

XỬ LÝ BẢO QUẢN QUẢ HỒNG XIÊM BẰNG MÀNG COMPOZIT CHITOSAN/NANO HYDROXYPATIT/NANO BẠC

IMMERSION TREATMENT OF SAPODILLA FRUITS WITH CHITOSAN/ NANO HYDROXYPATITE/NANO SILVER COMPOSITE COATINGS

Đỗ Quang Thắm¹, Nguyễn Thúy Chinh¹, Nguyễn Thị Thu Trang¹, Đàm Xuân Thắng², Ngô Phương Thảo², Lương Xuân Hoàng², Lê Quang Hưng³, Nguyễn Thu Hoài⁴, Phạm Thu Uyên¹, Nguyễn Vũ Giang¹, Mai Đức Huỳnh^{1*}

DOI: <https://doi.org/10.57001/huic5804.2025.399>

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, các dung dịch bảo quản trên cơ sở chitosan được chuẩn bị bằng cách trộn cơ học chitosan (CS) với polyphenol (PPh, chiếm 10% khối lượng so với chitosan), hydroxyapatit (HAp) và hạt nano bạc (nAg). Bốn loại dung dịch bảo quản đã được tạo ra với các nồng độ chitosan khác nhau (0; 1; 1,5 và 2% w/v) và được ký hiệu lần lượt là CPO (mẫu đối chứng), CP1, CP2 và CP3. Các lớp phủ composite CS/HAp/nAg được tạo ra trên bề mặt quả hồng xiêm đã chọn bằng cách ngâm chúng vào các dung dịch bảo quản tương ứng. Các chỉ tiêu như hao hụt khối lượng, thay đổi màu theo hệ màu CIE, độ cứng, tổng chất rắn hòa tan (độ ngọt), hàm lượng vitamin C và thời gian bảo quản của các quả hồng xiêm không phủ (đối chứng) và có phủ lớp bảo quản đã được đánh giá trong quá trình bảo quản ở điều kiện nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy lớp phủ composite CS/HAp/nAg giúp làm chậm quá trình hao hụt khối lượng và giữ được độ cứng của quả hồng xiêm so với mẫu đối chứng. Không có sự khác biệt đáng kể về sự thay đổi màu sắc giữa các nhóm quả (có phủ và không phủ) sau cùng một thời gian bảo quản. Đặc biệt, lớp phủ composite CS/HAp/nAg được tạo từ dung dịch chứa 2% chitosan (w/v) giúp kéo dài thời gian bảo quản quả hồng xiêm lên tới 6 ngày ở điều kiện nhiệt độ phòng, với hàm lượng vitamin C bị giảm ít hơn và độ ngọt vẫn được duy trì cao so với mẫu đối chứng. Như vậy, dung dịch CS/HAp/nAg với 2% chitosan (w/v) có thể được sử dụng để tạo lớp phủ bảo quản hiệu quả cho quả hồng xiêm.

Từ khóa: *Lớp phủ composite, quả hồng xiêm, chitosan, hydroxyapatit, nano bạc.*

ABSTRACT

In this study, chitosan-based preservative solutions were prepared via mechanical mixing of CS, polyphenol (PPh, 10 wt.% compared to CS weight), hydroxyapatite (HAp), and silver nanoparticles (nAg). Four kinds of the preservative solutions were made from different concentrations of CS (0, 1, 1.5 and 2% w/v) and labelled as CPO (control), CP1, CP2 and CP3, respectively. The different CS/HAp/nAg composite coatings were produced on the surface of selected sapodilla fruits by immersing the fruits in the CS/HAp/nAg preservative solutions. Weight loss, CIE color change, firmness, total soluble solids (or sweetness), vitamin C content and storage life of uncoated (control) and coated sapodilla fruits were evaluated along storage time at room conditions. The results showed that CS/HAp/nAg composite coatings delayed the weight loss, firmness of the sapodilla fruits when compared to control. No significant differences in color change were observed in any groups of sapodilla fruits (uncoated and coated) after the same preservation time. The CS/HAp/nAg composite coatings produced from 2% w/v CS solution prolonged the storage life of sapodilla fruits up to 6 days at room conditions with less reduced vitamin C and maintained high sweetness when compared to control. The CS/HAp/nAg solution with 2% w/v of CS can be used for making good preservative coating for sapodilla fruits.

Keywords: *Composite coating, sapodilla, chitosan, hydroxyapatite, nano silver.*

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

³Viện Khoa học hình sự, Bộ Công an

⁴Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

*Email: mdhuynh@ims.vast.ac.vn

Ngày nhận bài: 02/8/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 25/9/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/11/2025

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu và phát triển các loại màng polymer có nguồn gốc sinh học, có thể ăn được và có khả năng kháng khuẩn để bảo quản thực phẩm, đặc biệt là trái cây đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học [1-4]. Ưu điểm nổi bật của các màng polymer sinh học là công nghệ chế biến khá đơn giản, không gây ô nhiễm môi trường và không chứa các chất bảo quản nguy hại. Chitosan (CS) là dẫn xuất khử axetyl của chitin, một loại nguyên liệu thu được từ chế biến vỏ của động vật giáp xác như tôm, cua, ghẹ. Hiện nay, chitosan (CS) được xem là một vật liệu đầy tiềm năng trong ngành thực phẩm nhờ các đặc tính nổi bật như khả năng phân hủy sinh học, không độc hại, tính tương thích sinh học cao, chi phí sản xuất thấp và nguồn cung dồi dào từ tự nhiên [1, 3]. Màng CS đơn thuần hoặc kết hợp với các chất khác như polysaccharit hoặc protein có thể ứng dụng làm vật liệu đóng gói thực phẩm. Hoạt tính kháng khuẩn của CS phụ thuộc vào nồng độ, trọng lượng phân tử và mức độ khử axetyl hóa [5]. CS có khả năng chống lại các vi sinh vật, chẳng hạn như *E.coli*, *S.aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus*, *Salmonella Typhimurium* [6, 7]. Cơ chế tạo ra hoạt tính kháng khuẩn của CS là do chứa các nhóm amin mang điện tích dương có thể tương tác tĩnh điện với các nhóm anion của màng tế bào vi sinh vật, dẫn đến tổn thương tế bào, cản trở quá trình hấp thụ chất dinh dưỡng hoặc gây rò rỉ protein trong dịch tế bào chất [8, 9]. CS có khả năng hòa tan trong các axit hữu cơ khác nhau, khi sấy khô sẽ tạo thành các màng mềm dẻo, trong suốt và dai, có khả năng ngăn cản oxy tốt [10]. CS được Cục Quản lý thực phẩm và dược phẩm (FDA) Hoa Kỳ phân loại là an toàn [17] và do đó CS được coi là an toàn khi sử dụng làm màng bảo quản thực phẩm [11, 12]. Trong ngành công nghiệp thực phẩm, CS đã được sử dụng rộng rãi để làm màng bao phủ trực tiếp bề mặt của thực phẩm (thịt, cá,...) và các loại trái cây để giảm sự hư hỏng và mất nước của chúng, cũng như làm chậm quá trình chín của trái cây [13, 14].

