

ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN BẢO QUẢN NGUYÊN LIỆU ĐẾN CHẤT LƯỢNG CỦA CHITOSAN TỪ VỎ TÔM THẺ CHÂN TRẮNG (*LITOPENAEUS VANNAMEI*)

Lê Thị Minh Thủy*, Nguyễn Văn Thơm
Trường Đại học Cần Thơ

*Liên hệ email: ltmthuy@ctu.edu.vn

TÓM TẮT

Ảnh hưởng của thời gian bảo quản nguyên liệu đến chất lượng của chitosan từ vỏ tôm thẻ chân trắng đã được nghiên cứu. Chất lượng của chitosan được chiết rút từ nguyên liệu vỏ tôm thẻ chân trắng được đánh giá bởi độ deacetyl hóa, độ nhớt, hiệu suất thu hồi và ẩm độ. Chitosan từ vỏ tôm tươi và vỏ tôm đông lạnh được deacetyl trong NaOH 50%, thời gian 24 giờ và nhiệt độ 65°C cho độ deacetyl hóa cao nhất (lần lượt là 89,2% và 90,1%). Chitosan được chiết rút từ vỏ tôm tươi sau khi sấy ở thời gian 4 giờ và nhiệt độ 60°C cho độ nhớt, hiệu suất thu hồi và ẩm độ lần lượt là 37,3 mPas, 25,1% và 9,37%. Chitosan từ vỏ tôm đông lạnh khi sấy trong điều kiện tương tự cho kết quả lần lượt là 42,7 mPas, 25,6% và 8,96%. Từ kết quả thí nghiệm cho thấy, trong điều kiện bảo quản lạnh đông vỏ tôm thì độ nhớt của chitosan tăng lên nhưng không ảnh hưởng đến độ deacetyl hóa, hiệu suất thu hồi và ẩm độ sản phẩm.

Từ khóa: chitosan, độ deacetyl, độ nhớt, thời gian bảo quản, vỏ tôm thẻ chân trắng.

Nhận bài: 21/03/2019

Hoàn thành phản biện: 26/03/2019

Chấp nhận bài: 29/03/2019

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, ngành chế biến thủy sản xuất khẩu được xem là ngành mũi nhọn để thúc đẩy GDP của cả nước, trong đó chế biến và xuất khẩu tôm đang tăng trưởng mạnh. Xuất khẩu tôm Việt Nam sang thị trường EU trong 7 tháng đầu năm 2018 đạt 479,8 triệu USD; tăng 26% so với cùng kì năm 2017 (VASEP, 2018). Tôm sú và tôm thẻ chân trắng là những mặt hàng xuất khẩu chủ yếu, trong đó tôm thẻ chân trắng giữ vị trí chủ đạo trong cơ cấu các mặt hàng tôm xuất khẩu của Việt Nam.

Việc đẩy mạnh xuất khẩu tôm đã dẫn đến tình trạng khối lượng lớn vỏ tôm được tạo ra gây khó khăn trong việc thu gom, xử lý và gây ra các vấn đề về môi trường nếu không có các phương pháp công nghệ xử lý phù hợp (Prameela và cs., 2012). Để giải quyết các khó khăn cũng như tận dụng nguồn phế phẩm vỏ tôm dồi dào này tạo nguồn thu kinh tế, loại phế phẩm này đã được tận dụng để sản xuất thức ăn chăn nuôi (Nguyễn Anh Dũng và Nguyễn Tiến Thắng, 2000) hay bán cho các nước khác với giá trị thấp. Hơn thế nữa, vỏ tôm còn là nguồn nguyên liệu để sản xuất các hợp chất có chức năng sinh học cao như: chitosan, astaxanthin (Dutta và cs., 2004). Chitosan là một sản phẩm được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp: thực phẩm, nông nghiệp, môi trường, y học và mỹ phẩm (Allen, 2002; Rinaudo, 2006) và cũng có nhiều nghiên cứu sản xuất chitosan bằng phương pháp sinh học và phương pháp hóa học đã được công bố (Toan, 2011; Phạm Thị Đan Phượng & Trang Sĩ Trung, 2012; Younes và cs., 2012). Hiện nay, các quy trình công nghệ đã được chuyển giao vào thực tế sản xuất nhưng vẫn chưa có bất kì các nghiên cứu nào về ảnh hưởng của điều kiện bảo quản nguyên liệu đến chất lượng của chitosan. Xuất phát từ vấn đề này, nghiên cứu “Ảnh hưởng của thời gian bảo quản nguyên liệu đến chất lượng của chitosan từ vỏ tôm thẻ chân trắng (*Litopenaeus vannamei*)” đã được thực hiện.

