

SỞ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ TP.HCM
TRUNG TÂM THÔNG TIN VÀ THỐNG KÊ KH&CN



BÁO CÁO PHÂN TÍCH XU HƯỚNG CÔNG NGHỆ

Chuyên đề:

**XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG POLYMER
SINH HỌC TRONG CÔNG NGHIỆP THỰC PHẨM**



Biên soạn: Trung tâm Thông tin và Thống kê Khoa học và Công nghệ

Với sự cộng tác của:

- **PGS.TS. Ngô Đăng Nghĩa**

Nguyên Viện trưởng Viện sinh học và môi trường Đại học Nha Trang

- **TS. Lê Minh Hùng**

Viện Cơ điện Nông nghiệp và Công nghệ sau thu hoạch

- **TS. Hoàng Xuân Tùng**

- Trường Đại học Bách Khoa TP.HCM

TP.Hồ Chí Minh, 07/2018

MỤC LỤC

I. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG POLYMER SINH HỌC TRONG CÔNG NGHIỆP THỰC PHẨM TRÊN THẾ GIỚI VÀ TẠI VIỆT NAM. .1	
1. Khái niệm và phân loại polymer sinh học.....	1
2. Tình hình nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong bảo quản thực phẩm	9
3. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG POLYMER SINH HỌC TRONG CÔNG NGHIỆP THỰC PHẨM TRÊN CƠ SỞ SỐ LIỆU SÁNG CHẾ QUỐC TẾ	17
1. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm theo thời gian.....	17
2. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm theo quốc gia.....	18
3. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm theo các hướng nghiên cứu.....	18
4. Các đơn vị dẫn đầu sở hữu sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm	19
5. Sáng chế tiêu biểu	19
6. Kết luận.....	20
III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG POLYMER SINH HỌC TRONG CÔNG NGHIỆP THỰC PHẨM.	21
1. Các nghiên cứu về polymer sinh học tại trường Đại học Nha Trang	21
2. Ứng dụng màng polymer sinh học trong bảo quản trái cây sau thu hoạch	22
3. Nghiên cứu và ứng dụng vật liệu phân hủy sinh học trong sản xuất bao bì.....	28

XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG POLYMER SINH HỌC TRONG CÔNG NGHIỆP THỰC PHẨM

I. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG POLYMER SINH HỌC TRONG CÔNG NGHIỆP THỰC PHẨM TRÊN THẾ GIỚI VÀ TẠI VIỆT NAM.

1. Khái niệm và phân loại polymer sinh học

Polymer (hay còn gọi đại phân tử) là các phân tử được tạo thành từ các đơn vị nhỏ hơn là các monome. Polymer thường có dạng mạch thẳng với nhiều hình dạng khác nhau. Oligome có số lượng các monome ít hơn, từ 2 đến 20. Một phân tử được xem như đại phân tử khi khối lượng phân tử của nó lớn hơn 10.000 g/mol.

Polymer sinh học là các đại phân tử có nguồn gốc từ sinh vật. Khi các sinh vật đó là các động thực vật biển, ta có các polymer sinh học biển.

Các polymer sinh học được chia làm 4 nhóm chính: nucleotid, protein, carbohydrat và lipid.

Trong các loại polymer hiện nay, polymer Polysaccharide là một loại polymer đặc biệt quan trọng và có nguồn gốc từ các sinh vật biển. Trong số đó, phải kể đến các chất có nguồn gốc từ rong biển như alginat, agar và carageenan. Các polymer này có phổ ứng dụng rất rộng và ngày càng có ý nghĩa trong các nghiên cứu và ứng dụng thuộc lĩnh vực y sinh học và dược phẩm.

Bên cạnh các loài rong biển lớn (macroalgae), hiện nay các polysaccharide từ vi tảo biển (marine microalgae) đang được chú ý vì tính đa dạng của chúng.

Trong môi trường biển, còn một nguồn sản sinh các polysaccharide đáng chú ý nữa là vi khuẩn. Các polysaccharide ngoại bào từ vi khuẩn (microbial exopolysaccharides) đang được các nhà khoa học chú ý vì số lượng phong phú các loại vi khuẩn và các chất mà chúng sinh ra để tồn tại trong những điều kiện khắc nghiệt như ở các vùng biển sâu, vùng địa cực và vùng có độ muối rất cao,...

1.1 Các polymer sinh học từ rong biển

1.1.1 Agar

Agar là một loại keo ưa nước được tách chiết từ một số loài rong biển thuộc ngành rong đỏ. Nó không tan trong nước lạnh nhưng tan trong nước nóng.

Dung dịch 1,5% agar khi làm lạnh đến khoảng nhiệt độ 32-43⁰C sẽ tạo gel và gel này sẽ nóng chảy ở 85⁰C. Agar là một polysaccharid cấu tạo từ các monome là galactose trong đó các gốc bị suphat hóa ở mức độ khác nhau.

Agar có xuất xứ từ Nhật Bản. Từ xưa đến nay, agar được sản xuất và bán dưới dạng lỏng (nóng) hoặc dạng gel (nguội). Từ thế kỷ 18, sản xuất agar được công nghiệp hóa và tạo ra sản phẩm khô, tiếng Nhật gọi là kanten. Mặc dù vậy tên gọi agar lại có xuất xứ từ Mã Lai. Các nước nói tiếng Pháp và Bồ Đào Nha gọi là gelose.

➤ Cấu trúc Agar

Hiện nay, người ta đã xác nhận được agar cấu tạo từ hai phân đoạn, agarose và agaropectin. Sau đây ta sẽ xét chi tiết cấu trúc của từng phân đoạn.

- **Agarose**

- Agarose có cấu tạo mạch thẳng bởi các gốc β -D-galactopyranose nối với 3,6-anhydro-L-galactose qua các liên kết 1-3 và liên kết 1-4. Hai monome này liên kết luân phiên với nhau. Độ bền của các liên kết 1-3 và 1-4 khác nhau đối với các tác nhân enzym và hóa học.

- Liên kết 1,3 α dễ bị phân cắt bởi các enzym và tạo thành các neoagarobiose. Trong khi đó các liên kết 1,4 β dễ bị phân cắt bởi acid và tạo ra các agarobiose. Khối lượng phân tử của agarose khi chưa phân cắt khoảng 120.000 Dalton tương ứng 800 gốc đường đơn hexose.

- **Agaropectin**

Agaropectin là phân đoạn có khả năng tạo gel yếu trong nước.

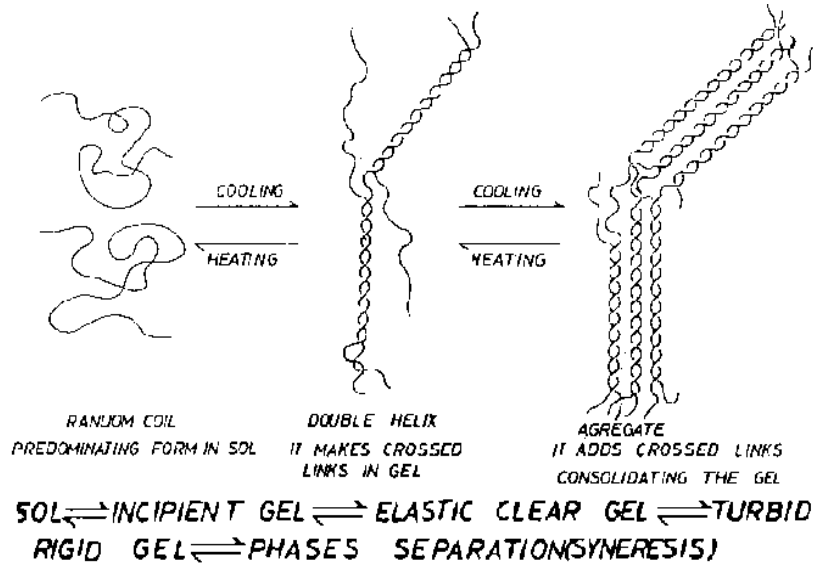
Cho đến nay, chưa xác định hoàn toàn cấu trúc của nó. Người ta cho rằng nó được tạo bởi liên kết luân phiên giữa D-galactose và L-galactose và tất cả các nhóm phân cực tìm thấy trong phân tử agar.

