

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG COMPOSITE SINH HỌC BẢO QUẢN TRÁI CÂY TƯƠI TRÊN CƠ SỞ CHITOSAN VÀ CELLULOSE VI KHUẨN

RESEARCH ON THE SYNTHESIS OF BIOCOMPOSITE MEMBRANES BASED ON CHITOSAN AND BACTERIAL CELLULOSE FOR FRESH FRUIT PRESERVATION

Nguyễn Tuấn Anh^{1,*}, Nguyễn Thị Hồng Ánh¹, Hoàng Văn Chính¹,
Đinh Thị Thùy Dung¹, Nguyễn Thị Na¹, Quách Văn Hoàng¹

DOI: <http://doi.org/10.57001/huih5804.2025.024>

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào việc chế tạo màng composite sinh học trên cơ sở chitosan (CS) và cellulose vi khuẩn (BC) để bảo quản trái cây tươi. Qua quá trình nghiên cứu, chúng tôi đã chế tạo thành công màng composite BC/CS với cấu trúc đặc biệt, được xác định thông qua hình thái cấu trúc và đặc tính phổ hồng ngoại (IR). Khi sử dụng màng này để bao gói quả cam bằng phương pháp nhúng, chúng tôi đã quan sát được kết quả tích cực về các chỉ tiêu đánh giá sau 29 ngày bảo quản. Màng BC/CS/0,5% CH₃COOH đã đạt được hiệu suất tốt nhất trong việc bảo quản quả cam tươi, giữ nguyên được hầu hết các tính chất tự nhiên và dinh dưỡng của quả cam trong suốt thời gian này.

Từ khóa: Polyme, composite, chitosan, bacterial cellulose.

ABSTRACT

In this study, we focus on manufacturing biocomposite films based on chitosan (CS) and bacterial cellulose (BC) to preserve fresh fruit. Through the research process, we have successfully manufactured BC/CS composite membranes with a special structure, determined through structural morphology and infrared (IR) spectral characteristics. When using this film to package oranges using the dipping method, we observed positive results in terms of evaluation parameters after 29 days of storage. The BC/CS/0.5% CH₃COOH membrane has achieved the best performance in preserving fresh oranges, retaining most of the natural and nutritional properties of the orange throughout this period.

Keywords: Polymers, composites, chitosan, bacterial cellulose.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: anhnt@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 03/5/2024

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/8/2024

Ngày chấp nhận đăng: 26/01/2025

1. GIỚI THIỆU

Các vật liệu dựa trên chitosan đã thu hút sự chú ý đáng kể trong nhiều lĩnh vực nhờ tính tương thích sinh học, khả năng phân hủy sinh học và tính linh hoạt của chúng. Hamed và đồng nghiệp [1] đã cung cấp một bài đánh giá toàn diện về các hydrogel dựa trên chitosan và ứng dụng của chúng trong băng bó vết thương, nhấn mạnh tiềm năng của chúng trong hệ thống giao thông bán thuốc. Các hydrogel này mang lại triển vọng hứa hẹn trong lĩnh vực y tế, đặc biệt là trong quá trình làm lành vết thương. Trong lĩnh vực đóng gói thực phẩm, các lớp phim đóng gói chơi một vai trò quan trọng trong việc bảo quản chất lượng thực phẩm và kéo dài thời gian lưu trữ. Rodrigues và đồng nghiệp [2] trình bày một tổng quan về việc phát triển phim đóng gói thực phẩm, nhấn mạnh vai trò quan trọng của việc lựa chọn vật liệu và tính chất phim trong việc đảm bảo an toàn và bảo quản chất lượng thực phẩm. Azizi và đồng nghiệp [3] khám phá các tính chất vật lý hóa học của các hợp chất nano hydrogel phát triển từ polymer tự nhiên, mở ra ánh sáng về tiềm năng ứng dụng của chúng trong nhiều ngành công nghiệp, bao gồm dược phẩm và đóng gói thực phẩm. Nghiên cứu của họ cung cấp cái nhìn sâu sắc về các đặc điểm cấu trúc và hiệu suất của các hợp chất nano này. Các lớp phim chitosan đã nổi lên như là ứng viên tiềm năng cho việc đóng gói thực phẩm nhờ tính tương thích sinh học và khả năng kháng khuẩn.

De Moraes và đồng nghiệp [4] đã nghiên cứu về các lớp phim chitosan chứa tinh dầu thiết yếu, chứng minh hoạt động chống oxy hóa và kháng khuẩn của chúng, đặc biệt quan trọng trong việc bảo quản và đảm bảo an toàn thực phẩm. Việc gia cường các lớp phim chitosan bằng

các vật liệu khác cải thiện tính cơ học và tính chất chức năng của chúng. Dai và đồng nghiệp [5] đã phát triển các lớp phim composite chitosan-carboxymethyl cellulose gia cường bằng nano-SiO₂, trưng bày sự cải thiện về độ mạnh cơ học và tính chất chống thấm phù hợp cho việc đóng gói thực phẩm. Buzarovska và đồng nghiệp [6] tập trung vào việc phát triển các lớp phim sinh học hoạt động dựa trên chitosan và tinh bột, nhấn mạnh tiềm năng của chúng như là vật liệu đóng gói bền vững. Nghiên cứu của họ nhấn mạnh vai trò của tính phân hủy sinh học và tính chất kháng khuẩn trong việc giải quyết các vấn đề môi trường liên quan đến việc đóng gói nhựa truyền thống. Các tính chất kháng khuẩn là rất quan trọng đối với các vật liệu đóng gói thực phẩm để ngăn chặn sự ô nhiễm vi sinh và ô nhiễm thực phẩm.

Abdollahi và đồng nghiệp [7] đã báo cáo về việc phát triển các lớp phim nano hỗn hợp chitosan có hoạt tính kháng khuẩn, đề xuất một giải pháp hứa hẹn để nâng cao an toàn thực phẩm và kéo dài thời gian lưu trữ. Các lớp phim nano hỗn hợp kết hợp chitosan và các dẫn xuất cellulose đã thu hút sự quan tâm lớn trong những năm gần đây. Liu và đồng nghiệp [8] đã nghiên cứu về các lớp phim nano hỗn hợp chitosan-cellulose gia cường bằng hạt nano bạc, cho thấy hiệu suất kháng khuẩn tăng cường phù hợp cho các ứng dụng đóng gói thực phẩm. Guo và cộng sự [9] tập trung vào việc chế tạo và tính chất của màng chitosan/nanocellulose để đóng gói thực phẩm, nêu bật tiềm năng của chúng như là vật liệu bền vững và chức năng. Nghiên cứu của họ nhấn mạnh tầm quan trọng của việc gia cố nanocellulose trong việc cải thiện độ bền cơ học và các đặc tính rào cản. Những tiến bộ gần đây đã dẫn đến sự phát triển của màng composite chitosan/nanocellulose với các đặc tính nâng cao cho các ứng dụng đóng gói thực phẩm. Li và cộng sự [10] đã nghiên cứu quá trình chuẩn bị và tính chất của các màng composite này, cung cấp những hiểu biết có giá trị về đặc điểm cấu trúc và ứng dụng tiềm năng của chúng trong ngành công nghiệp thực phẩm. Nhìn chung, nghiên cứu được nhấn mạnh trong các tài liệu tham khảo này nhấn mạnh tầm quan trọng của vật liệu dựa trên chitosan trong các ứng dụng khác nhau, bao gồm băng vết thương, hệ thống phân phối thuốc và bao bì thực phẩm. Những nghiên cứu này cung cấp những hiểu biết sâu sắc có giá trị về việc phát triển các vật liệu sáng tạo và bền vững với những tác động tiềm năng trong việc nâng cao sức khỏe con người và tính bền vững của môi trường.