2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

- *Dụng cụ, thiết bị*: Bể điều nhiệt (Mettmert, Đức), máy đo độ nhớt (Brookfield DV, Hoa Kỳ); cân phân tích 4 số lẻ (PA214 Ohaus, Hoa Kỳ) và các dụng cụ phân tích, thí nghiệm thông thường.

- *Hóa chất*: NaOH (Trung Quốc); HCl (Trung Quốc), chitosan thương mại từ vỏ tôm thẻ chân trắng (Đại học Nha Trang). Các hóa chất được đặt mua thông qua chi nhánh công ty hóa chất và vật tư Khoa học kỹ thuật tại Cần Thơ, Công ty Hóa chất Thành Mỹ (Cần Thơ).

- *Nguyên liệu*: Vỏ tôm thẻ chân trắng (*Litopenaeus vannamei*) được thu từ Công ty TNHH Thủy sản Quang Minh, khu công nghiệp Trà Nóc II, thành phố Cần Thơ. Sau đó, nguyên liệu được vận chuyển ngay về bộ môn Chế biến Thủy sản, Khoa Thủy sản, trường Đại học Cần Thơ. Vỏ tôm được xử lý loại tạp chất, rửa sạch sau đó cắt nhỏ. Chia nguyên liệu thành hai phần: phần một được sử dụng ngay để sản xuất chitosan từ vỏ tươi, phần hai được đóng gói trong bao PE bảo quản đông lạnh trong một tháng với nhiệt độ bảo quản là $-20\pm 2^{\circ}\text{C}$.

2.2. Bố trí thí nghiệm

2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NaOH và thời gian xử lý đến độ deacetyl hóa của chitosan chiết rút từ vỏ tôm thẻ chân trắng tươi và vỏ tôm thẻ chân trắng đông lạnh

Mục tiêu của khảo sát là tìm ra nồng độ NaOH và thời gian xử lý mẫu thích hợp cho chitosan từ 2 nhóm vỏ tôm tươi và vỏ tôm đông lạnh có độ deacetyl hóa cao nhất.

Tiến hành thí nghiệm: Hai loại vỏ tôm sau khi được xử lý trong HCl 3% và NaOH 4% để khử khoáng và khử protein thì tiến hành deacetyl trong dung dịch NaOH với nồng độ lần lượt là 30, 40 và 50% và thời gian lần lượt là 20, 24 và 28 giờ (tỉ lệ vỏ tôm: dung dịch (w/v) là 1:10) ở nhiệt độ 65°C . Sau khi deacetyl, mẫu được rửa trung tính rồi đem đi đo độ deacetyl bằng phương pháp chuẩn độ axit-bazơ và so sánh với nhau nhằm tìm ra nồng độ NaOH và thời gian xử lý tối ưu cho độ deacetyl hóa cao nhất. Thí nghiệm được tiến hành trên hai nhân tố (nồng độ NaOH và thời gian xử lý) và được lặp lại 3 lần. Khối lượng mỗi mẫu là 200 g/1 lần bố trí thí nghiệm.

2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian sấy đến hiệu suất thu hồi, ẩm độ và độ nhớt của chitosan chiết rút từ vỏ tôm thẻ chân trắng tươi và vỏ tôm thẻ chân trắng đông lạnh

Mục tiêu của thí nghiệm là xác định sự thay đổi chất lượng của chitosan từ 2 nhóm vỏ tươi và vỏ đông lạnh khi được làm khô ở 60°C trong các khoảng thời gian khác nhau.

Tiến hành thí nghiệm: Hai loại vỏ tôm sau khi deacetyl (kết quả thí nghiệm 1) được rửa trung tính. Sau đó tiến hành sấy ở nhiệt độ 60°C với các thời gian lần lượt là 2, 4, 6 và 8 giờ. Sau đó đem đi phân tích ẩm độ, tính hiệu suất thu hồi và đo độ nhớt nhằm chọn thời gian sấy thích hợp để chitosan đạt hiệu suất thu hồi và độ nhớt cao nhất, ẩm độ thích hợp nhất. Thí nghiệm được tiến hành trên một nhân tố (thời gian sấy) và được lặp lại 3 lần. Khối lượng mỗi mẫu là 200 g/1 lần bố trí thí nghiệm.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp phân tích và xác định các chỉ tiêu

- Các chỉ tiêu hóa học cơ bản: độ ẩm (%); protein tổng số (%); lipid tổng số (%), tro (%) được xác định dựa trên AOAC 2012.

