**Nghiên cứu ứng dụng màng chitosan kết hợp với nano bạc để bảo quản cam canh ở Hải Dương**

**Using** [**silver nanoparticles**](https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/silver-nanoparticles) **- chitosan matrix for sweet orange preservation in Hai Duong province**

Tăng Thị Phụng, Trần Thị Dịu

 Email\*: tăngphungcntp@gmail.com

Trường Đại học Sao Đỏ

# Tóm tắt

Hải Dương có hơn 21.000 ha đất trồng cây ăn quả với năm loại cây chủ lực là vải, ổi, na, cam, bưởi. Các loại cây này đã được đưa vào sản xuất hàng hóa và chứng nhận theo quy trình VietGAP là vải, ổi, na, cam, bưởi với mục tiêu là tạo ra các sản phẩm an toàn, mở rộng thị trường tiêu thụ trong nước và xuất khẩu. Cam đường canh là một loại cây mới được trồng tại Hải Dương từ năm 2011, nhưng nhờ thổ nhưỡng phù hợp nên hiện nay được coi là một loại cây ăn quả giá trị tại địa phương. Tuy nhiên, mùa thu hoạch cam đường canh thường vào cuối năm và chỉ trong thời gian ngắn. Với mục tiêu kéo dài thời gian bảo quản của cam, đem lại giá trị kinh tế cao hơn cho người trồng; trong nghiên cứu này, cam đường canh được thử nghiệm bảo quản bằng dung dịch phức chitosan-nano bạc. Kết quả cho thấy dung dịch chitosan-nano bạc với nồng độ chitosan 1,5% và nano bạc 3 ppm cho hiệu quả cao nhất với các chỉ số hao hụt khối lượng 11,5±0,56%; hàm lượng chất khô hoà tan 12,3±0,38oBx sau bảo quản 30 ngày ở điều kiện thường (nhiệt độ 26±1oC, độ ẩm 80÷85%).

Từ khóa:Chitosan; Nano bạc; Cam canh.

# Abstract

Hai Duong Province has more than 21,000 hectares of land for fruit trees with five main crops such as litchi, guava, nautical, orange, and pomelo. These fruit trees have put into production and certified acording to VietGAP process with the goal of creating safe products to expand domestic and export markets. Sweet orange has been a new planted tree in Hai Duong Province since 2011, because of suitable land, it is considered a valuable fruit tree in the locality now. However, the harvest season of sweet oranges is usually at the end of the year and in a short time. In this study, the goal is to extend the shelf-life sweet oranges and bring higher economic value to growers by chitosan-nano silver complex solution. The results shows that chitosan-nano silver solution with chitosan, nano silver concentration of 1,5% and 3 ppm gave the highest efficency with the weight losses of 11,5±0,56%; total soluble solids of 12,3±0,38oBx for 30 days in normal storage conditions (temperature 26±1oC, humidity 80÷85%).

Keywords: chitosan, silver [nanoparticles](https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/nanoparticle), sweet orange.

# 1. Đặt vấn đề

Cam, quýt, chanh, bưởi là cây ăn quả có múi chủ lực của nước ta, có lịch sử phát triển lâu đời và được trồng trên khắp các vùng sinh thái của cả nước. Trong nhiều thập kỷ qua, quả có múi luôn là một trong những mặt hàng xuất khẩu chủ lực và nhu cầu tiêu thụ trong nước rất lớn. Quả có múi là loại quả có giá trị dinh dưỡng cao, thịt quả có chứa hàm lượng carbonhydrate, protein và chất béo thay đổi từ 4,60÷8,50; 5,80÷7,90 và 2,50÷9,50g, các acid hữu cơ từ 0,4÷1,2% và trong đó có nhiều acid có hoạt tính sinh học cao cùng với các chất khoáng và dầu thơm [1]. Quả cam có thời gian thu hoạch rất ngắn (35-40 ngày), dễ bị hư hỏng bởi thời tiết nóng trong vụ thu hoạch, đã tạo ra áp lực tiêu thụ rất lớn, đặc biệt vào đỉnh vụ. Vì vậy, việc bảo quản là rất cần thiết nhằm giảm thiểu những thiệt hại do suy giảm số lượng và chất lượng cho người nông dân. Hiện nay có nhiều phương pháp bảo quản được áp dụng để kéo dài thời gian bảo quản cam canh như bảo quản bằng bao bì plastic, bằng bao bì ăn được, bao bì sinh học.

 Chitosan là polymer sinh học có nguồn gốc tự nhiên được sản xuất từ vỏ tôm, cua, mai mực…, có tính kháng khuẩn, có khả năng tự phân hủy sinh học, dễ tương thích, có nguồn gốc tự nhiên, an toàn với người và vật nuôi, dễ sử dụng để làm chất bảo quản quả tươi. Chitosan với khả năng ức chế sự phát triển của nhiều vi khuẩn như *Escherichia coli,* *Salmonella, Vibrio parahaemolyticus, Listeria monocytogenes,...* Nano bạc có khả năngtác dụng nhanh đến các loại nấm phổ biến như *Aspergillus,* *Candida, Saccharomyces,… cùng với sự* tạo thành của phức nano bạc-chitosan đã đem lại hiệu quả tốt trong quá trình bảo quản [2, 3, 4]. Nano Bạc (Nano Ag) có đặc tính kháng vi sinh vật cao, sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp, môi trường, y tế, thực phẩm. Có nhiều nghiên cứu chứng minh nano Ag tiêu diệt nhiều loại vi sinh vật gây thối hỏng rau củ quả. Tuy nhiên hạn chế là dung dịch nano bạc kém ổn định và dễ bị kết tụ. Việc sử dụng các polymer với vai trò làm chất ổn định dung dịch các hạt nano kim loại đã được công bố, đáng chú ý là sử dụng các polymer tự nhiên như chitosan, alginate, Carboxymethyl Cellulose… tiện cho liên kết với các chất khác. Tác giả Tran và cộng sự đã bước đầu thử khả năng kháng khuẩn thành công trên cả các vi khuẩn gram âm và gram dương. Các kết quả cho thấy bạc có khả năng kháng vi khuẩn tốt ngay cả ở nồng độ thấp [5]. Nghiên cứu của tác giả Lương Hùng Tiến và cộng sự cũng chỉ ra rằng, chế phẩm chitosan nano bạc có khả năng kháng nấm mốc tốt, có khả năng dùng để xử lý bảo quản quả cam sành sau thu hoạch, dễ sử dụng và có tiềm năng áp dụng trên quy mô lớn [6]. Xuất phát từ những lý do trên nhóm nghiên cứu đã tiến hành tỷ lệ phối trộn giữa chitosan và nano bạc để bảo quản cam canh ở khu vực Chí Linh tỉnh Hải Dương.

