phương pháp là nhiệt độ yêu cầu kiểm soát phải phù hợp với sinh lý của từng nhóm rau quả, đảm bảo không gây tổn thương lạnh cho sản phẩm, đặc biệt là đối với rau quả nhiệt đới. Đồng thời, phương pháp bảo quản lạnh còn chưa kinh tế cho các nước nghèo do vốn đầu tư và chi phí năng lượng cao [68].

– Bảo quản bằng hóa chất: Dựa vào tác dụng diệt nấm mốc của một số chất diệt nấm, ví dụ benomil (benlat), carbendazim, topsin, funginex, rovril (iprodione),... Hiện nay, hầu hết các chất này đều bị cấm hoặc khuyến cáo không nên sử dụng sau thu hoạch cho rau quả tươi vì để lại dư lượng gây ảnh hưởng tới sức khỏe người tiêu dùng và tác hại đến môi trường. Các chất diệt nấm hóa học trên nếu sử dụng phải là những chất ít độc hại và phải được phép của quốc gia và quốc tế

– Bảo quản bằng chất hấp thụ khí ethylene và 1 – MCP: Sử dụng chất hấp thụ khí ethylene đặt trong môi trường bảo quản rau quả tươi. Chất hấp thụ phổ biến nhất dựa vào khả năng khử của KMnO<sub>4</sub> chuyển C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O. Chất khử này được dung nạp trong chất mang là loại chất hấp thụ bề mặt lớn, thông thường là aluminium hay zeolite. Kỹ thuật này dễ thực hiện, giá thành thấp nhưng hiệu quả không cao và chỉ hiệu quả với một số loại rau quả, cần kết hợp với phương pháp khác. Để hạn chế tác dụng của ethylene, 1 – MCP (methylcyclopropen) cũng được sử dụng. Với một lượng rất nhỏ (ppb) 1 – MCP có thể ức chế ethylene làm dừng các quá trình biến đổi sinh hóa của rau quả. Hiện nhiều nước vẫn đang tiếp tục nghiên cứu đặc biệt là về tính an toàn của 1 – MCP.

– Bảo quản bằng bao gói biến đổi khí (MAP) và kiểm soát khí (CA): Dựa trên nguyên tắc thay đổi thành phần khí trong môi trường bảo quản đáp ứng nồng độ khí carbonic cao và oxy thấp làm giảm cường độ hô hấp và làm chậm quá trình già hóa giúp kéo dài thời gian bảo quản. Hiện đã có nhiều nghiên cứu và công thức thành phần khí thích hợp cho nhiều loại rau quả khác nhau. Tuy nhiên, để đạt được hiệu quả cao, cần tính toán chính xác mối quan hệ giữa cường độ hô hấp và nồng độ khí yêu cầu. Việc áp dụng đòi hỏi kỹ thuật cao và thường yêu cầu kết hợp với nhiệt độ thấp. Bên cạnh các hạn chế nêu trên, chi phí đầu tư cao vẫn là lý do chủ yếu của việc thiếu khả thi phổ cập công nghệ này tại nhiều nước đang phát triển.

– Bảo quản bằng kỹ thuật bao gói kín riêng từng quả (SIT): Là một dạng biến thể của phương pháp MAP. Kỹ thuật bao gói bằng túi chất dẻo kín và sát bề mặt quả rất có hiệu quả chống mất nước, có thể sử dụng hiệu quả cho các loại quả có múi như cam, bưởi. Nhược điểm lớn nhất là rất dễ mắc nấm mốc gây thối hỏng, hô hấp yếm khí. Ngoài ra, giá thành thường cao do tốn nhiều chi phí nhân công, đồng thời cần xem xét về vấn đề rác thải cho môi trường [69].

– Bảo quản bằng phương pháp phủ màng bề mặt:

Tương tự với kỹ thuật túi màng phim chất dẻo (SIT), kỹ thuật phủ màng là tạo ra một dịch lỏng dạng composite, colloid hoặc nhũ tương rồi phủ lên bề mặt từng quả (hoặc rau ăn quả, rau ăn củ) riêng rẽ bằng cách phun, nhúng, xoa. Khi dịch lỏng khô đi tạo ra một lớp màng mỏng gần như trong suốt trên quả. Nhờ tính chất bán thấm điều chỉnh khí và hơi nước của màng mà quả được giữ tươi lâu hơn. Màng phủ làm giảm tổn thất khối lượng và làm chậm sự nhăn nheo của quả do hạn chế quá trình mất nước. Màng phủ có thể tạo ra vùng vi khí quyển điều chỉnh xung quanh quả do đó làm thay đổi sự trao đổi khí với không khí xung quanh. Như vậy, về bản chất kỹ thuật màng bán thấm cũng là một dạng của phương pháp MA. Phương pháp này hạn chế được nguy cơ rác thải cho môi trường [5]. Việc sử dụng màng phủ trên rau quả đã tạo ra các lợi ích như:

+ Làm giảm tổn thất khối lượng, giảm biến dạng hình thức do mất nước, giảm trao đổi khí (giảm  $O_2$ , tăng  $CO_2$ ) dẫn tới làm chậm quá trình chín, tăng độ tươi của rau quả và duy trì chất lượng quả.

+ Thay thế cho màng sáp tự nhiên trên mặt quả, cải thiện hình thức nhờ lớp màng bóng láng, ức chế vi sinh vật phát triển trên bề mặt rau quả và phòng ngừa tổn thương cơ học và nhiễm bệnh trong vận chuyển.

Về bản chất, phương pháp tạo màng giống phương pháp bao gói khí quyển điều chỉnh (MAP), tức là có thể đạt được hiệu quả bảo quản của phương pháp đó. Ngoài ra còn có các ưu điểm nổi bật như sau:

+ Dễ sử dụng do kỹ thuật đơn giản, không yêu cầu nhân lực trình độ cao, dễ dàng kết hợp với các phương pháp bảo quản khác, có thể phối chế vào màng các hoạt chất theo ý muốn, công nghệ không đắt tiền và thân thiện môi trường vì không tạo ra chất thải trong khâu sử dụng.

+ Dễ dàng cơ giới hóa khâu sử dụng như trong hệ thống nhà sơ chế bảo quản (packinghouse), chế phẩm phù hợp với quy mô sản xuất công nghiệp vì có thể phù hợp cho sản xuất tập trung và quy mô hộ/liên hộ.

### ***1.3.3. Một số yêu cầu đối với màng ăn được dùng để bảo quản rau quả***

Nhiều năm qua, rất nhiều vật liệu tổ hợp ăn được đã được kiểm định khả năng chống lại các tác hại của oxy và độ ẩm, từ đó kéo dài thời hạn sử dụng của sản phẩm. Tuy nhiên, màng và lớp phủ ăn được vẫn còn một số vấn đề cần tiếp tục nghiên cứu như: cảm quan và an toàn thực phẩm, chi phí và sự thiếu kiến thức cũng như thiết bị.

#### ***1.3.3.1. Cảm quan***

Các màng ăn được khi phủ lên thực phẩm sẽ tạo ra một lớp trong suốt hoặc có màu trắng sữa. Tuy nhiên, khách hàng thường có xu hướng ưa chuộng những lớp phủ trong suốt, gần như không màu và không có mùi lạ gây ảnh hưởng đến mùi của sản phẩm. Bên cạnh đó, lớp phủ cần phải đảm bảo được độ bám dính trên bề mặt thực phẩm để tránh bong tróc trong quá trình vận chuyển gây mất ngoại quan. Một màng phủ ăn được lý tưởng còn cần phải đảm bảo không chứa các chất độc hại, các chất có khả năng gây dị ứng hay không tiêu hóa khi tiêu thụ [70].

#### ***1.3.3.2. An toàn thực phẩm***

Trong những năm gần đây việc nghiên cứu về các màng và lớp phủ ăn được đang phát triển do nhu cầu của con người đối với thực phẩm chế biến tăng lên. Các lớp phủ ăn được có thể được làm từ nguyên liệu được coi là GRAS, chẳng hạn như protein, lipid, dẫn xuất xenlulozơ, tinh bột và các polysacarit khác. Màng và lớp phủ ăn được sản xuất từ các polyme tự nhiên có thể phân hủy sinh học và có thể được sử dụng làm vật liệu đóng gói, an toàn cho người sử dụng. Các nghiên cứu về việc sử dụng màng ăn được làm vật liệu đóng gói vẫn tiếp tục do các màng này có tiềm năng nâng cao chất lượng, an toàn thực phẩm và thời hạn sử dụng của sản phẩm, bảo vệ sản phẩm thực phẩm khỏi quá trình oxy hóa và hư hỏng do vi sinh vật [19]. Vì màng ăn được vừa là một thành phần thực phẩm vừa là vật liệu đóng gói, nên chúng đáp ứng được khả năng không gây ô nhiễm, đơn giản, không độc hại, kháng khuẩn.

### **1.3.3.3. Chi phí**

Kinh tế chính là một trong những yếu tố chính thúc đẩy sự lựa chọn giữa màng phủ ăn được và màng phủ tổng hợp. Vì vậy, các lớp phủ làm từ polyme tự nhiên thường có giá đắt hơn do có thể áp dụng trực tiếp lên bề mặt thực phẩm. Bên cạnh đó, các vật liệu tổng hợp ăn được thường có khả năng phân hủy nhanh hơn nhiều lần.

Một mục đích chính khác của sử dụng màng và lớp tráng là để bảo vệ sản phẩm thực phẩm khỏi thiệt hại về sinh học, hóa học và rối loạn sinh lý. Các sản phẩm đóng gói đáp ứng các yêu cầu này là vật liệu polyme đã được sử dụng trong ngành công nghiệp sản xuất thực phẩm từ 50 năm trước. Những vật liệu này có giá thành phải chăng, an toàn, linh hoạt và đa năng. Nhu cầu trên thế giới đối với những vật liệu như vậy đang tăng theo cấp số nhân, lượng sản xuất hiện tại là khoảng 180 triệu tấn hàng năm.

### **1.3.4. Bảo quản rau quả tươi bằng màng polyme sinh học trên cơ sở HPMC**

Trên thế giới, việc nghiên cứu chế tạo các màng tổng hợp trên cơ sở HPMC ứng dụng trong bảo quản rau quả sau thu hoạch cũng thu hút được nhiều sự quan tâm.

Sánchez–González. L. và cộng sự đã báo cáo rằng các màng HPMC có chứa chitosan, tinh dầu cây trà và cam bergamot đã cải thiện khả năng thấm hơi nước của màng và thể hiện tác dụng ức chế sự tăng trưởng đáng kể đối với các chủng khuẩn. Tuy nhiên, sự kết hợp này làm giảm độ trong suốt, độ bóng và màu sắc của màng cũng như quả nho sau khi bảo quản bị ảnh hưởng đến hương vị tự nhiên [71].

Choi và cộng sự đã tiến hành nghiên cứu tính chất cũng như đánh giá khả năng kháng khuẩn của màng phủ HPMC kết hợp với tinh dầu Oregano và cam bergamot để kéo dài thời hạn sử dụng của mận. Kết quả cho thấy là lớp phủ HPMC chứa 2% Oregano có hiệu quả trong việc giảm tốc độ hô hấp, giảm sản sinh ethylene, giảm hao hụt khối lượng, giảm thay đổi màu sắc và làm mềm trái, duy trì độ tươi của mận [56].

Silvia và cộng sự đã tiến hành thử nghiệm bảo quản cam Valencia bằng chế phẩm tạo màng ăn được với thành phần chính là HPMC được bổ sung thêm các thành phần kỵ nước và chất bảo quản có tính kháng nấm. Cam được phủ chế phẩm tạo màng, sau đó bảo quản lạnh ở 5°C trong thời gian 60 ngày, kết quả cho thấy quả cam vẫn giữ được độ săn chắc, hương vị ít bị biến đổi. Tuy nhiên tỷ lệ mất nước của quả vẫn còn cao và độ căng bóng trên bề mặt vỏ quả giảm [29].

Barreto TA. và cộng sự đã nghiên cứu hiệu quả của lớp Chitosan ăn được và tinh dầu Origanum Valgare trong việc duy trì chất lượng của quả cà chua cherry trong thời gian tồn trữ ở điều kiện thường (25°C, 12 ngày) và lạnh (12°C, 24 ngày). Chế

phẩm cho thấy làm giảm tỷ lệ mốc đen và thối mềm gây ra bởi những loại nấm này trong quả cà chua. Kết thúc bảo quản, cà chua được bao màng ở nhiệt độ phòng và nhiệt độ lạnh có độ cứng cao hơn ( $> 2N/mm$ ) và giảm hao hụt thấp hơn ( $> 2\%$ ) so với cà chua không phủ màng [72].

Trong nghiên cứu của tác giả Sana Asrar về cải tiến tính năng của màng tổ hợp HPMC/Shellac với chất xúc tác axit cho thấy sử dụng axit citric, axit oleic, axit lauric không những làm giảm sự hao hụt khối lượng, giảm sự biến đổi chất dinh dưỡng mà còn có thể chống lại ảnh hưởng của vi sinh vật tác dụng lên quả. Đồng thời việc thêm axit citric vào màng tổ hợp còn cải thiện được khả năng chống oxy hóa, kiểm soát sự mất độ ẩm, làm chậm quá trình bị thâm của rau quả, không làm ảnh hưởng đến hương vị của quả, vật liệu xanh thân thiện với môi trường, dễ phân hủy sinh học [73].

Kết quả nghiên cứu của Jae Yeol Lee và cộng sự cho thấy khi kết hợp tinh dầu Oregano với hàm lượng 5.0% (v/v) vào màng HPMC tăng độ giãn dài khi đứt, giảm độ bền kéo đứt, cải thiện tính chất cản ẩm của màng. Đặc biệt, màng HPMC/O có khả năng kháng các chủng khuẩn như *S.aureus*, *L.monocytogenes*, *E.coli* và *S.typhimurium* với đường kính vòng kháng khuẩn tăng theo hàm lượng tinh dầu bổ sung [55].

Nhóm tác giả Ploy Klangmuang và Rungsinee Sothornvit tiến hành nghiên cứu về ảnh hưởng của loại chất nhũ hóa đến tính năng của màng tổ hợp HPMC/BW trong bảo quản quýt “Ortanique” và kết luận rằng: kết hợp OA vào màng cho phần trăm hao hụt khối lượng quả thấp hơn so với SA và PA do màng OA tạo thành có độ bền dẻo, linh hoạt và dễ thay đổi để thích ứng với các thay đổi của quả trong quá trình bảo quản, từ đó cho hiệu quả bảo quản quả tốt hơn [17].

Nhóm tác giả này cũng công bố rằng, màng HPMC/BW với hàm lượng BW là 20g/100g (tính theo hàm lượng chất khô không bay hơi) cho thấy hiệu quả khi bảo quản mận “Angeleno” ở nhiệt độ lạnh. Màng phủ tạo thành có tính chất cơ học tốt đã giúp làm chậm quá trình chín, giảm thiểu mức độ hao hụt khối lượng, cải thiện chất lượng cảm quan và độ chắc của quả [11].

Chế phẩm HPMC/BW hay HPMC/sáp Carnauba đã kéo dài được thời gian bảo quản và giữ được màu sắc táo trong suốt quá trình bảo quản [74]. Tuy nhiên, màng có khả năng chống nước kém, màng tổ hợp chưa có khả năng kháng các loại vi khuẩn và hạn chế sự thối hỏng do vi sinh vật trong quá trình bảo quản còn kém. Chính vì vậy, để khắc phục những hạn chế trên, các phụ gia kháng khuẩn tự nhiên được bổ sung vào màng do các chất này không phát huy hết tác dụng khi sử dụng riêng.



### ***1.3.5. Tình hình nghiên cứu về bảo quản rau quả tươi bằng màng polyme sinh học ở Việt Nam***

Trước nhu cầu bức thiết về công nghệ bảo quản sau thu hoạch, từ lâu đã có nhiều công trình nghiên cứu trong nước nhằm tìm ra cách thức bảo quản rau quả có hiệu quả và phù hợp với điều kiện Việt Nam. Các phương pháp bảo quản truyền thống tuy rằng có hiệu quả nhưng chỉ hạn chế ở quy mô nhỏ, mặt khác lại bộc lộ một số nhược điểm khó có thể khắc phục khi triển khai ở quy mô lớn. Cũng theo xu hướng hiện nay trên thế giới, các nghiên cứu trong nước đang đi theo hướng sử dụng khí quyển biến đổi (MA) mà nổi bật là hai phương pháp: bao gói khí quyển biến đổi sử dụng màng chất dẻo và lớp phủ ăn được.

Đối với lớp phủ ăn được, nhiều đơn vị trong nước đã tiến hành chế tạo và triển khai vật liệu này như Đại học Nông lâm Thành phố Hồ Chí Minh, Viện Công nghệ sau thu hoạch, Phòng Polyme được phẩm Viện Hóa học – Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, Viện nghiên cứu cây ăn quả miền Nam, Viện nghiên cứu và Phát triển công nghệ sinh học (Trường Đại học Cần Thơ)... Các tác giả tập trung chế tạo chế phẩm tạo màng trên cơ sở các polyme tự nhiên như sáp carnauba (sáp từ cây cọ Nam Mỹ), sáp ong, sáp parafin, HPMC... Chế phẩm được sử dụng ở dạng nhũ tương và áp dụng trên rau quả bằng phương pháp bôi hoặc quét. Các loại rau quả được nghiên cứu bảo quản là quả có múi, xoài, chuối, dưa hấu, dưa chuột, cà rốt.

Tác giả Phạm Thị Thu Hà đã nghiên cứu chế tạo màng bảo quản từ Shellac để bảo quản quả mận. Kết quả cho thấy sử dụng màng phủ Shellac kết hợp với nhiệt độ thấp (50°C) có thể kéo dài thời gian bảo quản mận tới 3 tuần mà vẫn duy trì được hình thức, chất lượng của quả [75].

Nhóm tác giả Nguyễn Thùy Châu và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo chế phẩm composit không độc hại từ HPMC/Sh/BW sử dụng trong bảo quản quả cam và kết luận rằng sử dụng chế phẩm có thể kéo dài thời gian bảo quản so với đối chứng trên 30 ngày, cam bảo quản bằng chế phẩm có màu sắc tươi gần như mới thu hoạch, độ cứng quả có giảm nhẹ so với cam mới thu hoạch [76].

Kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Nguyễn Duy Lâm cho thấy được hiệu quả bảo quản quả xoài sau thu hoạch bằng chế phẩm tạo màng HPMC được tăng cường nhờ bổ sung nano nhũ tương sáp carnauba (CWNP) và nano bạc (AgNP). Tác dụng kháng nấm của AgNP được đánh giá cao đối với bào tử nấm *Colletotrichum gloeosporioides* phân lập từ quả xoài thối hỏng. Chế phẩm tạo màng dạng composit có thành phần HPMC 3%, CWNP 6% và AgNP 80ppm đã được sử dụng cho thực nghiệm bảo quản quả xoài Cát Chu ở điều kiện thường, kéo dài thời gian bảo quản,

đồng thời duy trì được chất lượng dinh dưỡng, hạn chế tổn thất khối lượng, giảm biến đổi màu sắc và trạng thái cấu trúc cũng như tỷ lệ thối hỏng quả [77].

Nguyễn Thị Bích Thủy và các tác giả đã nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Chitosan đến chất lượng và thời gian bảo quản chanh, đánh giá được hiệu quả của màng chitosan có tác dụng kéo dài thời gian bảo quản của chanh tươi đến 30 ngày, làm giảm hao hụt khối lượng tự nhiên, giảm biến đổi màu sắc vỏ quả cũng như duy trì trạng thái kết cấu quả, giữ hàm lượng chất khô tổng số, hàm lượng axit tổng số và vitamin C vẫn giữ ở mức cao trong suốt thời gian bảo quản. Do đó giúp quả tươi lâu, giảm sự nhăn nheo của vỏ, giữ hương vị của quả [78].

Theo nhóm nghiên cứu của Nguyễn Thị Kim Cúc và cộng sự, hoạt tính đối kháng vi khuẩn Gram (-) *Listonella damsela* và Gram (+) *Bacillus cereus* của nanochitosan, nanochitosan/tinh dầu nghệ và nanochitosan/tinh dầu nghệ/nano bạc đã được xác định. Kết quả nhận được cho thấy 3 chế phẩm không những có hoạt tính ức chế sinh trưởng của hai chủng vi khuẩn *Bacillus cereus*, và *Listonella damsela* mà còn có khả năng diệt khuẩn. Việc kết hợp nanochitosan với tinh dầu nghệ và nano bạc làm tăng đáng kể khả năng kháng khuẩn của hỗn hợp. Đồng thời, hệ nanochitosan/tinh dầu nghệ tạo thành có màu trắng sữa, không xuất hiện hiện tượng phân lớp và tương đối bền dưới điều kiện thường [79].

Tác giả Chu Thị Thủy đã tiến hành nghiên cứu bảo quản thanh long bằng chế phẩm sinh học nano chitosan kết hợp với tinh dầu nghệ. Kết quả cho thấy tinh dầu nghệ có khả năng ức chế sinh trưởng của nấm mốc *C.cladosporioides* và *C.tenuisium in vitro*, bảo quản được thanh long trong 15 ngày ở nhiệt độ thường và 30 ngày ở nhiệt độ  $10^{\circ}\text{C} \pm 2$  vẫn đảm bảo chất lượng quả [80].

Tác giả Vũ Thu Thủy sau khi nghiên cứu ảnh hưởng của lipid đến khả năng trao đổi khí và thấm hơi nước của màng HPMC dùng trong bảo quản quả cam đã kết luận rằng chế phẩm tạo màng composit HPMC–lipid cải tiến có hiệu quả khi áp dụng cho quả cam Vinh. Chế phẩm có tác dụng tốt trong việc duy trì chất lượng dinh dưỡng (chất rắn hòa tan, acid hữu cơ, vitamin C), chất lượng cảm quan, hạn chế tổn thất khối lượng, giảm cường độ hô hấp, giảm sự biến đổi màu sắc và biến đổi trạng thái cấu trúc, cũng như giảm được tỷ lệ thối hỏng [81].

Tác giả Ngô Thị Minh Phương và cộng sự nghiên cứu chế tạo của màng pectin – Cacboxymetyl xenlulozơ cho thấy khi bổ sung tinh dầu sả với hàm lượng 0.5% và 1% làm giảm độ bền kéo đứt nhưng không đáng kể, làm tăng độ giãn dài, giảm độ hòa tan, độ thấm hơi nước của màng P/CMC. Đặc biệt, màng bổ sung tinh dầu đều có khả năng kháng các chủng vi sinh vật như *S.cerevisiae*, *A.niger* và *E.coli* [82].

*Qua nghiên cứu các tài liệu tham khảo trong và ngoài nước liên quan đến vật liệu tạo màng từ polyme sinh học và ứng dụng trong bảo quản rau quả tươi sau thu hoạch cho thấy:*

*– Các công trình nghiên cứu về màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/sáp ong và HPMC/shellac, với đa dạng các phương pháp chế tạo và kết hợp nhiều thành phần tăng cường tính năng, ứng dụng trong lĩnh vực bảo quản nhiều loại trái cây khác nhau.*

*– Các nghiên cứu cải tiến tính năng màng tổ hợp trên cơ sở HPMC có tính năng kháng khuẩn. Với nhiều loại tinh dầu tự nhiên kết hợp vào màng tổ hợp, đều có khả năng kháng hiệu quả các chủng khuẩn và nấm gây bệnh trên rau quả sau thu hoạch.*

*– Các công trình nghiên cứu trong nước về quá trình bảo quản rau quả sau thu hoạch bằng các màng ăn được, cho thấy hiệu quả bảo quản tốt hơn so với rau quả không được bảo quản, tuy nhiên các nghiên cứu về các màng tổ hợp kết hợp các polyme được cải tiến tính năng, sử dụng ở dạng nhũ tương nước chưa nghiên cứu rộng rãi.*

*Sau khi trình bày cơ sở lý thuyết về các polyme tự nhiên (HPMC, sáp ong, shellac) và các chất hóa dẻo, chất nhũ hóa, ứng dụng của màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC trong lĩnh vực bảo quản rau quả sau thu hoạch, luận án sẽ tiến hành nghiên cứu một cách có hệ thống quá trình chế tạo và đánh giá tính năng các màng tổ hợp trên cơ sở HPMC theo 4 nội dung cụ thể như sau:*

*– Chế tạo và nghiên cứu cấu trúc, tính chất của màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC/sáp ong.*

*– Chế tạo và nghiên cứu cấu trúc, tính chất của màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC/shellac.*

*– Nghiên cứu chế tạo màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC có tính năng kháng khuẩn.*

*– Nghiên cứu thăm dò ứng dụng màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC kháng khuẩn để bảo quản rau quả (chanh không hạt, cà chua cherry).*

## CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu, hoá chất, dụng cụ, thiết bị nghiên cứu

#### 2.1.1. Nguyên liệu và hoá chất

– HPMC dạng hạt (HPMC E15) do Công ty Zhejiang Joiway Pharmaceutical (Trung Quốc) cung cấp.

**Bảng 2.1. Bảng chỉ tiêu chất lượng của HPMC theo USP38**

STT	Chỉ tiêu	Đặc trưng
1	Ngoại quan	Bột trắng đến trắng ngà
2	Methoxy (CH <sub>3</sub> O) (%)	28.0 – 30.0
3	Hydroxypropoxyl (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) (%)	7.0 – 12.0
4	Độ nhớt (mPa.s)	12.0 – 18.0
5	pH	5.0 – 8.0
6	Hàm lượng mất khi sấy (%)	≤ 5
7	Hàm lượng không tan trong nước (%)	≤ 0.5
8	Hàm lượng kim loại nặng (ppm)	≤ 20
9	Arsenic	≤ 2
10	Kích thước hạt qua sàng 100 mesh (%)	≥ 90.0
11	Tổng số vi khuẩn	≤ 1000 CFU/g
12	Tổng số nấm mốc và nấm men	≤ 100 CFU/g
13	<i>E. coli</i>	Âm tính

– Sáp ong (Beeswax E901) do công ty Sáp ong Việt Nam cung cấp.

**Bảng 2.2. Bảng chỉ tiêu chất lượng của sáp ong**

STT	Chỉ tiêu	Hàm lượng (%)
1	Este đơn	35
2	Hydrocarbon	14
3	Diestes	14
4	Axit béo tự do	12
5	Hydroxy polyestes	8
6	Không xác định	6
7	Đơn chất hydroxyl	4
8	Triestes	3
9	Axit Polyestes	2
10	Rượu béo tự do	1
11	Axit este	1

– Shellac (E904) do công ty Jharkhand, Ấn Độ cung cấp.

**Bảng 2.3. Bảng chỉ tiêu chất lượng của nhựa cánh kiến shellac**

STT	Chỉ tiêu	Giá trị
1	Giá trị axit	65 – 80
2	Giá trị este	125 – 160
3	Giá trị xà phòng hóa	190 – 230
4	Phạm vi chảy mềm	65°C – 85°C
5	Sáp	< 0.2%
6	Độ ẩm	< 2%
7	Không tan trong ethanol nóng	< 0.1%
8	Asen	< 1.5ppm
9	Kim loại nặng Pb	< 10ppm
10	Chỉ số màu (Gardner in 20% Ethanol Solution)	11 – 12
11	Chỉ số màu (Lovibond in 20% Ethanol Solution)	4.00 – 4.75

– Mẫu chanh không hạt dùng làm thí nghiệm được thu hoạch từ các vườn trồng chanh thuộc xã Thuận Bình, huyện Thạnh Hóa, tỉnh Long An cây 4 năm tuổi. Quả được thu hái khi có 20 – 30% diện tích vỏ quả đã chuyển sang vàng, độ Brix đạt 9.5 – 10.5. Quả được chở về phòng thí nghiệm trong vòng một ngày tính từ lúc thu hái. Chọn những quả có hình thức đẹp, tương đối đồng đều, không bị tổn thương cơ học và nấm bệnh, không bị mềm [83].

**Bảng 2.4. Bảng chỉ tiêu chất lượng chanh**

STT	Đặc tính	Mức	
1	Màu vỏ	L*	45.83 ± 3.75
		a*	- 17.33 ± 1.45
		b*	28.87 ± 4.66
2	Hàm lượng tổng chất rắn hòa tan (%Brix)	≥ 7.3	
3	Hàm lượng axit (theo % axit citric)	≤ 6.8	
4	Tỷ lệ nước quả (% theo trọng lượng)	≥ 44	

– Cà chua cherry dùng làm thí nghiệm được thu hoạch từ các vườn trồng cà chua thuộc thị trấn Liên Nghĩa, huyện Đức Trọng, tỉnh Lâm Đồng. Quả được thu hái để thí nghiệm có đỉnh quả xuất hiện màu vàng hoặc màu hồng với diện tích bề mặt chiếm khoảng 10%. Quả được chở về phòng thí nghiệm trong vòng một ngày tính từ lúc thu hái. Chọn những quả có hình thức đẹp, tương đối đồng đều, không bị tổn thương cơ học và nấm bệnh, không bị mềm. Ngoài ra, một số các chỉ tiêu được quan tâm dựa trên kết quả phân tích và kiểm tra của khoa Bảo quản – Chế biến thực phẩm của Đại học Bách Khoa Hà Nội trong 100g cà chua như sau [84].

**Bảng 2.5. Bảng chỉ tiêu chất lượng của cà chua cherry**

STT	Chỉ tiêu	Hàm lượng
1	Chất khô	5.46 – 7.06%
2	Chất khô hòa tan	4.70 – 6.20%
3	Tỷ lệ thịt quả/quả	86.7 – 93.6%
4	Vitamin C	40mg
5	Axit tổng số	0.35 – 0.45%
6	Độ Brix	4.43 – 5.27%
7	Đường tổng số	3.7 – 4.9%

– Các hoá chất dùng cho quá trình nghiên cứu đều ở dạng tinh khiết phân tích hoặc tinh khiết, được sử dụng không qua tinh chế bao gồm:

+ Chất hóa dẻo (Xilong, Trung Quốc): Glyxerin (P> 99%, M = 92.09g/mol, d = 1.26g/cm<sup>3</sup>); Propylen glycol (P> 99%, M = 76.09g/mol, d = 1.04g/cm<sup>3</sup>); Sorbitol (P> 99%, M = 182.17g/mol, d = 1.49g/cm<sup>3</sup>); Polyetylene glycol (P> 99.9%, M = 380–420g/mol, d = 1.128g/cm<sup>3</sup>); Axit citric (P> 99.5%, M = 210.14g/mol)

+ Chất nhũ hóa (Xilong, Trung Quốc): Axit stearic (P> 98%, M = 284.48g/mol); Axit oleic (P> 98%, M = 282,47g/mol, d = 0.895–0.947g/cm<sup>3</sup>); Axit lauric (P> 98%, M = 200.3178g/mol).

+ Tinh dầu kháng khuẩn (Sigma – Aldrich, Dorset, UK): Thymol (P> 99.5%, M = 150.22g/mol); Oregano (P> 99.5%).

+ Ethanol – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Xilong, Trung Quốc): P> 98%, M = 46.07g/mol, d = 0.789g/cm<sup>3</sup>.

+ Magie nitrat – Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Xilong, Trung Quốc): P> 95%, M = 256.41g/mol.

+ Axit ascorbic – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (Xilong, Trung Quốc): P> 95%, M = 176.14 g/mol.

+ Kali iodat – KIO<sub>3</sub> (Xilong, Trung Quốc): P> 99.7%, M = 214.0005g/mol.

+ Axit sunfuric – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Xilong, Trung Quốc): P> 98%, M = 98g/mol, d = 1.84g/cm<sup>3</sup>.

+ Natri hydroxit - NaOH (Xilong, Trung Quốc): P> 96%, M = 40g/mol.

+ Axit oxalic – H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Xilong, Trung Quốc): P> 99.5%, M = 126.07 g/mol.

### 2.1.2. Dụng cụ và thiết bị nghiên cứu

– Các dụng cụ thông dụng: Bể điều nhiệt, bể đánh siêu âm, tủ sấy, cân phân tích, máy khuấy từ có gia nhiệt, nhiệt kế, cốc thủy tinh, bình tam giác, pipet, buret và các dụng cụ khác.

- Máy JEOL SM – 6510 LV ở 10–15KV, Nhật Bản: Chụp hình thái học bề mặt và mặt cắt màng (SEM).
- Máy Tensilon RTC–1210A, Nhật Bản: Đo tính chất cơ lý của màng.
- Máy Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer Partica LA–920, Nhật Bản: Đo phân bố kích thước hạt hệ nhũ.
- Máy Fourier Shimadzu 8400s, Nhật Bản: Đo phổ hồng ngoại biến đổi
- Máy phân tích thẩm thấu Oxy Illinois Instruments Model 8500, Tây Ban Nha: Đo khả năng thẩm khí của màng.
- Máy phân tích nhiệt vi sai DSC 204F1 Phoenix, Netzsch, Đức: Xác định nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh  $T_g$  của màng.
- Máy đo độ nhớt Brookfield, Mỹ: Đo độ nhớt hệ nhũ.
- Máy đo màu Konica Minolta – CR400, Nhật Bản: Đo màu sắc vỏ quả.
- Máy Dansensor, Ringsted, Đan Mạch: Đo cường độ hô hấp trái.

## **2.2. Phương pháp tiến hành**

### **2.2.1. Chế tạo màng tổ hợp trên cơ sở HPMC**

#### **2.2.1.1. Chế tạo màng tổ hợp HPMC/BW**

HPMC được hòa tan trong 80mL nước cất ở 80°C và khuấy đều với tốc độ 750 vòng/phút trong 60 phút. Sau đó hạ nhiệt độ xuống 40–50°C, tiếp tục bổ sung chất hóa dẻo (glycerin/ propylen glycol/polyetylen glycol 400) và khuấy trong 30 phút. Hệ keo được đồng nhất bằng sóng siêu âm trong 60 phút và khuấy trong 30 phút thu được thể keo HPMC.

Sáp ong được cân cho vào cốc thủy tinh, thêm chất nhũ hóa (axit stearic/axit lauric/axit oleic) và 1mL NH<sub>4</sub>OH 25%, hỗn hợp được đun nóng chảy và khuấy ở nhiệt độ 90°C. Sau đó, bổ sung vào hỗn hợp 20mL nước nóng 90°C, khuấy với tốc độ 750 vòng/phút trong 120 phút tạo nhũ tương sáp ong.

Nhũ tương sáp ong được cho từ từ vào thể keo HPMC, khuấy trong 60 phút. Hệ nhũ được đồng nhất bằng sóng siêu âm trong 120 phút và tiếp tục khuấy trong 30 phút thu được chế phẩm HPMC/BW.

Dùng pipet hút 6mL chế phẩm tạo màng đổ lên đĩa petri (đường kính 100mm), làm khô ở nhiệt độ 40°C trong chân không. Sau khi bóc ra khỏi khuôn, màng được bảo quản trong bình hút ẩm tối thiểu 24 giờ trước khi đo đặc, kiểm tra.

#### **2.2.1.2. Chế tạo màng tổ hợp HPMC/Sh**

HPMC được hòa tan trong 80mL nước cất ở 80°C, khuấy đều với tốc độ 750 vòng/phút trong 60 phút. Sau đó hạ nhiệt độ xuống 40 – 50°C, tiếp tục bổ sung chất

hóa dẻo (glycerin/sorbitol/axit citric) và khuấy trong 60 phút. Hệ keo được đồng nhất bằng sóng siêu âm trong 60 phút thu được thể keo HPMC.

Shellac được cân cho vào cốc thủy tinh, thêm chất nhũ hóa (axit stearic/axit lauric/axit oleic) và 20mL cồn tuyệt đối, khuấy với tốc độ 250 vòng/phút trong 60 phút tạo nhũ trong shellac.

Nhũ trong shellac được cho từ từ vào thể keo HPMC, khuấy với tốc độ 1000 vòng/phút ở 50°C trong 60 phút. Sau đó hệ nhũ được khuấy với tốc độ 1000 vòng/phút ở nhiệt độ thường trong 60 phút. Hệ nhũ được đồng nhất bằng sóng siêu âm trong 60 phút và tiếp tục khuấy với tốc độ 1000 vòng/phút trong 60 phút thu được chế phẩm HPMC/Sh.

Dùng pipet hút 6mL chế phẩm tạo màng đổ lên đĩa petri (đường kính 100mm), làm khô ở nhiệt độ 40°C trong chân không. Sau khi bóc ra khỏi khuôn, màng được bảo quản trong bình hút ẩm tối thiểu 24 giờ trước khi đo đặc, kiểm tra.

### ***2.2.2. Chế tạo màng tổ hợp trên cơ sở HPMC có tính năng kháng khuẩn***

#### ***2.2.2.1. Chế tạo màng tổ hợp HPMC/BW/Tinh dầu***

Chế phẩm HPMC/BW được bổ sung tinh dầu Thymol/Oregano, khuấy đều với tốc độ 750 vòng/phút trong 30 phút thu chế phẩm màng tổ hợp HPMC/BW/Thymol và HPMC/BW/ Oregano.

Dùng pipet hút 6mL dung dịch tạo màng đổ lên đĩa petri (đường kính 100mm), làm khô ở nhiệt độ 40°C trong chân không. Sau khi bóc ra khỏi khuôn, màng được bảo quản trong bình hút ẩm tối thiểu 24 giờ trước khi đo đặc, kiểm tra.

#### ***2.2.2.2. Chế tạo màng tổ hợp HPMC/Sh/Tinh dầu***

Chế phẩm HPMC/Sh được bổ sung tinh dầu Thymol/Oregano, khuấy đều với tốc độ 1000 vòng/phút trong 30 phút thu chế phẩm màng tổ hợp HPMC/Sh/Thymol và HPMC/Sh/ Oregano.

Dùng pipet hút 6mL dung dịch tạo màng đổ lên đĩa petri (đường kính 100mm), làm khô ở nhiệt độ 40°C trong chân không. Sau khi bóc ra khỏi khuôn, màng được bảo quản trong bình hút ẩm tối thiểu 24 giờ trước khi đo đặc, kiểm tra.

### ***2.2.3. Ứng dụng màng tổ hợp HPMC/BW/tinh dầu bảo quản chanh không hạt***

Nguyên liệu chanh sau khi được vận chuyển về phòng thí nghiệm trong vòng 1 ngày tính từ lúc thu hái, tiến hành chọn những quả còn tươi, sạch, nguyên vẹn, không có vật lạ hoặc mùi vị lạ, không bị nhiễm bệnh, không thối, không có vết phá hại do côn trùng, không bị rám nắng và không bị hư hỏng cơ học.



Làm sạch chanh sau khi được phân loại bằng nước, sau đó tiến hành phủ chế phẩm HPMC, HPMC/2G, HPMC/BW, HPMC/BW/Thymol và HPMC/BW/ Oregano trên chanh không hạt bằng phương pháp nhúng, nhúng trái cây ngập trong chế phẩm 10 giây, để khô rồi bảo quản ở nhiệt độ lạnh (8 – 10°C), độ ẩm 90–95%.

#### **2.2.4. Ứng dụng màng tổ hợp HPMC/Sh/tinh dầu bảo quản cà chua cherry**

Nguyên liệu cà chua cherry sau khi được vận chuyển về phòng thí nghiệm trong vòng 1 ngày tính từ lúc thu hái, tiến hành chọn những quả còn tươi, sạch, nguyên vẹn, không có vật lạ hoặc mùi vị lạ, không bị nhiễm bệnh, không thối, không có vết phá hại do côn trùng, không bị rám nắng và không bị hư hỏng cơ học.

Làm sạch cà chua cherry sau khi được phân loại bằng nước, sau đó tiến hành phủ chế phẩm HPMC, HPMC/1G, HPMC/Sh, HPMC/Sh/Thymol và HPMC/Sh/Oregano trên cà chua cherry bằng phương pháp nhúng, nhúng trái cây ngập trong chế phẩm 15 giây, để khô sau đó bảo quản ở nhiệt độ lạnh (10 – 12°C), độ ẩm 90–95%.

### **2.3. Phương pháp phân tích, đánh giá**

#### **2.3.1. Phương pháp phân tích, đánh giá tính năng màng**

##### **2.3.1.1. Độ thấm thấu hơi nước**

Độ thấm hơi nước qua màng được xác định bằng phương pháp cốc thử theo ASTM E96 – 92 [85]. Mẫu màng được đưa lên miệng cốc đường kính 54mm có chứa 20mL nước cất. Màng được giữ chặt bằng keo parafin. Cốc được đặt trong bình hút ẩm chứa dung dịch MgNO<sub>3</sub> bão hoà có RH = 60%. Cứ sau mỗi 24h, xác định khối lượng của cốc bằng cân phân tích.



**Hình 2.1. Sơ đồ thí nghiệm xác định độ thấm hơi nước qua màng**

Độ thấm hơi nước (WVP) của màng được tính theo công thức [86]:

$$WVP = (C.t)/(A.\Delta p)$$

Trong đó:

- WVP: độ thấm hơi nước (g.mm/kPa.ngày.m<sup>2</sup>);
- C: lượng ẩm truyền qua màng trong một đơn vị thời gian tính bằng g/ngày (từ độ dốc của đường thẳng biến thiên khối lượng chén cân theo thời gian);
- t: bề dày màng (mm); Δp: chênh lệch áp suất hơi nước qua màng (kPa);
- A: diện tích tiếp xúc của màng (m<sup>2</sup>);
- Áp suất riêng phần của hơi nước trong hỗn hợp được tính theo phương trình sau:

$$RH = \frac{P_w}{P_w^*} \times 100$$

Trong đó:

- P<sub>w</sub>: áp suất riêng phần của hơi nước trong hỗn hợp;
- P<sub>w</sub>\*: áp suất hơi bão hoà của nước 4.2485kPa ở nhiệt độ 30°C [87].

Kết quả đo thấm hơi nước được thực hiện tại trường Đại học Công Nghiệp Thực Phẩm Thành phố Hồ Chí Minh, 93 Tân Kỳ Tân Quý, Tân Sơn Nhì, Tân Phú, TP.HCM.

### **2.3.1.2. Hình thái học bề mặt**

Phân tích vi cấu trúc của màng được thực hiện bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét. Các mẫu phim được duy trì trong bình hút ẩm bằng P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trong 15 ngày. Sau đó, phim được đóng băng trong chất lỏng N<sub>2</sub>, nhẹ nhàng và ngẫu nhiên bị hỏng để phân tích mặt cắt ngang của các mẫu. Phim được cố định trên cuống đồng, phủ vàng và quan sát bằng điện áp gia tốc 10kV [88].

SEM đã được sử dụng cho một loạt các nghiên cứu và ứng dụng polyme, bao gồm độ nhám bề mặt, lỗi kết dính, bề mặt đứt gãy, mạng lưới và ranh giới pha trong hỗn hợp [89].

Kết quả đo SEM của màng được chụp trên thiết bị JEOL SM – 6510 LV (Nhật), tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

### **2.3.1.3. Tính chất cơ lý**

Độ bền kéo (TS), độ giãn dài khi đứt (EB) và modun đàn hồi (EM) của màng được đo dựa theo phương pháp tiêu chuẩn ASTM D882 – 02, sử dụng Thiết bị đo cơ lý đa năng Tensilon RTC–1210A (Nhật) Load Cell 1K. Ba mẫu thử, được cắt với kích thước 70 mm x 10 mm, để mẫu ổn định ở 25°C và RH = 50% trong 48h trước khi thử nghiệm. Khoảng đo: ngâm kẹp cách nhau 50 mm, và tốc độ kéo được cố định

ở mức 50 mm/phút. Độ dày màng được đo tại 3 vị trí của mẫu đo và lấy giá trị trung bình, sử dụng thước cặp điện tử Mitutoyo độ chính xác 0.01mm [90].

Độ bền kéo (TS) được tính bằng cách chia tải trọng tối đa cho diện tích mặt cắt tối thiểu ban đầu của mẫu thử. Kết quả phải được thể hiện bằng lực trên một đơn vị diện tích, thường là megapascals (hoặc pound – lực trên mỗi inch vuông). Giá trị này sẽ được báo cáo bởi ba số liệu cụ thể.

$$TS = \frac{F_{\max}}{t \times w}$$

Trong đó: TS: độ bền kéo đứt (MPa);  $F_{\max}$ : tải trọng tối đa tác động lên mẫu thử (N); t: bề dày mẫu thử (mm); w: chiều rộng mẫu thử (mm).

Độ giãn dài khi đứt (EB) được tính theo % độ giãn dài khi đứt so với chiều dài của mẫu.

$$EB = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100$$

Trong đó: EB: độ giãn dài khi đứt (%);  $l_1$ : chiều dài lúc sau của mẫu thử (mm);  $l_0$ : chiều dài ban đầu của mẫu thử (mm).

Modun đàn hồi là phép đo độ mềm của vật liệu trong giới hạn đàn hồi. Giá trị này càng thấp thì vật liệu càng đàn hồi.

$$EM = \frac{S \times l_0}{t \times w}$$

Trong đó: EM: modun đàn hồi (MPa); S: hệ số góc (N/mm);  $l_0$ : chiều dài ban đầu của mẫu thử (mm); t: bề dày mẫu thử (mm); w: chiều rộng mẫu thử (mm).

Kết quả đo tính chất cơ lý được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu Polyme và Compozit, trường Đại học Bách khoa Tp.HCM, 268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, Tp. HCM.

#### **2.3.1.4. Phổ hồng ngoại**

Phổ hồng ngoại cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử nhanh, không đòi hỏi các phương pháp tính toán phức tạp. Tia hồng ngoại được chia thành 3 vùng: Vùng hồng ngoại gần:  $1250 - 400\text{cm}^{-1}$ , vùng hồng ngoại:  $400 - 200\text{cm}^{-1}$ , vùng hồng ngoại xa:  $200 - 10\text{cm}^{-1}$  [91]. Mẫu sẽ được làm mềm bằng cách làm ẩm và ép thành một màng mỏng bằng cách sử dụng máy ép thủy lực. Ngoài ra, polyme còn có thể được hòa tan trong dung môi dễ bay hơi và tạo thành màng phim mỏng trên một tấm halogenua kiềm. Phổ ghi nhận là cường độ truyền qua (transmittance) hoặc hấp thụ (absorbance) của mẫu theo bước sóng. Thông thường vùng hồng ngoại từ  $4000 \rightarrow$

400cm<sup>-1</sup> được sử dụng nhiều nhất. Phổ hồng ngoại dùng để xác định một số nhóm chức trong màng vật liệu tổ hợp, đây là phương pháp hữu hiệu nhận dạng nhóm ester trên bề mặt vật liệu [92].

Kết quả đo FTIR của mẫu màng bằng máy Fourier Shimadzu 8400s (Nhật), đo tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, 1A Thạnh Lộc 29, quận 12, Tp.HCM.

### 2.3.1.5. Độ thấm thấu khí

Cường độ hô hấp của màng tổ hợp được xác định ở nhiệt độ 25±2°C và độ ẩm tương đối 50±5%, đo bằng máy phân tích thấm thấu Oxy (Model 8500, Illinois Instruments). Màng phim được đặt trên bề mặt làm bằng thép không gỉ có diện tích thử nghiệm là 100cm<sup>2</sup>. Phim được đặt trong buồng mẫu và tiếp xúc với dòng khí 98% N<sub>2</sub> + 2% H<sub>2</sub> ở một bên và dòng khí O<sub>2</sub> tinh khiết ở phía còn lại. Khả năng hô hấp màng được tính như sau [93]:

Cường độ hô hấp màng được tính theo công thức:

$$OP = \frac{GTR \times t}{\Delta P}$$

Trong đó:

- OP: cường độ hô hấp của màng (cm<sup>3</sup>.µm/m<sup>2</sup>.day.kPa);
- GTR: tốc độ thấm thấu khí qua màng (cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.day);
- t: bề dày màng (µm); P: gradient áp suất qua màng (kPa).

Kết quả đo OP của màng được thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

### 2.3.1.6. Nhiệt vi sai DSC

DSC của màng được đo theo phương pháp tiêu chuẩn ASTM E968. Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T<sub>g</sub> của màng được đo trên nhiệt kế quét vi sai DSC 204F1 Phoenix (Netzsch, Đức) bằng cách làm nóng từ nhiệt độ phòng đến 200°C ở tốc độ gia nhiệt (10°C/phút), dưới nitơ khí quyển, tốc độ dòng khí (20mL/phút), các đường cong DSC đã được ghi lại. Một trong những tiêu chí được áp dụng để đánh giá khả năng trộn lẫn trong các hệ thống polyme dựa trên việc xác định nhiệt độ chuyển thủy tinh (T<sub>g</sub>). Để polyme được coi là có thể trộn lẫn được, nó phải có một lần chuyển thủy tinh duy nhất trong phạm vi nhiệt độ trung gian đến các chuyển đổi thành phần tinh khiết.

Kết quả đo DSC được thực hiện tại Khoa Hóa học, Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội.

### **2.3.1.7. Kích thước hạt nhũ và độ nhớt**

Chế phẩm màng tổ hợp được đo độ bền nhũ thông qua thời gian tồn tại của kích thước hạt nhũ. Đường kính trung bình hạt nhũ tương được xác định ba lần với một công cụ tán xạ ánh sáng laser (Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer Partica LA – 920). Thông qua kết quả đo xác định được sự phân bố kích thước hạt và thu được các giá trị Mean (kích thước trung bình của hệ phân tán) và giá trị Median (50% hạt phân tán trong hệ có kích thước nhỏ hơn hoặc bằng kích thước median) [94]. Tiến hành đo độ nhớt bằng nhớt kế quay Brookfield (Mỹ) với tốc độ khuấy 100 vòng/phút, kim đo RV-3 tại nhiệt độ phòng.

Kết quả đo kích thước hạt và độ nhớt được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu Polyme và Compozit, trường Đại học Bách khoa Tp.HCM, 268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, Tp. HCM.

### **2.3.1.8. Hoạt tính kháng khuẩn trên màng**

– Phương pháp đếm khuẩn lạc là phương pháp kiểm tra kháng khuẩn màng được tham khảo thực hiện như sau [95]:

+ Cân các mẫu màng với khối lượng từ  $1 - 2 \pm 0.1g$ , cắt nhỏ và đặt vào bình tam giác nút mài 250mL chứa  $50 \pm 0.1mL$  dung dịch khuẩn làm việc đã nuôi cấy.

+ Lắc mẫu đối chứng (nước cất và dung dịch khuẩn làm việc với tốc độ tối đa trong thời gian 1 phút  $\pm$  5 giây và xác định số lượng colonies tại thời điểm 0h.

+ Lắc các bình mẫu trong  $1h \pm 5$  phút và lấy mẫu theo thời gian 0h, 12h, 24h rồi cấy gọt trên đĩa thạch phù hợp mỗi loại vi khuẩn để xác định số lượng vi khuẩn có trong dịch nuôi cấy.

– Cách tính CFU/mL như sau:  $A \left( \frac{CFU}{g} \text{ hay } \frac{CFU}{mL} \right) = \frac{N}{n_1 \cdot V \cdot f_1 + \dots + n_i \cdot V \cdot f_i}$

Trong đó: A: số tế bào (đơn vị hình thành khuẩn lạc) vi khuẩn trong 1g hay 1mL mẫu; N: tổng số khuẩn lạc đếm được trên các đĩa đã chọn;  $n_i$ : số lượng đĩa cấy tại độ pha loãng thứ i; V: thể tích dịch mẫu (mL) cấy vào trong mỗi đĩa;  $f_i$ : độ pha loãng tương ứng.

Kiểm tra bằng phương pháp đếm khuẩn lạc theo tiêu chuẩn ASTM E2149 – 13A, Phòng Kiểm nghiệm hóa lý – Vi sinh, Viện Pasteur TP.HCM, 167 Pasteur, Phường Võ Thị Sáu, Quận 3, TP. HCM.

### 2.3.2. Phương pháp đánh giá chất lượng rau quả

#### 2.3.2.1. Tỷ lệ hư hỏng và hao hụt khối lượng

Hao hụt khối lượng tự nhiên được xác định bằng cách cân khối lượng từng quả ở mỗi công thức trước khi bảo quản và sau mỗi lần theo dõi. Cân khối lượng của từng quả ở mỗi công thức trước khi bảo quản. Mỗi tuần cân 10 trái chanh của mỗi công thức. Lặp lại thí nghiệm 3 lần [96].

Hao hụt khối lượng tự nhiên sẽ được tính theo công thức:  $X = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$

Trong đó: X: Hao hụt khối lượng tự nhiên ở mỗi lần theo dõi (%);  $m_0$ : Khối lượng quả trước bảo quản (g);  $m_1$ : Khối lượng quả ở các lần theo dõi (g).

#### 2.3.2.2. Màu vỏ quả

Xác định sự biến đổi màu sắc vỏ quả qua từng giai đoạn bằng máy đo màu Konica Minolta – CR400, Nhật Bản. Kết quả hiện ra trên máy là các chỉ số màu  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  và được đối chiếu với biểu đồ màu [96].

Trong đó:

- $L^*$ : chỉ số thể hiện độ sáng của vỏ quả có giá trị từ 0 – 100.
- $a^*$ : chỉ số thể hiện dải màu từ xanh lá cây đến đỏ, có giá trị từ – 60 đến + 60.
- $b^*$ : chỉ số thể hiện dải màu từ xanh da trời đến vàng, có giá trị từ – 60 đến + 60.

Độ biến đổi màu sắc của quả được xác định bằng công thức:

$$\Delta E = [(Li^* - Lo^*)^2 + (ai^* - ao^*)^2 + (bi^* - bo^*)^2]^{1/2}$$

Trong đó:  $Li^*$ ,  $ai^*$ ,  $bi^*$  là kết quả đo màu ở lần phân tích thứ  $i$ ;  $Lo^*$ ,  $ao^*$ ,  $bo^*$  là kết quả đo màu của nguyên liệu đầu vào.

#### 2.3.2.3. Cường độ hô hấp của quả

Cường độ hô hấp ( $\text{mgCO}_2/\text{kg.h}$ ): cường độ hô hấp được định nghĩa là số  $\text{mg CO}_2$  sinh ra hay số  $\text{O}_2$  hấp thụ vào của 1kg sản phẩm trong 1h. Cường độ hô hấp được đo bằng phương pháp dòng không khí liên tục ở lưu lượng và nhiệt độ xác định ( $20^\circ\text{C}$ ) bằng máy Dansensor [96]. Dựa theo công thức:

$$\text{CO}_2 \left( \frac{\text{mg}}{\text{kg.h}} \right) = 10 \times 101325 \times (V - W_{\text{tg}}) \times \frac{(\text{CO}_2^t - \text{CO}_2^o) \times 44 \times 60}{8.3143 \times (273.15 + 20) \times W_{\text{tg}} \times T_{\text{CO}_2} \times 1000}$$

Trong đó: 10: hệ số chuyển đổi; 101325: áp suất tính theo Pa,  $1\text{at} = 101325\text{Pa}$ ; V: thể tích hộp đựng đo cường độ hô hấp (mL);  $W_{\text{tg}}$ : khối lượng trái cây (g);  $\text{CO}_2^t$ : % $\text{CO}_2$  máy đo được trong hộp có mẫu;  $T_{\text{CO}_2}$ : thời gian để mẫu trong hộp;  $\text{CO}_2^o$ :

%CO<sub>2</sub> máy đo được trong hộp không có mẫu; R = 8.314J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Kết quả đo được thực hiện tại Viện Cây ăn quả miền Nam, xã Thuận Bình, huyện Thạnh Hóa, tỉnh Long An.

#### 2.3.2.4. Hàm lượng vitamin C

Xác định hàm lượng vitamin C sử dụng phương chuẩn độ iod (phương pháp khử oxy hóa khử). Phương pháp này thích hợp kiểm tra hàm lượng vitamin C trong thuốc viên vitamin C, nước ép quả, trái cây tươi, rau quả đóng gói và đông lạnh [96]. Quy trình xác định vitamin C theo [97]:

$$\text{Tính toán nồng độ vitamin C: } C_{\text{mg/g}} = \frac{P \times m_C \times \bar{V}_{\text{iod}} \times f_1}{\bar{V}_C \times m_{\text{quả}} \times f_2} \times 1000$$

Trong đó: C<sub>mg/g</sub>: hàm lượng vitamin C trong mẫu chanh (mg/g); P: độ tinh khiết của vitamin C chuẩn (99.7%); m<sub>C</sub>: khối lượng vitamin C chuẩn (g);  $\bar{V}_{\text{iod}}$ : thể tích dung dịch chuẩn iod chuẩn độ nước chanh (mL); f<sub>1</sub>: hệ số pha loãng mẫu nước chanh;  $\bar{V}_C$ : thể tích dung dịch chuẩn iod chuẩn độ vitamin C chuẩn (mL); m<sub>quả</sub>: khối lượng quả (g); f<sub>2</sub>: hệ số pha loãng vitamin C chuẩn.

#### 2.3.2.5. Hàm lượng axit tổng số

Xác định hàm lượng axit tổng số sử dụng phương chuẩn độ trung hòa. Độ axit của quả được tính theo khối lượng NaOH 0.1N dùng để chuẩn độ hết 100g quả theo tiêu chuẩn TCVN 5483-1991 [96].

Hàm lượng axit tổng số (X) chuẩn độ được xác định theo công thức:

$$X\% = \frac{N_{\text{NaOH}} \times \bar{V}_{\text{NaOH}} \times D_{\text{citric}} \times f}{1000} \times \frac{100}{m_{\text{quả}}}$$

Trong đó: X: hàm lượng axit tổng số (%); N<sub>NaOH</sub>: nồng độ dung dịch chuẩn NaOH chuẩn lại bằng dung dịch chuẩn H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0.1N, chỉ thị PP;  $\bar{V}_{\text{NaOH}}$ : thể tích của dung dịch NaOH chuẩn được dùng để chuẩn mẫu (mL); f: hệ số pha loãng; m<sub>quả</sub>: khối lượng quả (g); D<sub>citric</sub>: đương lượng axit citric (g);  $D_{\text{citric}} = \frac{M_{\text{citric}}}{z} = \frac{192}{3} = 64$  (g).

Kết quả đánh giá hao hụt khối lượng, màu vỏ quả, vitamin C và axit tổng số được thực hiện tại Trung tâm thí nghiệm thực hành, trường Đại học Công Nghiệp Thực Phẩm TP.HCM, 93 Tân Kỳ Tân Quý, Tân Sơn Nhì, Tân Phú, TP.HCM.

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

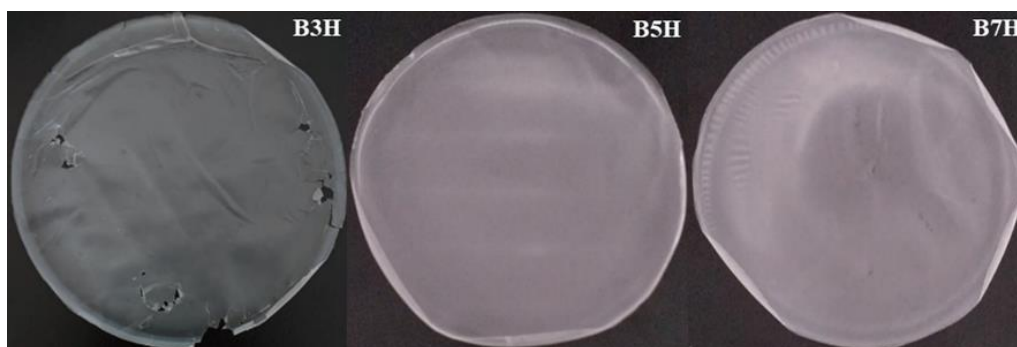
### 3.1. Chế tạo và nghiên cứu tính chất màng tổ hợp HPMC/BW

#### 3.1.1. Ảnh hưởng của HPMC

Quá trình tạo màng tổ hợp HPMC/BW được khảo sát ở các thành phần Glyxerin (2%); BW (5%), OA (1%), hàm lượng của HPMC thay đổi từ 3–7% (3%–B3H, 5%–B5H, 7%–B7H). Tính chất của màng tổ hợp HPMC/BW tạo thành được xác định thông qua đánh giá cảm quan, độ thấm thấu hơi nước, hình thái học bề mặt và tính chất cơ lý.

##### 3.1.1.1. Cảm quan

HPMC là khung nền chính nên màng tổ hợp tạo ra bền chặt và cứng, do cấu trúc tinh thể của HPMC, màng tạo ra ổn định hơn so với cấu trúc vô định hình, tạo được sự sắp xếp có trật tự các thành các thành phần trong cấu trúc màng [98, 99].



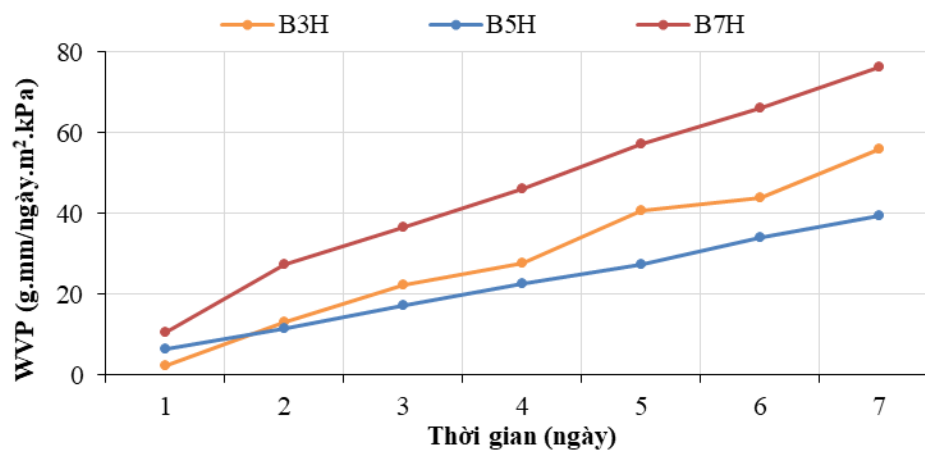
**Hình 3.1. Cảm quan các màng HPMC/BW theo HPMC**

Kết quả cho thấy, màng B3H giòn hơn màng B5H và B7H và bị đứt gãy trong quá trình tạo màng, chứng tỏ hàm lượng HPMC không đủ để tạo khung nền màng. Màng B5H có độ dai, đàn hồi khá tốt, bề mặt màng đồng đều và bóng đẹp do hàm lượng HPMC vừa đủ để tạo được các tính năng màng tốt. Màng B7H có hàm lượng HPMC lớn dẫn đến mất cân bằng hệ nhũ, tăng hàm lượng tinh thể trong cấu trúc màng nên màng giòn và dày. Bề dày màng cũng có sự thay đổi rõ rệt khi tăng hàm lượng HPMC từ 3 – 7%, bề dày tăng do tăng tổng khối lượng rắn trong màng.

##### 3.1.1.2. Độ thấm thấu hơi nước

HPMC có tính chất cản ẩm kém và trạng thái tồn tại trong dung dịch dưới dạng quần tập các phân tử dài. Khi kết hợp HPMC vào trong màng tổ hợp cần phải tăng các tương tác để bẻ gãy cấu trúc tạo ra sự phân tán đồng đều giữa các thành phần, từ đó cải thiện tính chất cản ẩm ứng dụng hiệu quả trong bảo quản. Sự thay đổi hàm lượng HPMC sẽ dẫn đến thay đổi tính thấm hơi nước của màng tổ hợp.



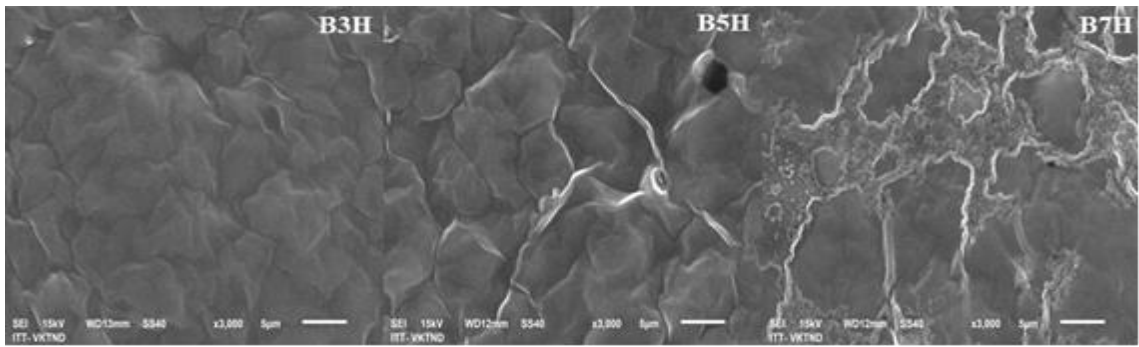


**Hình 3.2. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo HPMC**

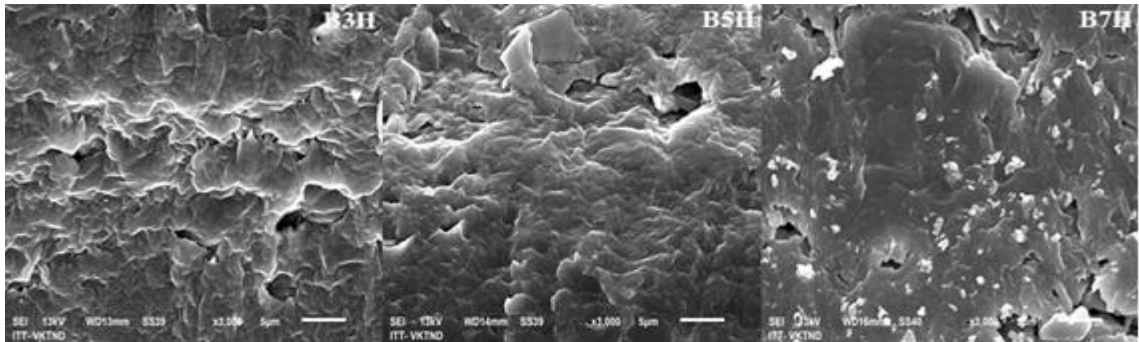
HPMC có cấu trúc mạch dài và bản chất háo nước nên khi tăng hàm lượng HPMC, các nhóm  $-OH$  có đặc tính hút ẩm cũng tăng theo, dẫn đến giảm khả năng cản hơi nước của màng tổ hợp [98, 100]. Kết quả trên Hình 3.2 cho thấy khả năng thấm hơi nước của cả ba màng đều tăng theo thời gian; trong cùng thời gian khảo sát, màng B7H có WVP cao nhất, B3H và B5H trong 4 ngày đầu khảo sát có WVP tự nhau nhưng khi thời gian khảo sát lớn hơn 4 ngày, màng B3H có WVP cao hơn đáng kể so với màng B5H. Các kết quả này được giải thích như sau: theo kết quả bảng 1 – Phụ lục 1 màng B3H rất mỏng (0.0683mm) làm giảm khả năng cản ẩm của màng mặc dù hàm lượng HPMC sử dụng là thấp nhất. Lượng HPMC dạng tinh thể dư xuất hiện trên bề mặt màng có bản chất háo nước mạnh nên giá trị WVP của màng B7H tăng cao mặc dù màng tạo ra dày nhất (0.1153mm). Sự thất thoát hơi nước qua màng B5H là thấp nhất vì màng tạo ra có độ dày tương đối (0.1073mm), có độ dẻo dai, đồng nhất, không xuất hiện khuyết tật và vết nứt trong cấu trúc màng. Sự thay đổi các nhóm thế của xenlulozơ tạo ra những dẫn xuất HPMC có xu hướng cải thiện khung sườn xenlulozơ về độ nhớt, độ hòa tan, keo hóa và hiệu quả tạo màng [100].

### **3.1.1.3. Hình thái học bề mặt**

Trên cơ sở các dữ kiện về thông tin hình ảnh mặt cắt và mặt phẳng SEM, HPMC là nhân tố ảnh hưởng nhiều nhất đến hình thái học bề mặt của màng tạo thành. Với vai trò là khung nền màng, sự phân tán đồng đều và cấu trúc liên mạch phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng HPMC [101, 102].



**Hình 3.3. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW theo HPMC**

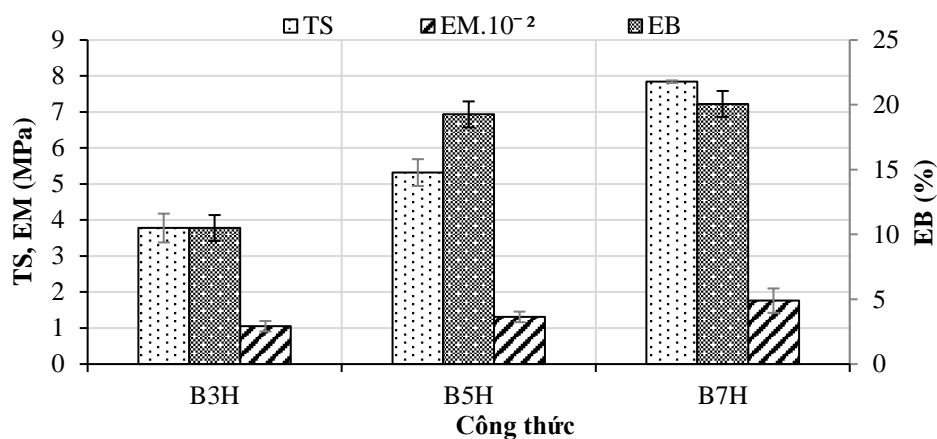


**Hình 3.4. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW theo HPMC**

Kết quả vi ảnh SEM cho thấy màng B3H xuất hiện các vết đứt gãy trong cấu trúc màng, do hàm lượng 3% HPMC không đủ để tạo khung nền màng. Màng B5H có sự đồng đều, các liên kết bề mặt ít bị đứt gãy, không xuất hiện các vết nứt và vảy sừng bên trong cấu trúc. Màng B7H có các thành phần phân bố không đồng đều, xuất hiện các khuyết tật trong cấu trúc. Sự thay đổi này là do khi tăng hàm lượng HPMC, độ nhớt của hệ tăng tạo hệ càng bền nhưng tốc độ khuếch tán của các thành phần càng chậm và không đồng đều, đồng thời, do hàm lượng HPMC dư làm màng có váng trắng và xuất hiện các vảy sừng.

#### **3.1.1.4. Tính chất cơ lý**

HPMC có cấu trúc tinh thể tạo được sự sắp xếp có trật tự của các thành phần trong cấu trúc màng vì vậy khi thay đổi hàm lượng HPMC sẽ làm thay đổi độ bền và khả năng linh hoạt của màng tổ hợp.



**Hình 3.5. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo HPMC**

Kết quả cho thấy khi tăng hàm lượng HPMC từ 3 – 7%, độ giòn của màng sẽ tăng theo làm độ bền kéo đứt tăng, độ giãn dài khi đứt tăng và độ đàn hồi của màng cũng tăng dần Công thức tạo màng B5H có sự tương quan phù hợp giữa độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và modun đàn hồi; đạt được tính chất cơ lý tốt hơn so với hai công thức tạo màng còn lại.