- Đo độ nhớt: Sử dụng máy Brookfield DV. Mẫu chitosan ở nồng độ 0,1% được pha trong dung dịch axit acetic 1% cho tan hoàn toàn và đem đi đo ở nhiệt độ phòng (Kim và cs., 1994).
- Đo độ deacetyl hóa (DD): Sử dụng phương pháp chuẩn độ axit-bazơ (Domard và Rinaudo, 1983).
- Tính hiệu suất thu hồi chitosan theo phương pháp kiểm tra khối lượng.

2.3.2. Phương pháp thu thập và xử lý số liệu

Số liệu thu thập được phân tích bằng phương pháp thống kê mô tả (trung bình, độ lệch chuẩn). Sự khác biệt của các yếu tố giữa các nghiệm thức được phân tích bằng ANOVA và phép thử Duncan ($p < 0,05$) bằng phần mềm SPSS 18.0.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thành phần hóa học của vỏ tôm thẻ chân trắng

Kết quả phân tích thành phần hóa học của vỏ tôm thẻ chân trắng được thể hiện trong Bảng 1 cho thấy, cả hai mẫu nguyên liệu vỏ tôm tươi và vỏ tôm đông lạnh đều có ẩm độ cao (40,3% đối với mẫu tươi và 42,1% đối với mẫu đông lạnh). Khoáng và protein trong cả hai mẫu nguyên liệu cũng chiếm lượng cao và không khác biệt đáng kể.

Bảng 1. Thành phần hóa học của vỏ tôm thẻ chân trắng

Chi tiêu	Nguyên liệu	
	Vỏ tôm tươi	Vỏ tôm đông lạnh
Ẩm độ (%)	40,3±0,372	42,1±5,32
Khoáng (%)	25,5±1,31	23,0±1,37
Protein (%)	23,4±2,41	24,5±3,77

(Ghi chú: số liệu được biểu thị dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn với $n = 3$).

Kết quả phân tích thành phần hóa học của vỏ tôm thẻ chân trắng cho thấy hàm lượng khoáng và protein chiếm tỉ lệ khá cao. Theo kết quả phân tích của Allwin và cs. (2015), vỏ tôm có ẩm độ và hàm lượng khoáng thấp hơn (lần lượt là 7,82% và 2,41%), riêng thành phần protein lại có hàm lượng protein cao hơn (37,55%) so với hai mẫu vỏ tôm trong nghiên cứu này. Thành phần hóa học của nguyên liệu phụ thuộc nhiều vào giới tính, giai đoạn phát triển, mùa vụ, điều kiện sinh sống (Pillay và cs., 1971). Đồng thời phương pháp xử lý (thời gian rửa, loại tạp chất, kích thước mẫu) khác nhau sẽ dẫn đến sự khác nhau trong kết quả phân tích và chất lượng của chitin, chitosan được quyết định chủ yếu bởi nguồn nguyên liệu ban đầu được sử dụng (Allwin và cs., 2015).

3.2. Hàm lượng khoáng và hàm lượng protein còn lại trong vỏ tôm thẻ chân trắng tươi và vỏ tôm thẻ chân trắng đông lạnh

Hàm lượng khoáng và protein còn lại trong vỏ tôm thẻ tươi và vỏ tôm thẻ đông lạnh sau khi xử lý trong HCl và NaOH được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Hàm lượng khoáng và protein còn lại trong nguyên liệu vỏ tôm thẻ chân trắng tươi và đông lạnh sau khi xử lý trong HCl và NaOH

Mẫu	Hàm lượng (%)	
	Khoáng	Protein
Vỏ tôm tươi	0,517±0,04	3,47±0,44
Vỏ tôm đông lạnh	0,463±0,03	3,16±0,11

(Ghi chú: số liệu được biểu thị dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn với $n = 3$).