# 2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

## 2.1. Vật liệu nghiên cứu

Cam canh được trồng tại xã Lê Lợi, thành phố Chí Linh, tỉnh Hải Dương. Quả cam canh được lấy mẫu vào chính vụ thu hoạch vào tháng 10 đến tháng 12, cam có quả hình cầu dẹt, vỏ nhẵn, mỏng và mọng nước, vỏ màu vàng đỏ từ 4/5 quả đến toàn bộ quả, múi căng mọng, ít hạt, trọng lượng quả từ 80÷100 g/quả.

Chitosan: Được sản xuất từ vỏ tôm thẻ chân trắng, sử dụng trong thời gian 2 tháng kể từ khi sản xuất, sản phẩm của khoa Thực phẩm và hóa học, Trường Đại học Sao Đỏ, thông số kỹ thuật: Dạng bột, độ deacetyl > 95%, độ hòa tan > 99%. Dung dịch chitosan được chuẩn bị bằng cách hòa tan trong acid acetic 1%. Sau khi chitosan được hòa tan hoàn toàn, dung dịch được lọc qua sàng rây tiêu chuẩn số 140 đường kính lỗ sàng là 105 µm bằng bơm chân không để loại bỏ những hạt nhỏ chưa hòa tan trong dung dịch. Dung dịch chitosan sau khi lọc được giữ trong bình chân không có nút đậy cao su trong vòng 3-5 giờ để loại bỏ khí nhằm ngăn ngừa sự hình thành bọt khí khi dung môi bay hơi trong quá trình tạo màng.

Nano bạc của công ty cổ phần công nghệ xanh Phúc Khang (huyện Thanh Trì, Hà Nội), thông số kỹ thuật của sản phẩm: Dung dịch nồng độ 500 ppm, màu vàng nâu, kích thước trung bình của hạt nano bạc ≤ 30 nm (phương pháp thử chụp SEM) hạt nano bạc dạng hình cầu.

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu

*2.2.1.* *Quy trình bảo quản cam*

Cam được hái sau 40 tuần đậu quả. Cam thu hái vào buổi sáng khi thời tiết khô ráo. Dùng kéo cắt cách cuống khoảng 1cm, bỏ lá. Xếp quả vào trong thùng xốp và vận chuyển về phòng thí nghiệm, sau thời gian tối đa là 5 giờ. Tiến hành loại những quả sâu bệnh, lựa chọn những quả đồng đều về độ chín, hình dạng, kích thước [7]. Cam được rửa và khử trùng bằng dung dịch NaHSO3 100 ppm, để khô tự nhiên trong thời gian 30 phút.

Mỗi thí nghiệm lượng cam sử dụng là 2 kg, dung dịch pha 0.5 lít, lượng dịch tiêu hao 20 ml/kg cam. Cam sau khi xử lý được xếp vào giá và bảo quản ở điều kiện thường (nhiệt độ 26±1oC và độ ẩm 80-85%). Tiến hành theo dõi định kỳ 5 ngày một lần để đánh giá chất lượng quả cam bằng các chỉ tiêu độ hao hụt khối lượng, hàm lượng chất khô hòa tan để lựa chọn nồng độ chitosan, nano bạc thích hợp cho quá trình bảo quản.

*2.2.2. Thí nghiệm xác định nồng độ chitosan cho quá trình bảo quản cam*

Chitosan được hòa tan vào vào dung dịch acid acetic 1% và lọc bỏ phần không tan. Cam sau khi làm sạch, khử trùng, để khô hoàn toàn được nhúng vào dung dịch chitosan với các nồng độ khác nhau, nhúng trong 1 phút. Thí nghiệm được bố trí ngẫu nhiên hoàn toàn với 3 lần lặp lại. Các nồng độ chitosan nghiên cứu: 0,0% (đối chứng); 1,0%; 1,5%; 2,0%.

*2.2.3. Thí nghiệm xác định nồng độ nano bạc cho quá trình bảo quản cam*

Nano bạc được cho vào dung dịch chitosan (chuẩn bị ở mục 2.2.2) với các nồng độ khác nhau (0 ppm (đối chứng); 1 ppm; 2 ppm; 3 ppm; 4 ppm và 5 ppm). Mỗi thí nghiệm sử dụng 2 kg, quả cam có kích thước và khối lượng tương đương nhau, thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

*2.2.4. Phương pháp đánh giá chất lượng cam canh trong quá trình bảo quản*

- Hàm lượng dịch quả, tính theo % khối lượng quả

$$\%A= \frac{m\_{0}.100}{m}$$

Trong đó:

%A: phần trăm hàm lượng dịch quả (%)

m0: khối lượng của dịch quả (g)

m: khối lượng quả tại thời điểm xác định.

- Tổng hàm lượng chất rắn hòa tan (oBx): Sử dụng khúc xạ kế Refractometer

- Acid tổng số: TCVN 5483:1991.

- Hàm lượng vitamin C: TCVN 6427-2:1998.

- Đường tổng số: TCVN 4594:1988.

- Hao hụt khối lượng trong quá trình bảo quản.

$$\%B= \frac{\left(m\_{1}-m\_{h}\right).100}{m\_{1}}$$

Trong đó:

%B: phần trăm hao hụt khối lượng (%)

m0: khối lượng quả ngày 0

mh: khối lượng quả tại thời điểm h

- Tổng vi sinh vật hiếu khí: TCVN 4884-1:2015 (ISO 4833-1:2013).

