Đánh giá sự biến đổi chất lượng của tôm sú nhằm xác định hạn sử dụng bằng các phương pháp bảo quản khác nhau

Lê Nhất Tâm[1*], Đoàn Như Khuê[1], Huỳnh Nguyễn Quế Anh[1], Trương Huỳnh Anh Vũ[2], Chu Văn Hải[2]

[1]Trường Đại học Công nghiệp TP Hồ Chí Minh
[2]Trung tâm Dịch vụ phân tích thí nghiệm TP Hồ Chí Minh, Sở KH&CN TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 27/12/2018, ngày chuyển phản biện 7/1/2019; ngày nhận phản biện 18/3/2019; ngày chấp nhận đăng 25/3/2019

Tóm tắt:

Những biến đổi chất lượng cảm quan, hóa sinh và vi sinh của tôm sú sau thu hoạch được xem xét trong nghiên cứu này. Tôm được xử lý và bảo quản bằng các phương pháp khác nhau ở 0°C trong 14 ngày. Ba mẫu tôm xử lý được đánh giá so với mẫu đối chứng (bảo quản 0°C). Các phương pháp xử lý, bảo quản bao gồm ngâm trong dịch polyphenol 2,5%, bảo quản chân không, và kết hợp ngâm trong dịch polyphenol trước khi bảo quản chân không. Các chỉ số chất lượng bao gồm TVC (total viable count), QI (quality index), TVB-N (total volatile base nitrogen) và TMA-N (trimethylamine nitrogen) được xác định trong suốt quá trình bảo quản. Kết quả cho thấy, TVC tăng đáng kể vào cuối thời gian bảo quản. TVB-N và TMA-N tăng cùng với thời gian bảo quản nhưng ở hai giai đoạn khác nhau. Giá trị QI tương quan tuyến tính với thời gian bảo quản. Hạn sử dụng của các mẫu xử lý dài hơn so với mẫu đối chứng. Các mẫu đóng gói chân không có thể duy trì chất lượng tôm trong 12 ngày. Thời hạn sử dụng còn lại có thể ước tính thông qua phương trình hồi quy tuyến tính.

Từ khóa: **polyphenol, QI, TMA-N, tôm sú, TVB-N, TVC.**

Chỉ số phân loại: **4.5**

Đặt vấn đề

Tôm sú và tôm thẻ chân trắng là hai loài tôm xuất khẩu mạnh ở Việt Nam trong những năm gần đây. Kim ngạch xuất khẩu từ tôm so với tổng kim ngạch xuất khẩu ngành thủy sản năm 2016: 47% (3,3 tỷ USD/7,45 tỷ USD); năm 2017: 45% (3,8 tỷ USD/8,30 tỷ USD); năm 2018: 39,80% (3,58 tỷ USD/9 tỷ USD). Tuy nhiên, tôm cũng như các loài thủy sản khác, dễ bị hư hỏng sau thu hoạch so với các loài súc sản. Nguyên nhân do cấu trúc cơ thịt của các loài thủy sản lỏng lẻo hơn so với các loài sinh vật trên cạn, thêm vào đó mạng collagen của chúng cũng kém chặt chẽ hơn [1]. Tôm sau khi thu hoạch thường được bảo quản bằng nước đá, sau đó chuyển đến điểm thu mua. Tại đây, tôm được bảo quản đông lạnh. Vì vậy, chất lượng tôm suy giảm đáng kể trong khoảng thời gian bảo quản bằng nước đá. Đây chính là lý do tại sao nhiều nghiên cứu hướng tới kéo dài hạn sử dụng trong khoảng thời gian này [2-4]. Các phương pháp nghiên cứu nhằm kéo dài hạn bảo quản thực phẩm có thể được chia làm 2 nhóm. Nhóm truyền thống như các phương pháp bảo quản lạnh, lên men, ướp muối, và nhóm hiện đại như phương pháp bảo quản trong biến đổi thành phần khí (MAP), xử lý bằng nước ozon, xử lý bằng các muối acid hữu cơ, xử lý bằng các hợp chất có hoạt tính sinh học [5]. Tiến trình ươn hỏng tôm sau khi chết trải qua 2 giai đoạn tự phân và phân hủy. Trong đó, vi khuẩn là tác nhân chính ở giai đoạn sau [6]. Các yếu tố bao gồm enzyme, vi khuẩn, và phản ứng hóa học được xem là nguyên nhân gây ra tiến trình này [1]. Sự tác động của 3 yếu tố trên gây nên những biến đổi trạng thái cảm quan, vật lý, thành phần hóa học, và lượng vi sinh vật ở tôm. TVB-N và TMA-N là hai chỉ số luôn được sử dụng để đánh giá chất lượng thủy sản, và Howgate (2010) đã có 2 công bố về hai chỉ số này [7]. Quality index method (QIM) được xem là phương pháp cảm quan được ưa chuộng nhất hiện nay trong đánh giá chất lượng thủy sản do đặc tính ưu việt của nó. Sự khác biệt của phương pháp này so với các phương pháp trước đây như EC scheme hay Quantitative Descriptive Analysis (QDA) là phương pháp đánh giá được xây dựng trên một loài cụ thể [8, 9]. Điều này giúp cho các chuyên gia đánh giá dễ dàng cảm nhận mức độ biến đổi của các thuộc tính cảm quan. Vì vậy, công tác huấn luyện hội đồng đánh giá cảm quan sản phẩm được tiến hành dễ dàng

*Tác giả liên hệ: Email: lenhattam@iuh.edu.vn

Evaluation on the changes in black tiger shrimp quality to determine its shelf-life using different preservation methods

Nhat Tam Le[1*], Nhu Khue Doan[1], Nguyen Que Anh Huynh[1], Huynh Anh Vu Truong[2], Van Hai Chu[2]

[1]Industrial University of Ho Chi Minh City
[2]Center of Analytical Services and Experimentation Ho Chi Minh City

Received 27 December 2018, accepted 25 March 2019

Abstract:

The changes in sensory, biochemical, and microbiological qualities of post-harvest black tiger shrimp were investigated in this research. Shrimp was treated and stored by different methods during 14 days at 0°C. Three treated shrimp samples were evaluated in comparison to the control sample (stored at 0°C only). The preservation methods included immersing in polyphenol solution, vacuum packing, and combination of polyphenol solution and vacuum packing. Quality indices including total viable count (TVC), quality index (QI), total volatile basic nitrogen (TVB-N) and trimethylamine nitrogen (TMA-N) were determined during the storage. Results showed that TVC increased dramatically at the end of the storage period. TVB-N and TMA-N increased in accordance with the increase of storage time but at two different stages. The QI was linearly correlated with the storage time. The shelf-life of the treated samples was longer than that of the control samples. Vacuum packing could maintain the quality of shrimp samples for 12 days. Shelf-life remaining can estimate throught the linear regression equation.