Kết quả từ Bảng 2 cho thấy, sau khi xử lý trong dung dịch HCl 3% thì cả hai mẫu nguyên liệu đều có hàm lượng khoáng giảm thấp hơn 1% (0,517% đối với mẫu tươi và 0,463%

đối với mẫu đông lạnh). Theo Trần Thị Luyến (2006) hàm lượng khoáng trong nguyên liệu chủ yếu là muối của Ca^{2+} , vì vậy khi vỏ tôm được ngâm trong dung dịch HCl sẽ xảy ra phản ứng giữa ion Ca^{2+} và ion Cl^- tạo thành muối CaCl_2 hòa tan trong dung dịch ngâm và dễ dàng bị loại bỏ trong quá trình rửa trung tính, dẫn đến hàm lượng khoáng trong nguyên liệu giảm xuống thấp hơn 1%. Cả hai mẫu sau khi xử lý trong HCl xong thì rửa đến pH trung tính và tiến hành xử lý trong NaOH 4% nhằm khử protein có trong nguyên liệu. Cả hai mẫu sau khi xử lý trong NaOH 4% cho hiệu quả khử protein khá tốt, hàm lượng protein còn lại trong nguyên liệu tương ứng là 3,16% và 3,47%. Đối với vỏ tôm thẻ chân trắng trong nghiên cứu của Phạm Thị Đan Phượng và Trang Sĩ Trung (2012) cho thấy rằng nồng độ HCl thích hợp để khử khoáng là 4% trong 12 giờ, hàm lượng khoáng còn lại là 0,93%. Lertsutthiwong và cs. (2002) cũng đã sử dụng NaOH có nồng độ 4% để khử protein có trong vỏ tôm thẻ chân trắng trong 21 giờ, hàm lượng protein giảm từ 27,7% xuống còn 0,8%. Trong nghiên cứu của Allwin và cs. 2015 cũng đã tiến hành khử khoáng vỏ tôm thẻ chân trắng bằng HCl (1,5N, 1 giờ) và sử dụng NaOH (3%) để khử protein trong 30 phút ở 100°C. Trong nghiên cứu chiết rút chitin, chitosan từ vỏ tôm của Rao và Steven (2005) cũng đã sử dụng HCl (4%, 50 °C, 4 giờ) để khử khoáng và NaOH (4%, 60 °C, 16 giờ) để khử protein và cho kết quả tốt với hàm lượng khoáng là 0,07% và protein thấp hơn 0,95%.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH và thời gian xử lý đến độ deacetyl hóa của chitosan chiết rút từ vỏ tôm thẻ chân trắng tươi và vỏ tôm thẻ chân trắng đông lạnh

Độ deacetyl hóa của chitosan chiết rút từ vỏ tôm thẻ chân trắng tươi và đông lạnh sau khi xử lý trong NaOH ở các nồng độ và thời gian xử lý khác nhau được ghi nhận ở Bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH và thời gian xử lý đến độ deacetyl hóa của chitosan chiết rút từ vỏ tôm thẻ chân trắng tươi và đông lạnh

Mẫu	Nồng độ NaOH (%)	Thời gian (giờ)	Độ deacetyl hóa (%)	
			Vỏ tôm tươi	Vỏ tôm đông lạnh
1	30	20	52,5±0,962 ^{Aa}	53,9±1,14 ^{Aa}
2	30	24	60,9±0,820 ^{Abc}	60,8±2,85 ^{Ab}
3	30	28	64,1±1,11 ^{Ac}	65,2±1,14 ^{Ac}
4	40	20	57,9±1,18 ^{Bb}	60,4±1,14 ^{Ab}
5	40	24	80,5±2,28 ^{Ae}	78,9±2,28 ^{Bd}
6	40	28	82,8±0,099 ^{Ae}	78,5±0,566 ^{Bd}
7	50	20	71,5±1,42 ^{Ad}	68,8±0,573 ^{Bc}
8	50	24	89,2±2,74^{Af}	90,1±2,28^{Ae}
9	50	28	91,2±3,17 ^{Af}	91,8±2,28 ^{Ae}

(Ghi chú: những chữ cái (a, b, c) khác nhau trong cùng một cột và những chữ cái (A, B) khác nhau trong cùng một hàng biểu thị sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức độ tin cậy 95%. Số liệu được biểu thị dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn với n = 3).

