

NGHIÊN CỨU PHỐI TRỘN CHITOSAN – GELATIN LÀM MÀNG BAO THỰC PHẨM BAO GÓI BẢO QUẢN PHI LÊ CÁ NGỪ ĐẠI DƯƠNG

Lê Thị Minh Thủy¹

ABSTRACT

This study created 15 chitosan-gelatin film with the Sodium benzoate supplementary for packaging aquatic product. The results of this films (strength, elongation) are determined and chosen two optimal films were selected in this study, they are the film with chitosan/gelatin = 60/40 ratio and the CGB3-2 film (chitosan/gelatin/Sodium benzoate =60/40/0,1% ratio). The effects of application for the Tuna fillet packaging are identified, anti-bacteria capability (aerobic microorganism total from $3,5 \times 10^3$ reduce $1,5 \times 10^3$ (packaging by CG3) and $0,16 \times 10^3$ (packaging by CGB3- 0.1) and the restriction of histamine's increas (from 39ppm reduce 36ppm when packaging by CG3 and 34ppm when packaging by CGB3-0.1) .

Keywords: *chitosan, gelatin, film, tuna fish*

Title: *Study on the mixture of chitosan and gelatin to produce film for packaging tuna (Thunnus sp.) fillet*

TÓM TẮT

Nghiên cứu tạo 15 màng mỏng từ chitosan, gelatin và natri benzoate với các tỉ lệ phối trộn khác nhau để bảo quản nguyên liệu thủy sản. Kết quả về chỉ tiêu cơ lý như sức căng, độ giãn chọn được 2 màng mỏng tối ưu là màng CG3 (tỷ lệ phối trộn chitosan / gelatin = 60/40) và màng CGB3-2 (tỷ lệ phối trộn chitosan / gelatin / natri benzoate = 60/40/0,1%). Dùng 2 màng mỏng này bao gói để bảo quản phi lê cá ngừ đại dương cho thấy sản phẩm được bao gói bằng màng có khả năng kháng khuẩn, lượng vi sinh vật hiếu khí trên bề mặt sản phẩm từ $3,5 \times 10^3$ cfu/cm² giảm còn $1,5 \times 10^3$ cfu/cm² và $1,6 \times 10^2$ cfu/cm² khi bao gói bằng màng CG3 và CGB3-2 và hàm lượng histamin giảm từ 39ppm xuống còn 36 ppm và 34 ppm khi bao gói bằng màng CG3 và CGB3-2.

Từ khóa: *chitosan, gelatin, màng, cá ngừ đại dương fillet*

1 GIỚI THIỆU

Trong thực tế sản xuất hiện nay, vật liệu chính dùng bao gói thực phẩm là màng nhựa PE (*polyethylen*), PP (*polyprothylen*). Tuy nhiên dùng các vật liệu này bao gói thực phẩm có một số hạn chế là tổn thất chất dinh dưỡng của thực phẩm trong quá trình lạnh đông và bảo quản, hơn nữa thời gian phân hủy chúng kéo dài, khó xử lý và gây ô nhiễm môi trường. Vì vậy, nghiên cứu chế tạo một loại màng bao thực phẩm nhằm khắc phục những khuyết điểm của màng bao PE, PP hiện nay là hết sức cần thiết. Chitosan là một dẫn xuất của chitin đang được nghiên cứu chế tạo làm màng bao thực phẩm thay thế PE, PP. Màng chitosan tạo thành có tính kháng khuẩn, kháng nấm và hạn chế tổn thất chất dinh dưỡng cho thực phẩm (Allan, and Hadwiger, 1979). Tuy nhiên, giá thành màng chitosan còn hơi cao nên việc ứng dụng màng chitosan bao gói thực phẩm còn hạn chế. Trong nghiên cứu này, tiến hành phối trộn thêm gelatin nhằm hạ giá thành của màng. Khi phối trộn chitosan với gelatin sẽ làm thay đổi các đặc tính ưu việt của màng chitosan nên cần nghiên cứu bổ sung thêm chất kháng khuẩn Natri benzoate nhằm tăng cường khả năng kháng khuẩn của màng.