Keywords: **black tiger shrimp, polyphenol, QI, TMA-N, TVB-N, TVC.**

Classification number: **4.5**

hơn, và kết quả đánh giá chính xác hơn. Hyldig cùng cộng sự (2004) dự đoán QIM là một phương pháp sẽ được sử dụng chính thức trong đánh giá chất lượng thủy sản ở cộng động châu Âu trong tương lai [8]. Vi khuẩn được xem là nguyên nhân chủ yếu gây nên quá trình hư hỏng thủy sản ở giai đoạn 2 [10]. Vì vậy, chỉ số TVC luôn được xem xét đánh giá [11, 12]. Ở nước ta hiện nay xu hướng phân loại các loại tôm nói chung vẫn theo tiêu chuẩn TCVN 3726-89 [13], và chưa có quy định đánh giá cho từng loại như phương pháp QIM. Xu hướng nghiên cứu đánh giá kết hợp giữa các yếu tố cảm quan, hóa học, vi sinh đến độ tươi, đồng thời đánh giá phân loại chất lượng bằng các chỉ số chất lượng vẫn ít được đề cập. Đốm đen hay còn gọi là melanin xuất hiện rất nhanh ở loài giáp sát nói chung và tôm nói riêng nếu như bảo quản không hợp lý. Mặc dù đã có những công bố là melanin không ảnh hưởng tới sức khỏe người tiêu dùng, nhưng chúng làm giảm đáng kể giá trị kinh tế của tôm [14]. Nguyên nhân hình thành các đốm đen ở tôm bắt đầu từ các sinh vật gây bệnh chứa các thành phần như PGBP (phức peptidoglycan và protein), LGBP (phức lipopolysacharide và β-1,3-glucan - protein) và BGBP (β-1,3-glucan kết hợp protein) kích hoạt các enzyme polyphenoloxidase (PPO) từ vô hoạt trở nên có hoạt tính. Tiếp theo, PPO xúc tác chuyển hóa các nhóm phenol ở các acid amine thành quinone không màu. Cuối cùng các phân tử quinone bị oxy hóa bởi oxy không khí hình thành các sắc tố màu đen gọi là melanin [14]. Như vậy, có hai yếu tố liên quan đến sự tạo đốm đen, thứ nhất là sự có mặt các nhóm phenolic tồn tại ở các acid amine như tyrosine, phenylalanine; thứ hai là sự có mặt của oxygen trong quá trình oxy hóa các phân tử quinon thành melanin.

Nghiên cứu được thực hiện nhằm xem xét mối tương quan giữa các chỉ số chất lượng QI, TVC, TVB-N, TMA-N và thời gian bảo quản, xem xét khả năng ức chế hình thành đốm đen ở tôm. Hai phương pháp bao gồm bảo quản chân không, xử lý tôm với dung dịch polyphenol trước khi bảo quản, và kết hợp cả hai phương pháp trên được đưa vào thực hiện trong nghiên cứu này. Từ đó đưa ra phương pháp cải thiện chất lượng và kéo dài hạn sử dụng tôm sú sau thu hoạch.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu

Tôm sú: tôm sú được thu mua ở chợ đầu mối Bình Điền (TP Hồ Chí Minh). Tôm được lựa chọn có cấu trúc nguyên vẹn, còn sống, kích cỡ 35-40 con/kg. Khối lượng tôm dùng thí nghiệm là 30 kg, tôm được rửa bằng nước sạch, phân vào 300 túi polyethylene vô trùng. Các túi mẫu được bảo quản trong thùng polystyrene chứa đá bào với tỷ lệ tôm: đá = 1:2 (w/w), và được chuyển đến phòng thí nghiệm sau 2 giờ. Tại phòng thí nghiệm, các túi mẫu được tiếp tục đặt trong thùng xốp và giữ lạnh ở 0ºC bằng tủ lạnh.

Hóa chất, thiết bị phân tích:

- Dung dịch polyphenol 2,5%: dung dịch polyphenol được chiết từ rong sụn Cottonii (*Kappaphycus alvarezii*) dạng khô, được mua từ một cửa hàng ở phường Trung Mỹ Tây, quận 12, TP Hồ Chí Minh. Cân chính xác 20 g rong sụn, nghiền nhỏ. Dung môi ethanol cho vào rong sụn theo tỷ lệ 15 ml ethanol/1 g rong sụn, trích ly ở nhiệt độ 40ºC trong

5 giờ [15]. Dịch chiết thu được được cô quay chân không để lấy cao ethanol có khối lượng từ 1,6 đến 2,0 g. Dung dịch polyphenol 2,5% được chuẩn bị từ kết quả đo tổng hàm lượng polyphenol.

- Hóa chất: chuẩn TMA được đặt mua từ Công ty Sigma-Aldrich (Singapore). Các dung môi và hóa chất sử dụng trong phân tích như ethanol, toluene, acid picric, trichlomethanol được cung cấp từ Công ty Merck.

- Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu: thiết bị cô quay chân không eyela/Nhật (N-1200AS, 243110), thiết bị quang phổ hấp thu UV-Vis Thermo - Mỹ (GENESYS 50 UV-Vis), thiết bị đóng gói chân không Falcon 80 (Henkelmen Hà Lan), thiết bị đo độ chân không Testo 552 (Trung Quốc).

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp bố trí thí nghiệm: tại phòng thí nghiệm, 300 túi tôm được chia làm 4 phần, được bảo quản ở 0ºC theo 4 kỹ thuật như sau:

Phần 1: mẫu đối chứng (ĐC): tôm được giữ nguyên và được bảo quản ở 0ºC.