Dựa vào Bảng 3 có thể thấy được rằng, độ deacetyl của cả hai mẫu đều phụ thuộc nhiều vào nồng độ NaOH sử dụng và thời gian xử lý. Khi tăng đồng thời nồng độ NaOH từ 30% đến 50% và thời gian xử lý từ 20 giờ đến 28 giờ thì độ deacetyl hóa của cả hai mẫu đều tăng từ 52,5% lên 91,2% đối với mẫu tôm tươi và từ 53,9% lên 91,8% đối với mẫu tôm đông lạnh. Nguyên nhân là do dưới tác dụng của nhiệt độ và NaOH đậm đặc, nhóm $-\text{NHCOCH}_3$ có trong chitin sẽ chuyển thành nhóm $-\text{NH}_2$ và loại bỏ nhóm acetyl ($-\text{CO}-\text{CH}_3$) tạo thành chitosan tương thích (Trần Thị Luyến, 2006). Nồng độ NaOH càng lớn và thời gian deacetyl càng dài thì độ deacetyl hóa càng cao nhưng càng về cuối quá trình thì khả năng loại nhóm acetyl càng

khó thực hiện nên độ deacetyl hóa tăng chậm lại. Sở dĩ như vậy là do các nhóm acetyl của chitin còn liên kết với các hợp phần khác có trong vỏ nên rất khó để tách ra nên cần sử dụng NaOH có nồng độ cao hơn và nhiệt độ cao hơn (Hargono & Djaeni, 2003). Tuy nhiên, chất lượng của chitosan bị ảnh hưởng khi nguyên liệu được xử lý hóa chất có nồng độ quá cao và trong thời gian dài (Phạm Thị Đan Phượng & Trang Sĩ Trung, 2012; Ahmad và cs., 2016). Trong cùng một nồng độ và thời gian xử lý độ deacetyl hóa của mẫu tươi và mẫu đông lạnh không khác biệt đáng kể. Theo kết quả trên, nồng độ NaOH và thời gian deacetyl hóa thích hợp là 50% và 24 giờ cho cả hai mẫu có độ deacetyl hóa cao (89,24% đối với mẫu tươi và 90,14% đối với mẫu đông lạnh), đạt yêu cầu đối với sản phẩm chitosan. Tương tự với công bố của Lertsutthiwong và cs. (2002), độ deacetyl hóa đạt 88% khi vỏ tôm được xử lý trong NaOH 50% ở 40°C trong 72 giờ. Rao và Steven (2005) tiến hành deacetyl vỏ tôm bằng NaOH (50%, 50 °C, 48 giờ) với độ deacetyl đạt 86,1%. Độ deacetyl hóa của chitosan đạt từ 56% trở lên thì quá trình deacetyl hóa đã hoàn thành (No và Lee, 1995). Như vậy, chế độ deacetyl hóa cho hiệu quả tốt nhất trong thí nghiệm này là sử dụng dung dịch NaOH có nồng độ 50% và deacetyl trong 24 giờ và các thông số này được sử dụng để tiến hành bố trí thí nghiệm tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của thời gian sấy đến hiệu suất thu hồi, ẩm độ và độ nhớt của chitosan chiết rút từ vỏ tôm thẻ chân trắng tươi và vỏ tôm thẻ chân trắng đông lạnh

Hiệu suất thu hồi, ẩm độ và độ nhớt của chitosan chiết rút từ vỏ tôm thẻ chân trắng tươi và vỏ tôm thẻ chân trắng đông lạnh được tổng hợp trong Bảng 4.

Bảng 4. Hiệu suất thu hồi, ẩm độ và độ nhớt của chitosan chiết rút từ vỏ tôm thẻ chân trắng tươi và vỏ tôm thẻ chân trắng đông lạnh

Mẫu vỏ tôm thẻ chân trắng tươi			
Thời gian (giờ)	Độ nhớt (mPas)	Ẩm độ (%)	Hiệu suất (%)
2	34,7±0,438 ^b	14,1±0,580 ^c	26,7±0,078 ^c
4	37,3±0,764^c	9,37±0,219^b	25,1±0,148^b
6	34,0±0,424 ^b	6,85±0,283 ^a	24,7±0,247 ^{ab}
8	32,3±0,113 ^a	6,09±0,226 ^a	24,4±0,233 ^a
Mẫu vỏ tôm thẻ chân trắng đông lạnh			
Thời gian (giờ)	Độ nhớt (mPas)	Ẩm độ (%)	Hiệu suất (%)
2	40,8±0,219 ^{bc}	11,5±0,368 ^c	27,3±0,849 ^c
4	42,7±1,209^c	8,96±0,156^b	25,6±0,233^b
6	39,4±0,672 ^{ab}	6,98±0,099 ^a	25,1±0,099 ^{ab}
8	38,5±0,325 ^a	6,42±0,438 ^a	24,1±0,460 ^a

(Ghi chú: những chữ cái (a, b, c) khác nhau trong cùng một cột biểu thị sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức độ tin cậy 95%. Số liệu được biểu thị dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn với n=3).