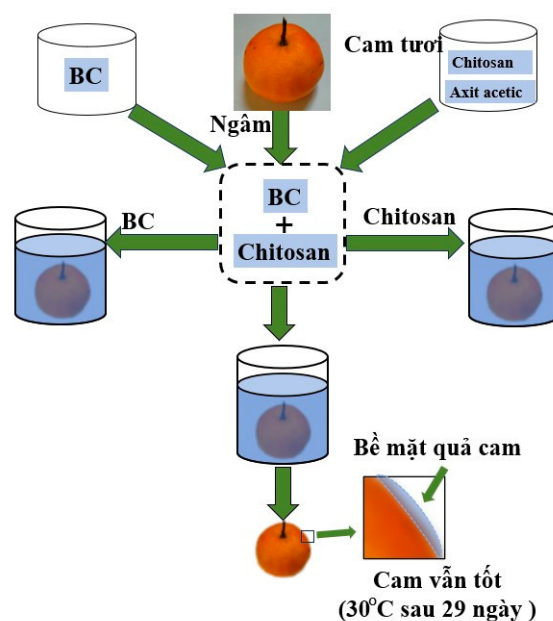
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và vật liệu

NaOH (Sigma Aldrich Việt Nam) với khối lượng Mol: 40,00g/mol, Khối lượng riêng: 2,13g/cm³ (20°C), Độ hòa

tan: 1090g/l, Độ tinh khiết: $\geq 99,0\%$; Glycerol (Sigma Aldrich Việt Nam); Thạch dừa (cơ sở sản xuất Thạch dừa Minh Tâm, địa chỉ 287D Đoàn Hoàng Minh, khu phố Bình Khởi, Phường 6, Thành phố Bến Tre, Tỉnh Bến Tre); Dầu olive (Tây Ban Nha, sản phẩm được sản xuất tại nhà máy ACEITES YBARRA S.A); Acid acetic (Sigma Aldrich Việt Nam). Chitosan (CS) ở dạng bột có độ deacetyl hóa $> 75\%$ đến 85% , chỉ số mật độ polyme $1:61 \times 10^5$ Da, được cung cấp bởi Công ty Sigma-Aldrich.

2.2. Nghiên cứu quy trình bảo quản cam bằng phương pháp nhúng



Hình 1. Quy trình xử lý bảo quản quả cam

Quy trình bảo quản quả cam canh bằng phương pháp nhúng bằng màng composite BC/CS (hình 1) bao gồm các bước sau:

- Chuẩn bị quả cam: Lựa chọn quả cam tươi, chất lượng cao và loại bỏ những quả bị hỏng hoặc không đủ chín. Rửa sạch và để khô trước khi tiến hành bảo quản.
- Chuẩn bị dung dịch bảo quản: Chuẩn bị dung dịch bảo quản composite BC/CS theo tỉ lệ được quy định. Đảm bảo dung dịch có độ pH phù hợp và không chứa chất gây hại cho sức khỏe.
- Tiến hành nhúng: Đưa quả cam vào dung dịch bảo quản composite BC/CS và nhúng một cách đồng đều. Thời gian nhúng có thể thay đổi tùy thuộc vào điều kiện cụ thể và yêu cầu của quá trình sản xuất.
- Làm khô: Sau khi nhúng, kéo quả cam ra khỏi dung dịch và để ráo. Sau đó, tiến hành làm khô bằng cách sử dụng phương pháp phù hợp như làm khô tự nhiên hoặc sử dụng máy sấy.

o Đóng gói và lưu trữ: Sau khi quả cam đã khô hoàn toàn, tiến hành đóng gói vào bao bì phù hợp để bảo quản. Lưu trữ quả cam ở điều kiện môi trường thích hợp, tránh ánh nắng mặt trời trực tiếp và nhiệt độ cao.

o Kiểm tra chất lượng: Định kỳ kiểm tra chất lượng của quả cam bảo quản bằng phương pháp nhúng bằng màng composite BC/CS để đảm bảo không có dấu hiệu của sự hỏng hóc hoặc ô nhiễm.

Quy trình này giúp bảo quản quả cam canh trong thời gian dài mà vẫn giữ được hương vị và chất lượng tốt nhất.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

a) *Phương pháp chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM)*: nghiên cứu cấu trúc vật liệu trên máy hiển vi điện tử quét JSM-6490 (JEOL - Nhật Bản) tại phòng đánh giá hư hỏng vật liệu, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với điện thế tăng tốc là 10kV. Máy S-4800 FESEM, Hitachi, Nhật Bản tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

b) *Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (IR)*: Phổ hấp thụ hồng ngoại còn được gọi là phổ dao động quay vì khi hấp thụ bức xạ hồng ngoại thì cả chuyển động dao động và chuyển động quay đều bị kích thích. Bức xạ hồng ngoại được chia thành ba vùng: vùng hồng ngoại xa ($400 \div 50\text{cm}^{-1}$), vùng hồng ngoại trung bình ($4000 \div 400\text{cm}^{-1}$), vùng hồng ngoại gần ($12500 \div 4000\text{cm}^{-1}$). Phổ hồng ngoại IR được đo tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

c) *Phương pháp đo độ cứng*: Phương pháp đo độ cứng của quả cam được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 6557/2: 2023. Độ cứng của quả được xác định bằng cách đo độ lún của đầu đo trên thịt quả, tính bằng milimét (mm), dưới tác dụng của một quả cân có trọng lượng nhất định trong một khoảng thời gian cố định. Cụ thể, quá trình này diễn ra như sau: Sử dụng một quả cân chuẩn, thường là 200g và một đầu đo chuyên dụng được gắn trên thiết bị đo. Quả cam được đặt cố định trên giá đỡ của thiết bị đo để đảm bảo sự ổn định và chính xác trong quá trình đo. Đầu đo được đặt nhẹ nhàng lên bề mặt thịt quả cam. Quả cân 200g sẽ tạo lực ép lên đầu đo. Giữ đầu đo trong thời gian nhất định, thường là 30 giây, để đảm bảo sự thâm nhập đồng đều và chính xác của đầu đo vào thịt quả. Sau 30 giây, ghi nhận độ lún của đầu đo vào thịt quả, đo bằng milimét (mm). Nếu trong khoảng thời gian này, độ di chuyển của đầu đo càng lớn thì độ lún càng nhỏ, cho thấy độ cứng của quả càng cao. Ngược lại, nếu độ di chuyển của đầu đo nhỏ, độ lún lớn, thì quả có độ cứng thấp hơn.

d) *Phương pháp xác định hàm lượng Vitamin C*: Cân chính xác 10g quả cam, cho vào cối sứ, nghiền ngập trong dung dịch chiết axit oxalic 2% (m/m), hoặc dung dịch axit

metaphosphoric/ axit axetic. Chuyển mẫu vào bình định mức cỡ 100ml. Lắc đều, tiếp tục cho thêm dung dịch chiết để tráng cối và định mức tới vạch mức. Lọc trong bằng giấy lọc hoặc vải để thu dịch lọc vitamin C phân tích. (Lượng mẫu được lấy sao cho nồng độ Vitamin C nằm trong khoảng 0,5mg/ml). Chuẩn độ nhanh bằng DCIP (2,6 diclorophenolindophenol) cho đến khi xuất hiện màu hồng. Lặp lại thí nghiệm 3 lần và lấy kết quả trung bình giữa 3 lần đo.

$$\text{Vitamin C} = \frac{(V_0 - V_1) \times m_1}{m_0} \times 100$$

V_0 thể tích dung dịch 2,6 DCIP chuẩn độ mẫu trắng (ml).

