

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG BẢO QUẢN QUẢ NHẪN CỦA CÁC LOẠI MÀNG TỪ KÉN TẦM LỚP PHỦ TRÊN CƠ SỞ FIBROIN/CHITOSAN

Bùi Thị Lệ Thủy^{1*}, Đào Đình Thuận¹, Hoàng Thị Lệ Hằng²,

Nguyễn Đức Hạnh², Vinh Khắc Tăng³

TÓM TẮT

Mục tiêu của nghiên cứu này nhằm đánh giá hiệu quả bảo quản quả nhẵn bằng việc sử dụng một số màng bảo quản trên cơ sở fibroin/chitosan. Kết quả thu được cho thấy màng fibroin/chitosan kéo dài thời gian bảo quản quả rõ rệt, giảm chỉ số hóa nâu, giảm hao hụt khối lượng, cường hô hấp và hạn chế sự giảm vitamin C, tổng hàm lượng axit, tổng lượng đường trong quả nhẵn. Tác dụng bảo vệ tăng cường của một số chất phụ gia như polyvinyl alcohol (PVA), các hợp chất kháng khuẩn tự nhiên, chất chống oxy hóa và chống mất nước đến khả năng bảo quản của màng đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy lớp phủ fibroin/chitosan có phụ gia có thể kéo dài thời hạn sử dụng của long nhãn lên đến 30 ngày trong quá trình bảo quản ở 5°C. Những kết quả mở ra hướng ứng dụng lớp phủ fibroin/chitosan kéo dài thời gian bảo quản của quả nhẵn.

Từ khóa: *Fibroin, chitosan, màng bảo quản, bảo quản quả nhẵn.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cây nhẵn (*Dimocarpus longan* Lour.) thuộc loài cây ăn quả nhiệt đới và cận nhiệt đới, được trồng rộng rãi ở nhiều nước trên thế giới, đặc biệt là ở Trung Quốc, Thái Lan và Việt Nam [1]. Tuy nhiên, quả nhẵn tươi có thời hạn sử dụng rất ngắn, bị thối hỏng trong vòng vài ngày ở môi trường nhiệt độ xung quanh tùy thuộc vào giống cây trồng. Các yếu tố chính làm giảm thời gian bảo quản nhẵn và khả năng bán ra thị trường là sự biến màu của quả nhẵn và sự thối hỏng do vi sinh vật. Thời hạn sử dụng ngắn này hạn chế đáng kể lượng tiêu thụ, vì vậy người ta đã chú ý đến các kỹ thuật bảo quản quả nhẵn tươi, bao gồm sử dụng chất bảo quản hóa học, lớp phủ ăn được, bao gói và sử dụng khí quyển biến đổi [2, 3]. Việc sử dụng lớp phủ ăn được hứa hẹn sẽ cải thiện chất lượng và kéo dài thời hạn sử dụng của trái cây và rau quả [4]. Chitosan, một chất tạo màng sinh học đa năng có nguồn gốc từ quá trình deacetyl hóa chitin đã được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực bảo quản tươi do có khả năng tương thích sinh học tốt, khả năng phân hủy sinh học, hoạt tính kháng khuẩn và khả năng tạo màng [4]. Do các đặc tính hóa lý độc đáo, chitosan có thể giúp giảm thiểu sự mất độ ẩm và làm chậm hô hấp bằng cách giảm sự hấp thụ oxy của

trái cây từ môi trường [5]. Khả năng kháng nhiều loại vi sinh vật bao gồm nấm, tảo và một số vi khuẩn của lớp phủ chitosan cũng được báo cáo [6]. Dựa trên các nghiên cứu trước đây, lớp phủ chitosan đã được ứng dụng thành công để kéo dài thời gian bảo quản và hạn chế sự thối hỏng của nhiều loại trái cây [4, 5, 7, 8]. Tuy nhiên, một số tính chất vật lý như tính kém bền, tính thấm nước và thấm khí của màng chitosan đã hạn chế ứng dụng của nó [9].

Gần đây, màng trên cơ sở fibroin chiết xuất từ kén tằm đã được sử dụng để bảo quản một số loại quả như vải nhẵn, thanh long, quả có múi, xoài, dưa chuột, dâu tây... và cho hiệu quả cao [10]. Màng fibroin kém bền và cứng hơn màng chitosan nhưng lại ít bị trương khi gặp độ ẩm, dẫn đến bền với thời gian. Như đã phân tích ở trên, màng chitosan mềm nhưng bị trương nhiều khi gặp môi trường ẩm [9]. Do đó, trong nghiên cứu này để bảo quản quả nhẵn đã kết hợp 2 vật liệu fibroin và chitosan để tạo màng có độ bền cơ học tốt hơn và độ trương phù hợp. Ngoài ra, polyvinyl alcohol (PVA) cũng được sử dụng để tăng đặc tính cơ học của màng. Trong quá trình bảo quản, quả nhẵn hay bị mất nước, vỏ quả bị hóa nâu do quá trình ô xy hóa các phenolic bởi enzyme polyphenol oxidase (PPO) tạo ra màu nâu trên vỏ quả. Để tránh hiện tượng trên, đã sử dụng sáp ong là một loại lipid kỵ nước và sử dụng acid ascorbic để làm chậm quá trình oxy hóa. Hơn nữa, để tăng khả năng bảo quản, đã bổ sung thêm nisin là chất kháng khuẩn