*2.2.5. Phương pháp đánh giá cảm quan của quả cam canh*

- Cảm quan của quả cam canh được đánh giá theo TCVN 3215 - 79, sử dụng thang điểm 5 gồm 6 bậc (0-5 điểm). Hội đồng cảm quan gồm 7 thành viên, gồm chủ tịch, thư ký và các ủy viên. Chỉ tiêu cảm quan và hệ số quan trọng được Hội đồng thống nhất là hình thức bên ngoài (1,1), trạng thái bên trong (1,3), mùi (0,7), vị (0,9). Mức độ chất lượng khác nhau như sau: loại tốt (18,6÷20,0), loại khá (15,2÷18,5), loại trung bình (11,2÷15,1), loại kém (7,2÷11,1), loại rất kém (4,0÷7,1), loại hỏng (0,0÷3,9) [14].

*2.2.6. Thống kê và xử lý số liệu*

Sử dụng phần mềm SPSS 20,0 để tính giá trị trung bình và đánh giá sự khác nhau giữa các giá trị trung bình ở mức ý nghĩa 0,05.

# 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

***3.1. Kiểm tra chất lượng nguyên liệu cam***

*Bảng 1. Thành phần của cam nguyên liệu*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| TT | Tên chỉ tiêu | Kết quả |
| 1 | Hàm lượng dịch quả, tính theo % khối lượng quả | 75,00±1,73 |
| 2 | Hàm lượng chất khô hòa tan, oBx | 9,80±0,06 |
| 3 | Hàm lượng đường tổng số, % | 9,24±0,15 |
| 4 | Hàm lượng acid hữu cơ tổng số, % | 0,28±0,02 |
| 5 | Hàm lượng vitamin C, (mg/100g) | 43,10±0,12 |
| 6 | Kích thước của quả, (cm) | 20,00±6,00 |

Cân 200g cam nguyên liệu, lau sạch, cắt ngang quả cam, sử dụng máy Steba ZP2 để ép lấy dịch cam, sau đó cân hàm lượng dịch quả thu được.

Về cảm quan quả cam nguyên vẹn, không bị dập nát, vỏ quả có màu vàng đỏ từ 4/5 quả đến toàn bộ quả, hàm lượng dịch quả so với khối lượng quả, kích thước của quả đạt yêu cầu của TCVN 1873:2014 về cam tươi. Hàm lượng chất khô hòa tan, đường tổng số, acid tổng số, vitamin C có giá trị cao, cung cấp nhiều chất dinh dưỡng cho con người. Kết quả bảng 1 cho thấy cam canh Chí Linh có hàm lượng các thành phần hoá học tương tự như cam được trồng tại vùng kinh tế cao như Lục Ngạn-Bắc Giang. Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Nguyễn Quang Tùng [14], cam trồng tại Lục Ngạn-Bắc Giang có hàm lượng axit hữu cơ 0,24%; hàm lượng chất khô hoà tan 13,8%; đường tổng số 9,3%; vitamin C 42,21 mg/100g quả. Như vật có thể thấy cam trồng tại Chí Linh-Hải Dương cũng có giá trị kinh tế cao cần được bảo quản.

***3.2. Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến thời gian bảo quản cam canh***

Trong quá trình bảo quản camhao hụt khối lượng và biến đổi về hàm lượng chất khô hòa tan là chỉ tiêu quan trọng đánh giá hiệu quả của quá trình bảo quản. Mặc dù đã bị tách rời khỏi cây, quả cam vẫn tiếp tục xảy ra các hoạt động trao đổi chất và duy trì các quá trình sinh lý sinh hóa. Tuy nhiên, các biến đổi sau thu hoạch khác với các biến đổi trong quá trình phát triển, quá trình phát triển là sự thu nhận chất dinh dưỡng từ môi trường để tổng hợp thành các chất dự trữ, ngược lại các biến đổi sau thu hoạch là sự phân hủy và tiêu hao vật chất để sinh năng lượng duy trì quá trình sống của quả, các quá trình này làm cho quả biến đổi về khối lượng, màu sắc, mùi vị, độ axít, hàm lượng đường…[8]. Kết quả xác định nồng độ chitosan thích hợp để bảo quản cam canh được thể hiện ở bảng 2, bảng 3, bảng 4.

*Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến hao hụt khối lượng của cam canh*

|  |  |
| --- | --- |
| Thời gian bảo quản (ngày) | Hao hụt khối lượng (%) |
| Chitosan 0,0% | Chitosan 1,0% | Chitosan 1,5% | Chitosan 2,0% |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 5,5±0,06a | 4,4±0,04b | 3,9±0,05c | 3,5±0,12c |
| 10 | 11,7±0,03a | 5,6±0,07b | 5,1±0,06c | 4,8±0,06c |
| 15 | 20,8±0,11a | 7,3±0,09b | 6,8±0,06c | 6,5±0,09c |
| 20 | 29,6±0,23a | 10,1±0,01b | 9,7±0,08c | 9,1±0,12c |
| 25 | 37,5±0,29a | 12,0±0,07b | 11,2±0,12c | 11,3±0,06c |
| 30 | 58,2±0,06a | 15,1±0,12b | 13,5±0,17c | 13,6±0,17c |

*Ghi chú*: Các số liệu trong bảng là trung bình của 3 lần lặp lại, trong cùng một hàng các trung bình nghiệm thức mang chữ số mũ giống nhau thì không khác biệt có ý nghĩa thống kê theo hàng (α < 0,05).