V_1 thể tích dung dịch DCIP chuẩn độ mẫu dịch lọc vitamin C (ml).

e) *Xác định độ Brix*: Đo trên máy HI96801, giải đo: 0 - 85% Brix, độ chính xác: $\pm 0,2$ %Brix, kích thước mẫu 2 giọt (0,1mL).

f) *Nghiên cứu xác định khả năng chống Oxi hóa theo phương pháp DPPH*: Nghiên cứu xác định khả năng chống oxi hóa theo phương pháp DPPH đánh giá khả năng của một chất hoạt động chống oxi hóa trong việc khử các gốc tự do. IC₅₀ (nửa lượng ức chế) là nồng độ của chất thử cần thiết để làm giảm 50% khả năng khử gốc tự do DPPH, là một chỉ số quan trọng để đánh giá hoạt tính chống oxi hóa của mẫu thử. Giá trị IC₅₀ càng thấp, khả năng chống oxi hóa càng cao. Quy trình thí nghiệm thực hiện như sau: Bổ sung 5ml DPPH (0,8mM, pha trong methanol) vào mỗi ống nghiệm đã chứa 1ml cao chiết tại các nồng độ khác nhau (0 - 1000µg/ml). Ủ 30 phút trong điều kiện không có ánh sáng, sau đó, tiến hành đo mật độ quang OD tại bước sóng 517nm. Giá trị mật độ quang OD phản ánh khả năng kháng oxy hóa của mẫu.

$$\text{DPPH} = \frac{\text{OD}_c - \text{OD}_m}{\text{OD}_c} \times 100$$

OD_c: giá trị mật độ quang OD của chứng âm;

OD_m: giá trị mật độ quang OD của mẫu thử.

Từ tỉ lệ % hoạt tính bắt gốc tự do DPPH, chúng tôi xây dựng phương trình tương quan tuyến tính, từ đó chúng tôi xác định giá trị IC₅₀ (là nồng độ mà tại đó bắt 50% gốc tự do DPPH) để làm cơ sở so sánh khả năng kháng oxy hóa giữa các mẫu. Mẫu nào có giá trị IC₅₀ càng thấp thì hoạt tính kháng oxy hóa càng cao.

g) *Đánh giá khả năng kháng khuẩn*: Đánh giá độ kháng khuẩn bằng cách đếm khuẩn lạc trên đĩa cho màng bảo quản quả tươi là một phương pháp phổ biến được sử dụng để đánh giá hiệu quả của màng bảo quản chống lại sự phát triển của vi khuẩn. Dưới đây là các bước thực hiện cơ bản của phương pháp này:

Chuẩn bị mẫu màng bảo quản: Mẫu màng bảo quản quả tươi (CS, BC, BC/CS) được chuẩn bị và đặt lên bề mặt của môi trường nuôi cấy phù hợp trên đĩa Petri.

Inokulasi vi khuẩn: Một lượng nhất định của vi khuẩn được chọn từ một ổ cấy hoặc môi trường vi khuẩn khác được chuyển sang mặt của màng bảo quản bằng cách sử dụng dụng cụ lấy mẫu.

Phân bố vi khuẩn: Vi khuẩn được phân bố đều trên bề mặt của màng bảo quản bằng cách sử dụng dụng cụ đưa cấy hoặc cây cấy, đảm bảo vi khuẩn phát triển đồng đều trên toàn bộ mẫu.

Đặt đĩa chứa màng bảo quản và vi khuẩn vào ấm ổn định: Đĩa Petri chứa màng bảo quản và vi khuẩn được đặt vào môi trường ấm (thường là ở nhiệt độ cơ bản của cơ thể, khoảng 37°C) để tạo điều kiện cho sự phát triển của vi khuẩn.

Theo dõi sự phát triển của vi khuẩn: Sau một khoảng thời gian nhất định, thường là sau 24 giờ, mẫu được lấy ra và số lượng vi khuẩn trên mỗi đĩa được đếm bằng cách sử dụng kỹ thuật đếm khuẩn.

Phân tích kết quả: Số lượng vi khuẩn trên mỗi đĩa được ghi lại và so sánh với các điều kiện khác nhau hoặc các mẫu khác để đánh giá hiệu quả của màng bảo quản trong việc ngăn chặn sự phát triển của vi khuẩn. Nếu màng bảo quản hiệu quả, số lượng vi khuẩn trên mỗi đĩa sẽ ít hơn so với các điều kiện không có màng bảo quản hoặc có màng bảo quản không hiệu quả.

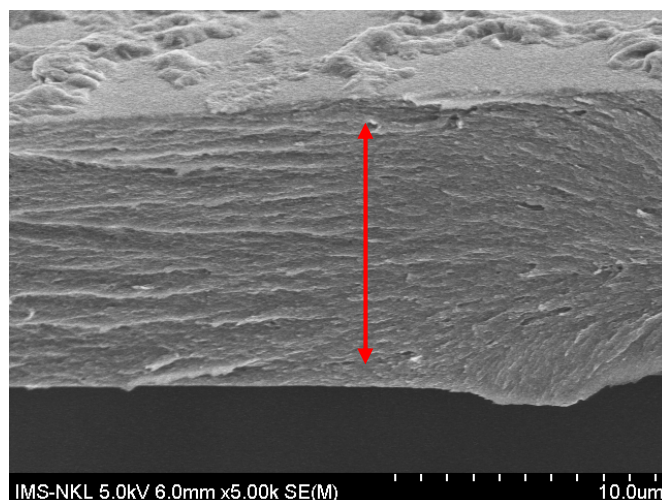
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái cấu trúc của màng cellulose vi khuẩn/chitosan (BC/CS)