Các gốc L-galactose-6-sulfate và D-galactose-4-sulfate là các gốc chứa sulfate chủ yếu của agar. Tồn tại một lượng nhỏ 3,6-anhydro-L-galactose. Các lượng nhỏ này phụ thuộc vào nguồn gốc rong, mùa vụ và phương pháp tách chiết.

➤ **Tính chất Agar**

Agar có các tính chất quan trọng sau:

- Agar là loại polymer sinh học có khả năng tạo gel lớn nhất trong môi trường nước và cho gel chắc hơn các loại polymer khác với cùng nồng độ.
- Agar có khả năng tạo gel với môi trường nước mà không cần thêm bất kỳ tác nhân tạo gel nào. Đây là điểm khác biệt căn bản của agar.
- Gel agar có thể tồn tại trong một dải rộng của pH từ 5 đến 8.
- Agar có độ bền nhiệt cao, cho phép chịu được chế độ thanh trùng trên 100⁰C.
- Dung dịch 1,5% agar tạo gel ở nhiệt độ từ 32 đến 43⁰C và nóng chảy ở 85⁰C. Đây là tính chất duy nhất của agar so với các chất tạo gel khác.
- Gel agar không có mùi vị lạ và không cần dùng các ion tạo gel có vị gắt như kali, canxi.
- Agar có tính cố định mùi của thực phẩm lâu dài trên gel nên nó có tính tương thích mùi và làm dậy mùi thực phẩm pha vào.
- Gel agar có tính thuận nghịch rất tốt khi làm đông và đun nóng chảy nhiều lần mà vẫn giữ được tính chất.
- Gel agar trong suốt, dễ nhuộm màu do đó có thể làm màu cho thực phẩm.
- Gel agar ổn định, không kết tủa khi có mặt các ion dương.



Hình 1: Quá trình tạo gel thuận nghịch của agar

➤ Ứng dụng của agar

Agar là loại keo rong biển được dùng làm thực phẩm sớm nhất. Agar được cơ quan Quản lý thực phẩm và dược phẩm Hoa Kỳ, FDA xếp vào loại thực phẩm an toàn (GRAS, Generally Recognised as Safe) và được FAO/WHO Codex Alimentarius cho phép dùng trong công nghiệp thực phẩm.

Trong công nghiệp thực phẩm:

- Agar dùng làm tác nhân tạo gel, chất ổn định và tạo độ nhớt. Nó được dùng như chất phụ gia chứ không phải chất dinh dưỡng.

Agar thường dùng trong các loại thực phẩm như jelly, kẹo, nhân kẹo, tạo độ quánh cho mút dẻo, kẹo chocolat, chế biến thịt (ví dụ: trộn vào xúc xích để giảm chất béo),....

1.1.2. Alginat

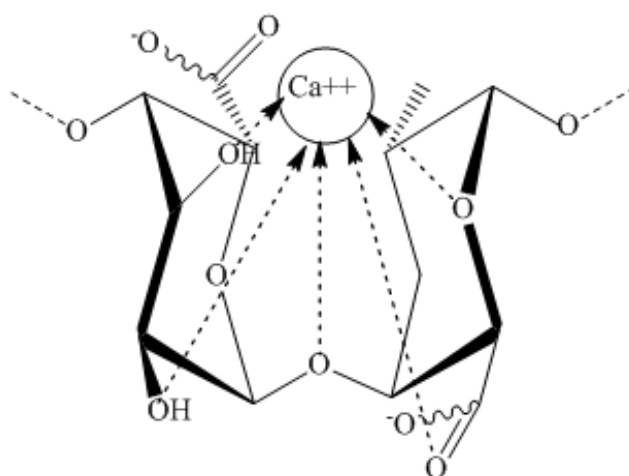
Alginat là một polysaccharide được phát hiện lần đầu tiên do một nhà hóa học người Anh là E.C.C. Stanford vào năm 1881 và tồn tại trong thành phần cấu trúc của rong nâu và trong các nang polysaccharide của vi khuẩn, alginat có phân bố rộng trong tự nhiên.

Trong rong nâu, alginat có thể chiếm đến 40% khối lượng rong khô và có chức năng tạo độ chắc, độ mềm mại cho cây rong. Các ứng dụng chủ yếu của alginat dựa trên tính chất tạo gel, tạo độ nhớt cho dung dịch, tạo ổn định và khả năng giữ nước.

➤ Cấu trúc alginat

Do cấu trúc phân tử gồm các block khác nhau nên khi cho vào dung dịch có chứa các ion hóa trị hai, alginat sẽ tạo liên kết giữa các chuỗi phân tử do các cầu nối là các ion.

Các khối GGG tham gia tạo gel. Các vùng chứa khối MMMM và GMGM không tham trực tiếp liên kết với các ion sẽ tạo ra các vùng ngắt. Do đó mạng lưới gel vừa có độ bền chắc, vừa có độ mềm dẻo. Trong các ion thì ion Ca^{2+} có kích thước vừa với hốc tạo bởi 4 gốc G từ hai chuỗi phân tử alginat khác nhau. Mô hình đó gọi là mô hình vỉ trứng (Egg-box).



Hình 2: Cầu nối giữa các guluronic acid với ion canxi

➤ Ứng dụng của alginat

- Alginat được dùng trong thực phẩm để tạo độ nhớt, tạo gel và các tính chất chung của keo. Đối với ứng dụng tạo độ nhớt, alginat được dùng trong nước sốt, si-rô, kem, nhân bánh. Ứng dụng tạo gel trong các loại thực phẩm như jelly, kem, trái cây mô phỏng (reformed fruit), thức ăn cho người và gia súc. Các tính chất chung của keo được ứng dụng là kem để tạo độ mịn do làm giảm kích thước tinh thể nước đá.

- Propylen glycol alginat dùng làm chất ổn định bột trong bia hay dùng để ổn định các hạt rắn trong nước uống (thể huyền phù).

- Tính chất tạo gel của alginat là nền tảng của một ứng dụng của alginat. Đó là cố định các chất xúc tác sinh học bao gồm enzym và tế bào.

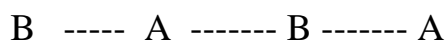
1.1.3. Carrageenan

Carrageenan là tên thương mại của một loại keo ưa nước tách chiết từ một số loài rong đỏ (Rhodophyta), trong đó chúng đóng vai trò như cellulose trong thực vật trên cạn.

Về mặt hóa học, loại keo này là các galactan có độ sulfate hóa cao. Do mức độ sulfate hóa cao, carrageenan là một polymer mang điện tích âm mạnh.

➤ Cấu trúc hoá học

Carrageenan là tên gọi chung của các polysaccharide có cấu trúc luân phiên giữa β -D-galactopyranosyl và α -D-galactopyranosyl qua các liên kết 1-3 và 1-4. Các gốc sulfate nằm ở các vị trí C2 và C4. Gốc liên kết ở vị trí C4 có dạng 2-sulfate, 2,6-disulfate, 3,6-anhydrid, 3,6-anhydrid 2-sulfate. Người ta phân ra các loại carrageenan dựa trên cấu trúc hóa học của chúng. Carrageenan có cấu trúc mạch thẳng luân phiên của hai gốc A và B, tùy theo cấu trúc của hai gốc A và B, ta có các loại carrageenan theo các tên lambda, kappa, iota, xi, theta, nu, mu.



➤ Ứng dụng của carrageenan

- Ứng dụng quan trọng nhất của carrageenan là dùng trong công nghiệp chế biến sữa:

Chỉ cần pha một lượng nhỏ, 0,01-0,05% vào các sản phẩm sữa có thể ngăn hiện tượng tách vẩn sữa (Ví dụ: trong công nghệ làm phô mai hay làm kem).

Bột cacao có thể treo lơ lửng trong sữa khi có kappa do tạo gel yếu. Bột chocolate hòa tan vào nước hay sữa, khi có mặt lambda có thể cải thiện tính ổn định và cảm giác khi uống.

- Các thực phẩm có nền là nước:

Trong bối cảnh các bệnh bò điên, bệnh chân miệng trên heo phát triển thành dịch, việc sử dụng gelatin bị hạn chế, gây nghi ngại cho người tiêu dùng nên việc sử dụng carrageenan ngày càng mang lại nhiều hứa hẹn. Gelatin có nhiều ưu điểm như tan chảy trong miệng, tạo cảm giác mịn màng, dễ giải phóng hương vị khi ăn. Tuy nhiên khi để ra ngoài từ hai đến ba ngày, nó trở nên dai và không

ngon miệng. Gel từ iota carrageenan có nhược điểm độ nóng chảy cao do khi ăn không mềm mại như gelatin.