Sự hao hụt khối lượng của mẫu đối chứng (0%) cao hơn nhiều so với các mẫu còn lại cho thấy việc xử lý quả cam canh bằng dung dịch chitosan kết hợp axit acetic 1% đã cải thiện đáng kể sự hao hụt khối lượng của quả trong quá trình bảo quản, nồng độ dung dịch chitosan

càng cao thì càng hạn chế được sự hao hụt khối lượng. Nguyên nhân gây hao hụt khối lượng của cam là do các quá trình bay hơi nước tự nhiên, quá trình hô hấp của quả và vi sinh vật gây hư hỏng. Dung dịch chitosan tạo màng bao quanh quả vừa ngăn cản quá trình mất nước từ vỏ quả ra môi trường xung quanh, đồng thời tạo môi trường khí hậu điều chỉnh cho quả, nồng độ oxi giảm, tăng nồng độ khí cacbonic hạn chế được sự hô hấp hiếu khí của quả, làm giảm sự phát triển của vi sinh vật hiếu khí. Tuy nhiên, khi nồng độ chitosan tăng làm giảm khả năng hoà tan, tạo màng không đều, bề mặt quả sau tạo màng không nhẵn, bóng. Có thể nhận thấy khi nồng độ chitosan tăng độ hao hụt không cao so với nồng độ chitosan ở 1,5%, kết quả này là do khi bảo quản dài ngày do màng quá dày quả chuyển sang hô hấp yếm khí, có thể nhận thấy điều này khi quan sát màu sắc của quả sau thời gian bảo quản bị xuống màu hơn, đồng thời khi theo dõi hàm lượng chất khô hoà tan tổng số ở bảng 2. Khi quả chuyển sang hô hấp yếm khí tạo cho dịch quả có mùi rượu, điều này không tốt cho cam. Điều này thể hiện rõ hơn khi đánh giá chất lượng cảm quan trong bảng 3.

*Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến chất lượng cảm quan sản phẩm sau 30 ngày bảo quản*

|  |  |
| --- | --- |
| Chỉ tiêu cảm quan | Điểm đánh giá |
| 0.0% | 1.0% | 1.5% | 2.0% |
| Hình thức bên ngoài | 3,05±0,07 | 4,12±0,05 | 4,20±0,07 | 3,73±0,12 |
| Trạng thái bên trong | 2,74±0,09 | 3,92±0,09 | 4,05±0,12 | 3,98±0,04 |
| Mùi | 3,10±0,07 | 3,80±0,05 | 3,82±0,12 | 3,68±0,10 |
| Vị | 3,00±0,12 | 4,01±0,01 | 4,10±0,05 | 3,56±0,09 |
| Tổng điểm | 11,79±0,01 | 15,89±0,09 | 16,25±0,07 | 15,06±0,12 |
| Mức chất lượng | Trung bình | Khá | Khá | Trung bình |

*Ghi chú*: Các số liệu trong bảng là trung bình của 3 lần lặp lại, trong cùng một hàng các trung bình nghiệm thức mang chữ số mũ giống nhau thì không khác biệt có ý nghĩa thống kê theo hàng (α < 0,05)

Từ kết quả bảng 3 cho thấy sau 30 ngày bảo quản điểm cảm quan của mẫu bảo quản cam đối chứng màu cam bị thâm, không còn độ bóng của vỏ, trên vỏ đã bắt đầu xuất hiện các chấm mốc, quả cam bị mềm; múi cam bị chảy nước nhiều, kết cấu quả cam bị thay đổi, các tép cam bị vỡ nát nhưng bảo quản bằng màng chitosan 1,5% vỏ quả còn bóng, màu vàng tươi, độ cứng của quả giảm so với nguyên liệu ban đầu, tép cam không bị nát, chảy nước.

|  |
| --- |
|  |
|  0% | 1% | 1.5% | 2.0% |

*Hình 1. Cam canh bảo quản ở các nồng độ chitosan khác nhau sau 30 ngày bảo quản*

*Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến hàm lượng chất khô hòa tan*

|  |  |
| --- | --- |
| Thời gian bảo quản (ngày) | Hàm lượng chất khô hòa tan (oBx) |
| 0.0% | 1.0% | 1.5% | 2.0% |
| 0 | 9,8±0,17a | 9,8±0,06a | 9,8±0,09a | 9,8±0,03a |
| 5 | 10,9±0,01a | 10,2±0,02b | 9,9±0,02c | 10,0±0,09d |
| 10 | 12,1±0,01a | 11,6±0,01b | 11,4±0,03c | 11,3±0,01c |
| 15 | 12,8±0,02a | 12,2±0,02b | 12,0±0,01c | 11,8±0,01d |
| 20 | 13,2±0,01a | 12,8±0,03b | 12,3±0,02c | 12,5±0,01c |
| 25 | 12,5±0,12b | 13,2±0,17a | 12,7±0,02c | 12,9±0,02c |
| 30 | 10,7±0,15c | 13,3±0,02a | 13,1±0,01b | 13,0±0,02b |

*Ghi chú*: Các số liệu trong bảng là trung bình của 3 lần lặp lại, trong cùng một hàng các trung bình nghiệm thức mang chữ số mũ giống nhau thì không khác biệt có ý nghĩa thống kê theo hàng (α < 0,05).

Hàm lượng chất hòa tan tổng số là một trong những chỉ tiêu đánh giá chất lượng của cam canh Chí Linh. Trong thời gian bảo quản, hàm lượng chất hoà tan có thể tăng hay giảm tuỳ vào điều kiện bảo quản. Hiện tượng tăng hàm lượng chất hoà tan tổng số của các loại quả có múi nói chung và quả cam nói riêng do sự thuỷ phân thành tế bào của nhiều loại enzyme khác nhau như: Pectinase, xenlulolase, hemixenlulolase và pectinesterase làm chuyển hoá các chất không tan thành chất tan [10].