¹ Trường Đại học Mỏ - Địa chất

² Viện Nghiên cứu Rau quả

³ Grenoble Alpes University, France

*Email: thuykhai2001@gmail.com

có nguồn gốc sinh học. Một số chỉ tiêu dinh dưỡng và sinh lý của quả được đo để đánh giá hiệu quả bảo vệ của các thành phần tạo màng cũng như của các phụ gia.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Chitosan do Công ty TNHH Sản xuất Kinh doanh Chitosan Việt Nam sản xuất có trọng lượng phân tử 100.000 dalton, độ deacetyl hóa 96%, fibroin được cung cấp bởi Phòng thí nghiệm Trường Đại học Mở - Địa chất. NaOH (99,5%), glycerin (99,5%), ethanol (99,5%), acid acetic (98%), Na_2CO_3 (99%), CaCl_2 (99,6%), gelatin, poly vinyl chloride (PVA) được cung cấp bởi nhà máy hóa chất Guangdong Guanghua, Trung Quốc.

2.2. Quy trình pha chế dung dịch bảo quản

Để đánh giá hiệu quả bảo vệ của các thành phần, 6 mẫu chất bảo quản được pha chế theo cách sau:

- Cho 15 gam fibroin thêm vào cốc chứa 1000 mL dung dịch acid acetic 2%, khuấy liên tục trong khoảng 24 giờ để fibroin phân tán đều trong acid acetic. Thêm từ từ 15 gam chitosan vào cốc chứa hỗn hợp fibroin trong acid acetic, điều chỉnh máy khuấy với tốc độ 350 vòng/phút. Khuấy liên tục trong 2 h để phân tán đều protein trong gel chitosan được mẫu N-Chi-Fib.

- Vừa khuấy liên tục mẫu N-Chi-Fib vừa thêm từ từ 4 g PVA, tiếp tục khuấy cho đến khi hòa tan hoàn toàn PVA được mẫu N-Chi-Fib-PVA.

- Thêm 0,3 g chất hoạt động bề mặt vào 15 mL nước, khuấy trong 1 giờ, thêm 0,6 g sáp ong đã làm nóng chảy và khuấy liên tục trong 1-2 giờ cho đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất, cho hỗn hợp này vào mẫu N-Chi-Fib, khuấy thêm 30 phút thu được mẫu N-Chi-Fib-Sap.

- Phân tán đều 2 g acid ascorbic vào hỗn hợp N-Chi-Fib thu được mẫu N-Chi-Fib-Asc.

- Thêm 4 gam nisin cho từ từ vào cốc chứa hỗn hợp fibroin và chitosan tiếp tục khuấy trong vòng 15 phút để nisin phân tán đều thu được mẫu N-Chi-Fib-Nis.

- Làm đầy đủ các bước trên thu được mẫu tổng hợp (N-Fib-Chi-Sap-Asc-Nis-PVA).

2.3. Phương pháp bố trí thí nghiệm

Quả nhãn được thu hái đúng độ chín kỹ thuật được loại bỏ lá, quả bị sâu thối, dập nát, cắt bớt cuống rồi được xử lý tiền bảo quản và chia thành các mẫu với khối lượng bằng nhau (50 kg/mẻ), tiến hành phủ màng bằng các loại màng khác nhau. Theo đó, các chùm nhãn được nhúng trong các dung dịch phủ màng, để khô, bao gói trong túi LDPE dày 30 μm , kích thước 30 cm*40 cm, đục lỗ 1% với đường kính lỗ là 5 mm, mỗi túi đóng 2 kg nhãn. Song song là mẫu đối chứng không nhúng phủ màng.

Tiến hành theo dõi sự thay đổi chất lượng thương phẩm của các mẫu trong thời gian bảo quản theo tần suất 5-10 ngày/lần (cho đến khi tỷ lệ hư hỏng lớn hơn 10%), từ đó đánh giá được hiệu quả bảo quản của chế phẩm sử dụng.

Các thí nghiệm được bố trí theo khối ngẫu nhiên hoàn toàn (RCBD) với 3 lần nhắc lại. Nghiên cứu khả năng bảo quản của chế phẩm tạo màng từ fibroin kén tầm đối với quả nhãn chín muộn so với chế phẩm tạo màng gel nano bạc – là chế phẩm đã được thương mại trong nước.