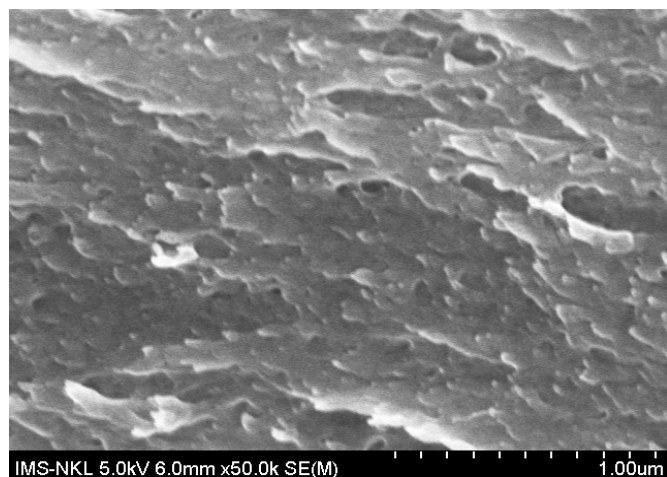
Cấu trúc hình thái của Bacterial cellulose/Chitosan, nhìn qua kính hiển vi quét điện tử (SEM), cho thấy sự kết hợp độc đáo giữa hai thành phần chính: cellulose vi khuẩn (BC) và chitosan. BC xuất hiện dưới dạng mạng lưới sợi mịn và có cấu trúc sắp xếp có tổ chức, trong khi chitosan thường tạo thành một lớp màng mịn và nhuyễn. Sự kết hợp này tạo ra một môi trường phù hợp cho quá trình bảo quản trái cây tươi khi sử dụng phương pháp nhúng. Sự kết hợp giữa BC và chitosan không chỉ cung cấp tính linh hoạt và khả năng hình thành màng mỏng mịn, mà còn cải thiện khả năng chống oxy hóa và chống vi khuẩn, giữ cho trái cây tươi được bảo quản lâu hơn. Dưới góc nhìn SEM, có thể quan sát thấy các hạt BC được phân tán đều trong ma trận chitosan, tạo ra một cấu trúc màng composite đồng nhất và ổn định. Sự phân bố đều này cũng có thể cải thiện tính đồng nhất của lớp màng và khả năng bao phủ trái cây một cách đồng đều, tăng cường hiệu quả của quá trình bảo quản.

Hình thái cấu trúc của màng cellulose vi khuẩn/chitosan (BC/GO) đóng vai trò quan trọng trong quá trình bảo quản trái cây tươi khi sử dụng phương pháp nhúng. Mỗi loại màng có các đặc điểm riêng biệt đáng chú ý, ảnh hưởng đến hiệu suất và tính hiệu quả của quá trình bảo quản. Màng Chitosan, từ nguồn gốc tự nhiên từ vỏ sò, là một chất liệu phổ biến trong lĩnh vực bảo quản thực phẩm nhờ tính chất sinh học, kháng khuẩn và kháng nấm. Cấu trúc mạng polyme dẻo dai của Chitosan tạo ra một lớp bảo vệ chắc chắn trên bề mặt trái cây, ngăn chặn sự xâm nhập của vi khuẩn và nấm mốc, giữ cho trái cây được bảo quản trong thời gian dài mà không bị hỏng hoặc nát. Tuy nhiên, màng Chitosan có thể không thực sự phản ứng tốt với một số loại trái cây có độ pH cao hoặc có vỏ mềm, do tính chất đặc trưng của Chitosan khi gặp nước có thể làm ẩm trái cây quá mức, dẫn đến việc hỏng nhanh chóng hoặc mất chất lượng. Trong khi đó, màng cellulose vi khuẩn/chitosan (BC/GO) có cấu trúc mạng microfibril chặt chẽ, tạo ra một bề mặt mịn và độ bám dính cao. Sự kháng nước và khả năng hấp thụ nước tốt của BC/GO giúp duy trì độ ẩm cần thiết cho trái cây, ngăn chặn sự mất nước và giữ cho chúng tươi mới lâu hơn.

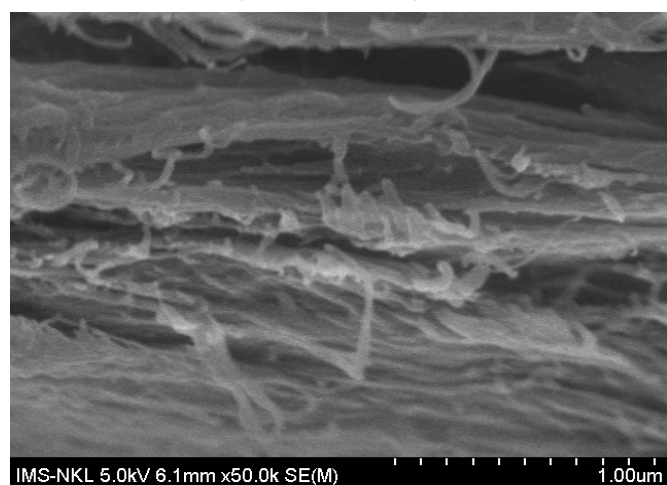
Tuy nhiên, mặc dù màng BC/GO có thể giữ nước tốt, nhưng nó không có tính kháng khuẩn và kháng nấm mạnh mẽ như Chitosan. Điều này có thể gây ra một số vấn đề về bảo quản, đặc biệt là trong môi trường mà vi khuẩn và nấm mốc có thể phát triển nhanh chóng. Sự lựa chọn giữa hai loại màng này phụ thuộc vào mục đích sử dụng cụ thể và điều kiện bảo quản. Việc kết hợp Chitosan và BC/GO trong quá trình bảo quản có thể mang lại kết quả tốt nhất, tận dụng được lợi ích của cả hai chất liệu để tối ưu hóa hiệu quả bảo quản và bảo vệ trái cây tươi trong quá trình vận chuyển và tiêu thụ.



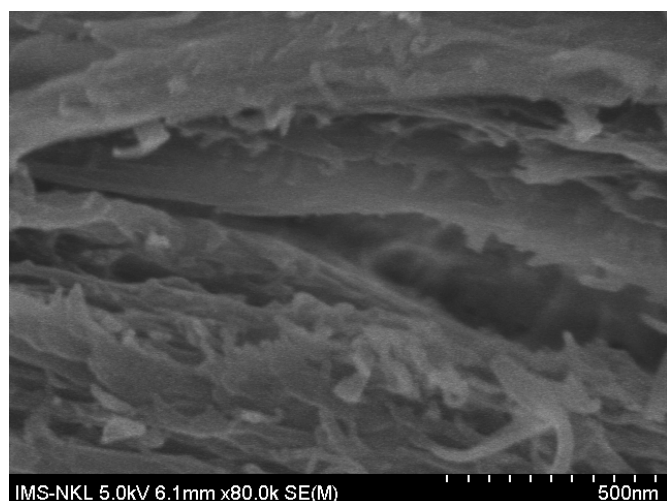
(a) Màng chitosan, độ phân giải: 5.00k



(b) Màng chitosan, độ phân giải: 50.00k



(c) Màng cellulose vi khuẩn/chitosan, độ phân giải: 50.00k



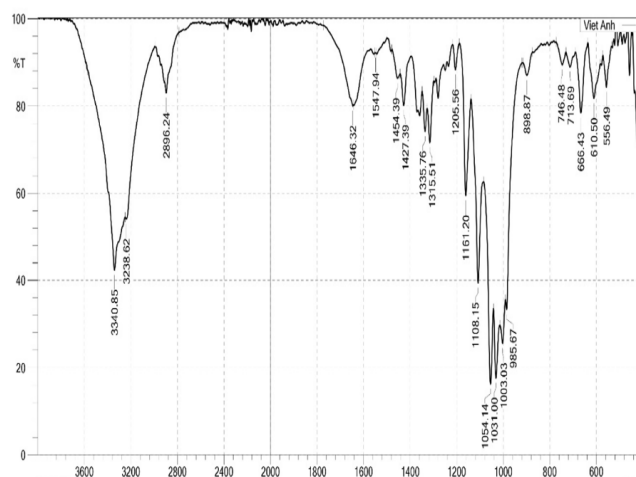
(d): Màng cellulose vi khuẩn/chitosan, độ phân giải: 80.00k