¹ Bộ môn Dinh dưỡng và Chế biến Thủy sản, Khoa Thủy sản, Đại học Cần Thơ

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Thí nghiệm tạo màng

Nguồn chitosan sử dụng trong nghiên cứu được chiết xuất từ vỏ tôm sú có độ deacetyl 90% và trọng lượng phân tử gần 1.000.000 Dalton được sản xuất tại Trung tâm chế biến trường Đại học Nha Trang. Gelatin được chiết rút từ da cá tra, cá basa có thu được gelatin có hàm lượng 99% được sử dụng để tạo màng. Màng chitosan – gelatin được tạo ra bằng phối trộn chitosan với gelatin theo tỉ lệ phối trộn là 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100. Bổ sung natri benzoat 0.05% hoặc 0.1% rồi hòa tan trong dung dịch axit acetic 1% để tạo thành 15 màng mỏng (Bảng 1). Sau đó, dung dịch này sẽ được rót vào khuôn mica có diện tích 30 cm x 30 cm, sau một thời gian là 2 – 3 ngày ta thu được màng mỏng trên tấm mica. Chất lượng màng được đánh giá dựa trên các chỉ tiêu cơ lý của màng như sức căng (MPa), độ giãn của màng theo phương pháp đo ASTM D 882 – 02 tại trung tâm đo lường chất lượng 3 – Quatest 3.

Bảng 1: Kí hiệu và tỷ lệ phối trộn tạo màng

Tên màng	Tỷ lệ phối trộn Chitosan / Gelatin / Natri Benzoate
CG1	100/0/0
CG2	80/20/0
CG3	60/40/0
CG4	40/60/0
CG5	20/80/0
CG6	0/100/0
CGB1-0.05	100/0/0.05
CGB2-0.05	80/20/0.05
CGB3-0.05	60/40/0.05
CGB4-0.05	40/60/0.05
CGB5-0.05	20/80/0.05
CGB6-0.05	0/100/0.05
CGB1-0.1	100/0/0.1
CGB2-0.1	80/20/0.1
CGB3-0.1	60/40/0.1
CGB4-0.1	40/60/0.1
CGB5-0.1	20/80/0.1
CGB6-0.1	0/100/0.1

2.2 Thử nghiệm bao gói phi lê cá ngừ đại dương

Để đánh giá khả năng bảo quản của màng, từ thí nghiệm tạo màng chọn ra 2 loại màng tối ưu là CG3 và CGB3-2 em bao gói miếng cá ngừ đại dương fillet kích thước 10 x 8 cm, độ dày miếng cá 2cm. Phi lê cá ngừ đại dương lấy mẫu tại nhà máy chế biến thủy sản Nam Trung Bộ, Nha Trang, Khánh Hòa. Mỗi màng được sử dụng để bao gói 3 miếng cá ngừ để kiểm tra lặp lại 3 lần. Mẫu trước và sau khi bảo quản 45 ngày với nhiệt độ âm 10°C đã được kiểm tra các chỉ tiêu: lượng vi sinh vật tổng số theo phương pháp nuôi cấy bề mặt tại Viện Pasteur Nha Trang, sự thay đổi hàm lượng histamin theo phương pháp sắc ký khí tại phòng thí nghiệm Viện công nghệ sinh học Nha Trang nhằm xác định khả năng kháng khuẩn và hạn chế phát triển histamin của màng chitosan phối trộn phụ liệu khi sử dụng bao gói sản phẩm.

Bảng 2: Các mẫu kiểm tra vi sinh vật và histamin

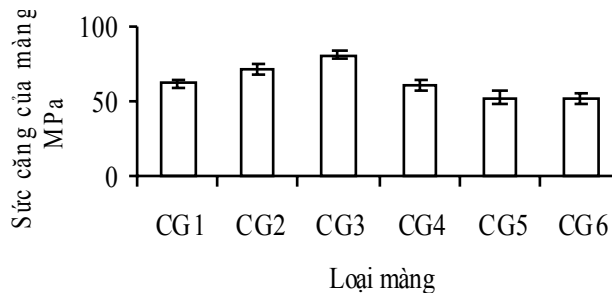
Mẫu kiểm tra	Số lượng mẫu
Mẫu trước bảo quản	3
M _{DC} (đối chứng - không bao gói bằng màng chitosan)	3
M _{CG3} (bao gói bằng màng CG3)	3
M _{CGB3-0.1} (bao gói bằng màng CGB3-2)	3