2.4. Phương pháp đánh giá chất lượng quả

Xác định hao hụt khối lượng tự nhiên bằng phương pháp cân định kỳ khối lượng quả ban đầu và trong quá trình bảo quản bằng cân có độ chính xác 0,001 g. Vitamin C được xác định theo TCVN 6427-2:1998 (ISO 6557/2-1984). Acid hữu cơ toàn phần của dịch quả được xác định theo phương pháp chuẩn độ dựa theo TCVN 5483-91 (ISO 750-1981). Hàm lượng đường tổng được xác định theo phương pháp Ixekurt. Tỷ lệ thối hỏng được biểu thị bằng tỷ lệ khối lượng quả bị hư hỏng trong tổng khối lượng quả của mẫu. Quả được tính là thối hỏng khi trên bề mặt vỏ quả xuất hiện các vết nấm mốc, chớm thối hoặc vỏ quả bị biến màu nâu thẫm. Sự thay đổi màu sắc trên vỏ quả được xác định bằng máy đo màu cầm tay Minolta. Màu sắc được xác định trên nguyên tắc phân tích ánh sáng, với 3 chỉ số đo là L, a, b. Cường độ hô hấp được xác định theo phương pháp đo kín, sử dụng máy ICA250 (Anh) để đo lượng CO_2 . Cường độ hô hấp của quả được xác định dựa trên nguyên tắc số ml khí (CO_2) tạo ra do quả hô hấp trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị khối lượng quả. Xác định độ chắc của quả bằng máy đo độ cứng Mitutoyo. Hàm lượng chất khô hòa tan tổng số được xác định theo TCVN 7771:2007, sử dụng khúc xạ kế cầm tay PAL-1 (Nhật Bản) thang độ 0-53°Brix.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tiến hành các thí nghiệm như mục 2.3. Kết quả phân tích và theo dõi các chỉ tiêu chất lượng của quả nhãn trong thời gian bảo quản ở nhiệt độ 3-5°C được trình bày ở các mục dưới đây.

3.1. Tỷ lệ thối hỏng quả nhãn trong quá trình bảo quản

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, sau 5 ngày bảo quản tất cả các mẫu thí nghiệm đều chưa có hiện tượng thối hỏng. Điều này cho thấy, trong thời gian ngắn phương pháp bảo quản lạnh đã có tác dụng hạn chế sự hư hỏng của quả nhãn. Nhưng khi thời gian bảo quản dài hơn, sau 10 ngày thì đã có hiện tượng thối hỏng ở mẫu đối chứng (7,59%), các mẫu N-Fib-Chi, N-Fib-Chi-Sap, N-Fib-Chi-Asc có tỷ lệ thối hỏng rất nhỏ là 2,16%; 1,05% và 1,12%, trong khi các mẫu thí nghiệm N-Fib-Chi- PVA, N-Fib-Chi-Nisin và mẫu tổng hợp 6 TP vẫn chưa có hiện

tượng thối hỏng. Như vậy có thể thấy rằng việc sử dụng các chất bảo quản này đã có tác dụng đáng kể trong việc hạn chế sự thối hỏng đối với quả nhãn ở các khoảng thời gian bảo quản dài hơn..

Cũng theo các số liệu từ bảng 1 cho thấy, sau 15 ngày bảo quản mẫu đối chứng có tỷ lệ hư hỏng cao (>20%). Trong khi đó, xét trong cùng một thời điểm thì tỷ lệ thối hỏng ở các mẫu N-Fib-Chi, N-Fib-Chi-Sap, N-Fib-Chi-Asc cũng bắt đầu tăng tới khoảng 4-5%, nhãn bảo quản bởi N-Fib-Chi- PVA, N-Fib-Chi-Nisin, mẫu tổng hợp 6 TP chưa bị thối hỏng. Tại thời điểm sau 30 ngày bảo quản, tỷ lệ thối hỏng của mẫu được phủ màng N-Fib-Chi là 16,13%, của các mẫu N-Fib-Chi-Sap, N-Fib-Chi-Asc từ 11%-12% (>10%), trong khi mẫu được phủ màng N-Fib-Chi- PVA, N-Fib-Chi-Nisin, mẫu tổng hợp 6 TP có tỷ lệ hư hỏng thấp hơn 10% (8,86%) – đạt mục tiêu bảo quản.

Bảng 1. Tỷ lệ thối hỏng của các mẫu quả nhãn bảo quản theo thời gian

Thời gian (ngày)	ĐC	N-Fib-Chi	N-Fib-Chi-PVA	N-Fib-Chi-Sap	N-Fib-Chi-Asc	N-Fib-Chi-Nisin	N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin
0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0
10	7,59	2,16	0	1,05	1,12	0	0
15	22,23	5,33	0	4,21	4,28	0	0
20	-	11,32	3,56	9,02	8,67	2,56	1,71
25	-	14,33	7,56	11,21	11,64	6,56	4,90
30	-	16,13	9,33	11,55	12,33	9,35	8,86

3.2. Hao hụt khối lượng

Hao hụt khối lượng tự nhiên là hiện tượng sinh lý không thể tránh khỏi trong quá trình bảo quản rau quả tươi. Nguyên nhân là do quá trình thoát hơi nước và quá trình hô hấp của quả dẫn đến giảm khối lượng tự nhiên và hàm lượng chất khô dự trữ trong quả.