Khi trộn carrageenan với các chất như lotus bean gum, konjac hay tinh bột có thể cải thiện tính chất của gel carrageenan. Khi chế biến các loại thức ăn tráng miệng, ăn chay, carrageenan cùng với pectin có thể thay thế cho gelatin.

- Các sản phẩm thịt:

Khi tiêm carrageenan vào thịt sẽ tạo liên kết với nước và protein, do vậy khi nấu, thịt ít bị mất nước, giữ được vẻ mềm mại. Thường tiêm dung dịch carrageenan với nước muối hay polyphosphate.

Khi chế biến các loại thịt ít chất béo, người ta dùng các keo ưa nước để cải thiện để tạo độ mềm mại và không khô cho sản phẩm, thường dùng: kappa carrageenan và muối phosphate. Các loại bánh hamburger cũng dùng carrageenan để tạo cảm giác thay chất béo trong thịt.

1.2 Các polymer sinh học có nguồn gốc động vật

1.2.1. Chitin/chitosan

Chitin có cấu trúc hóa học giống cellulose, có thể xem là một dẫn xuất của cellulose với nhóm acetamido ở cacbon số 2 và đóng vai trò là thành phần tạo nên độ cứng chắc của thành tế bào của nấm và vỏ của giáp xác. Chitin phân bố rộng rãi trong lớp vỏ của sâu bọ, giáp xác và cũng được tìm thấy ở vi sinh vật.

Chitin được tách chiết lần đầu tiên vào năm 1811 bởi nhà dược hóa học người Pháp Henri Braconnot từ nấm (Braconnot, 1811). Chitosan là dẫn xuất của chitin sau khi tách nhóm acetyl nên chitosan có các nhóm amino. Độ deacetyl của chitosan là một thông số quan trọng, đặc trưng cho tỉ lệ giữa 2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose với 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose trong phân tử chitosan.

➤ Ứng dụng của chitin/chitosan

- Tính chất của chitosan như khả năng hút nước, khả năng hấp phụ chất màu, kim loại, kết dính với chất béo, kháng khuẩn, kháng nấm, mang DNA,... phụ thuộc rất lớn vào độ deacetyl hóa. Tương tự, khả năng kháng khuẩn, kháng nấm của chitosan cao hơn ở các mẫu chitosan có độ deacetyl cao. Cụ thể, khả

năng kháng khuẩn tốt đối với chitosan có độ deacetyl trên 90%. Tuy nhiên, khả năng hút nước của chitosan thì giảm đi khi tăng độ deacetyl.

- Chitosan có khả năng ức chế nhiều chủng vi sinh vật: vi khuẩn Gram âm, vi khuẩn Gram dương và vi nấm. Khả năng ức chế vi sinh vật của chitosan phụ thuộc vào độ deacetyl, phân tử lượng. So với chitin, chitosan có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm tốt hơn vì chitosan tích điện dương ở vị trí C thứ 2 và pH nhỏ hơn 6. Chitosan có độ deacetyl cao trên 85% thì có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm tốt.

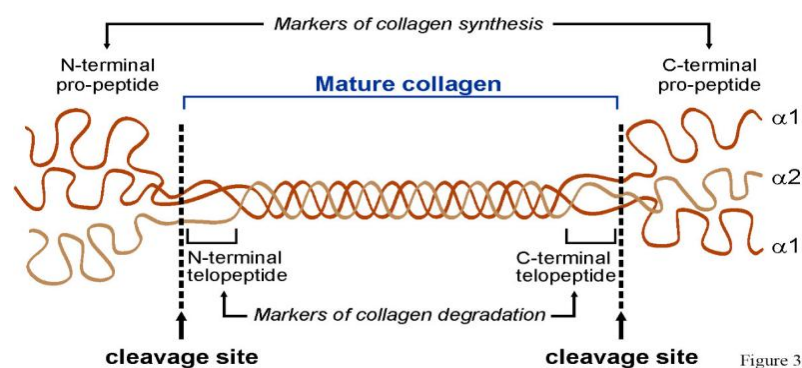
- Chitosan có khả năng tạo màng rất tốt. Tính chất cơ lý của màng chitosan như độ chịu kéo, độ rắn, độ ngấm nước phụ thuộc nhiều vào phân tử lượng và độ deacetyl hóa của chitosan. Chitosan độ deacetyl cao có ứng suất kéo và độ giãn dài giới hạn cao hơn màng chitosan độ deacetyl thấp, tuy nhiên chúng có độ trương nở thấp hơn. Ngoài ra, tính chất độ rắn của màng chitosan phụ thuộc rất nhiều vào dung môi sử dụng.

1.2.2. Collagen/Gelatin

Collagen là loại protein có nhiều nhất trong động vật có xương sống và chiếm tới 30% protein của cơ thể. Cấu trúc collagen đã được nghiên cứu trong nhiều thập niên và được xác nhận tính chất đều đặn trong cấu trúc vào thập niên 1930. Từ đó có nhiều nghiên cứu được tiến hành bao gồm các nhà hoá học được giải Nobel như Pauling, Crick.

➤ Cấu trúc

Gelatin là sản phẩm thủy phân một phần collagen, hòa tan được trong nước. Khi thủy phân sâu hơn, ta thu được collagen thủy phân.



Hình 3: Cấu trúc collagen

➤ Ứng dụng

Gelatin là phụ gia thực phẩm lý tưởng đối với nhiều loại thực phẩm vì không có vị lạ với các tính chất duy nhất như tạo nhũ tương, liên kết, ổn định và tạo gel. Gelatin dùng làm chất ổn định bột trong các sản phẩm kem, đồ tráng miệng.

Collagen thủy phân dùng trong thực phẩm chức năng có công dụng bổ sung các peptide cho quá trình tái tạo collagen trên da, xương, khớp.

2. Tình hình nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong bảo quản thực phẩm

2.1. Thực phẩm

Phụ gia thực phẩm có vai trò lớn trong chế biến thực phẩm bởi đã tạo được nhiều sản phẩm phù hợp với sở thích và khẩu vị của người tiêu dùng, giữ được chất lượng toàn vẹn của thực phẩm cho đến khi sử dụng, tạo được sự dễ dàng trong sản xuất, chế biến thực phẩm và tăng giá trị thương phẩm hấp dẫn trên thị trường, kéo dài thời gian sử dụng của thực phẩm. Lợi ích từ việc sử dụng phụ gia trong chế biến thực phẩm đem lại là rất lớn, việc sử dụng phụ gia trong chế biến, bảo quản thực phẩm là một việc cần thiết. Tuy nhiên, nếu sử dụng phụ gia không đúng quy định có thể gây ngộ độc cấp tính nếu liều lượng dùng quá giới hạn cho phép nhiều lần; gây ngộ độc mạn tính nếu dùng với thời gian kéo dài, liên tục với liều thấp hơn, nguy cơ gây hình thành khối u, ung thư, đột biến gen, quái thai, làm ảnh hưởng tới chất lượng thực phẩm. Chính vì vậy việc sử dụng phụ gia phải tuân thủ các quy định hiện hành.

Trên thị trường hiện nay có hơn 2.300 loại phụ gia thực phẩm được phép sử dụng, chúng được tạo nên từ các hợp chất hóa học, đồng thời phụ gia thực phẩm được phân làm hai loại là phụ gia tự nhiên và phụ gia tổng hợp bao gồm phẩm màu, chất bảo quản, chất chống oxy hoá, chất tạo vị ngọt, chất nhũ hoá, chất ổn định, chất làm đặc và tạo gel, các chất điều vị và điều hương.

Các cơ sở kinh doanh, chế biến thực phẩm ở nước ta hầu hết sản xuất sản phẩm truyền thống ở quy mô nhỏ lẻ, cá thể hoặc hộ gia đình nên việc sử dụng phụ gia thực phẩm rất khó kiểm soát. Tình trạng vi phạm các quy định về sử

dụng phụ gia trong chế biến thực phẩm, kể cả sử dụng phẩm màu công nghiệp cũng như các phụ gia ngoài danh mục Bộ Y tế cho phép diễn ra khá phổ biến và đã được cảnh báo trong nhiều năm ở nhiều địa phương. Đây là vấn đề quan trọng cần phải được quan tâm bởi tác hại do sử dụng phụ gia sai quy định đối với sức khỏe thường không xảy ra cấp tính, rầm rộ và nguy kịch mà diễn biến lâu dài do tích lũy trong cơ thể, các biểu hiện lâm sàng âm thầm nên không được quan tâm chú ý. Bên cạnh đó, việc sử dụng phụ gia thực phẩm không đúng liều lượng, chủng loại, nhất là các phụ gia nằm ngoài danh mục cho phép sẽ gây những hậu quả lớn cho sức khỏe người dân.