Kết quả bảng 3 cho thấy, hàm lượng chất hòa tan tăng dần theo thời gian bảo quản, tăng mạnh nhất là ở mẫu đối chứng (0%), đối với các thí nghiệm sử dụng màng bao chitosan hàm lượng chất hòa tan tăng chậm hơn. Ở mẫu đối chứng trong 20 ngày đầu hàm lượng chất hoà tan tổng số tăng, các ngày sau thành phần này có xu hướng giảm. Xu hướng biến đổi này là do trong giai đoạn đầu quả chuyển dần sang quá trình chín hoàn toàn, các enzyme thuỷ phân làm cho hàm lượng chất hoà tan tăng, giai đoạn sau quả chuyển sang giai đoạn hư hỏng, thời gian bảo quản càng kéo dài chất khô dần bị tiêu hao. Kết quả nghiên cứu của Nguyễn Văn Mười và cộng sự [9] khi khảo sát quá trình bảo quản với cam sành cũng cho kết quả tương tự. Ngoài ra, có thể nhận thấy sau 30 ngày bảo quản, hàm lượng chất hòa tan tăng chậm hơn giai đoạn đầu trong các mẫu thí nghiệm, kết quả này là do giai đoạn đầu các enzyme thuỷ phân các hợp chất hữu cơ cao phân tử hoạt động mạnh hơn, giai đoạn sau cam chuyển dần sang giai đoạn chín hoàn toàn. Kết hợp kết quả bảng 2, 3 và 4 cho thấy sử dụng nồng độ chitosan hợp lý cần tạo màng cho chất lượng cảm quan tốt, giảm quá trình hô hấp hiếu khí gây tiêu hao chất khô, vừa tránh hiện tượng hô hấp yếm khí xảy ra tạo chất lượng cảm quan không tốt cho nguyên liệu sau bảo quản. Vì vậy, lựa chọn nồng độ chitosan 1,5% cho thí nghiệm nghiên cứu tạo phức với nano bạc ở thí nghiệm tiếp theo.

***3.3. Ảnh hưởng của nano bạc đến thời gian bảo quản cam canh***

Sau khi lựa chọn được nồng độ chitosan thích hợp (1,5%), tiến hành cố định nồng độ chitosan và thay đổi nồng độ nano bạc như bố trí thí nghiệm ở mục 2.2.3. Kết quả xác định hao hụt khối lượng và hàm lượng chất khô hòa tan được thể hiện ở bảng 4 và bảng 5.

*Bảng 5. Ảnh hưởng của nồng độ nano bạc đến hao hụt khối lượng của cam canh*

|  |  |
| --- | --- |
| Thời gian bảo quản (ngày) | Hao hụt khối lượng của quả cam canh (%) |
| 0 ppm | 1 ppm | 2 ppm | 3 ppm | 4 ppm | 5 ppm |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 5,6±0,05a | 4,2±0,02b | 4,0±0,02c | 3,4±0,17d | 3,2±0,03e | 3,0±0,04e |
| 10 | 11,5±0,04a | 5,1±0,02b | 4,8±0,01c | 3,9±0,02d | 3,7±0,05d | 3,3±0,05e |
| 15 | 20,7±0,26a | 6,7±0,05b | 6,2±0,06c | 5,7±0,02d | 5,1±0,02e | 4,6±0,04f |
| 20 | 30,5±0,07a | 9,4±0,02b | 9,0±0,03c | 8,1±0,01d | 7,4±0,01e | 6,9±0,05f |
| 25 | 37,2±0,07a | 11,3±0,01b | 11,0±0,02c | 9,8±0,04d | 9,7±0,034d | 9,5±0,05d |
| 30 | 58,5±0,20a | 13,1±0,01b | 12,7±0,01c | 11,5±0,02d | 11,3±0,05d | 11,2±0,5d |

*Ghi chú*: Các số liệu trong bảng là trung bình của 3 lần lặp lại, trong cùng một hàng các trung bình nghiệm thức mang chữ số mũ giống nhau thì không khác biệt có ý nghĩa thống kê theo hàng (α < 0,05).

Từ kết quả bảng 4 cho thấy hao hụt khối lượng của cam giảm dần theo thời gian. Sau 30 ngày bảo quản hao hụt khối lượng ở mẫu đối chứng có tỷ lệ hao hụt khối lượng cao nhất, điều này cho thấy sử dụng chitosan và nano bạc trong bảo quản cam mang lại hiệu quả tốt. Các mẫu được xử lý bằng hỗn hợp dung dịch chitosan-nano bạc có sự hao hụt khối lượng của quả giảm đáng kể. Kết quả này là do màng chitosan-nano bạc có tác dụng kháng khuẩn, điều chỉnh quá trình hô hấp, vừa hạn chế sự mất nước của quả cũng giúp cho sự hao hụt khối lượng của quả giảm, tăng hiệu quả bảo quản, mang lại giá trị kinh tế cao. Tuy nhiên, kết quả 3 ppm, 4 ppm, và 5 ppm cho thấy khi tăng nồng độ nano bạc hao hụt khối lượng không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức ý nghĩa α=0,05. Điều này cho thấy khi sử dụng nồng độ nano bạc cao khả năng tạo phức nano bạc và chitosan đã đạt trạng thái bão hòa, khi đó nếu tăng nồng độ nano bạc thì nano bạc không có khả năng tạo phức với màng chitosan gây ảnh hưởng đến hiệu quả kinh tế trong quá trình bảo quản. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu của Trần Văn Chí và cộng sự khi nghiên cứu bảo quản cam bằng chitosan và nisin [10]. Ngoài ra, theo nghiên cứu của Waszkiewicz-Robak B và cộng sự cho thấy khi sử dụng nồng độ nano bạc cao gây biến màu vỏ quả do bạc bị oxi hóa gây nên, điều này ảnh hưởng không tốt đến chất lượng cảm quan của sản phẩm. Sự biến màu này có thể xảy ra do các hợp chất polyphenolic với sự có mặt của các ion oxy hoá và bạc tạo ra vị chua và vị đắng đặc trưng và làm thay đổi màu sắc quả. Ở nồng độ cao chúng tác động cả vào quá trình chuyển hóa năng lượng, quang hợp, hô hấp. Những vết biến màu này cũng có thể là kết quả quá trình hóa nâu enzyme [11]. Điều này được thể hiện rõ qua kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ nano bạc đến chất lượng cảm quan của cam trên bảng 6.