Dựa vào kết quả phân tích từ Bảng 4 cho thấy hàm lượng ẩm và hiệu suất thu hồi của cả hai mẫu tươi và đông lạnh đều không khác biệt đáng kể. Khi tăng thời gian sấy thì ẩm độ và hiệu suất thu hồi của cả hai mẫu đều giảm. Sau 2 giờ sấy, mẫu chitosan từ vỏ tôm tươi và đông lạnh đều cho ẩm độ và hiệu suất thu hồi cao nhất lần lượt là 14,1% và 26,7% (mẫu tươi), 11,5% và 27,3% (mẫu đông lạnh). Khi thời gian sấy tăng dần (6 giờ lên 8 giờ) thì hàm lượng ẩm và hiệu suất thu hồi trong sản phẩm giảm dần nhưng không đáng kể, thấp nhất là 6,09% và 24,4% đối với mẫu tươi và 6,42% và 24,1% đối với mẫu đông lạnh. Do sấy là quá trình dùng nhiệt năng làm bốc hơi nước ra khỏi nguyên liệu nên khi thời gian sấy càng tăng sẽ làm cho nước trong nguyên liệu mất càng nhiều nên độ ẩm và hiệu suất thu hồi giảm. Chitosan thương mại phải có hàm lượng ẩm thấp hơn 10% (Li và cs., 1992).

Độ nhớt là một nhân tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng của chitosan (Toan, 2009). Độ nhớt của chitosan ở cả hai mẫu tươi và đông lạnh khi sấy ở nhiệt độ 60°C trong các thời gian khác nhau có sự thay đổi. Khi tăng thời gian sấy thêm 2 giờ (từ 2 giờ lên 4 giờ) thì độ nhớt của cả hai mẫu đồng loạt tăng lên và cũng đạt cao nhất là 37,3 mPas đối với mẫu tươi và 42,7 mPas đối với mẫu đông lạnh. Nhưng khi tiếp tục tăng thời gian sấy thêm 2 giờ nữa (từ 4 giờ lên 6 giờ và 6 giờ lên 8 giờ) thì độ nhớt của cả hai mẫu bắt đầu giảm và đạt thấp nhất đối với mẫu tươi là 32,3 mPas và mẫu đông lạnh là 38,5 mPas. Nguyên nhân có sự thay đổi này là do cấu trúc bên trong phân tử chitosan dưới tác dụng của nhiệt độ bị biến tính làm cho độ nhớt giảm (Toan và cs., 2006). Bên cạnh đó, độ nhớt giữa mẫu tươi và mẫu đông lạnh có sự khác biệt ở cùng một thời gian sấy. Khi sấy ở cùng nhiệt độ là 60°C trong thời gian 2 giờ mẫu đông lạnh có độ nhớt cao hơn (40,8%) so với mẫu tươi (34,7%) và khi tăng thời gian sấy, độ nhớt của cả hai mẫu vẫn có sự khác biệt. Quá trình khử khoáng và khử protein càng hiệu quả thì độ nhớt của chitosan càng được nâng cao (Toan, 2009). Mẫu vỏ tôm đông lạnh dưới tác động của nhiệt độ thấp làm mềm và dẫn mạch protein, các hợp chất vô cơ cũng như hàm lượng lipid cũng bị phân giải một phần nên quá trình khử khoáng và khử protein được nâng cao dẫn đến độ nhớt của chitosan chiết rút từ vỏ tôm đông lạnh cao hơn chitosan chiết rút từ vỏ tôm tươi. Ahmad và cs. (2016) cũng chọn mức nhiệt độ 60°C để sấy sản phẩm chitosan từ vỏ tôm sú trong 4 giờ và đạt ẩm độ là 7,3%. Từ kết quả nghiên cứu, có thể chọn thời gian sấy chitosan từ vỏ tôm thể tươi và vỏ tôm thể đông lạnh ở mức 4 giờ, nhiệt độ 60°C sẽ cho sản phẩm đạt ẩm độ cho phép của chitosan thương phẩm và có hiệu suất thu hồi, độ nhớt là cao nhất.

3.5. So sánh chất lượng chitosan từ vỏ tôm thể tươi, vỏ tôm thể đông lạnh và chitosan thương mại trên thị trường

Sự khác biệt về mặt chất lượng của chitosan từ vỏ tôm thể tươi, vỏ tôm thể đông lạnh và chitosan thương mại được thể hiện ở Bảng 5.