HPMC là một polyme không ion, có cấu trúc tuyến tính của các phân tử glucose ổn định bằng các liên kết hydro. Trong đó, các nhóm hydroxyl tại các vị trí C2, C3 và C6 của một mắt xích trên phân tử xenlulozơ đã được thay thế bởi nhóm methyl và hydroxypropyl của HPMC, chính sự thay đổi này đã dẫn đến việc tăng cường khung cấu trúc màng do HPMC là thành phần chính của màng và có tính chất tinh thể. Do đó, khi tăng hàm lượng HPMC dẫn đến tăng độ giòn và modun đàn hồi của màng và giảm độ giãn dài khi đứt [98, 103].

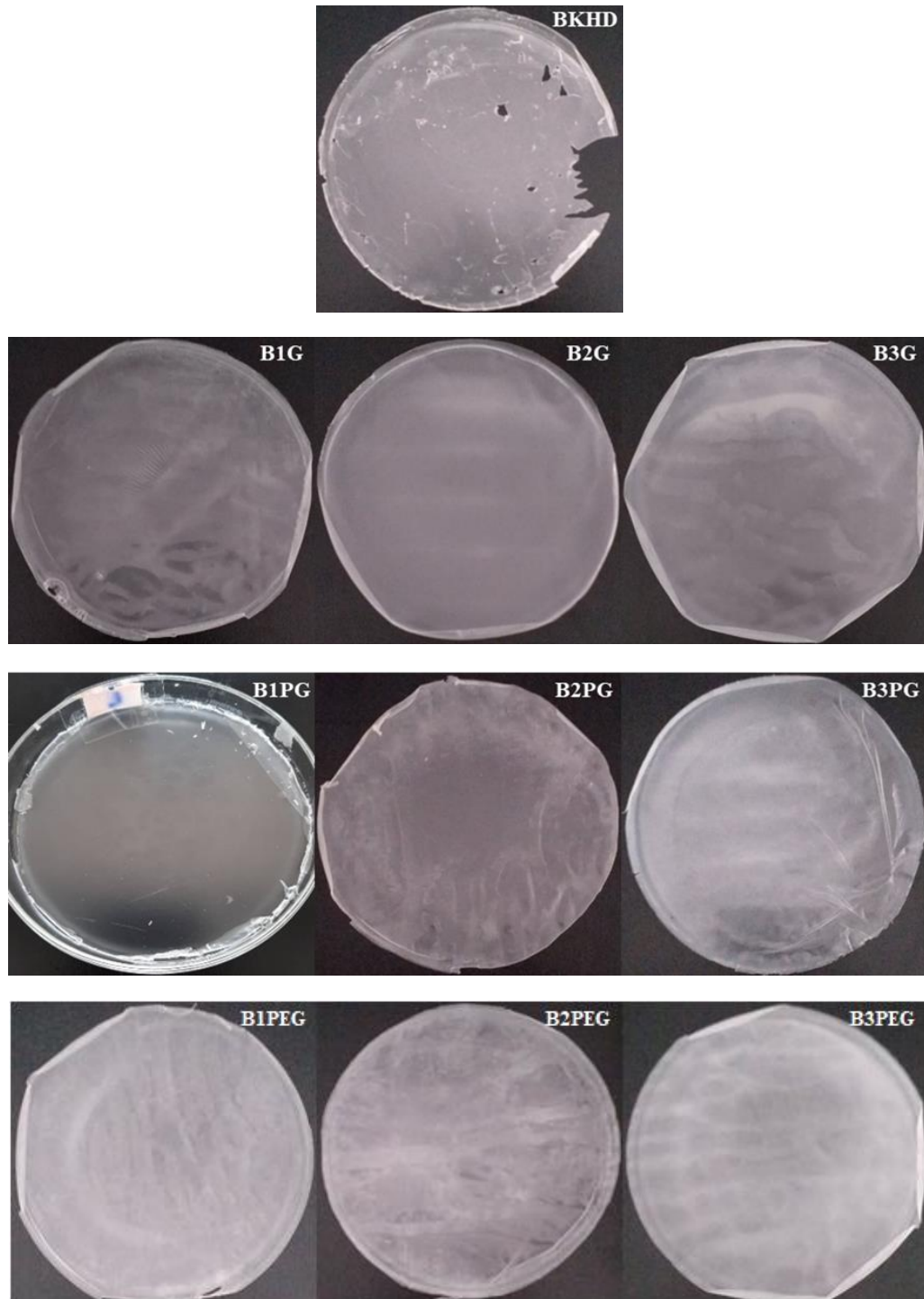
Với các đánh giá trên, có thể thấy rằng màng HPMC/BW tạo thành với các hàm lượng HPMC có sự khác nhau về các tính năng trong hệ màng tổ hợp. Trong đó, hàm lượng 5% HPMC được cho thấy phù hợp với hệ màng tổ hợp HPMC/BW, tạo màng có tính chất cảm quan, hình thái học, cơ lý, cản thấm hơi nước tốt hơn so với các hàm lượng khảo sát khác.

### 3.1.2. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo

Trong nghiên cứu này màng tổ hợp HPMC/BW được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%); BW (5%), OA (1%), thay đổi loại và hàm lượng chất hóa dẻo ((0%–BKHD); Glyxerin (1%–B1G, 2%–B2G, 3%–B3G); Propylen glycol (1%–B1PG, 2%–B2PG, 3%–B3PG); Polyetylen glycol 400 (1%–B1PEG, 2%–B2PEG, 3%–B3PEG)). Tính chất của màng tổ hợp HPMC/BW tạo thành được xác định thông qua đánh giá cảm quan, độ thấm thấu hơi nước, hình thái học bề mặt, tính chất cơ lý và độ thấm thấu khí.

### 3.1.2.1. *Cảm quan*

Để tạo màng có tính chất ngoại quan tốt, màng bóng mịn, mềm dẻo và ứng dụng được trong bảo quản để không bị đứt gãy, bền và có tính đàn hồi cần phải lựa chọn chất hóa dẻo phù hợp [33].



**Hình 3.6. *Cảm quan các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo***

Kết quả cho thấy màng tổ hợp HPMC/BW không có chất hóa dẻo (BKHD) có sự khác biệt rất lớn so với các màng có bổ sung chất hóa dẻo còn lại. Màng BKHD

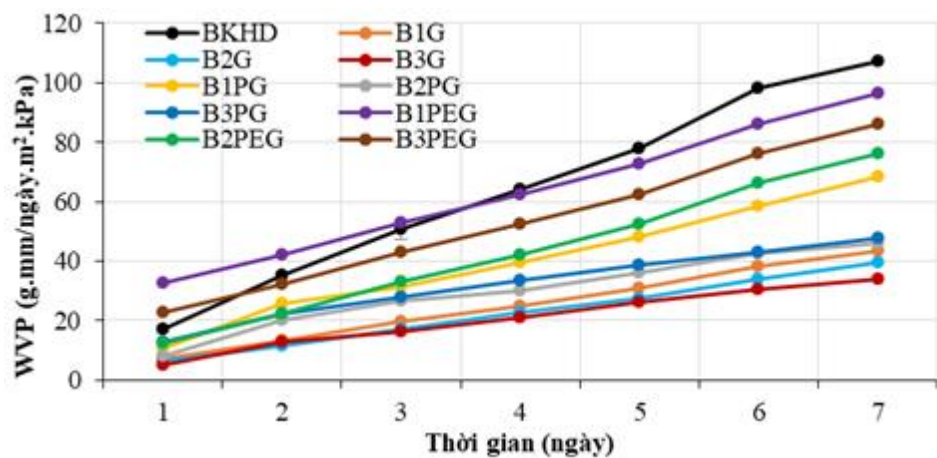
giòn, cứng, dễ đứt gãy và có nhiều khuyết tật có thể do nguyên nhân trong hệ tạo màng chỉ có các liên kết polyme – polyme bền chặt nên các thành phần khác khó xen vào mạch để cải tiến tính năng màng.

Khi có mặt của chất hóa dẻo giúp màng mềm dẻo hơn, bề mặt đồng đều và nhẵn hơn, do các chất này dễ dàng xen giữa các chuỗi polyme, làm giảm lực tương tác giữa các chuỗi [32]. Các màng tổ hợp 1% hóa dẻo có độ giòn cao, độ dẻo và độ đàn hồi thấp, tạo màng dễ đứt gãy do không đủ chất hóa dẻo để dẻo hóa khung nền màng. Hàm lượng 3% hóa dẻo tạo màng có độ dẻo cao, độ đàn hồi nhưng bề mặt màng bị nhót. Khi lượng hóa dẻo sử dụng dư so với lượng cần thiết, lượng dư hóa dẻo sẽ khó hình thành tương tác ngoại phân tử với chuỗi polyme, có xu hướng di chuyển lên trên và tạo nhót trên bề mặt màng [33].

Màng tổ hợp B2G mềm dẻo và đàn hồi hơn so với hai màng B2PG và B2PEG. Sự khác nhau về khối lượng phân tử và cấu trúc màng là hai yếu tố quan trọng làm thay đổi tính chất màng [32]. Glyxerin và PG có khối lượng phân tử nhỏ hơn PEG400 nên dễ dàng xen vào các chuỗi polyme tạo thành miếng đệm và tạo ra khả năng dẻo hóa tốt hơn PEG400. Ngoài ra, do PEG400 có cấu trúc phân tử cồng kềnh nên tạo thành cấu trúc lớp trong màng làm giảm khả năng dẻo hóa. Hiệu ứng hóa dẻo chủ yếu dựa vào tương tác của các nhóm –OH với chuỗi polyme, số lượng nhóm –OH trong chất hóa dẻo càng ít, thể tích tự do trong cấu trúc màng tạo ra càng ít và hiệu quả hóa dẻo càng thấp nên màng B2G tạo thành mềm dẻo hơn so với màng B2PG [104].

### 3.1.2.2. Độ thấm thấu hơi nước

Việc bổ sung chất hóa dẻo có khả năng giảm thấm hơi nước qua màng do tăng tính linh động của chuỗi và hình thành nhiều đường dẫn cho các phân tử nước dễ dàng di chuyển và tạo liên kết hydro trong màng [98].



Hình 3.7. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo

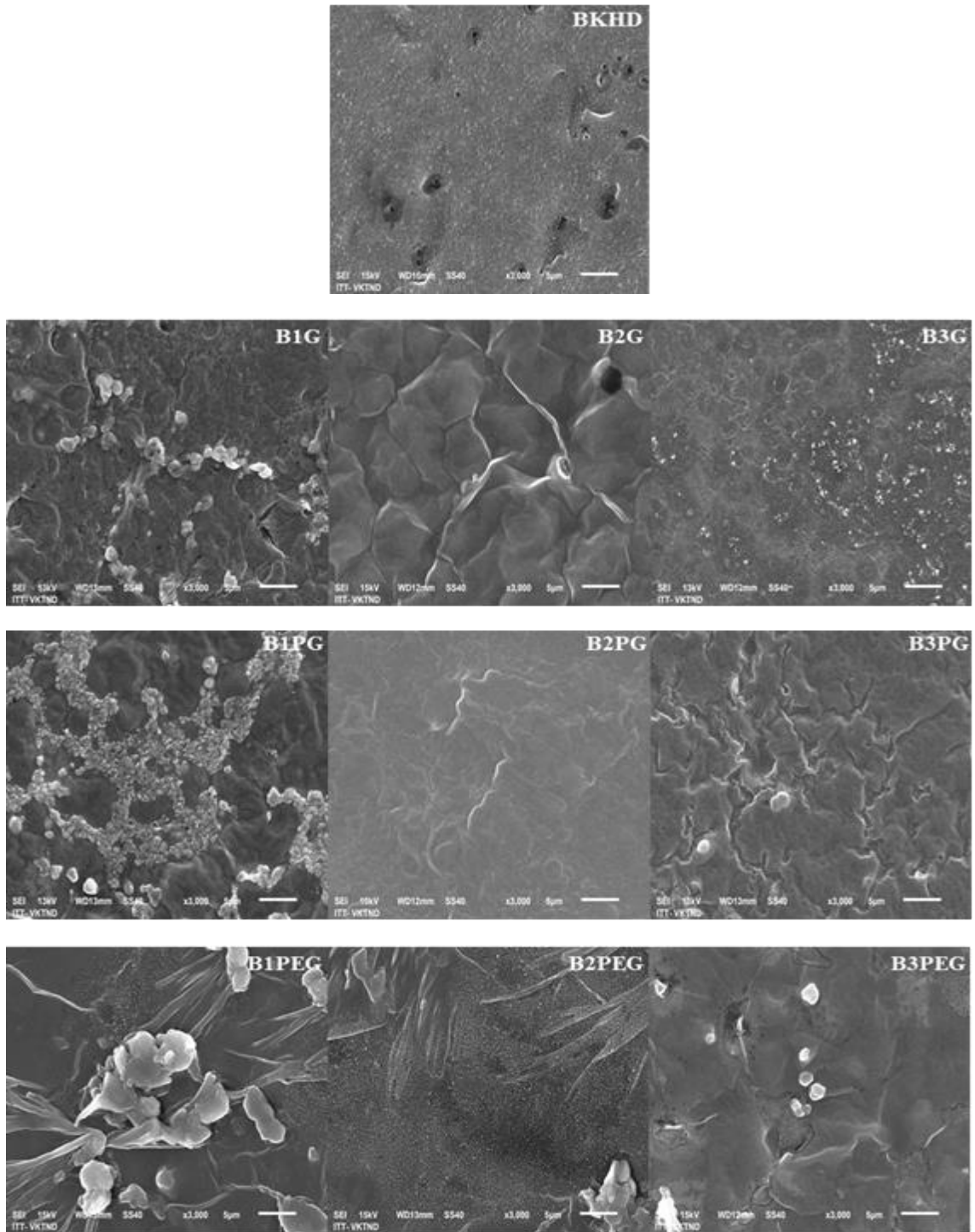
Màng BKHD có lượng hơi nước khuếch tán qua màng trong 7 ngày khảo sát cao hơn so với các màng đã được dẻo hóa. Điều này là do trong cấu trúc chỉ tồn tại các liên kết polyme – polyme bền chặt, các thành phần khác khó xen vào mạch tạo các khoảng trống tự do trong màng nên tạo màng nên màng tạo thành nhiều khuyết tật, cứng và giòn tạo điều kiện cho hơi nước dễ dàng khuếch tán qua màng.

Các màng tổ hợp được hóa dẻo có giá trị WVP giảm đáng kể do các chất hóa dẻo có khả năng tạo màng tổ hợp linh hoạt và các thành phần trong hệ đồng nhất. Khả năng cản thấm hơi nước của các màng B1G, B1PG và B1PEG kém hơn màng 2% hóa dẻo do lượng hóa dẻo chưa đủ để dẻo hóa hoàn toàn chuỗi polyme nên tạo màng mỏng và khuyết tật trong cấu trúc. Tuy nhiên, khi hàm lượng hóa dẻo quá nhiều (3%), giá trị WVP của màng tăng lên vì ngoài tham gia dẻo hóa chuỗi polyme, lượng dư hóa dẻo nổi lên bề mặt màng và đẩy nhanh quá trình bay hơi nước do bản chất hút ẩm cao của chúng [33].

Màng 2% chất hóa dẻo có khả năng cản ẩm tốt hơn các hàm lượng còn lại, nhưng có sự khác biệt đáng kể giữa các chất hóa dẻo. PG và G có  $M_w$  nhỏ nhất nhưng do bản chất PG kém phân cực dẫn đến khả năng tương tác với các phân tử nước hình thành liên kết hydro trong mạng polyme kém nên màng PG có giá trị WVP cao hơn so với màng G. PEG có khối lượng phân tử lớn nhất nên giảm khả năng tương tác giữa PEG và các chuỗi polyme và tạo ít thể tích tự do, màng B2PEG tạo thành có nhiều khuyết tật vì vậy giá trị WVP cao hơn. So với PG và PEG, Glyxerin có khả năng cản ẩm tốt nhất, do G có nhiều nhóm –OH nhất nên có ái lực lớn nhất với nước, từ đó giúp cho màng B2G dễ dàng giữ nước trong cấu trúc màng, hình thành liên kết hydro, củng cố các tương tác giữa bề mặt polyme và các phân tử nước bằng cách giảm mật độ mạng polyme và tăng cường độ linh hoạt của chuỗi polyme [11, 105].

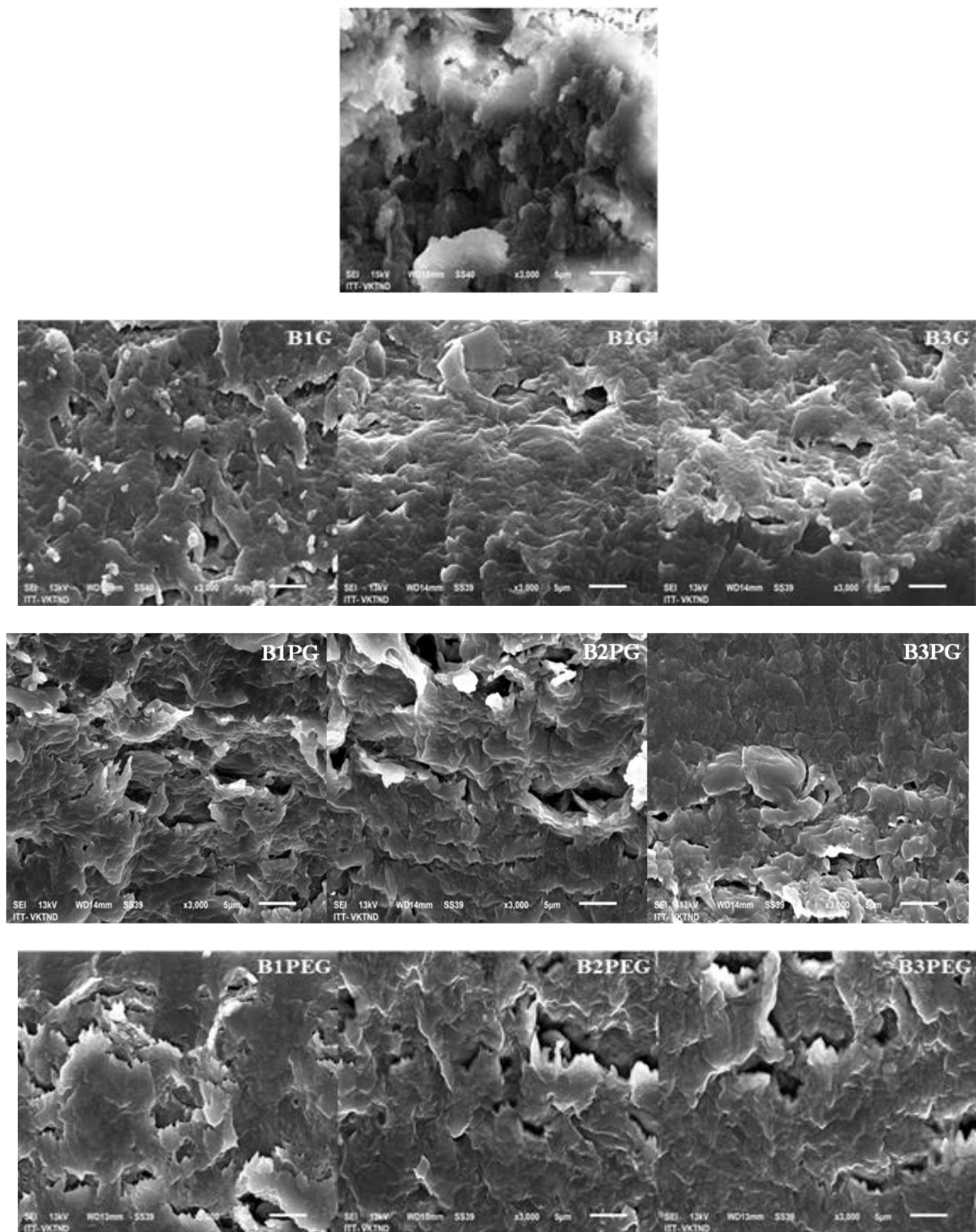
### ***3.1.2.3. Hình thái học bề mặt***

Để lựa chọn chất hóa dẻo phù hợp cần chú ý các yếu tố như đặc điểm chế biến, nhiệt độ mong muốn, tính chất điện và tính chất cơ học của sản phẩm cuối cùng mong muốn,... Trong đó, khả năng tương hợp giữa polyme và loại chất hóa dẻo có vai trò quan trọng quyết định đến tính chất của polyme [32, 33].



**Hình 3.8. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo**





**Hình 3.9. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo**

Màng tổ hợp BKHD có bề mặt thô ráp, các thành phần trong màng không phân bố đồng đều, cấu trúc gồ ghề, nhiều mao quản và các liên kết bị đứt gãy hoàn toàn.

Các chất hóa dẻo khác nhau, tính chất màng tạo thành có sự khác nhau. Đối với hàm lượng 1%, bề mặt màng B1G, B1PG và B1PEG vẫn còn tương đối thô ráp và xuất hiện những vùng chưa được dẻo hóa, cấu trúc màng không liên tục và vẫn còn nhiều vết nứt do lượng hóa dẻo sử dụng chưa đủ để dẻo hóa các thành phần trong màng. Mặt phẳng và mặt cắt SEM của màng tổ hợp B3G, B3PG và B3PEG cho thấy

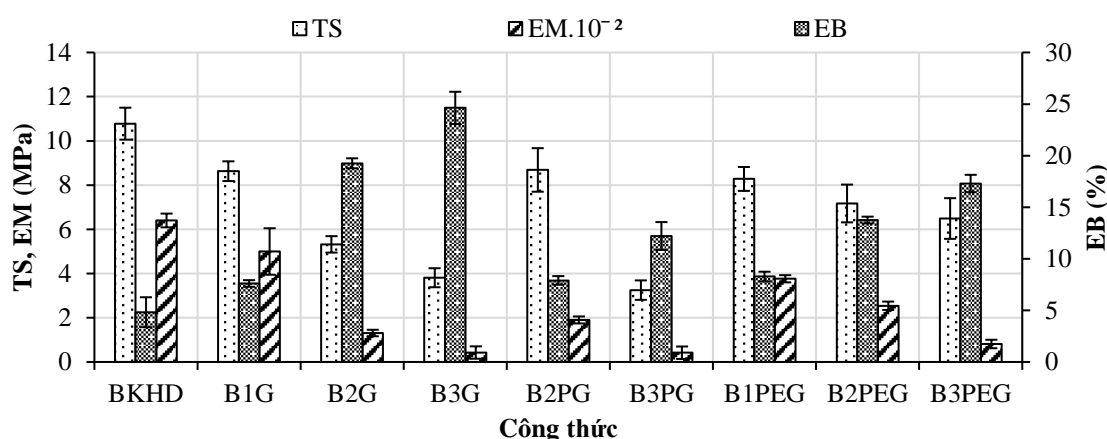


lượng hóa dẻo sử dụng dư nên bề mặt màng bị nhót mặc dù bề mặt màng bằng phẳng và cấu trúc màng ít xuất hiện vết nứt.

Bề mặt các màng tổ hợp B2G, B2PG và B2PEG mịn hơn, đồng đều hơn, hầu như không có khuyết tật, các thành phần màng đã hoàn toàn được dẻo hóa và có sự tương tác tạo thành liên kết. Màng B2G có hình ảnh mặt cắt tốt nhất, không xuất hiện mao quản và các vết đứt gãy.

### 3.1.2.4. Tính chất cơ lý

Hiệu suất làm dẻo của chất hóa dẻo được định nghĩa là số lượng chất hóa dẻo cần thiết để tạo ra các tính chất cơ học màng mong muốn. Hầu hết các chất hóa dẻo có chứa các nhóm –OH sẽ tạo thành liên kết hydro với các biopolyme, và do đó làm tăng thể tích tự do và tính linh hoạt của cấu trúc màng [33, 34].



**Hình 3.10. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo**

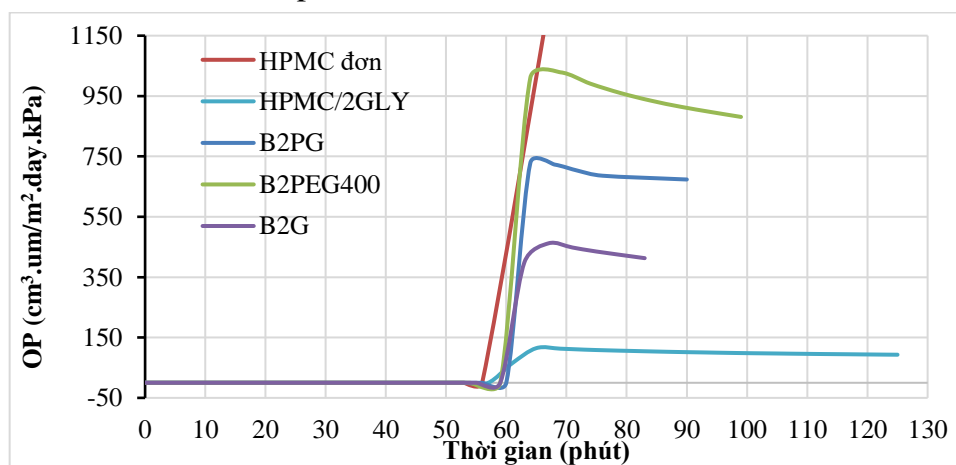
Màng tổ hợp HPMC/BW chưa bổ sung hóa dẻo có giá trị TS và EM cao nhất và giá trị EB thấp nhất so với các màng tổ hợp đã được dẻo hóa do trong màng tồn tại các liên kết polyme – polyme bền chặt.

Ở hàm lượng hóa dẻo thấp, các màng có các giá trị TS, EM cao và EB thấp do tương tác nội phân tử giữa các chuỗi HPMC với nhau hình thành các liên kết hydro bền hơn so với liên kết hydro tạo thành từ tương tác của chất hóa dẻo với chuỗi HPMC. Khi tăng hàm lượng hóa dẻo bổ sung vào màng lên, các giá trị TS và EM màng giảm, trong khi giá trị EB màng tăng do các chất hóa dẻo có khả năng giảm các tương tác nội phân tử, liên phân tử, làm suy yếu các liên kết hydro giữa các chuỗi HPMC và cản trở sự hình thành các liên kết này và thay thế chúng bằng các liên kết hydro giữa HPMC – chất hóa dẻo. Sự thay đổi và tái cấu trúc này giúp giảm độ cứng, tăng thể tích tự do và tăng cường tính linh động của các chuỗi polyme [32, 106].

Độ dẻo của màng phụ thuộc nhiều vào loại chất hóa dẻo sử dụng, cả Glycerin, PG và PEG đều là các chất hóa dẻo mạch thẳng nên cấu trúc phân tử không ảnh hưởng nhiều đến tính chất cơ lý. Điểm khác nhau giữa các chất hóa dẻo này là các tính chất hóa lý bao gồm trọng lượng phân tử và bản chất ưa nước [11]. Glycerin có độ tương thích cao với mạng polyme HPMC/BW do  $M_w$  nhỏ và có độ phân cực cao hơn so với PG và PEG nên có khả năng thâm nhập vào cả vùng kết tinh (HPMC) và vùng vô định hình (BW) nên hiệu quả dẻo hóa chuỗi polyme của Glycerin cao hơn so với PG và PEG [107]. Bản chất ưa nước của Glycerin giúp Glycerin có xu hướng kéo nhiều phân tử nước vào cấu trúc màng và làm tăng hiệu ứng hóa dẻo chuỗi [11]. PG có áp suất bay hơi cao hơn so với Glycerin,  $M_w$  nhỏ hơn so với  $M_w$  của Glycerin và kém phân cực hơn Glycerin nên giảm hiệu quả hiệu ứng bôi trơn chuỗi polyme do tạo tương tác kém với chuỗi polyme và tạo màng có tính chất cơ lý kém hơn so với màng Glycerin [108].

### 3.1.2.5. Độ thấm thấu khí

$O_2$  là tác nhân oxy hóa có khả năng gây hư hỏng ở thực phẩm. Chính vì vậy, màng bảo quản cần phải có khả năng cản  $O_2$  thích hợp sẽ giúp cải thiện chất lượng và kéo dài tuổi thọ của thực phẩm [93].



**Hình 3.11. Khả năng thấm khí các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo**

Màng HPMC đơn có khả năng thấm khí cao hơn màng HPMC/2G được bổ sung chất hóa dẻo, là do HPMC là dẫn xuất xenlulozơ được tạo thành bằng cách thay thế các gốc hydroxyl bằng các gốc methoxyl và hydroxypropyl tạo thành hàng rào cản khí  $O_2$  kém do  $O_2$  có tính chất không phân cực nên khả năng khuếch tán và hòa tan vào các chất kém phân cực như HPMC rất tốt [93, 100]. Bên cạnh đó, màng HPMC đơn có khả năng hấp thụ khí  $O_2$  tốt là do ảnh hưởng của cấu trúc cổng kênh của các nhóm phụ, kết quả là mật độ năng lượng gắn kết của HPMC nhỏ, thể tích tự do lớn và có độ kết tinh thấp [109].

Khi bổ sung BW vào các màng tổ hợp (B2G, B2PG, B2PEG400), đặc biệt kết hợp với hiệu quả dẻo hóa tốt nhất của Glycerin (B2G), nên các khuyết tật cơ học của màng giảm đáng kể, cải thiện khả năng cản thấm khí của màng, kết luận này tương tự như các công bố sử dụng BW trong một số tài liệu [11, 32, 108].

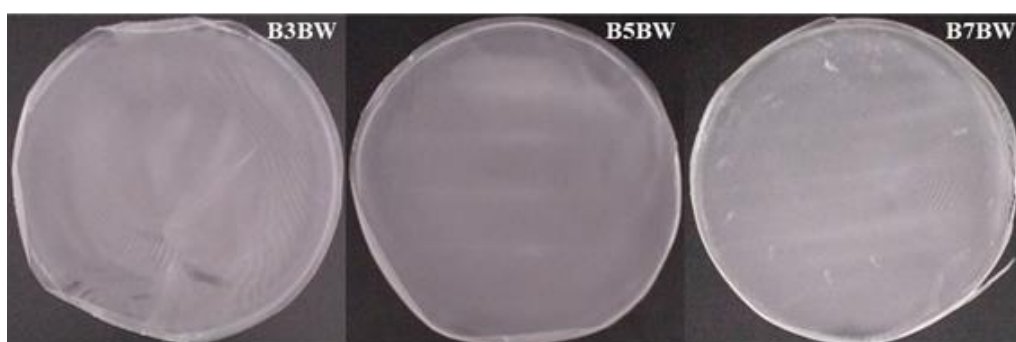
Từ các đánh giá trên, có thể thấy rằng màng HPMC/BW tạo thành với các loại và hàm lượng chất hóa dẻo có sự khác nhau về các tính năng trong hệ màng tổ hợp. Trong đó, Glycerin với hàm lượng 2% thể hiện khả năng dẻo hóa hiệu quả, tạo màng dẻo, có khả năng đàn hồi, cải thiện tính nguyên vẹn của màng và tránh được sự hình thành các vết nứt và lỗ khí trong cấu trúc màng.

### **3.1.3. Ảnh hưởng của sáp ong**

Trong nghiên cứu này màng tổ hợp HPMC/BW được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%); Glycerin (2%) và OA (1%), và hàm lượng của BW thay đổi từ 3–7% (3%–B3BW, 5%–B5BW, 7%–B7BW); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

#### **3.1.3.1. Cảm quan**

Các hợp chất lipid có khả năng ngăn cản sự thẩm thấu của O<sub>2</sub>, duy trì các tính chất cơ học của thực phẩm, kiểm soát độ ẩm,... [14]. BW được bổ sung vào tổ hợp với mục đích hỗ trợ và cải tiến tính năng màng. BW giúp ngăn sự thoát hơi ẩm, giảm hư hại do va đập cơ học trong quá trình vận chuyển, giảm hô hấp nhờ đó kéo dài thời gian bảo quản và cải thiện chất lượng cảm quan.



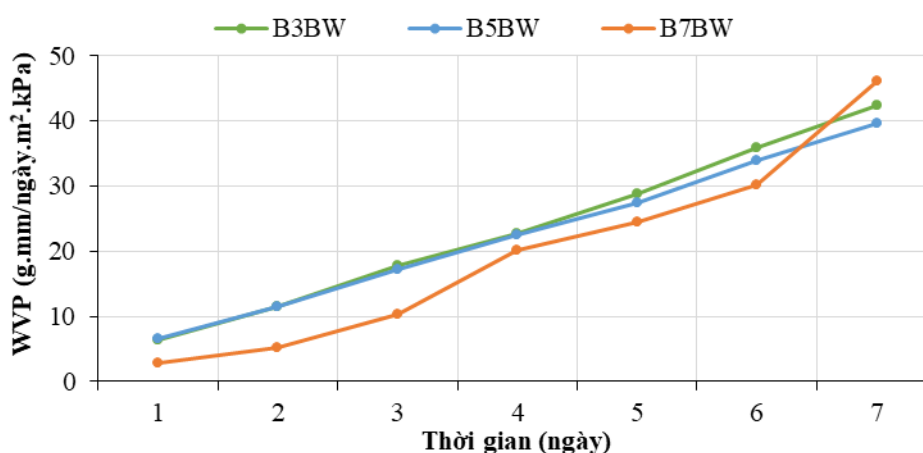
**Hình 3.12. Cảm quan các màng HPMC/BW theo BW**

Với đánh giá cảm quan cho thấy, màng B3BW bóng đẹp, giòn, đồng đều và đàn hồi hơn so với màng B5BW và màng B7BW. Màng B7BW có độ dai, đàn hồi kém, bề mặt màng đồng đều, bóng đẹp và có xuất hiện váng dầu do lượng dư BW. Màng B5BW có độ dai, đàn hồi khá tốt, bề mặt màng đồng đều và bóng đẹp do công thức màng đầy đủ các thành phần và tạo màng có đủ các tính năng.

Các hợp chất lipid có tính chất cơ học kém, tạo nên sự không liên tục khi kết hợp vào màng. Cấu trúc vô định hình của BW có sự sắp xếp bất trật tự nên làm giảm lực tương tác giữa các chuỗi polyme, khi tăng hàm lượng BW kết hợp vào màng đồng nghĩa với việc tăng tỷ lệ vùng vô định hình và giảm tỷ lệ vùng tinh thể trong màng tổ hợp HPMC/BW nên màng kém đàn hồi và dễ đứt gãy [98, 99].

### 3.1.3.2. Độ thấm hơi nước

Bản chất kỵ nước của BW là do trong thành phần chủ yếu chứa hàm lượng lớn các este của ancol và axit béo mạch dài cũng như các alkane mạch dài dẫn đến giảm tốc độ truyền hơi nước qua màng, nên thường được bổ sung vào các màng ăn được để kiểm soát sự hao hụt khối lượng của rau quả trong giai đoạn bảo quản [11].



**Hình 3.13. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo BW**

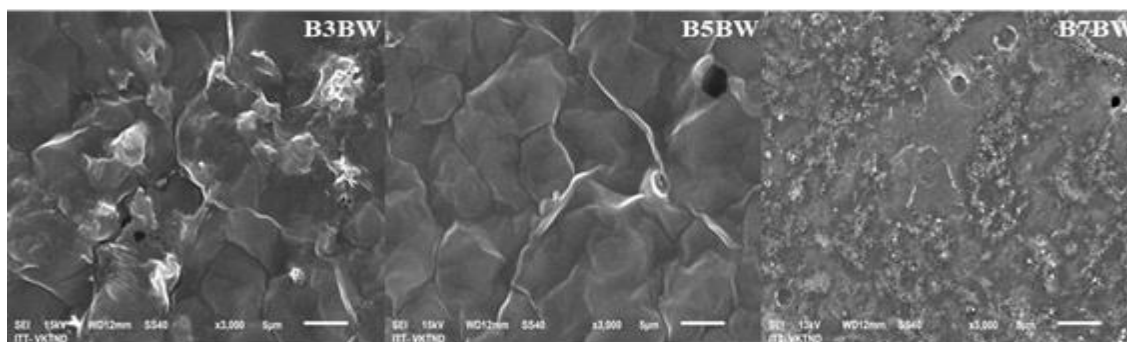
BW là polyme thiên nhiên nhóm lipid có khả năng kết hợp vào trong màng tổ hợp để cải thiện nhược điểm hao nước của HPMC cũng như khả năng thấm hơi nước của màng. Khi tăng hàm lượng BW từ 3 – 7%, tính chất cản ẩm của màng cũng được tăng cường, do sự phân bố dày đặc hơn của lipid trong màng làm tăng tính kỵ nước của màng.

Màng B5BW có khả năng cản hơi nước tương đối tốt, màng tạo ra có độ dày tương đối (0.1073mm), có độ dẻo dai, đồng nhất, không xuất hiện khuyết tật và vết nứt trong cấu trúc màng. Tuy nhiên, khả năng này thấp hơn không đáng kể so với màng B7BW do lượng dư BW tạo bề mặt lipid bao phủ bề mặt màng và làm tăng tính kỵ nước của màng [11].

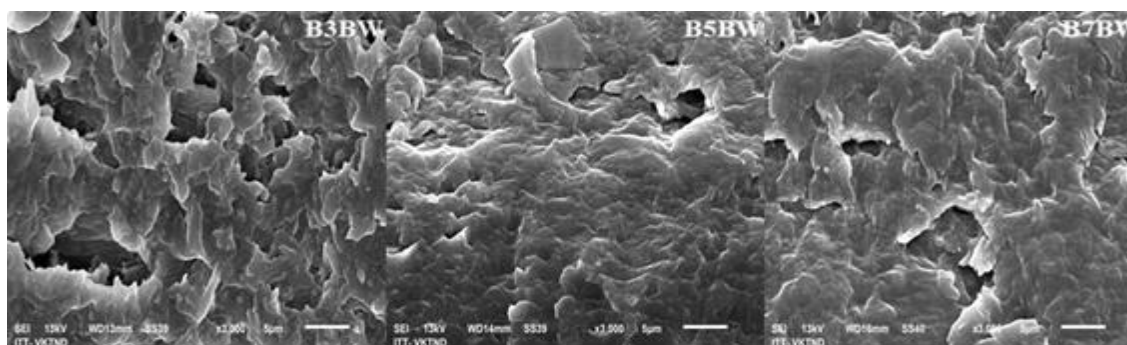
### 3.1.3.3. Hình thái học bề mặt

BW có cấu trúc vô định hình dẫn đến hình thành tính không liên tục khi kết hợp vào màng và điều này càng thể hiện rõ hơn khi tăng hàm lượng BW. Vì vậy,

đánh giá hình thái học của các màng tổ hợp theo hàm lượng BW sẽ phần nào quyết định được hàm lượng BW phù hợp tạo màng có tính năng hiệu quả.



**Hình 3.14. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW theo BW**

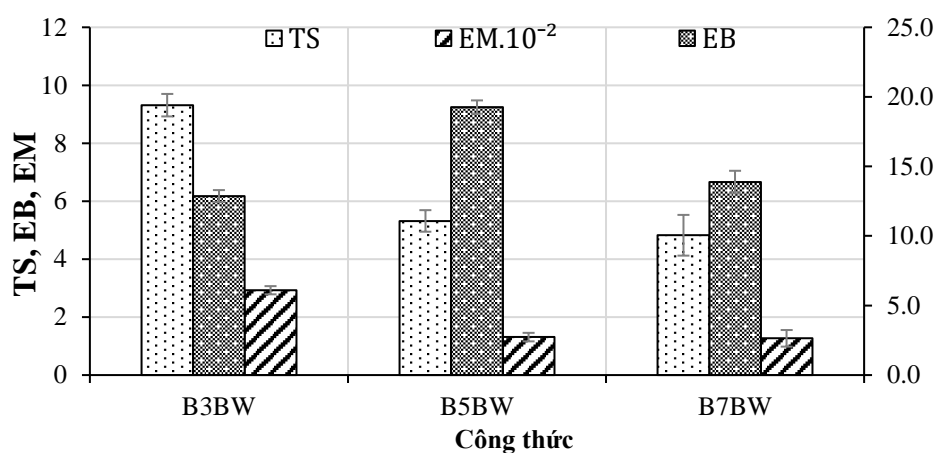


**Hình 3.15. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW theo BW**

Màng B3BW có độ phân tán tốt nhưng trên mặt cắt lại xuất hiện các mao quản với kích thước lớn và có vết nứt, do hàm lượng 3% BW không đủ để tạo cân bằng hệ nhũ. Khi hàm lượng sáp ong tăng lên 7%, xuất hiện các vết loang lipid và nhiều khuyết tật, nguyên nhân này là do lượng BW dư chưa được phân tán hết dẫn đến phá vỡ tính ổn định của hệ nhũ và tạo thành các vết đứt gãy trong cấu trúc [110]. B5BW có bề mặt màng nhẵn mịn, các thành phần đồng nhất, ít xuất hiện các khuyết tật trong cấu trúc màng, do lượng BW bổ sung phù hợp để tương tác HPMC – BW tạo được cân bằng dầu – nước.

#### **3.1.3.4. Tính chất cơ lý**

Ở nhiệt độ thường, BW tồn tại ở trạng thái rắn (tính kết dính cao), có cấu trúc vô định hình dẫn đến khả năng cơ học kém bền vững của nó, nên tạo màng có tính chất cơ học màng kém [11].



**Hình 3.16. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo sấp ong**

Hàm lượng BW tăng từ 3 – 7% dẫn đến toàn bộ các tính chất cơ lý của màng giảm, độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt và modun đàn hồi giảm. Quy luật này phù hợp với các nghiên cứu trên cơ sở polyme thiên nhiên [11].

Điều này được giải thích bởi hai yếu tố sau: (1) lipid có tính chất cơ lý kém, bổ sung lipid vào màng sẽ hình thành nên cấu trúc không đồng nhất trong mạng màng HPMC, từ đó tạo thành các mạng polyme không liên tục và điều này càng thể hiện rõ hơn khi hàm lượng BW tăng từ 3 – 7%; (2) khi bổ sung BW, do BW là lipid có tính kỵ nước nên làm giảm hiệu ứng hút ẩm của HPMC [11]. Vì vậy, để cải thiện nhược điểm và phát huy các ưu điểm của BW cần tạo ra màng tổ hợp kết hợp các tính chất có lợi của HPMC, BW và các thành phần bổ trợ như chất hóa dẻo, nhũ hóa để tạo được hệ nhũ tốt.

Như vậy, tương tự kết quả đánh giá cảm quan hình thái học và thẩm hơi nước cho thấy tính chất cơ lý của màng B5BW đạt hiệu quả tốt nhất.

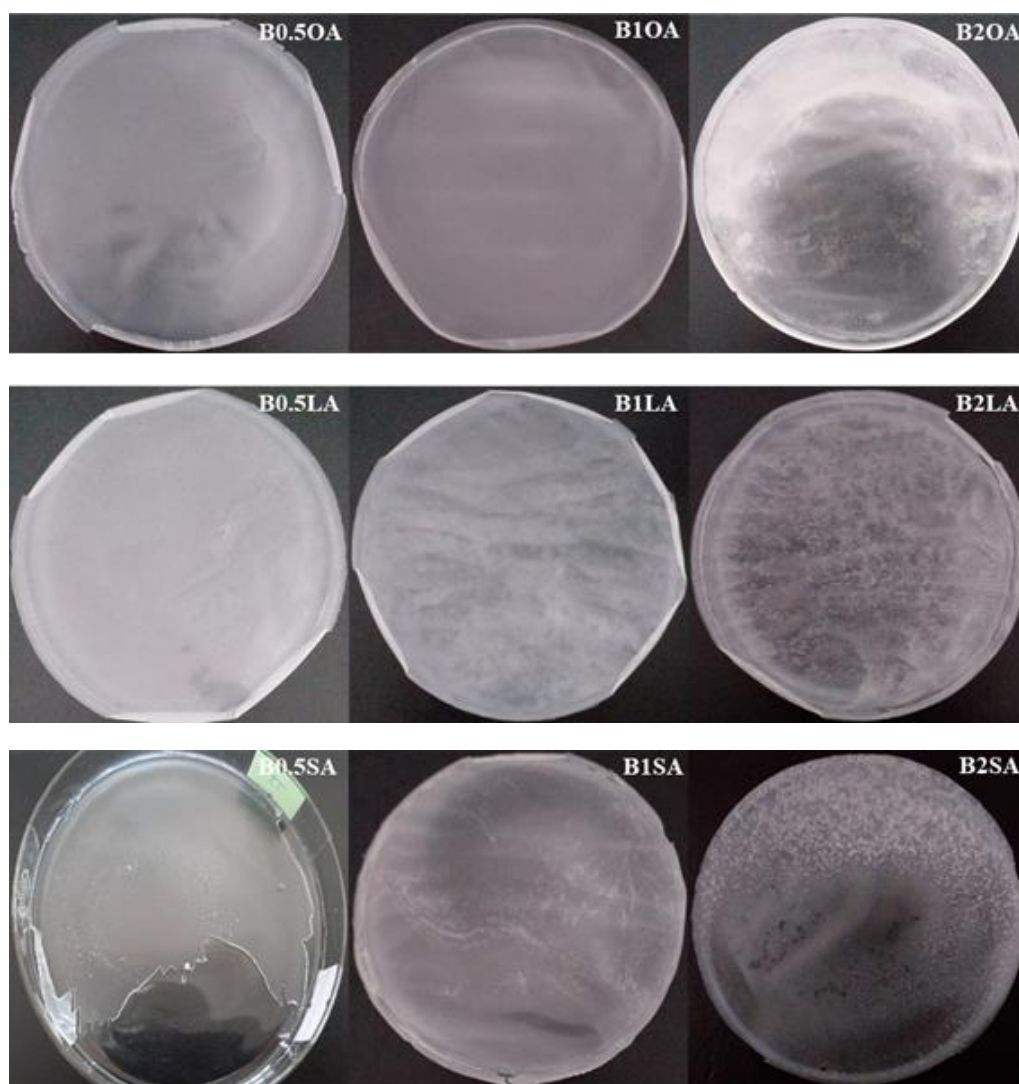
### 3.1.4. Ảnh hưởng chất nhũ hóa

Trong nghiên cứu này màng tổ hợp HPMC/BW được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%), Glyxerin (2%) và BW (5%), thay đổi loại và hàm lượng chất nhũ hóa (axit oleic (0.5%–B0.5OA, 1%–B1OA, 2%–B2OA), axit lauric (0.5%–B0.5LA, 1%–B1LA, 2%–B2LA); axit stearic (0.5%–B0.5SA, 1%–B1SA, 2%–B2SA)); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

#### 3.1.4.1. Cảm quan

Các màng có độ đục liên quan rất nhiều đến bản chất của lipid, sự hiện diện của các giọt nhỏ hợp chất nhũ tương trong cấu trúc màng sẽ ảnh hưởng đến ngoại quan của màng dựa trên sự thay đổi độ đục của màng [111]. Ngoài ra chất nhũ hóa cũng có cơ chế hoạt động tương tự như chất hóa dẻo, ảnh hưởng đến tính dẻo của

màng, chúng hoạt động như các chất bôi trơn, tạo điều kiện cho các chuỗi polyme chuyển động trượt lên nhau, do đó có khả năng chống lại sự biến đổi [17, 112].



**Hình 3.17. Cảm quan các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa**

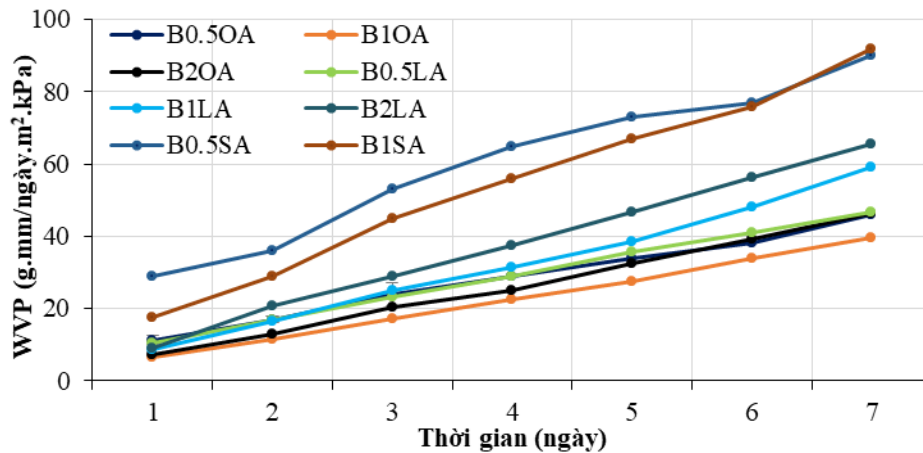
Hàm lượng 0.5% các chất nhũ hóa tạo màng giòn và dễ đứt gãy trong quá trình tạo màng do không đủ chất nhũ hóa để nhũ hóa các thành phần trong màng. Nồng độ 2% nhũ hóa tạo màng với tính năng kém, có xuất hiện váng dầu trên bề mặt màng, nhiều nhất là màng B2SA xuất hiện rất nhiều bọt nhỏ dày đặc, do dư chất nhũ hóa. Các màng 1% chất nhũ hóa có độ dẻo, độ đàn hồi tốt và phân tán đồng đều do lượng nhũ hóa sử dụng đủ để nhũ hóa hoàn toàn khung nền màng. Màng B10A có độ dai, đàn hồi khá tốt, bề mặt màng đồng đều và bóng đẹp hơn so với màng B1LA và B1SA, do màng B10A có khả năng tương thích với hệ nhũ HPMC/BW.

#### **3.1.4.2. Độ thấm thấu hơi nước**

Các axit béo được đặc trưng bởi hai yếu tố: chiều dài mạch và mức độ bất bão hòa của chúng. Chính các tính chất hóa lý này giúp các axit béo có các tính chất khác



biệt và tồn tại các trạng thái khác nhau ở nhiệt độ phòng nên có các ảnh hưởng khác nhau đến tính chất thấm hơi nước của màng tổ hợp [46].



**Hình 3.18. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa**

Các axit béo có bản chất kỵ nước nên khi tăng hàm lượng chất nhũ hóa từ 0.5 lên 1%, tính kỵ nước của màng cũng được gia tăng. Sự xuất hiện của các hạt lipid đã được nhũ hóa tại bề mặt phân cách pha dẫn đến giảm tính linh động của chuỗi polyme và làm giảm tốc độ khuếch tán của hơi nước qua màng [14, 17, 46].

Với hàm lượng 2% OA và 2% LA, lượng nhũ hóa dư tách pha nổi lên bề mặt màng dẫn đến hệ nhũ kém ổn định và các thành phần màng phân bố không đồng đều và giảm khả năng cản hơi nước của màng [17, 46]. Khi tăng hàm lượng nhũ hóa trong màng từ 0.5 lên 1%, hiệu quả cản ẩm của màng tăng, các màng B1OA, B1LA và B1SA có khả năng cản sự khuếch tán hơi nước qua màng tốt hơn các màng B0.5OA, B0.5LA và B0.5SA. Hàm lượng 1% đủ để nhũ hóa hoàn toàn hệ tạo màng có độ dẻo, độ đàn hồi tốt và phân tán đồng đều nên màng có khả năng cản ẩm tốt.

Sự khác nhau về chiều dài mạch của các axit béo dẫn đến khác nhau về khả năng cản thấm hơi nước qua màng. Các axit béo mạch càng dài (OA và SA) thì khả năng cản ẩm của màng càng tốt do tính linh động của chuỗi càng kém, ngược lại, các axit béo mạch ngắn như LA lại có tính linh động cao trong cấu trúc màng dẫn đến giảm hiệu quả cản ẩm của màng và màng tổ hợp tạo thành có giá trị WVP cao nhất [33]. Tuy mạch SA dài hơn so với mạch LA nhưng tính thấm hơi nước qua màng SA cao hơn so với màng LA là do kích thước hạt tạo ra khá lớn và độ ổn định của hệ nhũ ban đầu rất kém nên giảm tính cản ẩm của màng [88].

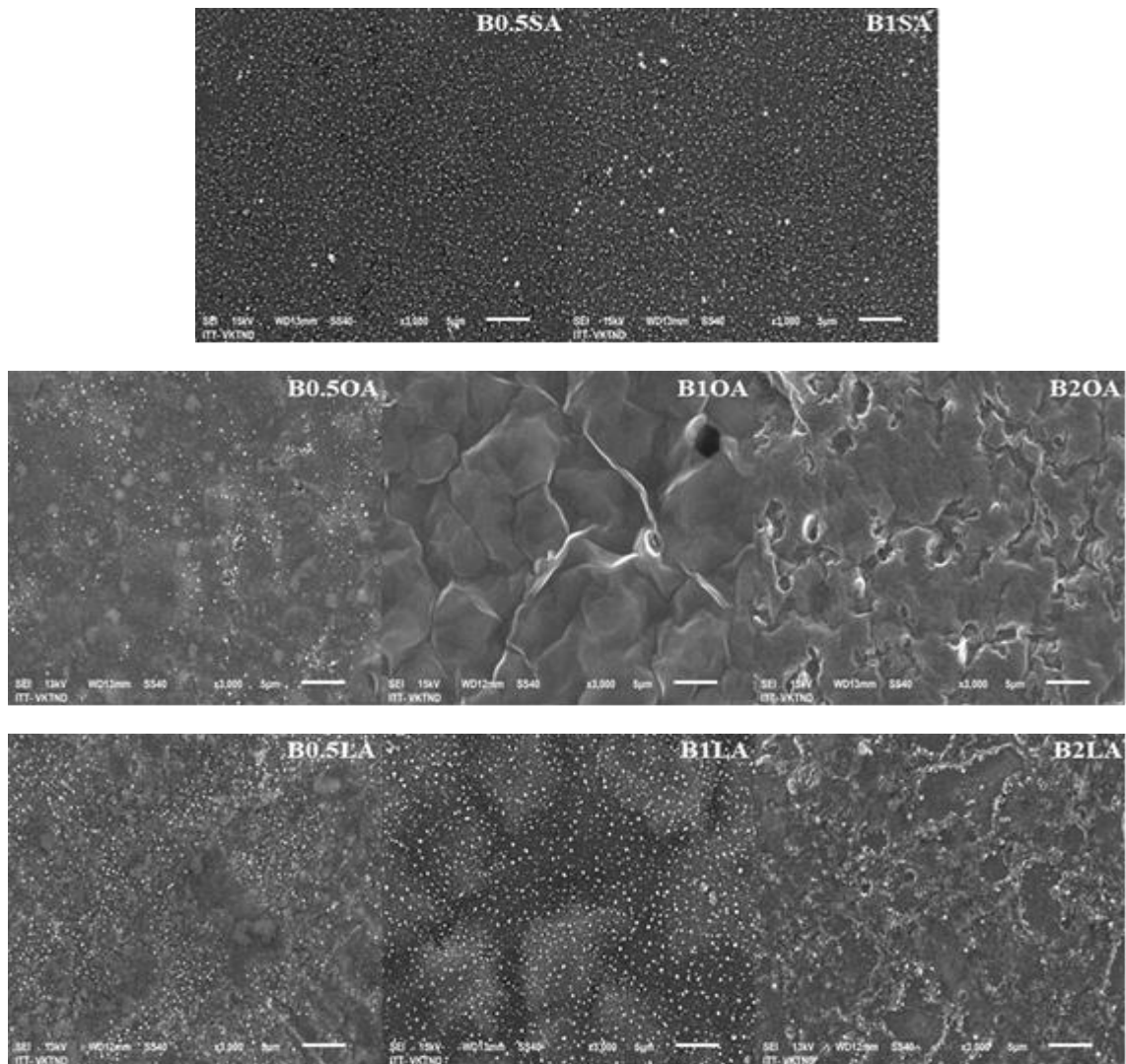
OA không tạo thành cấu trúc lớp khi kết hợp vào cấu trúc polyme nên đạt hiệu quả cao trong việc giảm kích thước hạt nhũ trong tập hợp lipid ban đầu, tăng mức độ đồng nhất của các thành phần màng và giảm tốc độ khuếch tán của hơi nước qua màng [46]. Đồng thời, do độ linh động chuỗi của OA thấp và khả năng hình thành



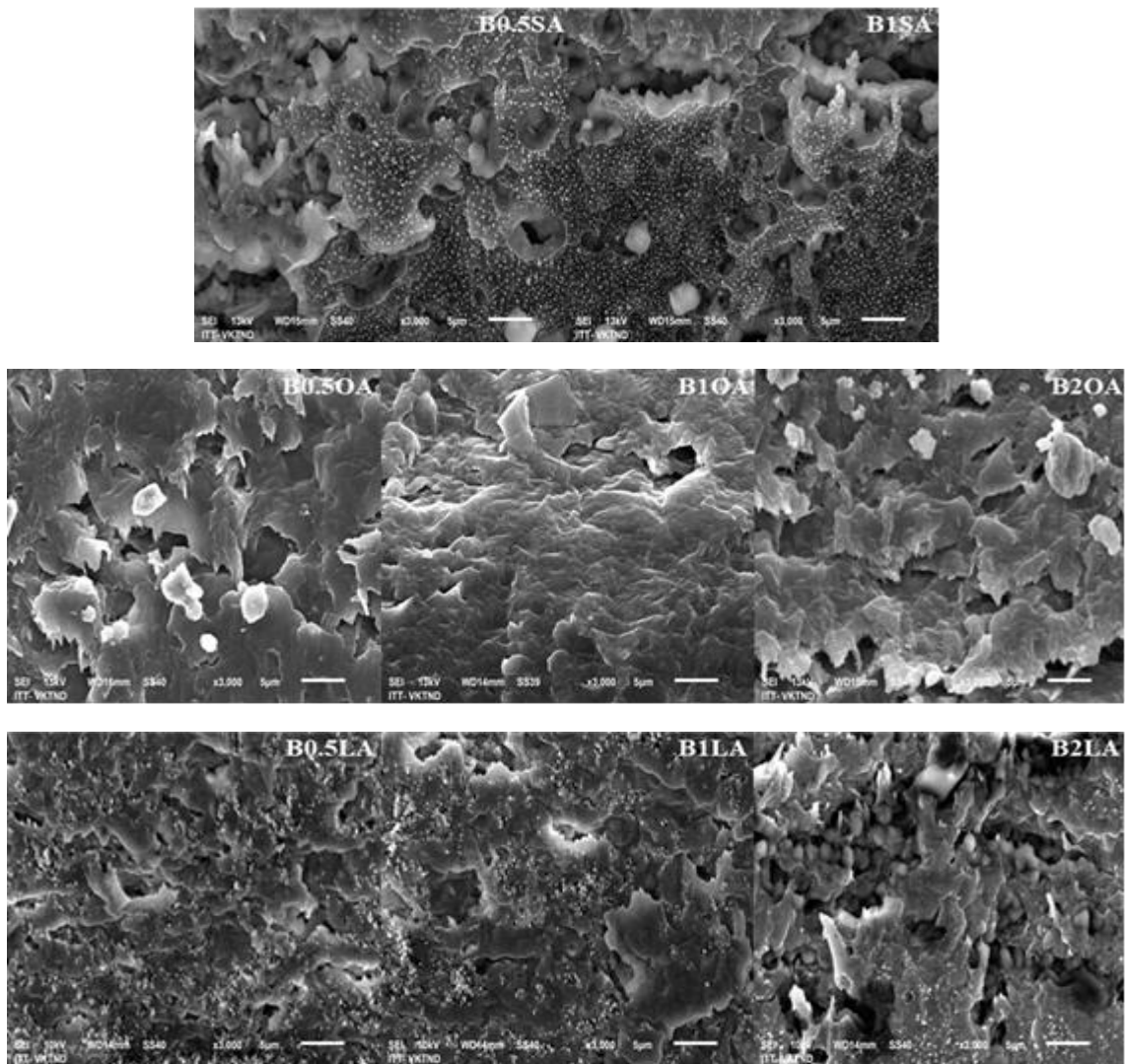
liên kết nội và ngoại phân tử giữa các lớp lipid với mạng polyme làm giảm thể tích tự do trong cấu trúc màng, từ đó hình thành hàng rào cản sự khuếch tán của hơi nước qua màng, tăng tính kỵ nước của màng [14].

### 3.1.4.3. Hình thái học bề mặt

Cấu trúc bề mặt của màng cũng đồng thời chịu tác động bởi cấu trúc và độ ổn định của hệ nhũ ban đầu, điều này là do sự kết tụ của các giọt lipid có ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc liên kết của cấu trúc bề mặt cuối cùng [46, 88].



**Hình 3.19. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa**

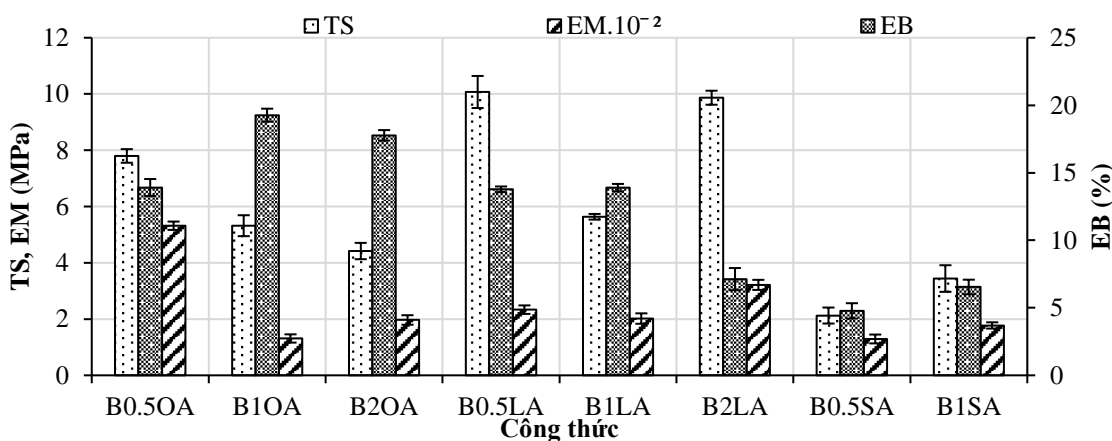


**Hình 3.20. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa**

Các màng B0.5OA, B0.5LA và B0.5SA có bề mặt màng nhẵn mịn, xuất hiện các hạt nhỏ, cấu trúc có các vẩy bong tróc, nhiều vết nứt và mao quản, do với 0.5% chưa đủ để nhũ hóa hoàn toàn các thành phần trong màng dẫn đến các thành phần tạo màng chưa có sự liên kết tốt với nhau. Các màng tổ hợp B2OA và B2LA xuất hiện các vết loang lipid trên bề mặt màng, vết nứt và khuyết tật, lượng dư nhũ hóa của chúng làm tăng kích thước hạt, phá vỡ cân bằng hệ nhũ, tăng tốc độ quá trình keo tụ nên giảm độ đồng nhất và độ ổn định của hệ nhũ O/W [92]. Với hàm lượng nhũ hóa sử dụng là 1% đủ để tạo được sự tương hợp với các thành phần khác nên tạo màng có sự liên tục và ít khuyết tật. Hiệu quả tương tác phân tử giữa các hạt LA và SA với các thành phần khác không cao nên xuất hiện hiện tượng kết tinh trong các lớp cấu trúc màng B1LA và B1SA. OA tồn tại ở trạng thái lỏng nên dễ dàng tương tác hình thành các liên kết ngoại phân tử bền vững với chuỗi HPMC/BW nên cấu trúc màng B1OA có sự liên tục, các liên kết được hình thành chặt chẽ giúp hạn chế các khuyết tật trong cấu trúc màng.

### 3.1.4.4. Tính chất cơ lý

Sự khác nhau về chiều dài và độ bão hòa của các axit béo đóng vai trò rất quan trọng do chúng ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng tương tác của chúng với các phân tử lipid khác, từ đó ảnh hưởng đến tính linh động của chuỗi polyme và ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của màng [113, 114].



Hình 3.21. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa

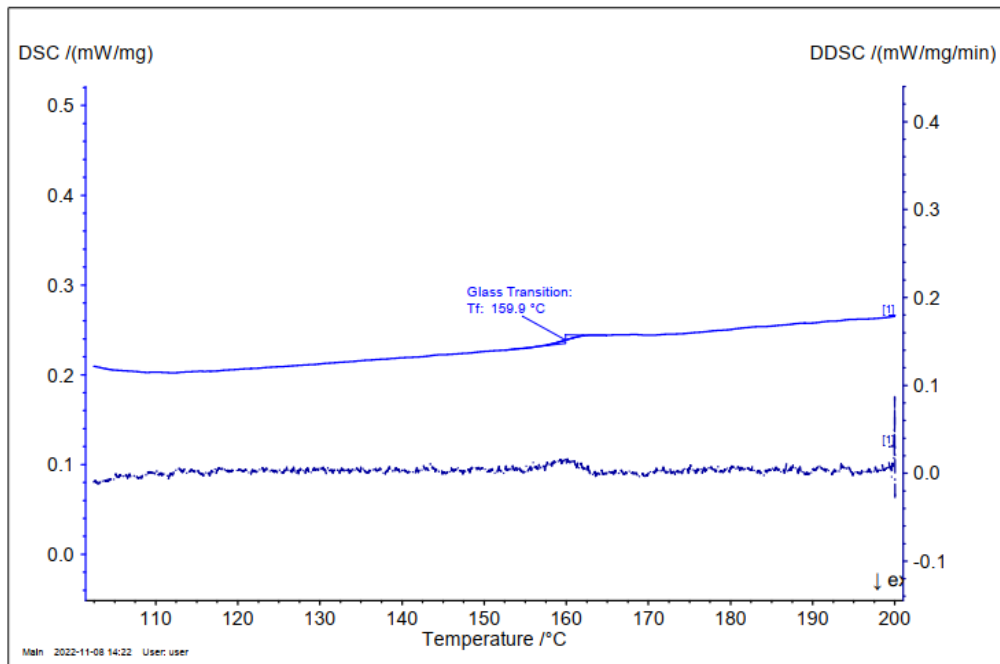
Tăng hàm lượng OA từ 0.5 – 1% thì độ bền kéo đứt giảm và độ giãn dài khi đứt tăng do khả năng hình thành các cấu trúc đồng nhất và linh hoạt của OA. So sánh giữa màng OA, LA và SA, màng SA cho giá trị độ bền kéo đứt cao nhất, trong khi màng LA thấp nhất. Tuy nhiên, độ giãn dài khi đứt của các màng B2OA và B2LA có xu hướng giảm do lượng nhũ hóa dư tạo màng có không đều bằng màng B1OA và B1LA.

Tính chất cơ lý của màng có sự khác nhau rõ rệt khi thay đổi loại nhũ hóa do khác nhau về tính chất hóa lý của chúng [17]. Sự khác nhau về nhiệt độ nóng chảy của các axit béo OA, LA và SA giải thích được lý do tại sao các màng sử dụng nhũ hóa OA (trạng thái lỏng) linh hoạt hơn so với màng LA và SA (trạng thái rắn) [46, 115]. LA và SA tồn tại ở trạng thái rắn ở nhiệt độ phòng do đó tạo tương tác yếu với chuỗi HPMC và sự phân tán kém vào cấu trúc polyme dẫn đến màng tạo thành bị giảm khả năng giãn dài của màng. Màng SA do có sự tạo thành cấu trúc lớp trong mạng polyme và  $M_w$  của SA lớn hơn so với LA nên tạo màng giòn hơn. OA tương tác hiệu quả với HPMC hình thành hiệu ứng dẻo, cải thiện tính chất cơ lý, tạo màng B1OA đạt các tính năng tốt nhất.

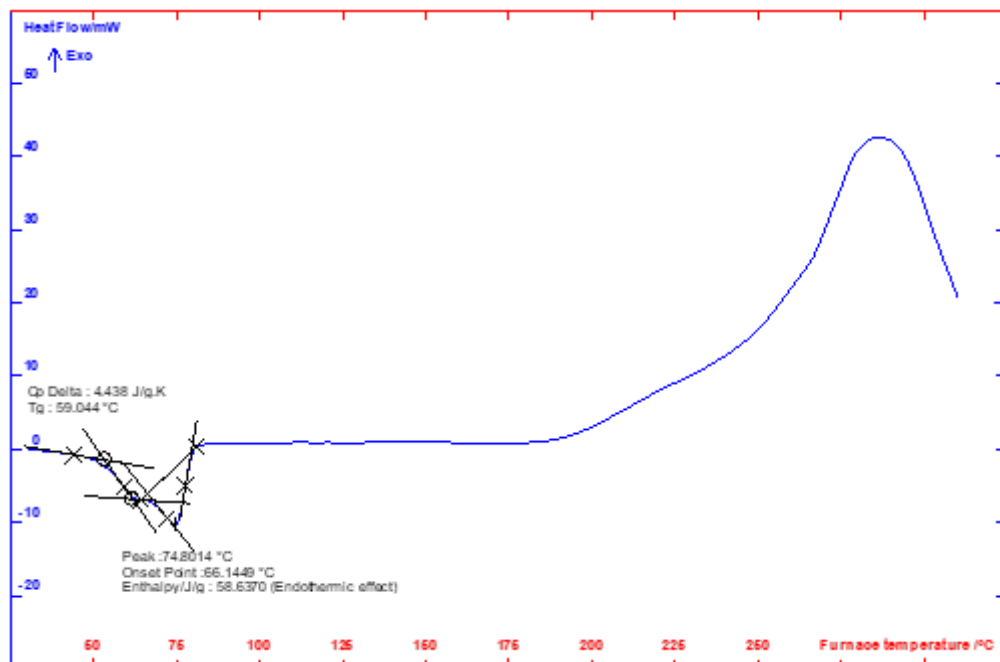
### 3.1.4.5. Nhiệt vi sai

Tính chất nhiệt của vật liệu cung cấp các thông tin liên quan đến sự suy thoái và phân hủy của vật liệu trong quá trình gia nhiệt, do đó dữ liệu về độ ổn định nhiệt là rất cần thiết cho quá trình chuẩn bị, tiến hành và lưu trữ vật liệu. Dựa trên kết quả

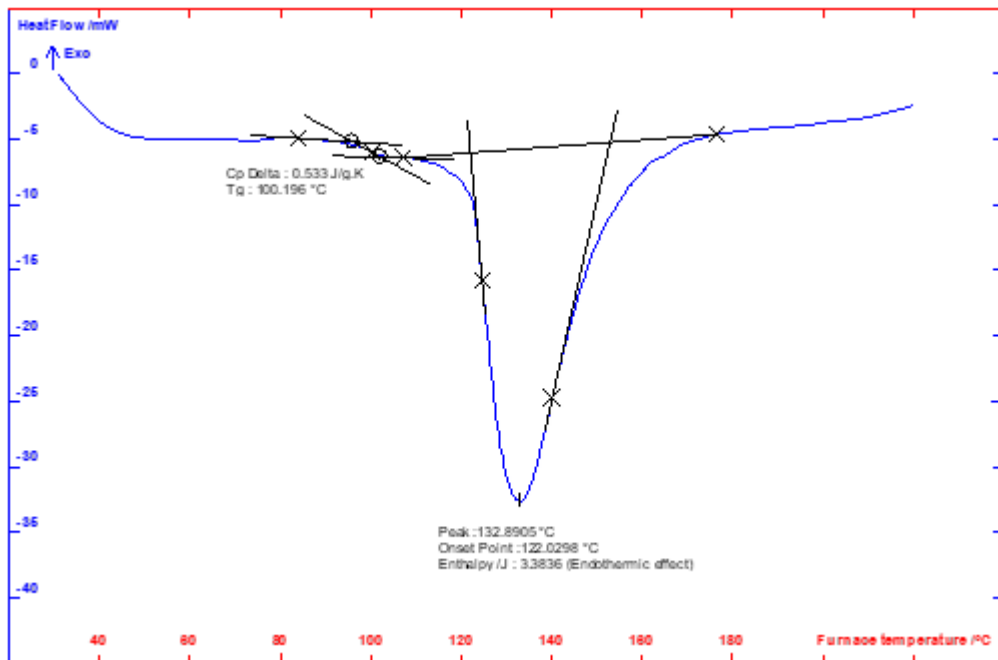
nhệt quét vi sai có thể đánh giá được độ tương hợp và độ bền của các màng tổ hợp [98, 116].