Một trong những tác dụng của màng phủ là hạn chế quá trình thoát hơi nước của quả tươi nói chung và quả nhãn nói riêng, tức là hạn chế tỷ lệ hao hụt khối lượng tự nhiên của quả trong thời gian bảo quản. Để đánh giá hiệu quả của chế phẩm tạo màng fibroin từ kén tằm, đã tiến hành theo dõi sự thay đổi tỷ lệ hao hụt khối lượng tự nhiên của các mẫu được phủ 6 loại màng. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

Kết quả ở bảng 2 cho thấy tỷ lệ hao hụt khối lượng tự nhiên ở tất cả các công thức đều tăng dần theo thời gian bảo quản. Thời gian bảo quản càng dài mức độ hao hụt càng lớn. Tuy nhiên, ở cùng một thời

điểm, mẫu đối chứng có tỷ lệ hao hụt tự nhiên cao nhất, các mẫu có màng bảo quản thì tỷ lệ hao hụt giảm rõ rệt. Điều này được giải thích là do mẫu đối chứng không được bao gói nên hiện tượng thoát hơi nước ra ngoài môi trường xảy ra mạnh, quả nhanh chóng bị khô vỏ, đồng thời cường độ hô hấp cao nên các chất dinh dưỡng bị tổn hao nhiều nên đã làm cho tỷ lệ hao hụt khối lượng tự nhiên của mẫu cao nhất. Khi thêm sáp ong và PVA vào màng N-Fib-Chi thì tỷ lệ mất nước giảm, điều này là do sáp ong có tính kỵ nước còn PVA làm tăng độ kín khít của màng. Khi dùng cả sáp ong và PVA (mẫu tổ hợp) thì khả năng mất nước còn giảm hơn nữa, acid ascorbic và nisin không có tác dụng làm giảm sự mất nước do không làm tăng độ kín của màng.

Tương tự như kết quả đếm tỷ lệ thối hỏng, khi sử dụng các chất bảo quản thì sự hao hụt khối lượng

giảm đi nhiều, trong đó mẫu tổ hợp (N-Fib-Chi-PVA- Sap-Asc-Nisin) có sự giảm khối lượng ít nhất (Bảng 2).

Bảng 2. Tỷ lệ hao hụt khối lượng của các mẫu quả nhãn bảo quản theo thời gian

Thời gian (ngày)	ĐC	N-Fib-Chi	N-Fib-Chi-PVA	N-Fib-Chi-Sap	N-Fib-Chi-Asc	N-Fib-Chi-Nisin	N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin
0	0	0	0	0	0	0	0
5	3,25	1,74	1,75	1,49	1,44	1,25	0,97
10	6,60	2,91	2,62	2,43	3,87	3,75	1,79
15	9,81	3,28	2,97	2,98	5,71	4,55	2,91
20	11,91	4,61	4,47	4,30	7,55	5,67	2,13
25	-	6,34	5,62	4,61	8,65	6,72	4,36
30	-	7,21	6,71	5,11	9,9	8,09	4,86
35	-	7,74	7,23	7,04	10,78	9,36	5,82

3.3. Sự thay đổi hàm lượng vitamin C trong quá trình bảo quản quả nhãn

Vitamin C là thành phần dinh dưỡng quan trọng nhưng dễ bị phân hủy trong quá trình bảo quản. Kết quả nghiên cứu (Bảng 3) cho thấy, hàm lượng vitamin C trong mẫu đối chứng giảm nhanh nhất, các mẫu bảo quản giảm chậm hơn. Thêm các phụ gia PVA, sáp, acid ascorbic và nisin đều làm giảm khả

năng thoái hồng nên làm giảm sự phân hủy vitamin C của quả, mẫu tổ hợp có khả năng bảo vệ tốt nhất. Hàm lượng vitamin C giảm nhanh hơn sau 40 ngày bảo quản. Đến 20 ngày hàm lượng vitamin C trong mẫu đối chứng giảm còn 45% so với ban đầu và quả nhãn thoái hồng hết sau đó. Các mẫu bảo quản hàm lượng vitamin C còn khoảng 77-89% sau 40 ngày bảo quản.

Bảng 3. Sự thay đổi hàm lượng vitamin C của các mẫu quả nhãn bảo quản theo thời gian (mg%)

Thời gian (ngày)	ĐC	N-Fib-Chi	N-Fib-Chi-PVA	N-Fib-Chi-Sap	N-Fib-Chi-Asc	N-Fib-Chi-Nisin	N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin
0	45,75	45,75	45,75	45,75	45,75	45,75	45,75
10	39,42	40,87	41,28	41,47	42,99	42,53	43,94
20	28,05	39,71	40,13	40,88	41,39	41,57	41,97
30	-	37,69	39,34	39,39	40,11	40,98	41,23
40	-	35,14	38,27	39,41	39,54	40,36	40,80

3.4. Sự thay đổi hàm lượng axit tổng trong quá trình bảo quản quả nhãn

Axit hữu cơ có thể tham gia vào các chu trình sinh hóa (hô hấp) nên hàm lượng của chúng cũng bị giảm trong quá trình bảo quản. Tương tự như vitamin C, trong quá trình quả chín hàm lượng axit tổng sẽ giảm đi do quá trình thoái hồng quả (Bảng 4). Ở mẫu đối chứng hàm lượng axit tổng giảm nhiều nhất, khi sử dụng màng N-Fib-Chi thì hàm lượng axit tổng giảm chậm hơn chứng tỏ màng có hiệu quả bảo vệ

quả nhãn. Các phụ gia acid ascorbic, PVA, sáp, nisin làm tăng hiệu quả bảo vệ của màng N-Fib-Chi, trong đó nisin tăng nhiều nhất. Khi sử dụng mẫu tổ hợp N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin thì khả năng bảo vệ là cao nhất. Cụ thể, đến 20 ngày hàm lượng axit tổng trong mẫu đối chứng giảm còn 46% so với ban đầu và quả nhãn thoái hồng hết sau đó. Mẫu tổ hợp thì hàm lượng axit còn khoảng 91% sau 40 ngày bảo quản, ở các mẫu khác còn 63-88%.