Bảng 6. *Ảnh hưởng của nồng độ nano bạc đến chất lượng cảm quan sản phẩm sau 30 ngày bảo quản*

|  |  |
| --- | --- |
| **Chỉ tiêu cảm quan** | **Điểm đánh giá** |
| Mẫu ĐC | 1 ppm | 2 ppm | 3 ppm | 4 ppm | 5 ppm |
| Hình thức bên ngoài | 3,05±0,05 | 4,25±0,12 | 4,29±0,14 | **4,30±0,17** | 4,20±0,12 | 3,86±0,01 |
| Trạng thái bên trong | 2,74±0,07 | 3,89±0,04 | 4,12±0,10 | **4,21±0,14** | 4,18±0,10 | 4,15±0,12 |
| Mùi | 3,10±0,12 | 4,01±0,46 | 4,08±0,12 | **4,28±0,12** | 4,13±0,10 | 4,05±0,17 |
| Vị | 3,00±0,01 | 4,02±0,12 | 4,32±0,17 | **4,42±0,17** | 4,21±0,04 | 4,08±0,20 |
| **Tổng điểm** | **11,79±0,08** | **16,21±0,21** | **16,83±0,16** | **17,18±0,15** | **16,73±0,14** | **16,14±0,21** |
| **Mức chất lượng** | **Trung bình** | **Khá** | **Khá** | **Khá** | **Khá** | **Khá** |



Kết quả bảng 6 và hình 2 cho thấy khi nồng độ nano bạc thấp khả năng kháng khuẩn giảm quả nhanh hỏng, ở nồng độ nano bạc cao khi hàm lượng bạc lớn gây hoá nâu trên bề mặt sản phẩm làm chất lượng cảm quan cam giảm. Kết quả cho thấy ở nồng độ nano bạc tốt nhất cho bản quản là 3 ppm.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 ppm | 2 ppm |  3 ppm |  4 ppm | 5 ppm |

*Hình 2. Cam bảo quản ở nồng độ chitosan 1.5% và ở các nồng độ độ nano bạc khác nhau sau 30 ngày bảo quản.*

*Bảng 7. Ảnh hưởng của tỷ lệ nano bạc đến hàm lượng chất khô hòa tan của cam canh*

|  |  |
| --- | --- |
| Thời gian bảo quản (ngày) | Hàm lượng chất khô hòa tan (oBx) |
| 0 ppm | 1 ppm | 2 ppm | 3 ppm | 4 ppm | 5 ppm |
| 0 | 9,8±0,17a | 9,7±0,15a | 9,7±0,03a | 9,7±0,06a | 9,7±0,12a | 9,7±0,14a |
| 5 | 10,9±0,01a | 10,1±0,01b | 10,0±0,01c | 9,9±0,01d | 9,8±0,01e | 9,8±0,01e |
| 10 | 12,1±0,01a | 10,8±0,02b | 10,5±0,46c | 10,3±0,01d | 10,1±0,02e | 10,0±0,01e |
| 15 | 12,8±0,02a | 11,5±0,02b | 10,9±0,01c | 10,7±0,02d | 10,5±0,01e | 10,4±0,01e |
| 20 | 13,2±0,01a | 12,3±0,02b | 11,8±0,03c | 11,4±0,04d | 11,2±0,02e | 10,9±0,01e |
| 25 | 12,5±0,12b | 12,9±0,04b | 12,2±0,02c | 12,0±0,02d | 11,8±0,02e | 11,3±0,04e |
| 30 | 10,7±0,15c | 13,5±0,02b | 12,9±0,04c | 12,3±0,02d | 12,1±0,04e | 11,8±0,03e |

*Ghi chú*: Các số liệu trong bảng là trung bình của 3 lần lặp lại, trong cùng một hàng các trung bình nghiệm thức mang chữ số mũ giống nhau thì không khác biệt có ý nghĩa thống kê theo hàng (α< 0,05).

Từ kết quả bảng 7 cho thấy hàm lượng chất khô của cam canh tăng ở các mẫu thí nghiệm, ở mẫu ĐC hàm lượng chất khô tăng nhanh hơn so với các mẫu thí nghiệm khác đến khi quả chín hoàn toàn nhưng có xu hướng giảm khi quả chuyển sang giai đoạn hư hỏng. Kết hợp kết quả nghiên cứu bảng 5, 6 và bảng 7 cho thấy ở nồng độ nano bạc là 3 ppm vừa cho độ hao hụt khối lượng thấp, kéo dài thời gian chín của quả, tránh hiện tượng sẫm màu khi nồng độ bạc cao đồng thời mang lại hiệu quả kinh tế cho quá trình bảo quản. Do vậy sử dụng hỗn hợp chitosan (1,5%)- nano bạc (3 ppm) cho kết cho bảo quản cam canh là phù hợp nhất.

Ngoài ra khi nghiên cứu ảnh hưởng của nano bạc đến quá trình bảo quản cam, tiến hành so sánh độ hao hụt khối lượng của cam trong quá trình bảo quản với các nồng độ chitosan và nano bạc thích hợp trên đồ thị hình 3. Có thể dễ dàng nhận thấy trên đồ thị hình 3, hao hụt khối lượng ở tất cả các mốc thời gian bảo quản đều cho thấy hao hụt khối lượng trong mẫu có sử dụng nano bạc kết hợp cho độ hao hụt thấp hơn. Đặc biệt sau 30 ngày bảo quản, độ hao hụt chênh lệch 2% (chitosan 1,5%: 13,5 và chitosan 1,5%+nano bạc 3 ppm: 11,5), đây là con số có ý nghĩa trong bảo quản.

*Hình 3. Ảnh hưởng của chitosan và nano bạc đến hao hụt khối lượng của cam đường canh trong thời gian bảo quản*

Đồng thời khi tiến hành so sánh về nồng độ chất khô hoà tan trong mẫu có bổ sung nano bạc, kết quả thể hiện trên đồ thị hình 4. Có thể dễ dàng nhận thấy từ đồ thị chỉ sử dụng màng bao chitosan thì hàm lượng chất khô của cam cao hơn so với màng bao từ phức chitosan và nano bạc. Kết quả này cho thấy cam kéo dài thời gian bảo quản hơn do kéo dài thời gian đến quả chín hoàn toàn. Kết quả so sánh cũng cho thấy hàm lượng chất hoà tan khi kết hợp nano bạc với chitosan tăng lên sau 25 ngày bằng hàm lượng chất hoà tan khi chỉ bảo quản bằng chitosan sau 15 ngày (12oBx), như vậy có thể nhận nhận thấy khi sử dụng nano bạc cho hiệu quả cao trong quá trình bảo quản cam đường canh.