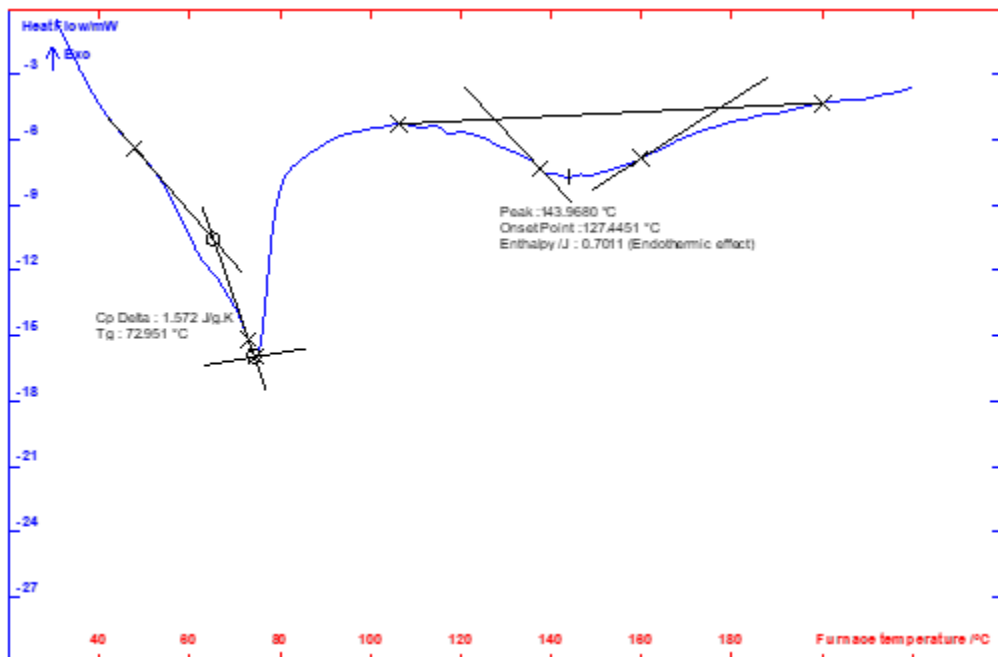
**Hình 3.22. DSC của HPMC bột**



**Hình 3.23. DSC của BW**



**Hình 3.24. DSC của màng đơn HPMC/2G**



**Hình 3.25. DSC của màng HPMC/BW**

Nhiệt độ chuyển thủy tinh ( $T_g$ ) của HPMC bột ở  $159.9^\circ\text{C}$ . Tuy nhiên, khi bổ sung chất hóa dẻo Glycerin (HPMC/2G),  $T_g$  của màng giảm xuống còn  $100.196^\circ\text{C}$ . Điều này được giải thích dựa trên khả năng dẻo hóa chuỗi polyme của glycerin và tạo được nhiều thể tích tự do bên trong cấu trúc màng. Từ đó cũng thấy được sự tương tác giữa Glycerin với HPMC là thành phần chính của màng [98, 117].

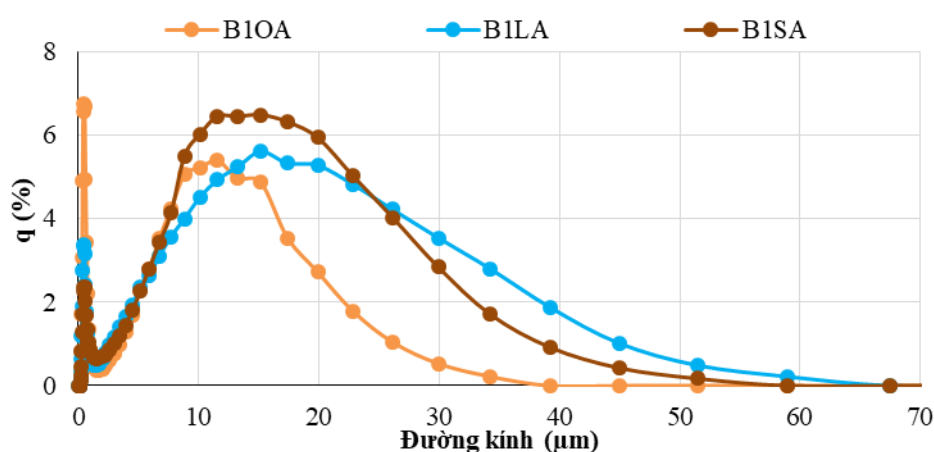
Nhiệt độ chuyển thủy tinh ( $T_g$ ) được coi là một tính chất nhiệt quan trọng của polyme. Giá trị  $T_g$  của HPMC bột cao hơn rất nhiều so với màng HPMC/2G. Điều

đó chứng tỏ chất hóa dẻo Glycerin có khả năng giảm nhiệt độ  $T_g$  của các polyme thông qua tương tác tại các sợi/liên kết trong suốt mạng polyme, cuối cùng tăng thể tích tự do giữa chuỗi polyme, làm suy yếu các tương tác giữa các chuỗi polyme và hình thành liên kết hydro dẫn đến tăng tính linh động chuỗi polyme [58, 131].

Giá trị  $T_g$  của màng tổ hợp HPMC/BW nằm trong khoảng  $T_g$  của HPMC và BW cho thấy sự phù hợp tương đối giữa tỷ lệ tinh thể và vô định hình trong công thức hệ nhũ, vì vậy hệ nhũ HPMC/BW kết hợp 2% Glycerin tạo ra có độ ổn định và đồng đều, kết luận này tương tự như công bố về nghiên cứu chế tạo màng tổ hợp của Abdel-Naby và cộng sự [118].

### 3.1.4.6. Kích thước hạt và độ nhớt

Các chất nhũ hóa thường được sử dụng với mục đích tăng cường độ ổn định cho hệ nhũ ban đầu, đảm bảo tính chất bề mặt, độ phân tán và độ bám dính lên bề mặt thực phẩm tốt [88, 119]. Trong màng nhũ tương, nước di chuyển tốt nhất thông qua hệ ưa nước liên tục, khi hạt nhũ tương có kích thước càng nhỏ, khả năng cản ẩm của màng càng tốt [6].



**Hình 3.26. Kích thước hạt các chế phẩm HPMC/BW theo chất nhũ hóa**

Kết quả kích thước hạt cho thấy, loại axit béo ảnh hưởng lớn đến sự phân bố kích thước hạt và giá trị kích thước hạt trung bình. SA và LA có đường biểu diễn sự phân bố kích thước hạt không đều, các hạt có xu hướng phân bố rải rác so với đường phân bố kích thước hạt của OA.

Điều này là do các axit béo bão hòa (LA và SA) có đường kính hạt lớn hơn các axit béo bất bão hòa (OA). Do tồn tại ở trạng thái rắn, LA và SA có tốc độ quá trình keo tụ diễn ra nhanh nên tạo các giọt lipid đa hình với kích thước lớn. Trong môi trường nước, các phân tử axit béo bão hòa dễ dàng tập hợp hình thành các micelles, tạo cấu trúc lớp và thúc đẩy quá trình keo tụ trong hệ nhũ nên tạo hệ có độ nhớt cao và hạt nhũ có kích thước hạt lớn phân bố rải rác. Đối với các axit béo bất

bão hòa (OA), nổi đôi trong cấu trúc có vai trò ngăn cản sự hình thành tập hợp các giọt lipid trong môi trường nước nên hạn chế được quá trình keo tụ trong hệ nhũ. So với LA và SA, OA tồn tại ở thể lỏng tại nhiệt độ phòng và khả năng tạo các tương tác ngoại phân tử bền với mạch HPMC giúp các thành phần phân tán đồng đều, kích thước hạt nhũ tạo thành nhỏ và có hình dạng tròn đều [120].

Từ các đánh giá trên, có thể thấy rằng màng HPMC/BW tạo thành với các chất nhũ hóa có sự khác nhau về kích thước hạt trung bình và sự phân bố hạt nhũ trong hệ. Trong đó, OA thể hiện khả năng nhũ hóa hiệu quả do các hạt tạo thành có kích thước trung bình nhỏ hơn so với sử dụng chất nhũ hóa LA và SA.

### **3.1.5. Kết luận**

Qua đánh giá các tính năng màng, chọn màng tổ hợp HPMC/BW được chế tạo từ các thành phần sau: khung HPMC (5%) và chất hóa dẻo Glycerin (2%), BW (5%) và chất nhũ hóa OA (1%) tạo màng có các tính năng bền, dẻo, có độ đàn hồi, kích thước hạt nhỏ nhất và có sự phân bố đồng đều và đạt được các tính chất cơ lý (TS: 5.31Mpa, EB: 19.26%, EM: 131.0067Mpa), WVP tốt nhất (22.64 g.mm/day.m<sup>2</sup>.kPa), độ thấm khí giảm, giá trị Tg của màng HPMC/BW nằm trong khoảng Tg của HPMC và BW cho thấy sự phù hợp trong công thức hệ nhũ, hệ nhũ bền, đồng nhất và kích thước hạt trung bình nhỏ (3.8489 $\mu$ m).

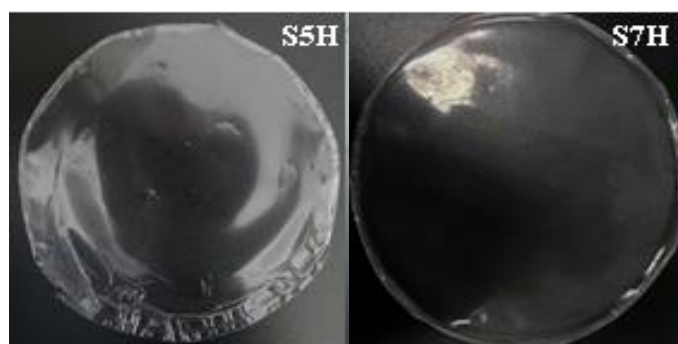
## **3.2. Chế tạo và nghiên cứu tính chất màng tổ hợp HPMC/Sh**

### **3.2.1. Ảnh hưởng của HPMC**

Trong nghiên cứu này màng HPMC/Sh được chế tạo từ chế phẩm có thành phần Glycerin (1%), Shellac (0.1%), chất nhũ hóa LA (0.01%), và hàm lượng của HPMC thay đổi từ 3–7% (3%–S3H; 5%–S5H; 7%–S7H); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

#### **3.2.1.1. Cảm quan**

Khảo sát màng HPMC/Sh với hàm lượng HPMC thay đổi từ 3 đến 7% đều tạo dung dịch đồng nhất, các thành phần phân tán tốt và màng tạo ra có độ bền, chắc và trong suốt [98, 105].

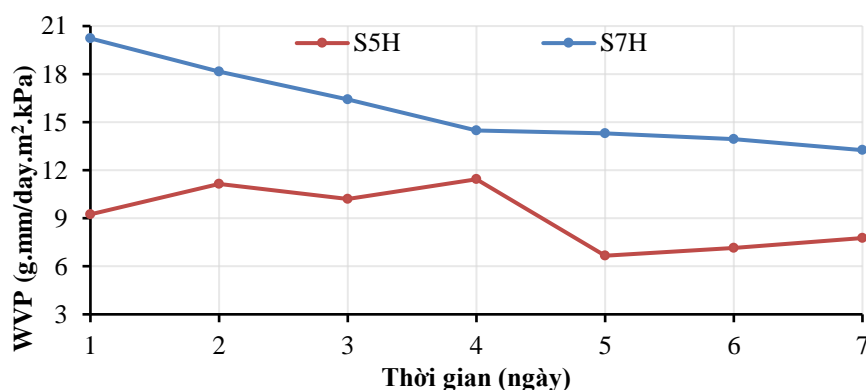


**Hình 3.27. Cảm quan các màng HPMC/Sh theo HPMC**

Hàm lượng S3H không đủ để tạo khung nền màng, hệ nhũ S3H loãng nên màng tạo ra mỏng và có hiện tượng bị đứt gãy. Đối với S5H, hệ nhũ tương tạo ra bền, không bị tách lớp và các thành phần phân tán tốt đủ tạo khung nền màng, màng tạo ra khô nhanh, mềm dẻo và không bị đứt gãy. Tuy nhiên khi hàm lượng HPMC tăng lên 7% (S7H) thì hệ nhũ đặc làm cho quá trình khuấy khó thực hiện và có nhiều bọt khí, đồng thời màng tạo ra dày (0.069mm) hơn so với 3 và 5% HPMC.

### 3.2.1.2. Độ thấm thấu hơi nước

HPMC có tính chất cản ẩm kém và trạng thái tồn tại trong dung dịch dưới dạng quần tập các phân tử dài, khi thay đổi hàm lượng và tăng các tương tác bề gãy cấu trúc sẽ cải thiện được tính chất cản ẩm của màng ứng dụng hiệu quả trong bảo quản [98, 121].



**Hình 3.28. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo HPMC**

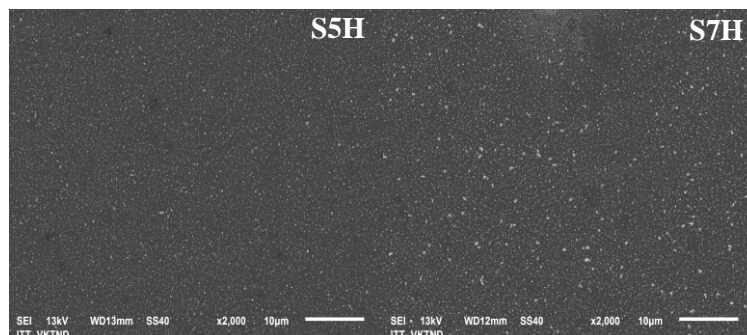
Kết quả đo thấm hơi nước qua màng theo hàm lượng HPMC cho thấy khả năng thấm hơi nước của màng S7H cao hơn so với màng S5H. S7H có hàm lượng HPMC dư và sự mất cân bằng giữa các thành phần tạo ra màng có nhiều khuyết tật vì vậy làm tăng độ thấm hơi nước. HPMC là một xenlulozo chứa 2 loại nhóm thế: methoxyl (CH<sub>3</sub>O) và hydroxypropyl (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH) nên có sự thay đổi các nhóm thế của xenlulozo tạo ra các dẫn xuất HPMC, sự thay đổi về độ phân cực của HPMC gây ra bởi sự thay thế methoxy làm cho màng HPMC trở nên ưa nước hơn. Vì nhược điểm



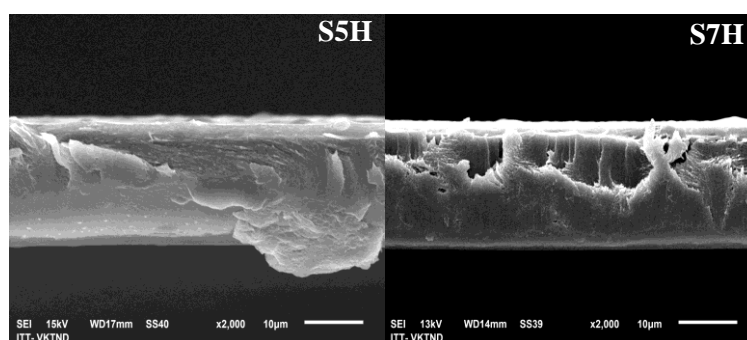
này của HPMC, sự kết hợp với với Shellac và các thành phần khác đã tạo ra màng tổ hợp cải thiện tính thấm hơi nước của màng, màng S5H đã thực sự đạt được tính năng tốt này, kết luận này tương tự các với các công bố [98, 121].

### 3.2.1.3. Hình thái học bề mặt

Kết quả thu được trên mặt phẳng và mặt cắt SEM cho thấy các màng HPMC đều có bề mặt tương đối nhẵn mịn, có sự liên kết giữa các thành phần, khi hàm lượng thay đổi thì có sự thay đổi trong cấu trúc [122].



Hình 3.29. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh theo HPMC

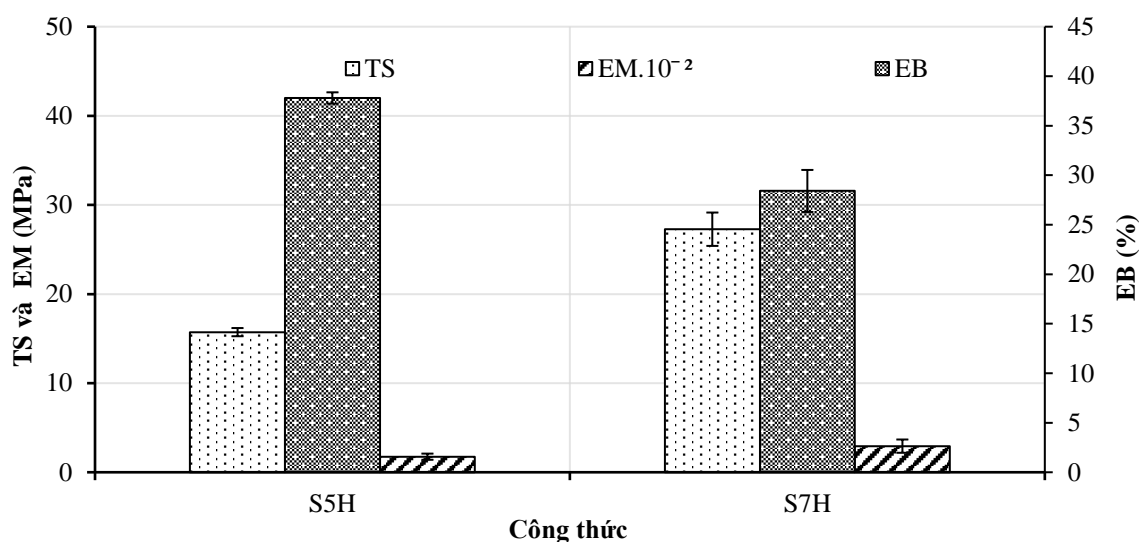


Hình 3.30. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh theo HPMC

Màng S5H có bề mặt đồng đều, liên tục, các liên kết trong cấu trúc ít bị đứt gãy và khuyết tật. Trong khi, màng S7H có hàm lượng dư HPMC chưa được phân tán hết nên tạo thành các tinh thể trên bề mặt cũng như các vết nứt và lỗ mao quản bên trong cấu trúc. Khi tăng hàm lượng HPMC làm tăng độ nhớt của hệ cũng như tạo hệ càng bền hơn, làm tốc độ khuếch tán của các thành phần trong hệ càng chậm nên tạo ra hệ có độ phân tán không đồng đều dẫn đến sự xuất hiện dày đặc các hạt tinh thể trên bề mặt cũng như các vết nứt và lỗ mao quản bên trong cấu trúc của màng [122, 123].

### 3.2.1.4. Tính chất cơ lý

Tính chất cơ học của màng tổ hợp được kiểm soát bởi khung nền chính HPMC, nên khi tăng hàm lượng HPMC có cấu trúc tinh thể tạo màng giòn hơn, thay đổi độ bền và khả năng linh hoạt của màng tổ hợp [105, 124].



**Hình 3.31. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo HPMC**

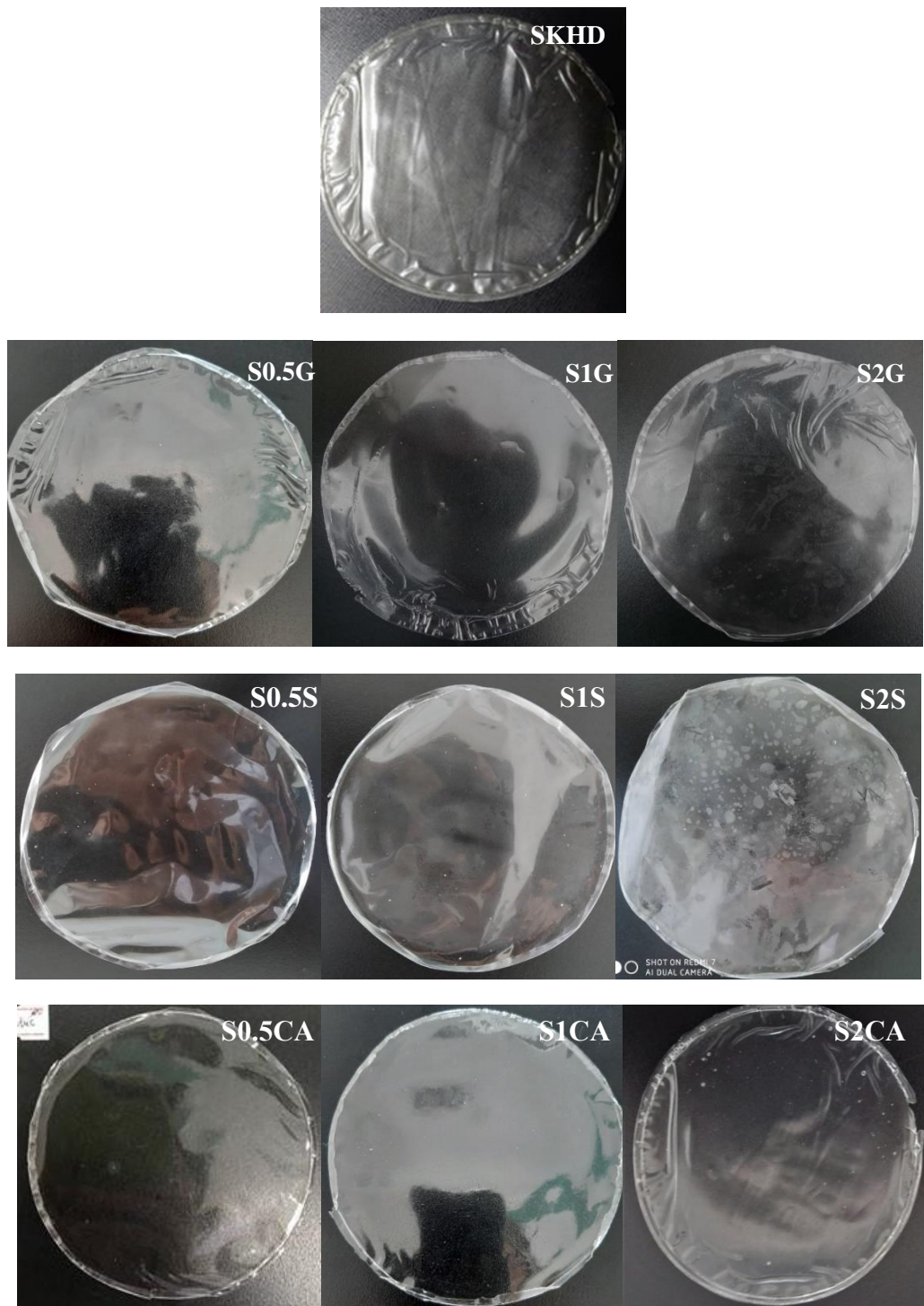
Khi tăng hàm lượng HPMC từ 5 – 7%, độ giòn của màng HPMC cũng sẽ tăng theo, dẫn đến độ bền kéo đứt tăng lên, trong khi độ giãn dài khi đứt giảm, còn modun đàn hồi tăng. Tương tự kết quả đánh giá cảm quan hình thái học và thẩm hơi nước cho thấy tính chất cơ lý của màng S5H đạt hiệu quả hơn màng S7H.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo

Trong nghiên cứu này màng tổ hợp HPMC/Sh được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%), Shellac (0.1%) và LA (0.01%), thay đổi loại và hàm lượng chất hóa dẻo ((0%–BKHD); glycerin (0.5%–S0.5G, 1%–S1G, 2%–S2G); sorbitol (0.5%–S0.5S, 1%–S1S, 2%–S2S); axit citric (0.5%–S0.5CA, 1%–S1CA, 2%–S2CA)), với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

#### 3.2.2.1. Cảm quan

Màng HPMC/Sh không có chất hóa dẻo (SKHD) tạo màng giòn, cứng, dễ bị đứt gãy và màng mỏng (0.044mm). Điều này là do các liên kết mạnh của hydro liên phân tử và nội phân tử trong màng tổ hợp làm cho các mạch đại phân tử ít linh động làm màng cứng và giòn [125]. Với sự có mặt của chất hóa dẻo tạo màng trở nên trong suốt, mềm dẻo và bề mặt nhẵn hơn.



**Hình 3.32. Cầm quan các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo**

So với glycerin, màng sorbitol không đạt được hiệu quả dẻo hóa do màng tạo ra giòn và dày hơn. Đối với S1S và S2S trong dung dịch vẫn có bọt khí nhưng đã giảm hơn so với hàm lượng S0.5S, S2S tạo màng quá dày và trên bề mặt xuất hiện váng trắng, do lượng sorbitol dư thừa vượt quá giới hạn tương thích của nó [126].

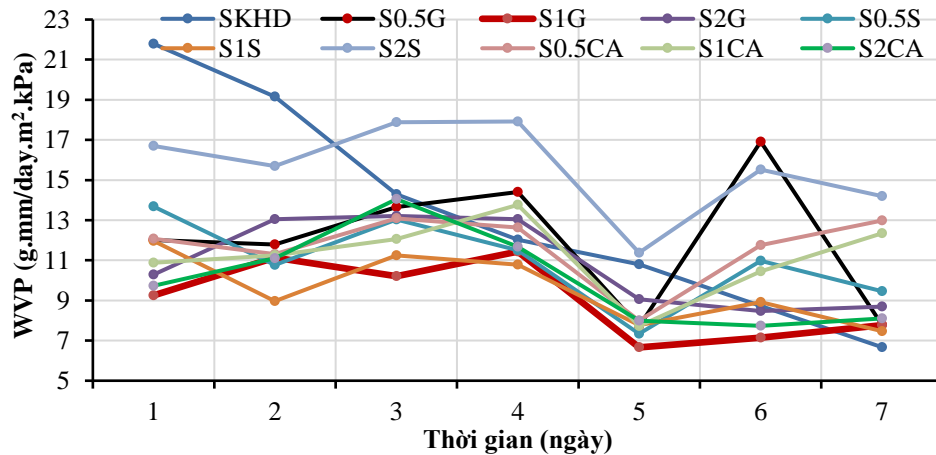
Độ mềm dẻo của màng giảm khi tăng hàm lượng CA, trong đó S1CA có hàm lượng CA phù hợp nên tạo màng hiệu quả hơn S0.5CA và S2CA. Màng S1CA tạo ra có độ dẻo tương đối tốt nhưng không hiệu quả bằng glycerin, do CA không phải là

chất dẻo hóa bên ngoài của HPMC, có thể tương tác với HPMC tạo màng cứng và giòn hơn do hình thành liên kết ngang [127].

Chất hóa dẻo glycerin với các hàm lượng khác nhau đều tạo hệ nhũ bền không bị tách lớp, các thành phần phân tán đồng đều, màng tạo ra trong suốt và bóng đẹp. Tuy nhiên, S0.5G không đủ để dẻo hóa hoàn toàn HPMC tạo màng giòn hơn S1G, còn màng S2G có hàm lượng glycerin cao nên di chuyển lên bề mặt tạo màng dính và nhớt [43, 128]. S1G có lượng hóa dẻo phù hợp nên tạo màng đạt tính năng tốt nhất.

### 3.2.2.2. Độ thấm hơi nước

Chất hóa dẻo cải thiện độ mềm dẻo của màng cũng ảnh hưởng đến tính chất thấm hơi nước (chấn ẩm) của màng. Đưa chất hóa dẻo vào nền polyme làm giảm tương tác giữa các mạch phân tử, tăng vận tốc tự do và chuyển động của các đoạn mạch, phân tử nước khuếch tán dễ dàng hơn và màng do làm tăng chuyển động khuếch tán của các phân tử nước [98].



Hình 3.33. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo

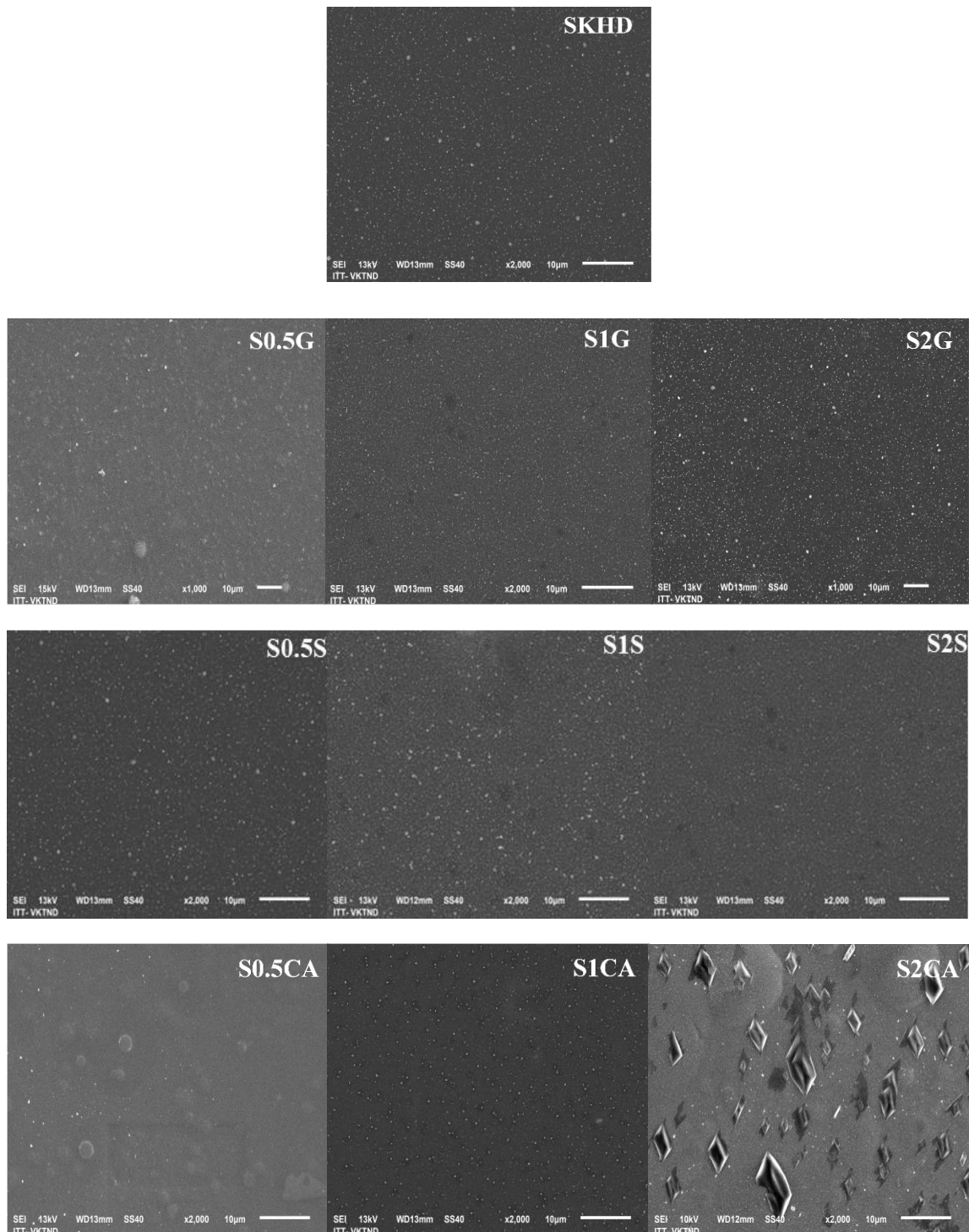
Đối với màng không được dẻo hóa giá trị WVP qua từng ngày giảm mạnh và cao hơn so với hầu hết các màng có bổ sung chất hóa dẻo. Với chất hóa dẻo CA, khi tăng hàm lượng làm tăng tính di động của chuỗi liên kết và không gian tự do, từ đó thúc đẩy sự khuếch tán hơi nước qua màng [129]. Một số nghiên cứu tương tự đã sử dụng CA cho thấy sự gia tăng WVP với nồng độ CA tăng từ 0.5 đến 2% [27].

Các màng glycerin có khả năng thấm hơi nước xấp xỉ các màng sorbitol. Do sự tương đồng về cấu trúc cao phân tử của đơn vị cellulose đã gây ra tương tác mạnh giữa phân tử sorbitol và chuỗi polyme liên phân tử, tương tác với các phân tử nước trở nên ít hơn dẫn đến sự gia tăng độ cứng của màng và làm khả năng thấm hơi nước qua màng giảm [33, 130, 131]. Ở nồng độ cao, sự hiện diện của sorbitol quá nhiều trong màng sẽ làm giảm hiệu quả trong việc phá vỡ liên kết hydro so với các chất hóa dẻo ở dạng lỏng (glycerin) nên màng S2S có WVP cao hơn so với S1S và S0.5S.

Glycerin (S1G) với khả năng dẻo hóa tốt và tương thích với các thành phần trong màng tổ hợp tạo màng có khả năng cản ẩm tốt hơn.

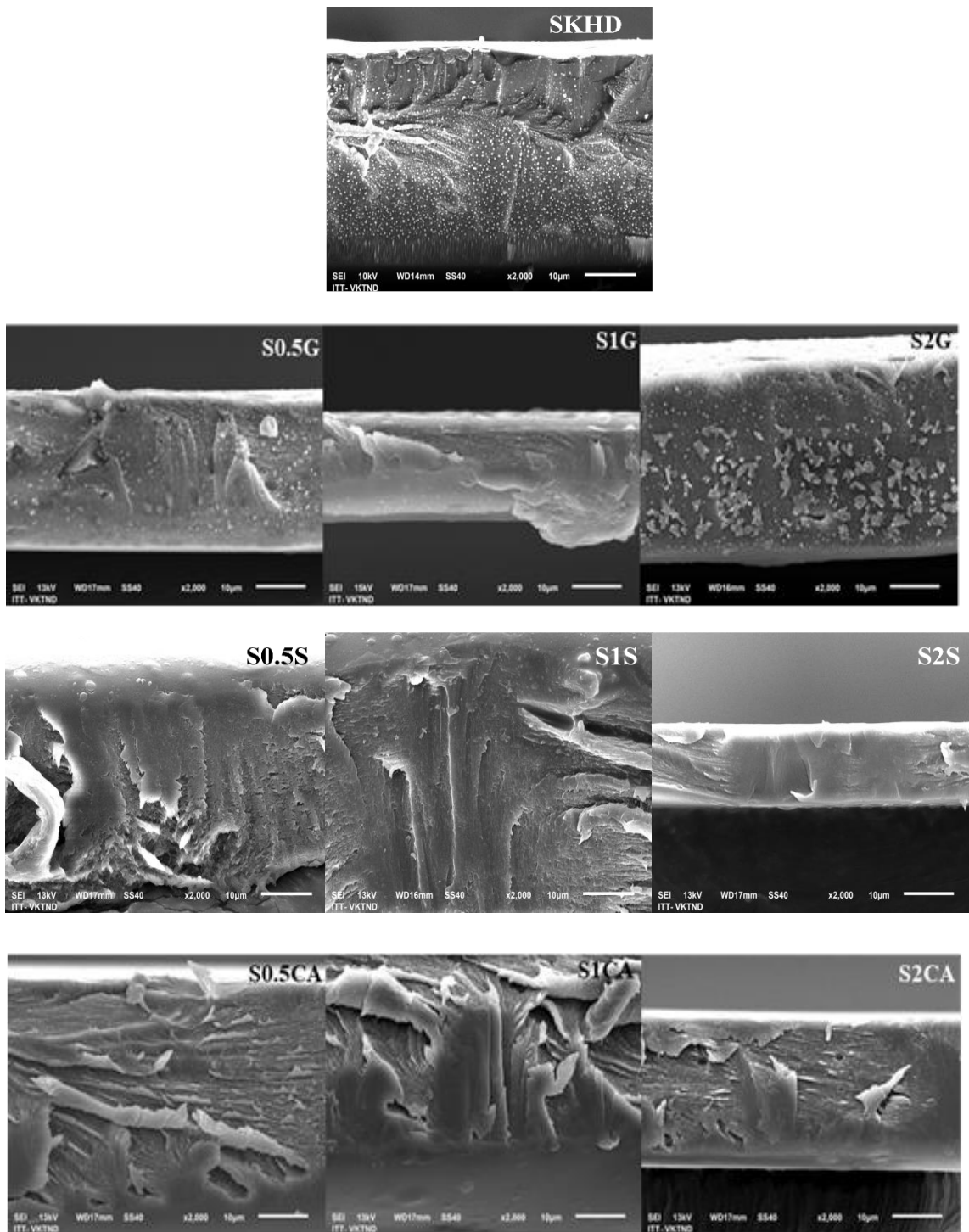
### 3.2.2.3. Hình thái học bề mặt

Việc lựa chọn chất hóa dẻo cho polyme thường dựa trên sự tương hợp giữa các thành phần và lượng cần thiết để dẻo hóa [32, 125].



**Hình 3.34. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo**





**Hình 3.35. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo**

Màng tổ hợp không có chất hóa dẻo bề mặt thô ráp, không đồng đều và có nhiều hạt tinh thể trên bề mặt màng. Đồng thời, trên mặt cắt SEM có nhiều lỗ mao quản và vết nứt cũng như xuất hiện các hạt tinh thể do các thành phần màng hầu như không phân tán vào nhau.

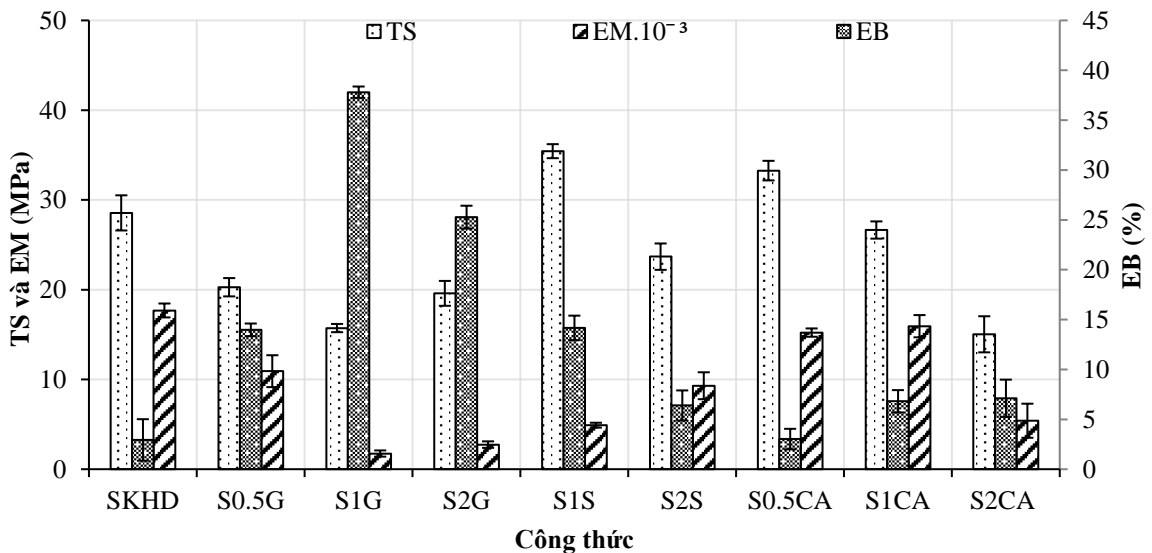
Trong cấu trúc các màng đều có sự liên kết phân tử giữa các thành phần màng, khi hàm lượng thay đổi thì các lỗ mao quản nhỏ dần. Ở hàm lượng 1% đã đạt trạng

thái bão hòa, các hạt hầu như không có so với trạng thái chưa bão hòa (0.5% – xuất hiện các hạt chưa được dẻo hóa) và quá bão hòa (2% – lượng hóa dẻo dư cuốn theo các thành phần khác lên trên làm bề mặt).

Màng CA cho thấy cấu trúc gò ghề, xuất hiện các lớp vảy sùng do liên kết giữa các thành phần màng không đồng nhất. Sorbitol tồn tại trạng rắn ở nhiệt độ thường nên khi giảm nhiệt độ chúng có xu hướng kết tinh lại với nhau thành một khối lớn và vón cục trên bề mặt màng [131]. Chất hóa dẻo sorbitol có kích thước công kênh, lại có số nhóm –OH nhiều hơn nên khó tương tác với cấu trúc vốn chặt chẽ và chứa nhiều nhóm –OH của HPMC hơn so với glycerin [132]. Glycerin (S1G) có trọng lượng phân tử thấp hoạt động như các miếng đệm giữa các chuỗi polyme làm giảm lực giữa các phân tử, tăng tính linh hoạt của chuỗi polyme HPMC [124].

### 3.2.2.4. Tính chất cơ lý

Hầu hết các chất hóa dẻo có chứa các nhóm hydroxyl sẽ tạo thành liên kết hydro với các biopolyme làm tăng thể tích tự do và tính linh hoạt của cấu trúc màng, từ đó cải thiện tính năng cơ học của màng. Nhiều tác giả cũng khẳng định rằng kích thước phân tử, cấu hình và tổng số nhóm – hydroxyl của chất hóa dẻo cũng như khả năng tương hợp của nó với polyme có thể ảnh hưởng tới tương tác giữa chất hóa dẻo và polyme [33, 132].



**Hình 3.36. Tính chất cơ lý của các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo**

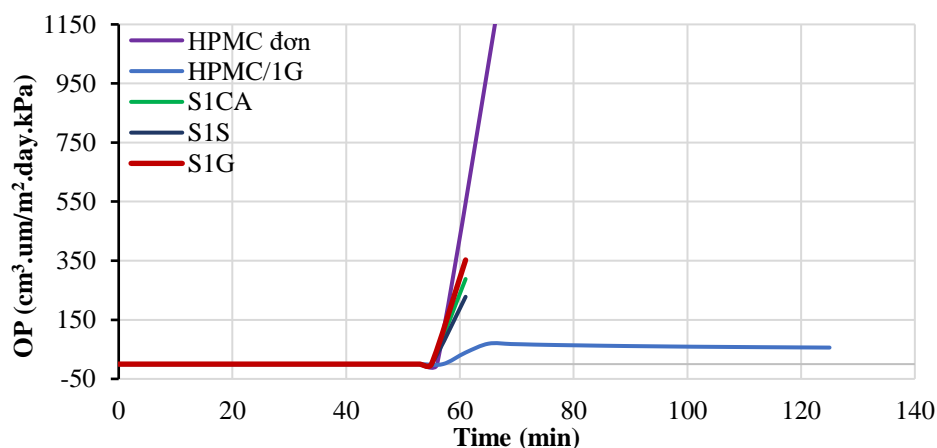
Màng không chất hóa dẻo (SKHD) có độ bền kéo đứt cao và thể hiện rất ít hoặc không có bất kỳ độ giãn dài khi đứt nào. Trong khi việc bổ sung chất hóa dẻo làm modun đàn hồi và độ bền kéo đứt giảm nhưng độ giãn dài khi đứt tăng khi hàm lượng chất hóa dẻo tăng [133]. Sự thay đổi tính chất cơ lý được giải thích là do các chất hóa dẻo làm yếu lực tương tác nội giữa các mạch đại phân tử liên kề, làm tăng

thể tích tự do và giảm khả năng chịu cơ học. Ngoài ra, sự suy giảm modun đàn hồi và sự gia tăng độ giãn dài khi đứt là do hiệu ứng dẻo hóa trên  $T_g$  và tương tác với các phân tử polyme [132, 134].

Sorbitol có cấu trúc vòng làm cho tương tác giữa các phân tử HPMC và Shellac khó hiệu quả, làm yếu các tương tác HPMC – Shellac. Hơn nữa, mức độ hấp thu nước thấp của sorbitol làm hạn chế khả năng giảm liên kết hydro mạch HPMC – Shellac so với glycerin [132]. Màng được dẻo hóa bằng glycerin có khả năng chịu tác dụng cơ học thấp hơn nhưng có độ giãn dài khi đứt cao hơn. Chúng tỏ glycerin là chất hóa dẻo hiệu quả hơn so với sorbitol và axit citric trong màng tổ hợp HPMC/Sh, do glycerin là do kích thước nhỏ, cho phép xen vào giữa các mạch polyme dễ dàng hơn, ảnh hưởng nhiều hơn tới tính chất cơ lý so với phân tử lớn hơn là sorbitol và CA.

### 3.2.2.5. Độ thấm thấu khí

Khả năng thay đổi vận chuyển khí của màng là rất quan trọng đối với các ứng dụng bảo quản trái cây và rau quả tươi, được đặc trưng bởi sự trao đổi chất tích cực ngay cả khi bảo quản trong tủ lạnh [135]. Đồng thời, trong quá trình bảo quản oxy không khí có thể gây ra quá trình oxy hóa, là giai đoạn ban đầu của một số dạng hư hỏng thực phẩm. Màng hoạt động như một màng chắn oxy thích hợp có thể giúp cải thiện chất lượng thực phẩm và kéo dài thời hạn sử dụng thực phẩm [93].



**Hình 3.37. Khả năng thấm khí các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo**

Khả năng thấm khí của màng được cải thiện đáng kể khi bổ sung các chất hóa dẻo và tùy thuộc vào loại hóa dẻo sử dụng trong công thức màng mà ảnh hưởng ít hay nhiều đến giá trị thấm khí của màng. Đồng thời, việc tăng lượng chất hóa dẻo luôn làm tăng tính thấm oxy qua màng ăn được, vì làm tăng thể tích tự do trong cấu trúc mạng polyme [33].

Tính chất cản khí của màng sorbitol thấp nhất, do có kích thước phân tử lớn. Còn CA tạo được liên kết ngang với các chuỗi polyme nên màng tạo ra có cấu trúc



lớp vảy sừng xếp chồng lên nhau nên không còn khoảng trống giữa các phân tử hóa dẻo với chuỗi polyme, do đó các phân tử oxy khuếch tán qua màng khó khăn làm giá trị thẩm khí của màng là thấp hơn so với glycerin nhưng cao hơn sorbitol [136].

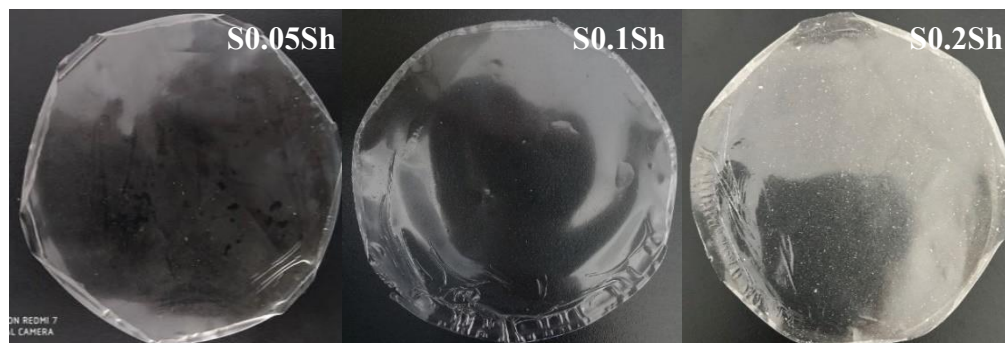
Glycerin với hàm lượng 1% (S1G) làm giảm khả năng thẩm khí của màng đạt được hiệu quả dẻo hóa tốt nhất, điều này tương tự với các đánh giá về giá trị thẩm hơi nước qua màng, tính chất cơ học của màng, cảm quan và hình thái học.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của Shellac

Trong nghiên cứu này màng tổ hợp HPMC/Sh được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%); Glycerin (1%) và LA (0.01%), và hàm lượng của Shellac thay đổi từ 0.05–0.2% (0.05%–S0.05Sh; 0.1%–S0.1Sh; 0.2%–S0.2Sh); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

#### 3.2.3.1. Cảm quan

Với HPMC là loại polysacarit có khả năng chống thẩm thấu khí tốt và tác dụng làm chậm chín quả nhưng có tính háo nước và dễ khắc phục được nhược điểm đó, Shellac đã được bổ sung vào nhằm giảm sự mất nước và làm giảm quá trình hô hấp của quả, đồng thời các màng bổ sung Shellac mềm mịn, có độ bóng và dẻo dai hơn [73, 125].



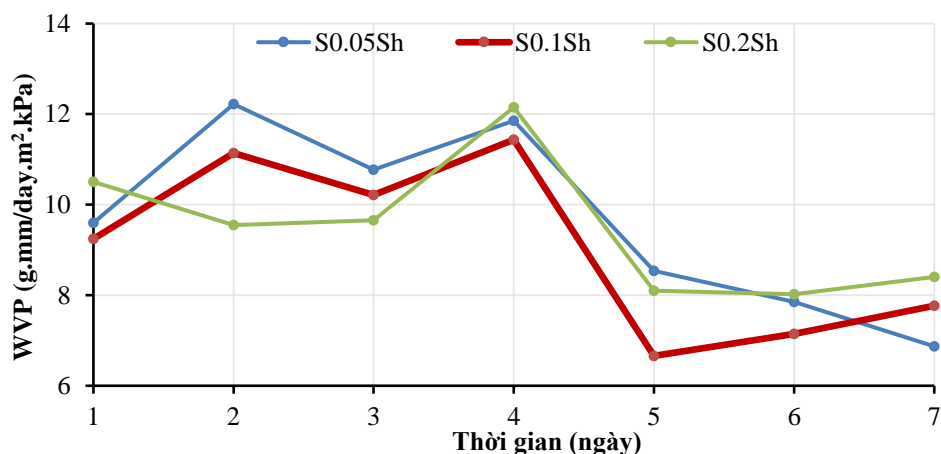
**Hình 3.38. Cảm quan các màng HPMC/Sh theo Shellac**

Chất lượng màng HPMC/Sh trở nên kém đi khi tăng hàm lượng Shellac. Shellac có khả năng tạo màng tốt, nhưng có tính chất cứng và giòn nên màng dễ bị nứt và đứt gãy. Với S0.2Sh, hệ nhũ có màu trắng đục, xuất hiện lớp váng dầu và cặn trên bề mặt khi tạo màng. Đối với S0.05Sh và S0.1Sh màng dẻo mịn, trong suốt, không bị đứt gãy, hệ nhũ tương tạo ra bền và không bị tách lớp nhưng dung dịch S0.05Sh loãng và tạo màng mỏng (0.057mm) hơn so với màng S0.1Sh (0.067mm).

#### 3.2.3.2. Độ thẩm thấu hơi nước

Shellac được bổ sung vào trong màng để khắc phục nhược điểm háo nước và tính cản ẩm kém của màng HPMC, khi thay đổi hàm lượng và sự hình thành liên kết

ky nước, từ đó cải thiện khả năng thấm hơi nước của màng và ứng dụng hiệu quả trong bảo quản [27].

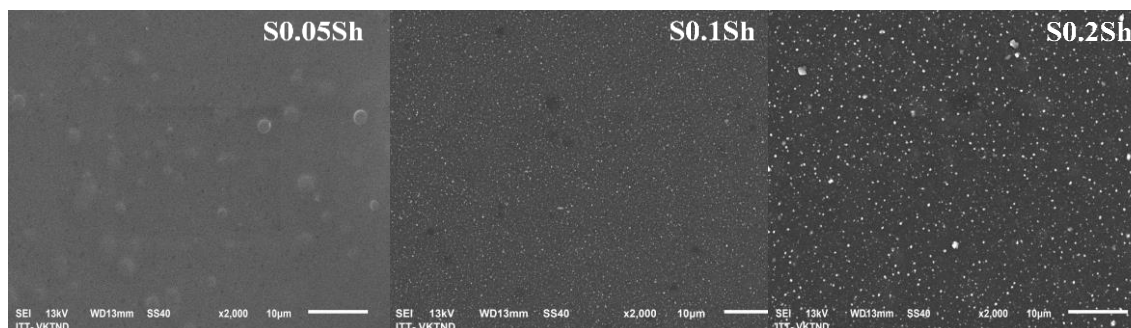


**Hình 3.39. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo Shellac**

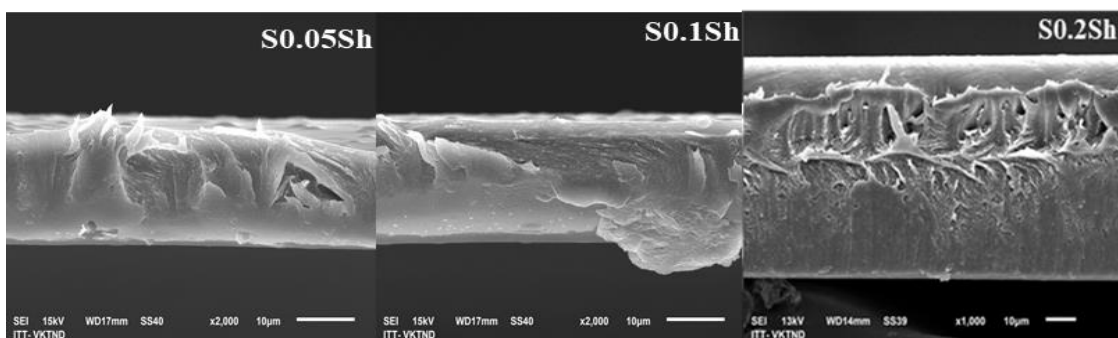
Do bản chất kỵ nước của Shellac nên được bổ sung vào màng tổ hợp để cải thiện nhược điểm hao nước của HPMC cũng như khả năng thấm hơi nước của màng. WVP giảm khi bổ sung Shellac, do khi tiến hành tạo màng tổ hợp HPMC/Sh, đã xảy ra sự thay thế nhóm ưa nước OH trong HPMC bằng nhóm este kỵ nước từ Shellac, khiến phân tử nước khó khuếch tán, vì vậy làm tăng khả năng cản ẩm của màng khi xuất hiện Shellac [17, 28, 137]. Hàm lượng 0.1% Shellac thì màng tạo ra có WVP cao nhất, đạt được nồng độ lipid tối ưu. Khi màng dư hàm lượng Shellac (0.2%) có thể làm nới lỏng cấu trúc màng do đó làm tăng thấm hơi nước qua màng.

### 3.2.3.3. Hình thái học bề mặt

Shellac là lipid có đặc tính tạo màng tuyệt vời, tạo độ bóng cao, kết hợp với HPMC và các thành phần phụ trợ khác để cải thiện tính năng của màng phim. Tuy nhiên, khi sử dụng lượng Shellac quá nhiều sẽ ảnh hưởng rất nhiều đến sự liên kết, khả năng phân tán của các thành phần màng trong cấu trúc và bề mặt màng [21].



**Hình 3.40. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh theo Shellac**

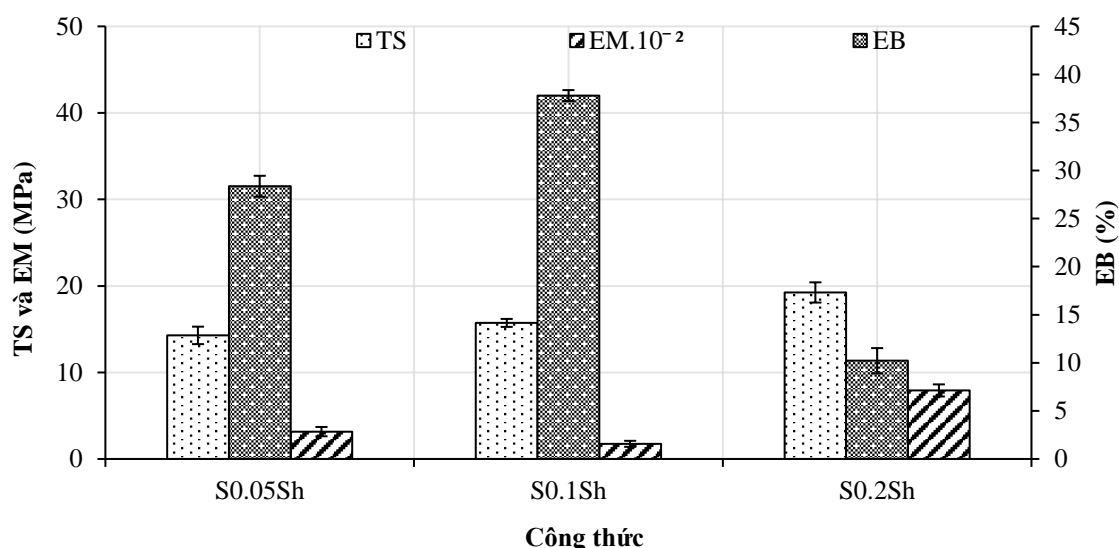


**Hình 3.41. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh theo Shellac**

Kết quả mặt phẳng SEM cho thấy bề mặt tương đối nhẵn, mật độ các hạt tinh thể dày đặc khi tăng hàm lượng Shellac. Với màng S0.2Sh, do dư hàm lượng Shellac nên xảy ra sự mất cân bằng trong hệ nhũ tương O/W, tạo màng xuất hiện các hạt lipid nổi lên trên bề mặt, các tính chất của màng thể hiện kém, được chứng minh qua mặt cắt SEM với mức độ gồ ghề tăng dần và các khuyết tật xuất hiện rõ hơn [46]. S0.1Sh có lượng Shellac thêm vào vừa đủ để tạo cân bằng hệ nhũ nên mặt cắt SEM cho thấy bề mặt đồng đều, ít xuất hiện các khuyết tật hơn.

### 3.2.3.4. Tính chất cơ lý

Shellac có thành phần nhựa cứng và nhựa mềm nên việc bổ sung Shellac sẽ cải tiến tính dẻo và đàn hồi cho màng HPMC/Shellac, vì vậy khi thay đổi hàm lượng Shellac sẽ làm thay đổi độ bền và khả năng linh hoạt của màng thông qua sự đánh giá tính chất cơ học của màng [134].



**Hình 3.42. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo Shellac**

Shellac được tạo thành bởi nhựa cứng tương ứng với vùng có cấu trúc kết tinh, được hình thành thông qua liên kết este giữa các mạch dẫn đến các đặc tính cứng và

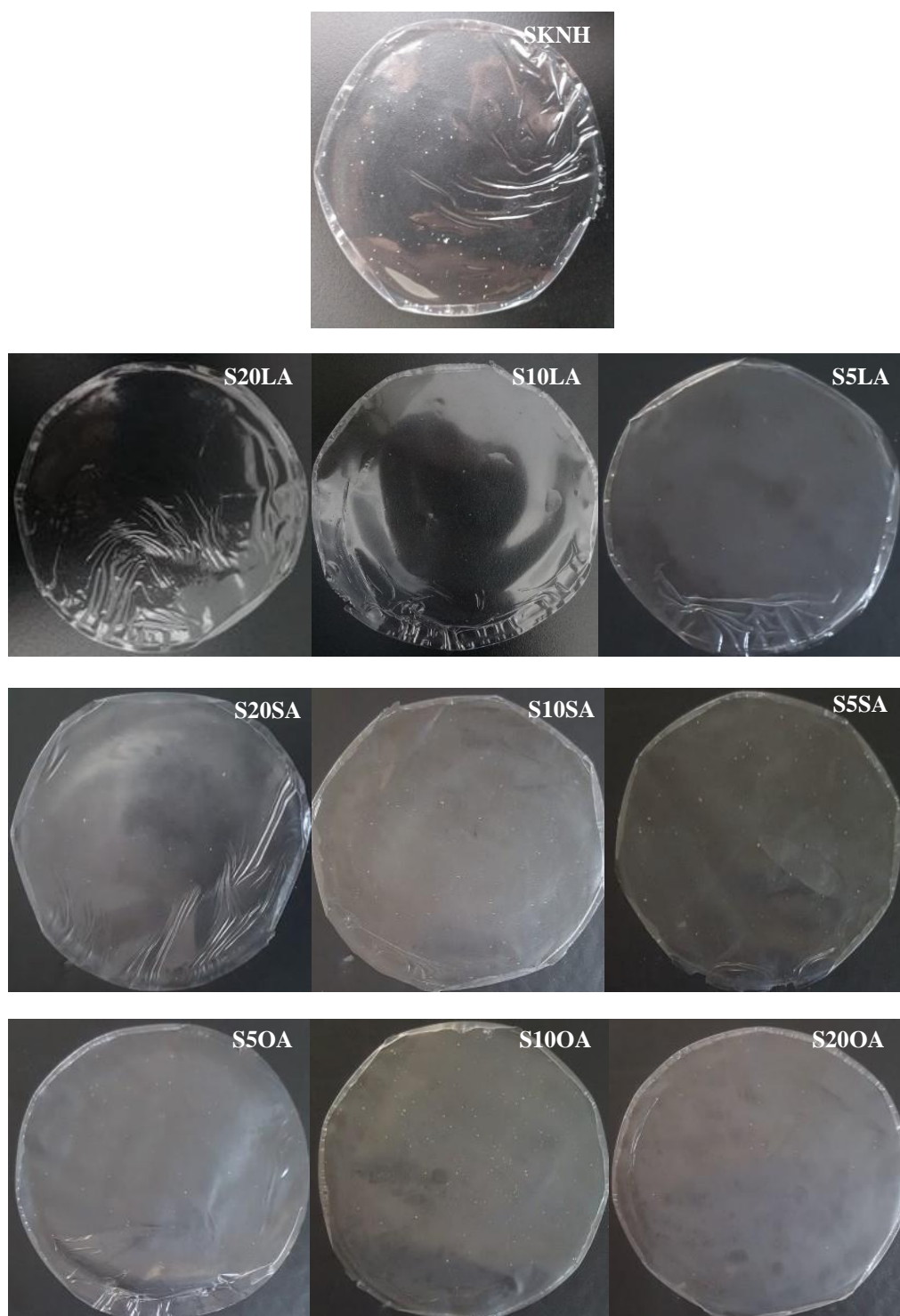
giòn của màng Shellac. Điều này có thể góp phần làm tăng độ bền kéo đứt và giảm độ giãn dài của màng khi tăng hàm lượng Shellac. Đồng thời, có sự thay đổi modun đàn hồi khi hàm lượng Shellac tăng, có thể là do sự giảm nhiệt độ chuyển thủy tinh và sự tăng độ đàn hồi của polyme với từng hàm lượng khác nhau [73, 134]. Màng tổ hợp 0.1% Shellac (S0.1Sh) đạt được các tính chất cơ lý cân bằng và hiệu quả.

#### **3.2.4. Ảnh hưởng của chất nhũ hóa**

Trong nghiên cứu này màng tổ hợp HPMC/Sh được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%), Glyxerin (1%), Shellac (0.1%), thay đổi loại và hàm lượng chất nhũ hóa ((0%–SKNH); axit lauric (0.005%–S20LA, 0.01%–S10LA, 0.02%–S5LA); axit stearic (0.005%–S20SA, 0.01%–S10SA, 0.02%–S5SA); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

##### **3.2.4.1. Cảm quan**

Các chất nhũ hóa đóng vai trò quan trọng trong việc tạo hệ nhũ tương có kích thước hạt cầu nhỏ cũng như tăng khả năng phân tán của chúng trong hệ nhũ, từ đó cải thiện được các tính chất vật lý quan trọng của màng [138].



**Hình 3.43. Cảm quan các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa**

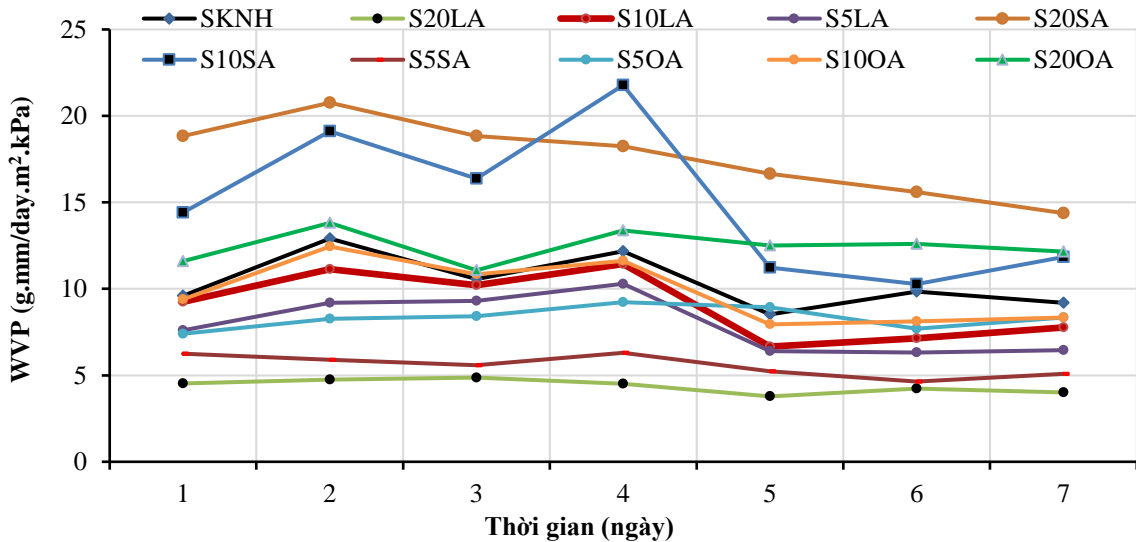
Quan sát thấy rằng màng không nhũ hóa (SKNH) có độ trong tốt nhất nhưng màng mỏng (0.049mm) và xuất hiện cặn trên bề mặt. Trong khi các màng vật liệu tổ hợp HPMC/Shellac mềm dẻo và phân tán tốt hơn khi có chất nhũ hóa. Với từng chất nhũ hóa, màng tổ hợp được tạo ra có sự khác biệt nhau đáng kể. Với màng OA có màu đục, SA và LA tạo màng trong hơn OA, theo các nghiên cứu các màng có chất nhũ hóa là các axit béo ở nồng độ cao hơn có độ trong thấp hơn [111, 139].

Điều đó có thể được giải thích bởi độ trong suốt liên quan rất nhiều đến bản chất của lipid kết hợp, sự hiện diện của các giọt nhỏ hợp chất nhũ tương trong cấu trúc màng, sự di chuyển của thành phần kỵ nước trong quá trình chuẩn bị màng, làm ảnh hưởng đến sự tổ chức và sắp xếp lại các thành phần trong màng, điều đó gây nên việc giảm hoặc mất độ trong suốt của màng [139]. Màng tổ hợp SA có xuất hiện bọt trong quá trình tạo chế phẩm và màng, các màng (S20OA, S5LA, S5SA) đều bị nổi váng dầu trên bề mặt màng do hàm lượng nhũ hóa dư.

Với các tỷ lệ chất nhũ hóa OA, màng S10OA tạo màng dẻo hơn và không bị đứt gãy. Chất nhũ hóa SA tạo màng giòn và có xuất hiện các hạt tinh thể trên bề mặt nhưng màng S10SA có độ bám dính tốt hơn và không bị đứt gãy so với các tỷ lệ SA khác. Còn chất nhũ hóa LA với tỷ lệ 10:1 (S10LA), hệ nhũ tạo ra bền không bị tách lớp, màng tạo ra đồng đều, không bị đứt gãy, có độ trong, mềm dẻo và đàn hồi tốt nhất so với SA và OA.

### 3.2.4.2. Độ thấm thấu hơi nước

Việc bổ sung các chất nhũ hóa có bản chất là các axit béo đã làm giảm WVP vì sự gia tăng tính kỵ nước của màng. Sự cải thiện tính chất chống nước này đã được tìm thấy trong các công trình trước đây khi vật liệu lipid và khi axit béo được thêm vào HPMC [46].



**Hình 3.44. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa**

Kết quả đo thấm hơi nước của các màng HPMC/Shellac với 3 loại chất nhũ hóa LA, SA, OA và màng không có chất nhũ hóa cho thấy rằng khả năng thấm hơi nước của mỗi công thức màng đều khác nhau. Điều này có thể là do sự khác nhau của các axit béo trong việc giảm WVP và cũng có thể liên quan đến sự sắp xếp cấu trúc khác nhau của các axit béo trong màng [30].