Độ nhớt là chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng của chitosan. Từ kết quả thí nghiệm cho thấy, độ deacetyl của cả hai mẫu vỏ tôm tươi và vỏ tôm đông lạnh đều tương đương mẫu chitosan của thị trường nhưng độ nhớt cao hơn mẫu chitosan thương mại. Độ nhớt có sự chênh lệch giữa các mẫu với 30,1 mPas đối với chitosan thương mại, 37,3 mPas đối với chitosan từ vỏ tôm tươi và 42,7 mPas đối với chitosan từ vỏ tôm đông lạnh.

Bảng 5. Kết quả so sánh chitosan từ vỏ tôm thể tươi, vỏ tôm thể đông lạnh và chitosan thương mại trên thị trường

Chỉ tiêu	Chitosan thương mại	Chitosan từ vỏ tươi	Chitosan từ vỏ đông lạnh
Ẩm độ (%)	17,6±1,03	9,74±0,856	9,48±0,205
Khoáng (%)	0,400±0,072	0,454±0,021	0,360±0,057
Protein (%)	39,3±0,283	45,3±3,15	42,5±0,255
Độ deacetyl (%)	95,8±1,14	89,2±2,74	90,1±2,28
Độ nhớt (mPas)	30,1±1,07	37,3±0,764	42,7±1,21

(Ghi chú: số liệu được biểu thị dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn với n=3).

4. KẾT LUẬN

Hai mẫu vỏ tôm tươi và vỏ tôm đông lạnh được xử lý khử khoáng và khử protein trong HCL 3% và NaOH 4% sau đó deacetyl hóa trong NaOH 50%, thời gian 24 giờ, nhiệt độ 65°C và sấy sản phẩm trong thời gian 4 giờ, nhiệt độ 60°C thì cho chitosan có chất lượng tốt nhất. Từ kết quả nghiên cứu, có thể kết luận rằng độ deacetyl hóa của chitosan từ vỏ tôm thể chân

trắng thì không bị ảnh hưởng nhiều bởi điều kiện bảo quản nhưng độ nhớt có sự thay đổi. Độ nhớt của mẫu chitosan chiết rút từ vỏ tôm đông lạnh cao hơn mẫu chitosan từ vỏ tôm tươi.

LỜI CẢM ƠN

Đề tài này được tài trợ bởi Dự án Nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ VN14-P6 bằng nguồn vốn vay ODA từ Chính phủ Nhật Bản.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tài liệu tiếng Việt

- Nguyễn Anh Dũng và Nguyễn Tiến Thắng. (2000). *Nghiên cứu quy trình sản xuất chitin, chitosan và các dẫn xuất từ vỏ tôm phế thải ứng dụng trong nông nghiệp và y học*. Được trình bày tại Hội Nghị Khoa Học Công Nghệ Miền Trung Và Tây Nguyên.
- Hiệp hội chế biến và xuất khẩu thủy sản Việt Nam (VASEP). (2018). *Xuất khẩu tôm sang EU tăng 26% trong 7 tháng đầu năm nay*. Khai thác từ http://vasep.com.vn/Tin-Tuc/1203_52718/Xuat-khau-tom-sang-EU-tang-26-trong-7-thang-dau-nam-nay.htm
- Trần Thị Luyến. (2006). *Sản xuất các chế phẩm kỹ thuật và y dược từ phế liệu thủy sản*: NXB Nông Nghiệp. Thành phố Hồ Chí Minh.
- Phạm Thị Đan Phượng và Trang Sĩ Trung. (2012). Tính chất của chitin và chitosan từ vỏ tôm thẻ chân trắng (*Penaeus vannamei*) khử protein bằng phương pháp hóa học và sinh học. *Tạp chí Khoa học - Công nghệ Thủy sản Trường Đại học Nha Trang*, 3, 48-52.