Bảng 4. Sự thay đổi hàm lượng axit tổng số của các mẫu quả nhãn bảo quản theo thời gian (%)

Thời gian (ngày)	ĐC	N-Fib-Chi	N-Fib-Chi-PVA	N-Fib-Chi-Sap	N-Fib-Chi-Asc	N-Fib-Chi-Nisin	N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin
0	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112
10	0,069	0,092	0,099	0,100	0,924	0,108	0,110

20	0,052	0,079	0,091	0,096	0,087	0,108	0,110
30	-	0,072	0,085	0,091	0,080	0,103	0,107
40	-	0,071	0,080	0,085	0,075	0,099	0,102

3.5. Sự thay đổi hàm lượng đường tổng trong quá trình bảo quản quả nhãn

Trong thời gian bảo quản rau quả tươi, phần lớn các thành phần hóa học bị biến đổi do chúng tham gia vào các quá trình hô hấp hoặc bị tác động của enzyme và các vi sinh vật gây hư hỏng. Đường là thành phần tham gia tích cực vào quá trình hô hấp, đường được vi sinh vật gây thối hỏng tiêu thụ khi chúng xâm nhập vào rau quả trong quá trình bảo quản. Vì vậy, việc theo dõi, đánh giá sự biến đổi hàm lượng đường tổng số trong quá trình bảo quản là cần thiết để đưa ra phương pháp bảo quản phù hợp.

Bảng dữ liệu (Bảng 5) cho thấy hàm lượng đường tổng của mẫu ĐC giảm nhanh do quá trình phân hủy các hợp chất gây suy giảm đường tổng. Các mẫu sử dụng chất bảo quản thì hàm lượng đường tổng giảm chậm hơn nhiều. Trong số các mẫu bảo quản thì các mẫu 6 thành phần tức N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin có khả năng bảo vệ tốt nhất. Đến 20 ngày hàm lượng đường tổng trong mẫu đối chứng giảm còn 71% so với ban đầu và quả nhãn thối hỏng hết sau đó. Mẫu 6 thành phần hàm lượng đường còn trên 91% sau 40 ngày bảo quản.

Bảng 5. Sự thay đổi hàm lượng đường tổng của các mẫu quả nhãn bảo quản theo thời gian

Thời gian (ngày)	ĐC	N-Fib-Chi	N-Fib-Chi-PVA	N-Fib-Chi-Sap	N-Fib-Chi-Asc	N-Fib-Chi-Nisin	N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin
0	16,88	16,88	16,88	16,88	16,88	16,88	16,88
20	13,78	16,00	16,03	15,78	15,98	16,23	16,44
30	-	15,70	15,78	15,55	15,75	16,01	16,09
40	-	15,01	15,09	14,98	15,01	15,1	15,49

3.6. Sự thay đổi màu sắc quả trong quá trình bảo quản quả nhãn

Màu sắc vỏ quả là chỉ tiêu tiên quyết ảnh hưởng đến khả năng tiêu thụ của quả nhãn và hiệu quả của quá trình bảo quản. Sự nâu hóa vỏ quả thường xảy ra sau thu hoạch, làm giảm hình thức bên ngoài của quả và làm cho quả không còn giá trị thương phẩm. Màu sắc vỏ quả được xác định bằng máy đo màu cầm tay dựa trên nguyên tắc phân tích ánh sáng với 3 thông số L, a, b. Từ ba thông số này, đã quy về một thông số duy nhất là ΔE_{ab} để dễ dàng hơn trong việc so sánh sự biến đổi cũng như sự khác nhau về màu sắc của các công thức thí nghiệm và công thức đối chứng. Kết quả theo dõi sự biến đổi màu sắc vỏ quả nhãn khi được phủ các loại màng khác nhau được trình bày trong bảng 6.

Kết quả ở bảng 6 cho thấy, trong quá trình bảo quản màu sắc vỏ quả biến đổi theo chiều hướng xấu đi ở tất cả các mẫu đồng nghĩa với việc thông số ΔE_{ab} tăng dần. Dễ dàng nhận thấy theo thời gian, màu sắc ở công thức đối chứng bị biến đổi nhiều nhất, sau 10

ngày giá trị lớn hơn 20, vỏ quả lúc này đã bị nâu hóa và biến màu khá nhiều. Các mẫu được phủ màng có chỉ số màu sắc không khác nhau nhiều sau 20 ngày bảo quản. Sự khác nhau bắt đầu thể hiện rõ rệt từ ngày thứ 25 trở đi, khi đó mẫu được phủ màng tổ hợp có sự biến đổi màu ít nhất so với mẫu được phủ màng 2 hoặc 3 thành phần.

Điều này có thể giải thích là trong quá trình bảo quản dưới tác dụng của enzyme polyphenoloxidase (PPO) các hợp chất polyphenol, các chất màu anthocyanin bị phân hủy tạo ra các sản phẩm có màu nâu làm cho màu sắc quả nhãn bị nâu hóa. Bên cạnh đó hiện tượng mất nước của vỏ quả, thối hỏng do vi sinh vật cũng làm cho màu sắc vỏ quả bị biến đổi. Mẫu được phủ màng fibroin từ kén tằm đã tạo ra được môi trường bảo quản vi khí hậu có nhiệt độ và độ ẩm thích hợp có tác dụng hạn chế một phần hiện tượng mất nước và các hoạt động sinh lý sinh hóa từ đó hạn chế hoạt động của enzyme PPO tồn tại trong dịch bào của vỏ quả.