Nhiều kết quả nghiên cứu trên thế giới đã công bố về khả năng kéo dài thời gian bảo quản của các loại thực phẩm này từ CS và dẫn xuất của nó. Bhal S.D. và cộng sự [15] đã tiến hành nghiên cứu sử dụng màng phủ CS nhằm kéo dài thời gian sử dụng của trứng gia cầm. Kết quả cho thấy bằng việc sử dụng dung dịch tạo màng với các nồng độ CS 1 và 2% (trong axit axetic 1%), trứng có các chỉ số chất lượng biến đổi chậm hơn so với mẫu đối chứng sau 5 tuần bảo quản ở 25°C. Jia và cộng sự [16] đã nghiên cứu khả năng kiểm soát nấm mốc của CS đối với cà chua sau thu hoạch. Các tác giả đã cho thấy khi CS có khả năng làm

giảm đáng kể sự phát triển nấm mốc màu xám và mốc màu xanh (*B. cinerea* và *P. expansum*, được cô lập từ cà chua nhiễm bệnh) khi bảo quản ở 25°C. Purwoko B.S và cộng sự [17] đã nghiên cứu ứng dụng CS trong bảo quản táo ở nhiệt độ phòng bằng cách xử lý với dung dịch CS ở các nồng độ 0,5; 1,0 và 1,5%. Kết quả cho thấy việc xử lý bằng CS đã hạn chế được 1,5% sự hao hụt khối lượng so với mẫu không sử dụng CS. Nghiên cứu khác đã cho thấy màng ăn được từ chitosan có thể kéo dài thời gian bảo quản cà chua nhờ vào khả năng chống mất nước, giảm tốc độ chín và duy trì chất lượng [19]. Bằng cách sử dụng phương pháp nhúng với các nồng độ chitosan khác nhau, kết quả thu được cho thấy màng chitosan với nồng độ 2,5% mang lại hiệu quả cao nhất, giúp giảm tỷ lệ co rút và bảo toàn hàm lượng lycopene, axit hữu cơ và chất rắn hòa tan trong quả cà chua trong suốt 30 ngày bảo quản ở nhiệt độ phòng. Điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng của chitosan trong việc kéo dài thời hạn sử dụng và nâng cao chất lượng sau thu hoạch cho các sản phẩm trái cây dễ hỏng như cà chua [19].

Trong một nghiên cứu trước đây, M. D. Huynh và cộng sự [18] đã sử dụng CS biến tính bởi polyphenol kết hợp nano Ag để làm chế phẩm bảo quản cà chua. Kết quả của nghiên cứu cho thấy chế phẩm chứa CS biến tính với 10% PPh (so với CS) và nano Ag (50ppm) có tác dụng kháng khuẩn và có thể bảo quản cà chua ở nhiệt độ thường trong khoảng từ 15 - 20 ngày. Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn các khảo sát đối với quả hồng xiêm nhót (*Manilkara zapota* (L.) P. Royen) - một loại đặc sản của xã Lô Giang, huyện Đông Hưng, Thái Bình (cũ) được bảo quản bởi các chế phẩm tạo màng trên cơ sở CS biến tính, nano Ag và phụ gia nano hydroxyapatit (HAp). Các phép đo độ cứng, sự thay đổi màu sắc, khối lượng, độ ngọt và hàm lượng vitamin C theo thời gian bảo quản được khảo sát. Kết quả sẽ được trình bày và thảo luận chi tiết trong nghiên cứu này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Chitosan (kí hiệu CS, mã sản phẩm C105801, có độ nhớt dưới 200mPa.s đo ở nồng độ 1% trong dung dịch axit axetic 1%v/v ở nhiệt độ phòng) là sản phẩm của Hãng Aladdin (Thượng Hải, Trung Quốc). Axit axetic (CH_3COOH , 99%), axit ascorbic (Vitamin C, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 99,9%, 10g), metanol (CH_3OH , 99,7%), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,7%) là các sản phẩm dòng hóa chất phân tích (AG) của Công ty Khoa học Xilong (Quảng Đông, Trung Quốc).

Polyphenol 60 từ lá trà xanh (mã sản phẩm P1204, kí hiệu PPh); poly(ethylene oxide) (PEO) có trọng lượng

phân tử trung bình theo phép đo độ nhớt là 600.000g/mol được cung cấp bởi Hãng Sigma-Aldrich (Singapore).

Hydroxyapatit (HAp, 96,9%) có tỷ số mol Ca/P = 1,67, kích thước vi tinh thể 30 - 80nm, diện tích bề mặt riêng 110 m²/g là sản phẩm có tên thương mại HA-VH được cung cấp bởi Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Dung dịch nano bạc 1000ppm (kí hiệu nAg 1000, kích thước hạt 30 - 60nm) là sản phẩm thương mại của Viện Công nghệ Môi trường (Hà Nội, Việt Nam).

Quả hồng xiêm nhót (*Manilkara zapota* (L.) P. Royen) có vỏ sáng tươi, không bị dập hoặc có vết sâu, phần thịt và vỏ liền mạch, quả có đường kính 4,5cm và độ ngọt đạt khoảng từ 7,5 - 8°Bx được thu hoạch tại xã Lô Giang, huyện Đông Hưng, Thái Bình (cũ).