2. Tài liệu tiếng nước ngoài

- Ahmad L. O., Permal D., Wahabi, Sabarwatil, S. H., Ramadhanl, L. O. A. N. and Rianse, U. (2016). Improved Chitosan Production from Tiger Shrimp Shell Waste (*Penaeus monodon*) by Multistage Deacetylation Method and Effect of Bleaching. *Advances in Environmental and Geological Science and Engineering*, 373-378.
- Allen, T. M. (2002). Ligand-targeted therapeutics in anticancer therapy. *Nature Reviews Cancer*, 2, 705-763.
- Allwin S. I. J., Jeyasanta K. I. and Patterson J. (2015). Extraction of chitosan from white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste and examination of its bioactive potentials. *Advances in Biological Research*, 9(6), 389-396.
- AOAC. (2012). Official methods of Analysis of AOAC International, 20th Edition, George W. Latimer, Jr (Eds), 1.
- Domard A. and Rinaudo M. (1983). Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 5, 49-52.
- Dutta P. K., Dutta J. and Tripathi V. S. (2004). Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63, 20-31
- Hargono and Djaeni, M. (2003). Utilization of chitosan prepared from shrimp shell as fat diluent. *Journal of Coastal Development*, 7(1), 31-37.
- Kim S. K., Byun H. G. and Lee E. H. (1994). Optimum Extraction Conditions of Gelatin from Fish Skins and its Physical Properties. *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 5, 547-559.
- Lertsutthiwong, P., Ng, C. H., Chandkrachang, S. and Stevens, W. F. (2002). Effect of chemical treatment on the characteristics of shrimp chitosan. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 12(1), 11-18.
- Li Q., Dunn E. T., Grandmaison E.W. and Goosen, M. F. A. (1992). Applications and properties of chitosan. *Journal of Bioactive and Compatible Polymer*, 7, 370-397.
- No, H. K., Lee, M. Y. (1995). Isolation of Chitin from Crab Shell Waste. *Journal Korean Society Food Nutrition*, 24(1), 105-113.

- Pillay K. K. and N. B. Nair. (1971). The annual reproductive cycles of *Uca annulipes*, *Portunus Pelagicus* and *Metapenaeus affinis* (Decapoda: Crustacea) from the south - west coast of India. *Marine Biology*, 11, 152-166.
- Prameela, K., Mohan, C. H. M. and Hemalatha, K. P. J. (2012). Efficient use of shrimp waste: Present and Future trends. *Applied Microbiology and Biotechnology Journal*, 93(1), 17-29.
- Rao M. S. and Stevens W. F. (2005). Chitin production by *Lactobacillus* fermentation of shrimp biowaste in a drum reactor and its chemical conversion to chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 1080-1087.
- Rinaudo M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31, 603-632.
- Toan N. V., C. H. Ng., Aye, K. N., Trang, T. S. and Stevens, W. F. (2006). Production of high-quality chitin and chitosan from preconditioned shrimp shells. *Chemical Technology Biotechnology*, 81(7), 1113-1118.
- Toan N. V. (2009). Production of Chitin and Chitosan from Partially Autolyzed Shrimp Shell Materials. *The Open Biomaterials Journal*, 1, 21-24.
- Toan N. V. (2011). Improved chitin and chitosan production from black tiger shrimp shells using salicylic acid pretreatment. *The Open Biomaterials Journal*, 3, 1-3.
- Younes I., Ghorbel-Bellaaj O., Nasri R., Chaabouni M., Rinaudo M. and Nasri M. (2012). Chitin and chitosan preparation from shrimp shells using optimized enzymatic deproteinization. *Process Biochemistry*, 4, 2032-2039.

**THE EFFECT OF SHELL STORAGE TIMES ON THE QUALITY OF
CHITOSAN FROM WHITE LEG SHRIMP
(*LITOPENAEUS VANNAMEI*)**

Le Thi Minh Thuy*, Nguyen Van Thom
Can Tho University

*Contact email: ltmthuy@ctu.edu.vn

ABSTRACT

The effect of materials storage time on the quality of chitosan extracted from white leg shrimp shells has been investigated. The quality of chitosan extracted from these materials was assessed by degree of deacetylation, viscosity, yield and moisture content. Chitosan from fresh and frozen shrimp shells deacetylated in NaOH 50% for 24 hours at 65°C obtained the highest degree of deacetylation (89.2% and 90.1%, respectively). Chitosan extracted from fresh materials after drying for 4 hours at 60°C with viscosity, yield and moisture were 37.3 mPas, 25.1% and 9.37%, respectively while chitosan from frozen materials showed 42.7 mPas, 25.6% and 8.96%. The results showed that the shrimp shell in freezing condition storage has viscosity of the chitosan increased but was not affected on degree of deacetylation, recovery yield and moisture content.

Key words: chitosan, degree of deacetylation, storage time, viscosity, white leg shrimp shells.

Received: 21st March 2019

Reviewed: 26th March 2019

Accepted: 29th March 2019