3 KẾT QUẢ

3.1 Đánh giá chất lượng của màng

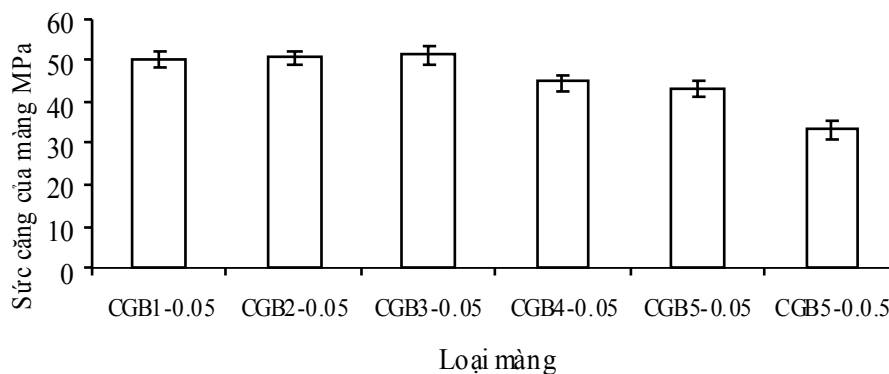
3.1.1 Sức căng của màng

Trong các màng chitosan phối trộn gelatin đem đi kiểm tra sức căng, màng CG3 có độ bền kéo cao nhất (80,7 MPa) và màng CG6 có độ bền kéo thấp nhất (51,6 MPa). Màng chitosan chỉ bổ sung phụ liệu là gelatin có sức căng tăng dần theo tỉ lệ bổ sung gelatin (Ch/G) từ 100/0 (61,3 MPa) đến 60/40 gelatin (80,7 MPa) và bắt đầu giảm dần khi tăng nồng độ gelatin 40/60 (60,3 MPa) đến 0/100 gelatin (51,6 MPa).



Hình 1: Sức căng của màng chitosan phối trộn gelatin

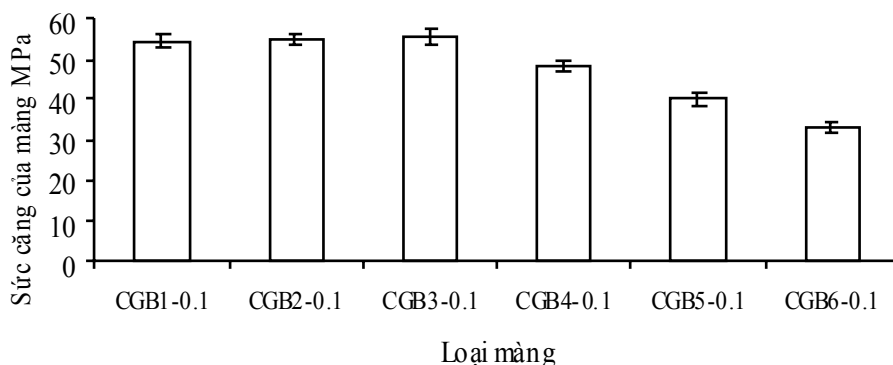
Khi bổ sung thêm chất kháng khuẩn Natri benzoate nồng độ 0,05% cho thấy sức căng đo được cao nhất là màng CGB3-1 (51,1 MPa) và thấp nhất là màng CGB6-1 (33,3 MPa). Màng chitosan phối trộn gelatin có bổ sung Natri Benzoat 0,05% có sức căng tăng dần theo tỉ lệ bổ sung gelatin (Ch/G) là từ 100/0 (50,3 MPa) đến 60/40 (51,1 MPa) và bắt đầu giảm dần khi tăng nồng độ gelatin lên (Ch/G) từ 40/60 (44,5 MPa) đến 0/100 (33,3 MPa).