*Hình 4. Ảnh hưởng của chitosan và nano bạc đến hàm lượng chất khô của cam đường canh*

*trong thời gian bảo quản*

***3.5. Kết quả đánh giá chất lượng cam canh sau 30 ngày bảo quản***

Màng chitosan-nano bạc ở tỷ lệ chitosan 1,5% và nano bạc 3 ppm tiến hành bảo quản cam ở nhiệt độ thường (nhiệt độ 26±1oC, độ ẩm 80÷85%). Sau 30 ngày bảo quản tiến hành đánh giá chất lượng cam nguyên liệu thông qua chỉ tiêu cảm quan, chỉ tiêu hóa lý. Kết quả được trình bày ở bảng 8.

*Bảng 8. Các chỉ tiêu hóa lý của cam sau 30 ngày bảo quản bằng hỗn hợp chitosan (1,5%) - nano bạc (3 ppm)*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| TT | Tên chỉ tiêu | Kết quả |
| 1 | Hàm lượng dịch quả, tính theo % khối lượng quả | 72,00±1,15 |
| 2 | Hàm lượng chất khô hòa tan, oBx | 12,30±0,38 |
| 3 | Hàm lượng đường tổng số, % | 8,70±0,15 |
| 4 | Hàm lượng acid hữu cơ, % | 0,23±0,02 |
| 5 | Hàm lượng vitamin C, (mg/100g) | 38,60±0,12 |
| 6 | Hao hụt khối lượng của quả sau bảo quản, % | 11,5±0,56 |
| 7 | Vi sinh vật tổng số | 1,2.101±0,02 |

Kết quả trên bảng 8 cho thấy cam sành bảo quản bằng hỗn hợp chitosan (1,5%)-nano bạc (3 ppm) cho thấy hao hụt khối lượng của quả thấp. Các chỉ tiêu dinh dưỡng như hàm lượng đường tổng số, acid hữu cơ tổng số và hàm lượng vitamin C cao, mang lại giá trị cho người sử dụng. Có thể thấy sử dụng màng chitosan (1,5%) - nano bạc (3 ppm) đã có sự thay đổi rõ ràng quả cam vẫn giữ được đặc tính cảm quan của nguyên liệu là bề mặt quả vẫn bóng, màu vàng tươi, duy trì được độ cứng, tép cam không bị khô hay bị nát. Như vậy khi xử lý bằng chế phẩm chitosan 1,5% và nano bạc 3 ppm giữ được giá trị cảm quan của cam.

*Bảng 9. Kết quả đánh giá cảm quan cam bảo quản bằng chitosan (1,5%) và nano bạc (3 ppm) sau 30 ngày bảo quản*

|  |  |
| --- | --- |
| **Chỉ tiêu cảm quan** | **Điểm đánh giá** |
| Chitosan 1,5% + nano bạc 3 ppm |
| Hình thức bên ngoài | 4,63±0,05 |
| Trạng thái bên trong | 4,50±0,01 |
| Mùi | 4,52±0,12 |
| Vị | 4,40±0,09 |
| **Tổng điểm** | **18,05±0,21** |
| **Mức chất lượng** | **Khá** |

*Hình 4. Cam sau 30 ngày bảo quản*

Cam là loại quả có cấu trúc vỏ dày, phức chitosan-nano bạc khó xâm nhập vào bên trong thịt quả. Ngoài ra theo nghiên cứu của Phan Thị Hà Vân và cộng sự (2017) khi nghiên cứu màng chitosan-nano bạc để bảo quản quả thanh long đã chỉ ra sự tồn dư bạc trên vỏ quả đạt khoảng 2,09-3,27 mg/kg ở tất cả các thí nghiệm có xử lý nano bạc. Ở tất cả các thí nghiệm có xử lí nano bạc trong bảo quản đều không phát hiện sự hiện diện của bạc trong thịt quả thanh long [12]. Nghiên cứu của tác giả Lương Hùng Tiến khi nghiên cứu bảo quản vải bằng chitosan kết hợp với nano bạc cũng cho thấy trên bề mặt vỏ quả vải dư lượng bạc đạt 2,128±0,0013 mg/kg, ở ruột quả không có dư lượng bạc (với giới hạn phát hiện LOD 0,2 mg/kg) [6]. Các nghiên cứu trước đây chứng minh rằng các hạt nano bạc được hấp thu vào trong cơ thể mà không hề gây ra một tác dụng phụ nào cũng như gây độc cho cơ thể (ở khoảng nồng độ <100 ppm) [12]. Như vậy có thể thấy sử dụng chitosan và nano bạc cho bảo quản cam canh là nghiên cứu ý nghĩa và có khả năng áp dụng thực tiễn cao.

# 4. Kết luận

Khi sử dụng dung dịch chitosan 1,5% kết hợp với nano bạc 3 ppm để bảo quản cam canh trồng tại xã Lê Lợi, thành phố Chí Linh, tỉnh Hải Dương cho kết quả tốt nhất so với các công thức khác. Sau 30 ngày bảo quản ở điều kiện thường (nhiệt độ 26±1oC, độ ẩm 80÷85%) thì tỷ lệ hao hụt khối lượng là 11,5 ± 0,56%; hàm lượng chất khô hoà tan 12,3±0,380Bx, hàm lượng đường tổng số còn lại 8,7%±0,15, hàm lượng acid hữu cơ là 0,23%±0,02, hàm lượng vitamin C là 38,6±0,12 mg/100g, chất lượng cảm quan đạt 18,05±1,25 điểm theo TCVN 3215-79, vỏ quả bóng, có màu vàng, quả vẫn duy trì được độ cứng, quả còn nguyên cuống, vị ngọt, tép cam không bị nát hoặc khô, vi sinh vật tổng số 1,2.101±0,02. Do vậy để bảo quản cam được 30 ngày trong điều kiện nhiệt độ thường (nhiệt độ 26±1oC, độ ẩm 80÷85%), sử dụng tỷ lệ phối trộn giữa chitosan và nano bạc là 1,5% và 3 ppm cho kết quả bảo quản tốt.