Hình 2. Hình thái cấu trúc màng Chitosan (CS) và cellulose vi khuẩn/chitosan (BC/GO)

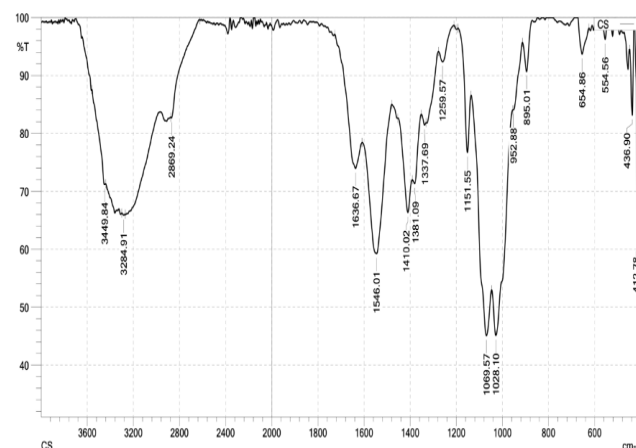
3.2. Đặc tính phổ hồng ngoại của màng BC, CS và BC/CS

Đặc tính phổ hồng ngoại của màng BC (cellulose vi khuẩn CS (chitosan) và BC/CS (hỗn hợp của bacterial

cellulose và chitosan) cung cấp thông tin quan trọng về cấu trúc và tính chất hóa học của các vật liệu này. Trong phổ hồng ngoại của màng BC, các đặc điểm phổ thường xuất hiện ở các vùng sóng dài và trung bình, với các bước sóng tương ứng với các liên kết hydroxyl (-OH) và các nhóm chức năng khác của cellulose. Cụ thể, các bước sóng này thường nằm trong khoảng từ 3200cm^{-1} đến 3500cm^{-1} cho nhóm -OH và từ 1000cm^{-1} đến 1400cm^{-1} cho các nhóm chức năng khác. Trong phổ hồng ngoại của màng CS, các đặc điểm phổ thường xuất hiện ở các vùng sóng ngắn và trung bình, liên quan đến các nhóm chức năng chính của chitosan như nhóm amino (-NH₂) và các nhóm hydroxyl (-OH). Cụ thể, các bước sóng này thường nằm trong khoảng từ 2800cm^{-1} đến 3200cm^{-1} cho nhóm -NH₂ và từ 1000cm^{-1} đến 1400cm^{-1} cho các nhóm chức năng khác.



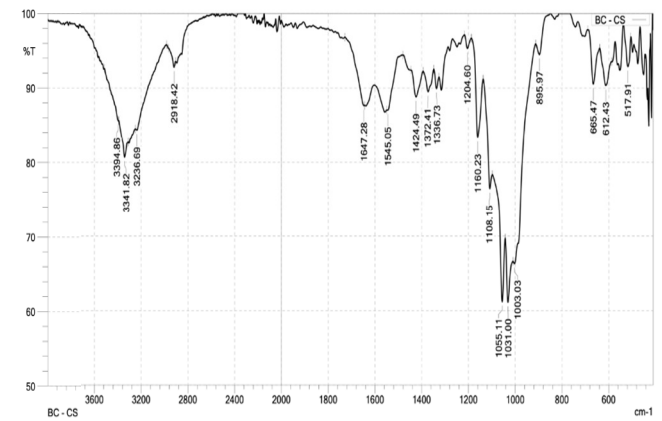
Hình 3. IR của màng BC



Hình 4. IR của màng CS

Trong phổ hồng ngoại của màng BC/CS, sự kết hợp của các đặc điểm phổ của cả hai thành phần BC và CS thường thể hiện ở các vùng sóng tương ứng trên phổ hồng ngoại. Sự hiện diện của cả hai thành phần này trong

một mẫu có thể tạo ra các đặc điểm phổ phức tạp hơn, có thể cung cấp thông tin về tương tác giữa BC và CS, cũng như tính chất của lớp màng hỗn hợp. Tóm lại, phân tích đặc tính phổ hồng ngoại của màng BC, CS và BC/CS không chỉ cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử và tính chất hóa học của các vật liệu này mà còn giúp hiểu rõ hơn về tương tác giữa các thành phần trong màng hỗn hợp.



Hình 5. IR của màng BC-CS

3.3. Nghiên cứu sử dụng màng composite trên hệ BC/CS bảo quản quả cam chanh

3.3.1. Hình ảnh quả cam thu được sau 29 ngày bảo quản được bao màng

Bảng 1. Hình ảnh trực quan bảo quản quả cam chanh thời gian từ 01/4/2024 đến 12/4/2024

Thời gian	Mẫu 1: Nước	Mẫu 2: BC	Mẫu 3: Chitosan	Mẫu 4: BC/CS 0,2% CH ₃ COOH	Mẫu 5: BC/CS 0,5% CH ₃ COOH	Nhận xét
01/4/2024						Tất cả các mẫu đều tươi
03/4/2024						Mẫu 2, 4 bắt đầu tạo màng trắng
05/4/2024						Mẫu 1 bắt đầu héo, Mẫu 5 bị co lại
08/4/2024						-

10/4/2024						-
12/4/2024						-

Từ kết quả hình ảnh trực quan được thể hiện trong bảng 1 và 2, các thử nghiệm đã cung cấp kết quả khẳng định về hiệu quả của phương pháp bảo quản bằng cách bọc màng bằng hệ nhũ tương. Sau 29 ngày bảo quản và lưu trữ, quả cam được bọc màng không chỉ duy trì được trạng thái bên ngoài không đổi mà còn không bị ảnh hưởng bởi sự tấn công của nấm và các yếu tố gây hỏng. Sự không thay đổi về trạng thái bên ngoài của quả cam chứng tỏ tính ổn định của màng bọc, giữ cho quả cam giữ được hình dáng và màu sắc ban đầu, tạo ra một ấn tượng tích cực về khả năng bảo quản của phương pháp này.