Hình 1. Hình ảnh hồng xiêm nhót tại xã Lô Giang, Đông Hưng, Thái Bình (cũ)

2.2. Chế tạo dung dịch và tạo màng bảo quản CS/HAP/nAg trên quả hồng xiêm

Dung dịch tạo màng bảo quản CS/HAP/nAg với 3 công thức khác nhau theo nồng độ của CS là 1; 1,5 và 2% khối lượng/thể tích (w/v), kí hiệu tương ứng là các chế phẩm tạo màng bảo quản (gọi tắt là chế phẩm) CP1, CP2 và CP3. Các chế phẩm được chế tạo theo quy trình như sau:

CS (với các liều lượng khác nhau) được hòa tan trong dung dịch axit axetic (AA) nồng độ 1% thể tích/thể tích (1% v/v) trong bình 10L bằng máy khuấy cơ. Polyphenol với liều lượng thích hợp là 10% (so với khối lượng CS) [18] được đưa vào với mục đích để biến tính CS. Tiến hành lần lượt bổ sung dung dịch nAg 1000, HAP và PEO với khối lượng đã xác định (bảng 1) vào hỗn hợp trên trong khi duy trì khuấy liên tục. Khoảng 2500mL nước được tiếp tục đưa vào để đạt đến thể tích tổng 5000mL và khuấy trong khoảng 8 giờ với tốc độ 150 vòng/phút tại pH = 6,5 để thu được một hỗn hợp đồng đều. Các chế phẩm tạo màng bảo quản thu được CP1, CP2 và CP3, được lưu trữ ở nhiệt

độ phòng (tại 25°C, độ ẩm 50% và không tiếp xúc với ánh sáng) và được sử dụng ngay trong ngày. Dung dịch kí hiệu CP0 được sử dụng làm đối chứng cũng được gọi là “chế phẩm” CP0.

Bảng 1. Thành phần nguyên liệu của các chế phẩm tạo màng bảo quản compozit CS/HAP/nAg

Nguyên liệu	Kí hiệu chế phẩm bảo quản / lượng nguyên liệu sử dụng				Đơn vị tính
	CP0	CP1	CP2	CP3	
CS	0	50	75	100	g
PPh	0	2,50	3,75	5,00	g
AA 1% (v/v)	0	1250	1250	1250	g
nAg 1000	0	1250	1250	1250	g
HAP	0	12,50	12,50	12,50	g
PEO	0	14,38	14,38	14,38	g
Nước	5000	2500	2500	2500	mL

Quả hồng xiêm sau khi được tuyển chọn để có chất lượng khá đồng đều, được rửa sạch và thấm bằng giấy cho ráo nước. Mỗi mẻ 20 quả được đặt trong khay inox được nhúng trong từng chế phẩm CS/HAP/nAg CP1, CP2 và CP3 trong 30 giây, để ráo trên giá trong 3 - 5 phút và lặp lại nhúng một lần nữa. Sau đó, hồng xiêm được xếp đặt 1 lớp trong thùng carton được đục lỗ có kích thước 53 x 39 x 42cm. Với cách làm này, các màng bảo quản CS/HAP/nAg CP1, CP2 và CP3 đã được hình thành trên bề mặt các mẫu quả. Mẫu quả đối chứng CP0 cũng được làm tương tự nhưng đơn thuần là nhúng trong nước cất. Mẫu sau đó được bảo quản trong tủ mát có nhiệt độ 15°C, độ ẩm 80%.

Bảng 2. Tính chất cơ học của các mẫu chế tạo

STT	Mẫu	Mô đun Young (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ bền kéo đứt (MPa)
1	CP0	737	14,20	24,11
2	CP1	545	31,24	22,22
3	CP2	530	22,95	21,10
4	CP3	566	10,86	20,23

2.3. Thiết bị và phương pháp đo

Độ thay đổi (độ hao hụt) khối lượng quả (δm %) quả được xác định bằng công thức (1):

$$\delta m (\%) = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \% \quad (1)$$

Trong đó, m₀ là khối lượng của quả ban đầu; m là khối lượng quả theo thời gian “n” ngày bảo quản. Độ hao hụt khối lượng được lấy trung bình của 20 mẫu quả khảo sát.

Phép đo màu sắc theo các chỉ số CIELAB của quả theo thời gian bảo quản được đánh giá bằng máy so màu Colortec PCM⁺ (Trung Quốc), mỗi phép đo được tiến hành ít nhất 3 lần tại cùng vùng đánh dấu trên quả. Độ biến đổi màu sắc ΔE của từng quả theo thời gian bảo quản (n ngày) được đánh giá bởi công thức (2):

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (2)$$

Trong đó: L₀, a₀ và b₀ lần lượt là chỉ số độ sáng, chỉ số màu trong dải màu xanh lá đến màu đỏ và chỉ số màu trong dải màu xanh lam đến màu vàng của các mẫu quả ban đầu; L, a, b là các chỉ số màu của quả đo được sau n ngày bảo quản. Độ sáng L, L₀ có giá trị từ 0 đến 100; a, a₀ có giá trị từ -60 đến 60; b, b₀ có giá trị từ -60 đến 60. Giá trị ΔE được lấy trung bình của 20 mẫu quả khảo sát.

Độ cứng (thang đo kg/cm²) của quả được đánh giá bằng máy đo độ cứng trái cây Sundoo GY-3 (Trung Quốc), với cùng cường độ lực và thời gian áp dụng như nhau cho tất cả các mẫu. Độ cứng được đo lặp lại trên 1 quả mẫu với 5 lần đo ở 5 vị trí khác nhau.

Tỷ lệ thối hỏng của quả được xác định bằng tỷ số giữa số quả thối hỏng và tổng số quả khảo sát trong thời hạn bảo quản, chất lượng quả được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 3215-79.

Tổng hàm lượng đường của quả trước và sau các thời gian bảo quản được xác định bằng chiết quang kế ATAGO N-1α (Nhật bản), theo tiêu chuẩn AOAC 974.06, đơn vị đo là °Bx ở 25°C.