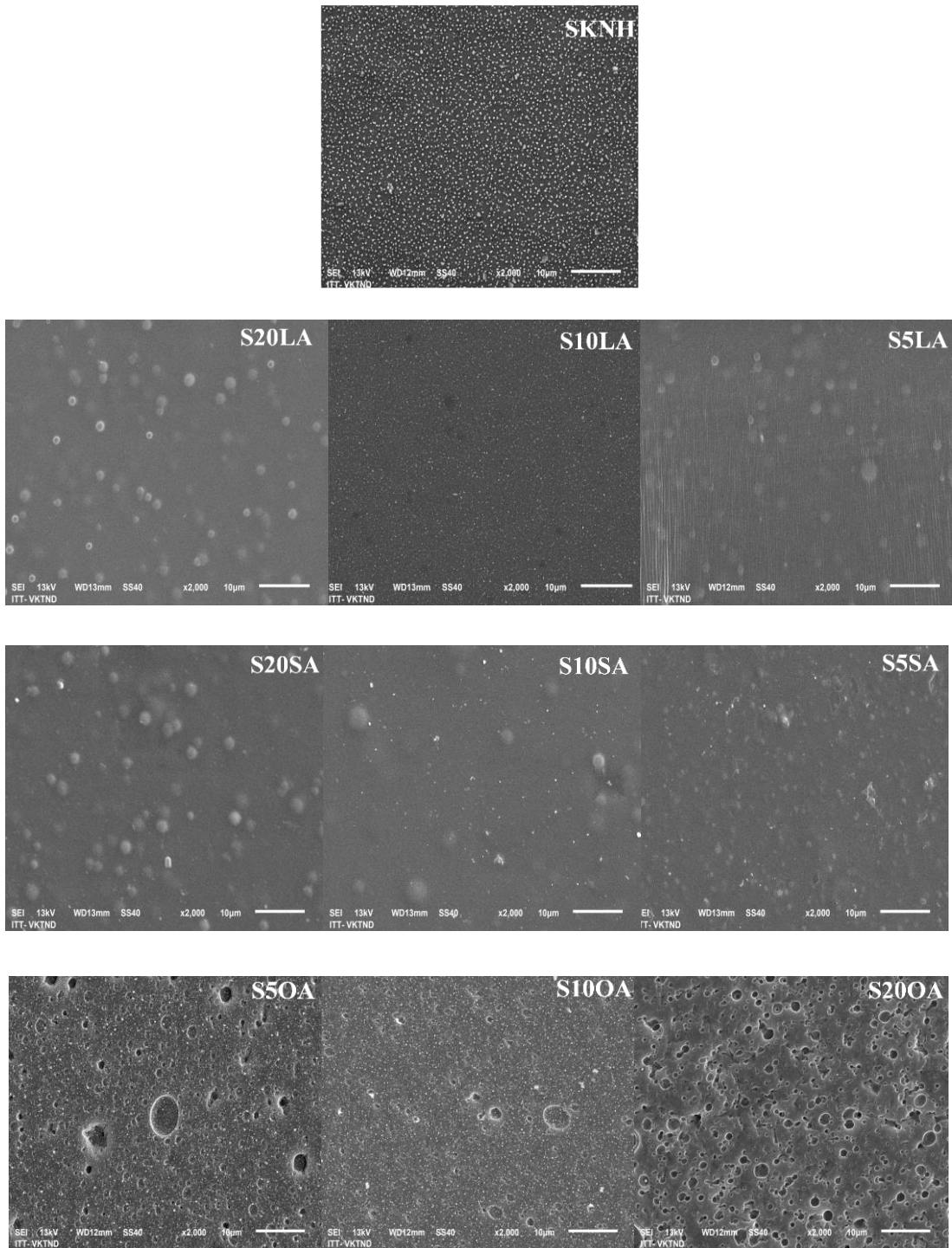
Với màng không bổ sung chất nhũ hóa (SKNH) có WVP theo từng ngày cao hơn so với một số màng có chất nhũ hóa. Chất nhũ hóa LA, SA hiệu quả hơn OA trong việc giảm WVP, các màng OA có giá trị WVP theo từng ngày cao hơn so với SA và LA, do OA tồn tại một liên kết đôi dẫn đến sự khuếch tán của hơi nước nhanh hơn và khối lượng các nhóm  $\text{CH}_2$  ở dạng lỏng lớn hơn so với khi chúng ở trạng thái kết tinh. Do đó, axit béo ở trạng thái rắn (LA, SA) tạo màng có cấu trúc bền chặt làm hạn chế sự khuếch tán nước qua màng. Ngoài ra độ hòa tan trong nước của lipid dạng lỏng cao hơn lipid dạng rắn SA, LA [140].

Tuy nhiên giữa LA và SA thì LA tạo màng có khả năng cản thấm hơi nước tốt hơn, có thể là do LA có chuỗi carbon ngắn nhất trong số tất cả các axit béo được áp dụng nên có tính linh động chuỗi cao, do đó tạo điều kiện kết hợp vào cấu trúc màng, tạo màng có độ đồng nhất cao nên cải thiện khả năng thấm hơi nước [30].

#### ***3.2.4.3. Hình thái học bề mặt***

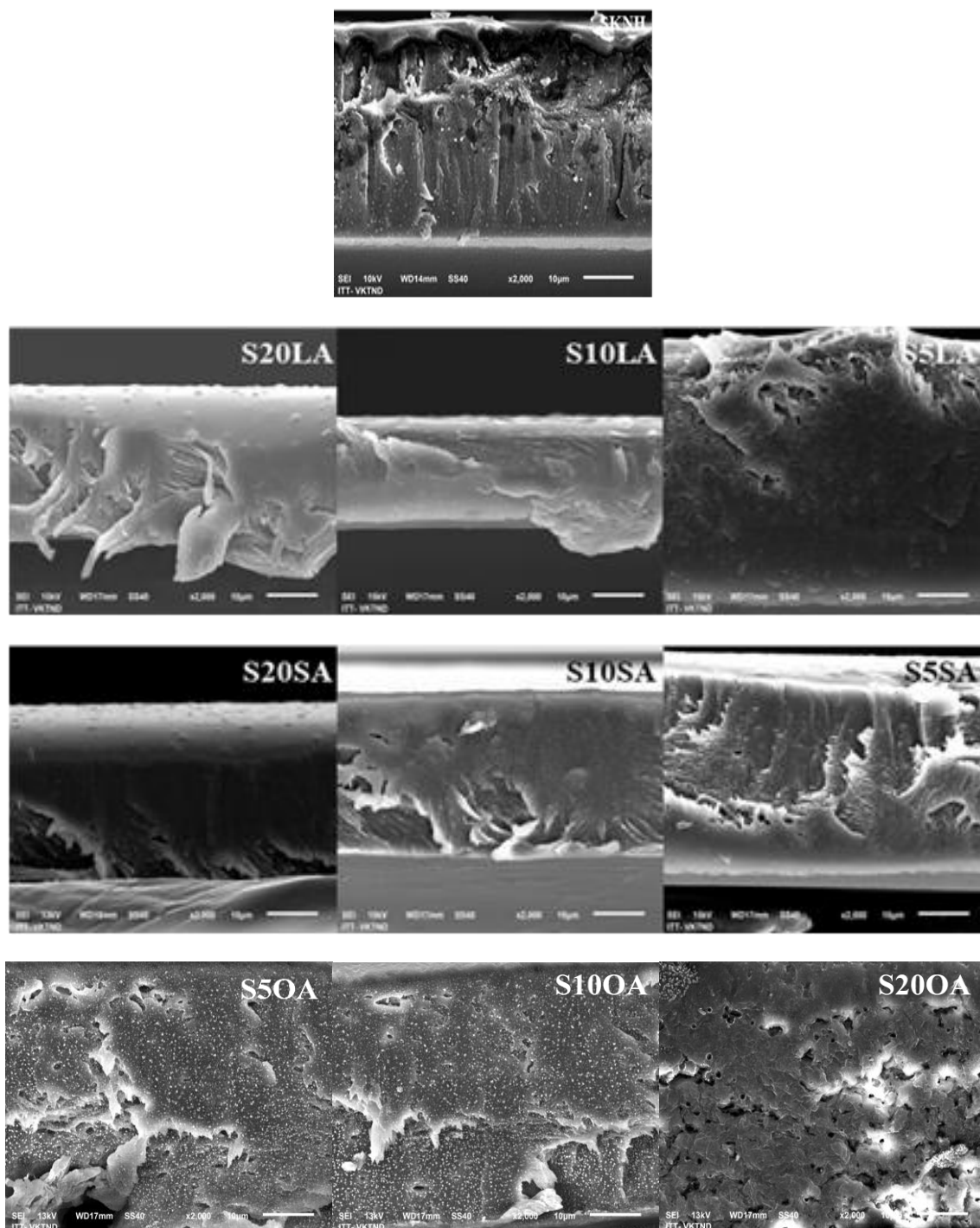
Khi không có chất nhũ hóa, hệ nhũ ban đầu không đồng nhất nên bề mặt màng tạo ra có sự thô ráp và ngược lại. Từ đó, bề mặt màng chịu tác động bởi cấu trúc và độ ổn định của hệ nhũ ban đầu và điều này phụ thuộc vào các chất nhũ hóa (axit béo) được sử dụng trong màng [30].





**Hình 3.45. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa**





**Hình 3.46. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh theo chất nũ hóa**

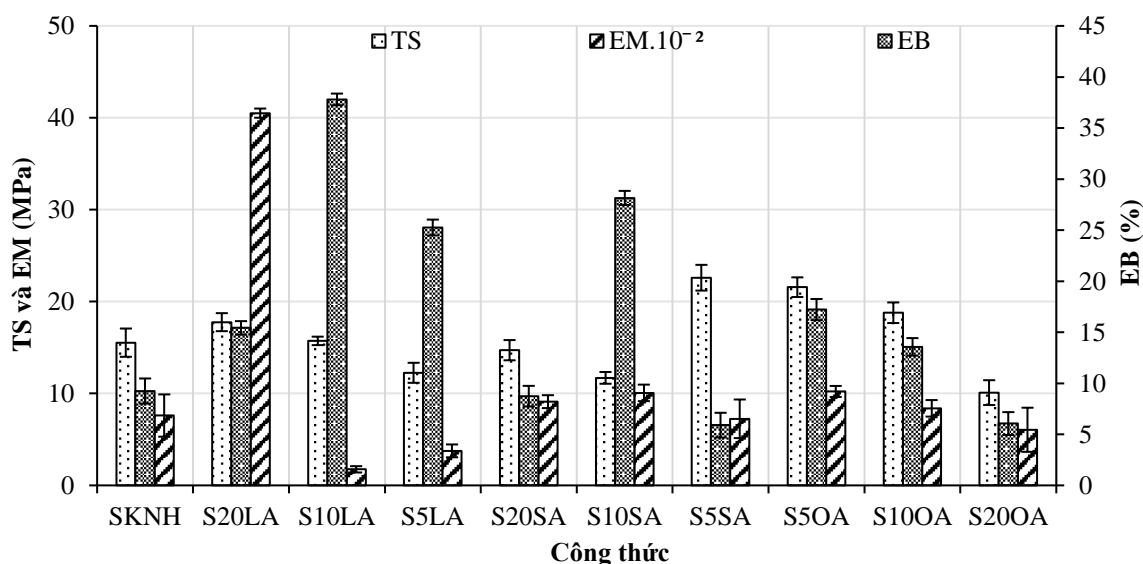
Bề mặt màng tổ hợp không chất nũ hóa (SKNH) gồ ghề, không đồng đều và xuất hiện nhiều các hạt lipid. Đồng thời, trên mặt cắt SEM xuất hiện nhiều lỗ mao quản và vết nứt theo từng lớp trong cấu trúc. Điều này có thể là do các thành phần màng chưa được nũ hóa hoàn toàn [30].

Với S5LA, S5SA, S20OA trên mặt phẳng bắt đầu xuất hiện các sợi (nũ hóa và Shellac) với mật độ tăng dần, khả năng phân tán của các thành phần giảm dần và mật độ các khuyết tật tăng dần. Do sự mất cân bằng hệ nũ được gây ra bởi nũ hóa

đư kéo theo các hạt Shellac nổi trên bề mặt [46]. Với S20LA, S20SA, S5OA các thành phần lipid được nhũ hóa chưa hoàn toàn nên trong cấu trúc chưa đồng đều. S10LA, S10SA, S10OA thì quá trình nhũ hóa xảy ra hoàn toàn làm giảm bớt các khuyết tật. Tuy nhiên màng S10LA cho kết quả màng nhẵn, đồng đều hơn và có sự liên kết chặt chẽ giữa các thành phần, cấu trúc màng tạo ra là tốt nhất so với các chất nhũ hóa SA và OA. Điều này là do LA có bản chất axit béo no mạch ngắn nhất, dễ tương thích với hệ HPMC/Sh. Trong khi đó, SA là axit béo bão hòa mạch dài và sự kết tinh của chúng ở nhiệt độ sấy màng cũng như sự bay hơi dung môi gây ra sự thay đổi nồng độ thành phần và độ nhớt pha lỏng, dẫn đến sự kết tụ các axit béo, do đó ảnh hưởng đến cấu trúc bên trong và trên bề mặt màng [141, 142]. Còn OA là axit béo không no, mạch dài có các liên kết hydro giữa các phân tử đủ mạnh ngăn cản giọt dầu di chuyển trong nhũ tương màng [92, 143].

#### 3.2.4.4. Tính chất cơ lý

Nhìn chung, đặc tính cơ học của màng chứa lipid bị ảnh hưởng bởi cấu trúc và tính ổn định của nhũ tương. Các axit béo có thể đóng vai trò là chất nhũ hóa trong màng biopolyme tạo màng có độ linh hoạt, mềm dẻo thích hợp và tính linh hoạt của chúng phụ thuộc vào chiều dài mạch hydrocarbon, nhiệt độ chuyển pha, đặc biệt là nhiệt độ nóng chảy và khối lượng phân tử [28].



**Hình 3.47. Tính chất cơ lý của các màng Sh theo chất nhũ hóa**

Qua kết quả trên thấy rằng, màng không chất nhũ hóa (SKNH) có độ bền kéo đứt, modun đàn hồi cao nhưng lại thể hiện độ giãn dài khi đứt thấp. Trong khi việc bổ sung chất nhũ hóa vào màng đã khiến TS và modun đàn hồi giảm, còn giá trị EB có biểu hiện gia tăng [30]. Việc bổ sung các vật liệu kỵ nước vào các polyme sinh học ưa nước làm giảm TS [30, 144]; cũng như sự kết hợp giữa axit béo với màng

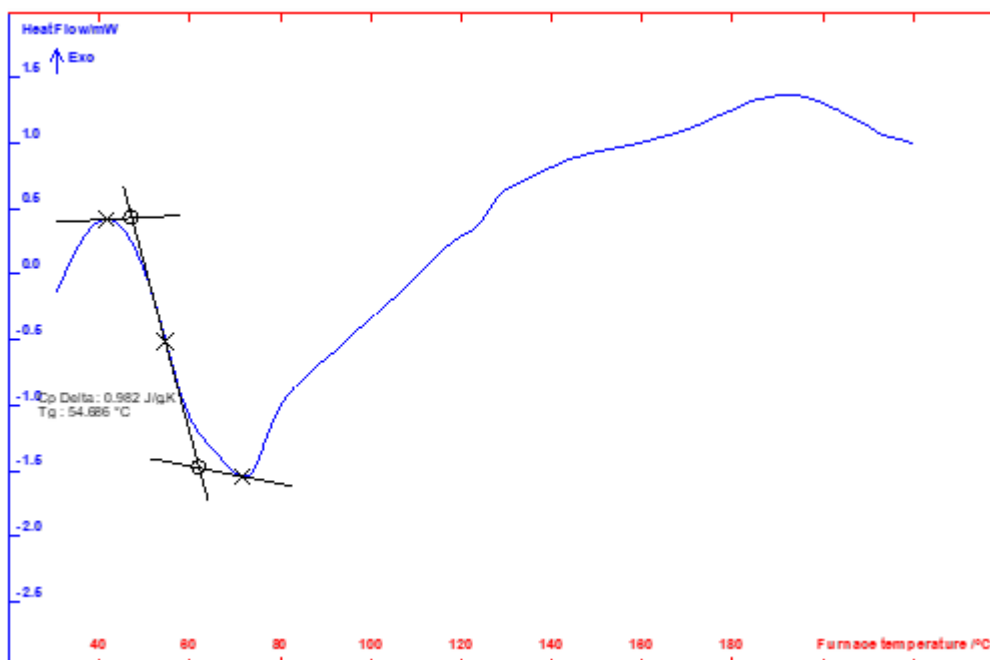
biopolyme đã làm xáo trộn tương tác giữa chúng với nhau dẫn đến làm giảm sức cản của màng do đó làm giảm TS.

Chất nhũ hóa OA được sử dụng không hiệu quả như SA và LA do sự phân tán không tốt của OA trong hệ nhũ HPMC/Sh. OA là axit béo no không bão hòa trạng thái lỏng nên tạo liên kết với các phân tử hydrocoloid kém vì thế ảnh hưởng đến độ giãn dài khi đứt cũng như WVP của màng [138].

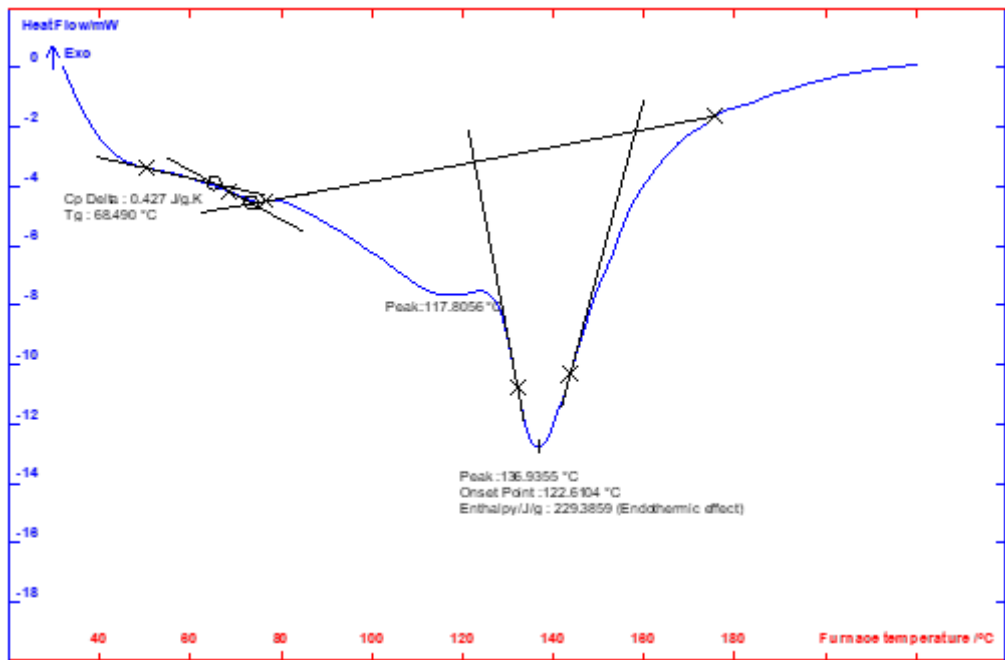
SA là chất nhũ hóa không hiệu quả trong màng vật liệu tổ hợp HPMC/Sh, mặc dù cả S10SA và S10LA đều có TS thấp nhưng độ giãn dài khi đứt của S10LA cao hơn rất nhiều so với S10SA, cho thấy LA được thêm vào đã cải thiện khả năng trộn lẫn ở nồng độ thấp của Shellac (0.1%). Điều này đúng với một số nghiên cứu khác khi cho rằng chuỗi axit béo ngắn có hiệu quả hơn để cải thiện khả năng trộn lẫn polyme dựa trên rào cản và tính cơ học của màng tổ hợp [46].

### 3.2.4.5. Nhiệt quét vi sai

Độ bền nhiệt của vật liệu được đánh giá bằng các đường cong DSC. Thông qua đó đánh giá độ ổn định và phù hợp của hệ nhũ khi kết hợp các thành phần vào màng HPMC/Shellac [98, 116].



**Hình 3.48. DSC của Shellac**

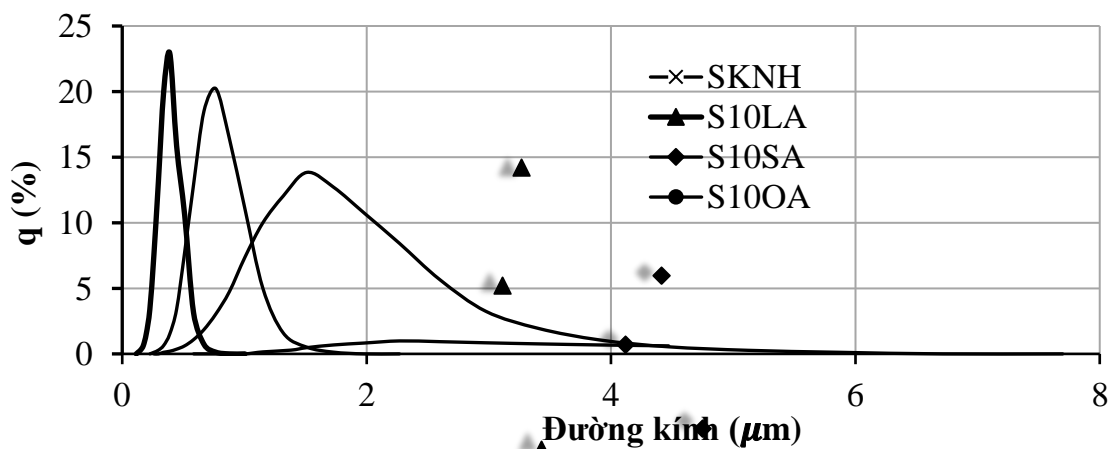


**Hình 3.49. DSC của màng HPMC/Sh**

Các chất hóa dẻo đã tương tác với chuỗi HPMC để tạo màng tổ hợp, tăng cường tính linh hoạt của màng và kiểm soát trạng thái chuyển pha của màng, làm dịch chuyển ở nhiệt độ chuyển thủy tinh của màng tổ hợp xuống thấp. Giá trị  $T_g$  của các màng tổ hợp nằm trong khoảng  $T_g$  của HPMC (hình 3.22) và Sh cho thấy giá trị  $T_g$  cho thấy sự phù hợp tương đối giữa tỷ lệ tinh thể và vô định hình trong công thức hệ nhũ và quá trình khảo sát tạo hệ nhũ màng tổ hợp HPMC/Sh phù hợp và ổn định.

#### 3.2.4.6. Kích thước hạt và độ nhớt

Bổ sung chất nhũ hóa đóng vai trò quan trọng trong việc tạo hệ nhũ tương HPMC/Sh có kích thước hạt nhỏ và tăng khả năng phân tán giúp cải thiện các tính chất vật lý quan trọng của màng [46].



**Hình 3.50. Kích thước hạt các chế phẩm HPMC/Sh theo chất nhũ hóa**

Qua kết quả trên cho thấy, kích thước hạt trung bình của chế phẩm không có chất nhũ hóa là lớn nhất và giá trị của nó là  $101.0865\mu\text{m}$  cũng như trên đồ thị sự phân bố của các hạt không đồng đều nên đường biểu diễn trải dài và không xuất hiện đỉnh tập trung các hạt phân bố nhiều nhất. Trong khi, việc bổ sung chất nhũ hóa là các axit béo lại làm giảm kích thước hạt trung bình của hệ nhũ cũng như loại axit béo cũng ảnh hưởng lớn đến phân bố kích thước hạt và giá trị trung bình kích thước hạt [145].

Nhìn chung, OA có đường biểu diễn sự phân bố kích thước hạt không đều so với các đường phân bố kích thước hạt của LA, SA và không thể hiện rõ sự phân bố tập trung các hạt tại một điểm. Đường kính kích thước hạt trung bình của OA lớn hơn đường kính hạt trung bình của SA và LA, do axit béo bão hòa có đường kính nhỏ hơn axit béo không bão hòa [120]. Đồng thời, liên kết đôi trong phân tử OA khó tự liên kết với các thành phần khác trong hệ nên làm cho các thành phần không đồng nhất, tạo kích thước hạt nhũ lớn [30]. Đối với chất nhũ hóa LA có kích thước hạt nhỏ, đường phân bố chuẩn nhất và gần như các hạt phân bố tập trung tại một điểm cũng như màng tạo ra có độ đồng đều hơn so với SA, OA. Chứng tỏ, khi LA được thêm vào có tác dụng phân tán đều các hạt lipid trong nhũ tương HPMC/Sh, đồng thời làm giảm kích thước các hạt nhũ trong hệ.

Ngoài ra, độ nhớt của các nhũ tương cũng là một trong những nguyên nhân ảnh hưởng đến kích thước hạt, nó ảnh hưởng đến động lực tăng trưởng của micell bằng cách làm cho sự di chuyển phân tử trở nên khó khăn, do đó các phân tử lớn [46]. Dung dịch chứa OA có độ nhớt lớn nhất nên hệ nhũ có kích thước hạt lớn hơn khi sử dụng SA và LA.

### **3.2.5. Kết luận**

Qua đánh giá các tính năng màng, chọn màng tổ hợp HPMC/Sh được chế tạo từ các thành phần sau: khung HPMC (5%) và chất hóa dẻo Glyxerin (1%), Sh (0.1%) và chất nhũ hóa LA (0.01%), tạo màng trong suốt, mềm dẻo, không bị đứt gãy khi tạo màng và đạt được các tính chất cơ lý (TS: 15.72Mpa, EB: 37.80%, EM: 175Mpa), WVP tốt nhất ( $11.43 \text{ g.mm/day.m}^2.\text{kPa}$ ), độ thấm khí giảm, giá trị Tg của màng tổ hợp HPMC/Sh nằm trong khoảng Tg của HPMC và shellac cho thấy sự phù hợp trong công thức hệ nhũ, hệ nhũ bền, đồng nhất và kích thước hạt trung bình nhỏ nhất ( $0.3461\mu\text{m}$ ).

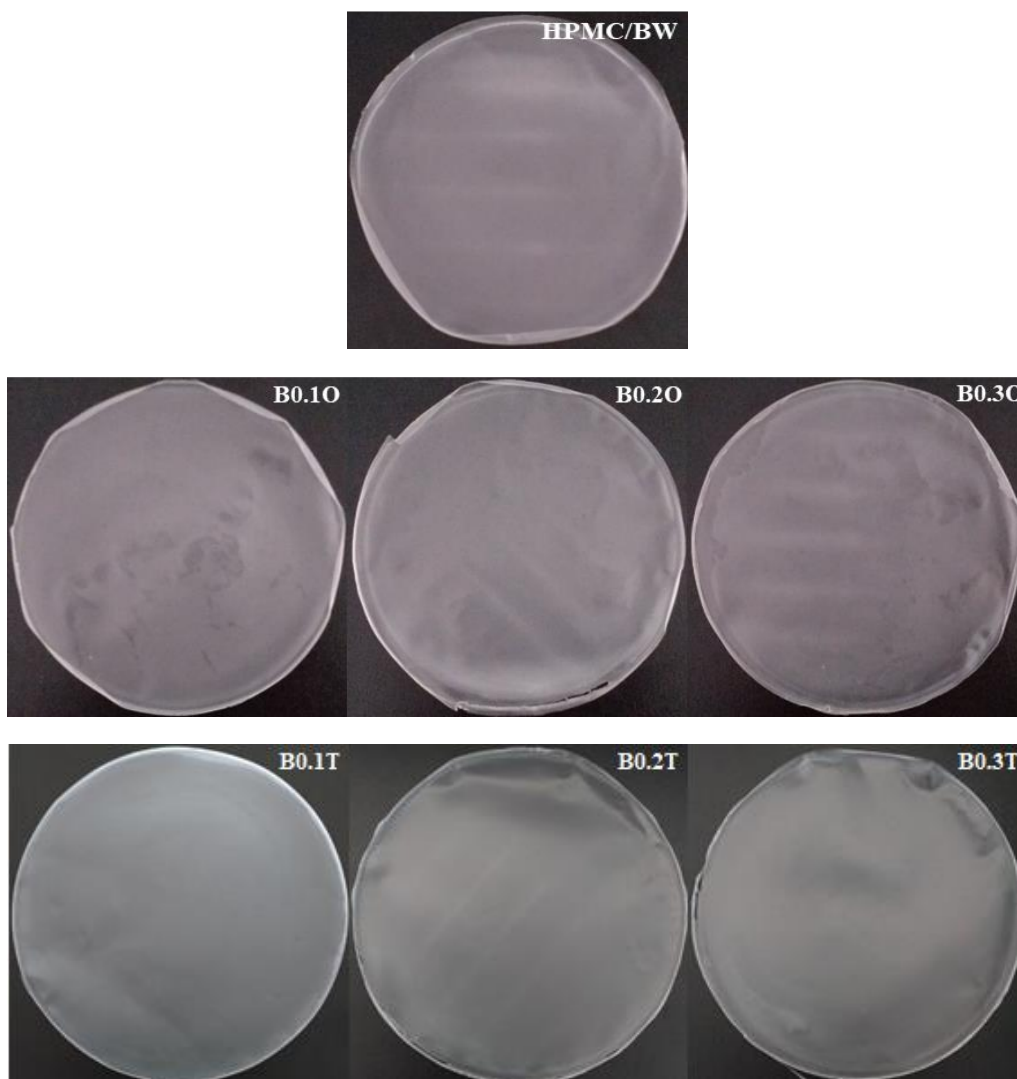
### **3.3. Nghiên cứu quá trình tạo màng tổ hợp trên cơ sở HPMC có tính năng kháng khuẩn**

#### **3.3.1. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/BW/Tinh dầu**

Trong nghiên cứu này màng tổ hợp HPMC/BW/Tinh dầu (HPMC/BW/TD) được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%), Glyxerin (2%), sáp ong (5%) và OA (1%), thay đổi loại và hàm lượng tinh dầu (oregano (0.1%–B0.1O, 0.2%–B0.2O, 0.3%–B0.3O); thymol (0.1%–B0.1T, 0.2%–B0.2T, 0.3%–B0.3T)), với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

##### **3.3.1.1. Cảm quan**

Màng kết hợp tinh dầu dẻo hơn đáng kể so với màng tổ hợp không có tinh dầu. Sự hiện diện của tinh dầu trong màng đóng vai trò như chất hóa dẻo chuỗi HPMC bằng cách hình thành liên kết giữa các nhóm –OH của HPMC với các nhóm –OH của tinh dầu nên các thành phần màng liên kết với nhau lỏng lẻo tạo cấu trúc các lớp nhỏ xếp chồng lên nhau và giảm độ nhám của màng [104, 146, 147]. Với cả hai loại tinh dầu O và T, khi hàm lượng tinh dầu là 0.1, 0.2 và 0.3%, các màng trong suốt, mịn, có lực kéo giãn, độ đàn hồi tốt và có mùi tinh dầu.

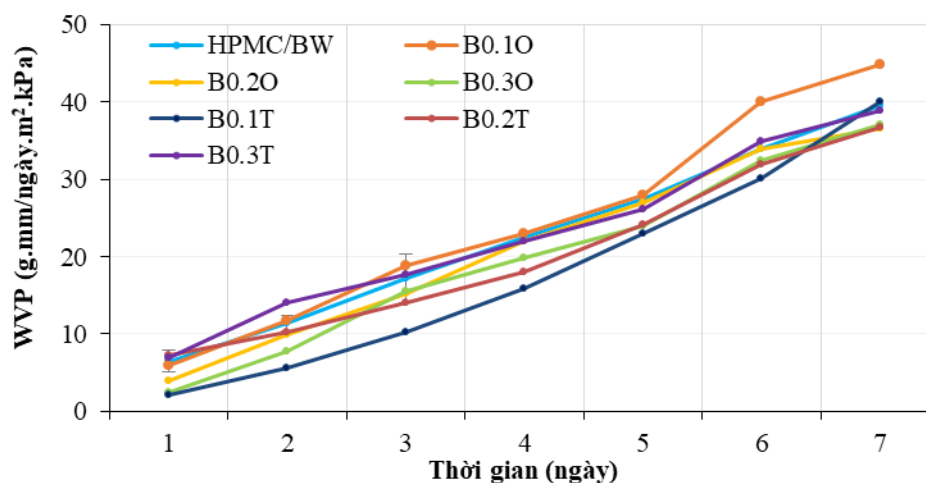


**Hình 3.51. Cảm quan các màng HPMC/BW/TD**

Hàm lượng 0.1% tinh dầu tạo màng có độ dẻo thấp, đàn hồi, mùi tinh dầu nhẹ và bề mặt màng bóng đẹp. Màng 0.3% hương thơm tinh dầu rất nồng nhưng khi tạo màng lại xuất hiện nhiều giọt dầu li ti bám trên bề mặt màng. Khi các micells đã bão hòa và không thể hấp thụ nhiều tinh dầu nữa và nếu hàm lượng tinh dầu tăng quá mức sẽ gây ra sự hình thành các giọt [148]. Các màng tổ hợp 0.2% tinh dầu có độ dẻo cao hơn và thơm mùi tinh dầu hơn màng 0.1% tinh dầu, màng dai, đàn hồi khá tốt, bề mặt màng đồng đều và bóng đẹp.

### **3.3.1.2. Độ thấm thấu hơi nước**

Hàng rào cản hơi nước thấm qua của màng được tăng cường khi bổ sung tinh dầu. Tinh dầu chứa hàm lượng cao các hợp chất phenolic bao gồm: Thymol, Carvacrol, Linalool,  $\gamma$  – terpinene, p – cymene, và  $\alpha$  – terpinene có tác dụng như hàng rào cản nước. Các đường dẫn uốn khúc cho thấm hơi nước bị cản trở bởi sự hiện diện của các giọt tinh dầu trong hệ nên cải thiện được tính cản ẩm của màng [55].



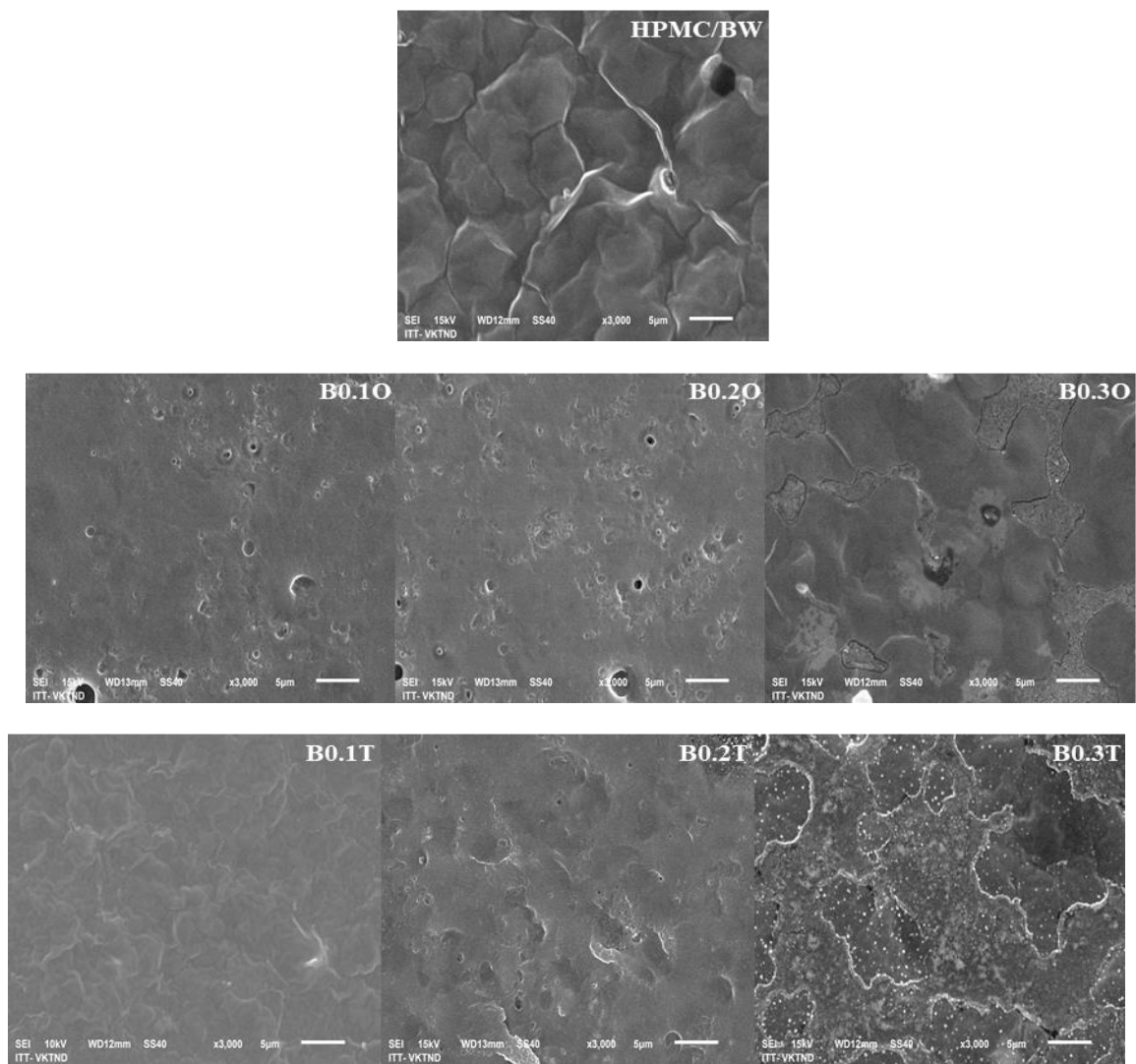
**Hình 3.52. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW/TD**

Màng B0.1O, B0.1T, B0.2O và B0.2T có khả năng cản hơi nước tương tự với màng HPMC/BW và cấu trúc màng vẫn giữ được độ ổn định. Khi hàm lượng tinh dầu là 0.3%, các màng B0.3O và B0.3T có giá trị thấm hơi nước qua màng trung bình tương đối cao do lượng tinh dầu nhiều có tốc độ bay hơi cao dẫn đến lôi cuốn các thành phần khác trong quá trình sấy màng làm phá vỡ cân bằng hệ nhũ tạo khuyết tật trong cấu trúc và tăng cường tốc độ khuếch tán hơi nước qua màng [55, 149]. Oregano chứa nhiều các hợp chất kỵ nước hơn Thymol nên đạt hiệu quả cao hơn khi ngăn cản quá trình khuếch tán hơi nước qua màng, nên khả năng cản hơi nước cao hơn [17]. Màng B0.2O và B0.2T có sự cải thiện khả năng thấm hơi nước rõ ràng hơn so với màng còn lại.

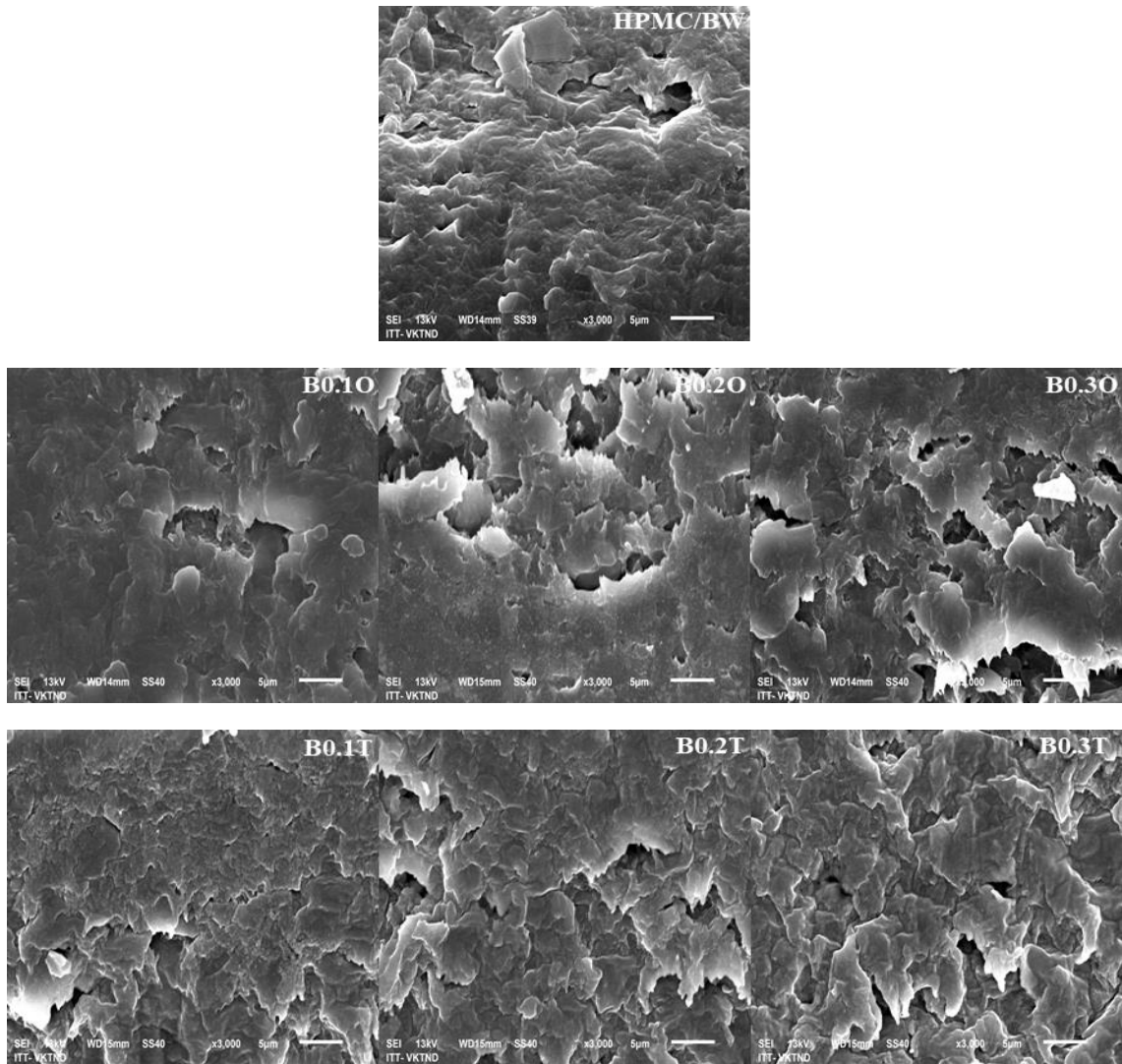
### 3.3.1.3. Hình thái học bề mặt

Sự kết hợp tinh dầu vào hệ nhũ sẽ làm thay đổi sự phân bố và liên kết của các thành phần màng. Khi tăng hàm lượng tinh dầu bổ sung vào màng, số lượng giọt lipid cũng tăng do sự bay hơi của dung môi trong quá trình sấy màng làm biến dạng chuỗi polyme HPMC/BW và tái sắp xếp cấu trúc mạng polyme và ảnh hưởng trực tiếp đến hình thái cấu trúc màng sau cùng [149].





**Hình 3.53. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW/TD**

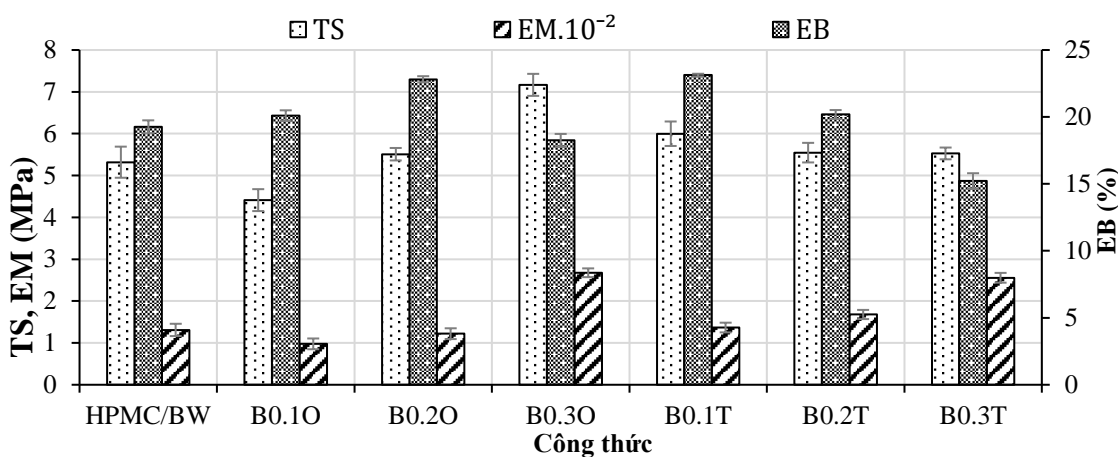


**Hình 3.54. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW/TD**

Màng tổ hợp với hàm lượng tinh dầu Thymol và Oregano 0.1% có bề mặt màng nhẵn mịn, các liên kết trong màng và thành phần trong màng phân bố tương đối đồng đều hơn so với màng HPMC/BW. Màng B0.3O và B0.3T dư tinh dầu dẫn đến sự bất ổn định trong cấu trúc, hình thành các lỗ rỗng và vết nứt. Hàm lượng tinh dầu 0.2% bổ sung vừa đủ để tạo cân bằng nhất định cho hệ nhũ nên các thành phần phân bố đồng đều, bề mặt màng tương đối nhẵn mịn và hình thành được liên kết chặt chẽ hơn với chuỗi polyme, mặt cắt màng không xuất hiện các lỗ rỗng, vết nứt và vảy.

#### **3.3.1.4. Tính chất cơ lý**

Tinh dầu tương tự như các chất hóa dẻo, nên khi tăng hàm lượng tinh dầu, tính chất cơ lý của màng có sự thay đổi, làm giảm độ bền kéo đứt, modun đàn hồi và độ giãn dài khi đứt của màng.

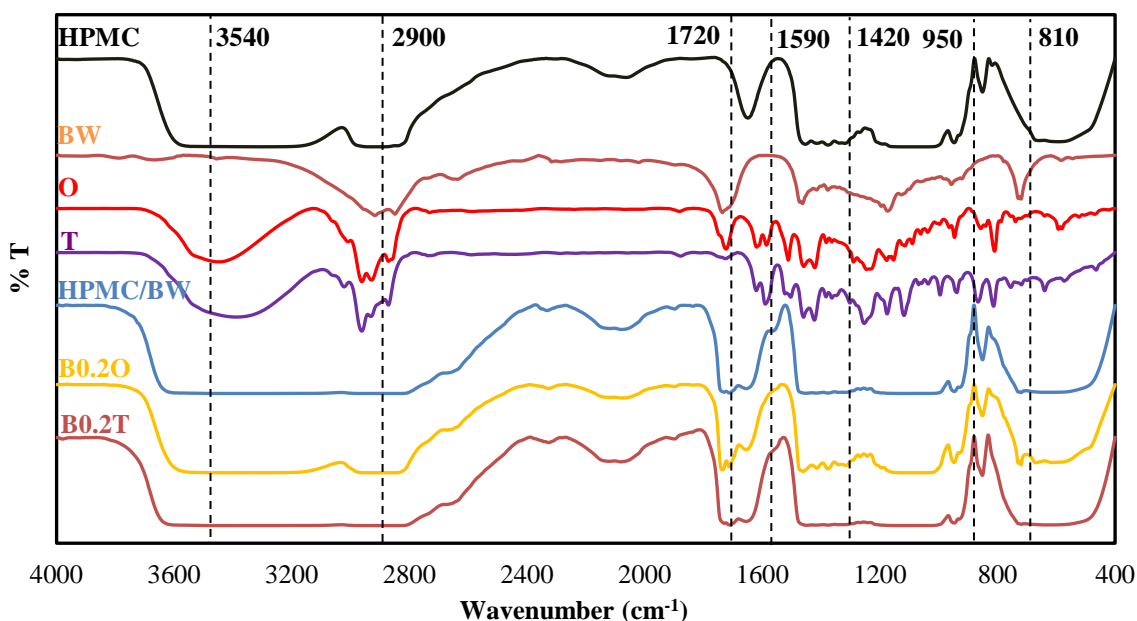


**Hình 3.55. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW/TD**

Màng B0.1O, B0.1T, B0.2O và B0.2T có tính chất cơ lý tương tự với màng HPMC/BW và cấu trúc màng vẫn giữ được độ ổn định, các màng B0.3O và B0.3T có tính chất cơ lý kém hơn, thấp nhất là màng B0.3T. Màng B0.2O và B0.2T có sự có tính chất cơ lý hiệu quả nhất so với các màng còn lại. Độ bền của màng giảm khi tăng hàm lượng tinh dầu vì tinh dầu có bản chất kỵ nước, trong cấu trúc màng thay thế một phần các tương tác HPMC/BW – HPMC/BW mạnh hơn bằng tương tác HPMC/BW – tinh dầu yếu hơn trong mạng màng, từ đó làm suy yếu cấu trúc mạng và do đó làm giảm giá trị TS và tăng giá trị EB của màng [33, 34, 149].

### 3.3.1.5. Phổ hồng ngoại

Kết hợp tinh dầu hình thành được tương tác ngoại phân tử giữa gốc –OH của tinh dầu với chuỗi HPMC giúp hình thành nhiều liên kết hydro và làm dịch chuyển peak. Sự xuất hiện vân phổ do dao động biến dạng vòng thơm benzene trong phổ màng tổ hợp tinh dầu, chứng tỏ tinh dầu được giữ lại bên trong màng do hình thành được tương tác với các thành phần khác trong màng [93].

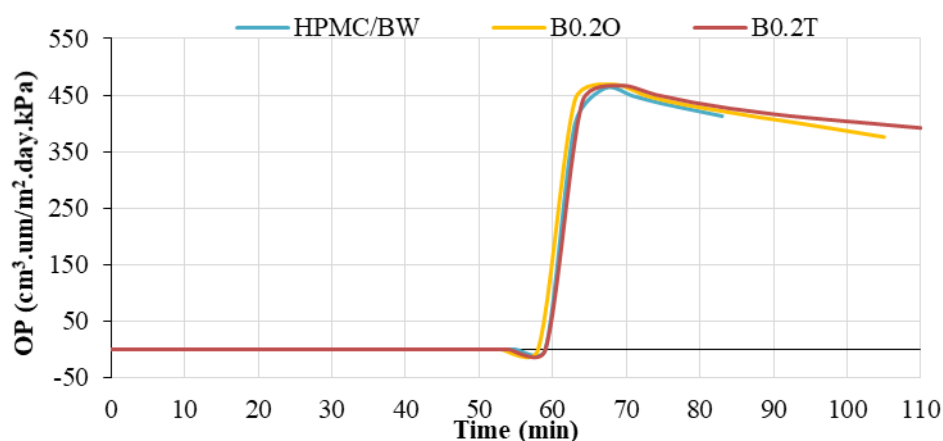


**Hình 3.56. FTIR các màng HPMC/BW/TD**

Phổ FTIR của B0.2T và B0.2O đều thể hiện rõ các bước sóng đặc trưng của HPMC, sáp ong và Tinh dầu được kết hợp và giữ lại trong màng. Phổ B0.2T và B0.2O có các vân phổ đặc trưng như các vân phổ ở vị trí 855, 813 $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng không phẳng vòng thơm, ở bước sóng 1612 $\text{cm}^{-1}$ , 1460 $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng dao động vòng thơm cho liên kết C=C trong vòng benzene của tinh dầu. Đồng thời, các đỉnh quan sát được từ 1500 đến 1100  $\text{cm}^{-1}$  được mở rộng, chủ yếu là do các vòng thơm không bão hòa trong carvacrol và C–C kéo dài bên trong các vòng. Ngoài ra, khi bổ sung tinh dầu, có sự tăng cường cường độ vân phổ của liên kết –CH<sub>3</sub> trong các màng tổ hợp và làm dịch chuyển vân phổ sang bên trái ở vị trí 1443 và 1443 $\text{cm}^{-1}$ . Ngoài ra, do sự tương tác giữa nhóm –OH của tinh dầu với HPMC tạo hiệu ứng dẻo dẫn đến tăng cường cường độ rộng vân phổ liên kết –OH ở bước sóng 3539 $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.1.6. Độ thấm thấu khí

Tính chất rào cản khí của màng HPMC/BW/TD kém hơn so với màng HPMC/BW do khả năng khuếch tán và hòa tan cao của O<sub>2</sub> đối với các hợp chất không phân cực, từ đó tăng tốc độ quá trình khuếch tán O<sub>2</sub> qua màng [55].



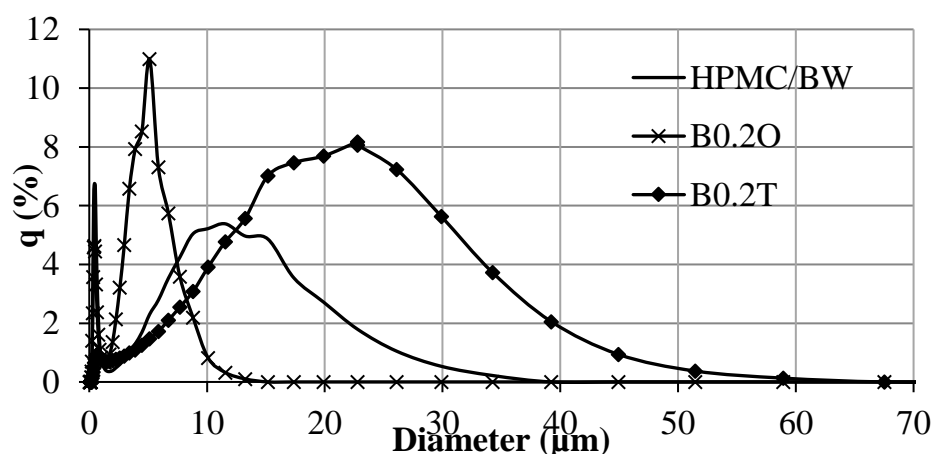
**Hình 3.57. Khả năng thấm khí của màng HPMC/BW/TD**

Khả năng hô hấp của các màng B0.2T và B0.2O cao hơn so với màng HPMC/BW [93]. Điều này là do các phân tử tinh dầu thấm qua cấu trúc màng và bẻ gãy các liên kết làm cho mạng polyme trở nên lỏng lẻo, tạo ra nhiều thể tích tự do tạo điều kiện thuận lợi cho O<sub>2</sub> khuếch tán qua màng [150].

Bên cạnh đó, màng HPMC/BW có khả năng thấm khí thấp nhất, màng B0.2T có khả năng thấm khí cao hơn so với màng B0.2O. Tuy nhiên, khi tiến hành đánh giá cường độ hô hấp quả bảo quản, quả phủ màng B0.2T có khả năng thấm khí thấp hơn so với quả bảo quản màng B0.2O, còn quả phủ màng HPMC/BW có cường độ hô hấp cao nhất [17]. Điều này được giải thích rằng, sự phân bố của lớp phủ trên bề mặt quả có ảnh hưởng lớn đến tính năng cản khí của màng, hình thái bề mặt vỏ quả (độ dày, loại biểu bì, số lượng lỗ khí, và các vết nứt) cũng như tính chất của lớp phủ (độ nhớt và sức căng bề mặt) ảnh hưởng đến khả năng cản khí của màng [17].

### **3.3.1.7. Kích thước hạt và độ nhớt**

Kết hợp tinh dầu vào hệ có khả năng giảm kích thước hạt nhũ ban đầu và tăng độ ổn định của chúng trong hệ do khả năng hấp phụ chuỗi HPMC/BW lên bề mặt các giọt tinh dầu, từ đó làm giảm độ nhớt của hệ [151].



**Hình 3.58. Kích thước hạt các chế phẩm HPMC/BW/TD**

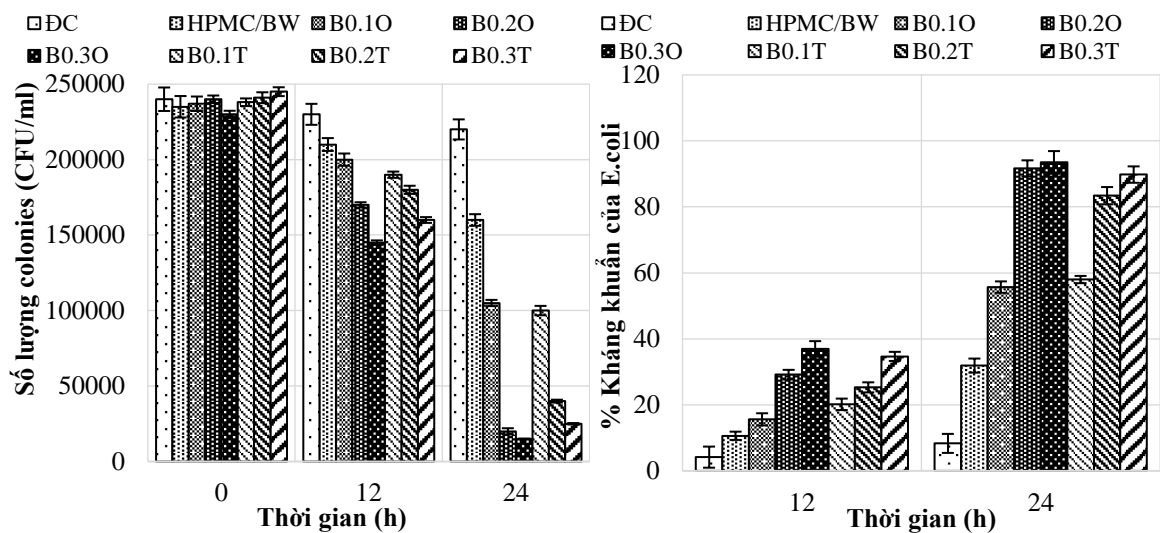
Khi có sự hiện diện của tinh dầu trong màng, kích thước hạt nhũ thay đổi không đáng kể do hệ nhũ tạo thành đã đạt được sự ổn định và lượng tinh dầu bổ sung vào không nhiều, với các số kích thước hạt trung bình của các hệ nhũ lần lượt là 5.9411 (HPMC/BW), 3.1673 (B0.2O) và 5.6210µm (B0.2T). Kích thước hạt nhũ hệ nhũ có tinh dầu có sự phân bố ở các vị trí có giá trị trung vị nhỏ hơn 3.8489 (HPMC/BW), 3.2393 (B0.2O) và 4.3165µm (B0.2T). Sự khác biệt giữa 2 hệ B0.2O và B0.2T là do tinh dầu Oregano chứa nhiều thành phần hơn so với tinh dầu Thymol nên Oregano ảnh hưởng đến nhiều đến tính chất hệ nhũ [152]. Tinh dầu Thymol và Oregano là các chất kỵ nước, khi bổ sung vào màng sẽ làm tăng lượng lipid trong màng, từ đó giảm kích thước hạt nhũ và giảm tính thấm của màng. Một lượng lớn các hạt lipid phân tán đồng đều trong cấu trúc màng làm tăng chiều dài các đường di chuyển quanh cơ của các phân tử nước khuếch tán qua màng [45]. Nhũ tương có kích thước hạt càng nhỏ thì khả năng cản khí và hơi nước càng lớn. Độ nhớt cao của các hệ nhũ tương, có thể ảnh hưởng đến động lực tăng trưởng của micell làm cho việc di chuyển phân tử trở nên khó khăn, do đó các phân tử càng lớn [46].

### **3.3.1.8. Hoạt tính kháng khuẩn**

Việc kết hợp tinh dầu vào màng ăn được làm chất diệt khuẩn tự nhiên là một lựa chọn phù hợp và các công trình khoa học đã nghiên cứu in vitro, cho thấy tinh dầu có đặc tính kháng khuẩn chống lại *L.monocytogenes*, *S.typhimurium*, *E.coli* và *S.aureus* cũng như các loại tinh dầu khác nhau sẽ ảnh hưởng đến các tế bào vi sinh vật theo cơ chế kháng khuẩn khác nhau [54].

#### **a. Escherichia coli**

Tất cả các mẫu màng được khảo sát khả năng kháng khuẩn ở thời gian 0; 12 và 24h với môi trường tương ứng được sử dụng là TSA.

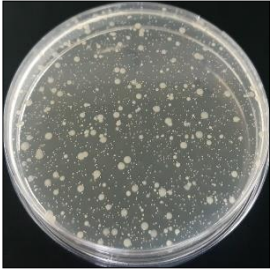
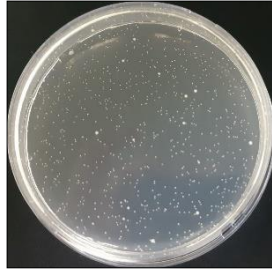
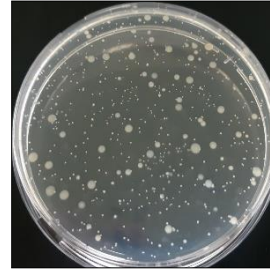
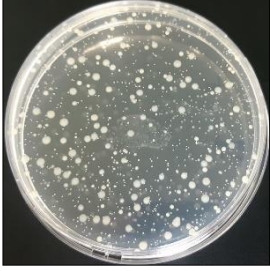

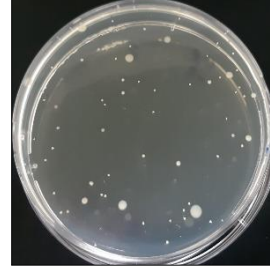

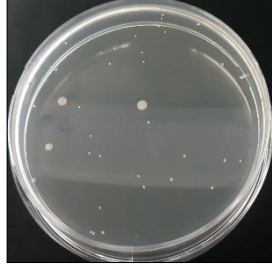
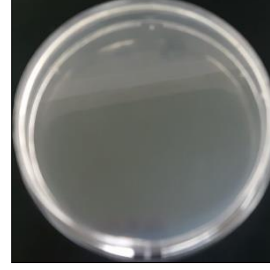

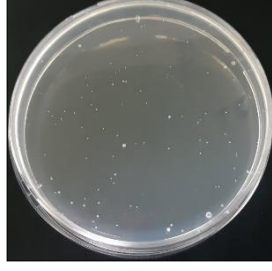
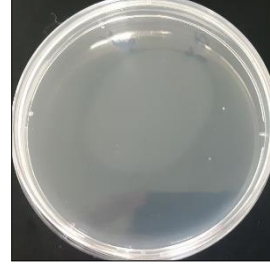


**Hình 3.59. Hiệu quả kháng khuẩn E.Coli các màng HPMC/BW/TD**

Môi trường TSA sử dụng bao gồm các chất hữu cơ dinh dưỡng, agar và NaCl; còn mẫu màng tổ hợp nhiều thành phần dẫn đến việc tương tác phân tán vào trong môi trường và ức chế khuẩn tương đối chậm trong giai đoạn 0h – 12h so với giai đoạn 12h – 24h [153].

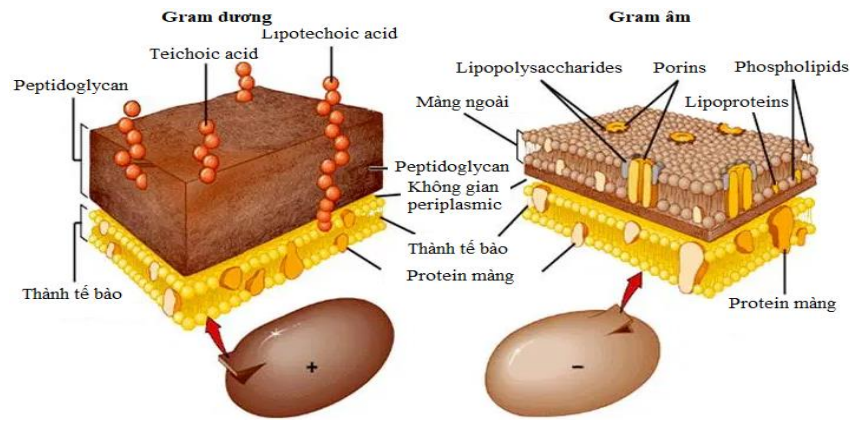
Ở mẫu đối chứng, sau 24h số lượng colonies không thể đếm được do mật độ vi khuẩn quá dày. Mẫu HPMC/BW có khả năng kháng khuẩn nhưng thấp hơn, khi kết hợp tinh dầu, khả năng kháng khuẩn đạt hiệu quả cao. Thời điểm 0h khảo sát các màng có bổ sung tinh dầu đều có khả năng ức chế vi khuẩn *E.coli*. Sau 24h khảo sát, các màng B0.2O, B0.2T, B0.3O và B0.3T ức chế hoàn toàn chủng khuẩn *E.coli*. Hiệu quả kháng khuẩn khi hàm lượng tinh dầu tăng từ 0.2 lên 0.3% không mạnh bằng khi tăng từ 0.1 lên 0.2% do hàm lượng 0.3% tinh dầu đã vượt quá hàm lượng bão hòa làm tăng tốc độ bay hơi khuếch tán của tinh dầu qua màng.

**Bảng 3.1. Kết quả hình kháng khuẩn *E.coli* các màng HPMC/BW/TD**

CT \ TG	0h	12h	24h
<b>ĐC</b>			
<b>HPMC/BW</b>			
<b>B0.2O</b>			
<b>B0.2T</b>			

Khả năng kháng khuẩn của tinh dầu đối với chủng khuẩn gram âm (*E.coli*, *S.typhimurium*) thấp hơn so với chủng khuẩn gram dương (*S.aureus*, *L.monocytogenes*). Điều này là do sự khác biệt về cấu tạo thành tế bào vi khuẩn gram âm phức tạp hơn so với vi khuẩn gram dương, có lớp màng ngoài bao gồm một lớp phospholipid kép được liên kết với màng bên trong bởi các lipopolysacarit (LPS). Các LPS bao gồm các lipid A, lõi polysacarit và chuỗi O – side giúp các vi khuẩn gram âm có khả năng chống lại khả năng kháng khuẩn của tinh dầu do nó cho phép chủ yếu các phân tử ưa nước và một phần nhỏ các phân tử kỵ nước đi qua màng [54].



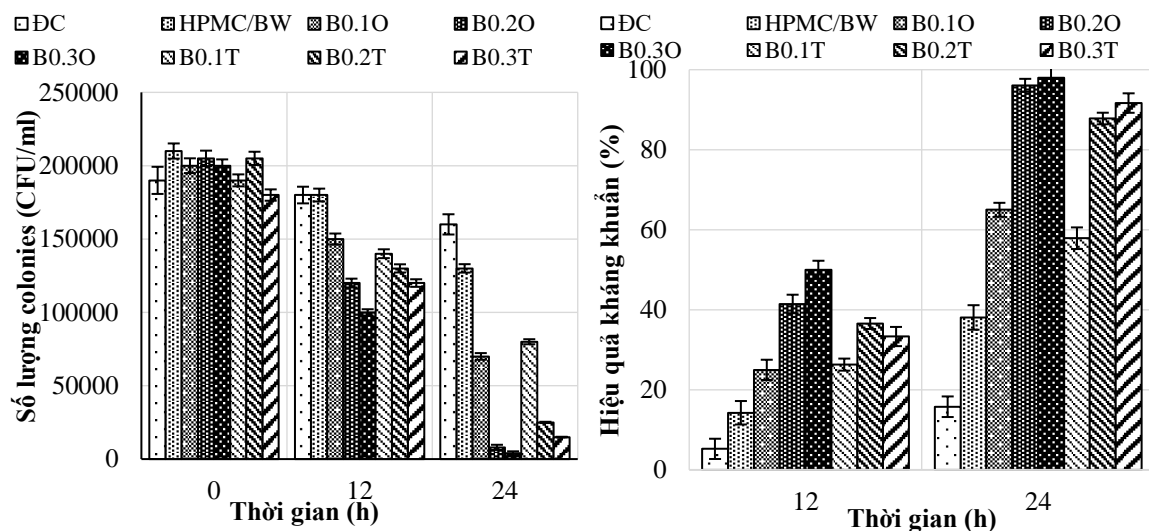


**Hình 3.60. Cấu tạo thành tế bào vi khuẩn gram dương và vi khuẩn gram âm**

Màng HPMC/BW/O có hiệu quả kháng khuẩn *E.coli* tốt hơn so với màng HPMC/BW/T. Do tinh dầu Oregano chứa hàm lượng cao các hợp chất phenolic bao gồm: Thymol (35.0), Carvacrol (32.0),  $\gamma$  – terpinene (10.5), p – cymene (9.1) và  $\alpha$  – terpinene (3.6%) nên có đặc tính chống oxy hóa và kháng khuẩn mạnh [51]. Bản chất kỵ nước đặc trưng của tinh dầu đóng vai trò quan trọng trong việc phá vỡ cấu trúc vi khuẩn, dẫn đến tăng tính thấm do không thể tách các giọt tinh dầu ra khỏi màng tế bào vi khuẩn. Thông thường, tác dụng của tinh dầu thường làm mất ổn định của lớp kép phospholipid, phá hủy huyết tương và thành phần màng, tiêu biến các thành phần nội bào quan trọng và bất hoạt cơ chế enzyme. Trong một số trường hợp, tinh dầu cũng làm thay đổi tính thấm của màng bằng cách phá hủy hệ thống vận chuyển điện tử và một số thành phần của tinh dầu (carvacrol, thymol, eugenol) làm tăng nồng độ ATP nội bào [154, 155].

#### **b. *Staphylococcus aureus***


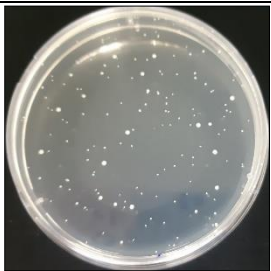
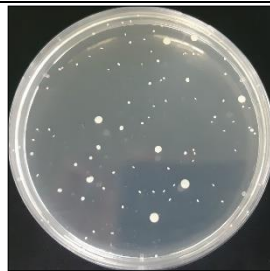
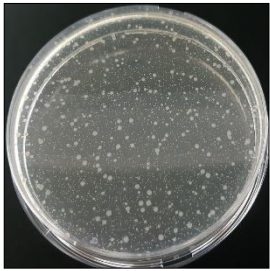
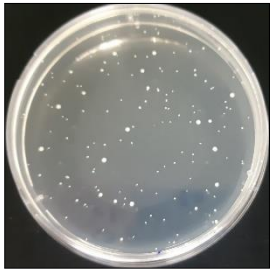
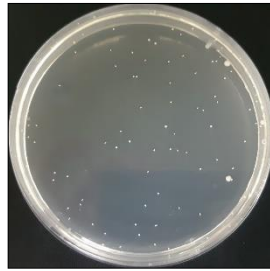
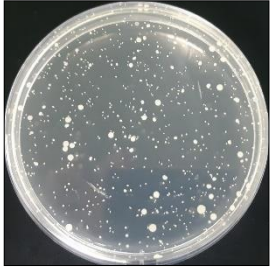
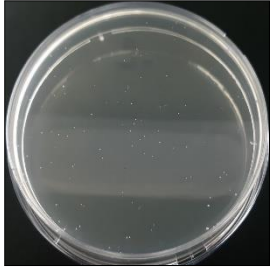
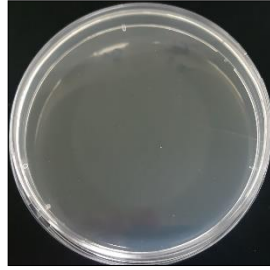
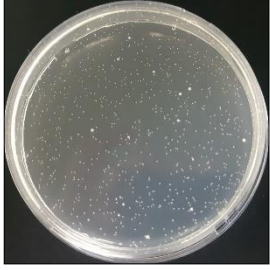
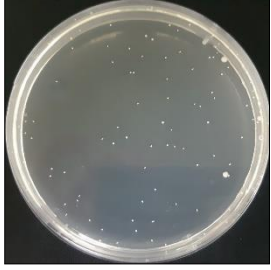
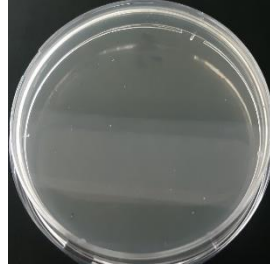
Tất cả các mẫu màng được khảo sát khả năng kháng khuẩn ở thời gian 0; 12 và 24h với môi trường tương ứng được sử dụng là TSA.



**Hình 3.61. Hiệu quả kháng khuẩn *S.aureus* các màng HPMC/BW/TD**

Mẫu màng HPMC/BW có khả năng kháng khuẩn nhưng không nhiều, đạt 38.10% sau 24h, khi kết hợp tinh dầu, hiệu quả kháng khuẩn của mẫu hiệu quả hơn và đạt 65.00 (B0.1O) và 57.89% (B0.1T) sau 24h. Thời điểm 0h khảo sát các màng có bổ sung tinh dầu đều có khả năng ức chế vi khuẩn *S.aureus*. Sau 24h khảo sát, các màng B0.2O, B0.2T, B0.3O và B0.3T ức chế gần như hoàn toàn chủng khuẩn *S.aureus*.

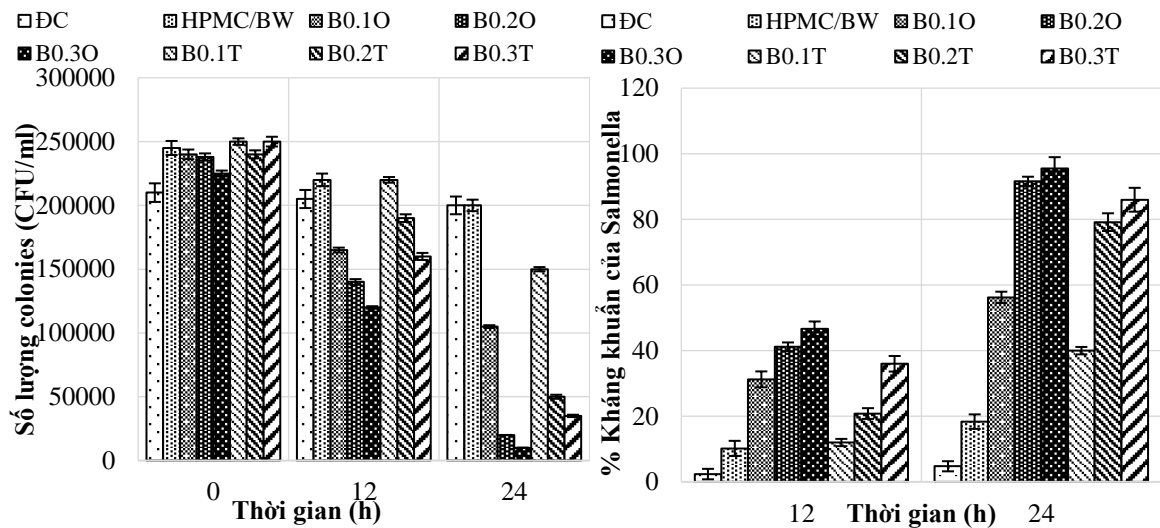
**Bảng 3.2. Kết quả hình kháng khuẩn *S.aureus* các màng HPMC/BW/TD**

CT \ TG	0h	12h	24h
ĐC			
HPMC/BW			
B0.2O			
B0.2T			

So với chủng khuẩn *E.coli*, khả năng kháng khuẩn của tinh dầu đối với *S.aureus* đã được cải thiện đáng kể. Điều này là do sự khác biệt về cấu tạo thành tế bào giữa vi khuẩn gram âm (*E.coli*) và vi khuẩn gram dương (*S.aureus*). Thành tế bào peptidoglycan của các vi khuẩn gram dương cho phép các phân tử kỵ nước như tinh dầu dễ dàng xâm nhập, tiếp cận với môi trường nội bào làm suy thoái thành tế bào và tế bào chết thông qua quá trình vón cục tế bào chất và khuếch tán qua lớp lipid kép trong màng, cùng với sự thay đổi tính thấm và chức năng của nó [55].

#### ***c. Salmonella typhimurium***

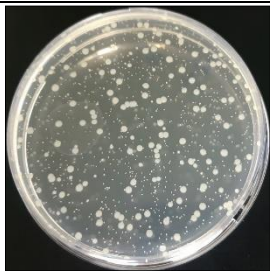

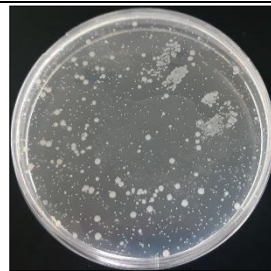

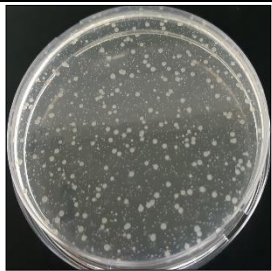
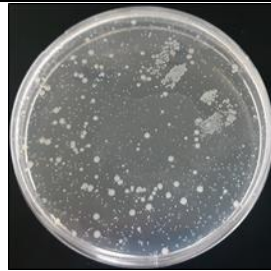
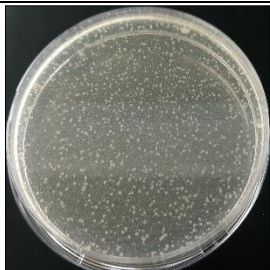
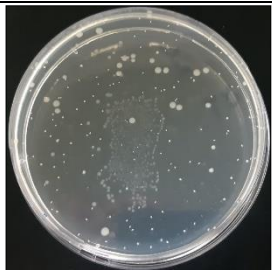
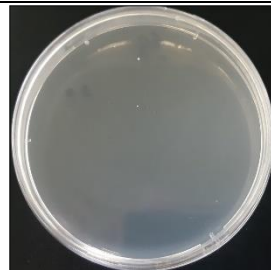
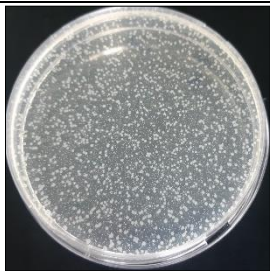
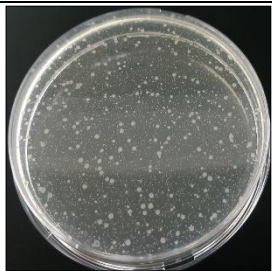
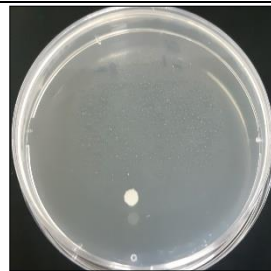
Tất cả các mẫu màng được khảo sát khả năng kháng khuẩn ở thời gian 0; 12 và 24h với môi trường tương ứng được sử dụng là TSA.



**Hình 3.62. Hiệu quả kháng khuẩn *S.typhimurium* các màng HPMC/BW/TD**

Ở mẫu đối chứng, sau 24h số lượng colonies không thể đếm được do mật độ vi khuẩn quá dày. So với mẫu ĐC, mẫu màng HPMC/BW có khả năng kháng khuẩn nhưng không nhiều, các mẫu màng tinh dầu có hiệu quả kháng khuẩn cao hơn. Thời điểm 0h khảo sát các màng có bổ sung tinh dầu đều có khả năng ức chế vi khuẩn *S.typhimurium*. Sau 24h khảo sát, các màng B0.2O, B0.2T, B0.3O và B0.3T ức chế gần như hoàn toàn chủng khuẩn *S.typhimurium*.

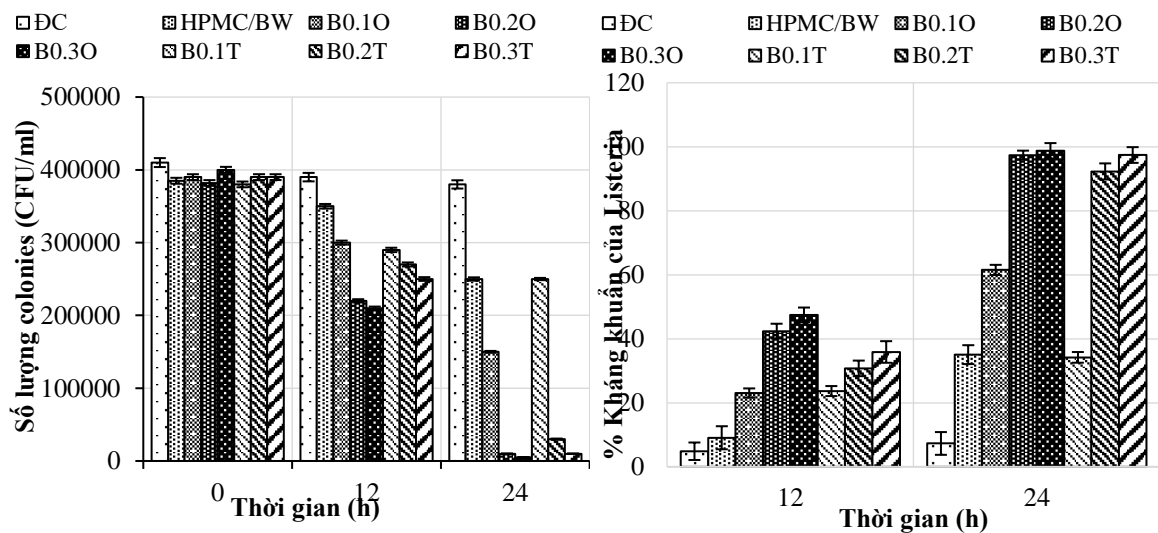
**Bảng 3.3. Kết quả hình kháng khuẩn *S.typhimurium* các màng HPMC/BW/TD**

CT \ TG	0h	12h	24h
ĐC			
HPMC/BW			
B0.2O			
B0.2T			

*S.typhimurium* là vi khuẩn gram âm, vì vậy, hiệu quả kháng khuẩn đối với chủng khuẩn này của màng tổ hợp kết hợp với tinh dầu tương đối kém và cơ chế tương tự với chủng khuẩn *E.coli*.

**d. *Listeria monocytogenes***

Tất cả các mẫu màng được khảo sát khả năng kháng khuẩn ở thời gian 0; 12 và 24h với môi trường tương ứng được sử dụng là TSA.

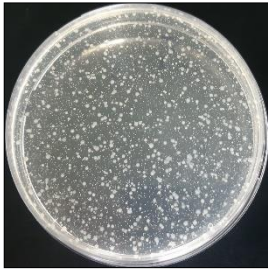
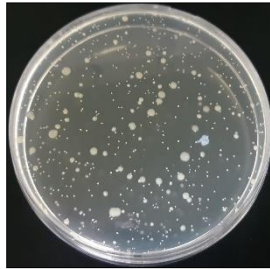
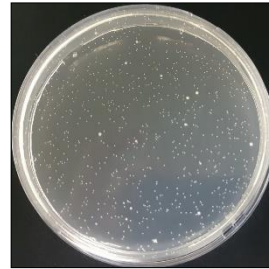
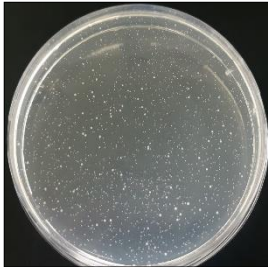
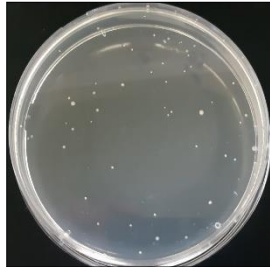
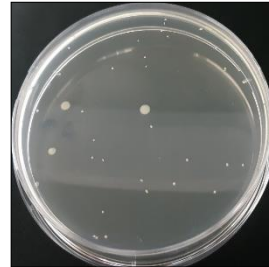
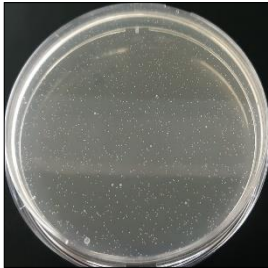
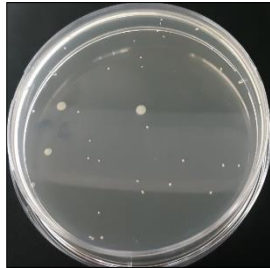
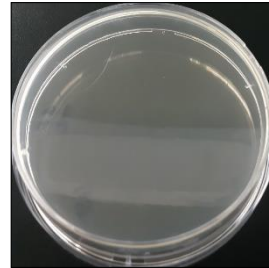
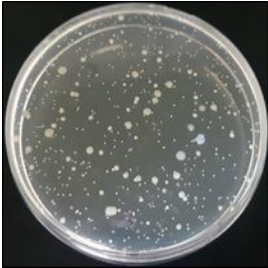
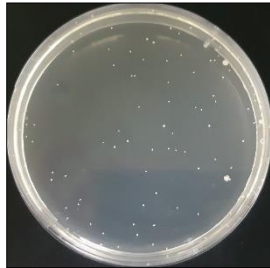
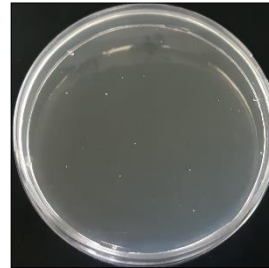


**Hình 3.63. Hiệu quả kháng khuẩn *L.monocytogenes* các màng HPMC/BW/TD**

Mẫu màng HPMC/BW có khả năng kháng khuẩn nhưng không nhiều, đạt 42.86% sau 24h, khi kết hợp tinh dầu, hiệu quả kháng khuẩn của mẫu vượt trội hơn và đạt 69.23 (B0.1O) và 60.53% (B0.1T) sau 24h. Thời điểm 0h khảo sát các màng có bổ sung tinh dầu đều có khả năng ức chế vi khuẩn *L.monocytogenes*. Sau 24h khảo sát, các màng B0.2O, B0.2T, B0.3O và B0.3T ức chế hoàn toàn chủng khuẩn *L.monocytogenes*.



**Bảng 3.4. Kết quả hình kháng khuẩn *L.monocytogenes* các màng HPMC/BW/TD**

CT \ TG	0h	12h	24h
ĐC			
HPMC/BW			
B0.2O			
B0.2T			

*L.monocytogenes* là vi khuẩn gram dương, vì vậy, hiệu quả kháng khuẩn đối với chủng khuẩn này của màng tổ hợp kết hợp với tinh dầu tương đối cao và cơ chế kháng khuẩn tương tự với chủng khuẩn *S.aureus*.

### 3.3.1.9. Kết luận

Dựa trên đánh giá các tính năng màng cho thấy màng tổ hợp HPMC/BW/Tinh dầu với công thức tối ưu (5% HPMC, 2% Glycerin, 5% BW, 1% Axit Oleic và 0.2% tinh dầu (Oregano/Thymol)) có các tính năng màng tốt nhất như sau: màng dẻo, có khả năng đàn hồi, hệ nhũ tương đồng nhất, không bị tách lớp, tính chất cơ lý tốt (độ bền kéo đứt: 5.51Mpa (Oregano), 5.55Mpa (Thymol); độ giãn dài khi đứt: 22.81% (Oregano), 20.18% (Thymol) và modun đàn hồi: 122.02Mpa (Oregano), 167.87Mpa

(Thymol)), hàng rào cản hơi nước hiệu quả (21.24g.mm/ngày.m<sup>2</sup>.kPa (Oregano), 20.37g.mm/ngày.m<sup>2</sup>.kPa (Thymol)), khả năng hô hấp giảm; có khả năng tương thích cũng như tạo ra hệ nhũ có kích thước hạt nhỏ, bền (3.24 $\mu$ m (Oregano), 4.32 $\mu$ m (Thymol)), có thành phần tinh dầu hiện diện trong màng và có hiệu quả kháng được các chủng khuẩn *E.Coli* (Oregano 91.67%/Thymol 83.40%), *S.aureus* (Oregano 96.10%/Thymol 87.80%), *S.typhimurium* (Oregano 91.60%/Thymol 79.17%), *L.monocytogenes* (Oregano 97.38%/Thymol 92.31%).

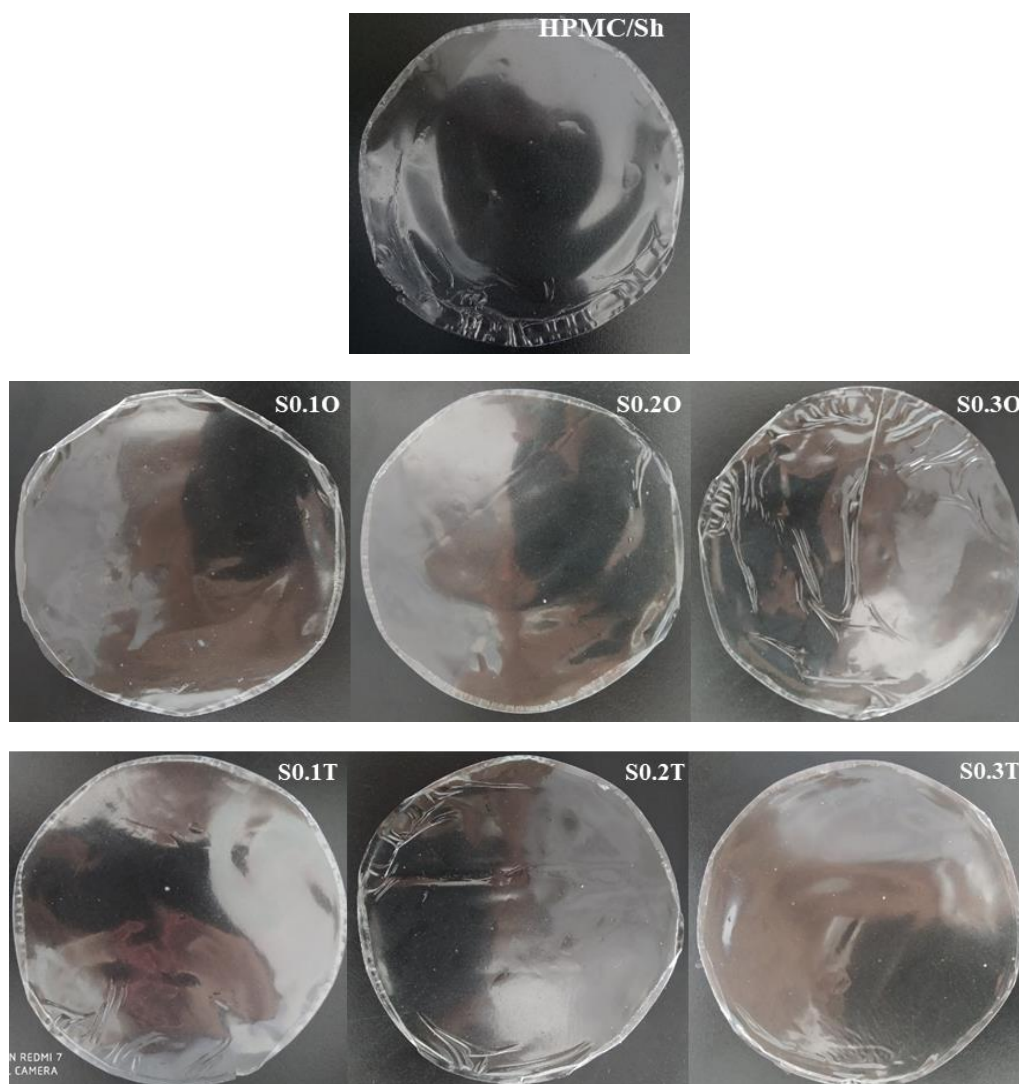
### **3.3.2. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/Sh/Tinh dầu**

Trong nghiên cứu này màng tổ hợp HPMC/Sh/Tinh dầu (HPMC/Sh/TD) được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%), Glyxerin (1%), shellac (0.1%) và LA (0.01%), thay đổi loại và hàm lượng tinh dầu (oregano (0.1%–S0.1O, 0.2%–S0.2O, 0.3%–S0.3O); thymol (0.1%–S0.1T, 0.2%–S0.2T, 0.3%–S0.3T)); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

#### **3.3.2.1. Cảm quan**

Quan sát thấy khi nghiên cứu với các hàm lượng khác nhau lần lượt là 0.1; 0.2; 0.3% cho màng mềm dẻo và dai, có mùi thơm của tinh dầu và các màng tạo ra đục hơn so với màng không tinh dầu (HPMC/Sh).



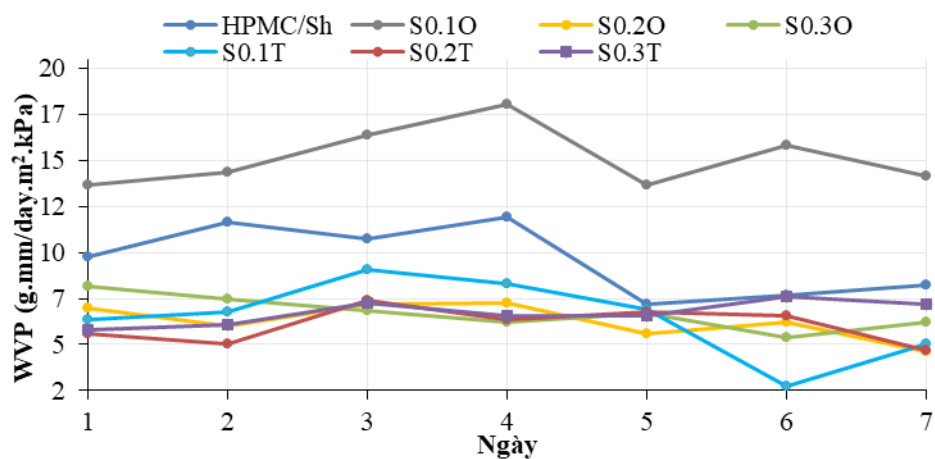


**Hình 3.64. Cảm quan các màng HPMC/Sh/TD**

Khi kết hợp tinh dầu vào màng HPMC/Sh có thể tăng cường sự tán xạ ánh sáng, dẫn đến giảm độ trong suốt và độ bóng của màng, có thể do kích thước các hạt tinh dầu khác nhau thể hiện các giá trị chiết suất khác nhau trong cấu trúc polyme [98]. Không có sự thay đổi đáng kể giữa các thành phần màng cũng như độ dày màng khi thay đổi hàm lượng tinh dầu trong màng [54, 98]. Với 0.1% Oregano và 0.1% Thymol tạo màng mỏng và mềm dẻo, 0.3% thì màng có hương thơm tinh dầu nồng và xuất hiện tinh dầu dư trên bề mặt màng. Màng 0.2% của cả tinh dầu Oregano và Thymol, màng mềm dẻo, đàn hồi và tính cảm quan tốt hơn.

### **3.3.2.2. Độ thấm thấu hơi nước**

Kết hợp các loại tinh dầu vào màng dựa trên biopolyme có thể cải thiện tính chất rào cản hơi nước của chúng. Do đó, khi tăng hàm lượng tinh dầu sẽ ảnh hưởng khác nhau đến khả năng thấm hơi nước của màng [156].

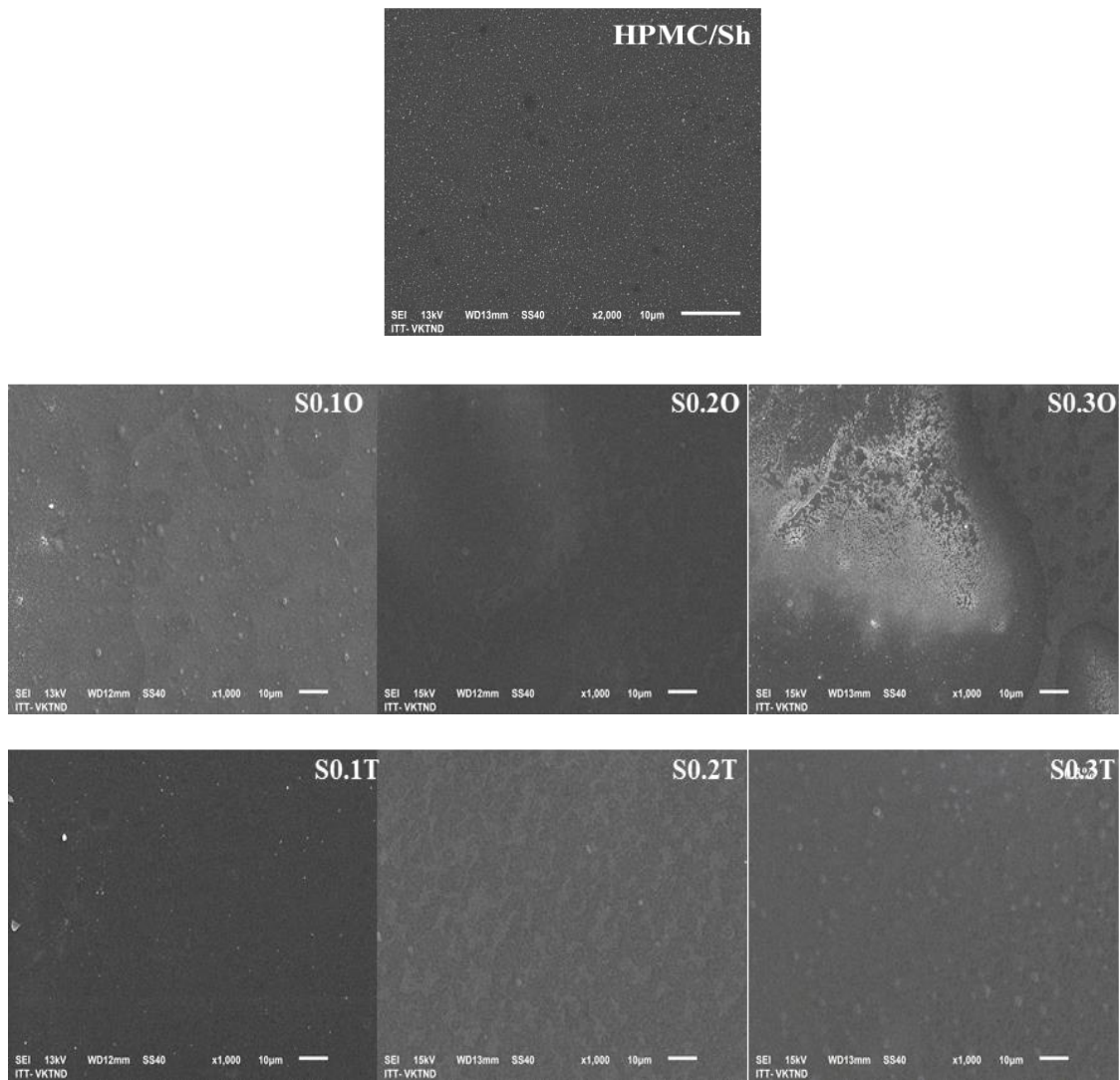


**Hình 3.65. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh/TD**

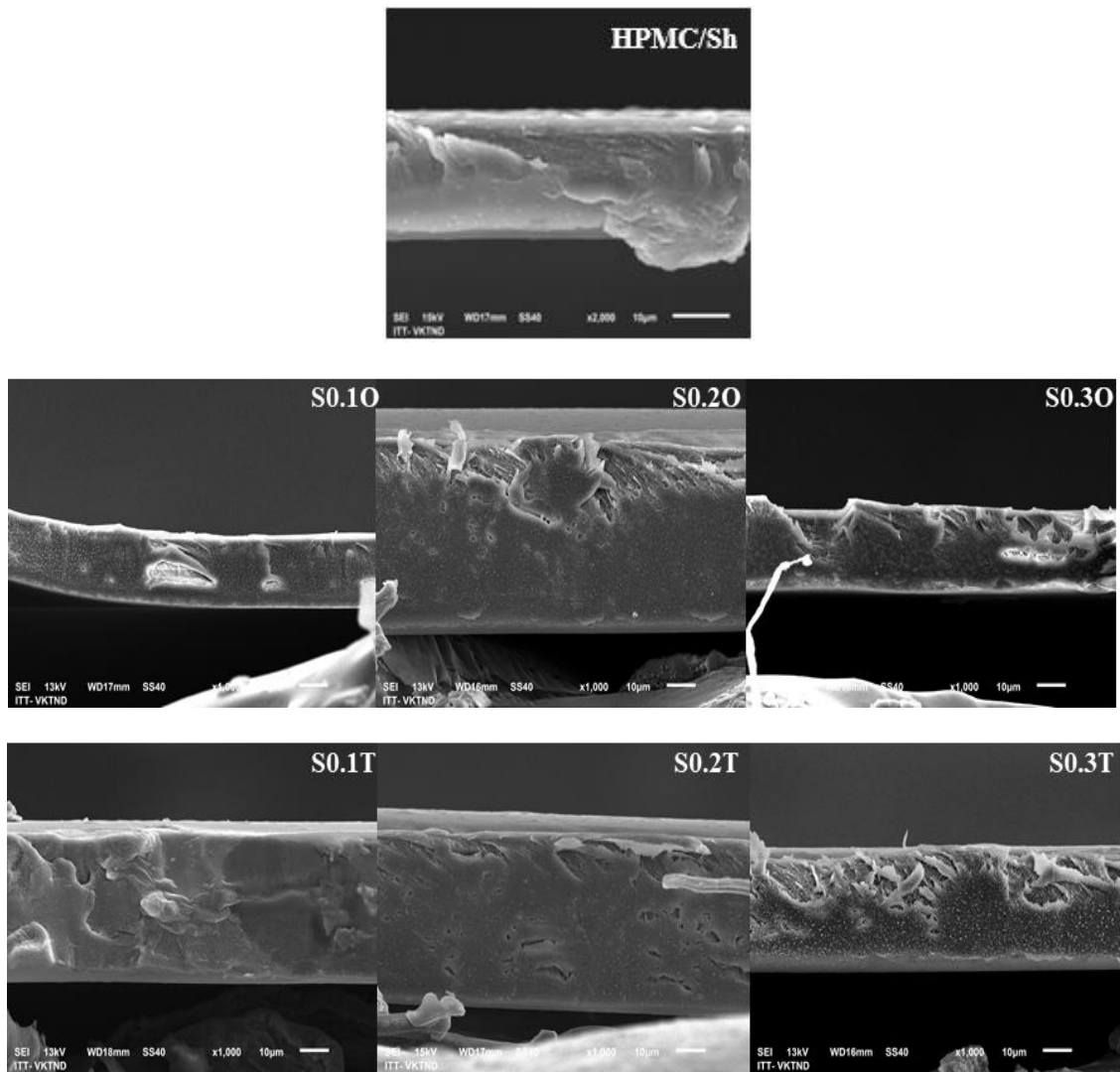
Quan sát thấy rằng giá trị thấm hơi nước của màng HPMC/Sh cao hơn so với hầu hết các màng HPMC/Sh/TD. Là do tính chất kỵ nước của tinh dầu mà nó có thể đi vào cấu trúc của màng và hình thành liên kết hydro giữa chuỗi polyme với tinh dầu đã hạn chế tương tác của nước nên làm giảm giá trị độ ẩm của màng [139]. Chính vì vậy, khi tăng hàm lượng tinh dầu từ 0.1 đến 0.2%, sẽ tăng cường tính chất rào cản của màng, giá trị thấm hơi nước có xu hướng giảm [157]. Khi tăng hàm lượng tinh dầu lên 0.3% thì khả năng thấm hơi nước của màng khá cao, sự gia tăng này có thể là do lượng tinh dầu làm giảm lực liên phân tử giữa các chuỗi polyme tạo ra không gian tự do trong cấu trúc [158].

### 3.3.2.3. Hình thái học bề mặt

Với màng tổ hợp bổ sung tinh dầu Oregano và tinh dầu Thymol có bề mặt màng đồng đều hơn và các thành phần trong cấu trúc có sự liên kết chặt chẽ khi tăng hàm lượng tinh dầu từ 0.1 lên 0.3%.



**Hình 3.66. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh/TD**

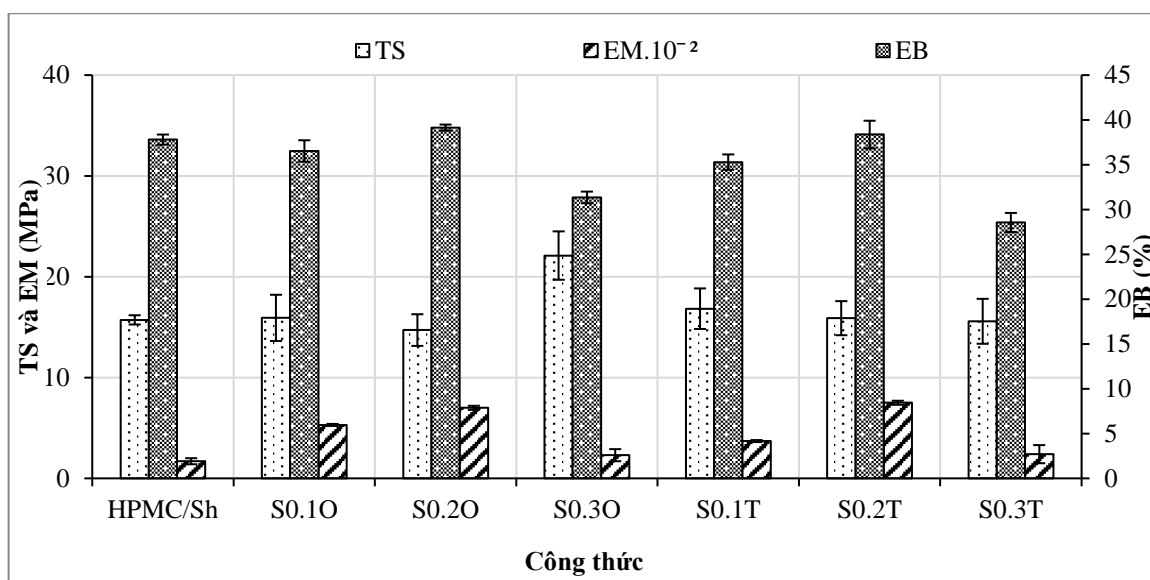


**Hình 3.67. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh/TD**

Kết quả thu được trên mặt phẳng và mặt cắt SEM cho thấy, ở hàm lượng 0.3% Oregano do tốc độ bay hơi của tinh dầu không đều dẫn đến hình thành các lỗ rỗng và vết nứt trong cấu trúc cũng như kéo theo các giọt dầu dư lên trên bề mặt màng [92]. Một số thay đổi trên bề mặt màng có thể xảy ra trong quá trình sấy màng, hiện tượng mất ổn định như keo tụ giọt và sự kết tụ nên các phân tử dầu có xu hướng tích tụ trên bề mặt màng [54, 98]. Màng S0.1O, S0.1T và S0.2O, S0.2T đều có bề mặt tương đối nhẵn mịn, đồng nhất, trong đó màng S0.2O, S0.2T không xuất hiện các mao quản hay vết nứt trong cấu trúc và vẫn tạo được sự cân bằng và ổn định của hệ nhũ tương HPMC/Sh/tinh dầu.

#### **3.3.2.4. Tính chất cơ lý**

Tinh dầu là chất lỏng ở nhiệt độ phòng nên sẽ có mặt trong màng dưới dạng các giọt dầu có thể dễ dàng bị biến dạng, tăng cường khả năng mở rộng của màng. Do đó, tinh dầu có thể hoạt động như một chất hóa dẻo làm giảm TS và tăng EB của màng, từ đó cải thiện tính chất cơ học của màng [98, 150].

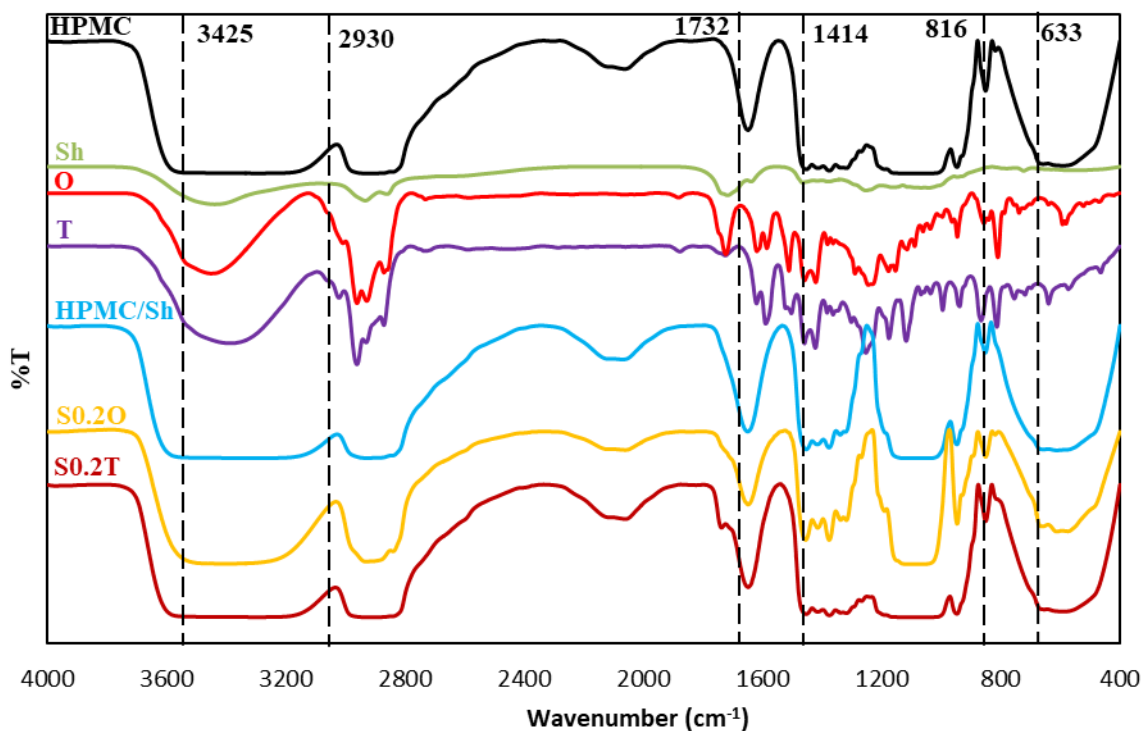


**Hình 3.68. Tính chất cơ lý của màng HPMC/Sh/TD**

Với sự gia tăng hàm lượng tinh dầu từ 0.1 đến 0.3% thì độ bền kéo đứt của màng Thymol và Oregano giảm, còn độ giãn dài khi đứt tăng, giá trị modun đàn hồi giảm so với màng HPMC/Sh, màng 0.3% có tính chất cơ lý kém hiệu quả hơn so với 0.1 và 0.2% tinh dầu [93]. Nhóm –OH có trong thành phần tinh dầu làm tăng sự tương tác với các nhóm –OH khác có trong chuỗi polyme dẫn đến sự tăng độ giãn dài, giảm giá trị modun đàn hồi [104], đồng thời độ ẩm của màng giảm gây mất ổn định trong quá trình sấy làm giảm độ bền kéo đứt [54, 146].

### 3.3.2.5. Phổ hồng ngoại

Tinh dầu sử dụng thường là các hợp chất thơm nên thể hiện sự tương tác với các thành phần tạo màng liên quan đến dao động đặc trưng của vòng benzene, nhóm –CH<sub>3</sub> và nhóm –OH. Do đó, để đánh giá được khả năng tương thích cũng như khả năng trộn lẫn của chúng trong màng HPMC/Sh, cần kiểm tra vị trí xuất hiện các dao động đặc trưng của chúng trên phổ FTIR [93].



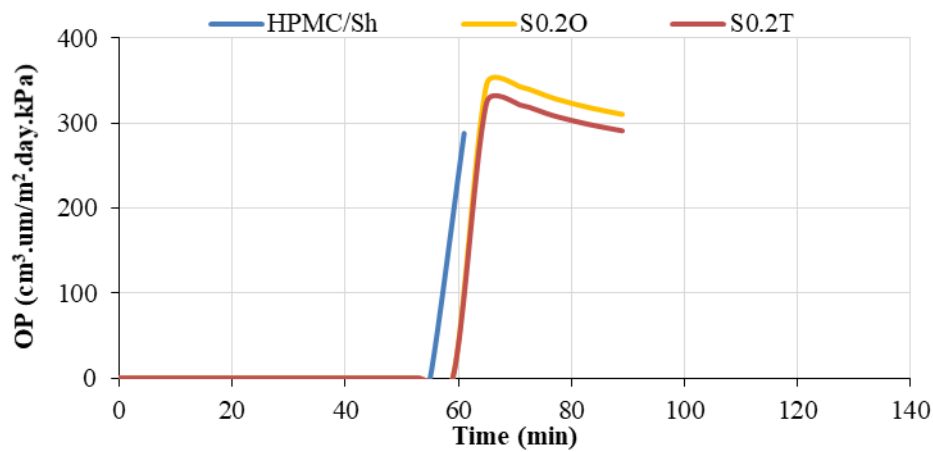
**Hình 3.69. FTIR các màng HPMC/Sh/TD**

Trên phổ tinh dầu Oregano và Thymol có các vân phổ đặc trưng của liên kết đơn C–O có dạng gập ghềnh và nhấp nhô nằm trong khoảng 1500–500cm<sup>-1</sup>, vân phổ ở các vị trí 1647 và 1608cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho vòng benzene C=C của tinh dầu, dao động rung giãn dài do gốc aldehyde carbonyl C=O ở các vị trí 1377 và 1372cm<sup>-1</sup>. Và các đỉnh xuất hiện trong khoảng bước sóng từ 900–600cm<sup>-1</sup> đều liên quan đến tương tác giữa HPMC và tinh dầu [93]. Tuy nhiên, cường độ của dao động kéo nhóm O–H quan sát được ở 3368cm<sup>-1</sup> (Thymol) có cường độ lớn và rộng hơn so với phổ Oregano (3306cm<sup>-1</sup>) do sự mở rộng tương tác của các thành phần polyme với tinh dầu cũng như trong thành phần Thymol chứa nhiều nhóm –OH hơn so với Oregano [93].

Do đó, các phổ hồng ngoại có bổ sung tinh dầu xuất hiện các vân phổ đặc trưng của tinh dầu, HPMC và Sh. Tuy nhiên, do sự tương tác của tinh dầu với các thành phần khác trong màng nên có sự dịch chuyển vị trí của các vân phổ này trong phổ S0.2O và S0.2T. Điều này chứng tỏ màng tổ hợp tinh dầu tạo thành có sự trộn lẫn, tương tác và có độ bền nhất định giữa các thành phần tạo màng.

### 3.3.2.6. Độ thấm thấu khí

Việc kết hợp tinh dầu vào màng có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng thấm khí của màng HPMC/Sh, tùy thuộc vào loại và hàm lượng tinh dầu sử dụng mà ảnh hưởng khác nhau đến đặc tính cản oxy của màng [93]. Do đó, để đánh giá được sự ảnh hưởng này cần kiểm tra giá trị thấm khí của các màng tinh dầu.

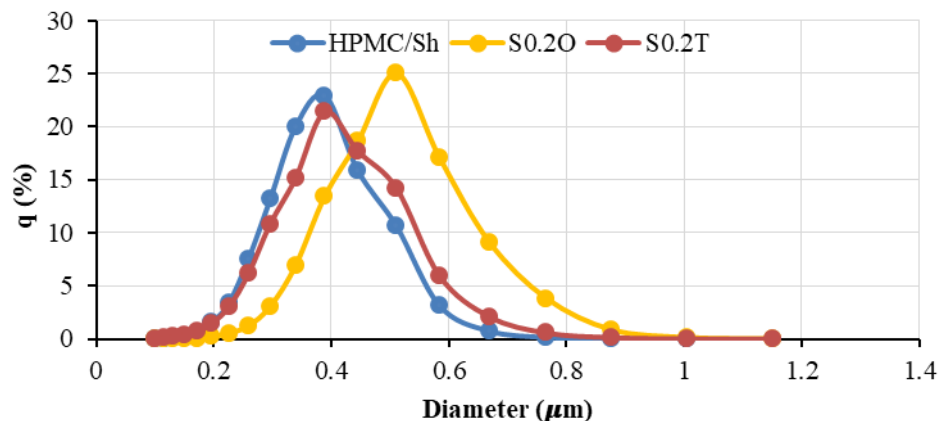


**Hình 3.70. Khả năng thấm khí các màng HPMC/Sh/TD**

Việc bổ sung tinh dầu từ Oregano và Thymol đã làm tăng giá trị OP so với màng tổ hợp HPMC/Sh [136, 159]. Điều này có thể là do các phân tử tinh dầu đã len lỏi vào cấu trúc màng làm các liên kết trong mạng polyme bị bẻ gãy, do đó làm lỏng cấu trúc và tạo ra nhiều không gian hơn để khuếch tán oxy qua màng. Tinh dầu ở trạng thái lỏng và có tính chất kỵ nước cũng tạo điều kiện thuận lợi cho việc vận chuyển oxy trong cấu trúc màng [136]. Vì vậy, các màng tổ hợp kết hợp tinh dầu có khả năng thấm khí tốt hơn và khả năng thấm thấu O<sub>2</sub> qua màng được cải thiện đáng kể hơn dẫn đến hiệu quả bảo quản quả tốt hơn [93].

### 3.3.2.7. Kích thước hạt và độ nhớt

Quan sát thấy rằng, với sự hiện diện của tinh dầu trong hệ thì sai lệch kích thước hạt không đáng kể so với hệ nhũ HPMC/Sh.



**Hình 3.71. Kích thước hạt các màng HPMC/Sh/TD**

Việc bổ sung tinh dầu vào hệ nhũ không phá vỡ cân bằng hệ và độ ổn định, khả năng phân bố kích thước hạt so với hệ nhũ không bổ sung tinh dầu là không đáng kể dựa trên tính chất của tinh dầu và hàm lượng tinh dầu cho vào thấp. Tinh dầu Oregano và Thymol là các hợp chất kỵ nước nên khi bổ sung vào màng làm tăng



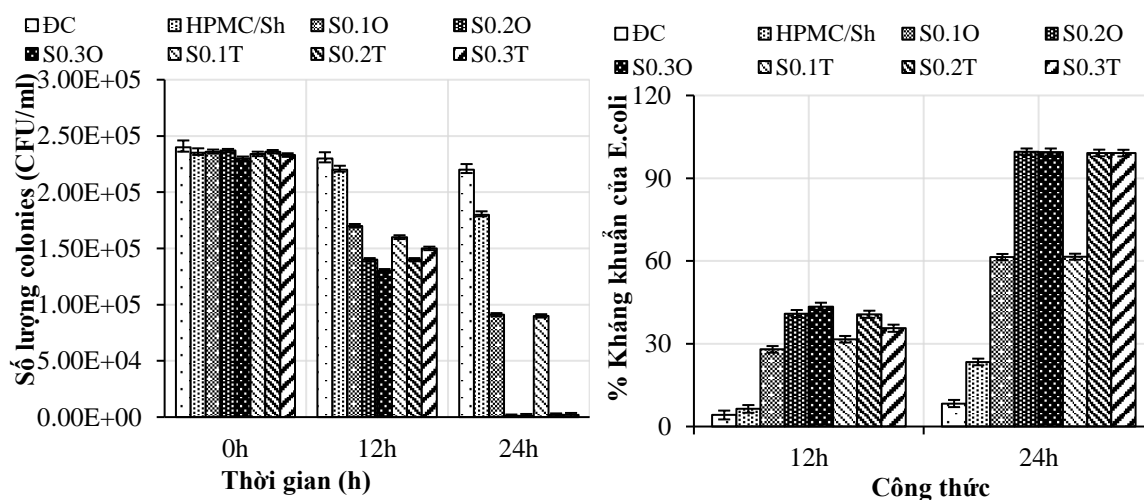
lượng lipid trong hệ nhũ giúp các thành phần màng phân tán đồng đều hơn, hệ nhũ tạo ra có sự ổn định và giảm đường kính kích thước hạt [158]. Đồng thời, thành phần tinh dầu Oregano gồm nhiều hợp chất khác nhau (carvarol, thymol,...) nên khi đưa vào công thức màng dẫn đến sự thay đổi tính chất màng khác biệt hơn so với tinh dầu Thymol một thành phần, do đó kích thước hạt và sự phân bố các hạt của S0.2O khác biệt hơn so với S0.2T.

Ngoài ra, độ nhớt cũng ảnh hưởng đáng kể đến kích thước hạt của hệ nhũ kết hợp tinh dầu, độ nhớt cao sẽ tạo động lực cho sự tăng trưởng micelle làm các phân tử di chuyển khó khăn, từ đó hình thành các hạt phân tử lớn trong hệ. Kết quả độ nhớt của hệ nhũ HPMC/Sh/TD nhỏ hơn so với HPMC/Sh, do khả năng hấp phụ chuỗi của HPMC/Sh lên bề mặt các giọt tinh dầu, từ đó làm giảm độ nhớt của hệ cũng như tăng độ ổn định và giảm kích thước hạt của hệ [151]. Chính vì vậy, hệ nhũ HPMC/Sh/TD tạo ra vẫn giữ được độ ổn định của hệ nhũ.

### 3.3.2.8. Hoạt tính kháng khuẩn

#### a. *Escherichia coli*

*E.coli* là một loài trực khuẩn Gram âm, môi trường được sử dụng nuôi cấy là LB với khuẩn lạc xuất hiện màu trắng đặc trưng và tất cả các mẫu màng được khảo sát khả năng kháng khuẩn ở thời gian 0h, 12h, 24h [54].



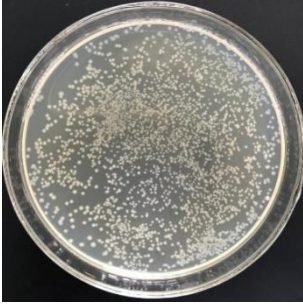
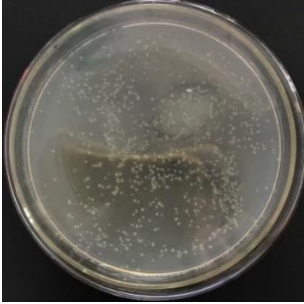
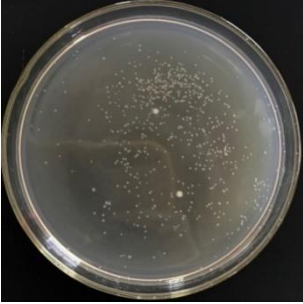
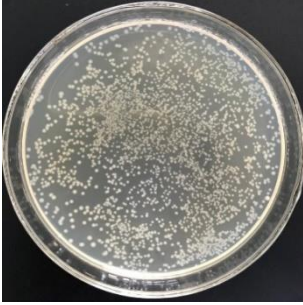
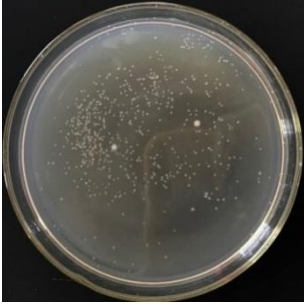
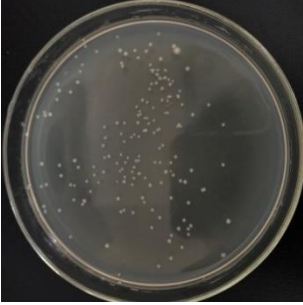
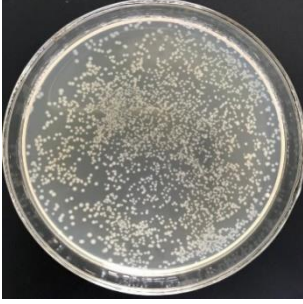
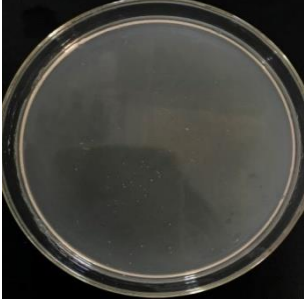
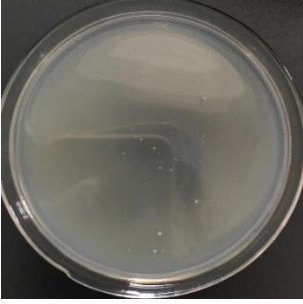

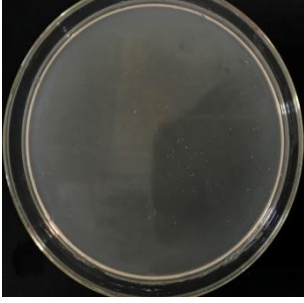
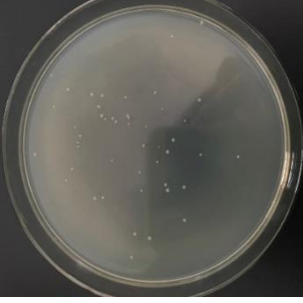
**Hình 3.72. Hiệu quả kháng khuẩn E.Coli các màng HPMC/Sh/TD**

Ở mẫu đối chứng, sau 24h số lượng colonies không thể đếm được do mật độ vi khuẩn quá dày. Trong khi, màng HPMC/Sh lại có khả năng kháng khuẩn sau 24h và mật độ colonies cao hơn 2.7 lần so mẫu đối chứng nhưng lại thấp hơn 1.3 lần các mẫu màng có bổ sung tinh dầu [160]. Các màng kết hợp tinh dầu Oregano và Thymol lại có hiệu quả cao trong việc giảm sự phát triển của vi sinh vật sau 24h khảo sát, mức giảm này tăng lên khi nồng độ tinh dầu trong màng tăng [55]. Tinh dầu chứa khoảng



85 – 99% thành phần dễ bay hơi và 1 – 15% thành phần không bay hơi, hoạt tính kháng khuẩn của các hợp chất tự nhiên này về cơ bản là do một hỗn hợp phức tạp của các terpen tạo thành phần dễ bay hơi, vì vậy yếu tố quyết định là sự kết hợp và lưu giữ được tinh dầu vào trong cấu trúc màng.

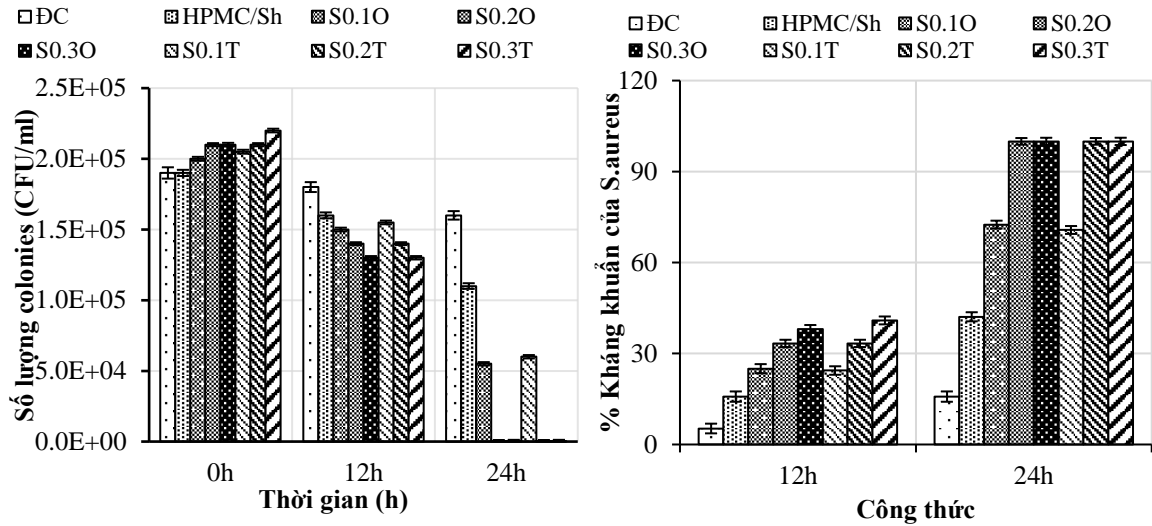
**Bảng 3.5. Kết quả hình kháng khuẩn *E.coli* các màng HPMC/Sh/TD**

TG CT	0h	12h	24h
<b>ĐC</b>			
<b>HPMC/Sh</b>			
<b>S0.2O</b>			
<b>S0.2T</b>			

Tinh dầu Oregano thể hiện sự khác biệt nhiều trong khả năng ức chế sự phát triển của *E.coli* hơn so với Thymol có thể là do trong thành phần của tinh dầu Oregano có chứa chủ yếu là carvacrol có tính chất oxy hóa và kháng khuẩn tốt giúp làm ức chế sự phát triển của vi khuẩn *E.coli* [158].

**b. *Staphylococcus aureus***









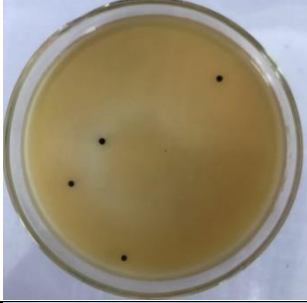



Khuẩn lạc *S.aureus* mọc trên môi trường BPA có đường kính khoảng 0.5 – 1mm, lõi, đen bóng có vòng sáng rộng khoảng 1 – 2mm bao quanh và tất cả các mẫu màng được khảo sát khả năng kháng khuẩn ở thời gian 0, 12 và 24h [155].



**Hình 3.73. Hiệu quả kháng khuẩn *S.aureus* các màng HPMC/Sh/TD**

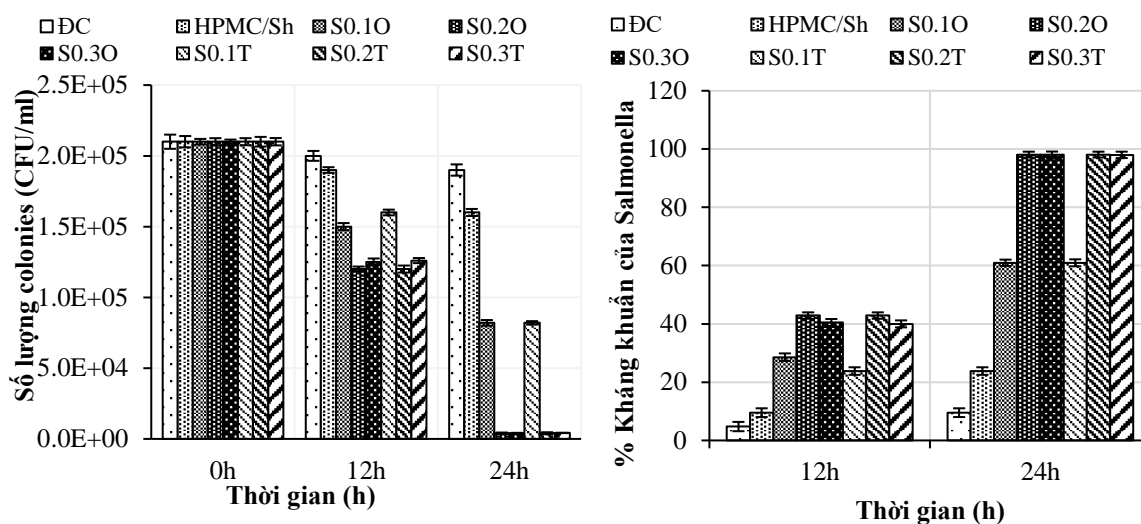
Ở mẫu đối chứng, số lượng colonies còn khá nhiều và gặp khó khăn trong quá trình đếm khuẩn sau 24h khảo sát do mật độ vi khuẩn quá dày đặc, dung dịch nước muối được dùng làm mẫu đối chứng cũng có khả năng làm chết một số khuẩn, do đó số lượng khuẩn giảm không đáng kể qua các thời gian khảo sát. Còn số lượng colonies ở trên màng HPMC/Sh thấp hơn 1.45 lần so với mẫu ĐC sau 24h và cao hơn các màng bổ sung tinh dầu. Trong khi các màng kết hợp tinh dầu thì mật độ chủng khuẩn *S.aureus* giảm dần theo hàm lượng tăng dần.

**Bảng 3.6. Kết quả hình kháng khuẩn *S.aureus* các màng HPMC/Sh/TD**

CT \ TG	0h	12h	24h
ĐC			
HPMC/Sh			
S0.2O			
S0.2T			

***c. Salmonella typhimurium***

*Salmonella typhimurium* (*S.typhimurium*) thường được nuôi cấy trong môi trường thạch: xylose lysine desoxycholate (XLD) và mannitol lysine crystal violet brilliant green (MLCB) do tạo điều kiện tốt cho sự sinh trưởng của chúng [161].


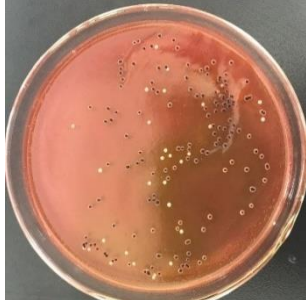





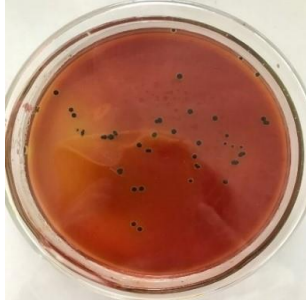


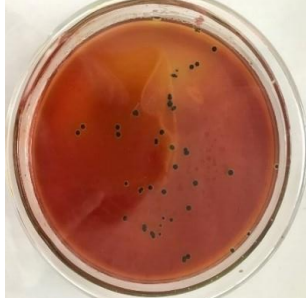
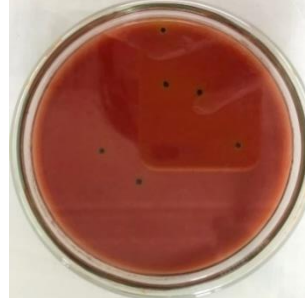


**Hình 3.74. Hiệu quả kháng khuẩn *S.typhimurium* các màng HPMC/Sh/TD**

Màng HPMC/Sh tuy không bổ sung tinh dầu nhưng vẫn có khả năng kháng khuẩn tốt hơn 1.2 lần so với mẫu đối chứng tuy nhiên phần trăm kháng khuẩn của màng (15.79%) ở 24h vẫn thấp hơn so với các màng có bổ sung tinh dầu. Số lượng colonies giảm khi tăng hàm lượng tinh dầu từ 0.1 đến 0.3% cũng như phần trăm ức chế chủng khuẩn của chúng tăng dần theo thời gian khảo sát [154].

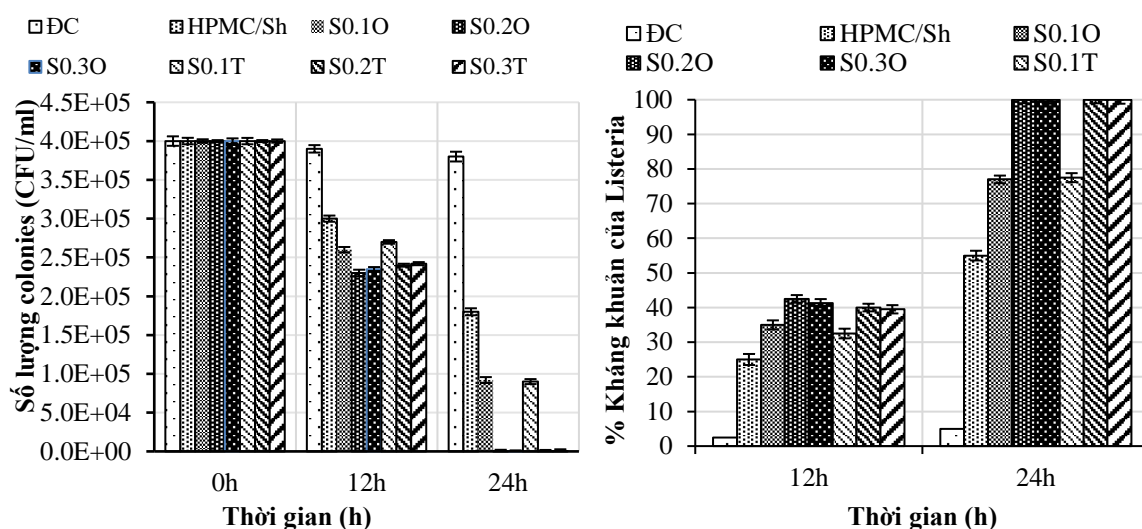


**Bảng 3.7. Kết quả hình kháng khuẩn *S.typhimurium* các màng HPMC/Sh/TD**

CT \ TG	0h	12h	24h
ĐC			
HPMC/Sh			
S0.2O			
S0.2T			

**d. *Listeria monocytogenes***

Với môi trường được sử dụng để dễ dàng phân biệt được khuẩn lạc điển hình là Oxford agar. Sau 24 giờ ủ, *L.monocytogenes* hình thành các khuẩn lạc có màu xanh ô liu, có vòng đen bao quanh. Sau 48 giờ, chúng trở nên tối màu hơn với tâm đen lõm sâu và được bao quanh bởi quầng đen.

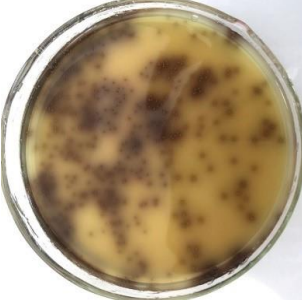


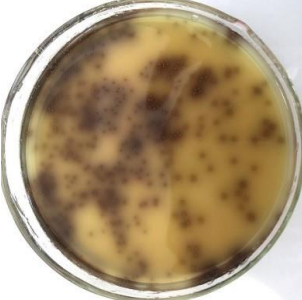

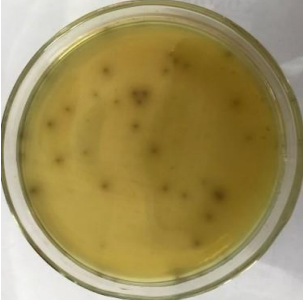
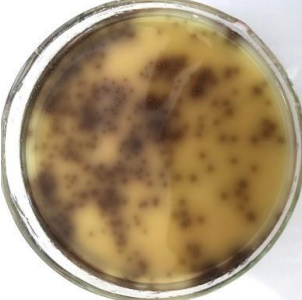


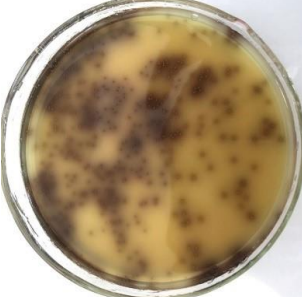
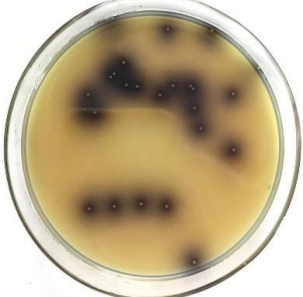



**Hình 3.75. Hiệu quả kháng khuẩn *L.monocytogenes* các màng HPMC/Sh/TD**

Màng HPMC/Sh không được bổ sung tinh dầu nhưng vẫn có số lượng colonies (180000) thấp hơn mẫu đối chứng (380000), chứng tỏ màng vẫn có khả năng ức chế sự phát triển của chúng trong các thời gian khảo sát 12 và 24h.

Trong khi, việc kết hợp tinh dầu Oregano và Thymol vào màng cho thấy khả năng ức chế sự tăng trưởng của chủng khuẩn *Listeria* được cải thiện đáng kể so màng HPMC/Sh và thể hiện rõ qua số lượng colonies giảm dần cũng như phần trăm kháng khuẩn của các màng tăng lên khi hàm lượng tinh dầu tăng từ 0.1 đến 0.3% theo từng thời gian khảo sát [162].

**Bảng 3.8. Kết quả hình kháng khuẩn *L.monocytogenes* các màng HPMC/Sh/TD**

CT \ TG	0h	12h	24h
ĐC			
HPMC/Sh			
S0.2O			
S0.2T			

### 3.3.2.9. Kết luận

Dựa trên đánh giá các tính năng màng cho thấy màng HPMC/Sh/Tinh dầu với công thức tối ưu (5% HPMC, 1% Glycerin, 0.1% Sh, 0.01% Axit Lauric và 0.2% tinh dầu (Oregano/Thymol)) có các tính năng màng tốt nhất như sau: màng dẻo, có khả năng đàn hồi, hệ nhũ đồng nhất, không bị tách lớp, tính chất cơ lý tốt (độ bền kéo đứt: 14.71Mpa (Oregano), 15.89Mpa (Thymol); độ giãn dài khi đứt: 39.14% (Oregano), 38.37% (Thymol) và modun đàn hồi: 700Mpa (Oregano), 750Mpa (Thymol)), hàng rào cản hơi nước hiệu quả (8.26g.mm/ngày.m<sup>2</sup>.kPa (Oregano), 7.84g.mm/ngày.m<sup>2</sup>.kPa (Thymol)), khả năng thấm khí giảm; có khả năng tương thích cũng như tạo ra hệ nhũ có kích thước hạt nhỏ, bền (0.4659 $\mu$ m (Oregano), 0.3659 $\mu$ m

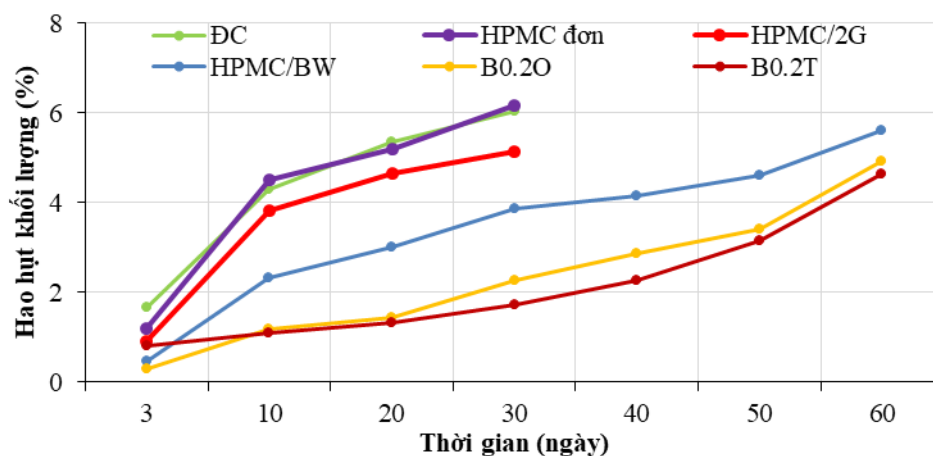
(Thymol)), có thành phần tinh dầu hiện diện trong màng và có hiệu quả kháng được các chủng khuẩn *E.Coli* (Oregano 99.58%/Thymol 99.15%), *S.aureus* (Oregano 98.18%/Thymol 98.10%), *S.typhimurium* (Oregano 99.95%/Thymol 99.95%), *L.monocytogenes* (Oregano 99.98%/Thymol 99.95%).

### 3.4. Thăm dò ứng dụng màng HPMC/BW/Tinh dầu bảo quản chanh không hạt

Trong nghiên cứu này quả chanh không hạt được bảo quản và đánh giá chất lượng trước và sau bảo quản theo thời gian bằng các chế phẩm HPMC (5%HPMC); HPMC/2G (5%HPMC, 2%G); HPMC/BW (5%HPMC, 2%G, 5%BW, 1%OA); B0.2O (5% HPMC, 2%G, 5%BW, 1%OA, 0.2% Oregano); B0.2T (5% HPMC, 2%G, 5%BW, 1%OA, 0.2%Thymol); so sánh với quả chanh không hạt không được bảo quản (ĐC).

#### 3.4.1. Tỷ lệ thối hỏng và hao hụt khối lượng

Hao hụt khối lượng quả trong giai đoạn bảo quản chủ yếu là do sự mất nước. Điều này có thể dẫn đến quả nhanh héo, mềm, biến đổi hương vị và giảm khả năng thương mại hóa, đặc biệt khi chúng mất đi 5 – 10% trọng lượng tươi. Khi bảo quản quả sẽ xảy ra hiện tượng hao hụt khối lượng tự nhiên, nguyên nhân của hiện tượng này là do quá trình bay hơi nước và tổn hao các chất hữu cơ trong khi hô hấp. Sự giảm khối lượng tự nhiên bao gồm sự bay hơi nước chiếm 75 – 85% và tổn hao các chất hữu cơ trong quá trình hô hấp là 15 – 25% [138].



**Hình 3.76. Hao hụt khối lượng chanh không hạt**

Sau 30 ngày bảo quản, phần trăm hao hụt khối lượng ngày càng tăng, trong đó quả ĐC và quả được bảo quản bằng màng HPMC luôn có phần trăm hao hụt khối lượng cao nhất (6.04% và 6.17%), với màng HPMC/2G thấp hơn (5.13%), đồng thời dừng quá trình bảo quản tại đây. Điều này là do quả ĐC không được màng bảo quản, công thức HPMC có khả năng hút nước mạnh, còn công thức HPMC/2G có sự kết



hợp của chất hóa dẻo nên cấu trúc màng được cải thiện vì vậy cũng cải thiện khả năng bảo quản nhưng không đáng kể.

Màng HPMC/BW; B0.2O và B0.2T có hao hụt khối lượng quả thấp nhất, và duy trì bảo quản đến ngày 60. Trong những ngày đầu, lượng tinh dầu vẫn còn khả năng giữ được trong màng nên đạt hiệu quả cải thiện khả năng cản mất nước của quả cao và rõ rệt. Tuy nhiên, từ ngày 40 trở đi, hiệu quả này vẫn tốt hơn so với màng HPMC/BW nhưng chênh lệch không nhiều do tinh dầu thất thoát dần trong cấu trúc màng. Sáp ong thuộc nhóm lipid là các phân tử nhỏ kỵ nước hay lưỡng phân, khi phân tán trong nước, chúng buộc các phân tử nước liền kề tái sắp xếp lại thành cấu trúc dạng lồng bao quanh các phân tử kỵ nước làm giảm ảnh hưởng của nước dẫn tới giảm hao hụt khối lượng trái được bảo quản. Khi bổ sung thêm tinh dầu có chứa các gốc phenolic, làm tăng tính kỵ nước của màng, kiểm soát tốt việc thất thoát hơi nước tự nhiên ở quả và giảm thiểu sự hao hụt khối lượng quả bảo quản [55].

**Bảng 3.9. Tỷ lệ thối hỏng chanh không hạt**

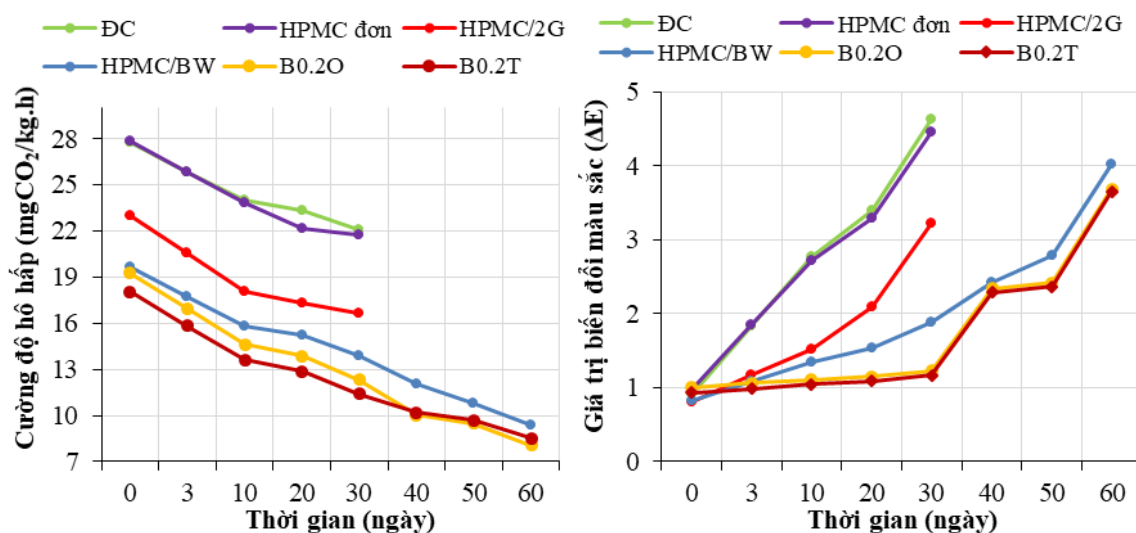
CT	Tỷ lệ trái hỏng/trái khảo sát				
	Ngày 0	Ngày 10	Ngày 30	Ngày 50	Ngày 60
<b>ĐC</b>	0	0/50	5/50	–	–
<b>HPMC đơn</b>	0	1/50	6/50	–	–
<b>HPMC/2G</b>	0	0/50	3/50	–	–
<b>HPMC/BW</b>	0	0/50	0/50	1/50	3/50
<b>B0.2O</b>	0	0/50	0/50	0/50	1/50
<b>B0.2T</b>	0	0/50	0/50	1/50	1/50

Với kết quả tỷ lệ thối hỏng, quả được bảo quản bằng màng HPMC bắt đầu hỏng sau 10 ngày bảo quản, quả ĐC từ ngày 12 và quả HPMC/2G xuất hiện thối hỏng ở ngày 15. Tuy nhiên, công thức B0.2O và B0.2T tới 60 ngày mới xuất hiện thối hỏng và có tỷ lệ thấp nhất là 2%. Công thức HPMC/BW cũng có tỷ lệ quả thối hỏng khá thấp, chỉ 6% sau 60 ngày. Quả ĐC bị ảnh hưởng nhiều của điều kiện ngoại cảnh, vi sinh vật dễ dàng tấn công, kết hợp hoạt động trao đổi chất của quả diễn ra mạnh làm tiêu hao vật chất dự trữ trong quả, nên làm giảm khả năng tồn trữ của quả. Quả được bảo quản bằng các màng tổ hợp có kết hợp tinh dầu có khả năng giữ nước tốt làm cho quả tươi và tăng sức chống chịu tác động của quả đối với vi sinh vật.

#### **3.4.2. Cường độ hô hấp và biến đổi màu vỏ quả**

Bảo quản chanh không hạt bằng lớp phủ màng tổ hợp có thể ức chế được cường độ hô hấp nhưng không làm cho rau quả hô hấp hiếu khí, kiềm hãm được các

quá trình sinh lý – sinh hóa xảy ra trong tế bào rau quả, giữ cho chất lượng và màu sắc của chúng không bị biến đổi nhiều so với trước khi bảo quản [162].



**Hình 3.77. Cường độ hô hấp và biến đổi màu vỏ quả chanh không hạt**

Quả ĐC và HPMC có nồng độ CO<sub>2</sub> ở giai đoạn cuối bảo quản cao nhất (22.09 và 21.78mgCO<sub>2</sub>/kg.h). Do quả ĐC không có màng bảo vệ, màng HPMC đơn bao gồm các liên kết polysacarit đặc trưng chặt chẽ chưa tách rời và các chuỗi polyme kém linh động nên khi phủ lên quả dẫn tới hình thành các vết nứt và khuyết tật, từ đó tạo điều kiện cho O<sub>2</sub> dễ dàng khuếch tán qua màng. Do khả năng tương tác với chuỗi HPMC và hình thành hiệu ứng dẻo nên màng HPMC/2G có khả năng thay đổi để phù hợp với những biến đổi của quả trong quá trình bảo quản nên cải thiện được khả năng hô hấp của trên quả [163].

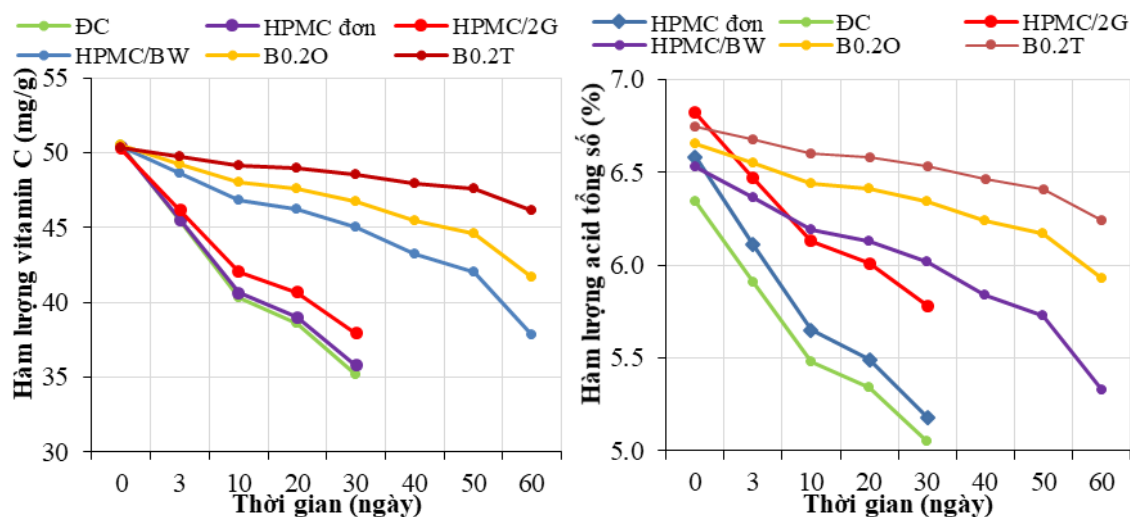
Kết hợp BW và chất nhũ hóa OA vào màng tổ hợp đã cải thiện được đáng kể khả năng hô hấp của màng, thể hiện qua giá trị cường độ CO<sub>2</sub> trung bình ở ngày 60 bảo quản là 9.34mgCO<sub>2</sub>/kg.h. Do tính chất hô hấp kỵ khí của BW giúp màng có khả năng làm chậm quá trình hô hấp của quả. Đồng thời OA có khả năng hình thành các hạt nhũ có kích thước hạt nhỏ và giúp các thành phần màng phân bố đồng đều hơn nên có khả năng làm chậm quá trình hô hấp của quả, dẫn tới làm giảm suy thoái chất lượng, số lượng và hình thức bên ngoài của rau quả tươi [11].

Màng HPMC/BW/Tinh dầu có khả năng làm chậm quá trình hô hấp của quả bảo quản tốt hơn so với màng không có tinh dầu [56]. Là do thành phần tinh dầu có chứa các gốc p – cymene, γ – terpinene, α – terpinene,... có tính chất kỵ nước, nên khi kết hợp với tinh dầu sẽ làm tăng hàm lượng các thành phần lipid trong màng, dẫn đến tăng khả năng cản khí của màng nhưng vì hàm lượng tinh dầu thay đổi rất ít nên sự thay đổi về nồng độ CO<sub>2</sub> không đáng kể [71].

Tương tự đánh giá khả năng hô hấp của màng cũng như cường độ hô hấp quả, quả ĐC và quả phủ màng HPMC đơn không có sự khác nhau rõ rệt với các giá trị chênh lệch màu sắc. Do quả phủ màng HPMC/2G và màng HPMC/BW có cường độ hô hấp thấp hơn nên sự biến đổi về màu sắc vỏ quả trong thời gian đã được cải thiện đáng kể so với quả ĐC và quả phủ màng HPMC. Trong đó, màng HPMC/BW đã cải thiện sự biến đổi màu vỏ quả so với các màng một thành phần. Màng HPMC/BW/TD có khả năng làm chậm quá trình hô hấp của chanh trong thời gian bảo quản tốt hơn so với màng HPMC/BW, nên tốc độ chín của quả phủ màng tinh dầu cũng sẽ chậm hơn, và màu sắc vỏ quả cũng sẽ ít biến đổi hơn [56, 71].

### 3.4.3. Hàm lượng vitamin C và axit tổng số

Trong suốt quá trình bảo quản, quá trình hô hấp của quả (trao đổi CO<sub>2</sub> và đặc biệt là O<sub>2</sub>) vẫn xảy ra. Từ đó làm giảm hàm lượng các chất dinh dưỡng của quả, trong đó có vitamin C và axit tổng số.



**Hình 3.78. Hàm lượng vitamin C và axit tổng số chanh không hạt**

Trong quá trình bảo quản hàm lượng vitamin C giảm dần ở các công thức và mẫu đối chứng. Chanh ở công thức ĐC giảm mạnh nhất do không có biện pháp xử lý nào trước bảo quản, sau 30 ngày giảm từ 50.54 xuống còn 35.20mg/g. Các công thức còn lại có hàm lượng vitamin C giảm ít hơn công thức ĐC, ngoại trừ công thức HPMC đơn không thay đổi đáng kể so với công thức ĐC, với giá trị hàm lượng vitamin C trung bình trong 30 ngày bảo quản là 35.77mg/g. Ở giai đoạn cuối quá trình bảo quản, hàm lượng vitamin C của chanh công thức HPMC/BW giảm 50.42 xuống 37.79mg/g, còn công thức B0.2T và B0.2O giảm chậm nhất [56]. Do các hợp chất phenolic trong thành phần tinh dầu Oregano và Thymol có bản chất chống oxy hóa mạnh, từ đó giúp giữ được độ ổn định trong mùi vị và bảo vệ được quả khỏi các tác nhân oxy hóa, giảm

các hoạt động trao đổi chất của quả, tránh được sự thất thoát về các chất dinh dưỡng như vitamin C [51, 52].

Với kết quả hàm lượng axit hữu cơ tổng số cho thấy, các công thức đều giảm trong quá trình bảo quản, đồng thời có sự chênh lệch giữa các công thức phủ màng là rõ rệt. Công thức ĐC và công thức HPMC đơn, hàm lượng axit hữu cơ giảm mạnh nhất, sau 30 ngày bảo quản giảm từ 6.34 xuống còn 5.05% và từ 6.58 xuống 5.18%. Sau 60 ngày bảo quản hàm lượng axit của công thức HPMC/BW giảm từ 6.53 xuống 5.33%, công thức B0.2O giảm từ 6.65 xuống 5.93% và sự thay đổi hàm lượng axit ở công thức B0.2T, B0.2O là thấp nhất. Tuy nhiên, do sự thay đổi hàm lượng tinh dầu kết hợp vào màng rất ít nên không có sự khác nhau đáng kể giữa các công thức [56]. Sự khác biệt giữa hàm lượng axit tổng số của màng HPMC/BW và màng HPMC/BW/Tinh dầu chủ yếu dựa trên khả năng kháng oxy hóa của các hợp chất phenolic trong tinh dầu, có tác dụng kìm hãm sự tổn thất hàm lượng axit hữu cơ tổng số của chanh [51, 52].

#### **3.4.4. Kết luận**

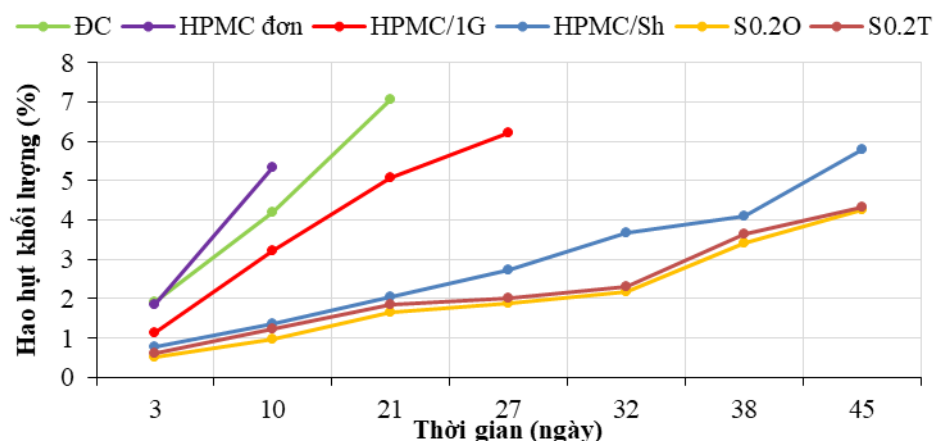
Thăm dò ứng dụng màng HPMC/BW/Tinh dầu bảo quản chanh không hạt với khảo sát các công thức chanh không phủ màng (ĐC), chanh phủ màng HPMC đơn, HPMC/2G, HPMC/BW, HPMC/BW/Thymol và HPMC/BW/Oregano ở điều kiện 8–10°C; độ ẩm 90–95%. Đánh giá chất lượng quả sau bảo quản (hao hụt khối lượng, cường độ hô hấp, hàm lượng vitamin C, axit tổng số và màu vỏ quả) cho thấy màng HPMC/BW, HPMC/BW/Thymol và HPMC/BW/Oregano có thể kéo dài đến 60 ngày.

### **3.5. Thăm dò ứng dụng màng HPMC/Shellac/Tinh dầu bảo quản cà chua cherry**

Trong nghiên cứu này quả cà chua cherry được bảo quản và đánh giá chất lượng trước và sau bảo quản theo thời gian bằng các chế phẩm HPMC (5%HPMC); HPMC/1G (5%HPMC, 1%G); HPMC/Sh (5%HPMC, 1%G, 0.1% Sh, 0.01% LA); S0.2O (5%HPMC, 1%G, 0.1% Sh, 0.01% LA, 0.2%Oregano); S0.2T (5%HPMC, 1%G, 0.1% Sh, 0.01% LA, 0.2%Thymol); so sánh với quả cà chua chery không được bảo quản (ĐC).

#### **3.5.1. Tỷ lệ thối hỏng và hao hụt khối lượng**

Hao hụt khối lượng với các công thức ngày càng tăng sau 45 ngày bảo quản, trong đó quả ĐC luôn cao hơn so với các quả được phủ màng. Và sự hao hụt khối lượng tự nhiên trong cà chua ĐC chủ yếu là do quá trình hô hấp diễn ra bình thường trong điều kiện tự nhiên cũng như đặc điểm vỏ mỏng, nhẵn nên dễ bị tác động bởi các yếu tố môi trường (độ ẩm, vi sinh vật, nhiệt độ,...) [164].



**Hình 3.79. Hao hụt khối lượng cà chua cherry**

Đối với quả có lớp phủ đã làm giảm hao hụt khối lượng tự nhiên của quả tốt hơn; màng HPMC/Sh, S0.2O và S0.2T các liên kết trong cấu trúc ít bị đứt gãy và khuyết tật, tạo bề mặt đồng đều, bóng đẹp trên quả. Công thức S0.2O và S0.2T có phần trăm hao hụt thấp nhất và chênh lệch không nhiều so với quả HPMC/Sh, nhưng công thức HPMC/Sh không có khả năng kháng khuẩn nên cuối giai đoạn bảo quản quả xuất hiện đốm đen và bị nấm, bắt đầu có hiện tượng mất nước và nhăn da [55].

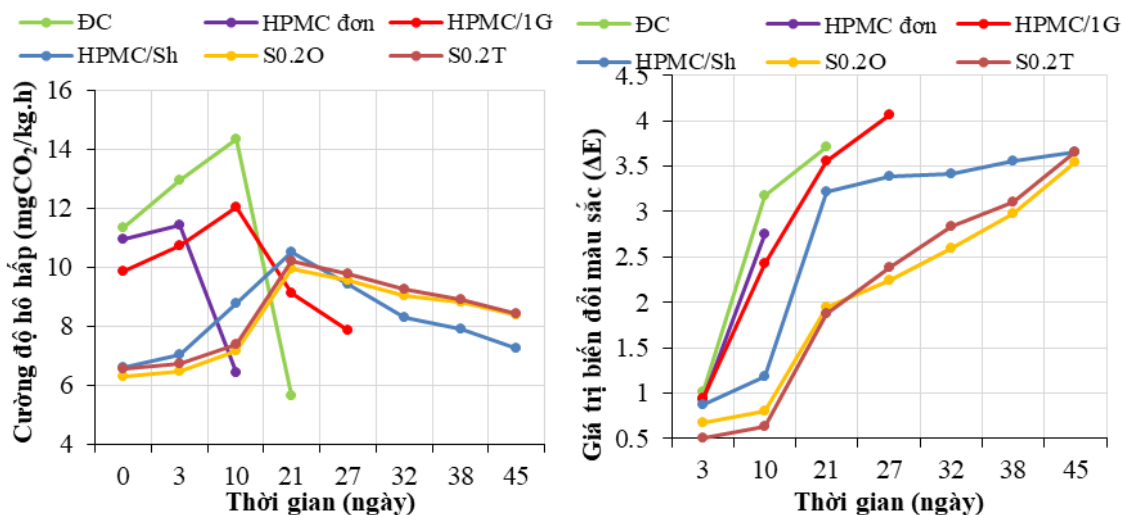
**Bảng 3.10. Tỷ lệ thối hỏng cà chua cherry**

Tỷ lệ trái hỏng/trái khảo sát						
Công thức	0 ngày	10 ngày	21 ngày	27 ngày	32 ngày	45 ngày
<b>ĐC</b>	0	0/100	22/100	–	–	–
<b>HPMC đơn</b>	0	14/100	–	–	–	–
<b>HPMC/1G</b>	0	0/100	2/100	12/100	–	–
<b>HPMC/Sh</b>	0	0/100	0/100	0/100	2/100	12/100
<b>S0.2O</b>	0	0/100	0/100	0/100	0/100	2/100
<b>S0.2T</b>	0	0/100	0/100	0/100	0/100	2/100

Cùng với sự tăng của hao hụt khối lượng thì tỷ lệ thối hỏng của quả cũng tăng theo thời gian bảo quản. Trong những ngày đầu bảo quản chưa có hiện tượng thối hỏng, tuy nhiên qua 10 ngày công thức HPMC có trái bị hư hỏng, do màng bị khuyết tật và bong tróc không đều, khi có mặt chất hóa dẻo màng có cải thiện hơn nên công thức HPMC/1G duy trì được tới 27 ngày, còn công thức ĐC duy trì được tới 21 ngày. Đối với trái phủ màng HPMC/Sh, S0.2T và S0.2O duy trì hiệu quả bảo quản tới 45 ngày xuất hiện trái có hiện tượng mất nước.

### 3.5.2. Cường độ hô hấp quả và biến đổi màu vỏ quả

Hô hấp là yếu tố tất yếu trong tồn trữ rau quả tươi. Hô hấp làm biến đổi các chất hữu cơ có trong quả, tiêu hao chất dinh dưỡng, duy trì các hoạt động sống của quả. Đồng thời sự hô hấp của quả ảnh hưởng lớn đến quá trình chín và biến đổi màu sắc vỏ quả diễn ra trong quá trình bảo quản [165].



**Hình 3.80. Cường độ hô hấp và biến đổi màu vỏ quả cà chua cherry**

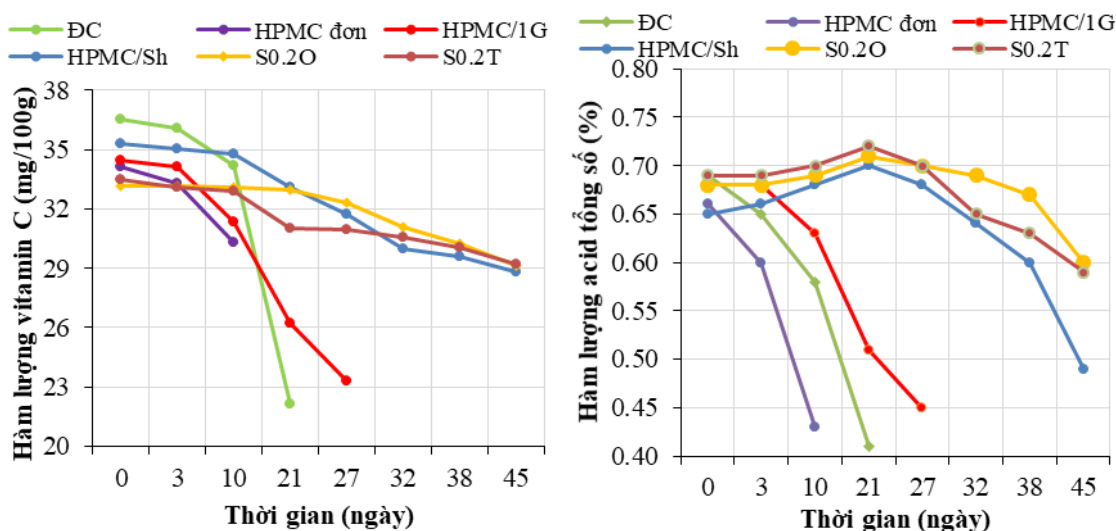
Sự biến đổi nhanh cường độ hô hấp và màu sắc của quả ĐC có thể là do quả không thực hiện bất kỳ phương pháp bảo quản nào nên các hoạt động hô hấp, sinh lý, sinh hóa diễn ra một cách tự nhiên [43]. Với vai trò làm khung nền chính HPMC kết hợp với các thành phần lipid có tác dụng như một rào cản đối với sự khuếch tán oxy, làm giảm tốc độ hô hấp của quả chính vì vậy màng có khả năng làm giảm quá trình hô hấp so với công thức không được phủ màng, HPMC và HPMC/1G [98].

Các quả phủ màng có giá trị biến đổi màu sắc chậm hơn so với quả ĐC. Khi nồng độ CO<sub>2</sub> cao, sự thay đổi màu sắc của cà chua bị trì hoãn do sự giảm tổng hợp ethylene khi sử dụng lớp phủ trong quá trình bảo quản [53]. Tuy nhiên các màng có bổ sung tinh dầu có tác dụng làm chậm quá trình hô hấp và biến đổi màu sắc tốt hơn so với màng HPMC/Sh. Lớp phủ tinh dầu tạo bầu khí quyển bên trong của quả bằng phương pháp chọn lọc tính thấm đối với khí quyển chuyển hóa (giảm O<sub>2</sub>, tăng CO<sub>2</sub>) cũng như ức chế tổng hợp ethylene, nên khi thêm tinh dầu là giảm sự tiêu thụ oxy và sản xuất CO<sub>2</sub> do sự khuếch tán khí từ tính ưa béo của tinh dầu, ức chế hoạt động cường độ hô hấp và biến đổi màu sắc, tăng thời gian bảo quản [154]. Vì vậy các màng 0.2% tinh dầu, ở giai đoạn đầu (0 – 21 ngày) có cường độ hấp tăng chậm do cản trở quá trình chín, ở giai đoạn sau (21 – 45 ngày) cường độ hô hấp giảm nhẹ do giảm được hiện tượng lão hóa, nên kéo dài thời gian bảo quản cà chua cherry [166].

### 3.5.3. Hàm lượng vitamin C và axit tổng số

Sự gia tăng hàm lượng vitamin C trong quả được cho là dấu hiệu của giai đoạn chín, trong khi sự giảm xuống của chúng lại cho thấy quả đang trong giai đoạn lão hóa và hư hỏng [50]. Hàm lượng vitamin C của quả bị ảnh hưởng đáng kể bởi điều kiện và phương pháp bảo quản sau khi thu hoạch. Do đó phương pháp bảo tốt sẽ hạn chế thấp nhất sự giảm hàm lượng vitamin C trong quá trình bảo quản [167].

Trong thời gian bảo quản quả vẫn tiếp tục hô hấp, quả sử dụng các chất có trong quả để làm nguyên liệu hô hấp, trong đó có axit hữu cơ. Đồng thời hàm lượng axit hữu cơ giảm do tham gia vào quá trình decarboxyl hóa [81]. Khi quả cà chua chín, hàm lượng axit hữu cơ trong quả giảm xuống. Sự giảm hàm lượng axit còn có thể được giải thích là do việc mất axit citric trong cà chua khi quả chín có liên quan đến khả năng ngăn chặn sự phá hủy oxy hóa và giảm tỷ lệ rối loạn sinh lý trong quá trình bảo quản [83].



Hình 3.81. Hàm lượng vitamin C và axit tổng số cà chua cherry

Từ kết quả trên ta thấy, hàm lượng vitamin C và axit tổng số đều thay đổi theo thời gian và khác nhau giữa các công thức. Quả được bảo quản ở nhiệt độ lạnh có thời gian là 45 ngày, cường độ hô hấp được duy trì ở mức ổn định, giúp quá trình hô hấp và trao đổi chất diễn ra chậm nên hàm lượng vitamin C, axit tổng số thay đổi chậm. Quả ĐC có sự giảm hàm lượng lớn nhất so với các công thức phủ màng. Quả có phủ chế phẩm có thành phần Shellac – nhựa cánh kiến, giúp kiểm soát độ thẩm thấu oxy, giảm hoạt độ của các enzyme đồng thời bám dính tốt trên bề mặt quả tạo lớp phủ bóng đẹp, giảm các rối loạn sinh lý như hư hỏng, thâm vỏ, chính vì vậy quả HPMC/Shellac có sự giảm các hàm lượng là thấp [168].



Trong 21 ngày ở nhiệt độ lạnh hàm lượng axit tổng số giảm mạnh, sự biến động này có liên quan chặt chẽ với quá trình chín và cường độ hô hấp của quả. Hàm lượng đường, axit tổng trong quả cà chua sẽ tăng dần theo mức độ chín, từ giai đoạn xanh già đến khi quả chín hoàn toàn [78]. Việc áp dụng lớp phủ màng có hiệu quả như rào cản khí làm giảm tốc độ hô hấp của quả cũng như làm chậm quá trình chín nên giá trị hàm lượng axit tổng số tăng chậm, những ngày tiếp theo quá trình chín của quả diễn ra nhanh, các giá trị dinh dưỡng sẽ giảm nhanh do quá trình biến đổi sinh lý, sinh hóa quả bị phân hủy [169]. Đồng thời lớp phủ có bổ sung tinh dầu làm chậm quá trình hô hấp của quả bảo quản tốt hơn so với màng HPMC/Sh, với việc bổ sung các thành phần kỵ nước làm tăng thành phần lipid của màng, dẫn đến khả năng cản khí của màng tốt, quá trình chín diễn ra chậm hơn [71].

Sự giảm hàm lượng Vitamin C và axit tổng số là do hoạt động hô hấp, bị oxy hóa bởi không khí ánh sáng cũng như góp phần xúc tiến sự oxy hóa của các thành phần dinh dưỡng, do rối loạn sinh lý và hô hấp trong quá trình lưu trữ [170, 171]. Các công thức bổ sung tinh dầu đã ngăn chặn sự giảm hàm lượng các chất dinh dưỡng tốt hơn so với màng HPMC/Shellac. Bề mặt và mặt cắt 0.2O, 0.2T tạo bề mặt nhẵn mịn, các lỗ xốp trong cấu trúc được lấp đầy bởi Shellac và tinh dầu nên tạo lớp màng bóng đẹp, đồng đều, ngăn chặn quá trình hô hấp, làm trì hoãn sự chín của quả [172]. Trong khi đó với các công thức HPMC đơn và HPMC/1G hình thành các lỗ rỗng và vết nứt trong cấu trúc nên thời gian bảo quản ngắn hơn so với các công thức khác [55, 92]. Vì vậy, màng có hàm lượng tinh dầu 0.2% giúp kéo dài thời gian bảo quản cũng như hạn chế sự biến đổi các giá trị dinh dưỡng tốt hơn so với các hàm lượng còn lại cũng như màng HPMC/Sh.

#### **3.5.4. Kết luận**

Thăm dò ứng dụng màng HPMC/Sh/Tinh dầu bảo quản cà chua cherry với khảo sát các công thức cà chua cherry không phủ màng (ĐC), cà chua cherry phủ màng HPMC đơn, HPMC/1G, HPMC/Sh, HPMC/Sh/Thymol và HPMC/Sh/Oregano ở điều kiện 10–12°C; độ ẩm 90–95%. Đánh giá chất lượng quả cà chua cherry sau bảo quản cho thấy màng HPMC/Sh và HPMC/Sh/Thymol và HPMC/Sh/Oregano có thể kéo dài đến 45 ngày.



## KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo được màng tổ hợp HPMC/BW với công thức 5% HPMC, 2% Glyxerin, 5% BW và 1% OA có các tính năng vượt trội như: bề mặt màng nhẵn mịn, các thành phần phân tán đồng đều, tính chất cơ lý tốt (độ bền kéo đứt: 5.32MPa, độ giãn dài khi đứt: 19.26% và modun đàn hồi: 131MPa), hàng rào cản hơi nước hiệu quả (22.65g.mm/ngày.m<sup>2</sup>.kPa), khả năng thấm khí giảm; tạo hệ nhũ tương hợp và đồng nhất, có kích thước hạt nhỏ (3.85 $\mu$ m).
2. Đã chế tạo được màng tổ hợp HPMC/Sh với công thức 5% HPMC, 1% Glyxerin, 0.1% Shellac và 0.01% LA tạo màng có độ trong suốt, mềm dẻo, không bị đứt gãy, tính chất cơ lý tốt (độ bền kéo đứt: 15.72MPa, độ giãn dài khi đứt: 37.80% và modun đàn hồi: 170MPa), hàng rào cản hơi nước hiệu quả (9.90g.mm/ngày.m<sup>2</sup>.kPa), khả năng thấm khí giảm; tạo hệ nhũ đồng nhất và bền, có kích thước hạt nhỏ (0.3659 $\mu$ m).
3. Đã chế tạo được màng tổ hợp HPMC/BW/Tinh dầu với công thức tối ưu 5% HPMC, 2% Glyxerin, 5% BW, 1% OA và 0.2% tinh dầu Oregano hoặc Thymol tạo màng vẫn giữ được các tính năng vượt trội tương tự màng tổ hợp HPMC/BW, tuy nhiên với sự hiện diện của thành phần tinh dầu đã đạt được hiệu quả kháng các chủng khuẩn *E.Coli* (Oregano 91.67%/Thymol 83.40%), *S.aureus* (Oregano 96.10%/Thymol 87.80%), *S.typhimurium* (Oregano 91.60%/Thymol 79.17%), *L.monocytogenes* (Oregano 97.38%/Thymol 92.31%).
4. Đã chế tạo được màng tổ hợp HPMC/Sh/Tinh dầu với công thức tối ưu 5% HPMC, 1% Glyxerin, 0.1% Sh, 0.01% LA và 0.2% tinh dầu Oregano hoặc Thymol tạo màng có các tính năng tương tự màng tổ hợp HPMC/Sh, đặc biệt với sự hiện diện của tinh dầu đã cải tiến được hiệu quả kháng các chủng khuẩn *E.Coli* (Oregano 99.58%/Thymol 99.15%), *S.aureus* (Oregano 98.18%/Thymol 98.10%), *S.typhimurium* (Oregano 99.95%/Thymol 99.95%), *L.monocytogenes* (Oregano 99.98%/Thymol 99.95%).
5. Thăm dò ứng dụng màng tổ hợp sáp ong bảo quản chanh không hạt ở điều kiện 8–10°C; độ ẩm 90–95%. Dựa trên đánh giá chất lượng chanh không hạt sau bảo quản cho thấy màng HPMC/BW, HPMC/BW/Thymol và HPMC/BW/Oregano có thể kéo dài khả năng bảo quản đến 60 ngày.
6. Thăm dò ứng dụng màng tổ hợp shellac bảo quản cà chua cherry ở điều kiện 10–12°C; độ ẩm 90–95%. Đánh giá chất lượng quả cà chua cherry sau bảo quản cho thấy màng HPMC/Sh và HPMC/Sh/Thymol và HPMC/Sh/Oregano có thể kéo dài khả năng bảo quản đến 45 ngày.

## KIẾN NGHỊ

Với mục tiêu thúc đẩy việc nghiên cứu và sử dụng có hiệu quả màng polyme tự nhiên không độc hại trong bảo quản rau quả sau thu hoạch, những nội dung cần nghiên cứu trong thời gian tới:

- Tiếp tục hoàn thiện thêm các thông số kỹ thuật của các chế phẩm như thời hạn sử dụng của chế phẩm; độ bền của màng bảo quản khi tiếp xúc với nước, nhiệt và tác động cơ học theo thời gian; khả năng kháng các loại chủng khuẩn khác.

- Tiếp tục mở rộng đối tượng áp dụng trên cơ sở đánh giá hiệu quả bảo quản của các chế phẩm đối với các loại quả khác như: cam, bưởi, xoài, nho, ...

- Tiếp tục cải tiến hiệu quả bảo quản và kháng khuẩn của chế phẩm biocomposite trên cơ sở thay đổi các biopolyme như: HPMC/sáp ong/shellac, CMC/sáp ong, CMC/shellac, tinh bột sắn/sáp ong, ... cũng như kết hợp các tinh dầu tự nhiên khác như: chanh, sả, gừng, lá tía tô, ... theo mục đích ứng dụng khác nhau.

## NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Đã chế tạo thành công sản phẩm màng tổ hợp HPMC/Sáp ong, HPMC/Shellac, HPMC/Sáp ong/Oregano, HPMC/Sáp ong/Thymol, HPMC/Shellac/Oregano và HPMC/Shellac/Thymol đạt được các đặc trưng, tính chất và hình thái cấu trúc vượt trội như độ thấm khí, độ bóng, độ bền, khả năng kháng khuẩn... so với màng một thành phần.

Đã chế tạo được chế phẩm tạo lớp phủ ăn được, được cải tiến tính năng, ở dạng nhũ tương nước an toàn trong sản xuất, sử dụng và không đòi hỏi phải làm khô rau quả trước khi phủ. Đồng thời kéo dài thời gian bảo quản chanh không hạt được 60 ngày và cà chua cherry 45 ngày.

Kết quả sẽ thúc đẩy việc khai thác, sử dụng hiệu quả nguồn nguyên liệu sẵn có shellac, sáp ong tạo lớp phủ ăn được và áp dụng mở rộng trên các lĩnh vực khác sử dụng màng an toàn: mỹ phẩm, dược phẩm.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Phạm Thị Thu Hà, **Nguyễn Thị Lương**, Hồ Xuân Hương, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Thanh Tùng (2019). Ảnh hưởng của chất hóa dẻo tới tính chất của màng vật liệu tổ hợp HPMC/Shellac. *Tạp chí hóa học*, 57(6E12), 140–146.
2. **Nguyễn Thị Lương**, Đỗ Kim Nhung, Phạm Thị Thu Hà, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Thanh Tùng (2019). Tính chất cơ lý, hình thái học và độ thấm thấu hơi nước của màng tổ hợp HPMC/Shellac. *Tạp chí hóa học*, 57(6E12), 436–441.
3. **Nguyễn Thị Lương**, Nguyễn Đình Dũng, Hoàng Xuân Thế, Lê Thị Hồng Thúy, Nguyễn Phạm Khánh Vân, Nguyễn Thị Kỳ Anh, Vũ Thị Hương Lan, Võ Thị Phương Trang (2019). Nghiên cứu tính năng và khả năng kháng khuẩn *Staphylococcus aureus* của màng composite HPMC/sáp ong kết hợp Thymol. *Kỷ yếu Hội nghị Khoa học An toàn Thực phẩm An ninh lương thực*, lần 3, 373.
4. **Nguyen Thi Luong**, Nguyen Hoc Thang, Nguyen Van Khoi, Pham Thi Thu Ha, Le Thi Hong Thuy, Nguyen Thanh Tung (2020). Characteristics of HPMC/Beeswax Edible Composite Film and Its Application for Preservation of Seedless Lime Fruit. *Key Engineering Materials*, 850, 87–93.
5. **Nguyen Thi Luong**, Nguyen Pham Khanh Van, Nguyen Hoc Thang, Nguyen Van Khoi, Pham Thi Thu Ha, Nguyen Thanh Tung (2021). Effects of Plasticizers on Mechanical Properties, Oxygen Permeability, and Microstructural Characteristics of HPMC/Beeswax Composit Film. *Nano Hybrids and Composites*, 32, 25–34.
6. **Nguyen Thi Luong**, Nguyen Thanh Tung, Pham Thi Thu Ha, Nguyen Van Khoi, Nguyen Pham Khanh Van, Le Thi Hong Thuy (2021). Effects of Plasticizers on Structures of Chemical Functional Groups, Morphologies, Water Vapor Permeability, and Thermal Properties of HPMC/BW Biopolymer Films. *Journal of Polymer & Composites*, 9(2), 10–20.
7. Vu Thi Huong, Le Thi Hong Thuy, Nguyen Hoc Thang, Nguyen Thanh Tung, Nguyen Van Khoi, Pham Thi Thu Ha, Truong Ngoc Yen, **Nguyen Thi Luong** (2021). Effect of Emulsifiers on Engineering and Microstructural Properties of HPMC/Shellac Composit Films. *Material Science Forum*, 1051, 181–188.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Benabid, F. Z., & Zouai, F. (2016). Natural polymers: Cellulose, chitin, chitosan, gelatin, starch, carrageenan, xylan and dextran. *Algerian Journal of Natural Products*, 4(3), 348–357. <https://doi.org/10.5281/zenodo.199036>
2. Bộ NN&PTNT và Bộ Thương mại. (2007). *Chương trình quốc gia về phát triển sản xuất và xuất khẩu rau, hoa, quả tươi*. Bộ NN&PTNT và Bộ Thương mại.
3. Avérous, L., & Pollet, E. (2012). Biodegradable Polymers. In *Environmental Silicate Nano – Biocomposites* (1st ed., pp. 13 – 39). Springer London. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2>
4. Mohiuddin, M., Kumar, B., & Haque, S. (2017). Biopolymer Composites in Photovoltaics and Photodetectors. In *Biopolymer Composites in Electronics* (1st ed., pp. 459–486). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00017-6>
5. Hun, J. H., & Cennadios, A. (2005). Edible Films and Coatings: a review. In J. Han (Ed.), *Innovations in Food Packaging* (pp. 239–262). Elsevier Ltd.
6. Rhim, J. W., & Shellhammer, T. H. (2005). Lipid – based edible films and coatings. In *Innovations in Food Packaging* (pp. 362–380). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-012311632-1/50055-3>
7. Skurtys, O., Acevedo, C., Pedreschi, F., Enronoe, J., Osorio, F., & Aguilera, J. M. (2010). *Food Hydrocolloid Edible Films and Coatings*. Nova Science Publishers Inc.
8. Brogly, M., Fahs, A., & Bistac, S. (2011). Assessment of Nanoadhesion and Nanofriction Properties of Formulated Cellulose-Based Biopolymers by AFM. In *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 2* (1st ed., pp. 473 – 504). Springer Berlin, Heidelberg.
9. Deshmukh, K., Basheer Ahamed, M., Deshmukh, R. R., Khadheer Pasha, S. K., Bhagat, P. R., & Chidambaram, K. (2017). Biopolymer Composites with High Dielectric Performance: Interface Engineering. In *Biopolymer Composites in Electronics* (pp. 27–128). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00003-6>
10. Bilbao-Sainz, C., Bras, J., Williams, T., Sénechal, T., & Orts, W. (2011). HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1549–1557. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.060>
11. Navarro-Tarazaga, M. L., Massa, A., & Pérez-Gago, M. B. (2011). Effect of beeswax content on hydroxypropyl methylcellulose-based edible film properties and postharvest quality of coated plums (Cv. Angeleno). *LWT - Food Science and Technology*, 44(10), 2328–2334. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.03.011>
12. Nguyễn Thị Ánh Tuyết. (2014). *Nghiên cứu và hoàn thiện ứng dụng chế phẩm tạo màng CP-01 trong bảo quản quả cam Vinh*. Luận văn Thạc sỹ Khoa học Nông nghiệp. Học viện Nông nghiệp Việt Nam.
13. Janesch, J., Arminger, B., Gindl-Altmutter, W., & Hansmann, C. (2020). Superhydrophobic coatings on wood made of plant oil and natural wax. *Progress in Organic Coatings*, 148(July), 105891. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105891>
14. Aguirre-Loredo, R. Y., Rodríguez-Hernández, A. I., & Chavarría-Hernández,

- N. (2014). Physical properties of emulsified films based on chitosan and oleic acid. *CYTA - Journal of Food*, 12(4), 305–312. <https://doi.org/10.1080/19476337.2013.853207>
15. Rudra, S. G., Singh, V., Jyoti, S. D., & Shivhare, U. S. (2013). Mechanical properties and antimicrobial efficacy of active wrapping paper for primary packaging of fruits. *Food Bioscience*, 3, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2013.07.002>
  16. Navarro-Tarazaga, M. L., Pérez-Gago, M. B., Goodner, K., & Plotto, A. (2007). A New Composite Coating Containing HPMC, Beeswax, and Shellac for “Valencia” Oranges and “Marisol” Tangerines. *Proc. Fla. State Hort. Soc.*, 120, 228–234.
  17. Navarro-Tarazaga, M. L. L., Del Río, M. A., Krochta, J. M., & Pérez-Gago, M. B. (2008). Fatty acid effect on hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible film properties and postharvest quality of coated “ortanique” mandarins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(22), 10689–10696. <https://doi.org/10.1021/jf801967q>
  18. Gunaydin, S., Karaca, H., Palou, L., De La Fuente, B., & Pérez-Gago, M. B. (2017). Effect of hydroxypropyl methylcellulose-beeswax composite edible coatings formulated with or without antifungal agents on physicochemical properties of plums during cold storage. *Journal of Food Quality*, 2017, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/8573549>
  19. Formiga, A. S., Pinsetta, J. S., Pereira, E. M., Cordeiro, I. N. F., & Mattiuz, B. H. (2019). Use of edible coatings based on hydroxypropyl methylcellulose and beeswax in the conservation of red guava ‘Pedro Sato.’ *Food Chemistry*, 290, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.142>
  20. Poovarodom, N., & Permyanwattana, W. (2015). Development of starch/shellac-based composites for food contact applications. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(5), 597–609. <https://doi.org/10.1177/0892705713486138>
  21. Farag, Y. (2010). Characterization of different shellac types and development of shellac-coated dosage forms. *Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Universität Hamburg*, 132.
  22. Hagenmaier, R. D. (2005). A comparison of ethane, ethylene and CO<sub>2</sub> peel permeance for fruit with different coatings. *Postharvest Biology and Technology*, 37(1), 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2005.02.012>
  23. T.A. Trezza, & Krochta, J. M. (2000). Color Stability of Edible Coatings During Prolonged Storage. *Food Engineering and Physical Properties*, 65(7), 1166–1169. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb10259.x>
  24. Lee, S. Y., Danganan, K. L., Guinard, J. X., & Krochta, J. M. (2002). Consumer acceptance of whey-protein-coated as compared with shellac-coated chocolate. *Journal of Food Science*, 67(7), 2764–2769. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb08812.x>
  25. Bai, J. E., Baldwin, A., & H., H. R. (2002). Alternatives to Shellac Coatings Provide Comparable Gloss, Internal Gas Modification, and Quality for ‘Delicious’ Apple Fruit. *Hortscience*, 37(3), 559–563.
  26. Limmatvapirat, S., Panchapornpon, D., Limmatvapirat, C., Nunthanid, J., Luangtana-Anan, M., & Puttipipatkachorn, S. (2008). Formation of shellac succinate having improved enteric film properties through dry media reaction.

- European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 70(1), 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2008.03.002>
27. Asrar, S. (2012). *Development and characterization of shellac-hydroxypropyl methyl cellulose composite films with acid catalyst. Thesis Master of Science.* Clemson University.
  28. Byun, Y., Ward, A., & Whiteside, S. (2012). Formation and characterization of shellac-hydroxypropyl methylcellulose composite films. *Food Hydrocolloids*, 27(2), 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.10.010>
  29. Valencia-Chamorro, S. A., Pérez-Gago, M. B., del Río, M. Á., & Palou, L. (2009). Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)-lipid edible composite coatings on postharvest decay development and quality attributes of cold-stored “Valencia” oranges. *Postharvest Biology and Technology*, 54(2), 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2009.06.001>
  30. Saberi, B., Chockchaisawasdee, S., Golding, J. B., Scarlett, C. J., & Stathopoulos, C. E. (2017). Development of biocomposite films incorporated with different amounts of shellac, emulsifier, and surfactant. *Food Hydrocolloids*, 72, 174–184. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.05.042>
  31. Corbo, M. R., Campaniello, D., Speranza, B., Bevilacqua, A., & Sinigaglia, M. (2015). Non-conventional tools to preserve and prolong the quality of minimally-processed fruits and vegetables. *Coatings*, 5(4), 931–961. <https://doi.org/10.3390/coatings5040931>
  32. Vieira, M. G. A., Silva, M. A. da, Santos, L. O. dos, & Beppu, M. M. (2001). Natural- based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254–263.
  33. Sothornvit, R., & Krochta, J. M. (2005). Plasticizers in edible films and coatings. In *Innovations in Food Packaging* (1st ed., pp. 403–433). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012311632-1/50055-3>
  34. Suderman, N., Isa, M. I. N., & Sarbon, N. M. (2018). The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. *Food Bioscience*, 24, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2018.06.006>
  35. Chia, H. N., & Wu, B. M. (2015). High-resolution direct 3D printed PLGA scaffolds: Print and shrink. *Biofabrication*, 7(1), 15002. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/7/1/015002>
  36. Ang, H. G., & Pisharath, S. (2012). Polymers as Binders and Plasticizers – Historical Perspective. In *Energetic Polymers: Binders and Plasticizers for Enhancing Performance* (1st ed., pp. 1–15). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1016/j.giq.2013.10.004>
  37. JS, C., & WH, P. (2004). Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Testing*, 23(4), 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.09.005>
  38. Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14(3), 71–78. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00280-7)
  39. Kulkarni, V., Butte, K., & Rathod, S. (2012). Natural Polymers – A Comprehensive Review. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 3(4), 1597–1613.
  40. W.Jadhav, R. P., S.Bhusare, R.Borade, S.Farber, D.Itzkowitz, & A.Domb. (2008). Polysaccharides as carriers of bioactive agents for medical

- applications. In *Natural-Based Polymers for Biomedical Applications* (1st ed., pp. 3–53). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845694814.1.3>
41. Bourtoom, T. (2009). Edible protein films: Properties enhancement. *International Food Research Journal*, *16*(1), 1–9.
  42. Cao, N., Yang, X., & Fu, Y. (2009). Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids*, *23*(3), 729–735. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.07.017>
  43. Otoni, C. G., Avena-Bustillos, R. J., Azeredo, H. M. C., Lorevice, M. V., Moura, M. R., Mattoso, L. H. C., & McHugh, T. H. (2017). Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables—A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *16*(5), 1151–1169. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12281>
  44. McClements, D. J. (2015). Context and background. In *Food emulsions: principles, practices, and techniques* (3rd ed., pp. 1 – 28). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b18868>
  45. B.Pérez-Gago, M., & M.Krochta, J. (2005). Emulsion and bi – layer edible films. In *Innovations in Food Packaging* (1st ed., pp. 384 – 402). Academic Press.
  46. Jiménez, A., Fabra, M. J., Talens, P., & Chiralt, A. (2010). Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. *Carbohydrate Polymers*, *82*(3), 585–593. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.014>
  47. J.Urangaa, A.I.Puertasb, A.Etxabidea, M.T.Dueñasb, P.Guerreroa, & Caba, K. d. la. (2019). Citric acid–incorporated fish gelatin/chitosan composite films. *Food Hydrocolloids*, *86*, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.018>
  48. da Rocha, M., Prietto, L., de Souza, M. M., Furlong, E. B., & Prentice, C. (2018). Effect of Organic Acids on Physical-Mechanical and Antifungal Properties of Anchovy Protein Films. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, *27*(3), 316–326. <https://doi.org/10.1080/10498850.2018.1433736>
  49. Rhim, J. W., Gennadios, A., Weller, C. L., & Hanna, M. A. (2002). Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate. *Industrial Crops and Products*, *15*(3), 199–205. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(01\)00114-5](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(01)00114-5)
  50. Beristain-Bauza, S. C., Mani-López, E., Palou, E., & López-Malo, A. (2016). Antimicrobial activity and physical properties of protein films added with cell-free supernatant of *Lactobacillus rhamnosus*. *Food Control*, *62*, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.10.007>
  51. Ortega, L. A., Ramirez, I. R., Garcia, B. A. S., Espinoza, J. F. A., & Zavala. (2016). Oregano (*Origanum* spp.) Oils. In *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety* (pp. 625–632). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-06581-7>
  52. Mandal, S., & DebMandal, M. (2016). Thyme (*Thymus vulgaris* L.) Oils. In *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety* (pp. 825–834). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-06581-7>
  53. Bravin, B., Peressini, D., & Sensidoni, A. (2006). Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *Journal of Food Engineering*, *76*(3), 280–290.



- <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.05.021>
54. Atarés, L., & Chiralt, A. (2016). Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 48(3), 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.12.001>
  55. Lee, J. Y., Garcia, C. V., Shin, G. H., & Kim, J. T. (2019). Antibacterial and antioxidant properties of hydroxypropyl methylcellulose-based active composite films incorporating oregano essential oil nanoemulsions. *Lwt*, 106, 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.02.061>
  56. Choi, W. S., Singh, S., & Lee, Y. S. (2016). Characterization of edible film containing essential oils in hydroxypropyl methylcellulose and its effect on quality attributes of “Formosa” plum (*Prunus salicina* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 70, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.02.036>
  57. García-Salinas, S., Elizondo-Castillo, H., Arruebo, M., Mendoza, G., & Irusta, S. (2018). Evaluation of the antimicrobial activity and cytotoxicity of different components of natural origin present in essential oils. *Molecules*, 23(6), 1399. <https://doi.org/10.1101/325639>
  58. Nazzaro, F., Fratianni, F., De Martino, L., Coppola, R., & De Feo, V. (2013). Effect of essential oils on pathogenic bacteria. *Pharmaceuticals*, 6(12), 1451–1474. <https://doi.org/10.3390/ph6121451>
  59. Hyldgaard, M., Mygind, T., & Meyer, R. L. (2012). Essential oils in food preservation: Mode of action, synergies, and interactions with food matrix components. *Frontiers in Microbiology*, 3(JAN), 1 – 24. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00012>
  60. Friedman, M. (2006). Antibiotic Activities of Plant Compounds against Non-Resistant and Antibiotic-Resistant Foodborne Human Pathogens. In *Advances in Microbial Food Safety* (pp. 167–183). ACS Symposium Series. <https://doi.org/10.1021/bk-2006-0931.ch012>
  61. Sánchez-Moreno, C., Plaza, L., De Ancos, B., & Cano, M. P. (2006). Impact of high-pressure and traditional thermal processing of tomato purée on carotenoids, vitamin C and antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(2), 171–179. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2321>
  62. Singh, V., Hedayetullah, M., Zaman, P., & Meher, J. (2014). Postharvest Technology of Fruits and Vegetables: An Overview Vishal. *Journal of Postharvest Technology*, 2(2), 124–135.
  63. Makino, Y. (2013). Oxygen Consumption by Fruits and Vegetables. *Food Sci. Technol. Res.*, 19(4), 523–529.
  64. Lufua, R., Ambawb, A., & Opara, U. L. (2020). Water loss of fresh fruit: Influencing pre-harvest, harvest and postharvest factors. *Scientia Horticulturae*, 272, 109519. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2020.109519>
  65. Alegbeleye, O., Odeyemi, O. A., Strateva, M., & Stratev, D. (2022). Microbial spoilage of vegetables, fruits and cereals. *Applied Food Research journal*, 2, 100122. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100122>
  66. Freitas, S. T. de, & Pareek, S. (2019). *Postharvest Physiological Disorders in Fruits and Vegetables* (1st ed.). CRC Press.
  67. Li, Z., & Thomas, C. (2014). Quantitative evaluation of mechanical damage to fresh fruits. *Trends in Food Science and Technology*, 35(2), 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.12.001>
  68. Paliyath, G., Murr, D. P., Handa, A. K., & Lurie, S. (2009). *Postharvest Biology*

- and Technology of Fruits, Vegetables, and Flowers*. Wiley-Blackwell.
69. Nguyễn Thị Minh Nguyệt. (2017). *Nghiên cứu ứng dụng vật liệu nano để cải tiến chế phẩm tạo màng Hydroxypropyl Methyl Cellulose dùng trong bảo quản quả chuối*. Luận án Tiến sĩ. Viện Cơ điện Nông nghiệp và Công nghệ sau Thu hoạch.
  70. Chiemela Enyinnaya Chinma, C. C. A. & J. O. A. (2012). Development and characterization of cassava starch and soy protein concentrate based edible films. *International Journal of Food Science and Technology*, 47(2), 383 – 389.
  71. Sanchez-Gonzalez, L., Pastor, C., Vargas, M., Chiralt, A., Gonzalez-Martinez, C., & Chafer, M. (2011). Effect of hydroxypropylmethylcellulose and chitosan coatings with and without bergamot essential oil on quality and safety of cold-stored grapes. *Postharvest Biology and Technology*, 60(1), 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2010.11.004>
  72. Barreto, T. A., Andrade, S. C. A., Maciel, J. F., Arcanjo, N. M. O., Madruga, M. S., Meireles, B., ... Magnani, M. (2016). A chitosan coating containing essential oil from *Origanum vulgare* L. to control postharvest mold infections and keep the quality of cherry tomato fruit. *Frontiers in Microbiology*, 7, 1–7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01724>
  73. Sana Asrar. (2012). *Development and characterization of Shellachydroxypropyl methyl cellulose composite films with acid catalyst*. Thesis Master of Science. Clemson University.
  74. Orezza, A. V., Zavaleta, E., Pajares-Medina, N., Adolfo, S., Lescano, L., & Linares, G. (2018). Physicochemical and mechanical characteristics of potato starch-based biodegradable films. *Asian Journal of Scientific Research*, 11(1), 56–61. <https://doi.org/10.3923/ajs.2018.56.61>
  75. Phạm Thị Thu Hà. (2012). *Nghiên cứu chế tạo và tính chất ứng dụng của polymer để bảo quản quả*. Luận án tiến sĩ Hóa học. Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
  76. Nguyễn Thùy Châu và cộng sự. (2009). *Nghiên cứu sản xuất một số sản phẩm sinh học, hóa học sử dụng trong bảo quản rau quả, hoa tươi*. Báo cáo Tổng kết đề tài cấp bộ.
  77. Nguyễn Duy Lâm, & Nguyễn Minh Nguyệt. (2015). Tăng cường hiệu lực bảo quản của chế phẩm tạo màng Hydroxypropyl Methylcellulose đối với quả xoài bằng bổ sung nano sáp carnauba và nano bạc. In *Hội thảo quản lý chất lượng và an toàn thực phẩm*. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
  78. Nguyễn Thị Bích Thủy, Nguyễn Thị Thu Nga, & Đỗ Thị Thu Thủy. (2008). Ảnh Hưởng Của Nồng Độ Chitosan Chất Lượng Và Thời Gian Bảo Quản Chanh. *Tạp chí Khoa học và Phát triển*, VI(1), 70–75.
  79. Nguyễn Thị Kim Cúc, Trần Thị Kim Dung, Nguyễn Mai Anh, Nguyễn Thị Ngoan, & Phạm Việt Cường. (2014). Đánh giá hoạt tính đối kháng vi khuẩn của phức hệ nanochitosan – tinh dầu nghệ và nano bạc. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 52(2), 177–184.
  80. Chu Thị Thủy. (2013). *Nghiên cứu bảo quản thanh long bằng chế phẩm sinh học nano chitosan kết hợp với tinh dầu nghệ*. Luận văn Thạc sĩ Khoa học. Trường đại học Khoa học Tự nhiên.
  81. Nguyễn Thị Bích Thủy, & Nguyễn Thị Thu Nga. (2008). Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến chất lượng và thời gian bảo quản chanh. *Tạp chí Khoa học và Phát triển*, 6(1), 70–75.

82. Ngô Thị Minh Phương, Nguyễn Thanh Hội, & Trần Thị Xô. (2018). Nghiên cứu tạo màng pectin – carboxymethyl cellulose có cố định tinh dầu sả. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Đà Nẵng*, 11(132), 122–126.
83. Bộ Y Tế – Viện Dinh Dưỡng. (2007). Rau, quả, củ dùng làm rau. In *Bảng thành phần thực phẩm Việt Nam* (pp. 83–209). Nhà xuất bản Y Học.
84. Tạ Thu Cúc. (2003). *Kỹ thuật trồng cà chua*. Nhà xuất bản Nông nghiệp.
85. ASTM International. (1992). Standard test methods for water vapour transmission of materials, E96 – 92. American Society of Testing and Materials.
86. Rezaei, M., & Motamedzadegan, A. (2015). The Effect of Plasticizers on Mechanical Properties and Water Vapor Permeability of Gelatin – Based Edible Films Containing Clay Nanoparticles. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 5(4), 178 – 193.
87. Nguyễn Bin và cộng sự. (2006). *Sổ tay quá trình và thiết bị công nghệ hóa chất, tập 1*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
88. Fabra, M. J., Pérez-Masiá, R., Talens, P., & Chiralt, A. (2011). Influence of the homogenization conditions and lipid self-association on properties of sodium caseinate based films containing oleic and stearic acids. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 1112–1121. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.10.008>
89. Barbara H. Stuart. (2003). Surface Properties. In *Polymer Analysis* (1st ed., pp. 173 – 190). John Wiley & Sons. Ltd.
90. ASTM International. (2002). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, D882 – 02. American Society for Testing and Materials.
91. Barbara H. Stuart. (2003). Identification. In *Polymer Analysis* (1st ed., pp. 31 – 69). Wiley.
92. Chen, G., Zhang, B., & Zhao, J. (2015). Dispersion process and effect of oleic acid on properties of cellulose sulfate-oleic acid composite film. *Materials*, 8(5), 2346–2360. <https://doi.org/10.3390/ma8052346>
93. Klangmuang, P., & Sothornvit, R. (2016). Barrier properties, mechanical properties and antimicrobial activity of hydroxypropyl methylcellulose-based nanocomposite films incorporated with Thai essential oils. *Food Hydrocolloids*, 61, 609–616. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.06.018>
94. Stuart, B. H. (2003). *Polymer Analysis*. John Wiley & Sons, Ltd (1st ed.). John Wiley & Sons, Ltd.
95. ASTM International. (2013). ASTM E2149 – 13A: Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions. USA: ASTM International.
96. Viện cây ăn quả miền Nam. (2016). *Kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của độ chín thu hoạch đến chất lượng và thời gian bảo quản chanh không hạt*.
97. Outreach. (2016). *Determination of Vitamin C Concentration by Titration (Redox Titration Using Iodine Solution)*. University of Canterbury.
98. Ghadermazi, R., Hamdipour, S., Sadeghi, K., Ghadermazi, R., & Khosrowshahi Asl, A. (2019). Effect of various additives on the properties of the films and coatings derived from hydroxypropyl methylcellulose—A review. *Food Science and Nutrition*, 7(11), 3363–3377. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1206>
99. Afifah, N., Ratnawati, L., & Darmajana, D. A. (2019). Evaluation of Plasticizer Addition in Composite Edible Coating on Quality of Fresh-Cut Mangoes

- during Storage. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 251(1), 1 – 10. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/251/1/012029>
100. Perez, C. M. Q. (2019). *The Effect of Different Concentrations of Hydroxypropyl Methylcellulose on the Morphology and Mechanical Properties of Whey Protein Isolate Edible Films*. The Ohio State University.
  101. Imran, M., Revol-Junelles, A. M., René, N., Jamshidian, M., Akhtar, M. J., Arab-Tehrany, E., ... Desobry, S. (2012). Microstructure and physico-chemical evaluation of nano-emulsion-based antimicrobial peptides embedded in bioactive packaging films. *Food Hydrocolloids*, 29(2), 407–419. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.04.010>
  102. Ford, J. L. (2014). *Design and evaluation of hydroxypropyl methylcellulose matrix tablets for oral controlled release: A historical perspective*. *AAPS Advances in the Pharmaceutical Sciences Series* (Vol. 16). [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1519-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1519-4_2)
  103. von Schantz, L., Schagerlöf, H., Karlsson, E. N., & Ohlin, M. (2014). Characterization of the substitution pattern of cellulose derivatives using carbohydrate-binding modules. *BMC Biotechnology*, 14(1), 113 – 119. <https://doi.org/10.1186/s12896-014-0113-9>
  104. Moghimi, R., Aliahmadi, A., & Rafati, H. (2017). Antibacterial hydroxypropyl methyl cellulose edible films containing nanoemulsions of *Thymus daenensis* essential oil for food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 175(175), 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.086>
  105. Khwaldia, K. (2013). Physical and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose-coated paper as affected by coating weight and coating composition. *BioResources*, 8(3), 3438–3452. <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.3438-3452>
  106. Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. (2016). Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (*arenga pinnata*) starch for food packaging. *Journal of Food Science and Technology*, 53(1), 326–336. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-2009-7>
  107. Hetayothin, B. (2010). *Effect of structure and plasticizer on the glass transition of adsorbed polymer*. *Doctor of Philosophy in Chemistry*. Missouri University Of Science And Technology. Retrieved from [https://scholarsmine.mst.edu/doctoral\\_dissertations/1901](https://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations/1901)
  108. Sothornvita, R., & Krochta, J. M. (2001). Plasticizer effect on mechanical properties of  $\beta$ -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, 50(3), 149–155. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00237-5](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00237-5)
  109. Mahadevaiah, Shivakumara, L. R., Demappa, T., & Vasudev, S. (2017). Mechanical and Barrier Properties of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose Edible Polymer Films with Plasticizer Combinations. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(4), 1–10. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13020>
  110. Zhang, Y., Simpson, B. K., & Dumont, M. J. (2018). Effect of beeswax and carnauba wax addition on properties of gelatin films: A comparative study. *Food Bioscience*, 26(26), 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2018.09.011>
  111. Klangmuang, P., & Sothornvit, R. (2016). Combination of beeswax and nanoclay on barriers, sorption isotherm and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose-based composite films. *LWT - Food Science*

- and Technology*, 65, 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.08.003>
112. Berg, J., Tymoczko, J., & Stryer, L. (2002). Lipids and Cell Membranes. In *Biochemistry* (5th ed., pp. 319–344). W. H. Freeman and Company and Sumanas, Inc.
  113. Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., & Walter, P. (2002). Membrane Structure. In *Molecular Biology of the Cell* (4th ed., pp. 1503 – 1591). Garland Science.
  114. Péroval, C., Debeaufort, F., Despré, D., & Voilley, A. (2002). Edible arabinoxylan-based films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure, and other physical characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 3977–3983. <https://doi.org/10.1021/jf0116449>
  115. Chiralt, A., & Jiménez, A. (2016). Films and coatings from lipids and wax. In *Edible Films and Coatings Fundamentals and Applications* (1st ed., pp. 175–191). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315373713>
  116. Hoàng Ngọc Cường. (2019). *Phân tích polymer bằng các phương pháp nhiệt DSC – TGA – DMA*. Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh.
  117. Gómez-Carracedo, A., Alvarez-Lorenzo, C., Gómez-Amoza, J. L., & Concheiro, A. (2003). Chemical structure and glass transition temperature of non-ionic cellulose ethers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73, 587–596.
  118. Abdel-Naby, A. S., & Al-Ghamdi, A. A. (2014). Poly(vinyl chloride) blend with biodegradable cellulose acetate in presence of N-(phenyl amino) maleimides. *International Journal of Biological Macromolecules*, 70, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.06.033>
  119. Dhall, R. K. (2016). Application of edible films and coatings on fruits and vegetables. *Edible Films and Coatings: Fundamentals and Applications*, 363–390. <https://doi.org/10.1201/9781315373713>
  120. Fabra, M. J., Jiménez, A., Atarés, L., Talens, P., & Chiralt, A. (2009). Effect of Fatty Acids and Beeswax Addition on Properties of Sodium Caseinate Dispersions and Films. *Biomacromolecules*, 10(6), 1500–1507. <https://doi.org/10.1021/bm900098p>
  121. Bhushan, B. (2011). *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 2*. Springer Berlin, Heidelberg (1st ed.). Springer Berlin, Heidelberg.
  122. Zúñiga, R. N., Skurtys, O., Osorio, F., Aguilera, J. M., & Pedreschi, F. (2012). Physical properties of emulsion-based hydroxypropyl methylcellulose films: Effect of their microstructure. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 1147–1158. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.066>
  123. Chansanroj, K., & Betz, G. (2010). Sucrose esters with various hydrophilic-lipophilic properties: Novel controlled release agents for oral drug delivery matrix tablets prepared by direct compaction. *Acta Biomaterialia*, 6(8), 3101–3109. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.01.044>
  124. Romero-Bastida, C. A., Martin-Polo, M. O., Velazquez, G., & Torres, J. A. (2004). Effect of Plasticizer, pH and Hydration on the Mechanical and Barrier Properties of Zein and Ethylcellulose Films. *Cienc. Tecnol. Aliment.*, 4(4), 251–256.
  125. Phạm Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Lương, Hồ Xuân Hương, Nguyễn Văn Khôi, & Nguyễn Thanh Tùng. (2019). Ảnh hưởng của chất hóa dẻo tới tính chất của

- màng vật liệu tổ hợp HPMC/Shellac. *Tạp chí hóa học*, 57(6E12), 140–146.
126. Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., & Oromiehie, A. (2011). Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefiran. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 477–483. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.010>
  127. Olsson, E. (2013). *Effects of Citric Acid on Starch-Based Barrier Coatings. Karlstad University Studies*.
  128. Silva, M. A. da, Bierhalz, A. C. K., & Kieckbusch, T. G. (2009). Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca<sup>2+</sup> ions: Effect of the plasticizer concentration. *Carbohydrate Polymers*, 77(4), 736–742. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.014>
  129. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A. A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.016>
  130. Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. (2015). Effect of glycerol and sorbitol plasticizers on physical and thermal properties of sugar palm starch based films. In *13Th International Conference on Environment, Ecosystems, and Development (EED '15)* (pp. 157–162). Kuala Lumpur: WSEAS.
  131. Phạm Thị Thu Hà. (2012). *Nghiên cứu chế tạo và tính chất của màng polymer ứng dụng để bảo quản quả. Luận án tiến sĩ Hóa học*. Viện Khoa Học Và Công Nghệ Việt Nam.
  132. Bourtoom, T. (2008). Plasticizer effect on the properties of biodegradable blend from rice starch-chitosan. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 30(Suppl.1), 149–155.
  133. Basiak, E., Lenart, A., & Debeaufort, F. (2018). How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. *Polymers*, 10(4), 412. <https://doi.org/10.3390/polym10040412>
  134. Qussi, B., & Suess, W. G. (2006). The influence of different plasticizers and polymers on the mechanical and thermal properties, porosity and drug permeability of free shellac films. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 32(4), 403–412. <https://doi.org/10.1080/03639040600559099>
  135. Akhtar, M. J., Jacquot, M., Jamshidian, M., Imran, M., Arab-Tehrany, E., & Desobry, S. (2013). Fabrication and physicochemical characterization of HPMC films with commercial plant extract: Influence of light and film composition. *Food Hydrocolloids*, 31(2), 420–427. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.10.008>
  136. Atarés, L., Pérez-Masiá, R., & Chiralt, A. (2011). The role of some antioxidants in the HPMC film properties and lipid protection in coated toasted almonds. *Journal of Food Engineering*, 104(4), 649–656. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.005>
  137. Sothornvit, R. (2009). Effect of hydroxypropyl methylcellulose and lipid on mechanical properties and water vapor permeability of coated paper. *Food Research International*, 42(2), 307–311. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.12.003>
  138. Vũ Thu Thủy. (2013). *Nghiên cứu ảnh hưởng của lipid và chất nhũ hóa tới khả năng trao đổi khí và hơi nước của màng hydroxy propyl methyl cellulose dùng*

trong bảo quản quả cam. Luận văn Thạc sỹ Khoa học Nông nghiệp. Đại học Nông nghiệp Hà Nội.