Tài liệu tham khảo

1. D.K. Paul and R.X. Shaha (2004). *Nutrients, vitamins and minerals content in common citrus fruits in the Northern region of Bangladesh*, Pakistan. Journal of Biological Sciences, 7, pp.238-242.
2. Huynh Nguyen Duy Bao, Tran Thi Luyen et al. (2000). *Completing Chitin-Chitosan production process and processing some industrial products from shrimp and crab shell scrap*. Scientific report (ministry level) Nha Trang, pp. 7-22.
3. Luu Van Chinh, Chau Van Minh, Pham Huu Dien, Vu Manh Hung, Ngo Thi Thuan (2000). *Synthesize and research the blood cholesterol lowering effect of N, N, N - trimethy chitosan.* Journal of Pharmacology, (No. 9), sec. 5, pp. 9-11.
4. Tran Thi Luyen, Le Thanh Long (2007). *Research on preserving fresh chicken eggs with chitosan coated with additives*. Journal of Fisheries Science and Technology, Nha Trang University, No. 1, p. 3 -11.
5. V. H. Tran, X. M. Nguyen, T. K. O. Vuong, T. M. H. Le, and D. L. Tran (2011). *Study on synthesis and antibacterial activity of silver nanopacticle containing solution using chitosan as reducing/ stabilizing reagent.* Journal of Science and –Technology, 49(6), pp. 101-106.
6. Lương Hùng Tiến (2019). *Nghiên cứu tạo chế phẩm chitosan-Nano Bạc ứng dụng trong bảo quản quả sau thu hoạch*. Luận án tiến sĩ trường Đại học Bách khoa Hà Nội
7. TCVN 5006-89 Quả của giống cam quýt-Hướng dẫn bảo quản
8. Ha Van Thuyet, Tran Quang Binh (2002). *Bảo quản rau quả tươi và bán chế phẩm*. Nhà xuất bản Nông nghiệp.
9. Nguyễn Văn Mười, Nguyễn Nhật Minh Phương, Châu Trần Diễm Ái, Phan Thị Anh Đào và Lâm Thị Việt Hà (2006). *Khảo sát dạng bao bì đục lỗ thích hợp trong quá trình tồn trữ cam sành*. Tạp chí Nghiên cứu Khoa học 2006:5, Trường Đại học Cần Thơ, trang 141-148.
10. Trần Văn Chí, Phạm Thị Tuyết Mai, Tạ Thị Lượng, Lưu Hồng Sơn (2020). *Nghiên cứu tỷ lệ phối trộn thích hợp giữa chitosan và nisin để bảo quản cam sau thu hoạch ở nhiệt độ thường.* Tạp chí khoa học Đại học Tân Trào, số 17, trang 47-53.
11. Waszkiewicz-Robak B. e., Ekielski A., Obiedziński M., Biller E. b., Górnicka E. (2015). *Application of silver nanoparticles to fruits and vegetables to improve their post-harvest shelf life*. Advances in Biotechnology, pp. 1-8.
12. Phạm Thị Hà Vân, Nguyễn Thị Thúy Liễu, Lê Sĩ Ngọc, Nguyễn Hoàng Thảo Ly (2017). *Nghiên cứu ứng dụng màng chitosan-nano bạc trong bảo quản nhằm nâng cao chất lượng thanh long sau thu hoạch*.Tạp chí khoa học - Khoa học tự nhiên và Công nghệ Trường đại học sư phạm TP. HCM, 14(3), pp. 47 - 56.
13. Tiwari D. K., Behari J., Sen P. (2008). *Time and dose-dependent antimicrobial potential of Ag nanoparticles synthesized by top-down approach*. Current science 95(5), pp. 647-655.
14. Nguyễn Quang Tùng , Nguyễn Văn Lợi, Nguyễn Minh Thắng, Nguyễn Xuân Cảnh (2019). *Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến chất lượng và thời gian bảo quản quả cam đường canh.* Tạp chí khoa học & công nghệ, Số 54, trang 51-56.

# Thông tin về tác giả:

|  |  |
| --- | --- |
| E:\DE TAI NGHIEN CUU KHOA HOC\giải pháp sáng tạo thiết bị UV. khoa TPHH\GỬI IN KỶ YẾU GIẢI PHÁP THIẾT BỊ VÔ TRÙNG UV\ảnh các thành viên\Tăng Thị Phụng.jpg | **Tăng Thị Phụng**- Tóm tắt quá trinh đào tạo, nghiên cứu (thời điểm tốt nghiệp và chương trình đào tạo, nghiên cứu);+ Năm 2006: Tốt nghiệp Đại học Nông nghiệp 1 Hà Nội+ Năm 2009: Tốt nghiệp Thạc sĩ ngành Công nghệ thực phẩm-Đại học Bách Khoa Hà Nội.-Tóm tắt công việc hiện tại: Giảng viên, khoa Thực phẩm và hóa học, trường Đại học Sao Đỏ- Lĩnh vực quan tâm: Dinh dưỡng, vệ sinh an toàn thực phẩm, quản lý chất lượng thực phẩm- Email: tangphungcntp@gmail.com- Điện thoại: 0978760967 |
|  | Trần Thị Dịu- Tóm tắt quá trình đào tạo, nghiên cứu (thời điểm tốt nghiệp và chương trình đào tạo, nghiên cứu)+ Năm 2005: Tốt nghiệp trường Đại học Thủy sản Nha Trang.+ Năm 2014: Tốt nghiệp Thạc sĩ ngành Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.- Tóm tắt công việc hiện tại: Giảng viên khoa Thực phẩm và hóa học trường Đại học Sao Đỏ.- Lĩnh vực quan tâm: Bảo quản thực phẩm, quản lý chất lượng thực phẩm.- Email: nguyendangdiunhu@gmail.com- Điện thoại: 0985173894 |