Hàm lượng vitamin C (% khối lượng) của quả trước và sau các thời gian bảo quản được xác định theo TCVN 4715:1989.

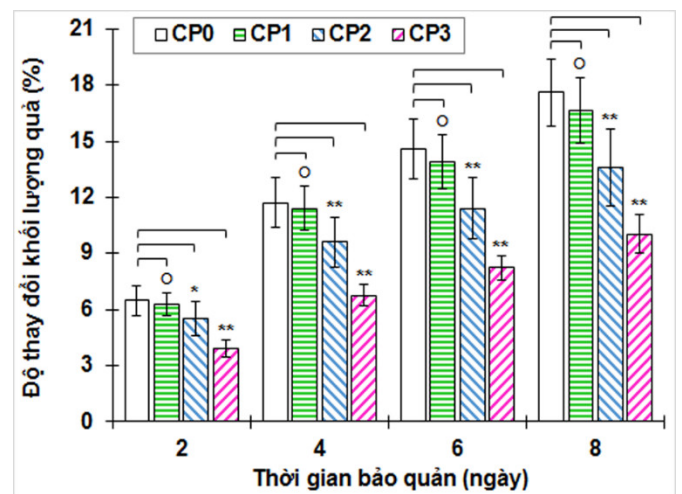
Phương pháp xử lý số liệu được thực hiện bằng phần mềm Excel và phân tích độ sai khác ý nghĩa thống kê giữa các giá trị trung bình theo hàm T.TEST. Trong đó, mức p < 0,05 thể hiện độ sai khác có ý nghĩa thống kê (đáng kể), mức p < 0,005 thể hiện độ sai khác có ý nghĩa thống kê rõ rệt hơn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sự thay đổi khối lượng quả

Thông thường, quả hồng xiêm sau thu hoạch vẫn có sự trao đổi không khí và bay hơi nước, dẫn tới suy giảm khối lượng. Sử dụng dung dịch tạo màng bảo quản đóng vai trò quan trọng trong việc hạn chế sự bay hơi nước của quả, ngăn chặn quá trình hô hấp làm chín quả nhanh [21]. Hình 2 biểu diễn độ thay đổi khối lượng của quả hồng xiêm không có và có sử dụng các chế phẩm tạo màng trên cơ sở CS/HAp/nAg (CP1, CP2 và CP3). Hình 2 cho thấy các

mẫu quả không sử dụng chế phẩm tạo màng bảo quản (chế phẩm CP0) và các mẫu quả sử dụng chế phẩm CP1 đều có sự mất khối lượng tăng nhanh theo thời gian khảo sát từ 2 đến 10 ngày. Giữa hai loại mẫu quả này, độ mất khối lượng của chúng là không chênh nhau đáng kể ở cùng thời gian khảo sát (p > 0,05, kí hiệu "o" trên hình 2). Ví dụ, tại thời điểm sau 2 ngày mẫu CP0 có khối lượng tổn hao là 6,5 ± 0,8%, trong khi mẫu CP1 là 6,3 ± 0,6%, sau 8 ngày tổn hao khối lượng tăng lên 17,6 ± 1,8% đối với mẫu CP0 và 16,7 ± 1,8% đối với mẫu CP1. Trong khi đó thậm chí sau 10 ngày bảo quản, độ giảm khối lượng của mẫu quả sử dụng chế phẩm CP2 và CP3 là thấp hơn đáng kể (**, p < 0,005) lần lượt là 13,6 ± 2,1% và 10,0 ± 1% so với mẫu quả đối chứng CP0.



Hình 2. Độ suy giảm khối lượng của quả hồng xiêm bảo quản bằng các chế phẩm CS/HAp/nAg theo thời gian ở nhiệt độ phòng

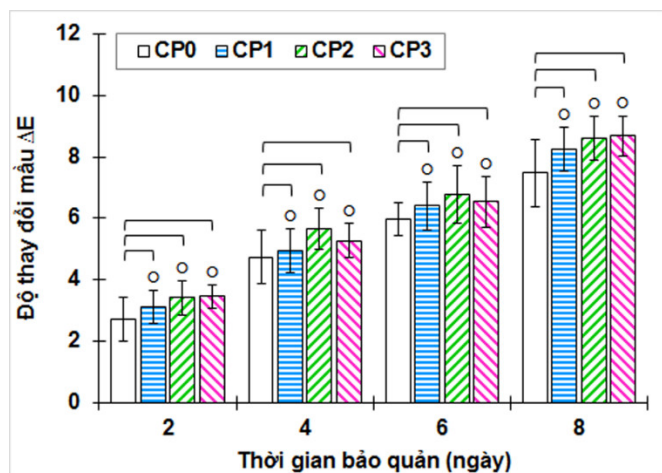
Chú thích: ký hiệu "o" (p > 0,05) chỉ mức sai khác không đáng kể; "*" (p < 0,05) chỉ mức sai khác có ý nghĩa thống kê; "***" (p < 0,005) chỉ mức sai khác rõ rệt so với mẫu đối chứng CP0, số lần đo N = 20.

Điều này có thể giải thích bởi sự tăng lên của độ dày màng CS/HAp/nAg theo nồng độ CS. Các màng dày đến một mức độ nào đó mới có khả năng ngăn chặn sự bay hơi của nước hiệu quả, kết quả tương tự cũng đã được công bố bởi một số tác giả sử dụng một số loại màng CS khác nhau cho một số loại quả hồng xiêm và xoài [22-24]. Hàm lượng nước trong quả được giữ lại tốt giúp quả tươi lâu hơn, vỏ không bị nhăn, tăng tính thẩm mỹ. Ở điều kiện trong phòng, mẫu đã bị hỏng sau 10-12 ngày bảo quản, phép đo khối lượng quả đã được bỏ qua.

3.2. Sự thay đổi màu sắc của vỏ quả

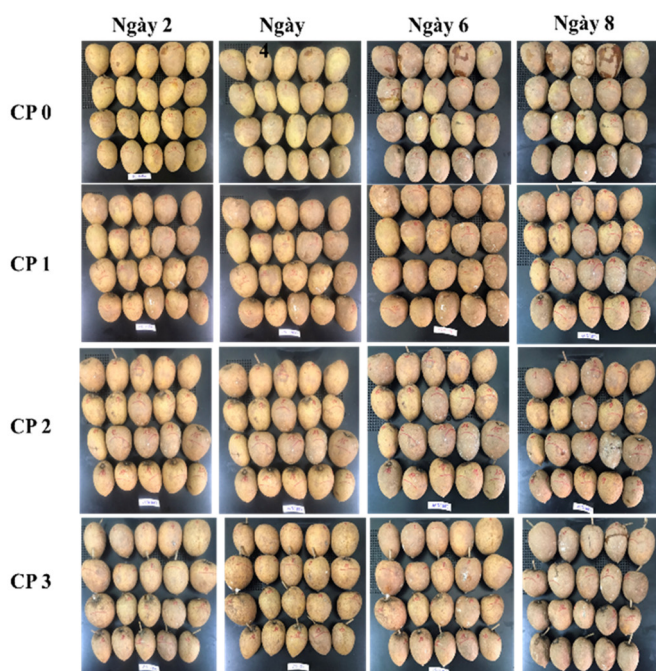
Kết quả xác định độ thay đổi màu (ΔE, hệ CIELAB) cho thấy các mẫu quả bảo quản bằng chế phẩm CP1, CP2, CP3 có giá trị ΔE sau 08 ngày lần lượt là 8,23 ± 0,72; 8,60 ± 0,71 và 8,67 ± 0,64, cao hơn so với mẫu đối chứng CP0 (7,48 ±

1,09). Mặc dù sự khác biệt này không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$), song có thể nhận thấy xu hướng ΔE tăng khi sử dụng màng bảo quản chitosan như trình bày trong hình 3. Nguyên nhân chủ yếu không phải do biến đổi tự nhiên của màu vỏ hồng xiêm (vốn thay đổi rất ít trong quá trình chín), mà liên quan đến đặc tính quang học của màng chitosan chứa các hạt HAP và nAg. Các hạt này tạo hiệu ứng tán xạ và cản sáng, làm thay đổi cách phản xạ ánh sáng trên bề mặt vỏ quả. Bên cạnh đó, sự khuếch tán hơi nước trong quá trình bảo quản có thể làm màng chitosan giảm độ bóng, trở nên mờ đục hơn, từ đó góp phần làm ΔE tăng so với mẫu không phủ màng.



Hình 3. Độ thay đổi màu sắc (ΔE) của quả hồng xiêm bảo quản bằng các chế phẩm CS/HAP/nAg theo thời gian ở nhiệt độ phòng

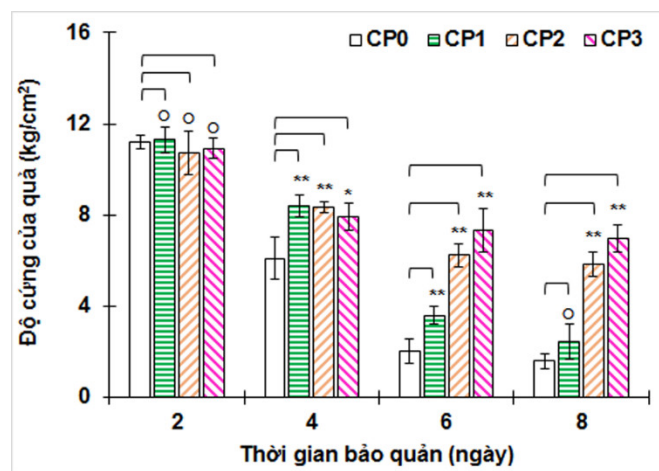
Chú thích: ký hiệu “○” - chỉ mức sai khác không đáng kể ($p > 0,05$), số lần đo $N = 20$; thanh sai số là độ lệch chuẩn ($\pm SD$).



Hình 4. Hình ảnh bảo quản hồng xiêm sau 8 ngày theo dõi

3.3. Sự thay đổi độ cứng

Độ cứng của quả hồng xiêm thường giảm nhanh ngay sau khi thu hoạch. Nguyên nhân quả trở nên mềm là do sự phân hủy của các thành phần tế bào trong quả, ví dụ như các enzyme polygalacturonases, endo β -1,4-glucanases và pectate lyases [25]. Hình 5 biểu diễn độ cứng của các mẫu quả hồng xiêm (số lần đo $N = 20$ quả) theo thời gian bảo quản không và có sử dụng các chế phẩm CP1, CP2 và CP3. Tại thời điểm ban đầu, độ cứng của quả là lớn nhất, một số quả có độ cứng gần cực đại của thang đo ($12\text{kg/cm}^2 \pm 0,84$). Sau 2 ngày, độ cứng của quả được bảo quản bằng CP1, CP2 và CP3 và mẫu quả đối chứng (CP0) không khác nhau đáng kể ($p > 0,05$). Độ cứng của mẫu quả dùng chế phẩm CP0 lần lượt giảm nhanh theo thời gian bảo quản, tương đương với quả chín nhanh dẫn tới mềm nhanh hơn. Hiện tượng tương tự cũng quan sát với các mẫu quả dùng chế phẩm CP1 (CS 1,0% w/v). Đối với mẫu quả sử dụng các chế phẩm CP2 và CP3 (CS 1,5 và 2% w/v), quá trình mềm quả xảy ra chậm hơn và độ cứng của mẫu quả còn duy trì khá cao $> 6,2$ sau 8 ngày bảo quản, lớn hơn nhiều so với mẫu đối chứng CP0 ($p < 0,005$). Điều này chứng tỏ việc tăng hàm lượng CS đến 1,5% w/v trong chế phẩm có thể làm tăng độ nhớt dẫn tới dày lớp màng bảo quản tăng đến mức độ thích hợp, từ đó đã hạn chế được tốc độ phân hủy của các thành phần pectin, hemixenluloza và làm chậm tốc độ chín của quả.