139. Torrieri, E., Cavella, S., & Masi, P. (2015). Effect of Rosemary Oil and an emulsion of essential oils on structure and physical properties of chitosan film. *Chemical Engineering Transactions*, 43, 25–30. <https://doi.org/10.3303/CET1543005>
140. Zahedi, Y., Sedaghat, N., & Ghanbarzadeh, B. (2011). Effect of physical state of fatty acids on the physical properties of PGP-based emulsified edible film. *International Journal of Nuts and Related Sciences*, 2(2), 9–16. Retrieved from <https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?ID=358437>
141. Amini, A. M., Razavi, S. M. A., & Zahedi, Y. (2015). The influence of different plasticisers and fatty acids on functional properties of basil seed gum edible film. *International Journal of Food Science and Technology*, 50(5), 1137–1143. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12765>
142. Chiumarelli, M., & Hubinger, M. D. (2014). Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. *Food Hydrocolloids*, 38, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.11.013>
143. Vargas, M., Albors, A., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2009). Characterization of chitosan-oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids*, 23(2), 536–547. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.02.009>
144. Bertan, L. C., Tanada-Palmu, P. S., Siani, A. C., & Grosso, C. R. F. (2005). Effect of fatty acids and “Brazilian elemi” on composite films based on gelatin. *Food Hydrocolloids*, 19(1), 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.04.017>
145. Lian, H., Peng, Y., Shi, J., & Wang, Q. (2019). Effect of emulsifier hydrophilic-lipophilic balance (HLB) on the release of thyme essential oil from chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 97, 105123. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105213>
146. Hosseini, M. H., Razavi, S. H., & Mousavi, M. A. (2009). Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. *Journal of Food Processing and Preservation*, 33(6), 727–743. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2008.00307.x>
147. Jahed, E., Khaledabad, M. A., Bari, M. R., & Almasi, H. (2017). Effect of cellulose and lignocellulose nanofibers on the properties of *Origanum vulgare* ssp. *gracile* essential oil-loaded chitosan films. *Reactive and Functional Polymers*, 117, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.06.008>
148. Deng, L. L., Taxipalati, M., Que, F., & Zhang, H. (2016). Physical characterization and antioxidant activity of thymol solubilized Tween 80 micelles. *Scientific Reports*, 6, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep38160>
149. Sánchez-González, L., Vargas, M., González-Martínez, C., Chiralt, A., & Cháfer, M. (2009). Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2102–2109. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.05.006>
150. Jouki, M., Mortazavi, S. A., Yazdi, F. T., & Koocheki, A. (2014). Characterization of antioxidant-antibacterial quince seed mucilage films containing thyme essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 99, 537–546.

- <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.077>
151. Sánchez-González, L., Chiralt, A., González-Martínez, C., & Cháfer, M. (2011). Effect of essential oils on properties of film forming emulsions and films based on hydroxypropylmethylcellulose and chitosan. *Journal of Food Engineering*, *105*(2), 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.028>
  152. Artiga-Artigas, M., Acevedo-Fani, A., & Martín-Belloso, O. (2017). Improving the shelf life of low-fat cut cheese using nanoemulsion-based edible coatings containing oregano essential oil and mandarin fiber. *Food Control*, *76*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.01.001>
  153. Đông Nam Scientific Laboratory Supplier. (2018). *Trypto – casein Soy Agar (TSA) - BK047HA*. *Trypto – casein Soy Agar (TSA) - BK047HA*.
  154. García-Salinas, S., Elizondo, H., Arruebo, M., Mendoza, G., & Irusta, S. (2018). Evaluation of the antimicrobial activity and cytotoxicity of different components of natural origin present in essential oils. *Molecules*, *23*(6), 1339. <https://doi.org/10.1101/325639>
  155. Nazzaro, F., Fratianni, F., De Martino, L., Coppola, R., & De Feo, V. (2013). Effect of Essential Oils on Pathogenic Bacteria. *Pharmaceuticals*, *6*(12), 1451–74.
  156. Shaaban, H. A., Ali, H. S., Bareh, G. F., Al-khalifa, A. R. S., & Amer, M. M. (2017). Antimicrobial Activity of Two Polysaccharide Edible Films Incorporated with Essential Oils against Three Pathogenic Bacteria. *Journal of Applied Sciences*, *17*(4), 171–183. <https://doi.org/10.3923/jas.2017.171.183>
  157. Pelissari, F. M., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., & Pineda, E. A. G. (2009). Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch–Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*(116), 7499–7504.
  158. Sedlaříková, J., Doležalová, M., Egner, P., Pavlačková, J., Krejčí, J., Rudolf, O., & Peer, P. (2017). Effect of Oregano and Marjoram Essential Oils on the Physical and Antimicrobial Properties of Chitosan Based Systems. *International Journal of Polymer Science*, *2017*, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2017/2593863>
  159. Fabra, M. J., Talens, P., Gavara, R., & Chiralt, A. (2012). Barrier properties of sodium caseinate films as affected by lipid composition and moisture content. *Journal of Food Engineering*, *109*(3), 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.11.019>
  160. Wu, Y. B., Yu, S. H., Mi, F. L., Wu, C. W., Shyu, S. S., Peng, C. K., & Chao, A. C. (2004). Preparation and characterization on mechanical and antibacterial properties of chitsoan/cellulose blends. *Carbohydrate Polymers*, *57*(4), 435–440. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.05.013>
  161. Huckstep, R. L. (1963). Typhoid Fever. *British Medical Journal*, *1*(5341), 1347. <https://doi.org/10.1136/bmj.1.5341.1347>
  162. Adrian Man, Luigi Santacroce, Romeo Jacob, A. M. and L. M. (2019). Antimicrobial Activity of Six Essential Oils Against a Group of Human Pathogens: A Comparative Study. *Pathogens*, *8*(15), 1–11.
  163. Navarro – Tarazaga, M.L., Sothornvit, R., & Pérez – Gago, M. B. (2008). Effect of Plasticizer Type and Amount on Hydroxypropyl Methylcellulose – Beeswax Edible Film Properties and Postharvest Quality of Coated Plums (Cv. Angeleno). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*(20), 9502 – 9509.



- <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.03.011>
164. Nguyễn Thị Bích Thủy, & Đỗ Thị Liễu. (2017). Ảnh hưởng của độ chín thu hoạch và nhiệt độ bảo quản lạnh đến chất lượng của cà chua Savior sau thu hoạch. *Tạp chí khoa học Nông nghiệp Việt Nam*, 15(4), 519–528.
  165. Kumar, P., & Sethi, S. (2018). Edible Coating for Fresh Fruit: A Review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 7(05), 2619–2626. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.705.303>
  166. Fagundes, C., Palou, L., Monteiro, A. R., & Pérez-Gago, M. B. (2014). Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings on gray mold development and quality attributes of cold-stored cherry tomato fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 92, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.01.006>
  167. Gharezi, M., & Gharezi, M. (2012). Effect of Post Harvest Treatment on Stored Cherry Tomatoes. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 02(08), 1–10. <https://doi.org/10.4172/2155-9600.1000157>
  168. Zhou, R., Mo, Y., Li, Y., Zhao, Y., Zhang, G., & Hu, Y. (2008). Quality and internal characteristics of Huanghua pears (*Pyrus pyrifolia* Nakai, cv. Huanghua) treated with different kinds of coatings during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 49(1), 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2007.12.004>
  169. Nguyễn Thị Hạnh. (2017). *Nghiên cứu một số yếu tố công nghệ bảo quản nho Ninh Thuận bằng phương pháp điều chỉnh khí (Controlled Atmosphere-CA). Luận án tiến sĩ Công nghệ Thực phẩm*. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
  170. Phạm Thị Hà Vân, Lê Sĩ Ngọc, & Nguyễn Văn Lượng. (2020). Ảnh hưởng của chitosan phân tử lượng thấp và nano SiO<sub>2</sub> đến chất lượng quả ổi (*psidium guajava* L.) sau thu hoạch. *Tạp chí Khoa học*, 17(12), 2143. [https://doi.org/10.54607/hcmue.js.17.12.2799\(2020\)](https://doi.org/10.54607/hcmue.js.17.12.2799(2020))
  171. Eshetu, A., Ibrahim, A. M., Forsido, S. F., & Kuyu, C. G. (2019). Effect of beeswax and chitosan treatments on quality and shelf life of selected mango (*Mangifera indica* L.) cultivars. *Heliyon*, 5(1), 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01116>
  172. Jouki, M., Yazdi, F. T., Mortazavi, S. A., & Koocheki, A. (2014). Quince seed mucilage films incorporated with oregano essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids*, 36, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.08.030>

## PHỤ LỤC

### PHỤ LỤC 1: TÍNH NĂNG MÀNG TỔ HỢP HPMC/BW

**Bảng 1. WVP các màng HPMC/BW theo HPMC**

CT	Bề dày màng (mm)	WVP (g.mm/ngày.m <sup>2</sup> .kPa)		
		Ngày 1	Ngày 4	Ngày 7
B3H	0.0683±0.0006	2.1393±0.0013	27.6277±0.0010	56.0348±0.0005
B5H	0.1073±0.0038	6.5068±0.0004	22.5839±0.0002	39.5693±0.0010
B7H	0.1153±0.0065	10.3933±0.0012	46.1221±0.0007	76.2090±0.0010

**Bảng 2. WVP các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo**

CT	Bề dày màng (mm)	WVP (g.mm/ngày.m <sup>2</sup> .kPa)		
		Ngày 1	Ngày 4	Ngày 7
BKHD	0.0713±0.0055	17.2702±0.0016	63.9703±0.0013	107.3295±0.0015
B1G	0.0853±0.0050	7.3886±0.0013	25.1440±0.0003	43.5041±0.0011
B2G	0.1073±0.0038	6.5068±0.0004	22.5839±0.0002	39.5693±0.0010
B3G	0.0977±0.0065	5.2124±0.0012	20.8696±0.0009	34.1436±0.0010
B1PG	0.0784±0.0036	10.6563±0.0006	39.5469±0.0006	68.5942±0.0009
B2PG	0.0983±0.0085	8.2747±0.0004	30.3179±0.0001	46.0077±0.0002
B3PG	0.1277±0.0035	12.8279±0.0011	33.5218±0.0007	47.5653±0.0007
B1PEG	0.0864±0.0011	32.6423±0.0008	62.3630±0.0014	96.3302±0.0010
B2PEG	0.1096±0.0060	12.6423±0.0002	42.3630±0.0001	76.3302±0.0007
B3PEG	0.1073±0.0081	22.6423±0.0011	52.3630±0.0009	86.3302±0.0009

**Bảng 3. WVP các màng HPMC/BW theo BW**

CT	Bề dày màng (mm)	WVP (g.mm/ngày.m <sup>2</sup> .kPa)		
		Ngày 1	Ngày 4	Ngày 7
B3BW	0.0800±0.0015	6.4550±0.0010	22.7286±0.0013	42.3532±0.0005
B5BW	0.1073±0.0038	6.5068±0.0004	22.5839±0.0002	39.5693±0.0010
B7BW	0.1033±0.0058	2.8119±0.007	20.0569±0.0010	46.0900±0.0012

**Bảng 4. WVP các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa**

CT	Bề dày màng (mm)	WVP (g.mm/ngày.m <sup>2</sup> .kPa)		
		Ngày 1	Ngày 4	Ngày 7
B0.5OA	0.1010±0.0025	11.2683±0.0011	28.9107±0.0010	45.9256±0.0012
B1OA	0.1073±0.0038	6.5068±0.0004	22.5839±0.0002	39.5693±0.0010
B2OA	0.1047±0.0070	7.3754±0.0007	24.8564±0.0005	46.1984±0.0010
B0.5LA	0.0887±0.0025	10.3849±0.0011	29.0493±0.0011	46.7228±0.0010
B1LA	0.0967±0.0058	8.6806±0.0006	31.3274±0.0008	58.9916±0.0009
B2LA	0.0973±0.0064	8.9398±0.0009	37.3180±0.00010	65.3445±0.0012
B0.5SA	0.1247±0.0050	28.9982 0.0016	64.9217±0.0009	89.9963±0.0007
B1SA	0.1833±0.0058	17.6521 0.0008	55.9492±0.0014	91.9237±0.0010

**Bảng 5. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo HPMC**

CT	TS (MPa)	EB (%)	EM (MPa)
B3H	3.77 ± 0.40	10.49 ± 0.63	105.53 ± 1.45
B5H	5.32 ± 0.37	19.26 ± 0.48	131.00 ± 1.06
B7H	7.84 ± 0.03	20.06 ± 0.86	176.19 ± 3.39

**Bảng 6. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo**

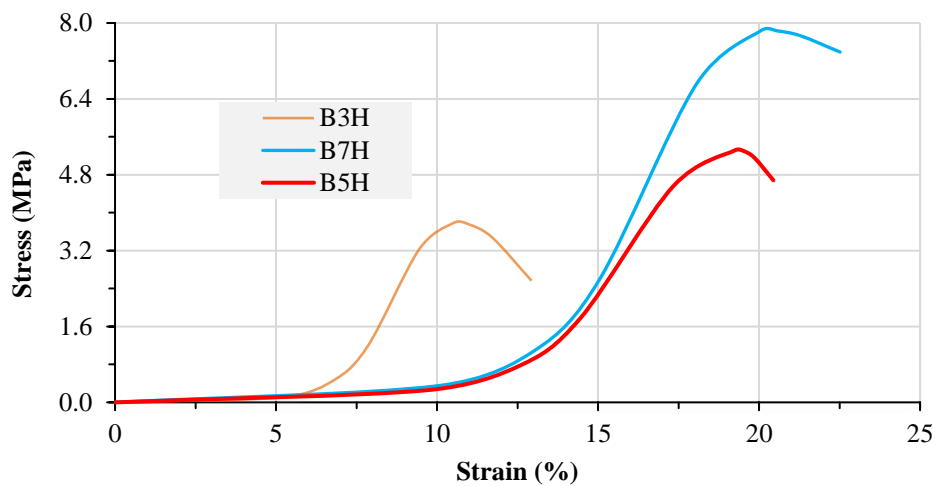
CT	TS (MPa)	EB (%)	EM (MPa)
BKHD	10.78 ± 0.72	4.82 ± 1.45	640.09 ± 3.11
B1G	8.63 ± 0.44	7.60 ± 0.32	499.80 ± 1.05
B2G	5.31 ± 0.37	19.26 ± 0.48	131.00 ± 1.47
B3G	3.81 ± 0.43	24.63 ± 1.56	42.63 ± 2.79
B1PG	10.00 ± 0.48	5.74 ± 0.56	501.73 ± 1.68
B2PG	8.68 ± 0.98	7.90 ± 0.42	190.08 ± 1.58
B3PG	3.24 ± 0.43	12.21 ± 1.34	41.81 ± 2.81
B1PEG	8.28 ± 0.54	8.28 ± 0.47	376.33 ± 1.62
B2PEG	7.16 ± 0.85	13.75 ± 0.32	254.27 ± 1.89
B3PEG	6.49 ± 0.92	17.30 ± 0.84	81.32 ± 1.91

**Bảng 7. Tính chất cơ lý màng HPMC/BW theo BW**

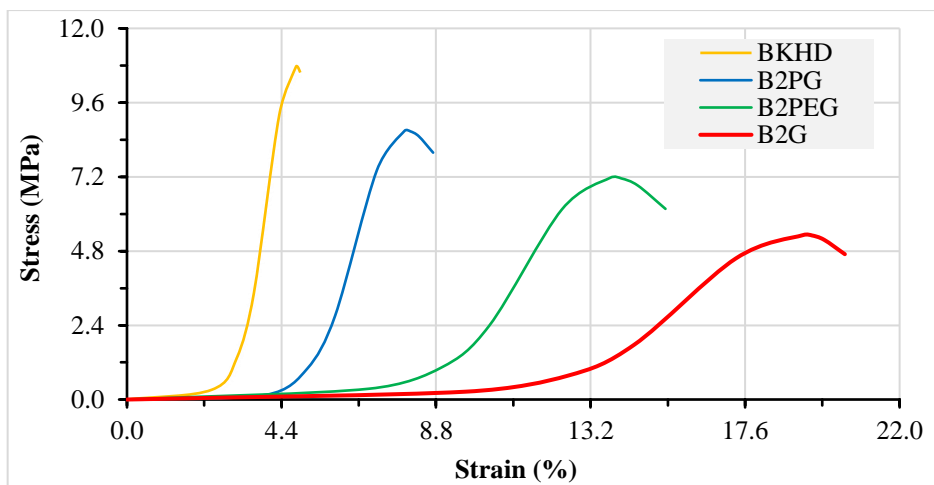
CT	TS (MPa)	EB (%)	EM (MPa)
B3BW	9.31 ± 0.38	19.86 ± 0.43	292.83 ± 1.41
B5BW	5.32 ± 0.37	19.26 ± 0.48	131.00 ± 1.47
B7BW	4.82 ± 0.70	13.87 ± 0.81	126.76 ± 2.86

**Bảng 8. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa**

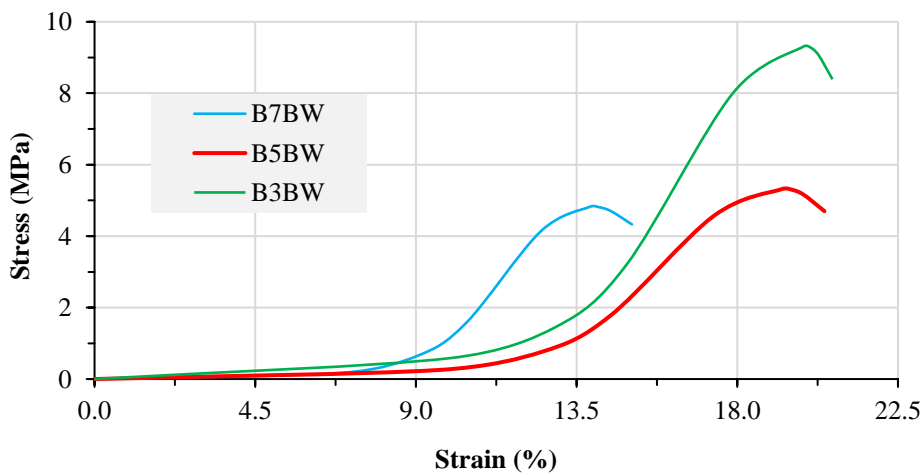
CT	TS (MPa)	EB (%)	EM (MPa)
B0.5OA	7.79 ± 0.24	13.90 ± 0.62	531.68 ± 1.48
B1OA	5.31 ± 0.37	19.26 ± 0.48	131.00 ± 1.47
B2OA	4.41 ± 0.29	17.76 ± 0.3908	196.75 ± 1.68
B0.5LA	10.07 ± 0.56	13.77 ± 0.20	233.43 ± 1.50
B1LA	5.63 ± 0.10	13.89 ± 0.99	201.75 ± 1.85
B2LA	9.8677 ± 1.2493	7.1255 ± 0.8200	321.4516 ± 1.7934
B0.5SA	2.1253 ± 0.2846	4.7692 ± 0.5700	129.2299 ± 1.5652
B1SA	3.4404 ± 0.4733	6.5430 ± 1.1389	177.2942.1175



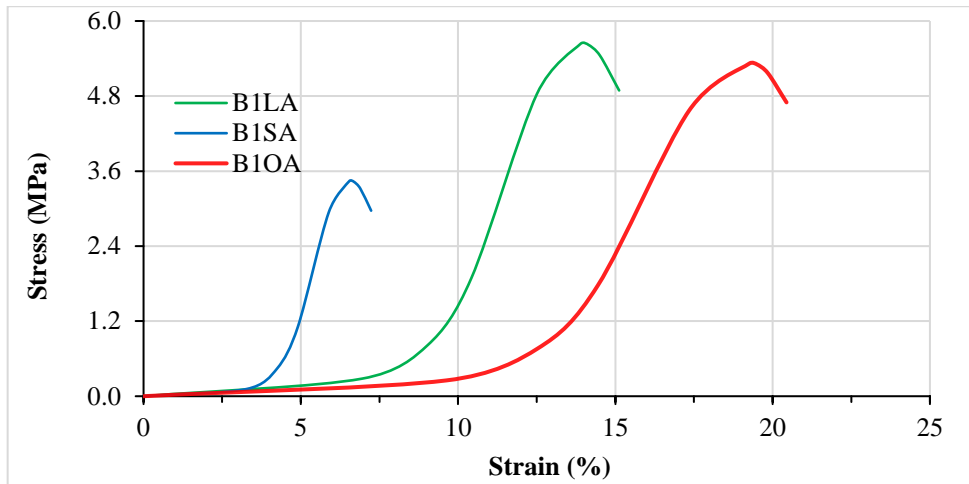
**Hình 1. Giảm độ ứng suất – biến dạng màng HPMC/BW theo HPMC**



**Hình 2. Giảm độ ứng suất – biến dạng màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo**

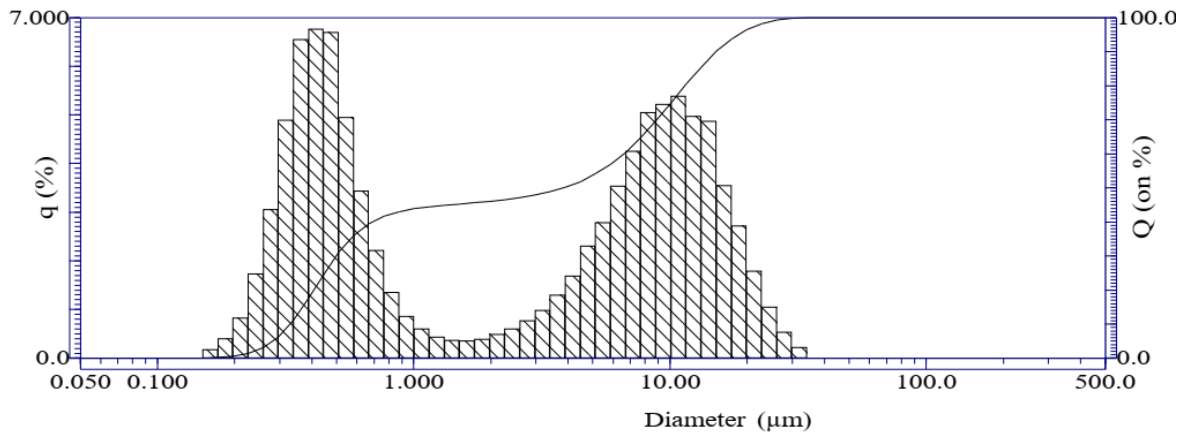


**Hình 3. Giảm độ ứng suất – biến dạng màng HPMC/BW theo BW**



**Hình 4. Giảm đồ ứng suất – biến dạng màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa**  
**Bảng 9. Phân bố các hạt chế phẩm và độ nhớt HPMC/BW theo chất nhũ hóa**

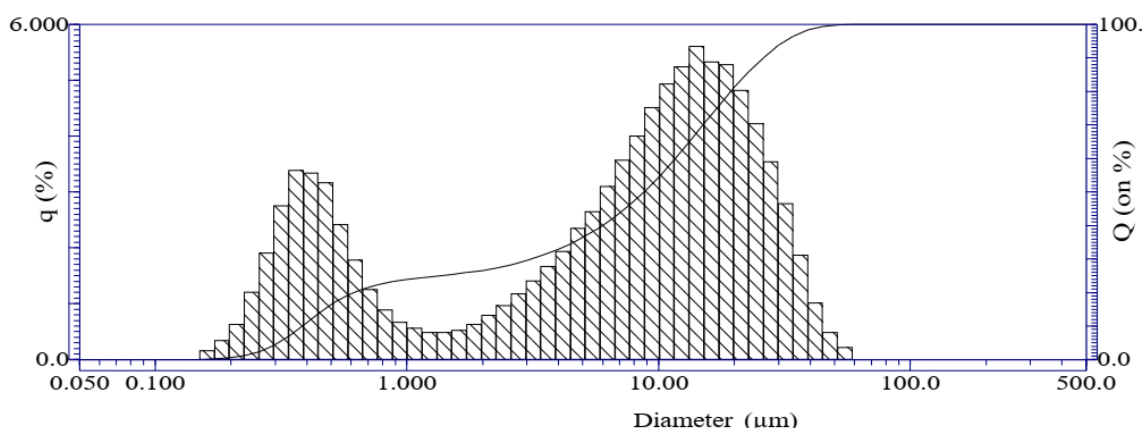
CT	Độ nhớt (cP)	Median ( $\mu\text{m}$ )	Mean ( $\mu\text{m}$ )	Mode ( $\mu\text{m}$ )
B1OA	300	3.8489	5.9411	0.4165
B1LA	320	8.7689	11.0964	14.1907
B1SA	363	9.3801	10.6971	14.1572



Filename :MAU 4  
 ID# :198001040327189  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :D.I WATER  
 S.P. Area : 70653(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 3.8489(µm)  
 Diameter on % :  
 (1)5.000 (%) - 0.2813(µm)  
 (2)10.00 (%) - 0.3294(µm)  
 (3)20.00 (%) - 0.4077(µm)  
 (4)30.00 (%) - 0.4989(µm)  
 (5)40.00 (%) - 0.6919(µm)  
 (6)60.00 (%) - 6.6067(µm)  
 (7)70.00 (%) - 8.8775(µm)  
 (8)80.00 (%) - 11.4689(µm)  
 (9)90.00 (%) - 15.1052(µm)  
 (10)95.00 (%) - 18.5464(µm)  
 Mean : 5.9411(µm)  
 Mode : 0.4165(µm)

No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %
1	0.051	0.000	0.000	26	1.510	0.366	45.272	51	44.938	0.000	100.000
2	0.058	0.000	0.000	27	1.729	0.354	45.626	52	51.471	0.000	100.000
3	0.067	0.000	0.000	28	1.981	0.388	46.014	53	58.953	0.000	100.000
4	0.076	0.000	0.000	29	2.269	0.483	46.497	54	67.523	0.000	100.000
5	0.087	0.000	0.000	30	2.599	0.598	47.095	55	77.339	0.000	100.000
6	0.100	0.000	0.000	31	2.976	0.764	47.858	56	88.583	0.000	100.000
7	0.115	0.000	0.000	32	3.409	0.981	48.839	57	101.460	0.000	100.000
8	0.131	0.000	0.000	33	3.905	1.298	50.137	58	116.210	0.000	100.000
9	0.150	0.000	0.000	34	4.472	1.689	51.826	59	133.103	0.000	100.000
10	0.172	0.171	0.171	35	5.122	2.299	54.125	60	152.453	0.000	100.000
11	0.197	0.393	0.564	36	5.867	2.786	56.911	61	174.616	0.000	100.000
12	0.226	0.819	1.383	37	6.720	3.530	60.441	62	200.000	0.000	100.000
13	0.259	1.726	3.109	38	7.697	4.245	64.686	63	229.075	0.000	100.000
14	0.296	3.055	6.164	39	8.816	5.045	69.731	64	262.376	0.000	100.000
15	0.339	4.894	11.058	40	10.097	5.219	74.950	65	300.518	0.000	100.000
16	0.389	6.550	17.608	41	11.565	5.381	80.331	66	344.206	0.000	100.000
17	0.445	6.756	24.364	42	13.246	4.965	85.296	67	394.244	0.000	100.000
18	0.510	6.695	31.058	43	15.172	4.862	90.158	68	451.556	0.000	100.000
19	0.584	4.949	36.007	44	17.377	3.540	93.698	69	500.000	0.000	100.000
20	0.669	3.437	39.443	45	19.904	2.715	96.413				
21	0.766	2.217	41.660	46	22.797	1.790	98.203				
22	0.877	1.354	43.014	47	26.111	1.046	99.249				
23	1.005	0.857	43.871	48	29.907	0.531	99.781				
24	1.151	0.601	44.472	49	34.255	0.219	100.000				
25	1.318	0.434	44.906	50	39.234	0.000	100.000				

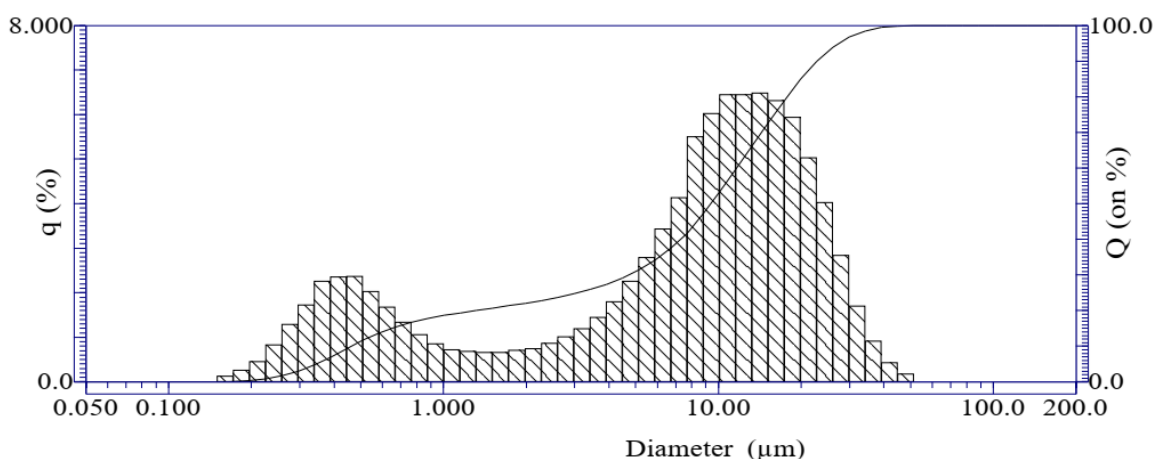
**Hình 5. Phân bố các hạt chế phẩm B10A**



Filename :MAU 3  
 ID# :198001040320188  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :D.I WATER  
 S.P. Area : 42705(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 8.7689(µm)  
 Diameter on % :  
 (1)5.000 (%) - 0.3075(µm)  
 (2)10.00 (%) - 0.3827(µm)  
 (3)20.00 (%) - 0.6164(µm)  
 (4)30.00 (%) - 3.1265(µm)  
 (5)40.00 (%) - 6.0003(µm)  
 (6)60.00 (%) - 11.6860(µm)  
 (7)70.00 (%) - 15.0106(µm)  
 (8)80.00 (%) - 19.3798(µm)  
 (9)90.00 (%) - 26.0504(µm)  
 (10)95.00 (%) - 31.9949(µm)  
 Mean : 11.0964(µm)  
 Mode : 14.1907(µm)

No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %
1	0.051	0.000	0.000	26	1.510	0.480	25.399	51	44.938	1.017	99.293
2	0.058	0.000	0.000	27	1.729	0.527	25.926	52	51.471	0.488	99.782
3	0.067	0.000	0.000	28	1.981	0.629	26.555	53	58.953	0.218	100.000
4	0.076	0.000	0.000	29	2.269	0.791	27.346	54	67.523	0.000	100.000
5	0.087	0.000	0.000	30	2.599	0.968	28.314	55	77.339	0.000	100.000
6	0.100	0.000	0.000	31	2.976	1.175	29.489	56	88.583	0.000	100.000
7	0.115	0.000	0.000	32	3.409	1.408	30.897	57	101.460	0.000	100.000
8	0.131	0.000	0.000	33	3.905	1.662	32.559	58	116.210	0.000	100.000
9	0.150	0.000	0.000	34	4.472	1.938	34.497	59	133.103	0.000	100.000
10	0.172	0.163	0.163	35	5.122	2.347	36.844	60	152.453	0.000	100.000
11	0.197	0.338	0.501	36	5.867	2.643	39.487	61	174.616	0.000	100.000
12	0.226	0.631	1.132	37	6.720	3.100	42.587	62	200.000	0.000	100.000
13	0.259	1.206	2.338	38	7.697	3.571	46.158	63	229.075	0.000	100.000
14	0.296	1.902	4.240	39	8.816	3.999	50.156	64	262.376	0.000	100.000
15	0.339	2.754	6.994	40	10.097	4.512	54.668	65	300.518	0.000	100.000
16	0.389	3.383	10.377	41	11.565	4.930	59.598	66	344.206	0.000	100.000
17	0.445	3.333	13.711	42	13.246	5.239	64.837	67	394.244	0.000	100.000
18	0.510	3.166	16.876	43	15.172	5.603	70.441	68	451.556	0.000	100.000
19	0.584	2.414	19.290	44	17.377	5.323	75.764	69	500.000	0.000	100.000
20	0.669	1.779	21.069	45	19.904	5.272	81.036				
21	0.766	1.255	22.324	46	22.797	4.818	85.854				
22	0.877	0.886	23.210	47	26.111	4.219	90.072				
23	1.005	0.666	23.875	48	29.907	3.539	93.611				
24	1.151	0.559	24.434	49	34.255	2.794	96.405				
25	1.318	0.485	24.919	50	39.234	1.872	98.277				

**Hình 6. Phân bố các hạt chế phẩm B1LA**



Filename :TCT2  
 ID# :198001040439229  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :D.I WATER  
 S.P. Area : 33796(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 9.3801(μm)  
 Diameter on %  
 : (1)5.000 (%) - 0.3455(μm)  
 : (2)10.00 (%) - 0.4628(μm)  
 : (3)20.00 (%) - 1.3086(μm)  
 : (4)30.00 (%) - 4.7141(μm)  
 : (5)40.00 (%) - 7.2687(μm)  
 : (6)60.00 (%) - 11.6349(μm)  
 : (7)70.00 (%) - 14.3561(μm)  
 : (8)80.00 (%) - 17.7984(μm)  
 : (9)90.00 (%) - 22.8641(μm)  
 : (10)95.00 (%) - 27.4644(μm)  
 Mean : 10.6971(μm)  
 Mode : 14.1572(μm)

No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %
1	0.051	0.000	0.000	22	0.877	1.057	17.789	43	15.172	6.483	72.640
2	0.058	0.000	0.000	23	1.005	0.854	18.643	44	17.377	6.314	78.954
3	0.067	0.000	0.000	24	1.151	0.714	19.357	45	19.904	5.934	84.887
4	0.076	0.000	0.000	25	1.318	0.680	20.037	46	22.797	5.026	89.913
5	0.087	0.000	0.000	26	1.510	0.655	20.692	47	26.111	4.030	93.943
6	0.100	0.000	0.000	27	1.729	0.659	21.351	48	29.907	2.840	96.782
7	0.115	0.000	0.000	28	1.981	0.713	22.063	49	34.255	1.703	98.485
8	0.131	0.000	0.000	29	2.269	0.749	22.812	50	39.234	0.917	99.402
9	0.150	0.000	0.000	30	2.599	0.860	23.672	51	44.938	0.426	99.829
10	0.172	0.132	0.132	31	2.976	1.008	24.680	52	51.471	0.171	100.000
11	0.197	0.257	0.390	32	3.409	1.193	25.873	53	58.953	0.000	100.000
12	0.226	0.459	0.848	33	3.905	1.451	27.324	54	67.523	0.000	100.000
13	0.259	0.835	1.683	34	4.472	1.801	29.125	55	77.339	0.000	100.000
14	0.296	1.287	2.970	35	5.122	2.254	31.379	56	88.583	0.000	100.000
15	0.339	1.725	4.696	36	5.867	2.796	34.174	57	101.460	0.000	100.000
16	0.389	2.262	6.957	37	6.720	3.432	37.607	58	116.210	0.000	100.000
17	0.445	2.359	9.317	38	7.697	4.137	41.744	59	133.103	0.000	100.000
18	0.510	2.369	11.685	39	8.816	5.502	47.246	60	152.453	0.000	100.000
19	0.584	2.031	13.716	40	10.097	6.022	53.268	61	174.616	0.000	100.000
20	0.669	1.678	15.395	41	11.565	6.446	59.714	62	200.000	0.000	100.000
21	0.766	1.337	16.732	42	13.246	6.443	66.157				

**Hình 7. Phân bố các hạt chế phẩm B1SA**



## PHỤ LỤC 2: TÍNH NĂNG MÀNG TỔ HỢP HPMC/SH

**Bảng 10. WVP các màng HPMC/Sh theo HPMC**

CT	Bề dày màng (mm)	WVP (g.mm/m <sup>2</sup> .day.kPa)		
		Ngày 1	Ngày 4	Ngày 7
S3H	-	-	-	-
S5H	0.067 ± 0.004	9.25 ± 0.09	11.43 ± 0.13	7.77 ± 0.16
S7H	0.069 ± 0.008	20.23 ± 0.12	14.49 ± 0.15	13.25 ± 0.19

**Bảng 11. WVP các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo**

CT	Bề dày màng (mm)	WVP (g.mm/m <sup>2</sup> .day.kPa)		
		Ngày 1	Ngày 4	Ngày 7
SKHD	0.044 ± 0.010	21.79 ± 0.16	12.02 ± 0.19	6.67 ± 0.23
S0.5G	0.050 ± 0.006	12.01 ± 0.11	14.04 ± 0.14	7.79 ± 0.16
S1G	0.067 ± 0.004	9.25 ± 0.09	11.43 ± 0.13	7.77 ± 0.15
S2G	0.080 ± 0.007	10.28 ± 0.12	13.05 ± 0.15	8.69 ± 0.19
S0.5S	0.050 ± 0.006	13.68 ± 0.10	11.49 ± 0.13	9.46 ± 0.17
S1S	0.082 ± 0.007	11.97 ± 0.12	10.78 ± 0.14	7.47 ± 0.16
S2S	0.097 ± 0.008	16.71 ± 0.14	17.92 ± 0.17	14.19 ± 0.20
S0.5CA	0.060 ± 0.007	12.08 ± 0.11	12.63 ± 0.14	12.99 ± 0.18
S1CA	0.053 ± 0.006	10.87 ± 0.13	13.76 ± 0.16	12.34 ± 0.17
S2CA	0.068 ± 0.009	9.73 ± 0.15	11.68 ± 0.18	8.11 ± 0.21

**Bảng 12. WVP các màng HPMC/Sh theo Shellac**

CT	Bề dày màng (mm)	WVP (g.mm/m <sup>2</sup> .day.kPa)		
		Ngày 1	Ngày 4	Ngày 7
S0.05Sh	0.057 ± 0.006	9.60 ± 0.10	11.86 ± 0.14	6.87 ± 0.17
S0.1Sh	0.067 ± 0.004	9.25 ± 0.09	11.43 ± 0.13	7.77 ± 0.16
S0.2Sh	0.069 ± 0.008	10.50 ± 0.12	12.15 ± 0.16	8.40 ± 0.18

**Bảng 13. WVP các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa**

CT	Bề dày màng (mm)	WVP (g.mm/m <sup>2</sup> .day.kPa)		
		Ngày 1	Ngày 4	Ngày 7
SKNH	0.049 ± 0.008	14.42 ± 0.15	21.78 ± 0.19	11.84 ± 0.22
S20LA	0.050 ± 0.006	9.53 ± 0.08	11.50 ± 0.14	8.01 ± 0.15
S10LA	0.067 ± 0.004	9.25 ± 0.09	11.43 ± 0.13	7.77 ± 0.16
S5LA	0.057 ± 0.007	9.61 ± 0.11	12.29 ± 0.15	8.45 ± 0.18
S20SA	0.076 ± 0.005	9.78 ± 0.09	11.67 ± 0.14	9.09 ± 0.17
S10SA	0.083 ± 0.006	9.40 ± 0.11	11.62 ± 0.15	8.34 ± 0.19
S5SA	0.068 ± 0.008	10.26 ± 0.13	11.86 ± 0.18	12.09 ± 0.20
S5OA	0.063 ± 0.008	10.73 ± 0.11	11.56 ± 0.16	10.34 ± 0.18
S10OA	0.065 ± 0.007	9.60 ± 0.13	12.17 ± 0.17	9.19 ± 0.20
S20OA	0.094 ± 0.011	18.84 ± 0.17	18.24 ± 0.19	14.38 ± 0.21

**Bảng 14. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo hàm lượng HPMC**

CT	TS (MPa)	EB (%)	EM.10 <sup>-2</sup> (MPa)
S3H	-	-	-
S5H	15.72 ± 0.46	37.80 ± 0.57	1.75 ± 0.3
S7H	27.27 ± 1.87	28.41 ± 2.12	2.93 ± 0.7

**Bảng 15. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo**

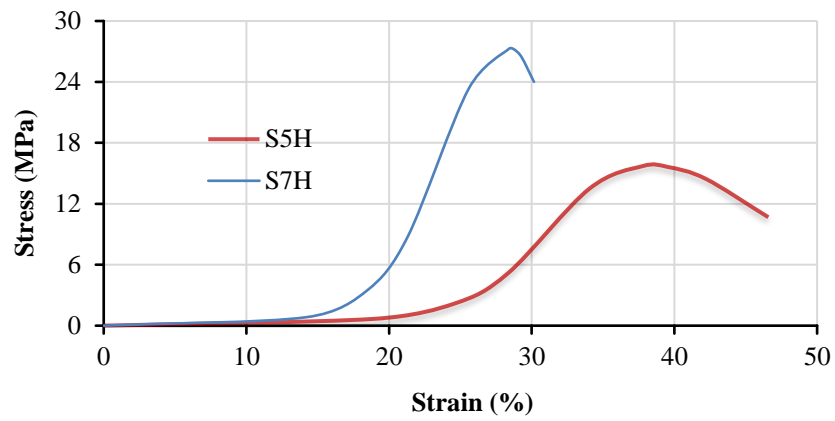
CT	TS (MPa)	EB (%)	EM.10 <sup>-2</sup> (MPa)
SKHD	28.55 ± 1.96	2.94 ± 2.08	17.7 ± 0.8
S0.5G	20.27 ± 1.02	13.98 ± 0.63	10.9 ± 1.8
S1G	15.72 ± 0.46	37.80 ± 0.57	1.75 ± 0.35
S2G	19.59 ± 1.39	25.27 ± 1.15	2.74 ± 0.36
S0.5S	39.80 ± 1.05	7.87 ± 0.96	18.48 ± 0.50
S1S	35.43 ± 0.78	14.17 ± 1.23	4.91 ± 0.27
S2S	23.68 ± 1.47	6.39 ± 1.51	9.30 ± 1.5
S0.5CA	33.26 ± 1.09	3.02 ± 1.03	15.22 ± 0.46
S1CA	26.65 ± 0.96	6.81 ± 1.12	15.93 ± 1.24
S2CA	15.03 ± 2.01	7.11 ± 1.87	5.40 ± 1.90

**Bảng 16. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo Shellac**

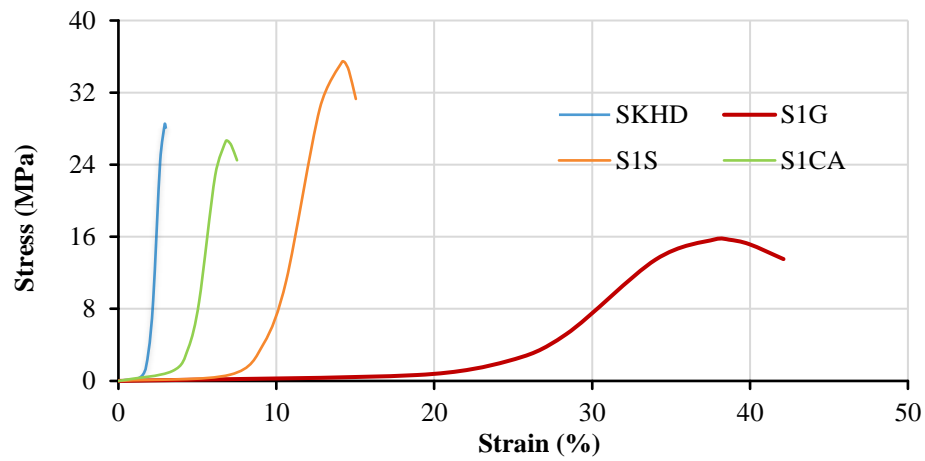
CT	TS (MPa)	EB (%)	EM.10 <sup>-2</sup> (MPa)
S0.05Sh	14.28 ± 1.01	28.36 ± 1.09	3.16 ± 0.54
S0.1Sh	15.72 ± 0.46	37.80 ± 0.57	1.75 ± 0.35
S0.2Sh	19.24 ± 1.17	10.22 ± 1.31	7.92 ± 0.70

**Bảng 17. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa**

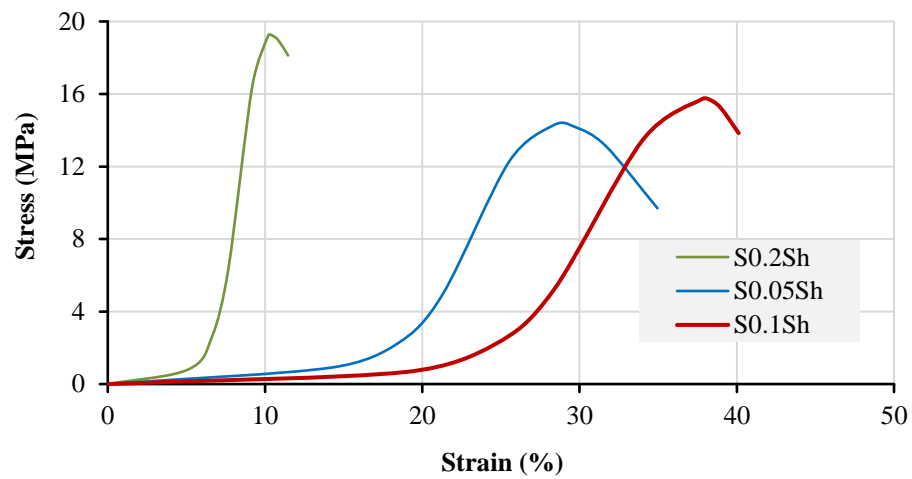
CT	TS (MPa)	EB (%)	EM.10 <sup>-2</sup> (MPa)
SKNH	15.53 ± 1.54	9.24 ± 1.23	7.6 ± 2.30
S20LA	17.76 ± 0.98	15.43 ± 0.66	40.5 ± 0.50
S10LA	15.72 ± 0.46	37.80 ± 0.57	1.75 ± 0.35
S5LA	12.25 ± 1.09	25.25 ± 0.78	3.76 ± 0.70
S20SA	14.71 ± 1.10	8.74 ± 1.01	9.11 ± 0.70
S10SA	11.70 ± 0.64	28.15 ± 0.69	10.07 ± 0.90
S5SA	22.60 ± 1.40	5.90 ± 1.21	7.25 ± 2.1
S5OA	21.57 ± 1.07	17.21 ± 1.04	10.22 ± 0.60
S10OA	18.79 ± 1.12	13.57 ± 0.86	8.38 ± 0.90
S20OA	10.10 ± 1.35	6.06 ± 1.12	6.05 ± 2.4



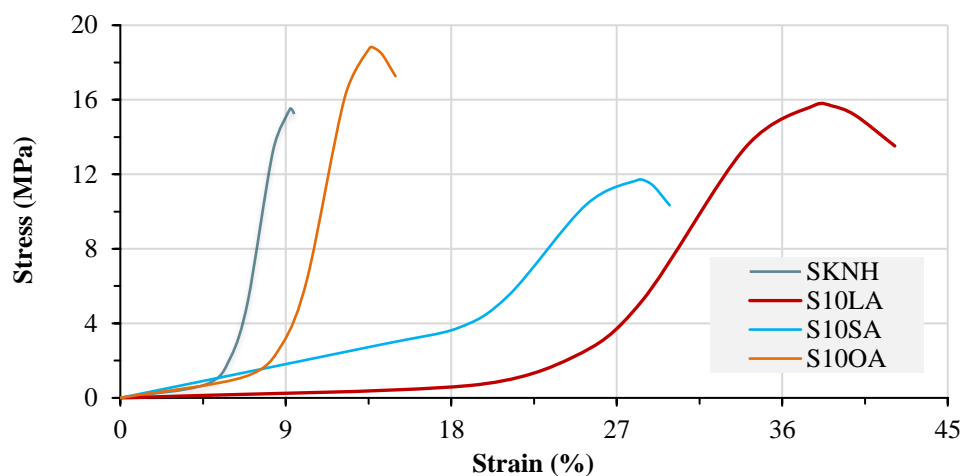
**Hình 8. Giảm độ ứng suất – biến dạng màng HPMC/Sh theo HPMC**



**Hình 9. Giảm độ ứng suất – biến dạng màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo**



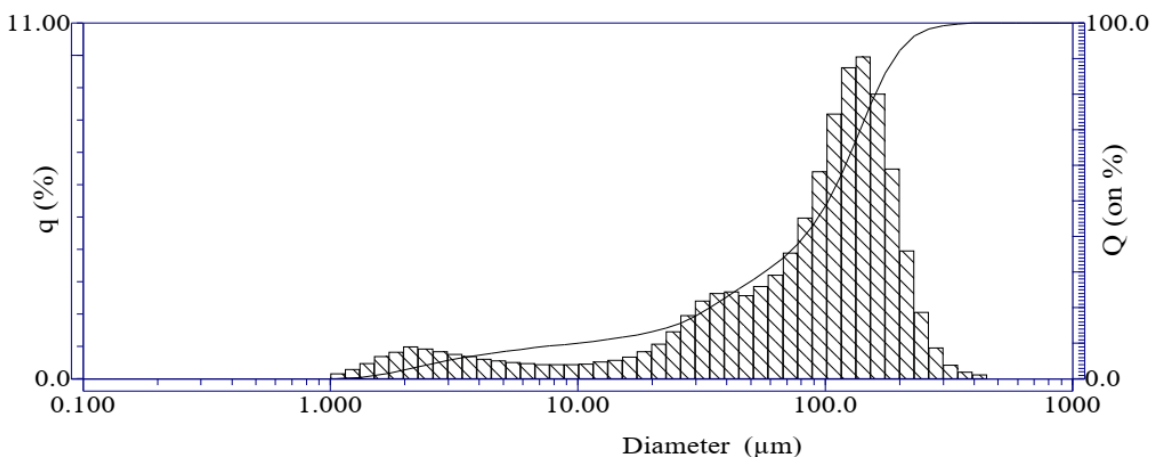
**Hình 10. Giảm độ ứng suất – biến dạng màng HPMC/Sh theo Sh**



**Hình 11. Giảm đồ ứng suất – biến dạng màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa**

**Bảng 18. Phân bố các hạt chế phẩm và độ nhớt HPMC/Sh theo chất nhũ hóa**

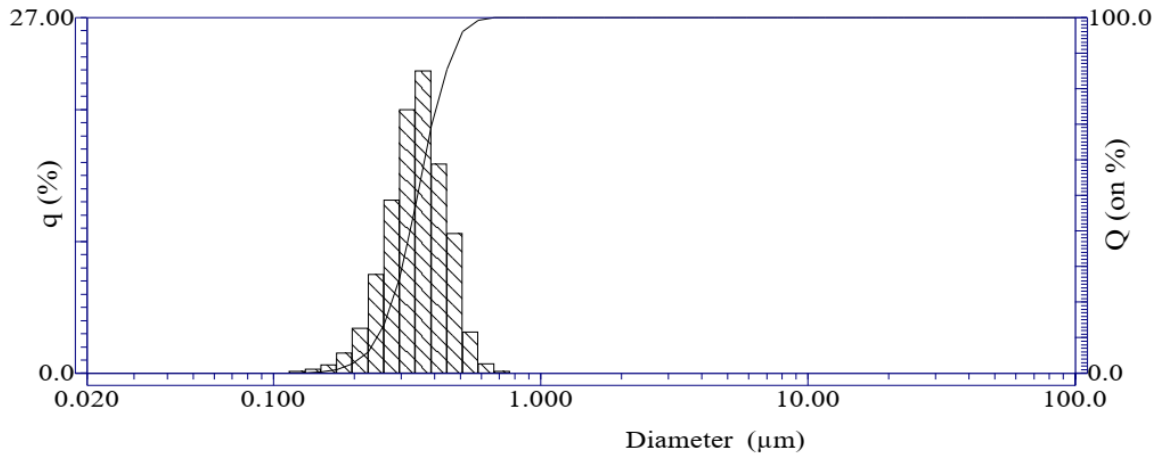
CT	Độ nhớt (cP)	Median ( $\mu\text{m}$ )	Mean ( $\mu\text{m}$ )	Mode ( $\mu\text{m}$ )
SKNH	245	102.6937	102.9453	141.6563
SLA	200	0.3461	0.3517	0.3587
SSA	220	0.6911	0.7112	0.7107
SOA	238	1.4337	1.5575	1.4155



Filename :NCT1  
 ID# :198001040512231  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :D.I WATER  
 S.P. Area : 3023.9(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 102.6937(μm)  
 Diameter on %  
 (1)5.000 (%) - 2.8846(μm)  
 (2)10.00 (%) - 9.7673(μm)  
 (3)20.00 (%) - 34.1387(μm)  
 (4)30.00 (%) - 56.7267(μm)  
 (5)40.00 (%) - 81.8899(μm)  
 (6)60.00 (%) - 120.4774(μm)  
 (7)70.00 (%) - 138.5564(μm)  
 (8)80.00 (%) - 159.6630(μm)  
 (9)90.00 (%) - 190.6817(μm)  
 (10)95.00 (%) - 219.6181(μm)  
 Mean : 102.9453(μm)  
 Mode : 141.6563(μm)

No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %
1	0.115	0.000	0.000	24	2.599	0.932	4.348	47	58.953	2.854	30.810
2	0.131	0.000	0.000	25	2.976	0.847	5.195	48	67.523	3.210	34.020
3	0.150	0.000	0.000	26	3.409	0.764	5.959	49	77.339	3.890	37.910
4	0.172	0.000	0.000	27	3.905	0.683	6.642	50	88.583	4.962	42.872
5	0.197	0.000	0.000	28	4.472	0.613	7.255	51	101.460	6.400	49.272
6	0.226	0.000	0.000	29	5.122	0.553	7.808	52	116.210	8.174	57.446
7	0.259	0.000	0.000	30	5.867	0.509	8.317	53	133.103	9.610	67.056
8	0.296	0.000	0.000	31	6.720	0.473	8.790	54	152.453	9.951	77.007
9	0.339	0.000	0.000	32	7.697	0.440	9.229	55	174.616	8.790	85.798
10	0.389	0.000	0.000	33	8.816	0.434	9.663	56	200.000	6.480	92.278
11	0.445	0.000	0.000	34	10.097	0.446	10.109	57	229.075	3.949	96.226
12	0.510	0.000	0.000	35	11.565	0.456	10.565	58	262.376	2.060	98.287
13	0.584	0.000	0.000	36	13.246	0.520	11.085	59	300.518	0.956	99.243
14	0.669	0.000	0.000	37	15.172	0.576	11.661	60	344.206	0.429	99.672
15	0.766	0.000	0.000	38	17.377	0.675	12.336	61	394.244	0.207	99.879
16	0.877	0.000	0.000	39	19.904	0.837	13.173	62	451.556	0.121	100.000
17	1.005	0.000	0.000	40	22.797	1.072	14.245	63	517.200	0.000	100.000
18	1.151	0.154	0.154	41	26.111	1.451	15.696	64	592.387	0.000	100.000
19	1.318	0.287	0.441	42	29.907	1.959	17.656	65	678.504	0.000	100.000
20	1.510	0.476	0.917	43	34.255	2.404	20.060	66	777.141	0.000	100.000
21	1.729	0.682	1.599	44	39.234	2.632	22.692	67	890.116	0.000	100.000
22	1.981	0.829	2.428	45	44.938	2.691	25.383	68	1000.000	0.000	100.000
23	2.269	0.989	3.417	46	51.471	2.572	27.955				

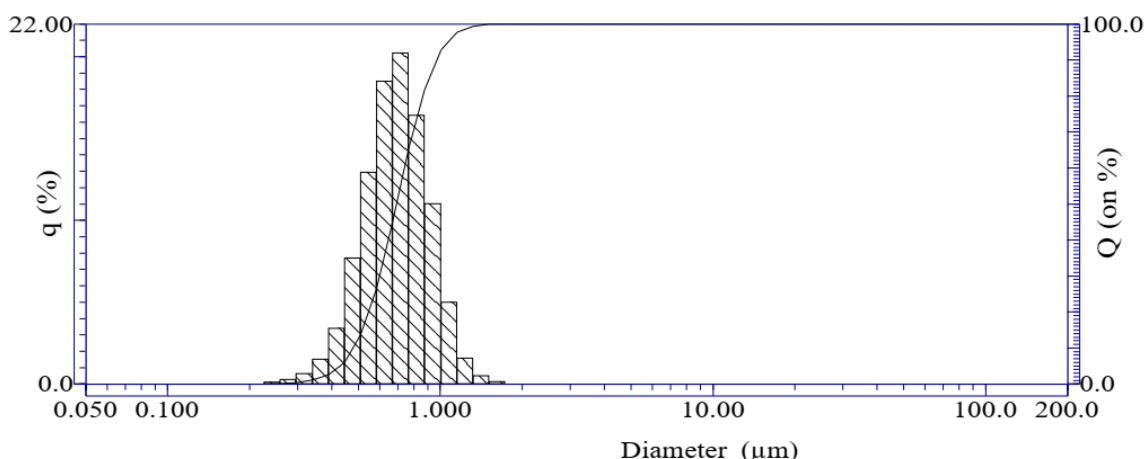
**Hình 12. Phân bố các hạt chế phẩm SKNH**



Filename :CT2  
 ID# :198001040535258  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :D.I WATER  
 S.P. Area : 1.8228E+5(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 0.3461(μm)  
 Diameter on %  
 : (1)5.000 (%) - 0.2170(μm)  
 : (2)10.00 (%) - 0.2427(μm)  
 : (3)20.00 (%) - 0.2765(μm)  
 : (4)30.00 (%) - 0.3030(μm)  
 : (5)40.00 (%) - 0.3243(μm)  
 : (6)60.00 (%) - 0.3672(μm)  
 : (7)70.00 (%) - 0.3900(μm)  
 : (8)80.00 (%) - 0.4249(μm)  
 : (9)90.00 (%) - 0.4719(μm)  
 : (10)95.00 (%) - 0.5032(μm)  
 Mean : 0.3517(μm)  
 Mode : 0.3587(μm)

No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %
1	0.022	0.000	0.000	24	0.510	10.590	96.018	47	11.565	0.000	100.000
2	0.026	0.000	0.000	25	0.584	3.121	99.139	48	13.246	0.000	100.000
3	0.029	0.000	0.000	26	0.669	0.728	99.866	49	15.172	0.000	100.000
4	0.034	0.000	0.000	27	0.766	0.134	100.000	50	17.377	0.000	100.000
5	0.039	0.000	0.000	28	0.877	0.000	100.000	51	19.904	0.000	100.000
6	0.044	0.000	0.000	29	1.005	0.000	100.000	52	22.797	0.000	100.000
7	0.051	0.000	0.000	30	1.151	0.000	100.000	53	26.111	0.000	100.000
8	0.058	0.000	0.000	31	1.318	0.000	100.000	54	29.907	0.000	100.000
9	0.067	0.000	0.000	32	1.510	0.000	100.000	55	34.255	0.000	100.000
10	0.076	0.000	0.000	33	1.729	0.000	100.000	56	39.234	0.000	100.000
11	0.087	0.000	0.000	34	1.981	0.000	100.000	57	44.938	0.000	100.000
12	0.100	0.000	0.000	35	2.269	0.000	100.000	58	51.471	0.000	100.000
13	0.115	0.000	0.000	36	2.599	0.000	100.000	59	58.953	0.000	100.000
14	0.131	0.134	0.134	37	2.976	0.000	100.000	60	67.523	0.000	100.000
15	0.150	0.293	0.427	38	3.409	0.000	100.000	61	77.339	0.000	100.000
16	0.172	0.624	1.051	39	3.905	0.000	100.000	62	88.583	0.000	100.000
17	0.197	1.544	2.595	40	4.472	0.000	100.000	63	100.000	0.000	100.000
18	0.226	3.402	5.997	41	5.122	0.000	100.000				
19	0.259	7.512	13.508	42	5.867	0.000	100.000				
20	0.296	13.150	26.658	43	6.720	0.000	100.000				
21	0.339	19.983	46.642	44	7.697	0.000	100.000				
22	0.389	22.921	69.562	45	8.816	0.000	100.000				
23	0.445	15.866	85.428	46	10.097	0.000	100.000				

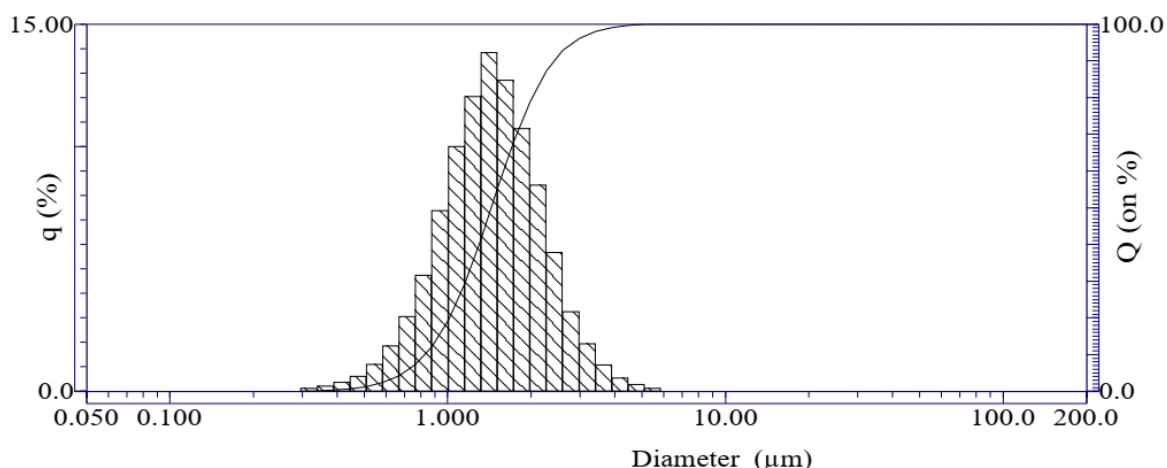
**Hình 13. Phân bố các hạt chế phẩm S10LA**



Filename :ORe  
 ID# :198001040221025  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :DI WATER  
 S.P. Area : 91072(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 0.6911(μm)  
 Diameter on % :  
 (1)5.000 (%) - 0.4282(μm)  
 (2)10.00 (%) - 0.4779(μm)  
 (3)20.00 (%) - 0.5449(μm)  
 (4)30.00 (%) - 0.5987(μm)  
 (5)40.00 (%) - 0.6442(μm)  
 (6)60.00 (%) - 0.7391(μm)  
 (7)70.00 (%) - 0.7962(μm)  
 (8)80.00 (%) - 0.8649(μm)  
 (9)90.00 (%) - 0.9713(μm)  
 (10)95.00 (%) - 1.0679(μm)  
 Mean : 0.7112(μm)  
 Mode : 0.7107(μm)

No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %
1	0.051	0.000	0.000	24	1.151	5.004	97.759	47	26.111	0.000	100.000
2	0.058	0.000	0.000	25	1.318	1.594	99.352	48	29.907	0.000	100.000
3	0.067	0.000	0.000	26	1.510	0.515	99.868	49	34.255	0.000	100.000
4	0.076	0.000	0.000	27	1.729	0.132	100.000	50	39.234	0.000	100.000
5	0.087	0.000	0.000	28	1.981	0.000	100.000	51	44.938	0.000	100.000
6	0.100	0.000	0.000	29	2.269	0.000	100.000	52	51.471	0.000	100.000
7	0.115	0.000	0.000	30	2.599	0.000	100.000	53	58.953	0.000	100.000
8	0.131	0.000	0.000	31	2.976	0.000	100.000	54	67.523	0.000	100.000
9	0.150	0.000	0.000	32	3.409	0.000	100.000	55	77.339	0.000	100.000
10	0.172	0.000	0.000	33	3.905	0.000	100.000	56	88.583	0.000	100.000
11	0.197	0.000	0.000	34	4.472	0.000	100.000	57	101.460	0.000	100.000
12	0.226	0.000	0.000	35	5.122	0.000	100.000	58	116.210	0.000	100.000
13	0.259	0.121	0.121	36	5.867	0.000	100.000	59	133.103	0.000	100.000
14	0.296	0.283	0.405	37	6.720	0.000	100.000	60	152.453	0.000	100.000
15	0.339	0.643	1.047	38	7.697	0.000	100.000	61	174.616	0.000	100.000
16	0.389	1.517	2.565	39	8.816	0.000	100.000	62	200.000	0.000	100.000
17	0.445	3.404	5.969	40	10.097	0.000	100.000				
18	0.510	7.683	13.652	41	11.565	0.000	100.000				
19	0.584	12.927	26.579	42	13.246	0.000	100.000				
20	0.669	18.510	45.089	43	15.172	0.000	100.000				
21	0.766	20.226	65.314	44	17.377	0.000	100.000				
22	0.877	16.412	81.727	45	19.904	0.000	100.000				
23	1.005	11.028	92.755	46	22.797	0.000	100.000				

**Hình 14. Phân bố các hạt chế phẩm S10SA**



**Diameter (μm)**

Filename :NHU OASh  
 ID# :198001040202023  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :D.I WATER  
 S.P. Area : 46246(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 1.4337(μm)  
 Diameter on % :  
 (1)5.000 (%) - 0.6920(μm)  
 (2)10.00 (%) - 0.8280(μm)  
 (3)20.00 (%) - 1.0130(μm)  
 (4)30.00 (%) - 1.1587(μm)  
 (5)40.00 (%) - 1.2970(μm)  
 (6)60.00 (%) - 1.5880(μm)  
 (7)70.00 (%) - 1.7739(μm)  
 (8)80.00 (%) - 2.0219(μm)  
 (9)90.00 (%) - 2.4291(μm)  
 (10)95.00 (%) - 2.8471(μm)  
 Mean : 1.5575(μm)  
 Mode : 1.4155(μm)

No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %
1	0.051	0.000	0.000	24	1.151	9.998	29.401	47	26.111	0.000	100.000
2	0.058	0.000	0.000	25	1.318	12.039	41.440	48	29.907	0.000	100.000
3	0.067	0.000	0.000	26	1.510	13.837	55.278	49	34.255	0.000	100.000
4	0.076	0.000	0.000	27	1.729	12.712	67.990	50	39.234	0.000	100.000
5	0.087	0.000	0.000	28	1.981	10.733	78.723	51	44.938	0.000	100.000
6	0.100	0.000	0.000	29	2.269	8.428	87.151	52	51.471	0.000	100.000
7	0.115	0.000	0.000	30	2.599	5.663	92.814	53	58.953	0.000	100.000
8	0.131	0.000	0.000	31	2.976	3.247	96.061	54	67.523	0.000	100.000
9	0.150	0.000	0.000	32	3.409	1.937	97.998	55	77.339	0.000	100.000
10	0.172	0.000	0.000	33	3.905	1.067	99.065	56	88.583	0.000	100.000
11	0.197	0.000	0.000	34	4.472	0.539	99.604	57	101.460	0.000	100.000
12	0.226	0.000	0.000	35	5.122	0.274	99.878	58	116.210	0.000	100.000
13	0.259	0.000	0.000	36	5.867	0.122	100.000	59	133.103	0.000	100.000
14	0.296	0.000	0.000	37	6.720	0.000	100.000	60	152.453	0.000	100.000
15	0.339	0.122	0.122	38	7.697	0.000	100.000	61	174.616	0.000	100.000
16	0.389	0.202	0.324	39	8.816	0.000	100.000	62	200.000	0.000	100.000
17	0.445	0.358	0.682	40	10.097	0.000	100.000				
18	0.510	0.610	1.293	41	11.565	0.000	100.000				
19	0.584	1.089	2.382	42	13.246	0.000	100.000				
20	0.669	1.853	4.235	43	15.172	0.000	100.000				
21	0.766	3.042	7.277	44	17.377	0.000	100.000				
22	0.877	4.743	12.019	45	19.904	0.000	100.000				
23	1.005	7.384	19.403	46	22.797	0.000	100.000				

**Hình 15. Phân bố các hạt chế phẩm S100A**



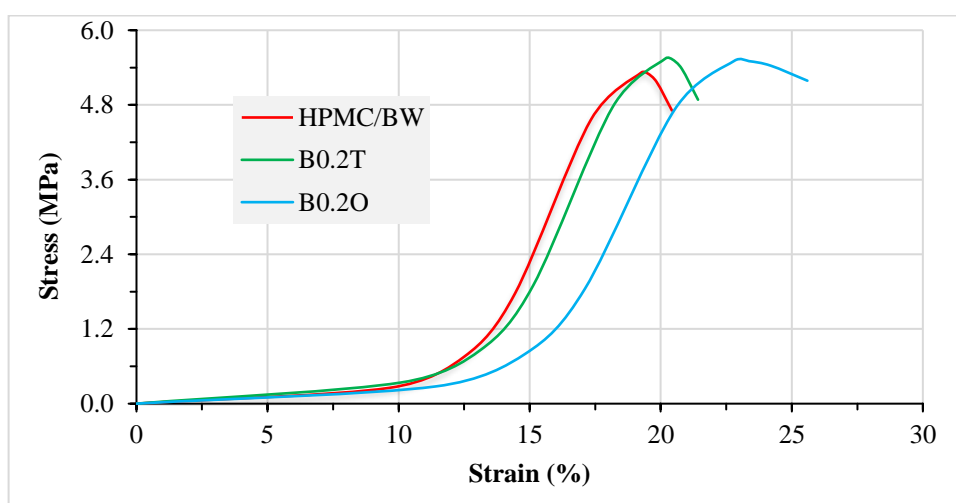
### PHỤ LỤC 3: TÍNH NĂNG MÀNG TỔ HỢP TRÊN HPMC/BW/TINH DẦU

**Bảng 19. WVP các màng HPMC/BW theo tinh dầu**

CT	Bề dày màng (mm)	WVP ( g.mm/ngày.m <sup>2</sup> .kPa)		
		Ngày 1	Ngày 4	Ngày 7
HPMC/BW	0.1073±0.0038	6.5068±0.0004	22.5839±0.0002	39.5693±0.0010
B0.1O	0.1067±0.0058	5.9873±0.0003	22.9983±0.0001	44.9191±0.004
B0.2O	0.1045±0.0040	3.9911±0.0002	21.9705±0.0002	36.6512±0.0005
B0.3O	0.1084±0.0044	2.4508±0.0010	19.9079±0.0007	37.0560±0.0009
B0.1T	0.1048±0.0035	2.0800±0.0001	15.8918±0.0003	40.0463±0.004
B0.2T	0.1033±0.0038	7.2702±0.0003	18.1003±0.0001	36.8290±0.004
B0.3T	0.1100±0.0030	6.9982±0.004	21.9703±0.0001	38.9290±0.0003

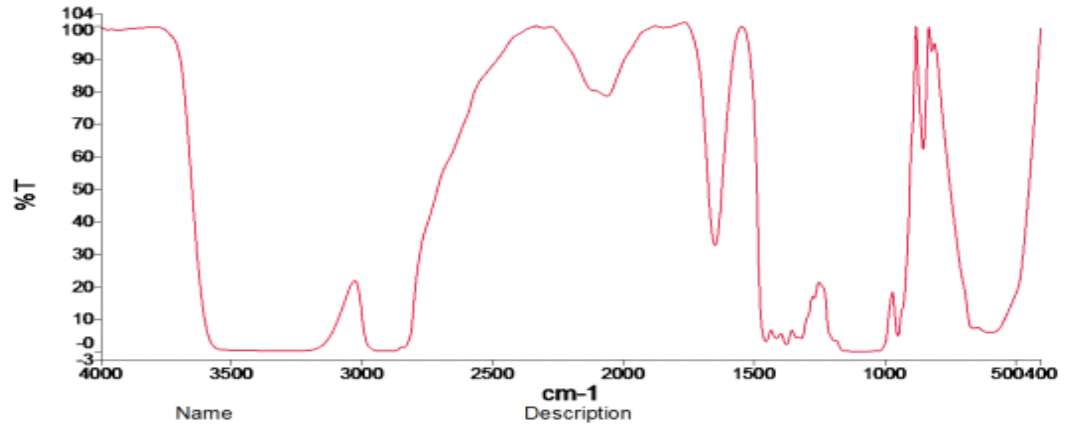
**Bảng 20. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo tinh dầu**

CT	TS (MPa)	EB (%)	EM (MPa)
HPMC/BW	5.3188 ± 0.3718	19.2636 ± 0.4826	131.0067 ± 1.4706
B0.1O	4.4124 ± 0.2619	20.0940 ± 0.4011	97.6927 ± 1.2867
B0.2O	5.5098 ± 0.1489	22.8121 ± 0.2308	122.0234 ± 1.2877
B0.3O	7.1666 ± 0.2632	18.2576 ± 0.4738	267.6108 ± 1.0479
B0.1T	5.9988 ± 0.2925	23.1257 ± 0.0991	137.7234 ± 1.1595
B0.2T	5.5472 ± 0.2340	20.1847 ± 0.3302	167.8737 ± 1.0953
B0.3T	5.5283 ± 0.1404	15.2152 ± 0.5805	255.6612 ± 1.1699



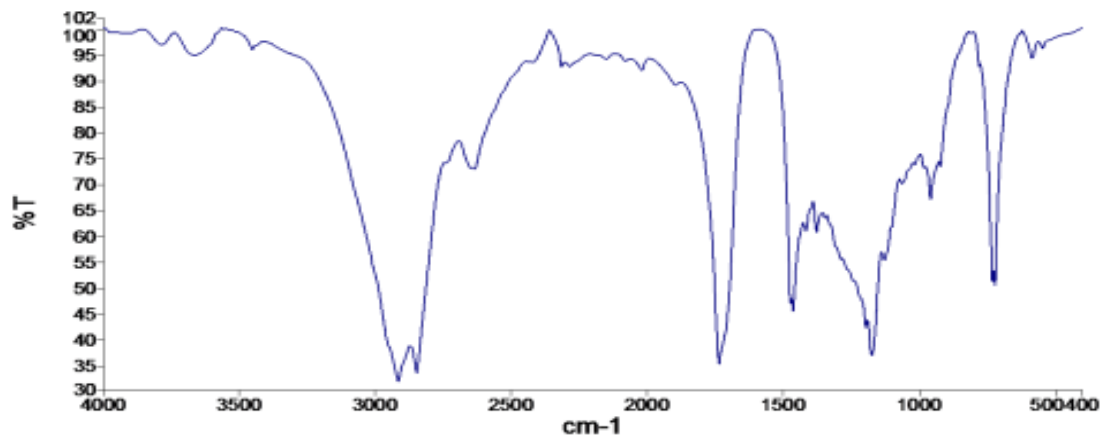
**Hình 16. Giảm đồ ứng suất – biến dạng màng HPMC/BW theo tinh dầu**

**Spectrum**



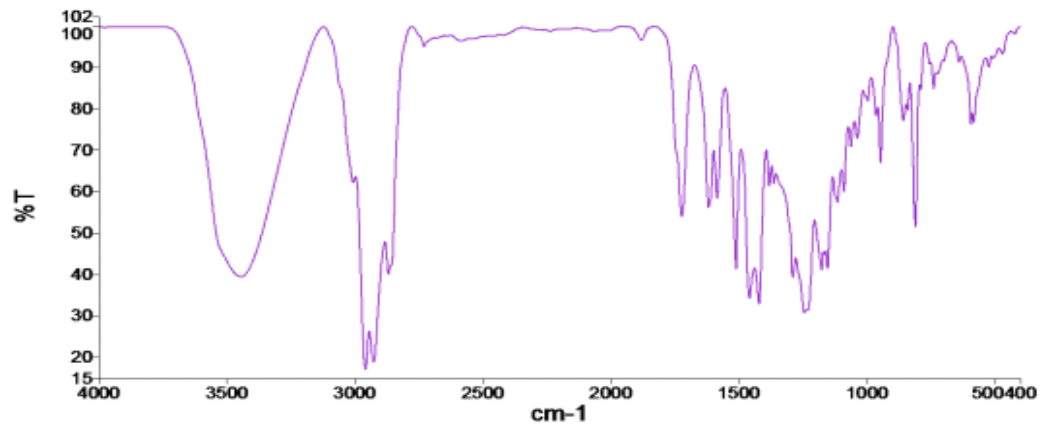
**Hình 17. FTIR của HPMC**

**Spectrum**

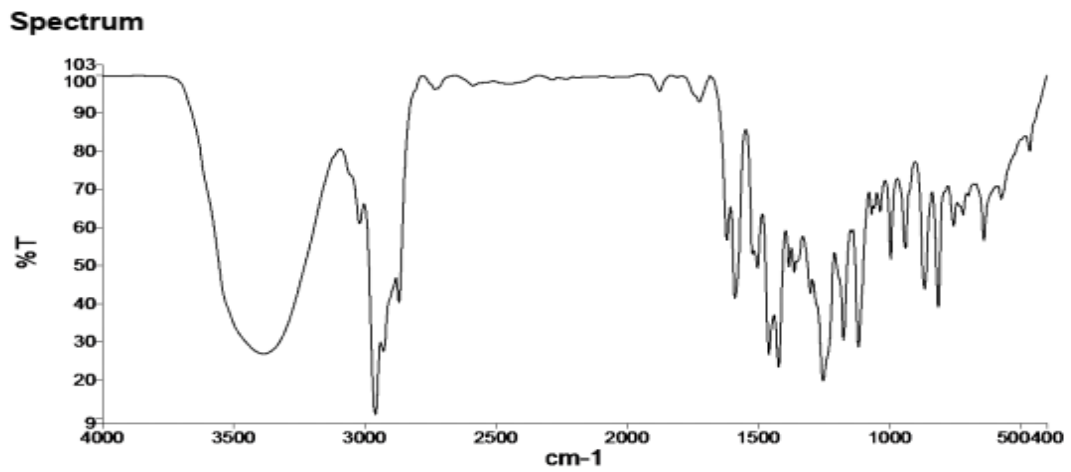


**Hình 18. FTIR của BW**

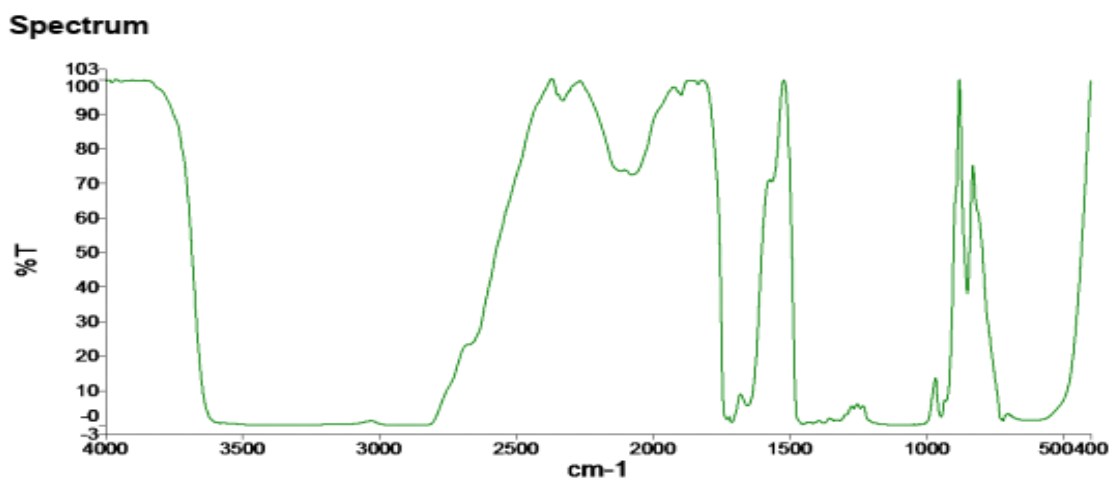
**Spectrum**



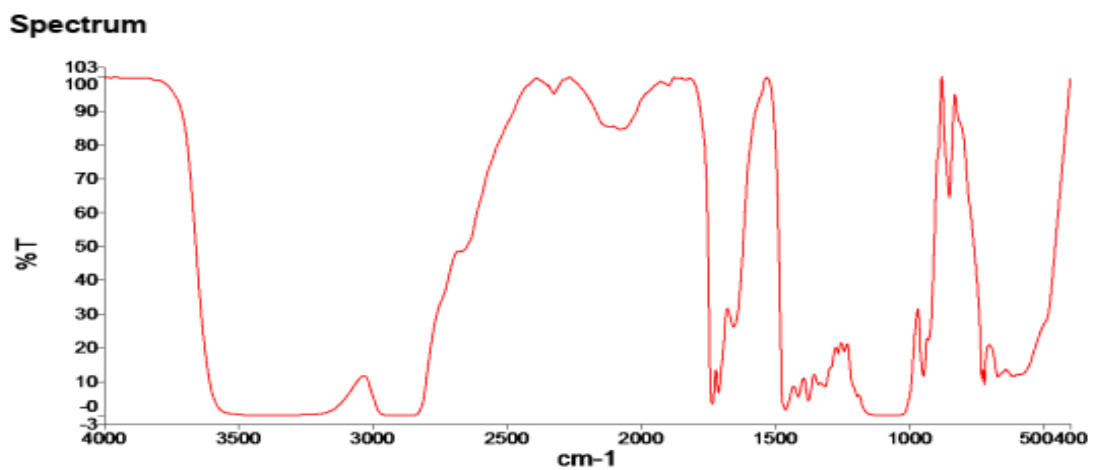
**Hình 19. FTIR của Oregano**



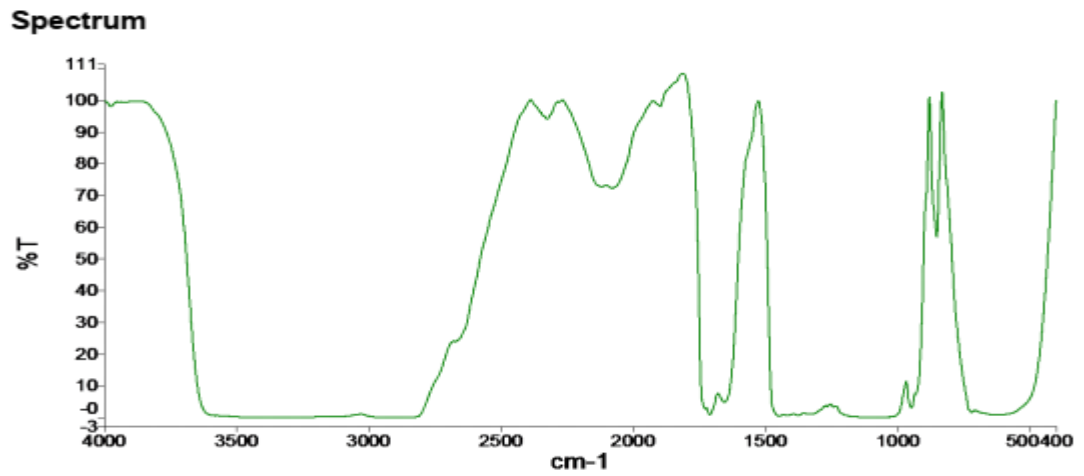
**Hình 20. FTIR của Thymol**



**Hình 21. FTIR của HPMC/BW**



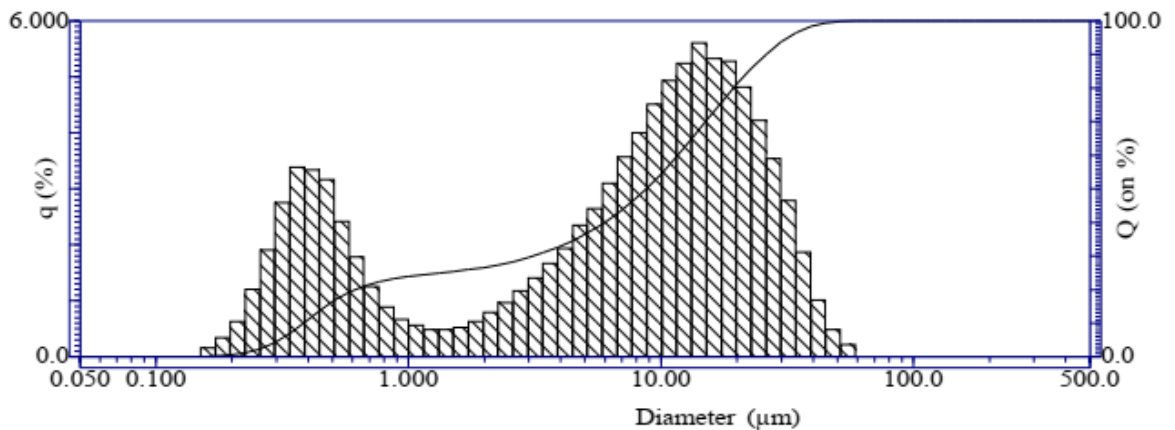
**Hình 22. FTIR của B0.2O**



**Hình 23. FTIR của B0.2T**

**Bảng 21. Phân bố các hạt chế phẩm và độ nhớt HPMC/BW theo tinh dầu**

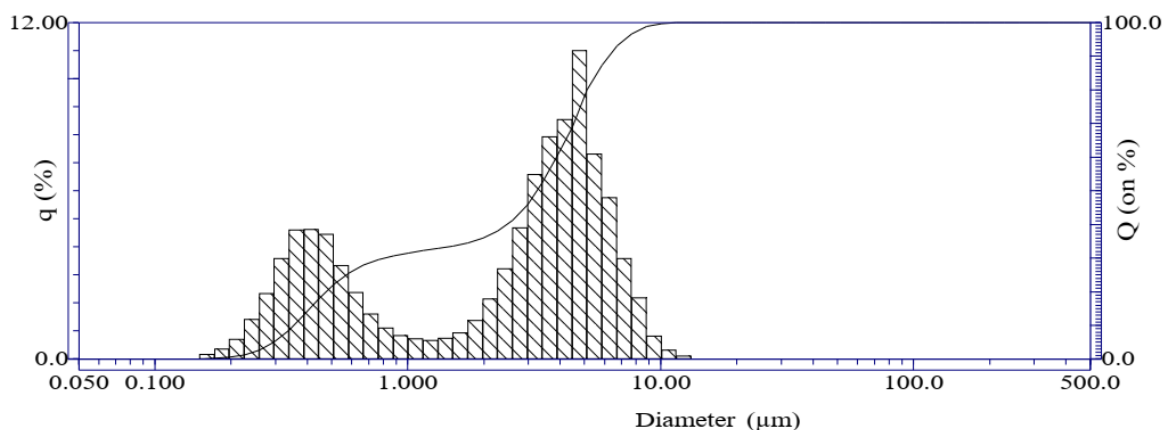
CT	Độ nhớt (cP)	Median ( $\mu\text{m}$ )	Mean ( $\mu\text{m}$ )	Mode ( $\mu\text{m}$ )
HPMC/BW	300	3.8489	5.9411	0.4165
B0.2O	294	3.2393	3.1673	4.7502
B0.2T	280	4.3165	5.6210	8.2914



Filename : MAU 3  
 ID# : 198001040320188  
 Circulation Speed : 5  
 Ultra sonic : 01:00 (3)  
 Dispersant : D.I WATER  
 S.P. Area : 42705(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup>)  
 Median : 8.7689(µm)  
 Diameter on % : (1)5.000 (%) - 0.3075(µm)  
 (2)10.00 (%) - 0.3827(µm)  
 (3)20.00 (%) - 0.6164(µm)  
 (4)30.00 (%) - 3.1265(µm)  
 (5)40.00 (%) - 6.0003(µm)  
 (6)60.00 (%) - 11.6860(µm)  
 (7)70.00 (%) - 15.0106(µm)  
 (8)80.00 (%) - 19.3798(µm)  
 (9)90.00 (%) - 26.0504(µm)  
 (10)95.00 (%) - 31.9949(µm)  
 Mean : 11.0964(µm)  
 Mode : 14.1907(µm)

No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %
1	0.051	0.000	0.000	26	1.510	0.480	25.399	51	44.938	1.017	99.293
2	0.058	0.000	0.000	27	1.729	0.527	25.926	52	51.471	0.488	99.782
3	0.067	0.000	0.000	28	1.981	0.629	26.555	53	58.953	0.218	100.000
4	0.076	0.000	0.000	29	2.269	0.791	27.346	54	67.523	0.000	100.000
5	0.087	0.000	0.000	30	2.599	0.968	28.314	55	77.339	0.000	100.000
6	0.100	0.000	0.000	31	2.976	1.175	29.489	56	88.583	0.000	100.000
7	0.115	0.000	0.000	32	3.409	1.408	30.897	57	101.460	0.000	100.000
8	0.131	0.000	0.000	33	3.905	1.662	32.559	58	116.210	0.000	100.000
9	0.150	0.000	0.000	34	4.472	1.938	34.497	59	133.103	0.000	100.000
10	0.172	0.163	0.163	35	5.122	2.347	36.844	60	152.453	0.000	100.000
11	0.197	0.338	0.501	36	5.867	2.643	39.487	61	174.616	0.000	100.000
12	0.226	0.631	1.132	37	6.720	3.100	42.587	62	200.000	0.000	100.000
13	0.259	1.206	2.338	38	7.697	3.571	46.158	63	229.075	0.000	100.000
14	0.296	1.902	4.240	39	8.816	3.999	50.156	64	262.376	0.000	100.000
15	0.339	2.754	6.994	40	10.097	4.512	54.668	65	300.518	0.000	100.000
16	0.389	3.383	10.377	41	11.565	4.930	59.598	66	344.206	0.000	100.000
17	0.445	3.333	13.711	42	13.246	5.239	64.837	67	394.244	0.000	100.000
18	0.510	3.166	16.876	43	15.172	5.603	70.441	68	451.556	0.000	100.000
19	0.584	2.414	19.290	44	17.377	5.323	75.764	69	500.000	0.000	100.000
20	0.669	1.779	21.069	45	19.904	5.272	81.036				
21	0.766	1.255	22.324	46	22.797	4.818	85.854				
22	0.877	0.886	23.210	47	26.111	4.219	90.072				
23	1.005	0.666	23.875	48	29.907	3.539	93.611				
24	1.151	0.559	24.434	49	34.255	2.794	96.405				
25	1.318	0.485	24.919	50	39.234	1.872	98.277				

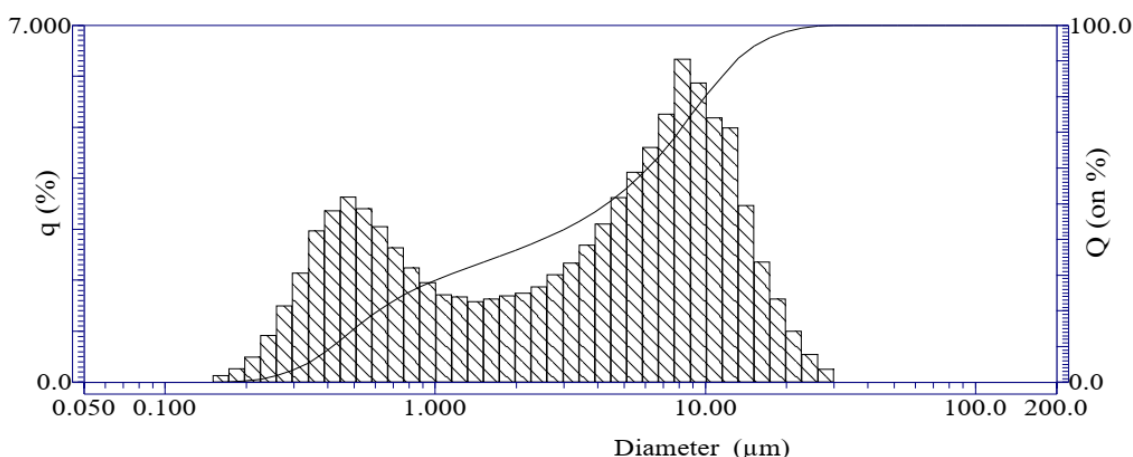
**Hình 24. Phân bố các hạt chế phẩm HPMC/BW**



Filename : MAU 5  
 ID# : 198001040401192  
 Circulation Speed : 5  
 Ultra sonic : 01:00 (3)  
 Dispersant : D.I WATER  
 S.P. Area : 58875(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 3.2393(µm)  
 Diameter on % : (1)5.000 (%) - 0.2965(µm)  
 (2)10.00 (%) - 0.3541(µm)  
 (3)20.00 (%) - 0.4764(µm)  
 (4)30.00 (%) - 0.8121(µm)  
 (5)40.00 (%) - 2.4674(µm)  
 (6)60.00 (%) - 3.8777(µm)  
 (7)70.00 (%) - 4.5311(µm)  
 (8)80.00 (%) - 5.1288(µm)  
 (9)90.00 (%) - 6.2614(µm)  
 (10)95.00 (%) - 7.2512(µm)  
 Mean : 3.1673(µm)  
 Mode : 4.7502(µm)

No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(µm)	q (%)	Upper %
1	0.051	0.000	0.000	26	1.510	0.732	33.577	51	44.938	0.000	100.000
2	0.058	0.000	0.000	27	1.729	0.937	34.514	52	51.471	0.000	100.000
3	0.067	0.000	0.000	28	1.981	1.364	35.878	53	58.953	0.000	100.000
4	0.076	0.000	0.000	29	2.269	2.136	38.014	54	67.523	0.000	100.000
5	0.087	0.000	0.000	30	2.599	3.211	41.225	55	77.339	0.000	100.000
6	0.100	0.000	0.000	31	2.976	4.668	45.892	56	88.583	0.000	100.000
7	0.115	0.000	0.000	32	3.409	6.584	52.476	57	101.460	0.000	100.000
8	0.131	0.000	0.000	33	3.905	7.927	60.403	58	116.210	0.000	100.000
9	0.150	0.000	0.000	34	4.472	8.535	68.939	59	133.103	0.000	100.000
10	0.172	0.165	0.165	35	5.122	10.993	79.931	60	152.453	0.000	100.000
11	0.197	0.361	0.525	36	5.867	7.314	87.245	61	174.616	0.000	100.000
12	0.226	0.703	1.228	37	6.720	5.746	92.991	62	200.000	0.000	100.000
13	0.259	1.409	2.637	38	7.697	3.582	96.574	63	229.075	0.000	100.000
14	0.296	2.338	4.974	39	8.816	2.188	98.762	64	262.376	0.000	100.000
15	0.339	3.579	8.553	40	10.097	0.815	99.577	65	300.518	0.000	100.000
16	0.389	4.590	13.144	41	11.565	0.320	99.897	66	344.206	0.000	100.000
17	0.445	4.627	17.771	42	13.246	0.103	100.000	67	394.244	0.000	100.000
18	0.510	4.442	22.213	43	15.172	0.000	100.000	68	451.556	0.000	100.000
19	0.584	3.324	25.537	44	17.377	0.000	100.000	69	500.000	0.000	100.000
20	0.669	2.378	27.915	45	19.904	0.000	100.000				
21	0.766	1.609	29.524	46	22.797	0.000	100.000				
22	0.877	1.105	30.628	47	26.111	0.000	100.000				
23	1.005	0.828	31.456	48	29.907	0.000	100.000				
24	1.151	0.725	32.181	49	34.255	0.000	100.000				
25	1.318	0.664	32.845	50	39.234	0.000	100.000				

**Hình 25. Phân bố các hạt chế phẩm B0.20**



Filename :SA-GLY-SAP  
 ID# :198001040129020  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :D.I WATER  
 S.P. Area : 48205(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 4.3165(μm)  
 Diameter on %  
 : (1)5.000 (%) - 0.3301(μm)  
 : (2)10.00 (%) - 0.4145(μm)  
 : (3)20.00 (%) - 0.6161(μm)  
 : (4)30.00 (%) - 1.1162(μm)  
 : (5)40.00 (%) - 2.4905(μm)  
 : (6)60.00 (%) - 6.1241(μm)  
 : (7)70.00 (%) - 7.9656(μm)  
 : (8)80.00 (%) - 9.9590(μm)  
 : (9)90.00 (%) - 12.9762(μm)  
 : (10)95.00 (%) - 15.8684(μm)  
 Mean : 5.6210(μm)  
 Mode : 8.2914(μm)

No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %
1	0.051	0.000	0.000	24	1.151	1.717	30.388	47	26.111	0.541	99.750
2	0.058	0.000	0.000	25	1.318	1.669	32.057	48	29.907	0.250	100.000
3	0.067	0.000	0.000	26	1.510	1.583	33.640	49	34.255	0.000	100.000
4	0.076	0.000	0.000	27	1.729	1.634	35.274	50	39.234	0.000	100.000
5	0.087	0.000	0.000	28	1.981	1.691	36.965	51	44.938	0.000	100.000
6	0.100	0.000	0.000	29	2.269	1.750	38.715	52	51.471	0.000	100.000
7	0.115	0.000	0.000	30	2.599	1.871	40.586	53	58.953	0.000	100.000
8	0.131	0.000	0.000	31	2.976	2.105	42.690	54	67.523	0.000	100.000
9	0.150	0.000	0.000	32	3.409	2.332	45.023	55	77.339	0.000	100.000
10	0.172	0.130	0.130	33	3.905	2.685	47.708	56	88.583	0.000	100.000
11	0.197	0.262	0.392	34	4.472	3.102	50.809	57	101.460	0.000	100.000
12	0.226	0.487	0.879	35	5.122	3.616	54.425	58	116.210	0.000	100.000
13	0.259	0.918	1.798	36	5.867	4.121	58.546	59	133.103	0.000	100.000
14	0.296	1.498	3.296	37	6.720	4.599	63.145	60	152.453	0.000	100.000
15	0.339	2.135	5.431	38	7.697	5.253	68.398	61	174.616	0.000	100.000
16	0.389	2.972	8.403	39	8.816	6.332	74.730	62	200.000	0.000	100.000
17	0.445	3.356	11.759	40	10.097	5.865	80.595				
18	0.510	3.633	15.392	41	11.565	5.178	85.773				
19	0.584	3.398	18.790	42	13.246	4.982	90.756				
20	0.669	3.052	21.842	43	15.172	3.466	94.222				
21	0.766	2.636	24.478	44	17.377	2.352	96.574				
22	0.877	2.246	26.724	45	19.904	1.632	98.206				
23	1.005	1.948	28.671	46	22.797	1.002	99.208				

**Hình 26. Phân bố các hạt chế phẩm B0.2T**

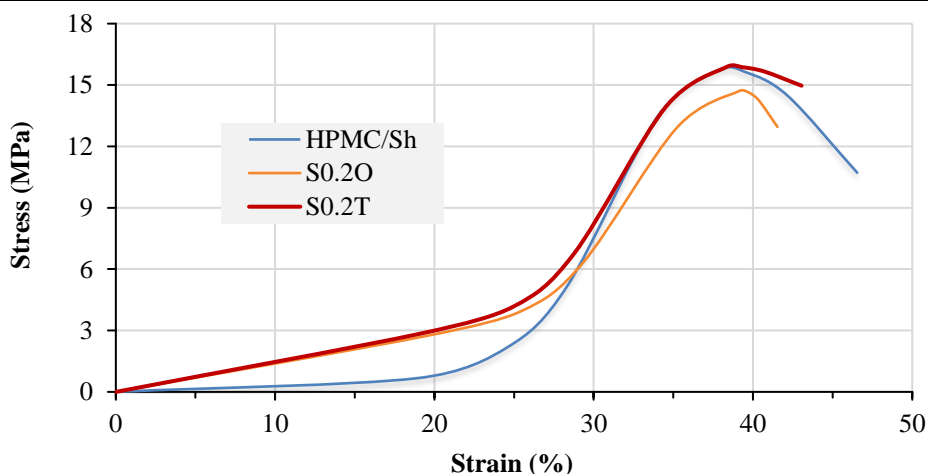
### PHỤ LỤC 3: TÍNH NĂNG MÀNG TỔ HỢP TRÊN HPMC/SH/TINH DẦU

**Bảng 22. WVP các màng HPMC/Sh theo tinh dầu**

Công thức	Bề dày (mm)	WVP (g.mm/m <sup>2</sup> .day.kPa)		
		Ngày 1	Ngày 4	Ngày 7
HPMC/Sh	0.067 ± 0.004	9.25 ± 0.09	11.43 ± 0.13	7.77 ± 0.16
S0.1O	0.067 ± 0.005	13.18 ± 0.05	17.55 ± 0.07	13.67 ± 0.09
S0.2O	0.064 ± 0.003	6.51 ± 0.03	6.73 ± 0.05	4.12 ± 0.07
S0.3O	0.053 ± 0.006	7.69 ± 0.06	5.73 ± 0.08	5.71 ± 0.09
S0.1T	0.062 ± 0.004	5.85 ± 0.07	7.78 ± 0.09	4.55 ± 0.01
S0.2T	0.060 ± 0.003	5.08 ± 0.04	5.88 ± 0.06	4.20 ± 0.07
S0.3T	0.063 ± 0.007	5.28 ± 0.05	6.09 ± 0.08	6.96 ± 0.09

**Bảng 23. Tính chất cơ lý của các màng HPMC/Sh theo tinh dầu**

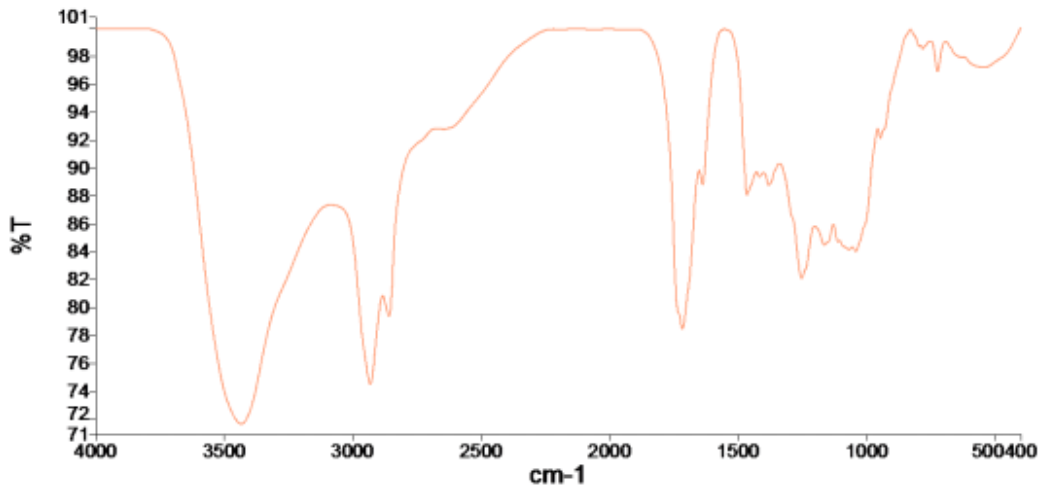
CT	TS (MPa)	EB (%)	EM.10 <sup>-2</sup> (MPa)
HPMC/Sh	15.72 ± 0.46	37.80 ± 0.57	1.7 ± 0.03
S0.1O	15.92 ± 2.29	36.53 ± 1.20	5.3 ± 0.01
S0.2O	14.71 ± 1.57	39.14 ± 0.34	7.0 ± 0.02
S0.3O	22.10 ± 2.40	31.35 ± 0.65	2.3 ± 0.06
S0.1T	16.83 ± 2.01	35.29 ± 0.86	3.7 ± 0.01
S0.2T	15.89 ± 1.69	38.37 ± 0.54	7.5 ± 0.03
S0.3T	15.58 ± 2.23	28.56 ± 1.06	2.4 ± 0.09



**Hình 27. Giảm đồ ứng suất – biến dạng màng HPMC/Sh theo tinh dầu**

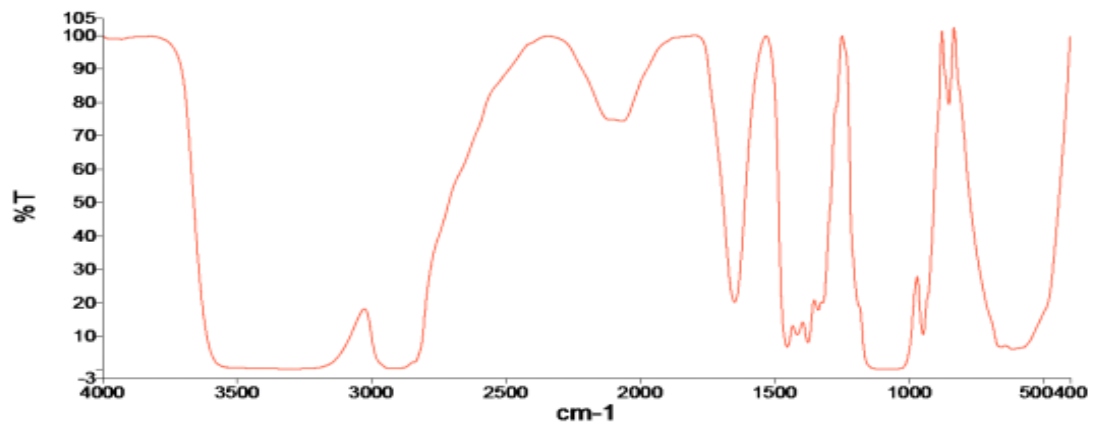


**Spectrum**



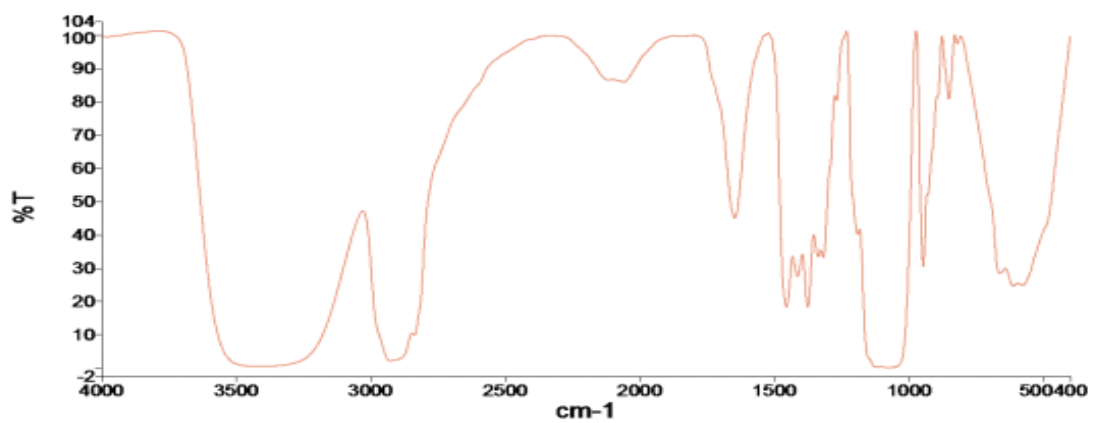
**Hình 28. FTIR của Sh**

**Spectrum**

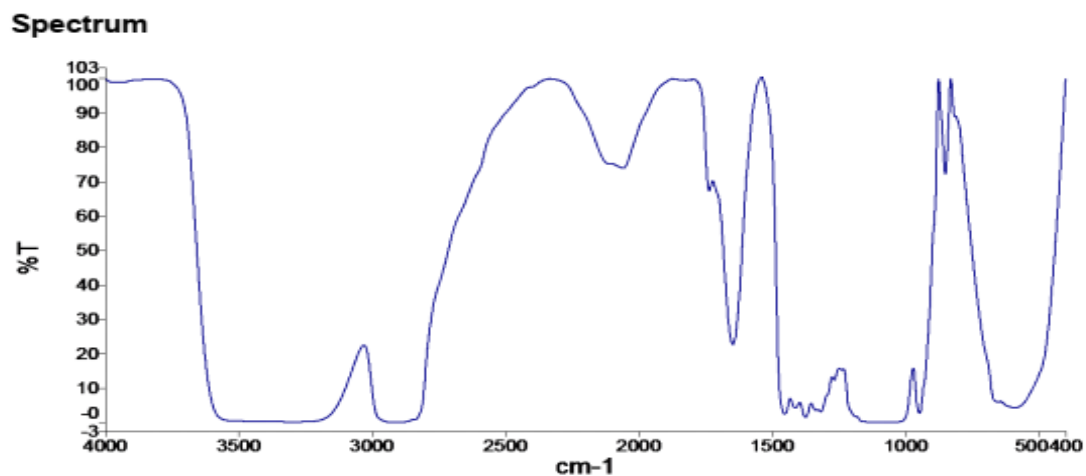


**Hình 29. FTIR của HPMC/Sh**

**Spectrum**



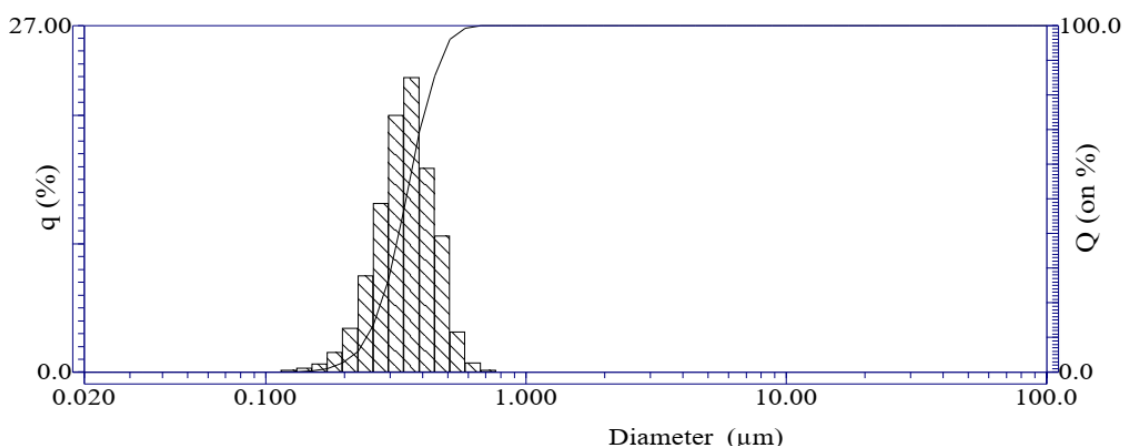
**Hình 30. FTIR của S0.2O**



**Hình 31. FTIR của S0.2T**

**Bảng 24. Phân bố các hạt chế phẩm và độ nhớt HPMC/Sh theo tinh dầu**

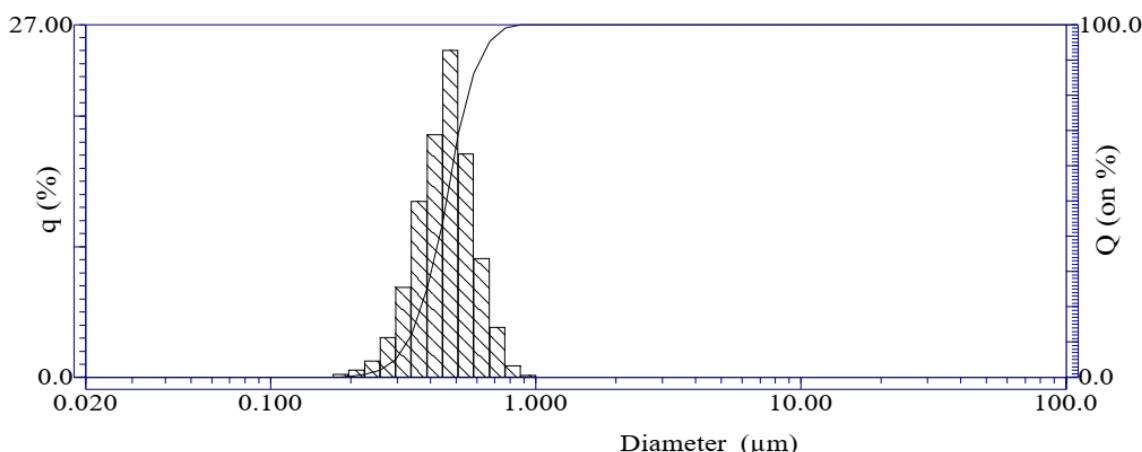
CT	Độ nhớt (cP)	Median ( $\mu\text{m}$ )	Mean ( $\mu\text{m}$ )	Mode ( $\mu\text{m}$ )
HPMC/Sh	200	0.3461	0.3517	0.3587
S0.2O	294	0.4598	0.4659	0.4744
S0.2T	280	0.3659	0.3729	0.3661



Filename :CT2  
 ID# :198001040535258  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :D.I WATER  
 S.P. Area : 1.8228E+5(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 0.3461(μm)  
 Diameter on % : (1)5.000 (%) - 0.2170(μm)  
 (2)10.00 (%) - 0.2427(μm)  
 (3)20.00 (%) - 0.2765(μm)  
 (4)30.00 (%) - 0.3030(μm)  
 (5)40.00 (%) - 0.3243(μm)  
 (6)60.00 (%) - 0.3672(μm)  
 (7)70.00 (%) - 0.3900(μm)  
 (8)80.00 (%) - 0.4249(μm)  
 (9)90.00 (%) - 0.4719(μm)  
 (10)95.00 (%) - 0.5032(μm)  
 Mean : 0.3517(μm)  
 Mode : 0.3587(μm)

No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %
1	0.022	0.000	0.000	24	0.510	10.590	96.018	47	11.565	0.000	100.000
2	0.026	0.000	0.000	25	0.584	3.121	99.139	48	13.246	0.000	100.000
3	0.029	0.000	0.000	26	0.669	0.728	99.866	49	15.172	0.000	100.000
4	0.034	0.000	0.000	27	0.766	0.134	100.000	50	17.377	0.000	100.000
5	0.039	0.000	0.000	28	0.877	0.000	100.000	51	19.904	0.000	100.000
6	0.044	0.000	0.000	29	1.005	0.000	100.000	52	22.797	0.000	100.000
7	0.051	0.000	0.000	30	1.151	0.000	100.000	53	26.111	0.000	100.000
8	0.058	0.000	0.000	31	1.318	0.000	100.000	54	29.907	0.000	100.000
9	0.067	0.000	0.000	32	1.510	0.000	100.000	55	34.255	0.000	100.000
10	0.076	0.000	0.000	33	1.729	0.000	100.000	56	39.234	0.000	100.000
11	0.087	0.000	0.000	34	1.981	0.000	100.000	57	44.938	0.000	100.000
12	0.100	0.000	0.000	35	2.269	0.000	100.000	58	51.471	0.000	100.000
13	0.115	0.000	0.000	36	2.599	0.000	100.000	59	58.953	0.000	100.000
14	0.131	0.134	0.134	37	2.976	0.000	100.000	60	67.523	0.000	100.000
15	0.150	0.293	0.427	38	3.409	0.000	100.000	61	77.339	0.000	100.000
16	0.172	0.624	1.051	39	3.905	0.000	100.000	62	88.583	0.000	100.000
17	0.197	1.544	2.595	40	4.472	0.000	100.000	63	100.000	0.000	100.000
18	0.226	3.402	5.997	41	5.122	0.000	100.000				
19	0.259	7.512	13.508	42	5.867	0.000	100.000				
20	0.296	13.150	26.658	43	6.720	0.000	100.000				
21	0.339	19.983	46.642	44	7.697	0.000	100.000				
22	0.389	22.921	69.562	45	8.816	0.000	100.000				
23	0.445	15.866	85.428	46	10.097	0.000	100.000				

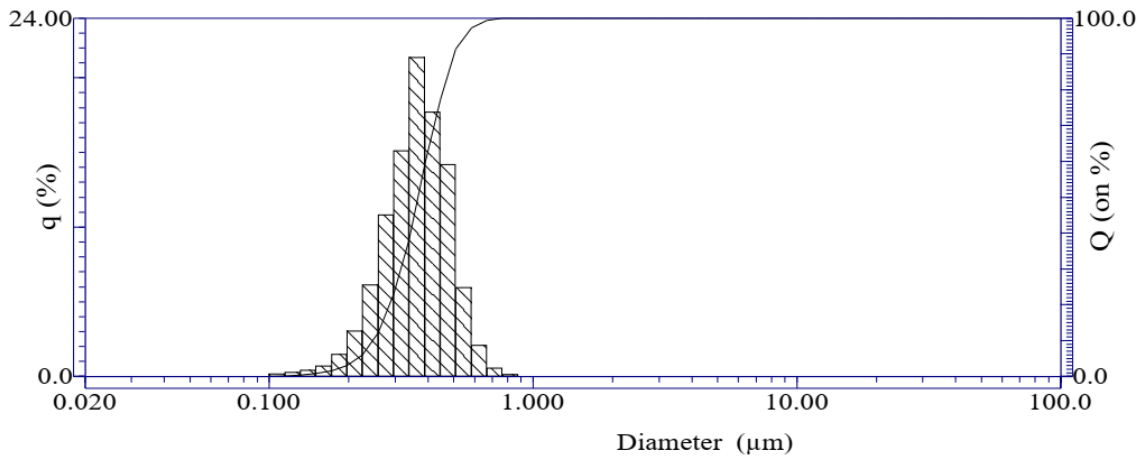
**Hình 32. Phân bố các hạt chế phẩm HPMC/Sh**



Filename :CT1 (DO LAI)  
 ID# :198001040127249  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :D.I WATER  
 S.P. Area : 1.3699E+5(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 0.4598(μm)  
 Diameter on % :  
 (1)5.000 (%) - 0.2956(μm)  
 (2)10.00 (%) - 0.3266(μm)  
 (3)20.00 (%) - 0.3680(μm)  
 (4)30.00 (%) - 0.4019(μm)  
 (5)40.00 (%) - 0.4323(μm)  
 (6)60.00 (%) - 0.4855(μm)  
 (7)70.00 (%) - 0.5139(μm)  
 (8)80.00 (%) - 0.5563(μm)  
 (9)90.00 (%) - 0.6190(μm)  
 (10)95.00 (%) - 0.6669(μm)  
 Mean : 0.4659(μm)  
 Mode : 0.4744(μm)

No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %
1	0.022	0.000	0.000	24	0.510	25.014	68.991	47	11.565	0.000	100.000
2	0.026	0.000	0.000	25	0.584	17.094	86.085	48	13.246	0.000	100.000
3	0.029	0.000	0.000	26	0.669	9.101	95.186	49	15.172	0.000	100.000
4	0.034	0.000	0.000	27	0.766	3.812	98.998	50	17.377	0.000	100.000
5	0.039	0.000	0.000	28	0.877	0.863	99.861	51	19.904	0.000	100.000
6	0.044	0.000	0.000	29	1.005	0.139	100.000	52	22.797	0.000	100.000
7	0.051	0.000	0.000	30	1.151	0.000	100.000	53	26.111	0.000	100.000
8	0.058	0.000	0.000	31	1.318	0.000	100.000	54	29.907	0.000	100.000
9	0.067	0.000	0.000	32	1.510	0.000	100.000	55	34.255	0.000	100.000
10	0.076	0.000	0.000	33	1.729	0.000	100.000	56	39.234	0.000	100.000
11	0.087	0.000	0.000	34	1.981	0.000	100.000	57	44.938	0.000	100.000
12	0.100	0.000	0.000	35	2.269	0.000	100.000	58	51.471	0.000	100.000
13	0.115	0.000	0.000	36	2.599	0.000	100.000	59	58.953	0.000	100.000
14	0.131	0.000	0.000	37	2.976	0.000	100.000	60	67.523	0.000	100.000
15	0.150	0.000	0.000	38	3.409	0.000	100.000	61	77.339	0.000	100.000
16	0.172	0.000	0.000	39	3.905	0.000	100.000	62	88.583	0.000	100.000
17	0.197	0.220	0.220	40	4.472	0.000	100.000	63	100.000	0.000	100.000
18	0.226	0.537	0.757	41	5.122	0.000	100.000				
19	0.259	1.229	1.986	42	5.867	0.000	100.000				
20	0.296	3.058	5.044	43	6.720	0.000	100.000				
21	0.339	6.894	11.938	44	7.697	0.000	100.000				
22	0.389	13.461	25.399	45	8.816	0.000	100.000				
23	0.445	18.578	43.977	46	10.097	0.000	100.000				

**Hình 33. Phân bố các hạt chế phẩm S0.20**



Filename :SA-Sh  
 ID# :198001040209024  
 Circulation Speed :5  
 Ultra sonic :01:00 (3)  
 Dispersant :D.I WATER  
 S.P. Area : 1.7490E+5(cm<sup>2</sup> /cm<sup>3</sup> )  
 Median : 0.3659(μm)  
 Diameter on % :  
 (1)5.000 (%) - 0.2157(μm)  
 (2)10.00 (%) - 0.2466(μm)  
 (3)20.00 (%) - 0.2854(μm)  
 (4)30.00 (%) - 0.3155(μm)  
 (5)40.00 (%) - 0.3434(μm)  
 (6)60.00 (%) - 0.3902(μm)  
 (7)70.00 (%) - 0.4213(μm)  
 (8)80.00 (%) - 0.4574(μm)  
 (9)90.00 (%) - 0.5033(μm)  
 (10)95.00 (%) - 0.5545(μm)  
 Mean : 0.3729(μm)  
 Mode : 0.3661(μm)

No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %	No.	Diameter(μm)	q (%)	Upper %
1	0.022	0.000	0.000	24	0.510	14.170	91.323	47	11.565	0.000	100.000
2	0.026	0.000	0.000	25	0.584	5.933	97.257	48	13.246	0.000	100.000
3	0.029	0.000	0.000	26	0.669	2.077	99.334	49	15.172	0.000	100.000
4	0.034	0.000	0.000	27	0.766	0.549	99.882	50	17.377	0.000	100.000
5	0.039	0.000	0.000	28	0.877	0.118	100.000	51	19.904	0.000	100.000
6	0.044	0.000	0.000	29	1.005	0.000	100.000	52	22.797	0.000	100.000
7	0.051	0.000	0.000	30	1.151	0.000	100.000	53	26.111	0.000	100.000
8	0.058	0.000	0.000	31	1.318	0.000	100.000	54	29.907	0.000	100.000
9	0.067	0.000	0.000	32	1.510	0.000	100.000	55	34.255	0.000	100.000
10	0.076	0.000	0.000	33	1.729	0.000	100.000	56	39.234	0.000	100.000
11	0.087	0.000	0.000	34	1.981	0.000	100.000	57	44.938	0.000	100.000
12	0.100	0.000	0.000	35	2.269	0.000	100.000	58	51.471	0.000	100.000
13	0.115	0.146	0.146	36	2.599	0.000	100.000	59	58.953	0.000	100.000
14	0.131	0.251	0.397	37	2.976	0.000	100.000	60	67.523	0.000	100.000
15	0.150	0.398	0.795	38	3.409	0.000	100.000	61	77.339	0.000	100.000
16	0.172	0.702	1.497	39	3.905	0.000	100.000	62	88.583	0.000	100.000
17	0.197	1.482	2.979	40	4.472	0.000	100.000	63	100.000	0.000	100.000
18	0.226	3.042	6.021	41	5.122	0.000	100.000				
19	0.259	6.124	12.145	42	5.867	0.000	100.000				
20	0.296	10.828	22.972	43	6.720	0.000	100.000				
21	0.339	15.109	38.081	44	7.697	0.000	100.000				
22	0.389	21.370	59.451	45	8.816	0.000	100.000				
23	0.445	17.703	77.153	46	10.097	0.000	100.000				

**Hình 34. Phân bố các hạt chế phẩm S0.2T**

**PHỤ LỤC 4: THĂM DÒ ỨNG DỤNG MÀNG HPMC/BW/TINH DẦU BẢO QUẢN CHANH KHÔNG HẠT**

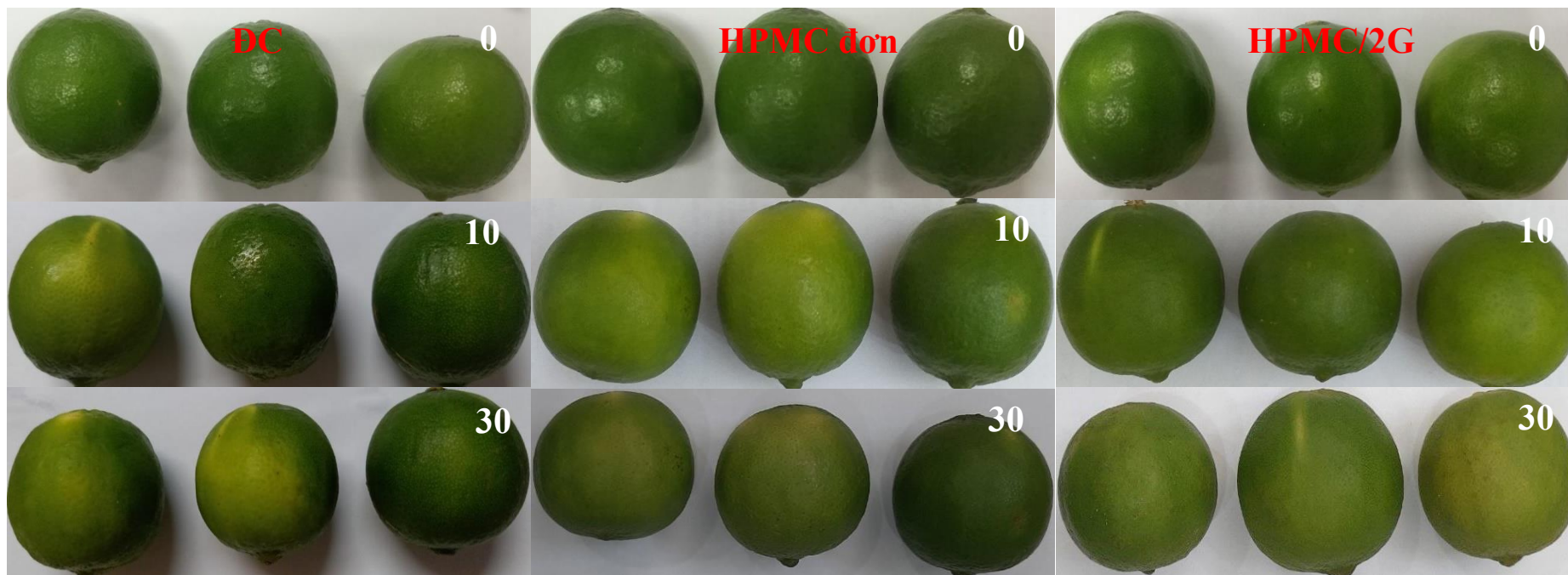


**Hình 35. Thăm dò bảo quản chanh không hạt bằng các chế phẩm**

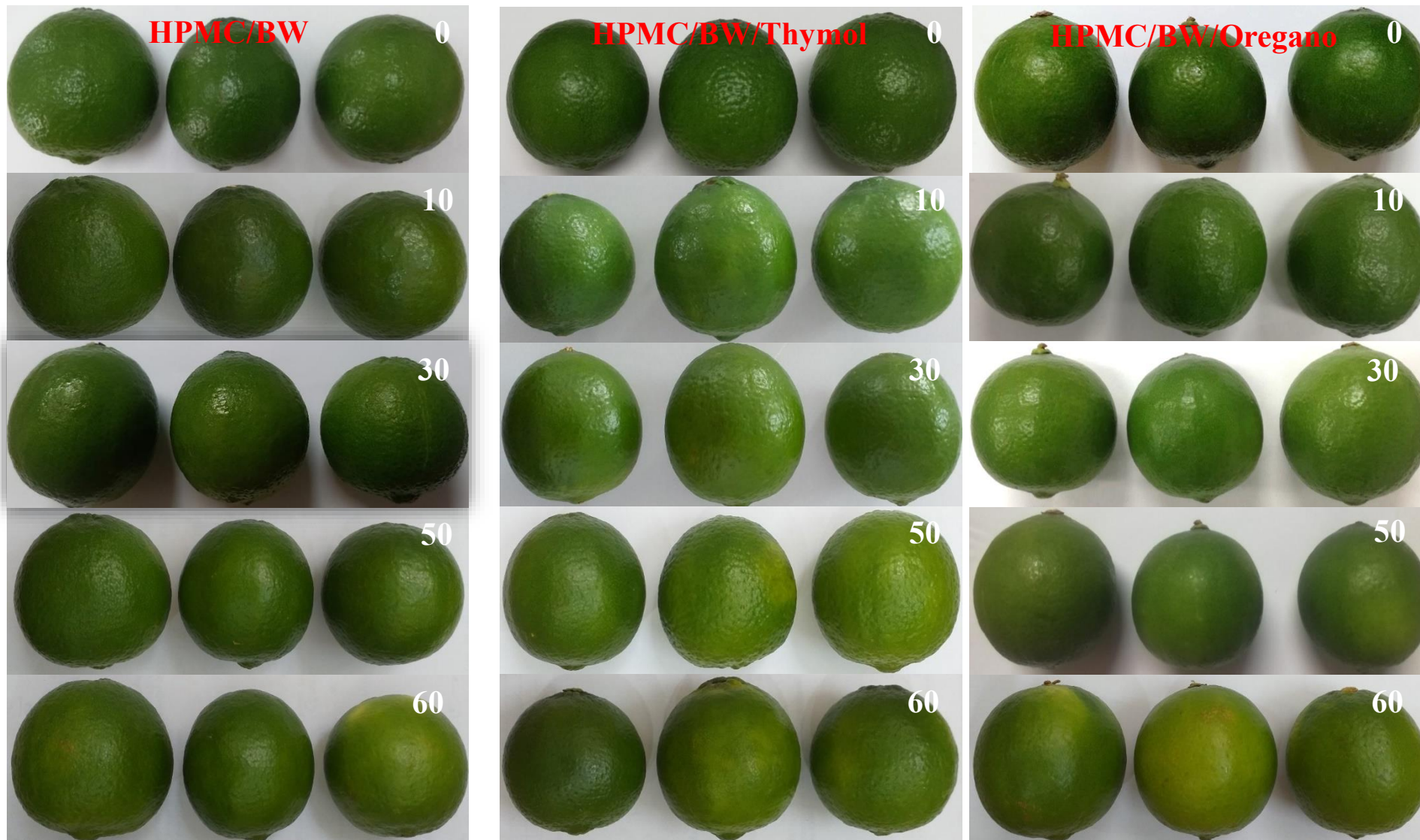
**Bảng 25. Biến đổi màu sắc chanh không hạt**

CT	Biến đổi màu sắc chanh không hạt (%)		
	Ngày 10	Ngày 30	Ngày 60
ĐC	2.77 ± 0.01	4.63 ± 0.03	–
HPMC đơn	2.72 ± 0.07	4.46 ± 0.01	–
HPMC/2G	1.52 ± 0.06	3.23 ± 0.01	–
HPMC/BW	1.35 ± 0.01	1.89 ± 0.02	19.55 ± 0.03
B0.2O	1.11 ± 0.02	1.23 ± 0.04	14.83 ± 0.01
B0.2T	4.52 ± 0.03	1.17 ± 0.01	15.36 ± 0.02





**Hình 36. Hình các mẫu chanh không hạt (ĐC, HPMC đơn, HPMC/2G) theo thời gian**



Hình 37. Hình các mẫu chanh không hạt (HPMC/BW, HPMC/BW/Thymol, HPMC/BW/Oregano) theo thời gian



**Bảng 26. Hao hụt khối lượng chanh không hạt**

CT	Hao hụt khối lượng chanh không hạt (%)		
	Ngày 10	Ngày 30	Ngày 60
ĐC	4.28 ± 0.004	6.04 ± 0.002	–
HPMC đơn	4.50 ± 0.003	6.17 ± 0.001	–
HPMC/2G	3.82 ± 0.005	5.13 ± 0.005	–
HPMC/BW	2.32 ± 0.003	3.87 ± 0.004	5.60 ± 0.003
B0.2O	1.17 ± 0.002	2.52 ± 0.002	4.91 ± 0.001
B0.2T	1.10 ± 0.001	1.72 ± 0.002	4.62 ± 0.001

**Bảng 27. Cường độ hô hấp chanh không hạt**

CT	Cường độ hô hấp chanh không hạt (mgCO <sub>2</sub> /kg.h)		
	Ngày 10	Ngày 30	Ngày 60
ĐC	23.98 ± 0.008	22.09 ± 0.005	–
HPMC đơn	23.81 ± 0.005	21.78 ± 0.004	–
HPMC/2G	18.10 ± 0.004	16.63 ± 0.001	–
HPMC/BW	15.83 ± 0.003	13.93 ± 0.002	9.34 ± 0.005
B0.2O	14.64 ± 0.002	12.33 ± 0.001	8.07 ± 0.003
B0.2T	13.62 ± 0.002	11.40 ± 0.002	8.52 ± 0.003

**Bảng 28. Hàm lượng vitamin C chanh không hạt**

Công thức	Hàm lượng vitamin C chanh không hạt (mg/100g)		
	Ngày 10	Ngày 30	Ngày 60
ĐC	40.31 ± 0.007	35.20 ± 0.003	–
HPMC đơn	40.64 ± 0.006	35.77 ± 0.001	–
HPMC/2G	42.05 ± 0.004	37.93 ± 0.005	–
HPMC/BW	46.81 ± 0.003	45.01 ± 0.004	37.79 ± 0.003
B0.2O	47.99 ± 0.002	46.73 ± 0.003	41.71 ± 0.001
B0.2T	49.16 ± 0.001	48.56 ± 0.002	46.18 ± 0.001

**Bảng 29. Hàm lượng acid tổng số chanh không hạt**

CT	Hàm lượng acid tổng số chanh không hạt (%)		
	Ngày 10	Ngày 40	Ngày 60
ĐC	5.48 ± 0.005	5.05 ± 0.002	–
HPMC đơn	5.65 ± 0.007	5.18 ± 0.004	–
HPMC/2G	6.13 ± 0.002	5.78 ± 0.003	–
HPMC/BW	6.19 ± 0.006	6.02 ± 0.004	5.33 ± 0.003
B0.2O	6.44 ± 0.003	6.34 ± 0.002	5.93 ± 0.002
B0.2T	6.60 ± 0.002	6.53 ± 0.001	6.24 ± 0.001

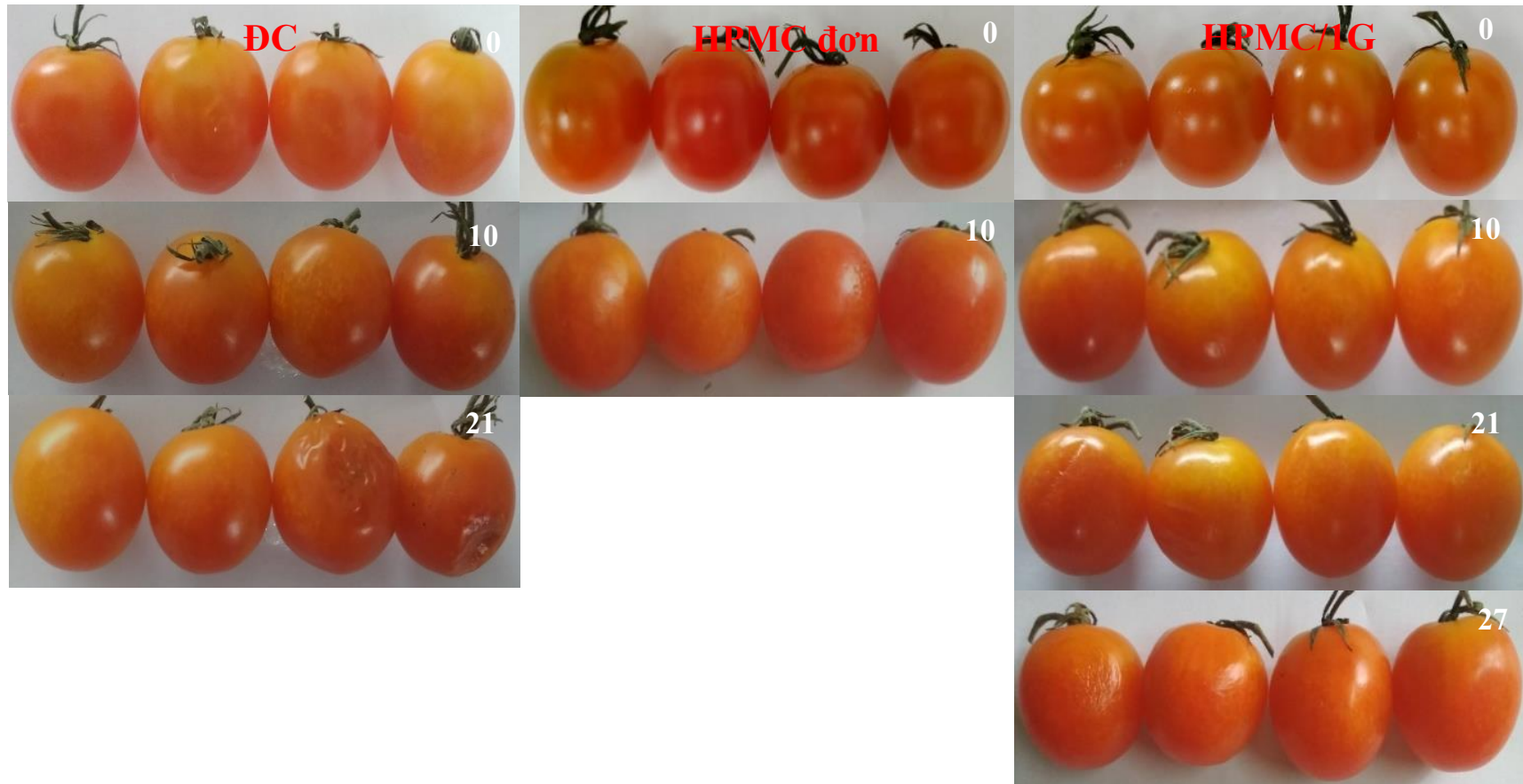
**PHỤ LỤC 5: THĂM DÒ ỨNG DỤNG MÀNG HPMC/SHELLAC/TINH DẦU  
BẢO QUẢN CÀ CHUA CHERRY**



**Hình 38. Thăm dò bảo quản cà chua cherry bằng các chế phẩm**

**Bảng 30. Biến đổi màu cà chua cherry**

Công thức	Biến đổi màu cà chua cherry ( $\Delta E$ )		
	Ngày 10	Ngày 27	Ngày 45
ĐC	$3.18 \pm 0.04$	–	–
HPMC đơn	$2.75 \pm 0.02$	–	–
HPMC/1G	$2.41 \pm 0.03$	$4.06 \pm 0.04$	–
HPMC/Sh	$1.18 \pm 0.02$	$3.38 \pm 0.03$	$3.65 \pm 0.02$
S0.2O	$0.81 \pm 0.01$	$2.24 \pm 0.02$	$3.54 \pm 0.01$
S0.2T	$0.64 \pm 0.01$	$2.38 \pm 0.01$	$3.65 \pm 0.02$



**Hình 39. Hình các mẫu cà chua cherry (ĐC, HPMC đơn, HPMC/1G) theo thời gian**



**Hình 40. Hình các mẫu cà chua cherry (ĐC, HPMC đơn, HPMC/1G) theo thời gian**



**Bảng 31. Hao hụt khối lượng cà chua cherry**

Công thức	Hao hụt khối lượng cà chua cherry (%)		
	Ngày 10	Ngày 27	Ngày 45
ĐC	4.19 ± 0.13	–	–
HPMC đơn	5.35 ± 0.09	–	–
HPMC/1G	3.21 ± 0.08	6.21 ± 0.07	–
HPMC/Sh	1.35 ± 0.07	2.73 ± 0.07	5.78 ± 0.11
S0.2O	0.97 ± 0.07	1.89 ± 0.08	4.25 ± 0.09
S0.2T	1.22 ± 0.06	2.01 ± 0.09	4.32 ± 0.07

**Bảng 32. Cường độ hô hấp cà chua cherry**

Công thức	Cường độ hô hấp cà chua cherry (mg.CO <sub>2</sub> /Kg.h)		
	Ngày 10	Ngày 27	Ngày 45
ĐC	14.32 ± 0.07	–	–
HPMC đơn	6.41 ± 0.05	–	–
HPMC/1G	12.04 ± 0.05	7.84 ± 0.02	–
HPMC/Sh	8.76 ± 0.06	9.43 ± 0.05	7.27 ± 0.06
S0.2O	7.17 ± 0.02	9.55 ± 0.04	8.37 ± 0.05
S0.2T	7.38 ± 0.03	9.77 ± 0.04	8.41 ± 0.04

**Bảng 33. Hàm lượng vitamin C cà chua cherry**

Công thức	Hàm lượng vitamin C cà chua cherry (mg/100g)		
	Ngày 10	Ngày 27	Ngày 45
ĐC	34.18 ± 1.1	–	–
HPMC đơn	30.32 ± 0.6	–	–
HPMC/1G	31.34 ± 0.56	23.28 ± 0.58	–
HPMC/Sh	34.80 ± 0.35	31.76 ± 0.42	28.80 ± 0.72
S0.2O	33.11 ± 0.65	32.29 ± 0.65	29.14 ± 0.61
S0.2T	32.89 ± 0.38	30.93 ± 0.60	29.22 ± 0.60

**Bảng 34. Hàm lượng acid tổng số cà chua cherry**

Công thức	Hàm lượng acid tổng số cà chua cherry (%)		
	Ngày 10	Ngày 27	Ngày 45
ĐC	0.58 ± 0.013	–	–
HPMC đơn	0.43 ± 0.011	–	–
HPMC/1G	0.63 ± 0.009	0.45 ± 0.004	–
HPMC/Sh	0.68 ± 0.005	0.68 ± 0.006	0.49 ± 0.007
S0.2O	0.69 ± 0.005	0.70 ± 0.007	0.60 ± 0.004
S0.2T	0.70 ± 0.006	0.70 ± 0.005	0.59 ± 0.005