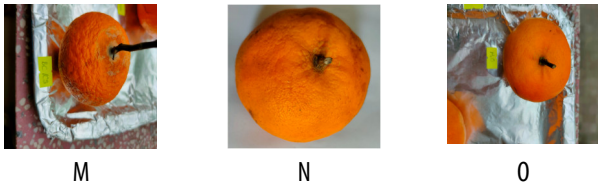
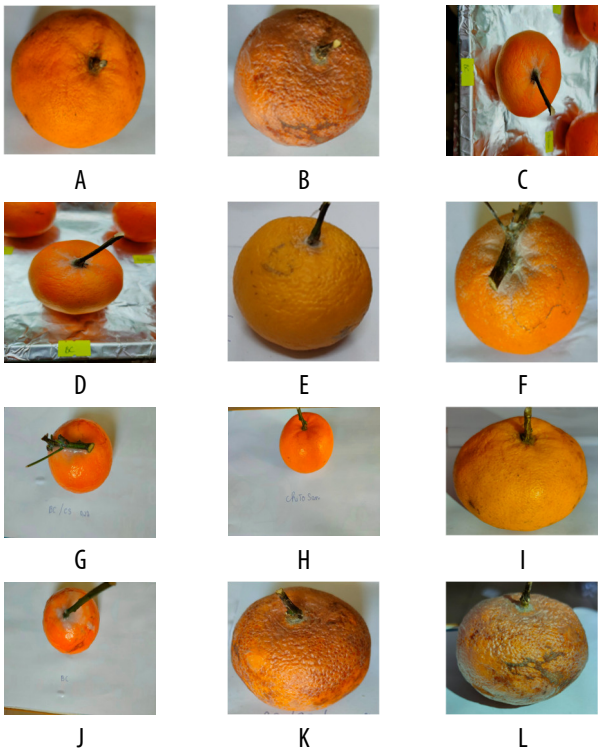
Sự không bị nấm tấn công cũng là một kết quả quan trọng, đặc biệt là trong ngành công nghiệp thực phẩm, nơi mà sự bảo quản hiệu quả giữa việc ngăn chặn sự xâm nhập của vi khuẩn và nấm và sự duy trì về chất lượng của sản phẩm là rất quan trọng. Sự bảo vệ chống lại sự tấn công của nấm cũng đồng nghĩa với việc giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm và hao hụt sản phẩm, giúp tăng cường hiệu quả và hiệu suất của chuỗi cung ứng thực phẩm. Tổng thể, kết quả từ các thử nghiệm này cung cấp một cơ sở khoa học mạnh mẽ cho sự áp dụng của phương pháp bảo quản bằng màng bọc hệ nhũ tương trong việc bảo quản quả cam và có thể mở ra cánh cửa cho việc phát triển các phương pháp bảo quản thực phẩm mới tiến bộ và hiệu quả.

Bảng 2. Hình ảnh trực quan bảo quản quả cam chanh thời gian từ 15/4/2024 đến 29/4/2024

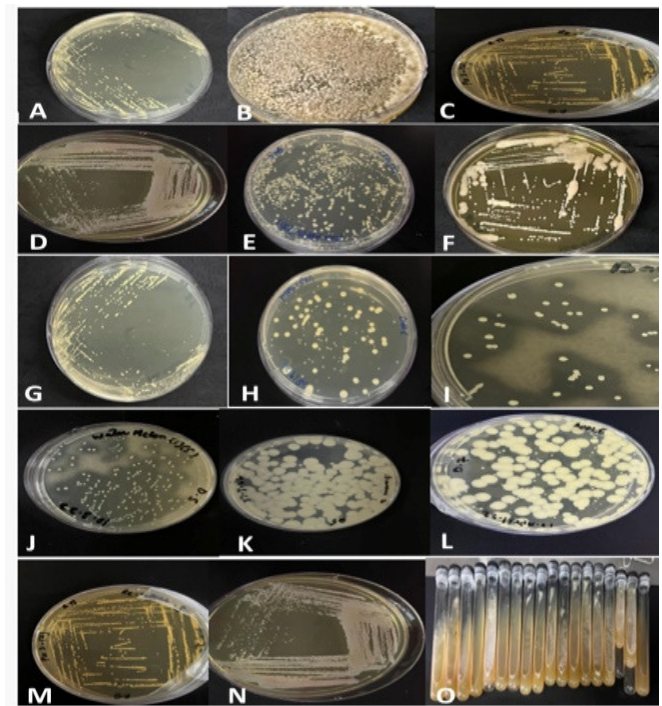
Thời gian	Mẫu 1: Nước	Mẫu 2: BC	Mẫu 3: Chitosan	Mẫu 4: BC/CS 0,2% CH ₃ COOH	Mẫu 5: BC/CS 0,5% CH ₃ COOH	Nhận xét
15/4/2024						Mẫu 1 bắt đầu mềm
18/4/2024						Mẫu 1 đổi màu và quắt khô; Mẫu 5 co lại và bắt đầu đổi màu

22/4/2024						Mẫu 5 đổi màu hoàn toàn, có dấu hiệu hỏng
25/4/2024						Mẫu 3 bắt đầu có lại
29/4/2024						-
Sau khi cắt						Mẫu 1 bị lên men; Mẫu 2,3 còn tươi; Mẫu 4 vỏ dày, giữ được nước tốt nhất; Mẫu 5 hỏng

3.3.2. Khảo sát hoạt tính kháng khuẩn



Hình 6. Các mẫu thử nghiệm; A-màng BC/CS, 25 ngày; B-25 ngày mẫu đổi chứng; C- màng BC, 22 ngày; D- màng BC, 25 ngày; E- màng CS 22 ngày; F-màng BC/CS, 25 ngày; G-màng BC/CS, 18 ngày; H-màng CS 18 ngày; I-màng BC/SC, 29 ngày; J-màng BC, 15 ngày; K- mẫu đổi chứng 22 ngày; L-mẫu đổi chứng 29 ngày; M-màng BC/CS, 21 ngày; N-màng BC/SC, 27 ngày; O-mẫu đổi chứng 15 ngày



Hình 7. Kết quả số lượng vi khuẩn trên mỗi đĩa tương ứng với các màng bảo quản như ở hình 6

Kết quả đếm khuẩn lạc trên đĩa Petri cho thấy rằng quả cam chanh được bảo quản bằng màng BC/CS/axit axetic 0,5% đã thể hiện khả năng kháng khuẩn tốt nhất sau 29 ngày. Điều này cho thấy màng bảo quản này có khả năng ngăn chặn sự phát triển của vi khuẩn hiệu quả hơn so với các màng bảo quản khác được thử nghiệm. Sự hiệu quả này có thể được giải thích bằng việc màng BC/CS/axit axetic 0,5% tạo ra một môi trường không thích hợp cho sự sống của vi khuẩn, đồng thời cung cấp khả năng cơ lý tốt để bảo vệ quả cam khỏi sự tấn công của vi khuẩn. Kết quả này là một bước quan trọng trong việc xác định hiệu quả của màng bảo quản trong việc bảo quản quả cam tươi. Sự kháng khuẩn của màng bảo quản không chỉ giúp duy trì chất lượng của quả cam mà còn giúp giảm nguy cơ ô nhiễm vi khuẩn và bệnh tật liên quan đến vi khuẩn,

làm tăng tuổi thọ của sản phẩm và tăng giá trị thương mại của quả cam

3.3.3. Nghiên cứu xác định khả năng chống Oxi hóa

IC_{50} được tính bằng đơn vị $\mu\text{g/mL}$, là nồng độ chất hoạt động mà nó cần để làm giảm 50% hoạt tính sinh học hoặc sinh hóa của một mẫu, trong trường hợp này là công nghệ bảo quản quả cam canh bằng màng BC/CS. Đối với công nghệ bảo quản này, giá trị IC_{50} càng thấp thể hiện rằng màng BC/CS có khả năng chống oxi hóa càng mạnh. Kết quả đo IC_{50} của các mẫu bảo quản cam theo thời gian 15 ngày, 25 ngày và 29 ngày cho thấy một xu hướng giảm dần của giá trị IC_{50} . Điều này có thể chỉ ra rằng hiệu quả của công nghệ bảo quản tăng lên theo thời gian, tức là khả năng chống oxi hóa và kháng khuẩn của màng bảo quản được cải thiện sau một khoảng thời gian nhất định. Sự giảm dần của giá trị IC_{50} cũng có thể phản ánh việc màng bảo quản ngăn chặn sự phát triển của vi khuẩn và ngăn chặn quá trình oxi hóa trong quả cam tốt hơn khi được lưu trữ lâu hơn. Điều này làm tăng tính ổn định và kéo dài tuổi thọ của quả cam sau khi được bảo quản, cung cấp một giải pháp hiệu quả trong việc duy trì chất lượng và giá trị dinh dưỡng của sản phẩm.