Hiện nay, để đảm bảo chất lượng thực phẩm và nhu cầu sức khỏe ngày càng cao của con người. Các nhà khoa học đã nghiên cứu và đưa ra nhiều chất tự nhiên có nguồn gốc sinh học làm phụ gia trong chế biến và bảo quản thực phẩm. Có thể nói polymer sinh học được xem là hướng đi mới và đáp ứng được các vấn đề trên. Polymer sinh học có nhiều ứng dụng đa dạng trong thực phẩm như: tăng giá trị dinh dưỡng, cải thiện mùi vị và màu sắc của sản phẩm, bảo quản thực phẩm, lương thực làm thay đổi cấu trúc thực phẩm theo nhu cầu con người.

2.2. Bảo quản lương thực và nông sản

Trên thế giới việc nghiên cứu và ứng dụng phương pháp bảo quản bọc màng bán thấm (wax coating) đã được thực hiện trên rất nhiều loại quả...cách đây hơn 800 năm.

Họ quả citrus là loại quả đầu tiên đã được ứng dụng bao màng bán thấm (coating) theo phương pháp nhúng (Platenius, năm 1939).

Hiện nay trên thế giới có nhiều nhà sản xuất với rất nhiều công thức pha chế khác nhau tùy thuộc vào mục đích áp dụng và chủng loại rau quả mà cần tới các loại màng khác nhau. Các loại màng này đã được chấp nhận sử dụng ở nhiều nước trên thế giới.

Thực trạng vấn đề bảo quản trái cây ở Việt Nam hiện nay chỉ có một số doanh nghiệp lớn và các siêu thị có phương thức tồn trữ trái cây ở nhiệt độ lạnh. Còn lại, đa số các vựa thu mua trái cây cũng như nông dân đều thu hoạch và bán trái cây theo tập quán, không chú trọng tới công tác bảo quản sau thu hoạch. Điều

này gây ảnh hưởng không nhỏ đến chất lượng sản phẩm và hiệu quả kinh tế. Tình trạng sử dụng hóa chất rẻ tiền không nguồn gốc, các chất độc như thuốc trừ sâu, thuốc trừ cỏ, thuốc kích thích tăng trưởng pha trộn vô tội vạ, liều lượng tùy ý làm bùng phát các vụ ngộ độc thực phẩm, ảnh hưởng lớn tới sức khỏe con người.

Để giảm thiểu các nguy hại do hóa chất gây ra, ngày nay khoa học đang hướng tới các kỹ thuật bảo quản ít tác động trực tiếp tới rau quả như sử dụng các loại bao bì, các kỹ thuật bao gói CA, MA (MAP). Xu hướng sử dụng các chế phẩm màng sinh học từ tự nhiên không gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người vừa tiện dụng, tạo độ bóng cho trái, giữ ẩm, giảm khả năng thoát hơi nước và giảm cường độ hô hấp, duy trì trái tươi lâu hơn, kéo dài thời gian bảo quản và giữ được chất lượng trái là một trong những phương pháp bảo quản được khuyến khích nghiên cứu và áp dụng.



Hình 4: Một số hình ảnh trái cây được bảo quản bằng màng sinh học

Các vật liệu thường được sử dụng để bọc hoa quả là sáp ong, nhựa cánh kiến, sáp paraffin, cellulose, chitin và chitosan. Đặc điểm của các lớp phủ này thường là trong suốt, không có độc tính thực vật, không màu, không mùi, có tác dụng bảo quản hiệu quả đối với nhiều loại hoa quả.

a. Màng bán thấm BQE -15

Đây là sản phẩm do bộ môn Bảo quản sau thu hoạch (Viện cơ điện Nông nghiệp và Công nghệ sau thu hoạch) nghiên cứu. BQE –15 là hỗn hợp dung môi hữu cơ và thuốc chống nấm được kết hợp với nhau dưới dạng một dung dịch lỏng dùng để bảo quản các loại quả thuộc họ Citrus (cam, chanh, quýt, bưởi) và một số loại rau ăn quả như cà chua. Lớp màng mỏng bằng Parafine hữu cơ có tác dụng vừa làm bóng mặt quả, tăng thêm độ hấp dẫn của mã quả, vừa có tác dụng

ngăn sự bốc hơi nước giảm sự hao hụt khối lượng trong suốt quá trình bảo quản. Thuốc chống nấm được phối trộn với paraffine có tác dụng ngăn ngừa sự xâm nhiễm và gây hại của nấm bệnh nhưng hoàn toàn không độc hại với con người khi sử dụng. Bắt đầu từ vụ cam năm 2005, Viện đã phối hợp với nhiều địa phương trồng cam lớn ở miền Bắc như công ty rau quả 19-5 (Nghệ An), NT Cao Phong (Hoà Bình), Hội ND tỉnh Hà Giang (vùng cam Bắc Quang- Hà Giang) xây dựng nhiều mô hình thử nghiệm cho kết quả rất tốt, cam bảo quản được trên 2 tháng, kéo dài tới sau Tết Nguyên Đán, bán được giá cao hơn lúc chính vụ gấp 2-3 lần, thậm chí gấp 4-5 lần mà tỷ lệ hư thối chỉ khoảng 2-3% so với bảo quản bằng các hóa chất độc hại của TQ là 15%. Đánh giá của nông dân nhiều nơi khi sử dụng chế phẩm BQE – 15 là công nghệ đơn giản, dễ làm, chi phí thấp (200-300 đồng/kg cam bảo quản) mà hiệu quả lại cao nên hiện nay rất nhiều người đã bắt đầu triển khai bảo quản theo phương pháp này.

b. Sử dụng màng Chitosan:

Đây là sản phẩm và quy trình công nghệ do các cán bộ khoa học của Viện nghiên cứu cây ăn quả miền Nam và Viện nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Sinh học (Trường Đại học Cần Thơ) nghiên cứu thành công trong việc bảo quản các loại quả tươi sau thu hoạch. Chitosan được chiết xuất từ vỏ tôm thành một dạng dung môi lỏng có tác dụng tạo thành màng mỏng phủ trên bề mặt vỏ quả nhằm ngăn chặn sự mất nước và xâm nhập của nấm bệnh. Với xoài, các tác giả khuyến cáo nên xử lý trái sau khi đã rửa sạch qua nước nóng 48-50°C trong 5-10 phút để ngăn ngừa bệnh thán thư và ruồi đục trái, sau đó nhúng vào dung dịch Chitosan và bảo quản ở nhiệt độ lạnh 10-12°C thì sẽ lưu giữ được quả trong 4 tuần, thậm chí tới 6 tuần để có thể vận chuyển đi xa an toàn. Với cam quýt, đặc biệt là trái quýt đường Lai Vung (Đồng Tháp) các tác giả khuyến cáo quy trình bảo quản trái bằng cách bao màng Chitosan ở nồng độ 0,25% kết hợp với bao Polyethylene (PE) có đục 5 lỗ với đường kính 1 mm được ghép mí bằng máy ép và bảo quản ở nhiệt độ lạnh 12 °C có thể bảo quản được tới 8 tuần.

c. Chế phẩm Citrashine:

Chế phẩm Citrashine là hỗn hợp gồm chất nhựa tự nhiên. Khi khô tạo màng mỏng trên trái, có nhiệm vụ giữ khí CO₂ trên mặt trái làm giảm cường độ hô hấp và giảm sự thoát hơi nước giúp cho trái được bảo quản tươi lâu hơn.

- Dạng thể sữa bán lỏng
- Thành phần chính gồm: Nhựa thiên nhiên shellac, acid béo, polyethylene casein, ammonium hydroxide, nước.
- pH= 9-9,6
- Hiện viện cơ điện nông nghiệp và công nghệ sau thu hoạch đã sản xuất được các chế phẩm bảo quản quả có múi có tên thương mại là CEFORES® - CP092, chế phẩm bảo quản hoa quả CEFORES® - CP093.

Hiện VIAEP đã sản xuất được các chế phẩm bảo quản quả có múi có tên thương mại là CEFORES® - CP092, chế phẩm bảo quản hoa quả CEFORES® - CP093.

2.3. Bao bì thực phẩm

Sự phát triển của các loại nhựa có nguồn gốc từ nguyên liệu hóa thạch - dầu mỏ là một trong những phát minh có ứng dụng đột phá của thế kỷ trước. Với những đặc điểm ưu việt trong sản xuất, tính chất cơ học và đặc biệt giá thành rẻ đã làm cho chúng trở thành nguyên liệu phổ biến không chỉ trong cuộc sống hàng ngày mà còn trong các ứng dụng kỹ thuật cao.

Bao bì nhựa với sự phong phú về chủng loại và đa dạng về tính chất đã có mặt khắp mọi lĩnh vực của cuộc sống. Hiện nay, mỗi năm thế giới sử dụng 350-400 triệu tấn nhựa trong đó bao bì nhựa được dùng rất phổ biến ở nhiều quốc gia trên thế giới. Những bao bì dạng hộp nhựa, chai nhựa, túi xách nhựa - ni lông được sản xuất từ polymer có nguồn gốc từ dầu mỏ như PE, PP, PET,... luôn có mặt trong đời sống như thực phẩm, dược phẩm và các ngành công nghiệp khác.

Tại Việt Nam từ các số liệu cho thấy, nhu cầu sử dụng bao bì nhựa ở nước ta hiện nay là rất lớn. Nó đã trở thành một thứ thói quen không thể thiếu, “ăn sâu” vào hoạt động mua bán của nhiều người. Từ những mặt hàng bình dân và

phổ thông nhất, đến những vật dụng công nghiệp đều có thể được chứa đựng trong bao bì nhựa phù hợp.

Tuy nhiên, chính từ sự phát triển mạnh mẽ trên thị trường và những ưu điểm của nhựa khi trở thành chất thải sẽ gây ra nhiều vấn đề nan giải liên quan đến môi trường cần phải giải quyết. Rác thải nhựa đang gây sức ép lớn đến môi trường. Trong khi đó, nhu cầu sử dụng các sản phẩm từ nhựa vẫn rất lớn.

Trên 300 triệu tấn nhựa/năm trên toàn thế giới được sản xuất, trong đó một nửa được dùng để thiết kế những sản phẩm dùng một lần như túi mua sắm, ly và ống hút, theo Liên minh Bảo tồn Thiên nhiên Quốc tế (IUCN). Theo một khảo sát của cơ quan môi trường, trung bình một người Việt Nam trong một năm (2016 - 2017) sử dụng ít nhất 45 kg các sản phẩm có nguồn gốc từ nhựa trong đó 40% là nhựa cho bao bì (khoảng 16% không thu hồi được còn lại thải ra môi trường).

Sự ô nhiễm môi trường do các sản phẩm từ bao bì nhựa như các hộp chai lọ và đặc biệt là túi nilong đã trở thành một vấn đề nghiêm trọng và cấp thiết do chúng thuộc loại khó thu hồi, xử lý khó phân hủy và mang lại các vấn đề nan giải trong quản lý môi trường ở hầu hết các quốc gia đang phát triển, trong đó có Việt Nam. Nhiều quốc gia đã bổ sung các điều luật trong luật pháp đối với các sản phẩm có nguồn gốc polymer.

Việt Nam tăng cường các giải pháp để bảo vệ môi trường và biến đổi khí hậu trong thời gian qua đã và đang đặt ra nhiều thách thức cho các doanh nghiệp ngành nhựa. Buộc các doanh nghiệp này phải có các giải pháp công nghệ - kỹ thuật thân thiện môi trường trong tái chế tái sử dụng hoặc tạo sản phẩm nhựa phân hủy sinh học dùng trong dân dụng khi đưa ra thị trường. Hiện nay, nhựa phân hủy sinh học có nguồn gốc từ các nguyên liệu thay thế, có thể tái tạo đang trở nên hấp dẫn hơn khi giá thành nhựa từ nguyên liệu hóa thạch tự nhiên tăng cao và ý thức người tiêu dùng hướng về thiên nhiên và thân thiện với môi trường.

Công nghệ nhựa tự hủy sinh học đã được nghiên cứu, thử nghiệm và sử dụng thương mại trong hơn nhiều thập kỷ mặc dù cho đến nay chúng chưa thể cạnh tranh về giá cả và hiệu suất so với nhóm nguyên liệu nhựa truyền thống.

Trên thị trường hiện nay, chúng ta thấy có rất nhiều sản phẩm gắn mác “sinh học” dưới những cái tên như bao bì phân rã, tự phân hủy, tự hủy, có thể chôn lấp..., chính vì những khái niệm chưa rõ ràng và thống nhất này dễ gây nhầm lẫn, chúng ta cần định nghĩa rõ ràng và giới thiệu một số khái niệm cụ thể các dạng polymer phân hủy sinh học sau:

a. Biobased polymer là các polymer có nguồn gốc từ tự nhiên

Compostable Plastics ASTM định nghĩa nhựa chôn ủ như sau: "Đó là nhựa có khả năng xảy ra phân hủy sinh học ở môi trường ủ như một phần của chương trình sẵn có, rằng nhựa sau đó không thể phân biệt bằng mắt thường, phân hủy thành CO₂, nước, hợp chất vô cơ và sinh khối với tốc độ phù hợp với vật liệu ủ" (ví dụ: xenlulozơ).

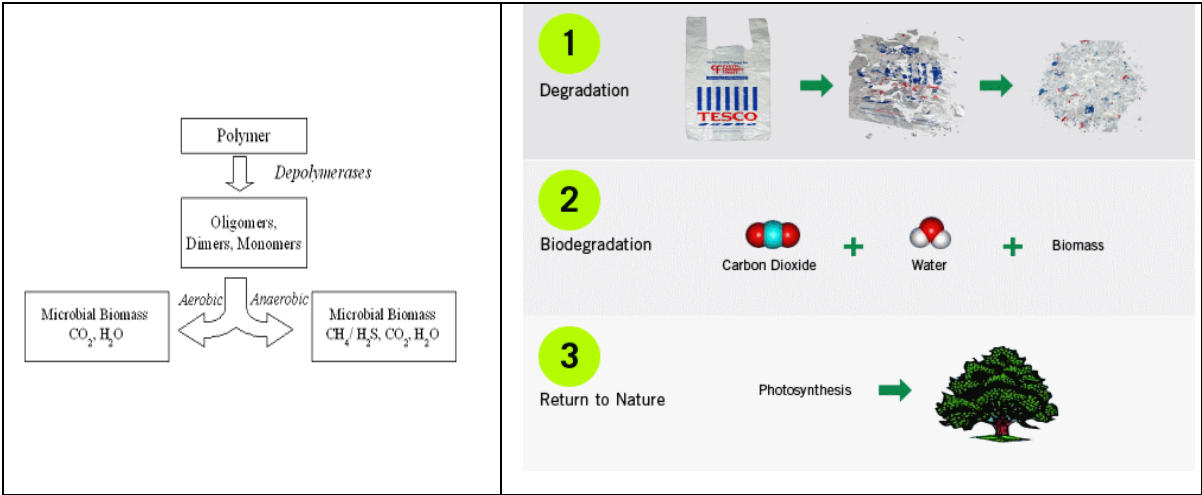
b. Degradable plastics là nhựa có khả năng bị phân rã (giảm cấp)

Theo lý thuyết thì tất cả các loại nhựa đều có khả năng phân rã với sự trợ giúp của các tác nhân lý, hóa và môi trường (ví dụ: có thể làm phân rã nhựa cơ học bằng cách nghiền hoặc xay nát). Một số loại nhựa được đưa thêm các chất phụ gia (ví dụ: muối kim loại nặng,...) để thúc đẩy tiến trình phân rã dưới những điều kiện nhất định: ánh sáng (photodegradable plastic), oxy (oxo-degradable plastic). Cũng có những loại nhựa truyền thống như PE, PP,... được độn thêm các thành phần dễ bị phân hủy như các loại tinh bột vào để tạo khả năng cắt ngắn mạch chuỗi polymer. Các phương pháp này làm nhựa phân rã nhưng thực chất là mới đạt đến độ làm giảm cấp polymer. Tuy nhiên cần phải đảm bảo cấp độ giảm cấp và thời gian cần thiết cho quá trình này theo luật định (ở các nước phát triển trong vòng 6 tháng phải giảm cấp 90%). Đây chính là bước đầu tiên để giúp polymer có khả năng phân hủy Sinh học.

c. Biodegradable plastics là nhựa phân hủy sinh học hoàn toàn

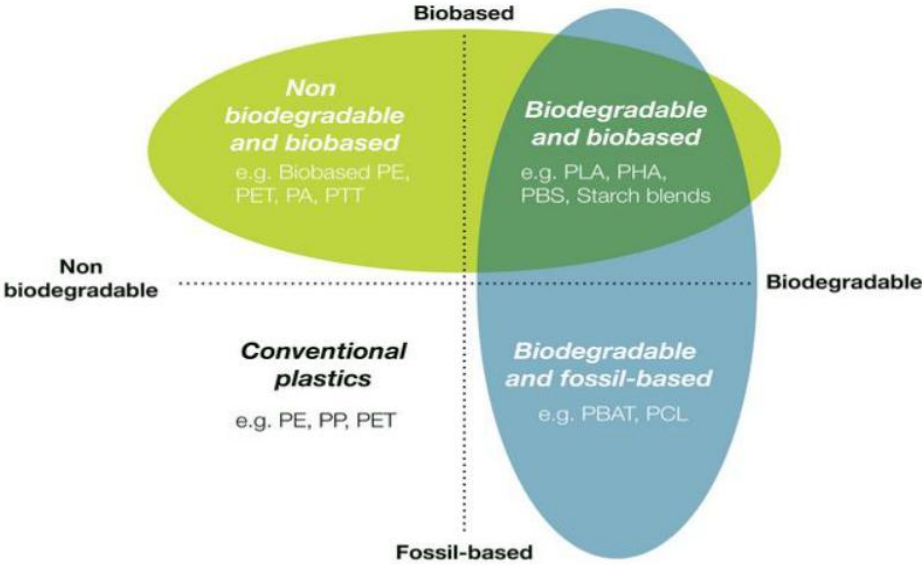
Nhựa phân hủy sinh học hoàn toàn là khi nó có thể được chuyển hóa bởi các vi sinh vật kỵ khí hoặc hiếu khí và giải phóng các nguyên tử carbon trong chuỗi polymer thành CO₂, CH₄, nước, các hợp chất vô cơ, sinh khối để chúng có thể tham gia tái tạo các phân tử hữu cơ khác và trở thành một phần của vật chất hữu cơ sống và không để lại bất kỳ chất nào có thể gây hại cho môi trường. Khi

polymer phân hủy sinh học, chúng phụ thuộc vào các điều kiện môi trường và ngoại cảnh tương ứng. Quá trình phân hủy gồm 3 giai đoạn, phân rã giảm cấp sau đó chuyển biến hoàn toàn thành sinh khối, carbon và nước trong đó cơ chế áp đảo là tác động của enzyme của vi sinh vật có thể kỵ khí hoặc hiếu khí và trở thành trở thành thành phần của chất hữu cơ khác. Sự phân hủy này chỉ thực sự có ý nghĩa khi chúng có thể trở thành một phần của chu trình carbon diễn ra trên trái đất.



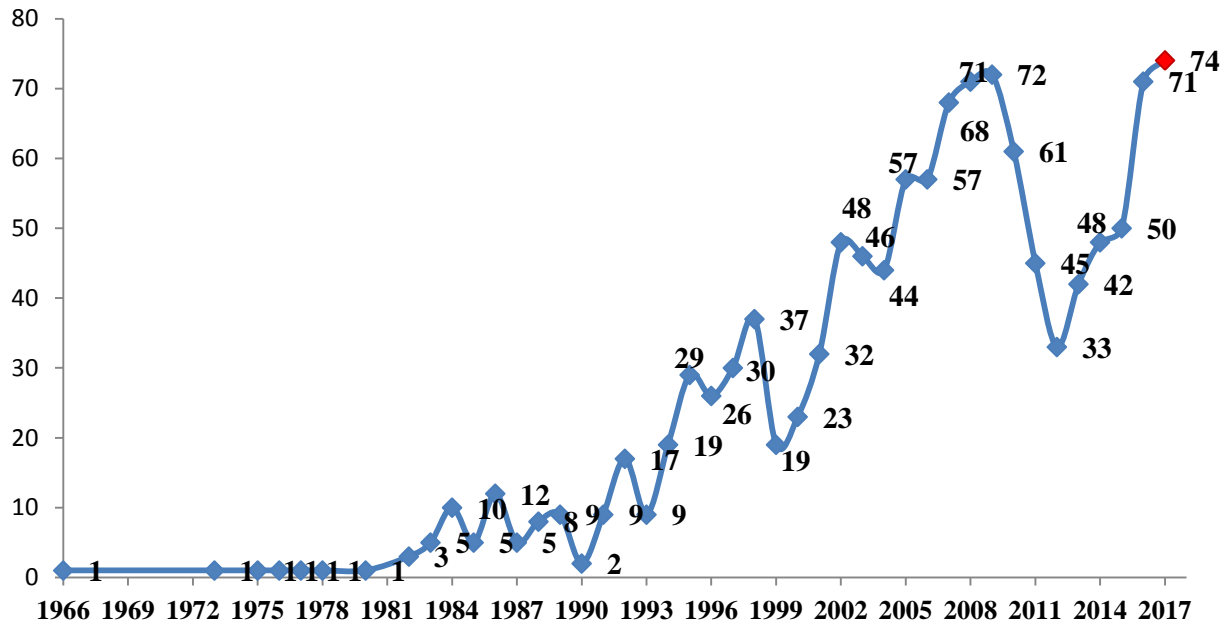
Nên chú ý rằng có những loại nhựa được chế tạo từ các nguồn nguyên liệu tái tạo (tinh bột, cellulose, đường,...) nhưng phương thức sản xuất khiến chúng không thể phân hủy sinh học được. Chúng vẫn phân rã, nhưng không thực sự trở về với đất và không thể bị chuyển hóa bởi vi sinh vật.

Biobased plastics nhựa đi từ nguồn nguyên liệu tái tạo có thể phân hủy sinh học hoặc chôn ủ phân hủy sinh học



II. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG POLYMER SINH HỌC TRONG CÔNG NGHIỆP THỰC PHẨM TRÊN CƠ SỞ SỐ LIỆU SÁNG CHẾ QUỐC TẾ

1. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm theo thời gian



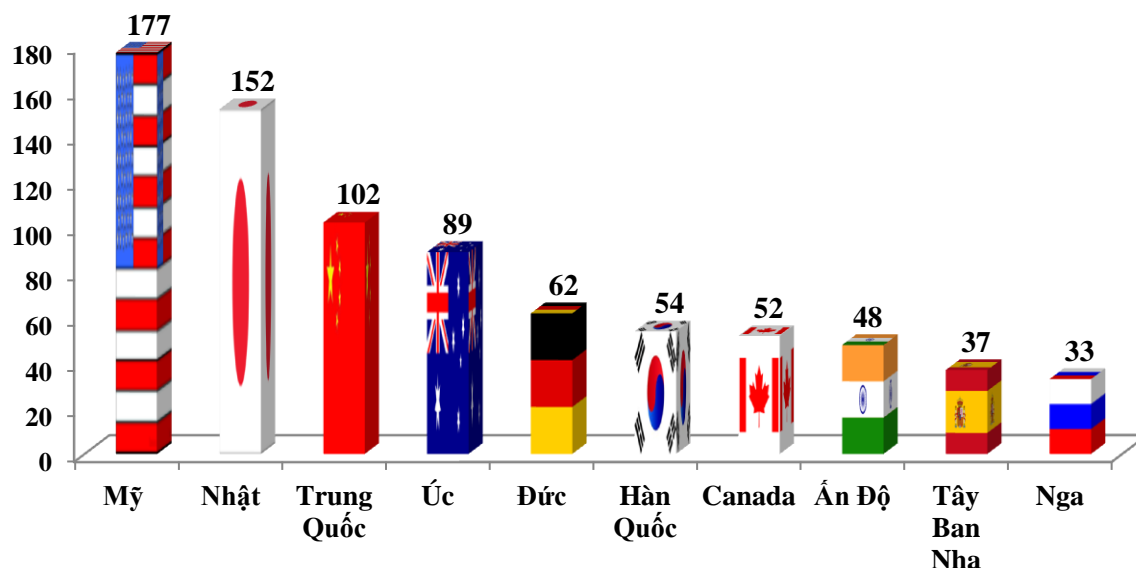
Biểu đồ 1: Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm theo thời gian

Trên cơ sở dữ liệu sáng chế tiếp cận được, tính đến tháng 7/2018, có 1.243 sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm đã được công bố. Năm 1966 là năm đầu tiên có công bố sáng chế tại Anh về phương pháp tạo polyglycerol và các este axit béo polyglycerol.