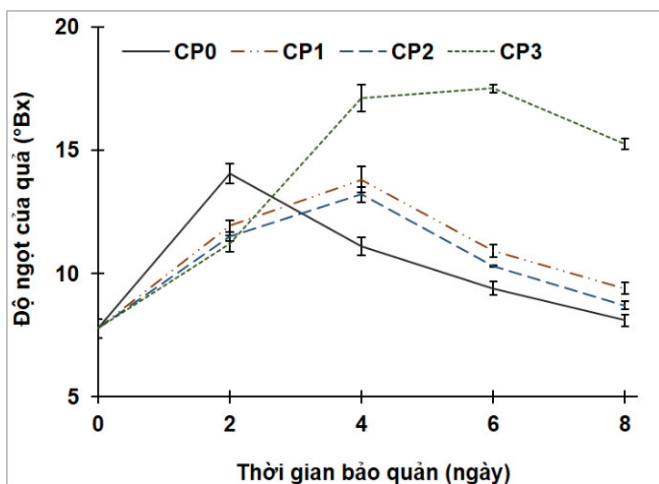
Hình 5. Độ thay đổi độ cứng của quả hồng xiêm bảo quản bằng các chế phẩm CS/HAP/nAg theo thời gian ở nhiệt độ phòng

Chú thích: ký hiệu “○” ($p > 0,05$) chỉ mức sai khác không đáng kể; “**” ($p < 0,05$) chỉ mức sai khác có ý nghĩa thống kê; “***” ($p < 0,005$) chỉ mức sai khác rõ rệt so với mẫu đối chứng CP0, số lần đo $N = 20$ (quả).

3.4. Sự thay đổi độ ngọt

Hình 6 trình bày kết quả xác định độ ngọt của quả hồng xiêm theo thời gian không và có sử dụng các chế

phẩm bảo quản khác nhau. Hình 6 cho thấy ở thời điểm ban đầu mẫu quả hồng xiêm có độ ngọt thấp ($7,78^{\circ}\text{Bx}$), độ ngọt của các mẫu quả tăng lên và đạt cực đại trong khoảng 2 - 6 ngày, tùy thuộc vào việc sử dụng chế phẩm tạo màng bảo quản khác nhau (độ ngọt cực đại tương ứng với trạng thái quả chín tốt nhất [26]). Đối với các mẫu quả không sử dụng chế phẩm đối chứng CP0, độ ngọt của quả đạt cực đại ở ngay ngày theo dõi thứ 2. Điều này cho thấy các mẫu quả chín khá nhanh khi không sử dụng màng bảo quản, độ ngọt sau đó cũng giảm mạnh theo thời gian. Đối với mẫu quả hồng xiêm bảo quản bằng chế phẩm CP1 và CP2, độ ngọt của quả đạt giá trị cực đại sau 4 ngày (tương ứng là $13,8 \pm 0,5$ và $13,2 \pm 0,3$). Tuy nhiên, giá trị này khá thấp và chênh lệch không nhiều so với độ ngọt cực đại của quả không bọc màng ($13,8 \pm 0,4$ ở ngày 2). Với các mẫu quả hồng xiêm bảo quản bằng chế phẩm CP3, độ ngọt của quả đạt cực đại sau 6 ngày, đạt giá trị $17,5 \pm 0,2$; cao hơn rõ rệt (với độ tin cậy thống kê $p < 0,005$) so với độ ngọt cực đại của mẫu đối chứng ($7,77 \pm 0,4$). Điều này cho thấy mẫu CP3 có thể kéo dài thời gian chín của quả đồng thời cũng tăng độ ngọt của quả trong quá trình bảo quản. Kết quả này có thể liên quan đến độ dày của màng chitosan trong mẫu CP giúp làm chậm tốc độ hô hấp, kéo dài giai đoạn chín, hạn chế mất nước và vi sinh vật, từ đó giúp quả tích lũy và duy trì hàm lượng đường cao hơn so với các mẫu khác. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng hàm lượng CS trong chế phẩm cũng kéo theo khối lượng tiêu hao CS lớn hơn. Do đó, nồng độ CS lớn nhất được sử dụng trong nghiên cứu này cũng giới hạn ở 2% w/v).

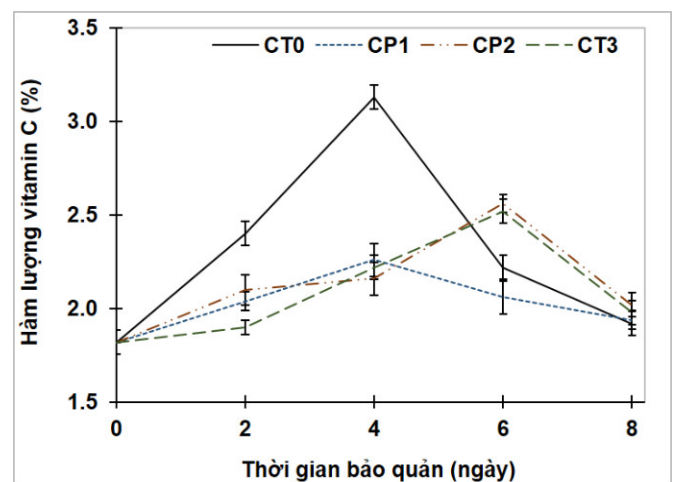


Hình 6. Độ thay đổi độ ngọt của quả hồng xiêm bảo quản bằng các chế phẩm CS/HAP/nAg theo thời gian ở nhiệt độ phòng