Hình 2: Sức căng của màng chitosan phối trộn gelatin bổ sung Natri benzoate 0,05%

Đối với màng có bổ sung thêm Natri benzoate nồng độ 0,1%, sức căng đo được cao nhất là màng CGB3-2 (55,4 MPa) và thấp nhất là màng CGB6-2 (33,1 MPa). Màng chitosan

phối trộn gelatin có bổ sung Natri Benzoat 0,1% có sức căng tăng dần khi tỉ lệ bổ sung gelatin đến 40% và bắt đầu giảm dần khi tăng nồng độ gelatin lên trên 40%.

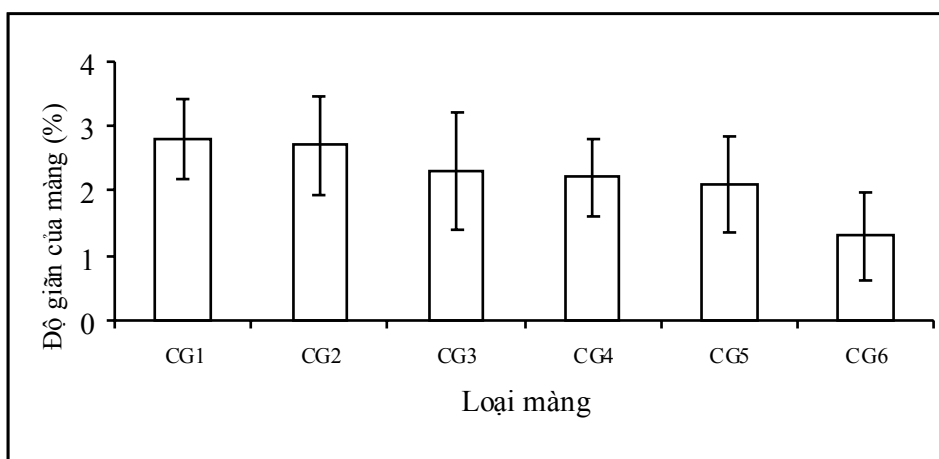


Hình 3: Sức căng của màng chitosan phối trộn gelatin bổ sung Natri benzoate 0,1%

Từ kết quả đo sức căng của các màng chitosan phối trộn gelatin có bổ sung chất kháng khuẩn Natri Benzoat theo tỷ lệ 0,05% hoặc 0,1% cho thấy, sức căng của màng không những phụ thuộc vào hàm lượng gelatin mà còn phụ thuộc vào nồng độ chất kháng khuẩn bổ sung vào. Sức căng của màng tăng khi tăng nồng độ chất kháng khuẩn từ 0,05% lên 0,1%. Điều này có thể giải thích là do sự bổ sung thêm Natri Benzoat, các phân tử chất này cạnh tranh gốc NH_3^+ của phân tử chitosan làm thay đổi cấu trúc chitosan nên sức căng của màng chitosan phối trộn gelatin có bổ sung Natri Benzoat thay đổi. Tóm lại, kết quả tạo màng cho thấy nếu không bổ sung chất kháng khuẩn Natri benzoate thì màng chitosan CG3 có sức căng đo được cao nhất là 80,7 MPa, tăng 31,65% so với màng chitosan CG1. Nếu có bổ sung chất kháng khuẩn Natri benzoate thì màng CGB3-2 có sức căng đo được cao nhất là 55,4 MPa, giảm 9,6% so với màng chitosan CG1.