Tình hình công bố sáng chế được chia làm 02 giai đoạn:

- Giai đoạn 1966 – 1999, số lượng sáng chế tăng, nhưng không đồng đều.
- Giai đoạn 2000 – 2017, số lượng sáng chế tăng liên tục, đỉnh điểm là năm 2017 với 74 sáng chế được công bố, đây là năm có số lượng sáng chế được công bố nhiều nhất. Qua đó cho thấy, việc nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm đang được quan tâm trên thế giới.

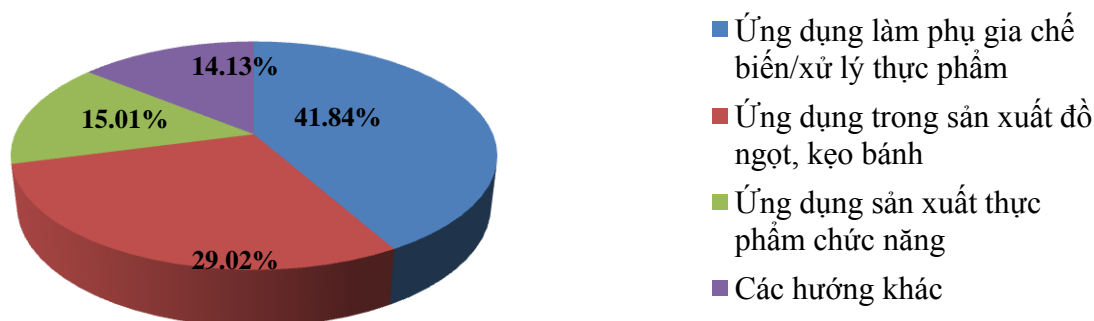
2. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm theo quốc gia



Biểu đồ 2: Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm theo quốc gia

Sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm được công bố tại 39 quốc gia và 2 tổ chức là WO và EP. Trong đó, Mỹ, Nhật, Trung Quốc, Úc, Đức, Hàn Quốc, Canada, Ấn Độ, Tây Ban Nha và Nga là 10 quốc gia dẫn đầu về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm. Mỹ là quốc gia có số lượng công bố sáng chế nhiều nhất với 177 sáng chế, chứng tỏ nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm đang được quan tâm tại quốc gia này.

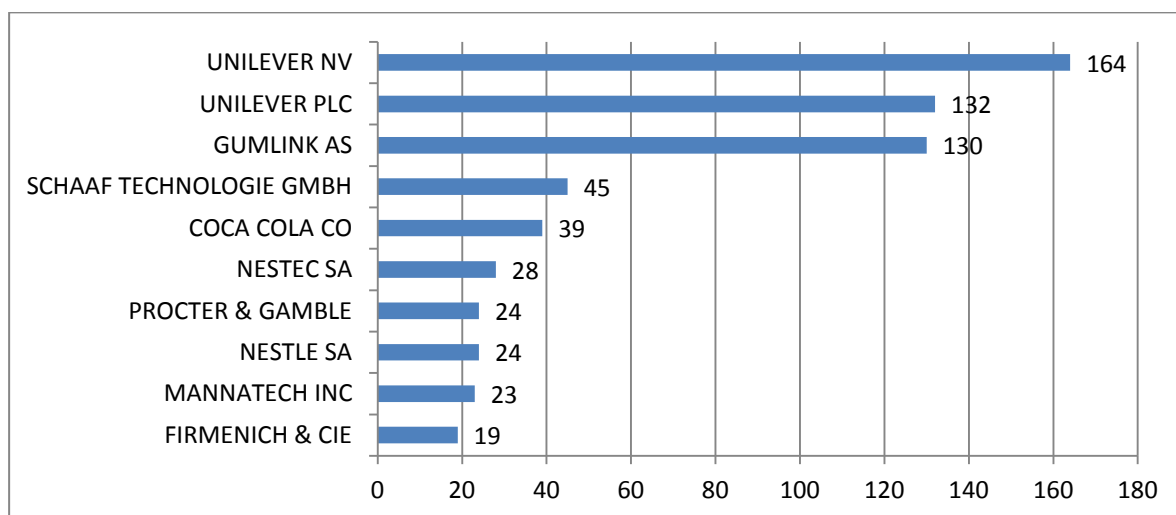
3. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm theo các hướng nghiên cứu



Biểu đồ 3: Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm theo các hướng nghiên cứu

Trên cơ sở dữ liệu sáng chế tiếp cận được, cho thấy việc nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm tập trung vào 3 hướng chính: Ứng dụng làm phụ gia chế biến/xử lý thực phẩm (chiếm 41,48% tổng số lượng sáng chế); ứng dụng trong sản xuất đồ ngọt, bánh kẹo (chiếm 29,02% tổng số lượng sáng chế); ứng dụng trong sản xuất thực phẩm chức năng (chiếm 15,01% tổng số lượng sáng chế). Trong đó, Ứng dụng làm phụ gia chế biến/xử lý thực phẩm là chiếm tỷ lệ cao nhất, chứng tỏ đây là hướng nghiên cứu và ứng dụng đang được các nhà sáng chế quan tâm.

4. Các đơn vị dẫn đầu sở hữu sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm



Biểu đồ 4: Các đơn vị dẫn đầu sở hữu sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm

Các đơn vị dẫn đầu về sở hữu sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm có tên tuổi quen thuộc như Unilever NV, Unilever PLC, GUMLINK AS, SCHAAF TECHNOLOGIE GMBH, COCA COLA CO, NESTLE SA,... Các đơn vị này có sáng chế công bố tập trung nhiều tại Hoa Kỳ, Úc, Đức, Nhật, Trung Quốc.

5. Sáng chế tiêu biểu

a. Hệ phân bố kháng khuẩn, phương pháp sản xuất và sử dụng

Số công bố: US20120251699A1

Ngày công bố: 10/10/2017

Sáng chế liên quan đến hệ phân bố kháng khuẩn hữu ích trong việc ức chế sự phát triển của vi sinh vật trong sản phẩm (thực phẩm và đồ uống) bao gồm phức hợp tĩnh điện giữa một polymer sinh học tích điện dương (VD: epsilon-polylysine...) và một polymer sinh học tích điện âm (VD: polysaccharide...)

Ứng dụng ức chế sự phát triển của vi sinh vật như: Vi khuẩn, vi rút, nấm men, vi sinh vật trong thực phẩm, đồ uống như: nước ép trái cây, sữa, trà, cà phê, đồ uống có ga hoặc không ga, có cồn hoặc không cồn,...

b. Sản phẩm mềm có thể dùng để nhai và hòa tan trong miệng

Số công bố: US20100291245A1

Ngày công bố: 13/10/2015

Sáng chế liên quan đến việc tạo sản phẩm mềm, có thể nhai và tan trong miệng bao gồm chất nền là biopolymer đường (tổng hợp từ biopolymer, ví dụ agar) và đường (ví dụ: sucrose) với bột thực vật (ví dụ: bột trà) được phân tán trên chất nền đó.

Ứng dụng vào sản phẩm cần tan ra trước khi uống, sản phẩm không có nguồn gốc động vật có thể dùng cho người ăn chay hay người bị kích ứng với sản phẩm nguồn gốc từ động vật.

6. Kết luận

- Đến tháng 07/2018, có 1243 sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm đã được công bố tại 39 quốc gia và 2 tổ chức sở hữu trí tuệ thế giới (WO và EP). Số lượng sáng chế công bố tăng trong những năm gần đây, chứng tỏ vấn đề này đang được quan tâm trên thế giới.

- Mỹ, Nhật Bản, Trung Quốc, Úc và Đức là những quốc gia dẫn đầu số lượng sáng chế công bố về nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm.