Bảng 6. Sự thay đổi màu (ΔE_{ab}) của các mẫu quả nhãn bảo quản theo thời gian

Thời gian (ngày)	ĐC	N-Fib-Chi	N-Fib-Chi-PVA	N-Fib-Chi-Sap	N-Fib-Chi-Asc	N-Fib-Chi-Nisin	N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin
0	0	0	0	0	0	0	0
5	7,25	2,96	2,57	2,98	2,87	2,77	1,87
10	21,86	5,57	5,56	5,83	5,43	5,56	4,43
15		7,17	7,22	7,02	6,00	6,85	5,00
20		9,11	8,41	9,05	8,25	8,99	6,85
25		10,80	9,61	10,62	9,32	10,42	8,32
30			12,72	13,60	11,60	13,21	10,60

3.7. Cường độ hô hấp của quả nhãn được bảo quản bằng các chế phẩm chế tạo được

Cường độ hô hấp cũng là một trong các chỉ tiêu ảnh hưởng đến thời gian bảo quản của rau quả tươi nói chung và quả nhãn nói riêng. Cường độ hô hấp là một chỉ tiêu quan trọng được dùng để đánh giá mức độ hô hấp của rau quả tươi trong quá trình bảo quản. Quá trình hô hấp tiêu hao một phần các chất dinh dưỡng có trong quả và sinh nhiệt do vậy trong quá trình bảo quản, cường độ hô hấp diễn ra càng mạnh càng ảnh hưởng tiêu cực đến chất lượng rau quả. Trong quá trình bảo quản, để kéo dài thời gian thương phẩm thì cần tìm các biện pháp nhằm giảm cường độ hô hấp, tức là hạn chế quá trình phân huỷ các chất trong thành phần của rau quả, ổn định chất lượng rau quả. Qua các số liệu thu được cho thấy, cường độ hô hấp ở tất cả các mẫu thí nghiệm đều gia tăng với thời gian bảo quản. Đồng thời việc phủ màng có ảnh hưởng rất rõ rệt đến cường độ hô hấp của quả nhãn trong thời gian bảo quản, điều đó có thể thấy rõ cường độ hô hấp ở mẫu đối chứng trong khoảng thời gian ngắn đã tăng rất nhanh (sau 10 ngày cường độ hô hấp tăng 237%), trong khi đó các mẫu được phủ màng tuy có sự gia tăng về giá trị cường độ hô hấp nhưng mức tăng chậm hơn nhiều.

Kết quả đo cường độ hô hấp của quả nhãn khi sử dụng các dung dịch bảo quản khác nhau được trình bày trong bảng 7. Kết quả thu được cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa các mẫu được bảo quản và mẫu đối chứng không được bảo quản. Khi sử dụng màng bảo quản có thành phần N-Fib-Chi cường độ hô hấp sau 5 ngày giảm từ 11,35 mgCO₂/kg.h xuống còn 7,42 mgCO₂/kg.h. Thêm PVA và nisin thì cường độ hô hấp giảm xuống còn khoảng 6,83 mgCO₂/kg.h và 6,72 mgCO₂/kg.h. Chứng tỏ khi thêm hai phụ gia này thì độ kín của màng tăng lên, sự thẩm khí qua màng, làm giảm sự hô hấp. Tuy nhiên việc thêm sáp ong, cao chè và nisin cường độ hô hấp giảm ít hơn, xuống 7,02; 7,12 và 7,01 mgCO₂/kg.h tương ứng. Sử dụng chế phẩm bảo quản tổ hợp cho cường độ hô hấp nhỏ nhất là 6,32 mgCO₂/kg.h. Sự khác biệt trở nên rõ ràng hơn khi bảo quản thời gian dài hơn tới 30 ngày. Kết quả trên đã chỉ ra hệ chất tạo màng đã có tác dụng ngăn cản sự hô hấp của quả rất tốt giúp làm chậm quá trình hô hấp là nguyên nhân chính dẫn tới thối hỏng trong bảo quản rau quả. Không những thế việc làm giảm quá trình hô hấp của quả còn giúp quả giữ được các chất dinh dưỡng và giữ nước trong quả tốt hơn, giữ được giá trị của sản phẩm.

Bảng 7. Cường độ hô hấp (mgCO₂/kg.h) của các mẫu quả nhãn trong quá trình bảo quản

Thời gian (ngày)	ĐC	N-Fib-Chi	N-Fib-Chi-PVA	N-Fib-Chi-Sap	N-Fib-Chi-Asc	N-Fib-Chi-Nisin	N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin
0	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25
5	8,13	5,91	5,50	5,6	5,25	5,35	5,01 ^c
10	14,35	7,42	7,02	7,12	6,72	6,83	6,32 ^c
15		8,67	8,25	8,36	7,98	8,07	7,89
20		10,76	10,26	10,37	9,92	10,02	9,71
25		12,13	11,7	11,91	11,42	11,52	11,21
30		16,81	16,22	16,41	15,99	16,01	15,86

Các kết quả phân tích trên cho thấy màng tổ hợp 6 thành phần có hiệu quả bảo quản tốt hơn cả. Trong các thí nghiệm dưới đây, chỉ đánh giá hiệu quả của các mẫu ĐC, phủ màng Nano S500 và mẫu tổ hợp.

3.8. Ảnh hưởng của loại màng phủ đến hàm lượng chất khô hoà tan tổng số của quả nhãn

Hàm lượng chất khô hoà tan tổng số (TSS) trong quả bao gồm các hợp chất như đường (chiếm chủ yếu), axit hữu cơ, vitamin hoà tan... Đây là thành phần dinh dưỡng quan trọng để đánh giá chất lượng của quả nhãn. Sự thay đổi hàm lượng chất rắn hòa tan tổng số của quả nhãn khi được phủ bằng các loại chế phẩm tạo màng khác nhau được thể hiện ở bảng 8 dưới đây.

Bảng 8. Ảnh hưởng của loại màng phủ đến hàm lượng chất rắn hoà tan tổng số của quả nhãn trong thời gian bảo quản (°Bx)

Thời gian bảo quản (Ngày)	Loại màng		
	ĐC	Màng Nano S500	N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin
0	21,6	21,6	21,6
5	21,0	21,5	21,6
10	19,2	21,2	21,4
15	-	20,8	21,2
20	-	20,5	20,7
25	-	19,5	19,8
30	-	-	19,0

Kết quả thể hiện ở bảng 8 cho thấy hàm lượng chất rắn hòa tan tổng số giảm tỷ lệ thuận với thời gian bảo quản và thể hiện sự khác biệt giữa các mẫu theo thời gian bảo quản. Nguyên nhân là do sau khi thu hoạch quả vẫn là thực thể sống do vậy vẫn diễn ra quá trình hô hấp và trao đổi chất. Đối với mẫu đối chứng, sau 5 ngày hàm lượng chất rắn hòa tan tổng số đã giảm đáng kể so với nguyên liệu ban đầu. Ở các mẫu phủ màng, khi xét cùng một thời điểm thì hàm lượng này ở mẫu được phủ màng fibroin từ kén tằm cao hơn chút ít so với mẫu phủ màng Nano S500. Điều này có thể giải thích là do, tuy màng fibroin từ kén tằm có tác dụng hạn chế quá trình sinh lý sinh hoá của quả nhãn hơn so với màng Nano S500 nhưng không phải quá nhiều để có thể ảnh hưởng lớn đến kết quả phân tích hàm lượng chất khô hoà tan tổng số (có thể do sai số của phương pháp phân tích hàm lượng này).

3.9. Ảnh hưởng của màng phủ đến độ cứng của thịt quả nhãn chín muộn

Trạng thái của quả tươi nói chung và quả nhãn nói riêng được biểu thị thông qua độ cứng quả. Độ cứng là chỉ tiêu quan trọng liên quan đến các biến đổi về cấu trúc của quả trong suốt thời gian bảo quản sau thu hoạch. Trong thí nghiệm, đã tiến hành xác định

độ cứng của quả nhãn bằng máy đo độ lún Mitutoyo (Nhật) với quả cân 200 g, đơn vị đo là mm. Theo phương pháp xác định này, quả nhãn có độ lún càng cao thì càng mềm. Sự thay đổi độ cứng của quả nhãn khi được phủ các loại màng khác nhau được thể hiện ở bảng 9.

Bảng 9. Ảnh hưởng của loại màng phủ đến độ cứng của thịt quả nhãn trong thời gian bảo quản (mm)

Thời gian bảo quản (ngày)	Loại màng		
	ĐC	Màng Nano S500	N-Fib-Chi-PVA-Sap-Asc-Nisin
0	0,25	0,25	0,25
5	0,42 ^a	0,26 ^b	0,26 ^c
10	0,65 ^b	0,39 ^a	0,30 ^c
15	-	0,50 ^a	0,38
20	-	0,63 ^d	0,51 ^d
25	-	0,72 ^c	0,67 ^c
30	-	-	0,86

Kết quả trình bày ở bảng 9 cho thấy, trong quá trình bảo quản độ cứng của quả có xu hướng giảm dần (trương đương với giá trị độ lún tăng dần). Độ cứng ở mẫu đối chứng giảm nhanh nhất, sau đó đến mẫu được phủ màng Nano S500 rồi đến mẫu phủ màng fibroin từ kén tằm.

Có thể lý giải điều này như sau: khi quả nhãn chín, do hoạt động của enzyme thủy phân thành tế bào (polygalacturonase, cellulose) mà các hợp chất phức tạp không hòa tan trong thành tế bào (pectin, cellulose) bị thủy phân, tạo thành các chất hòa tan đơn giản (pectin hòa tan, glucose), làm cho cấu trúc quả chuyển từ trạng thái cứng sang mềm. Việc phủ màng đã có tác dụng hạn chế các biến đổi sinh lý sinh hóa trong quả, hạn chế hoạt lực của enzyme polygalacturonase và cellulose nhờ đó làm chậm quá trình mềm hóa của quả. Do màng fibroin từ kén tằm có tác dụng hạn chế quá trình sinh lý sinh hoá của quả nhãn hơn so với màng Nano S500 nên độ cứng của các mẫu cũng có sự biến đổi khác nhau như trên.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, một loại lớp phủ mới trên cơ sở broin/chitosan được chế tạo để bảo quản quả nhãn. Kết quả nghiên cứu thử nghiệm cho thấy màng fibroin/chitosan có khả năng kéo dài thời gian bảo quản rõ rệt, giảm chỉ số hóa nâu, làm chậm sự hao hụt khối lượng, cường hô hấp và hạn chế sự giảm hàm lượng vitamin C, tổng hàm lượng axit, tổng lượng đường trong quả nhãn tươi. Các chất phụ gia sử dụng như: polyvinyl alcohol (PVA), sáp ong, chất

kháng oxi hóa acid ascorbic, nisin đều làm tăng khả năng bảo quản của màng, PVA làm tăng độ kín khí, độ bền của màng, sáp ong là chất kỵ nước làm giảm khả năng mất nước, còn acid asobic ức chế quá trình oxi hóa và nisin có tác dụng diệt khuẩn. Do đó, việc sử dụng phối hợp các phụ gia cho hiệu quả bảo vệ tốt nhất. Lớp phủ tổ hợp trên cơ sở fibroin/chitosan có thể kéo dài thời gian bảo quản của quả nhãn lên đến 30 ngày trong quá trình bảo quản ở nhiệt độ 5°C. Những kết quả này chỉ ra rằng lớp phủ fibroin/chitosan có thể tạo ra một giải pháp hiệu quả để cải thiện chất lượng bảo quản của quả nhãn tươi và kéo dài thời gian bảo quản.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự tài trợ kinh phí của Sở Khoa học Công nghệ Hà Nội (Đề tài mã số 01C-06/02-2019-2).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jiang, Y. M., Zhang, Z. Q., Joyce, D. C., Ketsa, S., 2002. Postharvest biology and handling of longan fruit (*Dimocarpus longan* Lour.). *Postharvest Biology and Technology* 26, 241–252.
2. Tian, S. P., Xu, Y., Jiang, A. L., Gong, Q. Q., 2002. Physiological and quality responses of longan fruit to high O₂ or high CO₂ atmospheres in storage. *Postharvest Biology and Technology* 24, 335–340.
3. Thavong, P., Archbold, D. D., Pankasemsuk, T., Koslanund, R., 2010. Effect of hexanal vapour on longan fruit decay, quality and phenolic metabolism during cold storage. *International Journal of Food Science & Technology* 45, 2313–2320.
4. Lin, B. F., Du, Y. M., Liang, X. Q., Wang, X. Y., Wang, X. H., Yang, J. H., 2011. Effect of chitosan coating on respiratory behavior and quality of stored litchi under ambient temperature. *Journal of Food Engineering* 102, 94–99.
5. Jiang, Y., Li, Y., 2001. Effects of chitosan coating on postharvest life and quality of longan fruit. *Food Chemistry* 73, 139–143.
6. Zheng, L. Y., Zhu, J. F., 2003. Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights. *Carbohydrate Polymers* 54, 527–530.
7. Abbasi, N. A., Iqbal, Z., Maqbool, M., Hafiz, I. A., 2009. Post harvest quality of mango (*mangifera indica* L.) fruit as affected by chitosan coating. *Pakistan Journal of Botany* 41, 343–357.
8. Yu, Y. W., Zhang, S. Y., Ren, Y. Z., Li, H., Zhang, X. N., Di, J. H., 2012. Jujube preservation using chitosan film with nano-silicon dioxide. *Journal of Food Engineering* 113, 408–414.
9. Yeh, J. T., Che, C. L., Huang, K. S., 2007. Synthesis and properties of chitosan/SiO₂ hybrid materials. *Materials Letters* 61, 1292–1295.
10. B. Marelli, M. A. Brenckle, D. L. Kaplan & F. G. Omenetto, 2016, Silk Fibroin as Edible Coating for Perishable Food Preservation, *Scientific Reports* 6:25263 | DOI: 10.1038/srep25263.

EFFECT OF FIBROIN/CHITOSAN COATING ON THE PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF LONGAN FRUIT

Bui Thi Le Thuy, Dao Dinh Thuan, Hoang Thi Le Hang,
Nguyen Duc Hanh, Vinh Khac Tang

Summary

In this work, a fibroin/chitosan hybrid films were prepared to preserve longan. Its effect on preservation quality of longan fruits was investigated. The present study showed that the excellent film of fibroin/chitosan markedly extended shelf life, reduced browning index, retarded weight loss, respiratory intensity and inhibited the decrease of vitamin C, total acid content, total sugar amount in fresh longan fruit. The influence of some additives such as polyvinyl alcohol (PVA), natural antibacterial compounds, anti-oxidants and anti-dehydration agents on preservation ability of films was investigated. The results revealed that fibroin/chitosan coating can extend the shelf-life of longan fruits up to 30 days during storage at 5°C. These data indicated that the fibroin/chitosan coating might provide an attractive alternative to improve preservation quality of fresh longan fruits during extended storage.

Keywords: *Fibroin, chitosan, preservation coating, longan preservation.*

Người phản biện: TS. Trần Thị Mai

Ngày nhận bài: 26/3/2021

Ngày thông qua phản biện: 27/4/2021

Ngày duyệt đăng: 4/5/2021