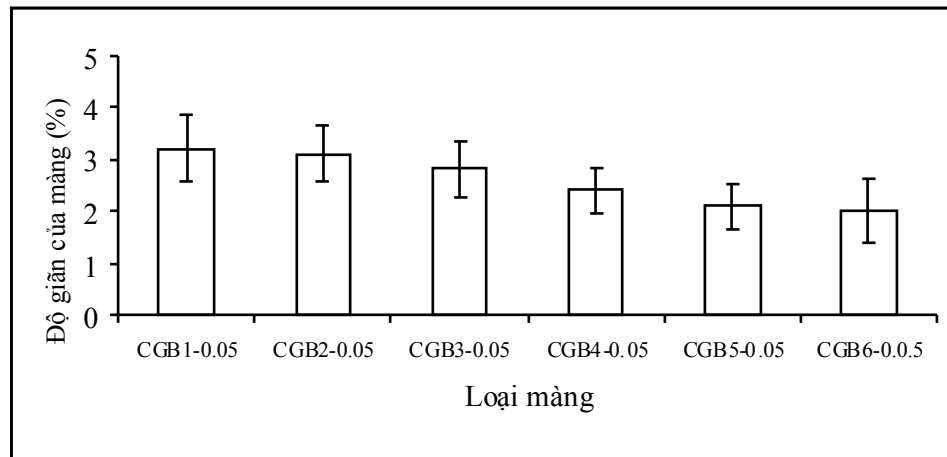
3.1.2 Độ giãn của màng

Trong các màng chitosan phối trộn gelatin, màng CG1 có độ giãn cao nhất (2,8%) và thấp nhất là màng CG6 (1,3%). Độ giãn của màng giảm dần khi tỷ lệ gelatin bổ sung vào tăng dần.



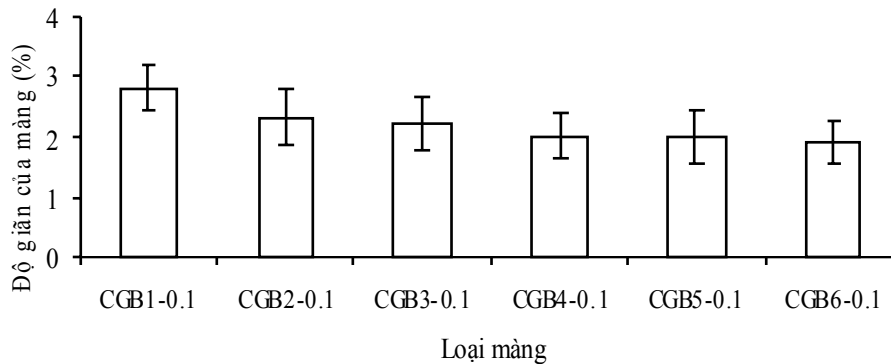
Hình 4: Độ giãn của màng chitosan phối trộn gelatin

Kết quả đo độ giãn của màng chitosan phối trộn gelatin có bổ sung chất kháng khuẩn Natri Benzoate 0,05% (Hình 5) cho thấy rằng độ giãn đo được cao nhất là màng CGB1-1 (2,8%) và thấp nhất là màng CGB6-1 (1,9%). Độ giãn của màng giảm dần khi tỷ lệ gelatin bổ sung vào tăng dần.



Hình 5: Độ giãn của màng chitosan phối trộn gelatin bổ sung Natri benzoate 0,05%

Tương tự như kết quả bổ sung 0,5% chất kháng khuẩn, khi bổ sung thêm 0,1% chất kháng khuẩn độ giãn do cao nhất là màng CGB1-1 (3,2%) và thấp nhất là màng CGB6-1 (2%) và độ giãn của màng cũng giảm dần khi tỷ lệ gelatin bổ sung vào tăng dần.