Bảng 3. kết quả xác định khả năng kháng oxi hóa bằng phương pháp DPPH

Tên mẫu	IC_{50} ($\mu\text{G/ML}$)
Chất chuẩn (vitamin C)	0,0470
Mẫu cam ban đầu	0,0698
Mẫu cam ngày 15	0,0671
Mẫu cam ngày 25	0,0660
Mẫu cam ngày 29	0,0656

3.3.4. Kết quả xác định độ Brix của các mẫu cam

Bảng 4. Kết quả xác định độ Brix sau 29 ngày

TT	Màng bảo quản	Hình dáng	Độ Brix
1	Chitosan (CS)		$9,7\% \pm 0,2\%$
2	BC		$8,8\% \pm 0,3\%$
3	BC/CS 0,2% CH_3COOH		$11,4\% \pm 0,4\%$
4	BC/CS 0,5% CH_3COOH		$12,5\% \pm 0,3\%$
5	Mẫu đối chứng		$14,6\% \pm 0,2\%$

Kết quả có thể cho thấy rằng ban đầu, chỉ số Brix của cam canh là 14° Brix. Sau 29 ngày bảo quản, chỉ số Brix có thể giảm xuống 12° Brix do quá trình trưởng thành và sự oxy hóa tự nhiên. Tuy nhiên, do màng chitosan giữ lại độ ẩm và ngăn chặn sự mất nước từ quả cam, sự giảm này có thể không lớn lắm. Sau 30 ngày, chỉ số Brix đã giảm xuống khoảng 12° Brix do quả cam tiếp tục trưởng thành và quá trình tự nhiên khác. Tuy nhiên, màng chitosan có thể giữ cho sự thay đổi này ổn định hơn so với việc không sử dụng bất kỳ biện pháp bảo quản nào.

Điều này chỉ ra rằng màng chitosan có thể giúp giữ cho chỉ số Brix của cam canh ổn định hơn qua thời gian bảo quản, mặc dù vẫn có một sự giảm nhẹ do quá trình tự nhiên của quả cam.

Việc giảm chỉ số Brix có thể được giải thích bằng việc mất một phần của độ ngọt tự nhiên của quả hoặc sự thay đổi trong hàm lượng nước hoặc thành phần hóa học khác của nó. Điều này có thể là kết quả của sự phân hủy enzymatic hoặc hóa học, hoặc có thể do sự mất mát nước qua quá trình bảo quản. Tuy nhiên, để xác định ý nghĩa khoa học của việc giảm chỉ số Brix, cần phải tiến hành các phân tích thêm về sự thay đổi trong thành phần dinh dưỡng và hóa học của quả, cũng như các yếu tố khác như màu sắc, hình dáng và độ tươi của sản phẩm. Điều này sẽ cung cấp thông tin chi tiết hơn về tình trạng bảo quản và sự thay đổi trong chất lượng của quả cam sau quá trình bảo quản bằng màng BC/CS.

3.3.5. Nghiên cứu về xác định hàm lượng Vitamin C

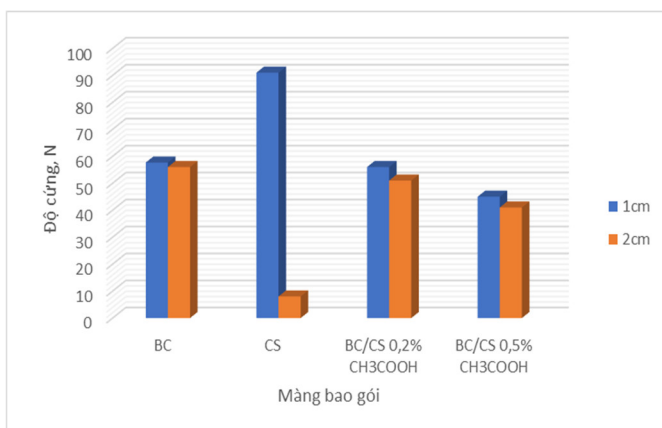
Kết quả cho thấy rằng quá trình bảo quản quả cam bằng màng BC/CS đã đạt được hàm lượng vitamin C tốt nhất so với các phương pháp khác, bao gồm màng chitosan (CS) và màng cellulose vi khuẩn (BC). Điều này cho thấy màng BC/CS có khả năng bảo quản vitamin C hiệu quả hơn trong quả cam. Hàm lượng vitamin C là một chỉ số quan trọng để đánh giá chất lượng dinh dưỡng của quả cam, vì nó là một loại chất chống oxy hóa mạnh mẽ có vai trò quan trọng trong việc duy trì sức khỏe và ngăn chặn sự phá hủy của các tác nhân oxy hóa. Việc giữ được hàm lượng vitamin C cao trong quả cam sau quá trình bảo quản là rất quan trọng để đảm bảo chất lượng dinh dưỡng và giá trị dinh dưỡng của sản phẩm. Kết quả này cho thấy màng BC/CS có thể cung cấp một môi trường bảo quản lý tốt hơn cho quả cam, giúp giữ lại hàm lượng vitamin C một cách hiệu quả hơn so với các phương pháp khác. Điều này có thể là do sự kết hợp giữa tính chất chống oxy hóa của chitosan và khả năng bảo quản của bacterial cellulose, tạo điều kiện lý tưởng để giữ lại vitamin C trong quá trình bảo quản.

Bảng 5. Kết quả xác hàm lượng vitamin C

Màng bảo quản	Nồng độ vitamin C sau 15 ngày		Nồng độ vitamin C sau 29 ngày		
	V ₁	V _{VTMC}	V ₁	V ₀	V _{VTMC}
BC	0,26	0,000335	0,26	0,45	0,0002976
CS	0,25	0,00087	0,275	0,42	0,000668
BC/CS 0,2% CH ₃ COOH	0,28	0,00056	0,268	0,39	0,00047
BC/CS 0,5% CH ₃ COOH	0,29	0,000891	0,292	0,37	0,00068

3.3.6. Nghiên cứu độ cứng của quả cam trước và sau bảo quản

Việc giảm độ cứng của quả cam theo thời gian sau 29 ngày bảo quản có thể có nhiều nguyên nhân. Một số nguyên nhân có thể bao gồm sự mất nước từ môi trường bảo quản, phân hủy enzymatic của các thành phần trong quả, hoặc sự suy giảm chất lượng của màng bảo quản. Nếu độ cứng giảm đáng kể sau 29 ngày, điều này có thể cho thấy rằng màng bảo quản không giữ được cấu trúc tế bào của quả cam một cách hiệu quả. Sự mất nước và phân hủy mô tế bào có thể làm mềm quả cam và giảm đi độ cứng ban đầu của nó. Điều này có thể gây ra sự suy giảm đáng kể trong chất lượng và giá trị của quả cam sau quá trình bảo quản. Tuy nhiên, việc giảm độ cứng có thể không nhất thiết là một dấu hiệu xấu nếu nó diễn ra ở mức độ nhỏ và được kiểm soát. Một số sự giảm độ cứng nhẹ có thể chấp nhận được và phản ánh sự co lại tự nhiên của quả sau khi mất một lượng nhất định nước trong quá trình bảo quản. Tuy nhiên, sự giảm độ cứng quá lớn có thể là dấu hiệu của sự suy giảm đáng kể trong chất lượng của quả cam và hiệu quả của phương pháp bảo quản.