Phần 2: mẫu bảo quản trong túi chân không (CK): tôm được cho vào túi hút chân không đạt tới giá trị 2,50 mbar, xác định bởi thiết bị Testo 552, bảo quản ở 0ºC.

Phần 3: mẫu xử lý trong dịch chiết polyphenol 2,5% (PP) trước khi bảo quản: tôm được nhúng trong dịch chiết polyphenol 2,5% (PP) trong khoảng thời gian 10 phút ở nhiệt độ 4ºC, bảo quản ở 0ºC.

Phần 4: mẫu xử lý trong dịch chiết polyphenol 2,5% (PP), sau đó được bảo quản trong túi chân không (PP/CK): tôm được nhúng trong dịch chiết polyphenol 2,5% trong khoảng thời gian 10 phút ở nhiệt độ 4ºC. Sau đó các túi mẫu được hút chân không đạt tới giá trị 2,50 mbar, xác định bởi thiết bị Testo 552, bảo quản ở 0ºC.

Thời gian, nhiệt độ và nồng độ các dung dịch dùng xử lý tôm trước khi bảo quản được áp dụng như nghiên cứu của Sallam cùng cộng sự (2007) [16]. Tôm được bảo quản trong 14 ngày, tần suất lấy mẫu 1 ngày/lần. Các chỉ tiêu đánh giá bao gồm TVC, TMA, TVC, và QI.

Phương pháp phân tích:

- Phương pháp xác định TVC: phương pháp xác định TVC được thực hiện theo thông báo của Leboffe và Pierce (2012) [17]. Trong đó, 10 g tôm bảo quản ở những khoảng thời gian khác nhau được nghiền mịn với 90 ml dung dịch NaCl 0,9%, ly tâm và thu lấy phần dịch. Dịch thu được tiến hành pha loãng 10 lần. Các dung dịch có nồng độ pha loãng bao gồm 10^{-3}, 10^{-4} và 10^{-5} được chọn để nghiên cứu. Mật độ vi sinh vật được đánh giá theo phương pháp đếm trên đĩa. Các thí nghiệm được lặp lại 3 lần và giá trị TVC được trình bày dưới dạng log CFU/g (colony forming units).

- Phương pháp QIM cho tôm sú: phương pháp đánh giá QIM cho tôm sú được thực hiện như của Lê Nhất Tâm và cộng sự (2017) [18]. Hội đồng gồm 6 chuyên gia tham gia xây dựng phương pháp QIM cho tôm sú. Đầu tiên tôm được để ươn tự nhiên, các chuyên gia sẽ quan sát, mô tả các chỉ tiêu bao gồm màu sắc, cấu trúc và mùi. Các thuộc tính của các chỉ tiêu này sẽ được ghi nhận cẩn thận theo trình tự từ lúc tươi cho đến khi ươn hỏng hoàn toàn. Tiếp theo, các chuyên gia sẽ sắp xếp thứ tự các thuật ngữ mô tả vào trong khung điểm từ 0 đến 3 theo độ tươi giảm dần. Bảng 1 là khung đánh giá điểm chất lượng cho các mục tiêu màu, cấu trúc và mùi. Các thuộc tính đánh giá bao gồm đầu, thân, đuôi, hình dáng và thịt.

Bảng 1. Chương trình đánh giá QIM cho tôm sú (Penaeus monodon)

Thuộc tính		Mô tả	QI
Màu	Đầu	Hồng sáng	0
		Xanh đồng sáng, không có điểm đen	1
		Xanh đồng, hơi đen, có vài vài đốm đen.	2
		Đen	3
	Thân	Xanh đồng, sáng óng ánh	0
		Xanh nâu, độ sáng giảm, hơi đục.	1
		Đỏ nâu, đục, có vài đốm đen	2
		Đen	3
	Đuôi	Hồng sáng,	0
		Xanh đồng, sáng	1
		Xanh đồng, hơi đen, có vài đốm đen	2
		Đen	3
	Thịt	Trắng sáng	0
		Trắng đục	1
		Hơi hồng	2
		Hồng hay hơi vàng	3
Cấu trúc	Hình dáng	Săn chắc, đầu gắn chặt vào thân	0
		Săn chắc, đầu gắn vào thân hơi lõng.	1
		Đầu gắn vào thân lỏng, vỏ gắn vào thịt hơi yếu.	2
		Đầu gần như rụng khỏi thân, thịt dể tách khỏi vỏ	3
	Thịt	Cứng, đàn hồi	0
		Hơi mềm, độ đàn hồi giảm	1
		Mềm vừa phải	2
		Mềm và chảy nước	3
Mùi	Thịt	Tươi	0
		Rong biển	1
		Không mùi, hơi chua	2
		Chua nồng	3

- Phương pháp xác định TVB-N: hàm lượng TVB-N trong tôm được xác định theo công bố của Jinadasa [19]. Tôm sau khi lột vỏ, bỏ đầu được cân khoảng 5 g rồi xay nhuyễn với 90 ml acid perchloric bằng máy xay (MX-SM1031S, Panasonic, Japan). Dịch sau khi trích ly được ly tâm và lọc qua giấy lọc định lượng Whatman số 1 (Sigma Aldrich, Germany) và định mức bằng nước cất thành 100 ml. Tiến hành chưng cất dịch thu được trong môi trường kiềm, các thành phần của TVB được hấp thu bằng một lượng dư NaOH 0,1N và dùng HCl 0,1N để chuẩn độ.

- Phương pháp xác định TMA-N: hàm lượng TMA-N được xác định theo tiêu chuẩn AOAC 971-14 [20]. Cân 10±0,01 g thịt tôm rồi tiến hành trích ly 3 lần, mỗi lần 30 ml dung dịch TCA 7,5% (w/v). Toàn bộ dịch trích ly đem đi ly tâm bằng máy ly tâm (Hetich-EBA 20S, Sigma-Aldrich, Germany) ở 4.000 vòng/phút trong 10 phút, sau đó định mức 100 ml bằng nước cất. Tiếp theo trimethylamine cho phản ứng với acid picric tạo muối pirat có màu vàng. Lượng muối này được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis, với bước sóng hấp thu cực đại ở 410 nm.

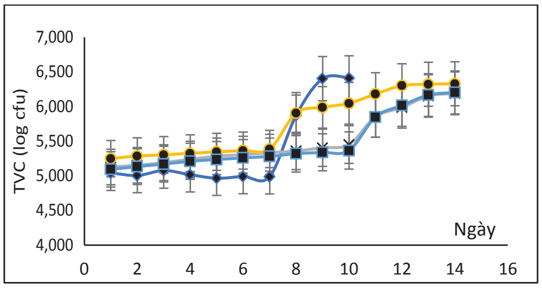
- Phương pháp định lượng tổng polyphenol: hàm lượng polyphenol được xác định theo tiêu chuẩn ISO 145021:2005 [21].

Phương pháp xử lý số liệu: tất cả các thí nghiệm được tiến hành 3 lần. Dữ liệu thu thập được xử lý thống kê bằng phần mềm Statgraphics centurion, xác định mô hình tuyến tính bằng MS. Excel (2010). Sự khác biệt có ý nghĩa ở mức p<0,05.

Kết quả và bàn luận

Biến đổi Total viable count (TVC)

Kết quả đánh giá lượng TVC ở các mẫu tôm theo ngày bảo quản được trình bày ở hình 1. Giá trị TVC của các mẫu khảo sát ở ngày 1 gần như không có sự khác biệt đáng kể. Giá trị TVC bằng 5,04; 5,13; 5,25 và 5,09 mg/100 g tương ứng với mẫu ĐC, CK, PP và PP/CK. Giá trị TVC ở các ngày tiếp theo tăng rất chậm (CK, PP, PP/CK), hay hầu như không đổi (mẫu ĐC).



Hình 1. Giá trị TVC của các mẫu thí nghiệm theo thời gian bảo quản (♦ mẫu ĐC, x mẫu CK, ● mẫu PP, ■ mẫu PP/CK).

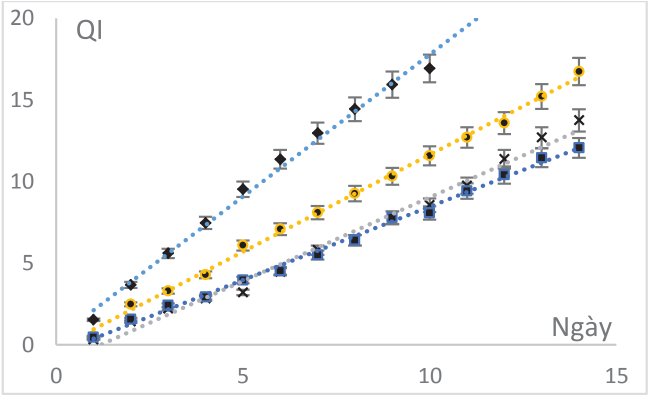
Thời điểm giá trị TVC tăng đột ngột vào ngày thứ 7 cho mẫu ĐC, ngày 10 cho mẫu CK, ngày 7 cho mẫu PP và ngày 10 cho mẫu PP/CK. Điều này có thể giải thích do giai đoạn đầu của quá trình ươn hỏng là tự phân, tác nhân chính trong giai đoạn này được xem là các enzyme nội sinh. Vì vậy lượng TVC tăng không đáng kể [1]. Giá trị TVC của các mẫu vượt ngưỡng log cfu = 6 tại thời điểm ngày 9, ngày 13, ngày 11 và ngày 13, tương ứng với mẫu ĐC, CK, PP và PP/CK. Theo Ủy ban quốc tế quy định vi sinh thực phẩm (International Commission on Microbiological Specifications for Foods - ICMSF) đối với tôm đông lạnh giá trị TVC = 6 (log cfu/g). Như vậy, hạn sử dụng của mẫu ĐC, CK, PP và PP/CK tương ứng là 8 ngày, 12 ngày, 10 ngày và 12 ngày. Nguyên nhân chủ yếu gây ra sự hư hỏng thực phẩm nói chung và thủy sản nói riêng do tác nhân vi sinh vật [22]. Naik cùng cộng sự nghiên cứu trên tôm sú bảo quản ở 0^oC cho thấy, giá trị TVC ban đầu là 3,72; 4,76; 5,33; 5,52 (log cfu/g) tương ứng ở ngày 0, ngày 2, ngày 4, ngày 6 và đạt giá trị cao nhất là 6,3 ở ngày 8 [12]. Rohani cùng cộng sự (2008) thông báo giá trị TVC đạt ngưỡng log cfu = 6 tại thời điểm ngày 11 và ngày 15 ứng với điều kiện bảo quản đá và bảo quản trong điều kiện biến đổi thành phần khí (40% CO_2, 30% O_2 và 30% N_2) [23].

Biến đổi QIM

Kết quả cho thấy, các giá trị QI của 4 mẫu thí nghiệm đều có sự khác biệt về mặt thống kê giữa các ngày bảo quản như mô tả ở hình 2. Ở ngày đầu tiên, QI có giá trị là 1,53; 0,33; 0,54; 0,45 tương ứng với các mẫu ĐC, CK, PP, PP/CK. Như vậy, ba mẫu được xử lý bằng PP, và bảo quản chân không có giá trị QI ban đầu thấp hơn mẫu đối chứng. Giá trị QI của các mẫu khảo sát tăng tuyến tính theo thời gian bảo quản. Tuy nhiên, do mức độ ảnh hưởng của hoạt chất xử lý và điều kiện bảo quản khác nhau nên độ tăng giá trị QI của mẫu khác nhau. Điều này có thể thấy qua sự tương quan tuyến tính giữa QI và ngày bảo quản (hình 2).