3.5. Sự thay đổi hàm lượng vitamin C

Hình 7 trình bày sự biến đổi hàm lượng vitamin C của quả hồng xiêm theo thời gian bảo quản không và có sử

dụng các chế phẩm CS/HAP/nAg khác nhau. Có thể nhận thấy hàm lượng vitamin C của quả đối chứng tăng dần từ ngày đầu tiên đến ngày 4, sau đó giảm dần ở ngày 6 và 8. Đến ngày 12, các mẫu quả bị thối hỏng. Hàm lượng vitamin C của mẫu quả hồng xiêm bảo quản bằng chế phẩm CP1 cũng tăng dần và đạt cực đại ở ngày 4, sau đó giảm dần. Đối với mẫu quả hồng xiêm được bảo quản bằng CP2 và CP3, hàm lượng vitamin C đạt cực đại ở ngày 6, sau đó giảm dần cho thấy hiệu quả kéo dài thời gian chín ở các mẫu này. Hàm lượng vitamin C trong giai đoạn đầu tăng do cường độ hô hấp tăng dẫn tới enzyme tổng hợp vitamin C từ L-galactose được kích hoạt. Sau quá trình chín, hàm lượng vitamin C giảm dần do quá trình oxy hóa ascorbic acid (AsA) thành dehydroascorbic acid (DHA) và tiếp tục chuyển hóa thành các hợp chất không còn hoạt tính sinh học. Vai trò của màng bảo quản CS/HAP/nAg đặc biệt thể hiện rõ ở mẫu CP2 và CP3, nhờ lớp màng CS làm giảm cường độ hô hấp và tốc độ chín, đồng thời làm chậm quá trình oxy hóa và phân hủy vitamin C. Đồng thời, các lớp màng này giúp hạn chế thoát hơi nước và điều hòa vi khí hậu xung quanh quả, từ đó giảm tác động của oxy và ánh sáng đến quá trình phân hủy vitamin C. Ngoài ra, hoạt tính kháng khuẩn của nAg và HAP hạn chế vi sinh vật sử dụng chất dinh dưỡng của quả, gián tiếp duy trì hàm lượng vitamin C lâu hơn. Mẫu CP3 cho thấy hiệu quả bảo quản vượt trội nhờ làm chậm quá trình chín, kéo dài thời gian duy trì hàm lượng vitamin C và hạn chế tổn thất dinh dưỡng trong quả.



Hình 7. Độ thay đổi hàm lượng vitamin C của quả hồng xiêm bảo quản bằng các chế phẩm CS/HAP/nAg theo thời gian ở nhiệt độ phòng

3.6. Tỷ lệ thối hỏng

Bảng 3 trình bày tỷ lệ thối hỏng của quả hồng xiêm sử dụng các chế phẩm bảo quản CS/HAP/nAg khác nhau theo thời gian đối với các series thử nghiệm 20 quả. Có

thể thấy tỷ lệ thối hỏng của mẫu đối chứng và mẫu hồng xiêm được bảo quản với các chế phẩm CP1 và CP2 là như nhau (10%) sau 2 ngày khảo sát. Trong khi đó, mẫu hồng xiêm được bảo quản với CP3 có tỷ lệ thối hỏng thấp hơn đáng kể (3,3% sau 2 ngày). Tiếp theo đó, tỷ lệ thối hỏng của các mẫu hồng xiêm sau 4, 6, 8 ngày đều theo thứ tự CP0 > CP1 > CP2 > CP3, tỷ lệ thối hỏng thấp nhất là với các mẫu quả CP3. Sau 12 ngày theo dõi, hầu hết các mẫu hồng xiêm đều đã bị hỏng, trong đó mẫu CP0, CP1 hỏng hoàn toàn. Mẫu bảo quản với CP3 cũng chỉ còn một lượng nhỏ quả không bị hỏng.

Bảng 3. Tỷ lệ thối hỏng của quả hồng xiêm sử dụng công thức bảo quản khác nhau theo thời gian

Ngày theo dõi	Tỷ lệ thối hỏng (%)			
	CP0	CP1	CP2	CP3
0	0	0	0	0
2	10,0	10,0	10,0	3,33
4	16,7	13,3	10,0	6,67
6	33,3	26,7	16,7	13,3
8	43,3	40,0	20,0	16,7
12	100	100	90,0	86,7

Kết quả này cho thấy, nồng độ CS trong chế phẩm có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng bảo quản quả hồng xiêm. Ở nồng độ CS thích hợp (1,5% và 2% w/v), CS kết hợp với nano bạc và nano HAP tạo thành lớp màng mỏng đồng đều trên bề mặt quả hồng xiêm tăng hiệu quả che phủ và bảo vệ quả. Điều này lý giải tại sao CP3 cho hiệu quả kéo dài bảo quản tốt nhất.

4. KẾT LUẬN

Các chế phẩm bảo quản trên cơ sở CS biến tính, nano Ag và nano HAP đã được sử dụng để chế tạo màng composit bảo quản cho quả hồng xiêm. Màng composit bảo quản CS/HAP/nAg có thể làm chậm lại quá trình mất khối lượng, độ cứng của quả hồng xiêm được bảo quản ở nhiệt độ phòng so với mẫu đối chứng. Việc không và có sử dụng màng bảo quản không làm ảnh hưởng đáng kể đến độ biến đổi màu sắc của quả hồng xiêm sau cùng một thời gian bảo quản. Thời hạn bảo quản hồng xiêm ở nhiệt độ phòng có thể kéo dài đến 6 ngày khi sử dụng màng composit bảo quản CS/HAP/nAg được tạo thành từ chế phẩm CP3 (chứa 2% w/v CS) dài hơn 2 ngày so với mẫu đối chứng, với chất hàm lượng vitamin C giảm ít hơn và độ ngọt duy trì ở mức cao khi so sánh với đối chứng. Dung dịch CS/HAP/nAg với nồng độ CS 2% w/v là chế phẩm thích hợp để bảo quản quả hồng xiêm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Sở Khoa học và Công nghệ Thái Bình (nay là tỉnh Hưng Yên) thông qua đề tài mã số TB-CT/NN06/22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hammam A. R. A., "Technological, applications, and characteristics of edible films and coatings: A review," *SN Applied Sciences*, 1(6), 632, 2019.
- [2]. Silberbauer A., Schmid M., "Packaging concepts for ready-to-eat food: Recent progress," *Journal of Packaging Technology and Research*, 1(3), 113-126, 2017.
- [3]. Alves H. J., Furman M., Kugelmeier C. L., Oliveira C. R. d., Bach V. R., Lupatini K. N., Neves A. C., Arantes M. K., "Effect of shrimp shells milling on the molar mass of chitosan," *Polímeros*, 27(1), 41-47, 2017.
- [4]. Tan C., Han F., Zhang S., Li P., Shang N., "Novel bio-based materials and applications in antimicrobial food packaging: Recent advances and future trends," *International Journal of Molecular Sciences*, 22(18), 9663, 2021.
- [5]. Shahidi F., Arachchi J. K. V., Jeon Y.J., "Food applications of chitin and chitosans," *Trends in Food Science & Technology*, 10(2), 37-51, 1991.
- [6]. Pereda M., Aranguren M. I., Marcovich N. E., "Characterization of chitosan/caseinate films," *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2), 1080-1090, 2008.
- [7]. Leceta I., Molinaro S., Guerrero P., Kerry J. P., de la Caba K., "Quality attributes of map packaged ready-to-eat baby carrots by using chitosan-based coatings," *Postharvest Biology and Technology*, 100, 142-150, 2015.
- [8]. Rabea E. I., Badawy M. E. T., Stevens C. V., Smagghe G., Steurbaut W., "Chitosan as antimicrobial agent: Applications and mode of action," *Biomacromolecules*, 4(6), 1457-1465, 2003.
- [9]. Alishahi A., Aïder M., "Applications of chitosan in the seafood industry and aquaculture: A review," *Food and Bioprocess Technology*, 5(3), 817-830, 2011.
- [10]. Bourtoom T., "Edible films and coatings: characteristics and properties," *International Food Research Journal*, 15(3), 237-248, 2008.
- [11]. Friedman M., Juneja V. K., "Review of antimicrobial and antioxidative activities of chitosans in food," *Journal of Food Protection*, 73(9), 1737-1761, 2010.
- [12]. Sagoo S., Board R., Roller S., "Chitosan inhibits growth of spoilage micro-organisms in chilled pork products," *Food Microbiology*, 19(2), 175-182, 2002.
- [13]. Hernández-Muñoz P., Almenar E., Ocio M. J., Gavara R., "Effect of calcium dips and chitosan coatings on postharvest life of strawberries (*Fragaria x ananassa*)," *Postharvest Biology and Technology*, 39(3), 247-253, 2006.

- [14]. Aranaz I., Mengibar M., Harris R., Panos I., Miralles B., Acosta N., Galed G., Heras A., "Functional characterization of chitin and chitosan," *Current Chemical Biology*, 3(2), 203-230, 2009.
- [15]. Bhale S., No H. K., Prinyawiwatkul W., Farr A. J., Nadarajah K., Meyers S. P., "Chitosan coating improves shelf life of eggs," *Journal of Food Science*, 68(7), 2378-2383, 2003.
- [16]. Liu J., Tian S., Meng X., Xu Y., "Effects of chitosan on control of postharvest diseases and physiological responses of tomato fruit," *Postharvest Biology and Technology*, 44(3), 300-306, 2007.
- [17]. Purwoko B., Susanto S., "Effect of chitosan on ripening of apple fruits grown in the tropics," *Australian postharvest horticulture conference*, Brisbane, Australia, 1-3 October, 2003.
- [18]. Huynh M. D., Linh N. T. D., Chinh N. T., Trang N. T. T., Manh V. Q. M., Linh N. N., Thang D. X., Anh N. T. L., Nam N. T., Giang N. V., Trung V. Q., "Preparation of preservative coating for tomatoes based on polyphenol modified chitosan and silver nanoparticles," *Vietnam Journal of Chemistry*, 60(SI), 86-95, 2022.
- [19]. K Padma Sree, M Swapna Sree, P Supriya and Samreen, "Application of chitosan edible coating for preservation of tomato," *International Journal of Chemical Studies*, 8(4): 3281-3285, 2020.
- [20]. Huynh M.D., *Nghiên cứu sản xuất chế phẩm sinh học chitosan/nano HA/nano bạc để bảo quản một số loại nông sản nhằm nâng cao giá trị sản phẩm nông nghiệp tại tỉnh Thái Bình*. Báo cáo tổng kết kết quả đề tài khoa học và công nghệ, 2022.
- [21]. Hạnh N. T., "Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến chất lượng và thời gian bảo quản quả hồng Thạch Thất," *Tạp chí Khoa học Nông nghiệp Việt Nam*, 16(11), 998-1004, 2018.
- [22]. Jaishankar H. P., Kukanoor L., "Effect of post harvest treatments on physiological changes of sapota cv. Kalipatti at ambient storage," *Advances in Life Sciences*, 5(7), 2942-2949, 2016.
- [23]. Cissé M., Polidori J., Montet D., Loiseau G., Ducamp-Collin M. N., "Preservation of mango quality by using functional chitosan-lactoperoxidase systems coatings," *Postharvest Biology and Technology*, 101, 10-14, 2015.
- [24]. Foo S. Y., Nur Hanani Z. A., Rozzamri A., Ibadullah W. Z. W., Ismail-Fitry M. R., "Effect of chitosan-beeswax edible coatings on the shelf-life of sapodilla (*Achras zapota*) fruit," *Journal of Packaging Technology and Research*, 3(1), 27-34, 2018.
- [25]. Kunyamee S., Ketsa S., G. van Doorn W., "Gene expression of cell-wall degrading enzymes in sapodilla (*Manilkara zapota*) fruit," *ScienceAsia*, 36(1), 18-25, 2010.
- [26]. Madani B., Mirshekari A., Yahia E., Golding J. B., "Chapter 4. Sapota (*Manilkara achras* Forb.): Factors Influencing Fresh and Processed Fruit Quality," in Ian Warrington (Ed.), *Horticultural Reviews*, 105-142, John Wiley & Sons, Inc., 2018.

AUTHORS INFORMATION

**Do Quang Tham¹, Nguyen Thuy Chinh¹, Nguyen Thi Thu Trang¹,
Dam Xuan Thang², Ngo Phuong Thao², Luong Xuan Hoang²,
Le Quang Hung³, Nguyen Thu Hoai⁴, Pham Thu Uyen¹,
Nguyen Vu Giang¹, Mai Duc Huynh¹**

¹Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

²Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam

³Institute of Criminal Sciences, Ministry of Public Security, Vietnam

⁴Hanoi National University of Education, Vietnam