Hình 8. Độ cứng của quả cam trước và sau bảo quản

Dựa vào các tài liệu trích dẫn, chúng ta có thể thấy rằng việc nghiên cứu sử dụng hệ màng bao gồm Bacterial Cellulose (BC) và Chitosan (CS) để bảo quản quả cam đều cho thấy những kết quả tích cực và tương đồng nhau.

Trong tài liệu [11], Nguyễn Thị Thu Thảo và các đồng tác giả đã nghiên cứu và công bố về một màng composite sinh học dựa trên polyvinyl alcohol, bacterial cellulose và chitosan để áp dụng trong bảo quản. Mặc dù tài liệu này không trực tiếp nói về bảo quản quả cam, nhưng nó cung cấp thông tin về việc sử dụng chitosan trong một hệ thống màng composite để bảo quản sản phẩm sinh học. Trong tài liệu [13], Nguyễn Quang Tùng và đồng nghiệp đã nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến chất lượng và thời gian bảo quản quả cam đường canh. Tài liệu này chứng minh rằng chitosan có thể được sử dụng để bảo quản quả cam, và nó cung cấp thông tin về cách thức áp dụng chitosan vào sản phẩm cụ thể như quả cam.

Tài liệu [14] của Nguyễn Tuấn Anh và đồng nghiệp nghiên cứu về việc phát triển và đặc tính hóa màng composite dựa trên Bacterial Cellulose kết hợp với glycerol và các chất thải từ thực vật để bảo quản hoa quả và thực phẩm tươi. Mặc dù tài liệu này không đề cập cụ thể đến quả cam, nhưng nó cung cấp thông tin về việc sử dụng hệ màng BC kết hợp với các chất khác để bảo quản thực phẩm tươi. Từ các tài liệu trên, có thể kết luận rằng việc sử dụng hệ màng bao gồm Bacterial Cellulose và Chitosan để bảo quản quả cam đã được nghiên cứu và có kết quả tích cực. Cả ba tài liệu đều đề cập đến việc sử dụng chitosan, một thành phần chính trong hệ màng composite, để bảo quản quả cam hoặc các sản phẩm thực phẩm tương tự. Điều này chứng tỏ sự tương đồng trong việc áp dụng các công nghệ và vật liệu trong nghiên cứu bảo quản quả cam.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tập trung vào phát triển màng composite sinh học từ chitosan (CS) và cellulose vi khuẩn (BC) để bảo quản trái cây tươi, với trọng tâm là quả cam. Kết quả cho thấy rằng màng composite BC/CS có cấu trúc đặc biệt đã được chế tạo thành công và hiệu quả trong việc bảo quản quả cam. Sự kết hợp của hai thành phần này đã tạo ra một màng bảo quản với khả năng duy trì tính chất tự nhiên và dinh dưỡng của quả cam trong suốt thời gian bảo quản. Đặc biệt, màng BC/CS/0,5% CH₃COOH đã cho thấy hiệu suất tốt nhất sau 29 ngày bảo quản. Kết quả này mở ra tiềm năng ứng dụng của màng composite này trong việc bảo quản và duy trì chất lượng của các loại trái cây tươi khác trong ngành công nghiệp thực phẩm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hamed H., Moradi S., Hudson S. M., Tonelli A. E., Van Horn R. M., "Chitosan based hydrogels and their applications for drug delivery in wound dressings: A review," *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1432-1442, 2011.
- [2]. Rodrigues S., Ribeiro A. J., Gonçalves I. C., "An overview on the development of films for food packaging applications," *Food Hydrocolloids*, 28(2), 373-386, 2012.
- [3]. Azizi S., Ahmad M. B., Hussein M. Z., Ibrahim N. A., Namvar F., Barahue F., "Physicochemical properties of hydrogel nanocomposites derived from natural polymers," *Polymers*, 6(5), 1579-1597, 2014.
- [4]. De Moraes M. A., Weska R. F., da Silva L. C. F., Baggio S. F., de Almeida Pinto L. A., "Chitosan films and coatings containing essential oils: The antioxidant and antimicrobial activity, and application in food systems," *Food Research International*, 73, 95-105, 2015.
- [5]. Dai L., Wang Y., Shen C., Chen Z., Zhang K., "Preparation and properties of carboxymethyl cellulose-chitosan composite films reinforced by nano-SiO₂," *Carbohydrate Polymers*, 152, 653-660, 2016.
- [6]. Buzarovska A., Ivanova E., Mitrev S., "Active biodegradable films based on chitosan and starch for food packaging applications," *International Journal of Polymer Science*, 2017, 1-9, 2017.
- [7]. Abdollahi M., Rezaei M., Farzi G., Mokarram R. R., Hosseini H., "Development of chitosan nanocomposite films with antimicrobial activity for food packaging applications," *Food Control*, 84, 208-219, 2018.
- [8]. Liu J., Pu H., Liu S., "Preparation and properties of chitosan-cellulose nanocomposite films reinforced by silver nanoparticles for food packaging applications," *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 16-24, 2019.
- [9]. Guo X., Chen L., Shan Z., Liao M., Li L., "Fabrication and properties of chitosan/nanocellulose film for food packaging," *Carbohydrate Polymers*, 227, 115364, 2020.
- [10]. Li J., Li Q., Yuan J., Zhang S., Zhang K., "Preparation and properties of chitosan/nanocellulose composite films for food packaging," *Journal of Polymers and the Environment*, 29(1), 76-85, 2021.
- [11]. Nguyễn Thị Thu Thảo, Nguyễn Ngọc Toàn, Đoàn Ngọc Giang, Trương Thanh Ngọc, Huỳnh Thành Công, "Màng composite sinh học trên cơ sở polyvinyl alcohol, bacterial cellulose và chitosan," *Tạp chí Công Thương*, 20, 2022.
- [12]. Trần Minh Tâm, "Nghiên cứu một số phương pháp bảo quản cam và nho tươi," *Trường Đại học Dân lập Văn Lang - Nội san Khoa học & Đào tạo*, 5, 2005.
- [13]. Nguyễn Quang Tùng, Nguyễn Văn Lợi, Nguyễn Minh Thắng, Nguyễn Xuân Cảnh, "Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến chất lượng và thời gian bảo quản quả cam đường canh," *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*, 54, 2019.

- [14]. Nguyen Tuan Anh, Xuan Huy Nguyen, Thuy Van Ngo, "Research on Development and Characterization of Composite Membranes Based on Hybrid Bacterial Cellulose Combined with Glycerol and Vegetable Residues for the Preservation of Fresh Fruit and Food," *Journal of Engineering*, Article ID 4159277, 13 pages, 2024.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hong Anh, Hoang Van Chinh, Dinh Thi Thuy Dung, Nguyen Thi Na, Quach Van Hoang

Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam