

NGHIÊN CỨU KÉO DÀI HẠN SỬ DỤNG TÔM THẺ CHÂN TRẮNG (*LITOPENAEUS VANNAMEI*) BỞI CÁC HOẠT CHẤT SINH HỌC BẢO QUẢN 0 °C

LÊ NHẬT TÂM

*Viện Công nghệ Sinh học và Thực phẩm, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh
lenhattam@iuh.edu.vn*

Tóm tắt: Nghiên cứu này nhằm kéo dài hạn sử dụng của tôm thẻ chân trắng (*Litopenaeus vannamei*). Bốn mẫu tôm được đưa vào nghiên cứu bao gồm một mẫu không xử lý (ĐC) và 3 mẫu xử lý với ba dung dịch chứa các hoạt chất sinh học bao gồm 1,5% natri ascorbate (NaA), 1,5% natri ferulate (NaF) và 1,5% natri sorbate (NaS). Các chỉ số chất lượng hóa học bao gồm hypoxanthine, tổng nitơ bay hơi (TVB-N) và trimethylamine (TMA-N) chọn lựa cho quá trình đánh giá và thực hiện trong suốt 14 ngày bảo quản. Các kết quả phân tích cho thấy lượng hypoxanthine (Hx), giá trị pH, tổng bazơ nitơ dễ bay hơi (TVB-N) và trimethylamine (TMA-N) ở các mẫu tôm được xử lý hình thành chậm hơn khi so sánh với mẫu đối chứng. Bên cạnh đó, điểm chất lượng cảm quan QI được thực hiện bằng phương pháp chất lượng (Quality index method - QIM) của các mẫu tôm xử lý cũng thấp hơn cùng thời điểm so với mẫu đối chứng. Kết quả cho thấy thời hạn sử dụng của tôm được xử lý với NaS, NaA và NaF tăng lên lần lượt là 10, 11 và 12 ngày so với 8 ngày đối với đối chứng. Hoạt chất sinh học sodium ferulate cho thấy là chất bảo quản tiềm năng ứng dụng trong công nghệ bảo quản sau thu hoạch thủy sản.

Từ khóa: hypoxanthine, QIM, TMA-N, TVB-N, *Litopenaeus vannamei*

STUDY ON THE SHELF LIFE EXTENSION OF WHITE PACIFIC SHRIMP (*LITOPENAEUS VANNAMEI*) BY USING BIOACTIVE COMPOUNDS IN THE STORAGE AT 0 °C

Abstract. This study aimed to extend the shelf-life of pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*). Four shrimp samples were evaluated, including one untreated sample (control), one treated with 1.5% sodium ascorbate (NaA), one treated with 1.5% sodium ferulate (NaF) and one treated with 1.5% sodium sorbate (NaS). Hypoxanthine, histamine, total volatile base nitrogen (TVB-N) and trimethylamine (TMA-N) were measured for all samples during 14 days of storage. As the results, the amount of hypoxanthine (Hx), pH value, total volatile base nitrogen (TVB-N) and trimethylamine (TMA-N) in the treated shrimp samples slowly increased as compared to the control sample. The Quality Index (QI) of the treated shrimp samples, assessed by the Quality Index Method (QIM), were lower than that of the control at the same storage time. The study findings showed that the shelf-life of shrimps treated with NaS (10 days), NaA (11 days) and NaF (12 days) was significantly increased as compared to 8 days of the control. In conclusion, biologically active sodium ferulate has been shown to be a potential preservative for application in post-harvest preservation technology of seafood.

Keywords. hypoxanthine, QIM, TMA-N, TVB-N, *Litopenaeus vannamei*

1. GIỚI THIỆU

Tôm thẻ chân trắng (*Litopenaeus vannamei*) loại tôm xuất khẩu mạnh của ngành thủy sản Việt Nam trong những năm gần đây. Tôm được đánh giá có giá trị dinh dưỡng cao, giàu các acid béo không no và các đặc tính cảm quan tuyệt vời [1]. Tuy nhiên cũng như các loài giáp xác khác, tôm dễ hư hỏng ngay sau thu hoạch. Vì vậy, vấn đề nghiên cứu ức chế các tiến trình tự phân và phân hủy, nhằm kéo dài hạn sử dụng cho thủy sản luôn được quan tâm. Nhiều nhóm nghiên cứu đã tiến hành nhiều phương pháp khác nhau nhằm kéo dài hạn sử dụng. Có thể hệ thống có hai nhóm phương pháp bảo quản gồm phương pháp truyền thống như ướp muối, sấy, lạnh đông, hun khói và phương pháp tiên tiến như sử dụng biến đổi thành phần khí (MAP), dùng chất kháng khuẩn tự nhiên từ vi sinh vật, động vật, thực vật, sử dụng nhiệt, áp suất cao, tần số cao, vi sóng, sóng siêu âm để vô hoạt enzyme và vi sinh vật [2]. Đặc biệt, gần đây nhiều nghiên cứu quan tâm đến sử dụng các hoạt chất sinh học trong bảo quản thực phẩm [3-6]. Biến đổi của các loài thủy sản sau khi chết trải qua hai giai đoạn: giai đoạn tự phân và phân hủy [7]. Các hoạt động của enzyme nội

sinh, vi sinh vật và phản ứng hóa học là những nguyên nhân chính gây ra những biến đổi cảm quan, vật lý và thành phần hóa học của thủy sản [8]. QIM là một trong những phương pháp đánh giá cảm quan mô tả cho điểm được cộng đồng EU khuyến cáo sử dụng trong đánh giá và phân loại chất lượng thủy sản [9]. Các chỉ số TVB-N, TMA-N luôn luôn là những chỉ số được dùng trong nghiên cứu đánh giá chất lượng từ trước đến nay [10]. Hypoxanthine là dẫn xuất hình thành trong quá trình chuyển hóa từ inosine, chất sinh ra bắt đầu từ sự phân giải ATP ngay sau khi chết ở các loài động vật [11]. Những nghiên cứu gần đây cho thấy biến đổi lượng hypoxanthine sinh ra tăng tuyến tính theo thời gian bảo quản và theo sự giảm chất lượng của thủy sản [12-14]. Vì vậy, hypoxanthine có thể được dùng như một chỉ số độc lập trong đánh giá chất lượng thủy sản. Theo thông báo của Huss và cộng sự pH là yếu tố có liên quan mật thiết với sự phát triển của vi sinh vật [15]. Chỉ số chất pH được xem xét trong đánh giá chất lượng thủy sản ở tôm của một số nhóm nghiên cứu Asik cùng cộng sự (2014), Furtado cùng cộng sự (2011) [16, 17]. Ngoài ra, giá trị pH còn liên quan đến trạng thái nước liên kết hay tự do trong tôm, điều này ảnh hưởng đến chất lượng cảm quan như độ bóng, độ đàn hồi.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng các chất bảo quản là các hoạt chất sinh học bao gồm natri ascorbate (NaA), natri sorbate (NaS) và natri ferulate (NaF) bổ sung vào tôm thẻ chân trắng trước khi tiến hành bảo quản ở 0 °C. Phương pháp QIM được xây dựng và kết hợp đánh giá hóa học thông qua các chỉ số chất lượng. Các chỉ số chất lượng TVB-N, TMA-N và hypoxanthine được theo dõi trong suốt thời gian ngày bảo quản và so sánh với mẫu đối chứng. Các biến đổi cảm quan, hóa học được mô tả theo từng giai đoạn bảo quản, hạn sử dụng được đánh giá thông qua các chỉ số chất lượng cảm quan và hóa học.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Thu mẫu và bảo quản mẫu

Hóa chất bao gồm: Chuẩn hypoxanthine (PubChem CID: 790), TMA (PubChem CID: 1146) được đặt mua từ công ty Sigma –Aldrich (Singapore). Các dung môi methanol (PubChem CID 123132), ethanol (PubChem CID: 702) và nước cất theo chuẩn HPLC được cung cấp công ty Merck Vietnam Ltd. Hóa chất toluene (PubChem CID: 1140) , acid picric (PubChem CID: 6954), trichloromethane (PubChem CID: 6212) , tricloacetic (TCA) (PubChem CID: 6421), natri sorbate (PubChem CID: 23667548), natri ascorbate (PubChem CID: 23667548), natri ferulate PubChem CID: 5321361) cung cấp bởi công ty Xi'an Julong Bio-Tech Co., Ltd

Tôm thẻ chân trắng được thu mua ở chợ đầu mối Bình Điền, phường 7, quận 8 thành phố. Hồ Chí Minh. Tôm thu mua còn sống, nguyên vẹn, hoàn chỉnh cấu trúc phù hợp cho quá trình nghiên cứu (Hình 1). Khối lượng tôm dùng thí nghiệm là 30 kg với kích cỡ 35-40 con/kg. Tôm được rửa bằng nước sạch phân vào 300 túi polyethylene. Các túi mẫu được bảo quản trong thùng polystyrene chứa nước đá bào với tỷ lệ tôm : đá = 1 : 2 (w/w) và chuyển đến phòng thí nghiệm sau 2 giờ. Tại phòng thí nghiệm các túi polyethylene được tiếp tục đặt trong thùng xốp polystyrene và giữ lạnh ở 0 °C bằng thiết bị tủ đông thương hiệu Hòa Phát – Việt Nam.



Hình 1. Tôm ở trạng thái thu mua và bảo quản cho đánh giá chất lượng

Tôm được phân 4 phần: 1 phần dùng làm mẫu đối chứng (ĐC), 3 phần được xử lý với các dung dịch natri ascorbate (NaA), natri sorbate (NaS), natri ferulate (NaF). Tất cả các muối này được xem xét ở nồng độ 1,5%, được chọn trong khoảng hàm lượng đã được khảo sát theo kết quả đã công bố [18-20]. Các mẫu tôm được nhúng vào các dung dịch trong thời gian 10 phút ở nhiệt độ 4 °C, sau đó, được bảo quản ở 0 °C để phục vụ nghiên cứu (Hình 1) [18].

2.2. Thiết bị

Thiết bị HPLC Agilent 1260, adetector 1260 DAD Serial No: DEAAX01475, phần mềm Agilent ChemStation, dùng khảo sát hypoxanthine. Thiết bị pH-meter Orion TM Star 211. Thiết bị AQ7000 VIS Spectrophotometer 5nm, Thermo Scientific, 226-CXO-42W026

2.3. Các phương pháp thực nghiệm

2.3.1 Phương pháp xác định TVB-N và TMA-N

Phương pháp định lượng TVB theo tiêu chuẩn EU số 2074/2005 [21]. Thịt tôm được cân khoảng 5 gam rồi xay nhuyễn với 90 ml acid perchloric 7%. Dịch sau khi trích ly được ly tâm và lọc qua giấy lọc định lượng Whatman số 1 (Sigma Aldrich, Germany) và định mức 100ml bằng nước cất. Thể tích 50 mL từ bình định mức 100nL được đem chưng cất dịch trong môi trường kiềm, các thành phần trong TVB-N được hấp thu bằng một lượng dư NaOH 0,1N và dùng H₂SO₄ 0,1N để chuẩn độ, chỉ thị methyl red (MR). Hàm lượng TMA-N được đo theo tiêu chuẩn AOAC 971-14 [22]. Tôm sau khi lột vỏ, thịt tôm cân khoảng 10g rồi trích ly với 90ml dung dịch TCA 7,5% (w/v.). Dịch trích ly đem ly tâm bằng máy ly tâm (Hettich-EBA 20S, Sigma-Aldrich, Germany) ở 4000vòng/ phút trong 10 phút, sau đó định mức 100ml bằng nước cất. Trimethylamine được đo bằng phương pháp phổ hấp thu UV-Vis, bằng cách tạo dẫn xuất với acid picric và đo ở bước sóng 410 nm.

2.3.2 Phương pháp xác định pH

Phương pháp đo pH được tiến hành theo phương pháp của Özogul cùng cộng sự (2005) [23]. Giá trị pH ở tôm được đánh giá theo ngày bảo quản. Trong đó, mẫu tôm sau khi lột vỏ được đồng nhất với nước cất theo tỷ lệ 1:10 (w/v) và được đo bằng thiết bị pH-meter Orion TM Star 211.

2.3.3 Phương pháp xác định hypoxanthine

Hypoxanthine được xác định theo công bố của Veciana-Nogues (1997) và Kock (1993) [24, 25]. Theo phương pháp này 3g ± 0.01 g thịt tôm được nghiền mịn được đồng nhất với 10ml acid perchloric 6% trong 10 phút bằng Vortex (Scilogex-MX-E, Lab Gear, USA). Tiếp theo hỗn hợp được ly tâm ở tốc độ 3000v/phút trong 10 phút bằng thiết bị ly tâm (EBA 20S, Hettich, Germany) và thu lấy phần dịch. Tiến trình này được thực hiện 3 lần. Dịch trích ly được trung hòa đến pH: 6,5 ÷ 6.8 bằng KOH 1M sau đó lọc qua giấy lọc Whatman số 1 (Whatman, Sigma - Aldrich, Germany), định mức với nước cất thành 50ml. Hút 1ml dung dịch sau khi định mức cho qua cột SPE C₁₈ (Agilent Techno-logies, USA), hypoxanthine được rửa giải bằng dung dịch K₂HPO₄ 0,05M. Hypoxanthine được xác định bằng phương pháp HPLC. Điều kiện chạy HPLC bao gồm: thiết bị HPLC Agilent 1260 (Agilent Technologies, USA), đầu dò DAD (Agilent 1260 detector), cột 5C18-PAQ (Nacalai Tesque, Japan), nhiệt độ cột ở 30°C. Hypoxanthine được xác định ở bước sóng 248nm.

2.3.4 Phương pháp quality index method (QIM)

Phương pháp QIM đánh giá chất lượng tôm thẻ chân trắng được sử dụng theo thông báo của tác giả Phan Thụy Xuân Uyên (2020) [26]. Các mục tiêu đánh giá và thuộc tính đánh giá được trình bày như Bảng 1. Theo phương pháp này điểm chất lượng của các thuộc tính được cho từ điểm đến 0 đến điểm 3, tương ứng với mức chất lượng tuyệt vời – tốt – chấp nhận – không chấp nhận. Điểm chất lượng (Quality index - QI) được tính là tổng số điểm của các thuộc tính.

Bảng 1. Chương trình đánh giá QIM cho tôm thẻ chân trắng (Litopenaeus vannamei)

| Tham số chất lượng | | Mô tả | Điểm |
|--------------------|------------------------|---|------|
| Mùi | Mùi tự nhiên không nấu | Mùi biển. | 0 |
| | | Mùi hải sản (mùi đặc trưng của tôm), mùi tanh. | 1 |
| | | Mùi tanh, khai. | 2 |
| | | Mùi hôi, thối. | 3 |
| Màu sắc | Đầu | Đầu xám, xanh lam. Đầu không có đốm đen. | 0 |
| | | Đầu xám, xanh lam, vàng ở gạch tôm. Xuất hiện đốm đen ở chân bơi. | 1 |

| Tham số chất lượng | Mô tả | Điểm | |
|-----------------------------|-------------|---|---|
| | | Đầu xám, hồng, cam ở phần gach tôm. Đốm đen ở chân bơi và đầu. | 2 |
| | | Đầu cam, đen. Màng đen lớn. | 3 |
| | Thân | Thân sáng bóng, xám, vàng. Thân không có đốm đen. | 0 |
| | | Thân xám, xanh lá. Thân có đốm đen. | 1 |
| | | Thân xám, hồng. Thân có đốm đen và màng đen lớn. | 2 |
| | | Thân vàng, hồng. Thân có màng đen lớn. Xuất hiện đốm đen ở chân bụng. | 3 |
| | Đuôi | Đuôi xám, tím. Đuôi không có đốm đen. | 0 |
| | | Đuôi xám, xanh. Đuôi có đốm đen. | 1 |
| | | Đuôi xanh, hồng. Đuôi có màng đen lớn. | 2 |
| | | Đuôi đen. | 3 |
| | Thịt | Thịt trong suốt. | 0 |
| | | Thịt trong suốt, xám, bạc. | 1 |
| | | Thịt màu trắng sữa. | 2 |
| Thịt trắng sữa, vàng, hồng. | | 3 | |
| Vỏ * | Cảm giác vỏ | Vỏ cứng, dai | 0 |
| | | Vỏ ít dai hơn. | 1 |
| | | Vỏ giòn | 2 |
| | | Vỏ mềm. | 3 |
| Cấu trúc | Kết cấu | Đầu nguyên vẹn, đầu gắn chặt vào thân, thân nguyên vẹn, đốt gắn chặt vào nhau, đuôi dính liền vào thân. | 0 |
| | | Long đầu, thân nguyên vẹn, đốt gắn chặt vào nhau, đuôi dính liền vào thân. | 1 |
| | | Long đầu, giãn đốt, đuôi gắn liền vào thân. | 2 |
| | | Long đầu, vỡ gach, giãn đốt, đuôi gắn liền vào thân. | 3 |
| | Thịt | Thịt dai, đàn hồi, săn chắc. | 0 |
| | | Thịt ít đàn hồi, săn chắc. | 1 |
| | | Thịt mềm, dính tay. | 2 |
| | | Thịt mềm, nhão, dính tay. | 3 |

* Cảm giác vỏ được đánh giá bằng tay. Cứng: chịu được tác động, không bị biến dạng; Giòn: dễ gãy, dễ vỡ; Mềm: dễ bóp, dễ nắm, dễ biến dạng; Dai: khó xé rách

2.3.5. Xử lý số liệu

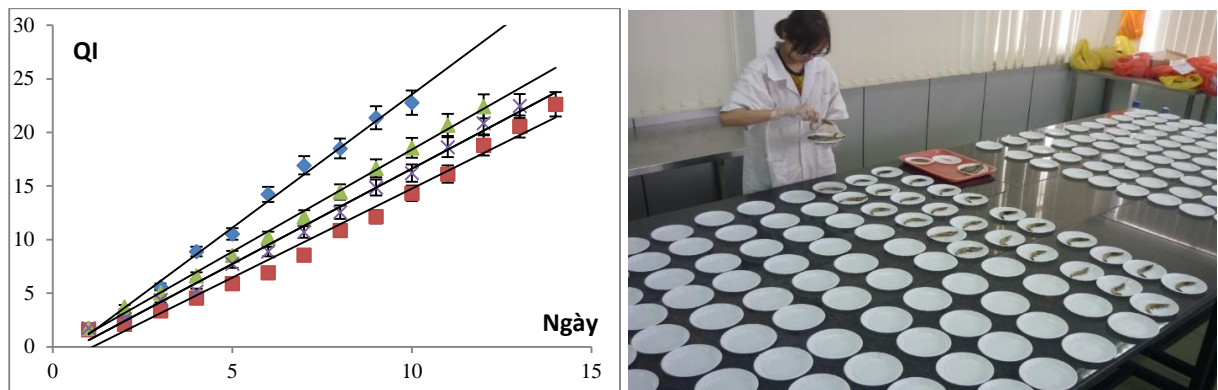
Tất cả các thí nghiệm được tiến hành 3 lần. Dữ liệu thu thập được xử lý thống kê bằng phần mềm Statgraphics centurion, xác định mô hình tuyến tính bằng MS.Excel (2010). Sự khác biệt có ý nghĩa ở mức ($p < 0,05$).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Biến đổi cảm quan tôm thẻ chân trắng được đánh giá theo QI

Tiến trình đánh giá chất lượng cảm quan tôm thẻ chân trắng ở 4 mẫu khảo sát dựa trên Bảng 1. Điểm QI thu được của cả 4 mẫu có sự khác biệt về mặt thống kê giữa các ngày bảo quản như mô tả ở Hình 2. Chất lượng tôm của cả 4 mẫu ở ngày 1 gần như không có sự khác biệt, giá trị trung bình QI = 1,70. Ngược lại, những biến đổi cảm quan ở các thuộc tính của các mẫu ở các ngày tiếp theo khác nhau rõ rệt. Điều này có thể quan sát qua giá trị QI ở các ngày bảo quản. Đối với mẫu đối chứng (mẫu ĐC) tôm được xác định thời điểm không chấp nhận cho người tiêu dùng là sau ngày thứ 8. Tại thời điểm này tôm biểu hiện với các thuộc tính như: đầu gần như tách khỏi thân, vỏ tôm bẻ và tách khỏi thịt, toàn thân đen, thịt có màu hồng hay ngả vàng. Đặc biệt, tại thời điểm này tôm có mùi chua rõ. Các đặc tính này cũng xuất hiện vào ngày thứ 13 với mẫu NaF, ngày thứ 11 với mẫu NaS và ngày thứ 12 với mẫu NaA. Điểm QI của các mẫu tăng tuyến tính với thời gian bảo quản và đạt giá trị 22,77 ở ngày 10 với mẫu ĐC, 22,63 ở ngày 14 với mẫu NaF, 22,42 ở ngày 12 với mẫu NaS và 22,47 ở ngày 13 với mẫu NaA. Phương trình hồi quy tuyến tính lần lượt của 4 mẫu là QI = 2,49.ngày - 1,35 ($R^2=0.994$); QI = 1.66.ngày - 1.86 ($R^2 = 0.983$); QI = 1.91.ngày - 0.67 ($R^2 = 0.997$); QI = 1.78.ngày - 1.16 ($R^2 = 0.99$), tương ứng với mẫu ĐC, NaF, NaS, NaA. Theo Huss (1995)[15] biến đổi chất lượng của thủy sản sau khi chết trải qua 4 giai đoạn. Trong đó giai đoạn 3 bắt đầu

có những tín hiệu ươn, quá trình phân hủy bắt đầu xảy ra và bắt đầu có mùi chua, độ ngọt giảm. Hai giai đoạn đầu xảy ra chủ yếu do hoạt động tự phân và 2 giai đoạn sau chủ yếu do hoạt động của vi khuẩn. Sự phát triển của vi khuẩn phụ thuộc nhiều vào môi trường pH, trong đó đối với tôm thì khoảng pH tối ưu cho vi khuẩn phát triển trong khoảng từ 6,8 - 7,0 [27]. Ngoài ra những hoạt động của các vi khuẩn đa số có xu hướng gây ra những tiến trình oxy hóa các thành phần của thủy sản làm mất đi hương vị vốn có ban đầu và tạo ra những biến đổi như hình thành những đốm đen, biến màu thịt, những aldehyde có nối đôi ở vị trí thứ 3 có mùi ươn đặt trưng và đặt biệt là hợp chất TMA.

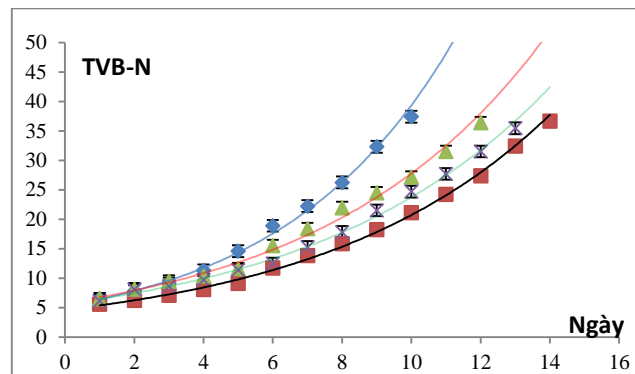


Hình 2. Kết quả biến đổi chất lượng cảm quan theo QI (♦ mẫu ĐC, ▲ mẫu NaS, × mẫu NaA, ■ mẫu NaF) và công tác chuẩn bị cho đánh giá chất lượng cảm quan tôm

Thành phần này được xem thành phần chính gây ra mùi ươn đặt trưng [8]. Việc bổ sung các thành phần hoạt chất sinh học, theo nhận xét của chúng tôi có thể liên quan tới 3 khía cạnh: (1) việc bổ sung các muối natri của các hoạt chất sinh học tạo ra môi trường kiềm nhẹ trên bề mặt của tôm làm ức chế sự sinh trưởng của vi khuẩn gây ươn hỏng, (2) các ion ferulate, sorbate và ascorbate có tính khử tham gia vào tiến trình hoạt động của vi khuẩn và cuối cùng bảo vệ thành phần thủy sản chậm bị phân hủy, (3) sự có mặt của các hoạt chất sinh học làm tạo ra những liên kết hydro giữa các muối và nước trên bề mặt tôm. Điều này dẫn đến hoạt độ của nước tại bề mặt tôm giảm làm ức chế quá trình sinh trưởng của vi khuẩn [28, 29]. Cả 3 tác động này cuối cùng làm kéo dài hạn sử dụng ở các mẫu có bổ sung hoạt chất sinh học. Ngoài ra có thể còn rất nhiều nguyên nhân khác mà chúng tôi chưa đề cập. Hạn sử dụng 8 ngày đối với mẫu ĐC cũng gần với một vài nghiên cứu trên tôm ở một số nghiên cứu Jayaweera và cộng sự (1990) [30] đánh giá trên tôm nguyên liệu và phân làm hai loại, loại 1 từ ngày 1 đến ngày 3, loại hai đến ngày 7 và tôm được chấp nhận đến ngày 10. Azam (2010) [31] đánh giá tôm thẻ chân trắng bảo quản 0 °C là 8 ngày. Fatima cùng cộng sự (1988) [32] đánh giá hạn sử dụng tôm (*Penaeus merguensis*) là 8 ngày. Nghiên cứu của Lê Nhật Tâm cùng cộng sự trên tôm sú (back tiger shrimp) cũng cho kết quả hạn sử dụng là 8 ngày bảo quản ở 0 °C [13]. Như vậy, kết quả nghiên cứu của chúng tôi tìm thấy hạn sử dụng ở mẫu ĐC là 8 ngày; mẫu NaF là 12 ngày; mẫu NaS là 10 ngày và mẫu NaA là 11 ngày bằng phương pháp đánh giá QIM.

3.2 Biến đổi hàm lượng TVB-N

TVB-N là chỉ số chất lượng bao gồm nhiều thành phần như TMA-N, DMA-N, MMA-N, NH₃ cùng một số amine sinh học dễ bay hơi và được xem là chỉ số hữu dụng trong đánh giá chất lượng thủy sản [33, 34]. Dựa trên kết quả cảm quan chúng tôi tiến hành khảo sát thời gian biến đổi lượng TVB-N, TMA-N tương ứng với thời gian khảo sát cảm quan. Tại thời điểm ngày 1 các giá trị TVB-N là 6,51mg/100g với mẫu ĐC; 5,56 mg/100g với mẫu NaF; 6,51 mg/100g với mẫu NaS và 6,14 mg/100g với mẫu NaA (Hình 3).

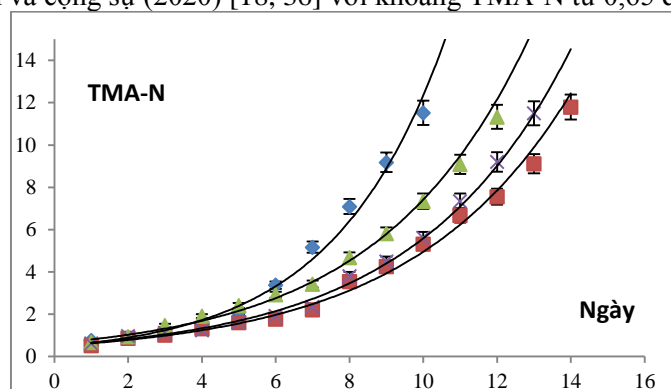


Hình 3. Kết quả biến đổi hàm lượng TVB-N theo ngày bảo quản (◆ mẫu DC, ▲ mẫu NaS, × mẫu NaA, ■ mẫu NaF)

Giá trị TVB-N tăng nhẹ ở các ngày tiếp theo nhưng có sự khác biệt giữa các mẫu về khoảng thời gian. Có thể thấy ở mẫu DC khoảng thời gian từ ngày 1 đến ngày 4, mẫu NaF từ ngày 1 đến ngày 6, mẫu NaS và mẫu NaA từ ngày 1 đến ngày 5. Tại thời điểm này giá trị TVB-N đạt được là 11,35 mg/100g với mẫu DC; 11,71 mg/100g với mẫu NaF; 11,61 mg/100g với mẫu NaS và 11,41 mg/100g với mẫu NaA. Sau đó giá trị TVB-N ở các mẫu tăng nhanh hơn ở các ngày tiếp theo. Nếu chọn thời điểm xem xét đối với mẫu DC là ngày 8 thì giá trị TVB-N là 26,27mg/100g. Trong lúc đó giá trị TVB-N của các mẫu có xử lý rất thấp bao gồm 15,87 mg/100g với mẫu NaF; 21,97 mg/100g với mẫu NaS và 17,83 mg/100g với mẫu NaA. Tại thời điểm được xem là hạn sử dụng của các mẫu NaF, NaS, NaA, tương ứng với 12 ngày, 11 ngày, 10 ngày, giá trị TVB-N đạt giá trị tương ứng 27,41 mg/100g; 27,16 mg/100g; 27,71 mg/100g. Özogul và cộng sự (2005) [23] thông báo giá trị TVB-N ở lươn bảo quản ở 3 ± 1 °C là 22,6 mg/100 g ở thời điểm được xác định không thể sử dụng. Tuy nhiên giới hạn TVB-N khác nhau tùy thuộc vào từng loài, mùa đánh bắt, kỹ thuật đánh bắt, lứa tuổi và cả điều kiện sinh lý [35]. Các giá trị TVB-N của các mẫu nghiên cứu của chúng tôi đều thấp hơn 35 mg N/100 g. Đây là giới hạn được khuyến cáo cho người tiêu dùng (Commission Decision 95/149/EC, 1995).

3.3. Biến đổi hàm lượng TMA-N

TMA-N là một trong những chỉ số chất lượng trong đánh giá chất lượng thủy sản và hình thành ở giai đoạn phân hủy từ TMAO [15]. Các giá trị TMA-N thu được từ các mẫu hầu như có sự khác biệt về mặt thống kê giữa các ngày bảo quản (Hình 4). Giá trị TMA-N ngày 1 là 0,76 mg/100g; 0,52 mg/100g; 0,66 mg/100g; 0,62 mg/100g, tương ứng ở các mẫu DC, NaF, NaS, NaA. Kết quả này tương tự như nghiên cứu của Sallam (2007) và Lê Nhất Tâm và cộng sự (2020) [18, 36] với khoảng TMA-N từ 0,65 đến 0,73mg/100g.



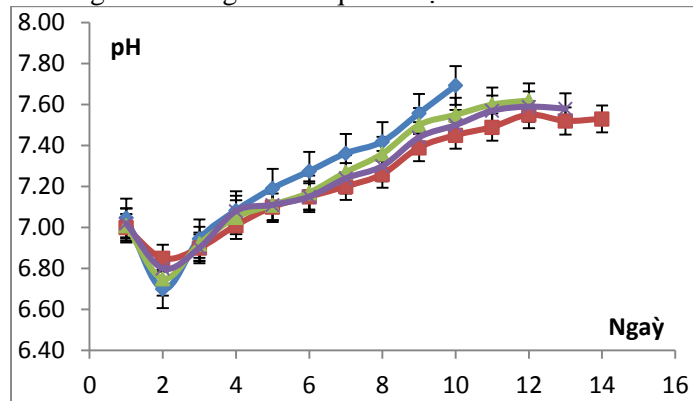
Hình 4. Kết quả biến đổi hàm lượng TMA-N theo ngày bảo quản (◆ mẫu DC, ▲ mẫu NaS, × mẫu NaA, ■ mẫu NaF)

Tương tự như TMA-N, các giá trị TMA-N tăng chậm ở giai đoạn đầu và tăng nhanh ở giai đoạn cuối với các khoảng thời gian tìm thấy như ở giá trị TVB-N. Tại giới hạn cuối của khoảng thời gian đầu giá trị TMA-N là 1,51 mg/100g; 1,77 mg/100g; 2,41 mg/100g và 1,61 mg/100g tương ứng với mẫu DC, NaF, NaS và NaA. Ở giai đoạn 2 lượng TMA-N ở cả 4 mẫu tăng nhanh, trong đó mẫu DC do không xử lý với các muối

hữu cơ nên tốc độ tăng nhanh nhất. Giá trị TMA-N ở mẫu ĐC đạt được tại thời điểm ngày thứ 8 là 7,09 mg/100g, được xem là giá trị TMA-N tại thời điểm tôm bị loại trong nghiên cứu của chúng tôi. Các giá trị TMA-N được xem xét ở các mẫu còn lại tại thời điểm được xem là hạn sử dụng là 12 ngày với mẫu NaF tương ứng là 7,55 mg/100g; 10 ngày với mẫu NaS là 7,34 mg/100g; 11 ngày với mẫu NaA là 7,44 mg/100g. Tuy nhiên, tất cả các giá trị tới hạn TMA-N ở các mẫu đều nhỏ hơn 10 – 15mg/100g được thông báo là khoảng TMA-N của các mẫu cá bị loại [7].

3.4 Biến đổi pH

Giá trị pH biến đổi ở các mẫu trong suốt thời gian bảo quản được trình như Hình 5.

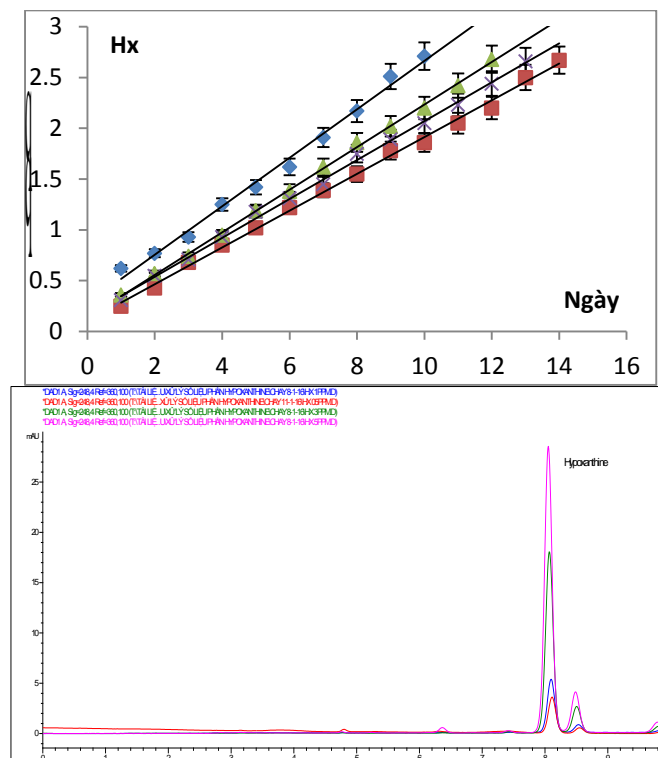


Hình 5. Kết quả biến đổi pH theo theo ngày bảo quản (♦ mẫu ĐC, ▲ mẫu NaS, × mẫu NaA, ■ mẫu NaF)

Giá trị pH của tôm lúc ban đầu đo được ở 7,05. Tuy nhiên, giá trị pH chỉ thực sự thay đổi có ý nghĩa ($p < 0.05$) chỉ bắt đầu từ ngày thứ 3 trở đi (Hình. 4). Giá trị pH giảm ở ngày thứ 2 do sự phân giải glycogen bởi enzyme [9]. Giá trị pH tăng bắt đầu từ ngày thứ 3 và đạt giá trị cao nhất ở ngày thứ 10 (7,69) đối với mẫu ĐC, ngày thứ 12 ở cả 3 mẫu xử lý NaF, NaS, NaA (7,55; 7,62; 7,59), sau đó gần như ít thay đổi. Điều này có thể giải thích do hoạt động của enzyme decarboxylases. Các enzyme này xúc tác cho các phản ứng decarboxyl hóa tạo ra các amine sinh học như histamine, putrescine, cadaverine, tyramine [37]. Ngoài ra, giá trị pH còn tăng còn do nguyên nhân hình thành các thành phần của TVB-N. Các thành phần này bao gồm TMA, ammonia và DMA [15]. Tuy nhiên, sự biến đổi giá trị pH ở các mẫu nghiên cứu có thể thấy có sự khác biệt đáng kể giữa các mẫu xử lý, mẫu ĐC và giữa các mẫu xử lý với nhau. Sự giảm giá trị pH ở ngày thứ 2 cho thấy mẫu NaF giảm thấp nhất trong 4 mẫu tôm, và sự tăng pH bắt đầu từ ngày thứ 3 chậm hơn so với các mẫu, có thể thấy đặc điểm này lần lượt từ mẫu ĐC, NaS, NaA đến mẫu NaF. Điều này cho thấy sự có mặt của hoạt chất sinh học làm ức chế các tiến trình hư hỏng tôm.