Dựa trên kết quả TVC, chất lượng mẫu đối chứng có hạn sử dụng cho người tiêu dùng là 8 ngày. Tôm bảo quản ở ngày 9 có các dấu hiệu cảm quan: đầu hầu như tách khỏi thân, vỏ tôm tách khỏi phần thịt, thịt biến vàng hay hồng nhạt. Đặc biệt, tôm có mùi chua và tanh rõ rệt. Các đặc tính này cũng thể thiện ở ngày 13, 11, 13 tương ứng với các mẫu CK, PP, PP/CK còn lại. Như vậy, hạn sử dụng của các mẫu tôm là 8 ngày với mẫu ĐC, 12 ngày với mẫu CK, 10 ngày với mẫu PP và 12 ngày với mẫu PP/CK. Tại thời điểm này, các giá trị QI của các mẫu có giá trị 14,33; 11,37; 11,58 và 10,40 tương ứng với mẫu ĐC, CK, PP và PP/CK. Như vậy, QI của các mẫu PP, CK và PP/CK có giá trị thấp hơn mẫu đối chứng tại thời điểm chất lượng không chấp nhận cho người tiêu dùng. Điều này được giải thích liên quan đến sự hình thành các đốm đen ở tôm như đã trình bày ở phần mở

đầu [14]. Các phân tử polyphenol bổ sung vào tôm sẽ tham gia vào các phản ứng chuyển hóa từ phenol thành quinone, bảo vệ thịt tôm không bị biến đen. Ngoài ta, môi trường chân không sẽ ức chế quá trình oxy hóa quinone thành melanin. Thêm vào đó, polyphenol còn có tính khử, chúng có thể ức chế các tiến trình oxy hóa xảy ra ở tôm. Vì vậy, các tiến trình hình thành đốm đen ở các mẫu này bị ức chế, QI của chúng thấp hơn so với mẫu đối chứng. Nghiên cứu ức chế tạo đốm đen ở tôm cũng được thông báo bởi Nirmal, et al. và Pardio, et al. Các tác giả này nghiên cứu ảnh hưởng của các dung dịch acid feruvic, acid ascorbic, acid citric, potassium sorbate và 4-hexyl resorcinol đến sự tạo đốm đen ở tôm (Panaeus aztecus) [24, 25].



Hình 2. Giá trị QI của các mẫu thí nghiệm theo thời gian bảo quản (♦ mẫu ĐC, x mẫu CK, ● mẫu PP, ■ mẫu PP/CK). Phương trình hồi quy tuyến tính tương ứng: y = 1,7392x + 0,3778, R^2 = 0,9928; y = 1,0253x – 1,2198, R^2 = 0,9876; y = 1,1875x – 0,2446, R^2 = 0,9973; y = 0,8974x – 0,5181, R^2 = 0,996, với y là QI, x là ngày bảo quản.

Biến đổi TVB-N

Nhìn chung, giá trị TVB-N của các mẫu có sự khác biệt về mặt thống kê giữa các ngày ($p \leq 0,05$) và tăng dần theo thời gian bảo quản (bảng 2).

Bảng 2. Giá trị TVB-N của các mẫu tôm thí nghiệm theo thời gian bảo quản.

Thời gian bảo quản	Mẫu ĐC	Mẫu CK	Mẫu PP	Mẫu PP/CK
1	$6,47^{a}\pm0,05$	$4,32^{a}\pm0,01$	$6,39^{a}\pm0,01$	$4,61^{a}\pm0,00$
2	$7,77^{b}\pm0,01$	$5,07^{b}\pm0,04$	$7,41^{b}\pm0,02$	$4,89^{b}\pm0,01$
3	$9,09^{c}\pm0,01$	$5,48^{c}\pm0,08$	$8,31^{c}\pm0,01$	$5,25^{c}\pm0,02$
4	$11,37^{d}\pm0,03$	$6,72^{d}\pm0,03$	$9,03^{d}\pm0,04$	$6,77^{d}\pm0,04$
5	$14,58^{e}\pm0,08$	$8,89^{e}\pm0,07$	$11,65^{e}\pm0,07$	$8,28^{e}\pm0,01$
6	$18,89^{f}\pm0,02$	$9,49^{f}\pm0,04$	$14,89^{f}\pm0,04$	$9,12^{f}\pm0,05$
7	$22,73^{g}\pm0,02$	$12,19^{g}\pm0,09$	$17,84^{g}\pm0,03$	$11,71^{g}\pm0,04$
8	$26,17^{h}\pm0,04$	$14,41^{h}\pm0,07$	$20,62^{h}\pm0,02$	$13,87^{h}\pm0,02$
9	$32,30^{i}\pm0,05$	$15,73^{i}\pm0,03$	$23,68^{i}\pm0,05$	$15,50^{i}\pm0,07$
10	$37,52^{k}\pm0,01$	$18,67^{k}\pm0,02$	$28,05^{k}\pm0,02$	$18,38^{k}\pm0,02$
11		$23,16^{l}\pm0,01$	$32,45^{l}\pm0,01$	$22,71^{l}\pm0,01$
12		$27,49^{m}\pm0,01$	$37,14^{m}\pm0,05$	$27,19^{m}\pm0,06$
13		$32,36^{n}\pm0,07$		$31,78^{n}\pm0,03$
14		$36,12^{o}\pm0,04$		$35,15^{o}\pm0,03$
Phương trình hồi quy tuyến tính y: TVB x: ngày	y = 1,60x + 4,67 R^2 = 0,979 x: 1 đến 4	y = 1,10x + 2,81 R^2 = 0,949 x: 1 đến 6	y = 1,2x + 4,92 R^2 = 0,929 x: 1 đến 5	y = 0,92x + 3,19 R^2 = 0,894 x: 1 đến 6
	y = 4,52x – 8,57 R^2 = 0,991 x: 5 đến 10	y = 3,54x – 14,61 R^2 = 0,972 x: 7 đến 14	y = 4,05x – 11,17 R^2 = 0,988 x: 6 đến 12	y = 3,49x – 14,59 R^2 = 0,991 x: 7 đến 14

Giá trị TVB-N ở ngày 1 bằng 6,46 mg/100 g; 4,32 mg/100 g; 6,39 mg/100 g và 4,41 mg/100 g, tương ứng với mẫu ĐC, CK, PP và PP/CK. Như vậy, các mẫu được bảo quản chân không có giá trị TVB-N thấp hơn. Điều này giải thích do liên quan đến khả năng tăng sinh của vi sinh vật trong môi trường chân không. Đối với mẫu ĐC, TVB-N ở ngày 1 (6,47 mg/100 g) thấp hơn so với nghiên cứu của Reddy cùng cộng sự [2] trên tôm sú là 8,92 mg/100 g và tôm pacific white là 8,01 mg/100 g [24], 7,9 mg/100 g [26], 7,2 mg/100 g [27]. Sự khác biệt này có thể giải thích là do có sự khác nhau về thành phần hóa học giữa các loài tôm, điều kiện nuôi, môi trường nước, chế độ thức ăn cũng như điều kiện sinh lý ở mỗi loại [28, 29]. Bảng 2 cho thấy, sự biến đổi giá trị TVB-N trải qua 2 giai đoạn chậm và nhanh. Khoảng thời gian giai đoạn 1 từ ngày 1 đến ngày 4 đối với mẫu ĐC, đến ngày 6 đối với mẫu CK, đến ngày 5 đối với mẫu PP và đến ngày 6 đối với mẫu PP/CK. Sau đó, giá trị TVB-N tăng nhanh ở những ngày tiếp theo.

TVB-N là tổng lượng các chất dễ bay hơi có tính kiềm. Các chất chủ yếu tạo nên thành phần này là trimethylamine (TMA, sản phẩm từ vi khuẩn gây ươn hỏng), ammonia (sản phẩm từ quá trình deamine hóa các amino acid) và DMA (sản phẩm từ quá trình tự phân bởi enzyme trong suốt quá trình bảo quản lạnh). Các hoạt động này xảy ra trong giai đoạn phân hủy [30]. Điều đó giải thích tại sao TVB-N tăng nhanh ở giai đoạn 2. Tại thời điểm được xem là hạn sử dụng (theo kết quả TVC) giá trị TVB-N là 26,17 mg/100 g; 34,39 mg/100 g; 28,05 mg/100 g và 27,19 mg/100 g, tương ứng với các mẫu ĐC, CK, PP và PP/CK. Các giá trị này đều thấp hơn 35 mg/100 g được xem là giới hạn cho phép đối với người tiêu dùng [30].

Biến đổi TMA-N

TMA-N là một thành phần của TVB-N, được hình thành từ TMAO thông qua hoạt động của enzyme TMAOase [31]. Giá trị TMA-N của các mẫu được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Giá trị TMA-N của các mẫu tôm thí nghiệm theo thời gian bảo quản.

Thời gian bảo quản	Mẫu ĐC	Mẫu CK	Mẫu PP	Mẫu PP/CK
1	0,67^{a}±0,04	0,40^{a}±0,03	0,59^{a}±0,02	0,40^{a}±0,04
2	0,89^{b}±0,05	0,59^{b}±0,03	0,75^{b}±0,02	0,51^{b}±0,04
3	1,08^{c}±0,02	0,79^{c}±0,01	0,98^{c}±0,05	0,66^{c}±0,01
4	1,53^{d}±0,02	0,89^{d}±0,02	1,37^{d}±0,04	0,85^{d}±0,02
5	2,09^{e}±0,01	1,21^{e}±0,02	1,63^{e}±0,04	1,21^{e}±0,03
6	3,34^{f}±0,01	1,66^{f}±0,05	2,48^{f}±0,01	1,43^{f}±0,06
7	5,15^{g}±0,04	2,24^{g}±0,05	3,27^{g}±0,01	1,90^{g}±0,07
8	7,36^{h}±0,07	3,02^{h}±0,06	4,94^{h}±0,04	2,39^{h}±0,02
9	9,14^{i}±0,04	3,97^{i}±0,07	5,83^{i}±0,03	3,28^{i}±0,04
10	10,48^{k}±0,01	4,42^{k}±0,03	7,19^{k}±0,02	4,22^{k}±0,01
11		6,01^{l}±0,05	9,21^{l}±0,07	5,41^{l}±0,02
12		7,24^{m} ±0,01	11,41^{m}±0,01	7,02^{m}±0,03
13		10,13^{n}±0,05		9,57^{n}±0,05
14		12,24^{o}±0,01		11,88^{o}±0,05
Phương trình hồi quy tuyến tính y: TMA x: ngày	y = 0,28x + 0,35 R^2 = 0,957 x: 1 đến 4	y = 0,24x + 0,10 R^2 = 0,948 x: 1 đến 6	y = 0,27x + 0,25 R^2 = 0,980 x: 1 đến 5	y = 0,21x + 0,10 R^2 = 0,964 x: 1 đến 6
	y = 1,76x – 6.93 R^2 = 0,994 x: 5 đến 10	y = 1,39x – 8,46 R^2 = 0,936 x: 7 đến 14	y = 1.46x – 6.82 R^2 = 0,977 x: 6 đến 12	y = 1,41x – 9,06 R^2 = 0,940 x: 7 đến 14

Kết quả nghiên cứu cho thấy, giá trị TMA-N của ngày 1 là 0,67 mg/100 g; 0,4 mg/100 g; 0,59 mg/100 g và 0,4 mg/100 g, tương ứng với các mẫu ĐC, CK, PP và PP/CK. Tương tự như biến đổi TVB-N, giá trị TMA-N thay đổi chậm ở giai đoạn đầu và nhanh ở giai đoạn sau. Tuy nhiên khoảng thời gian này ở các mẫu hoàn toàn khác nhau, nguyên nhân có thể do ảnh hưởng của việc xử lý và bảo quản mẫu. Khoảng thời gian của giai đoạn chậm từ ngày 1 đến ngày 4 với mẫu ĐC, đến ngày 6 với mẫu CK, đến ngày 5 với mẫu PP và đến ngày 6 với mẫu PP/CK. Tại các thời điểm này giá trị TMA-N là 1,53 mg/100 g; 1,66 mg/100 g; 1,63 mg/100 g và 1,43 mg/100 g, tương ứng cho các mẫu ĐC, CK, PP và PP/CK. Theo thông báo của Bonnell [32], cá tuyết (cod) chất lượng tươi có TMA-N thấp hơn 1,5 mg/100 g. Giá trị này cũng tương đồng với đánh giá của Le, et al. (2017) trên tôm sú, chất lượng tôm đạt loại tốt có giá trị TMA-N thấp hơn 1,51 mg/100 g [18]. TMA-N của các mẫu khảo sát cũng có giá trị gần bằng 1,5 mg/100 g ở thời điểm cuối của giai đoạn 1 (1,86 mg/100 g; 1,66 mg/100 g; 1,63 mg/100 g; 1,43 mg/100 g), trước khi đi vào giai đoạn phân hủy. Tại thời điểm được xem là giới hạn của hạn sử dụng, giá trị TMA-N của các mẫu đạt như sau: 7,36 mg/100 g; 7,24 mg/100 g; 7,19 mg/100 g và 7,02 mg/100 g, tương ứng với các mẫu ĐC, CK, PP và PP/CK.

Phương trình hồi quy tuyến tính giữa TVB-N, TMA-N và hạn sử dụng đối với các mẫu khảo sát

Các giá trị của các chỉ số nhìn chung tăng theo thời gian bảo quản. Hạn sử dụng của các mẫu khảo sát được đánh giá dựa trên kết quả TVC. Các chỉ số TVB-N và TMA-N tăng theo thời gian bảo quản. Vì vậy, giá trị của chúng có sự tương quan tuyến tính với nhau. Tuy nhiên, phương trình hồi quy tuyến tính được thể hiện ở 2 giai đoạn khác nhau như đã bàn luận ở trên, và có sự khác biệt giữa các khoảng thời gian ở các mẫu. Đánh giá cảm quan theo phương pháp QIM cho kết quả điểm chất lượng tôm sú biến đổi tuyến tính theo ngày bảo quản. Các phương trình hồi quy tuyến tính đã chứng minh điều này. Sử dụng phương trình hồi quy tuyến tính có thể ước tính hạn sự dụng còn lại cho các mẫu khảo sát. Bằng cách tiến hành đánh giá chất lượng tôm bằng QIM để có điểm QI như mô tả ở bảng 1. Tiếp theo, điểm QI được thay thế vào phương trình hồi quy tương ứng để xác định ngày bảo quản. So sánh số ngày bảo quản với hạn sử dụng suy ra hạn bảo quản còn lại. Bảng 4 mô tả những bàn luận đã đề cập trên.

Bảng 4. Phương trình hồi quy tuyến tính giữa TVB-N, TMA-N, hạn sử dụng, và phương trình hồi quy tuyến tính giữa QI và ngày bảo quản của các mẫu khảo sát.

Mẫu ĐC	Mẫu CK	Mẫu PP	Mẫu CK/PP
Giai đoạn biến đổi chậm			
TVB = 5,71TMA + 2,73 R^2 = 0,996 Từ ngày 1 đến ngày 4	TVB = 4,50TMA + 2,50 R^2 = 0,933 Từ ngày 1 đến ngày 6	TVB = 4,44TMA + 3,84 R^2 = 0,924 Từ ngày 1 đến ngày 5	TVB = 4,63TMA + 2,58 R^2 = 0,985 Từ ngày 1 đến ngày 6
Giai đoạn biến đổi nhanh			
TVB = 2,55TMA + 9,39 R^2 = 0,980 Từ ngày 5 đến ngày 10	TVB = 2,46TMA + 7,32 R^2 = 0,980 Từ ngày 7 đến ngày 14	TVB = 2,51TMA + 9,09 R^2 = 0,994 Từ ngày 6 đến ngày 12	TVB-N = 2,41TMA + 8,30 R^2 = 0,979 Từ ngày 7 đến ngày 14
Hạn sử dụng và phương trình hồi quy tuyến tính giữa QI và ngày bảo quản			
HSD: 8 ngày y = 1,74x + 0,3778 R^2 = 0,9928	HSD: 12 ngày y = 1,03x – 1,2198 R^2 = 0,9876	HSD: 10 ngày y = 1,19x – 0,2446 R^2 = 0,9973	HSD: 12 ngày y = 0,90x – 0,5181 R^2 = 0,996

Kết luận

Sự biến đổi chất lượng tôm sú sau thu hoạch được xử lý bằng các kỹ thuật bảo quản khác nhau đã được tiến hành trong nghiên cứu này. Các yếu tố cảm quan, hóa sinh và vi sinh được sử dụng trong nghiên cứu đã chứng minh được hiệu quả của chúng. Các chỉ số chất lượng sử dụng vào tiến trình đánh giá đã phát huy năng lực, phản ánh sự biến đổi chất lượng trong suốt quá trình bảo quản. Các chỉ số chất lượng hóa học TVB-N, TMA-N có tương quan tuyến tính với thời gian bảo quản theo hai giai đoạn khác nhau, tương ứng với giai đoạn tự phân và phân hủy. Tại thời điểm được đánh giá là hạn sử dụng TVB-N = 26,17; 27,49; 28,05 và 27,19 mg/100g tương ứng với các mẫu ĐC, CK, PP và PP/CK. Tương tự, giá trị TMA-N tại thời điểm này là 7,36; 7,24; 7,19; 7,02 tương ứng cho cho các mẫu khảo sát. Phương trình hồi quy tuyến tính giữa TVB-N và TMA-N đã được xây dựng cho từng mẫu khảo sát theo hai giai đoạn khác nhau. Đây là điểm mới của nghiên cứu. Đặc biệt, phương pháp QIM thể hiện hiệu quả trong đánh giá cảm quan. Giá trị QI có thể cho chúng ta ước tính hạn sử dụng còn lại của tôm. Giá trị QI tại thời điểm giới hạn có sự khác biệt giữa các mẫu. Cụ thể QI = 14,33; 11,37; 11,58; 10,40 tương ứng với các mẫu ĐC, CK, PP, PP/CK. Tôm được bảo quản trong điều kiện chân không kết hợp với xử lý qua dung dịch polyphenol có khả năng ức chế tiến trình tạo đốm đen, tăng giá trị về mặt cảm quan, và tăng giá trị kinh tế. Kỹ thuật bảo quản chân không có hạn sử dụng 12 ngày so với bảo quản thông thường là 8 ngày.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] N.A. Ashie, J.P. Smith, B.K. Simpson, N.F. Haard (1996), "Spoilage and shelflife extension of fresh fish and shellfish", *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, **36(1-2)**, pp.87-121.

[2] V.K. Reddy, P.A. Shinde, F.R. Sofi, P.S. Shelar, & S.B. Patange (2014), "Effect of antimelanotic treatment and vacuum packaging on melanosis and quality condition of ice stored farmed tiger shrimp (penaeus monodon)", *SAARC Journal of Agriculture*, **11(2)**, pp.33-47.

[3] C.O.R. Okpala, W.S. Choo, and G.A. Dykes (2014), "Quality and shelf life assessment of Pacific white shrimp (Litopenaeus vannamei) freshly harvested and stored on ice", *LWT-Food Science and Technology*, **55(1)**, pp.110-116.

[4] R.K. Kalleda, Y.L. Han, J.E. Toler, F. Chen, H.J. Kim, & P.L. Dawson (2013), "Shelf life extension of shrimp (white) using modified atmosphere packaging", *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **63(2)**, pp.87-94.

[5] G.W. Gould (2012), *New methods of food preservation*, Springer Science & Business Media.

[6] H.H. Huss (1995), *Quality and quality changes in fresh fish*, FAO fisheries technical paper.

[7] P. Howgate (2010), "A critical review of total volatile bases and trimethylamine as indices of freshness of fish. Part 2. Formation of the bases, and application in quality assurance", *Electronic Journal of Environmental, Agricultural & Food Chemistry*, **9(1)**, pp.58-83.

[8] G. Hyldig & D.M. Green-Petersen (2004), "Quality Index Method-An objective tool for determination of sensory quality", *Journal of Aquatic Food Product Technology*, **13(4)**, pp.71-80.

[9] E. Martinsdóttir, R. Schelvis, G. Hyldig, & K. Sveinsdóttir (2009), "Sensory evaluation of seafood: methods. Fishery Products-Quality, Safety and Authenticity", *Wiley-Blackwell*, pp.425-443.

[10] R.S. Singhal, P. Kulkarni & D. Reg (1997), *Handbook of indices of food quality and authenticity*, Elsevier.

[11] D.F. Maffei, N.F. de Arruda Silveira, & M.d.P.L.M. Catanozi (2013) "Microbiological quality of organic and conventional vegetables sold in Brazil", *Food Control*, **29(1)**, pp.226-230.

[12] R.P. Naik, B.B. Nayak, M.K. Chouksey, T.K Anupama, T.L.S.S. Moses, & V. Kumar (2014), "Microbiological and biochemical changes during ice storage of farmed black tiger shrimp (Peneaus monodon)", *Bionano Frontier*, **7(2)**, pp.249-253.

[13] TCVN 3726-89: Tôm nguyên liệu tươi - Fresh shrimps for food processing.

[14] A.A. Gonçalves and A.R.M. de Oliveira (2016), "Melanosis in crustaceans: A review", *LWT-Food Science and Technology*, **65**, pp.791-799.

[15] R. Kossah, C. Nsabimana, H. Zhang, & W. Chen (2010), "Optimization of extraction of polyphenols from Syrian Sumac", *Research Journal of Phytochemistry*, **4(3)**, pp.146-153.

[16] K.L. Sallam (2007), "Chemical, sensory and shelf life evaluation of sliced salmon treated with salts of organic acids", *Food Chemistry*, **101(2)**, pp.592-600.

[17] M.J. Leboffe, B.E. Pierce (2012), *Microbiology: laboratory theory and application*, Morton Publishing Company.

[18] N.T. Le, N.K. Doan, B.T. Nguyen, T.V.T. Tran (2017), "Towards improved quality benchmarking and shelf life evaluation of black tiger shrimp (Penaeus monodon)". *Food Chemistry*, **235**, pp.220-226.

[19] B. Jinadasa (2014), "Determination of quality of marine fishes based on total volatile base nitrogen test (TVB-N)", *Nature and Science*, **5(12)**, pp.106-111.

[20] J. Hungerford (1998), "AOAC Official Method 971.14 Trimethylamine Nitrogen in Seafood Colorimetric Method. Fish and Other Marine Products", *Official Methods of Analysis of AOAC International*, **7**, pp.421-434.

[21] ISO 14502:2005: Determination of substances characteristic of green and black tea. Part 1: Content of total polyphenols in tea.

Colorimetric method using Folin-Ciocalteu reagent.

[22] G.J.E. Nychas, D.L.Marshall, J.N. Sofos (2007), *Meat, poultry, and seafood*, ASM Press, pp.105-140.

[23] A.C. Rohani, M. Faridah, O.A. Shokri (2008), "The effects of modified atmosphere packaging on chemical, sensory and microbiological changes in black tiger prawn (Penaeus monodon)", *J. Trop. Agric. and Fd. Sc.*, **36(2)**, pp.211-219.

[24] N.P. Nirmal, & S. Benjakul (2009), "Effect of ferulic acid on inhibition of polyphenoloxidase and quality changes of Pacific white shrimp (Litopenaeus vannamei) during iced storage", *Food Chemistry*, **116(1)**, pp.323-331.

[25] V.T. Pardio, K.N. Waliszewski, & P. Zuñiga (2011), "Biochemical, microbiological and sensory changes in shrimp (Panaeus aztecus) dipped in different solutions using face centred central composite design", *International Journal of Food Science & Technology*, **46(2)**, pp.305-314.

[26] J. Huang, Q. Chen, M. Qiu, & S. Li (2012), "Chitosan based edible coatings for quality preservation of postharvest whiteleg shrimp (Litopenaeus vannamei)", *Journal of Food Science*, **77(4)**, pp.C491-C496.

[27] H. Mu, H. Chen, X. Fang, J. Mao, H. Gao (2012), "Effect of cinnamaldehyde on melanosis and spoilage of Pacific white shrimp (Litopenaeus vannamei) during storage", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **92(10)**, pp.2177-2182.

[28] R. Rosa, L. Nunes (2004), "Nutritional quality of red shrimp, Aristeus antennatus (Risso), pink shrimp, Parapenaeus longirostris (Lucas), and Norway lobster, Nephrops norvegicus (Linnaeus)", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **84(1)**, pp.89-94.

[29] L. Srikar, H. Seshadari, A. Fazal (1989), "Changes in lipids and proteins of marine catfish (Tachysurus dussumieri) during frozen storage", *International Journal of Food Science & Technology*, **24(6)**, pp.653-658.

[30] L.M. Nollet, F. Toldrá (2009), *Handbook of seafood and seafood products analysis*, CRC Press.

[31] B.Q. Phillippy (1985), *Characterization of the in situ tmaoase system of red hake muscle*, Ph.D. thesis, University of Massachusetts, Amherst.

[32] A.D. Bonnell (2012), *Quality assurance in seafood processing: a practical guide*, Springer Science & Business Media.