Hình 6: Độ giãn của màng chitosan phối trộn gelatin bổ sung Natri benzoate 0,1%

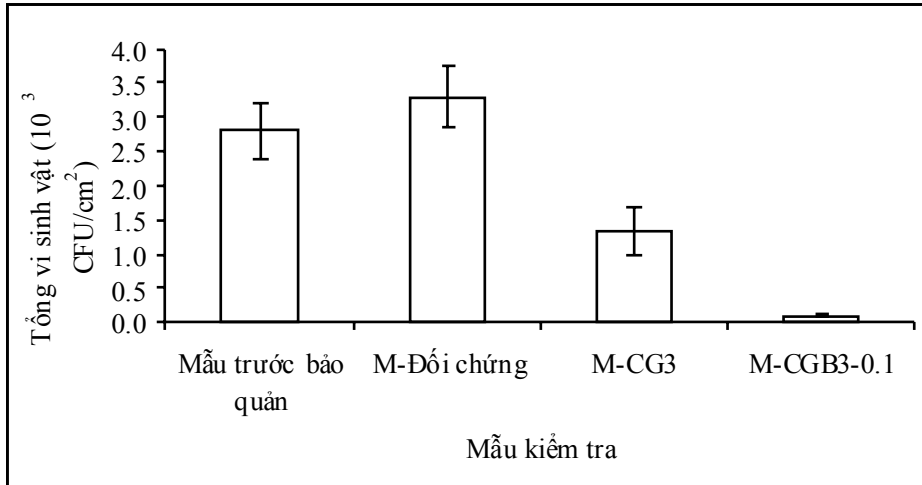
Từ kết quả đo độ giãn của các màng chitosan phối trộn gelatin có bổ sung chất kháng khuẩn Natri Benzoat theo tỷ lệ 0,05%, 0,1% cho thấy độ giãn của màng không những phụ thuộc vào hàm lượng gelatin mà còn phụ thuộc vào nồng độ chất kháng khuẩn bổ sung vào. Độ giãn của màng tăng dần khi nồng độ chất kháng khuẩn tăng lên. Điều này có thể lý giải là do khi có mặt các tác nhân kháng khuẩn với nồng độ càng cao sẽ góp phần kéo dài trọng lượng phân tử của màng, nói lỏng cấu trúc chặt chẽ của màng làm cho độ giãn của màng tăng lên nhưng màng lại kém bền về mặt cơ học hơn. Nếu có bổ sung chất kháng khuẩn Natri benzoate thì màng CGB1-2 có độ giãn đo được cao nhất là 3,2%, tăng 14,28% so với màng chitosan CG1. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với nghiên cứu của Cargri *et al.* (2001) là các tác nhân kháng khuẩn thêm vào sẽ làm thay đổi các tính chất cơ lý của màng. Pranoto *et al* (2005) đã nghiên cứu bổ sung một số tác nhân kháng khuẩn như dầu tỏi, potassium sorbate, nisin vào màng chitosan thì cũng thấy các tác nhân kháng khuẩn này làm thay đổi các tính chất cơ lý của màng và nồng độ chất kháng khuẩn phối trộn vào càng cao thì độ giãn của màng càng tăng.

3.2 Bảo quản cá ngừ đại dương fillet

Từ kết quả đánh giá chất lượng đã chọn ra 2 màng mỏng tối ưu là màng CG3 với tỷ lệ phối trộn chitosan/gelatin là 60/40 và màng CGB3-2 với tỷ lệ phối trộn chitosan/gelatin và bổ sung 0,1% chất kháng khuẩn (60/40/0,1%) thử nghiệm bảo quản sản phẩm cá ngừ đại dương fillet.

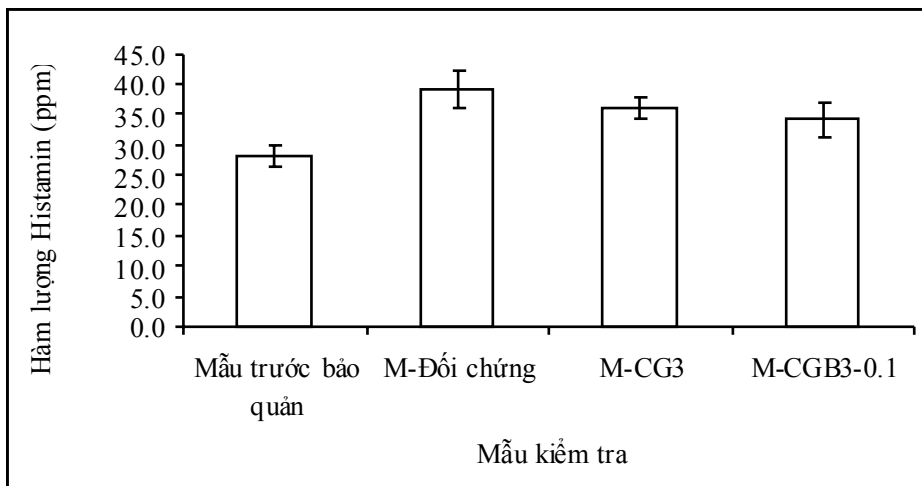
3.2.1 Kiểm tra khả năng kháng khuẩn của màng