3.5 Biến đổi hàm lượng hypoxanthine (Hx)

Hypoxanthine được hình thành từ quá trình chuyển hóa inosine do hoạt động của enzyme hydrolase gây ra trong suốt quá trình bảo quản. Kết quả từ nghiên cứu của chúng tôi cho thấy rằng giá trị hypoxanthine thu được ở các mẫu khảo sát có sự khác biệt có ý nghĩa giữa các ngày bảo quản như mô tả ở Hình 6 và có sự tương quan tuyến tính với thời gian bảo quản ở các mẫu. Các nghiên cứu trước đây cho thấy giá trị của chỉ số K và lượng hypoxanthine ở các mẫu khảo sát khác nhau tuyến tính theo thời gian bảo quản [14, 18, 38-42]. Từ đó có thể sử dụng hypoxanthine như một chỉ số độc lập để đánh giá chất lượng nói chung và tôm thẻ chân trắng nói riêng. Phương trình hồi quy tuyến tính lần lượt của 4 mẫu là $QI = 0.24.ngày + 0.29$ ($R^2 = 0.992$); $QI = 0.18.ngày + 0.11$ ($R^2 = 0.996$); $QI = 0.21.ngày + 0.14$ ($R^2 = 0.999$); $QI = 0.19.ngày + 0.16$ ($R^2 = 0.998$), tương ứng với mẫu ĐC, NaF, NaS, NaA. Tuy nhiên, do ảnh hưởng bởi các muối hữu cơ mà mức độ hình thành ở các mẫu có khác nhau. Lượng hypoxanthine tìm thấy ở mẫu ĐC tăng nhanh nhất. Điều này cũng phù hợp về mặt lý thuyết là do tôm không được xử lý bằng các muối của các chất hoạt chất sinh học. Các mẫu còn lại tốc độ hình thành hypoxanthine lần lượt tăng dần từ mẫu NaS đến NaA và cuối cùng là NaF.



Hình 6. Kết quả biến đổi hàm lượng hypoanthine theo theo ngày bảo quản (♦ mẫu ĐC, ▲ mẫu NaS, × mẫu NaA, ■ mẫu NaF) và sắc ký đồ các chuẩn hypoxanthine 0,5; 1; 3; 5 ppm

Kết quả nghiên cứu cho thấy muối natri ferulate có khả năng bảo quản cao nhất. Giới hạn hypoxanthine tương ứng với thời điểm hạn sử dụng của các mẫu là 2,17 $\mu\text{M/g}$ cho mẫu ĐC; 2,15 $\mu\text{M/g}$ cho mẫu NaF; 2,20 $\mu\text{M/g}$ cho mẫu NaS và 2,23 $\mu\text{M/g}$ cho mẫu NaA.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu của chúng tôi đã chỉ ra rằng có thể sử dụng các hoạt chất sinh học natri ferulate, natri sorbate, natri ascorbate để kéo dài hạn sử dụng của tôm thẻ chân trắng bảo quản ở 0 °C. Trong đó muối natri ferulate 1,5% cho kết quả tốt nhất với thời gian lên tới 12 ngày so với 8 ngày khi không xử lý. Sự biến đổi về mặt cảm quan cũng như các thành phần hóa học gồm TVB-N, TMA-N, pH và hypoxanthine là phù hợp với quy luật chuyển hóa của thủy sản sau khi chết ở hai giai đoạn tự phân và phân hủy. Giá trị QI và hypoxanthine tăng tuyến tính với thời gian bảo quản. Hai giá trị TVB-N và TMA-N tăng biến đổi theo hai giai đoạn khác nhau, tương ứng với giai đoạn tự phân và phân hủy. Kết quả nghiên cứu có thể nhìn nhận như cơ sở lý luận ban đầu cho công tác nghiên cứu bảo quản các loài thủy sản sau thu hoạch.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cankirilig, E. C., Berik, N. (2017). Changes in fatty acid and mineral compositions of rose-shrimp croquettes during production process. *American Journal of Food Technology* 12, 254-261.
2. Gould, G. W. (2012). *New methods of food preservation*. Springer Science & Business Media.
3. Phan, T. T. (2019). Nghiên cứu ứng dụng dịch chiết có hoạt tính sinh học từ gừng (*Zingiber officinale*), riềng (*Alpinia officinarum*) để bảo quản tôm thẻ chân trắng (*Litopenaeus vannamei*). *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 61(12).
4. Shiekh, K. A., Benjakul, S., & Sae-Leaw, T. (2019). Effect of Chamuang (*Garcinia cowa* Roxb.) leaf extract on inhibition of melanosis and quality changes of Pacific white shrimp during refrigerated storage. *Food chemistry*, 270, 554-561.

5. Vakili, S., & Yasini Ardakani, S. A. (2018). Antioxidant effect of orange peel extract on chemical quality, sensory properties, and black spots of farmed white shrimp. *Journal of Nutrition and Food Security*, 3(1), 19-26.
6. Baptista, R. C., Horita, C. N., & Sant'Ana, A. S. (2020). Natural products with preservative properties for enhancing the microbiological safety and extending the shelf-life of seafood: A review. *Food research international*, 127, 108762.
7. Huss, H. H. (1988). *Fresh fish--quality and quality changes: a training manual prepared for the FAO/DANIDA Training Programme on Fish Technology and Quality Control* (No. 29). Food & Agriculture Org.
8. Ashie, I. N. A., Smith, J. P., Simpson, B. K., & Haard, N. F. (1996). Spoilage and shelf- life extension of fresh fish and shellfish. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 36(1-2), 87-121.
9. Nollet, L. M., & Toldrá, F. (Eds.). (2009). Handbook of seafood and seafood products analysis. *CRC Press*.
10. Howgate, P. (2010). A critical review of total volatile bases and trimethylamine as indices of freshness of fish. Part 1. Determination. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural & Food Chemistry*, 9(1).
11. Wang, Z., Ma, B., Shen, C., Lai, O. M., Tan, C. P., Cheong, L. Z. (2019). Electrochemical biosensing of chilled seafood freshness by xanthine oxidase immobilized on copper-based metal-organic framework nanofiber film. *Food Analytical Methods*, 12(8), 1715-1724..
12. MOL, S., ERKAN, N., & VARLIK, C. (2002). The application of hypoxanthine activity as a quality indicator of cold stored fish burgers. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 26(2), 363-367.
13. Le, N. T., Doan, N. K., Ba, T. N., Tran, T. V. T. (2017). Towards improved quality benchmarking and shelf life evaluation of black tiger shrimp (*Penaeus monodon*). *Food chemistry*, 235, 220-226..
14. Canizales-Rodríguez, D. F., Ocaño-Higuera, V. M., Marquez-Rios, E., Graciano-Verdugo, A. Z., Cárdenas-López, J. L., Yepiz-Gómez, M. S., & Castillo-Yáñez, F. J. (2015). Biochemical, physical, chemical, and microbiological assessment of blue shrimp (*Litopenaeus stylirostris*) stored in ice. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 24(3), 259-269.
15. Huss, H. H. (1995). Quality and quality changes in fresh fish. FAO fisheries technical.
16. Aşik, E., & Candoğan, K. (2014). Effects of chitosan coatings incorporated with garlic oil on quality characteristics of shrimp. *Journal of food quality*, 37(4), 237-246.
17. Furtado, P. S., Poersch, L. H., & Wasielesky Jr, W. (2011). Effect of calcium hydroxide, carbonate and sodium bicarbonate on water quality and zootechnical performance of shrimp *Litopenaeus vannamei* reared in bio-flocs technology (BFT) systems. *Aquaculture*, 321(1-2), 130-135.
18. Sallam, K. I. (2007). Chemical, sensory and shelf life evaluation of sliced salmon treated with salts of organic acids. *Food Chemistry*, 101(2), 592-600.
19. Pourashouri, P., Shabanpour, B., Aubourg, S. P., Rohi, J. D., & Shabani, A. (2009). An investigation of rancidity inhibition during frozen storage of Wels catfish (*Silurus glanis*) fillets by previous ascorbic and citric acid treatment. *International journal of food science & technology*, 44(8), 1503-1509.
20. Nirmal, N. P., & Benjakul, S. (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), 323-331.
21. Commission, E., *Determination of the concentration of TVB-N in fish and fishery products* 2005.
22. Hungerford, J., *AOAC Official Method 971.14 Trimethylamine Nitrogen in Seafood Colorimetric Method*. Fish and Other Marine Products. *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 1998. 7.

23. Özogul, Y., Özyurt, G., Özogul, F., Kuley, E., Polat, A. (2005). Freshness assessment of European eel (*Anguilla anguilla*) by sensory, chemical and microbiological methods. *Food chemistry*, 92(4), 745-751.
24. Veciana-Nogués, M. T., Mariné-Font, A., & Vidal-Carou, M. C. (1997). Biogenic amines as hygienic quality indicators of tuna. Relationships with microbial counts, ATP-related compounds, volatile amines, and organoleptic changes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(6), 2036-2041.
25. Kock, R., Delvoux, B., Greiling, H. (1993). A high-performance liquid chromatographic method for the determination of hypoxanthine, xanthine, uric acid and allantoin in serum.
26. Uyên, P. T. X. (2019). Xây dựng phương pháp chỉ số chất lượng (quality index method-qim) đánh giá độ tươi của tôm thẻ chân trắng (*lipopenaeus vannamei*) bảo quản ở 0 ° C. *Journal of Science and Technology-IUH*, 39(03).
27. Administration, U.S.F.A.D., *Safe Practices for Food Processes - FDA*. 2015.
28. Williams, S. K., Rodrick, G. E., West, R. L. (1995). Sodium lactate affects shelf life and consumer acceptance of fresh catfish (*Ictalurus nebulosus, marmoratus*) fillets under simulated retail conditions. *Journal of Food Science*, 60(3), 636-639.
29. Hoover, R., & Ratnayake, W. S. (2005). Handbook of food analytical chemistry: water, proteins, enzymes, lipids, and carbohydrates. *Determination of Total Amylose Content of Starch*, 689-691.
30. Jayaweera, V., & Subasinghe, S. (1990). Some chemical and microbiological changes during chilled storage of prawns (*Penaeus indicus*). *FAO Fisheries Report (FAO)*.
31. Azam, K., NAZMUL ALAM, S. M., & Naher, S. S. (2010). Quality assessment of farmed black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) in supply chain: Organoleptic evaluation. *Journal of Food Processing and Preservation*, 34, 164-175.
32. Fatima, R., Khan, M. A., Qadri, R. B. (1988). Shelf life of shrimp (*Penaeus merguensis*) stored in ice (0° C) and partially frozen (-3° C). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 42(3), 235-247.
33. Dalgaard, P. (2000). Freshness, Quality and Safety in Seafoods F-FE 380A/00 [May 2000]. *Danish Institute for Fisheries Research*.
34. Lê, N. T., Đoàn, N. K., Huỳnh, N. Q. A., Trương, H. A. V. (2019). Đánh giá sự biến đổi chất lượng của tôm sú nhằm xác định hạn sử dụng bằng các phương pháp bảo quản khác nhau. *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 61(5).
35. Chaijan, M., Jongjareonrak, A., Phatcharat, S., Benjakul, S., & Rawdkuen, S. (2010). Chemical compositions and characteristics of farm raised giant catfish (*Pangasianodon gigas*) muscle. *LWT-Food Science and Technology*, 43(3), 452-457.
36. Lê Nhất Tâm. (2020). Kéo dài hạn sử dụng và ức chế tiến trình tạo đốm đen ở tôm thẻ trắng (*litopenaeus vannamei*) bằng các chiết xuất tự nhiên. *Journal of Science and Technology-IUH*, 44(02).
37. Farn, G., Sims, G. G. (1987). Chemical indices of decomposition in tuna. In *Seafood quality determination: proceedings of the International Symposium on Seafood Quality Determination*, coordinated by the Univ. of Alaska Sea Grant College Program, Anchorage, AK/edited by DE Kramer, J. Liston. Amsterdam: Elsevier, 1987.
38. Jones, N. R., & Murray, J. (1962). Degradation of adenine- and hypoxanthine- nucleotide in the muscle of chill-stored trawled cod (*gadus callarias*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 13(9), 475-480.
39. Kalleda, R. K., Han, I. Y., Toler, J. E., Chen, F., Kim, H. J., Dawson, P. L. (2013). Shelf life extension of shrimp (white) using modified atmosphere packaging. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 63(2).

40. Abu-Bakar, F., Salleh, A. B., Razak, C. N. A., Basri, M., Ching, M. K., & Son, R. (2008). Biochemical changes of fresh and preserved freshwater prawns (*Macrobrachium rosenbergii*) during storage. *Int Food Research journal*, 15(2), 181-191.
41. Huang, Y. R., Zelaya, M. F. G., & Shiau, C. Y. (2016). Changes in biochemical compositions and quality of white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during storage. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 25(1), 35-45.
42. Uriarte-Montoya, M. H., Villalba-Villalba, A. G., Pacheco-Aguilar, R., Ramirez-Suarez, J. C., Lugo-Sánchez, M. E., García-Sánchez, G., & Carvallo-Ruíz, M. G. (2010). Changes in quality parameters of Monterey sardine (*Sardinops sagax caerulea*) muscle during the canning process. *Food chemistry*, 122(3), 482-487.

Ngày nhận bài: 13/03/2021

Ngày chấp nhận đăng: 09/07/2021