Qua hình 7 cho thấy tổng số vi sinh vật hiếu khí trên bề mặt sản phẩm phi lê cá ngừ đại dương trước khi bảo quản là $2,6 \cdot 10^3$ cfu/cm². Sau cấp đông và bảo quản ở nhiệt độ -10°C trong thời gian bảo quản 45 ngày, tổng số vi sinh vật hiếu khí trên bề mặt tăng lên $3,5 \cdot 10^3$ cfu/cm². Trong khi đó dùng 2 loại màng mỏng tối ưu là CG3, CGB3- bao gói cá ngừ đại dương thì thấy tổng số vi sinh vật hiếu khí trên bề mặt sản phẩm giảm đi còn $1,5 \cdot 10^3$ cfu/cm² (M_{CG3}) và $1,6 \cdot 10^2$ (M_{CGB3-0.1}). Từ kết quả trên cho thấy màng Chitosan có tác dụng kháng vi sinh vật khá tốt và màng chitosan có phối trộn chất kháng khuẩn thì khả năng kháng vi sinh vật sẽ tốt hơn màng không có phối trộn chất kháng khuẩn.



Hình 7: Lượng vi sinh vật hiếu khí bề mặt sản phẩm phi lê cá ngừ đại dương khi sử dụng màng bao chitosan

3.2.2 Kiểm tra hàm lượng histamin



Hình 8: Hàm lượng histamin trong các mẫu nghiên cứu theo thời gian bảo quản

Nhìn chung theo thời gian bảo quản dưới tác động của điều kiện chế biến, phương pháp cấp đông, thời gian bảo quản và chế độ bảo quản, hàm lượng histamin sẽ có xu hướng tăng lên. Trong nghiên cứu này, thử nghiệm dùng màng chitosan phối trộn gelatin có và không có bổ sung chất kháng khuẩn Natri benzoat tối ưu CG3 và CGB3-2 bao gói sản phẩm cá ngừ đại dương thì thấy sản phẩm được bao gói bằng màng này rồi đem đi cấp đông hạn chế được sự phát triển của histamin so với mẫu đối chứng. Sau thời gian bảo quản mẫu không được bao gói bằng màng thì hàm lượng histamin tăng lên 39ppm trong khi mẫu được bao gói bằng màng thì hàm lượng histamin chỉ tăng lên 34 đến 36 ppm

4 KẾT LUẬN

Hai màng bao có tỷ lệ phối trộn chitosan/gelatin (60/40) và tỷ lệ phối trộn chitosan/gelatin/natri benzoate là 60/40/0,1% là tối ưu về sức căng và độ giãn. Phi lê cá ngừ đại dương được bao gói bằng 2 màng có khả năng kháng khuẩn và hạn chế sự hình thành histamin trong quá trình bảo quản.

LỜI CẢM TẠ

Tôi xin chân thành cảm tạ Ts Trang Sĩ Trung – giảng viên khoa chế biến trường Đại học Nha Trang, cán bộ phòng thí nghiệm Viện công nghệ sinh học Nha Trang đã tận tình hướng dẫn và giúp đỡ để tôi thực hiện tốt bài báo cáo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Allan, C.R. and LA. Hadwiger. 1979. The fungicidal effect of chitosan on fungi of varying cell wall composition. *Experimental Mycology* 3: 285-287p
- Cagri, A., Z. Ustunol and ET. Ryser. 2001. Antimicrobial, mechanical and moisture barrier properties of low pH whey protein – based edible films containing p- Amminobenzoic or sorbic acid. *Journal of Food Science* 66: 865 – 870p
- Pranoto, Y., S.K. Rakshit and V.M. Salokhe. 2005. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*
- Sherpherd, R., S. Reader and A. Falshaw. 1997. Chitosan functional properties. *Glycoconjugate journal* 14: 535 – 542p