- Các sáng chế công bố về việc nghiên cứu và ứng dụng polymer sinh học trong công nghiệp thực phẩm tập trung vào 3 hướng chính, đó là: ứng dụng làm phụ gia trong chế biến, xử lý thực phẩm; ứng dụng trong sản xuất đồ ngọt, bánh kẹo; ứng dụng trong sản xuất thực phẩm chức năng. Trong đó, polymer sinh học

ứng dụng làm phụ gia trong chế biến, xử lý thực phẩm là hướng nghiên cứu và ứng dụng nhận được quan tâm của các nhà sáng chế.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG POLYMER SINH HỌC TRONG CÔNG NGHIỆP THỰC PHẨM.

1. Các nghiên cứu về polymer sinh học tại trường Đại học Nha Trang

Trong nhiều thập niên, trường Đại học Thủy Sản (nay là Đại học Nha Trang) đã tập trung nghiên cứu về polymer sinh học theo các hướng sau: công nghệ tách chiết agar, công nghệ tách chiết alginate; công nghệ tách chiết chitin/chitosan, ứng dụng alginate trong kỹ thuật cố định tế bào, tạo gel trong thực phẩm; ứng dụng chitin/chitosan trong bảo quản trái cây, kháng khuẩn, kích thích sinh trưởng của cây; ứng dụng chitosan trong công nghiệp, tạo kết bông.

Trong đó, các nghiên cứu chủ yếu: nghiên cứu và ứng dụng alginat giúp tối ưu hoá quá trình sản xuất alginat từ rong mơ; nghiên cứu và ứng dụng alginate trong kỹ thuật cố định tế bào nấm men; nghiên cứu và ứng dụng siêu âm trong công nghệ sản xuất chitin/chitosan; nghiên cứu ứng dụng chitosan tan trong nước trong kháng nấm *Collectotrichum* spp. gây bệnh thán thư trên xoài, chuối, ớt sau thu hoạch; nghiên cứu sản xuất oligochitosan và ứng dụng trong bảo quản tôm nguyên liệu sau thu hoạch; nghiên cứu sản xuất oligocarrageenan từ rong sụn *Kappaphycus alvarezii* (Doty) bằng phương pháp enzym và ứng dụng trong chế biến và bảo quản surimi.

Các thành tựu chính đã đạt được:

- Xác định cấu trúc bằng NMR các polymer chính là alginate, chitin/chitosan, carrageenan từ các nguồn khác nhau.
- Nắm vững công nghệ tách chiết và kỹ thuật tối ưu công nghệ.
- Nắm vững kỹ thuật cắt mạch các polymer bằng các tác nhân hoá học và enzyme để thu các oligo.
- Có kinh nghiệm ứng dụng trong nhiều lĩnh vực từ thực phẩm cho đến công nghiệp.

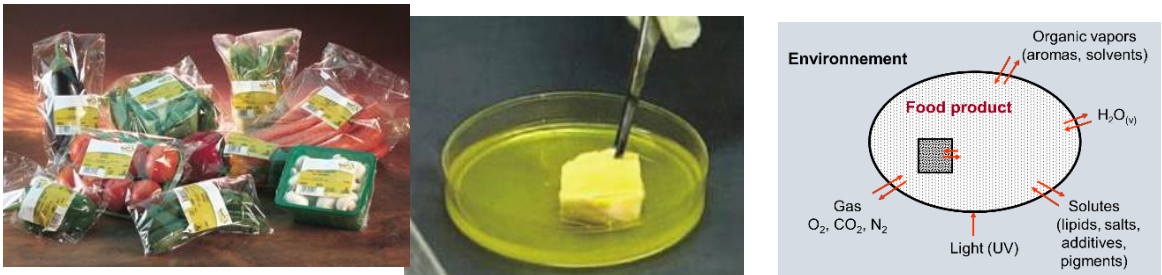
Các đối tác nghiên cứu và ứng dụng có thể kể đến:

- Nhóm Nobipole thuộc trường ĐH Trondheim, Na Uy chuyên về biopolymer.
- Viện Polymer tại Dresden, Đức.
- ĐH AIT, Thái Lan.
- Trường ĐH Pukyong Hàn Quốc.
- Các công ty thực phẩm trong nước: công ty Yên sào Khánh Hoà, công ty Yên Việt, một số công ty sản xuất chitin/chitosan.

2. Ứng dụng màng polymer sinh học trong bảo quản trái cây sau thu hoạch

Màng sinh học hay màng ăn được là những loại màng hay lớp bao phủ mỏng lên trên bề mặt thực phẩm và có thể ăn được cùng với thực phẩm.

Bao phủ màng là phương pháp tạo ra một lớp màng rất mỏng bằng dung dịch ở dạng thể sữa trên bề mặt của nguyên liệu.



Hình 5: Một số hình ảnh màng sinh học

2.1 Thành phần của màng sinh học:

Các chế phẩm tạo màng được pha chế từ nhiều nguyên liệu khác nhau gồm: Lipid, nhựa cây polysaccharide, protein và một số ít polymer tổng hợp.

Thực tế, đa số các chế phẩm đều là vật liệu composit gồm ít nhất 2 thành phần. Bổ sung thêm các phụ gia như chất dẻo, chất hoạt động bề mặt, chất chống bọt, chất nhũ hóa,...

Vật liệu bao phủ (Lipids; Resin; Polysaccharid ; Protein; Composite; Polyol M thấp; Polymer) gồm:

- Lipids: Sáp cọ, Sáp Candelilla, Sáp ong, Sáp cám gạo, Sáp paraffin, Polyethylene, Dầu thực vật, Dầu khoáng, Acetyl, Monoglycerid.
- Resin: Shellac, Wood, Rosin, Copal, Dầu trầm, Cacbonhydrat: Cellulose, Tinh bột, Petin, Chitozan.

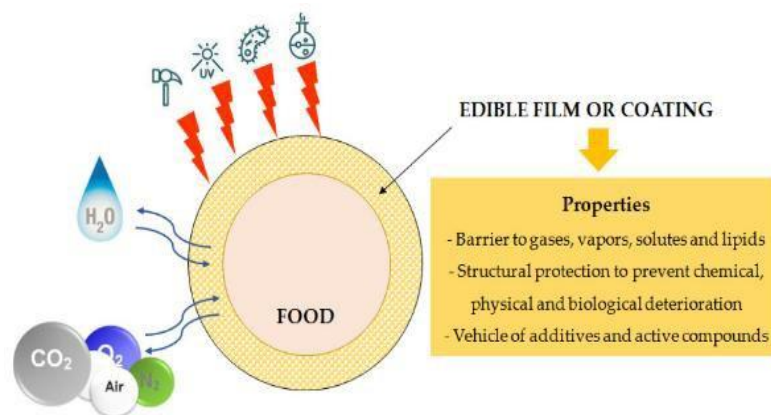
- Protein: Protein đậu nành, Protein ngô, Casein, Whey, Gluten, Bột mỳ, Protein lạc.

Các yêu cầu bắt buộc của loại màng này phải đảm bảo:

- Không chứa độc tố và phải an toàn cho sức khỏe con người.
- Khá bền vững về hóa học, hóa lý và vi sinh vật. Có hiệu quả cản trao đổi chất và độ bền cơ học. Có chất lượng cảm quan phù hợp.

2.2 Hiệu quả màng polymer sinh học:

Polymer sinh học có tác dụng: Làm chậm quá trình oxy hóa; ngăn ngừa sự phát triển của vi khuẩn; làm giảm trao đổi khí; không gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người; tạo độ bóng cho trái, giữ ẩm; giảm khả năng thoát hơi nước; giảm cường độ hô hấp và giúp trái cây tươi lâu hơn kéo dài thời gian bảo quản giữ được chất lượng trái.



Hình 6: Tác dụng của màng polymer sinh học

2.3 Nguyên lý phủ màng rau quả:

Tạo ra một dịch lỏng dạng gel hoặc nhũ tương rồi phủ lên bề mặt quả. Khi dịch quả khô đi tạo ra một màng mỏng trong suốt trên quả. Nhờ tính chất bán thấm điều chỉnh khí của màng mà quả được giữ tươi lâu. Ngoài ra, còn làm giảm tổn thất khối lượng và làm giảm sự nhăn nheo của quả do hạn chế mất nước.

Các vật liệu thường được sử dụng để bọc hoa quả: Sáp ong, nhựa cánh kiến, sáp paraffin, cellulose, chitin và chitosan. Đặc điểm của các lớp phủ này thường là trong suốt, không có độc tính thực vật, không màu, không mùi, có tác dụng bảo quản hiệu quả đối với nhiều loại hoa quả.

2.4 Các loại màng sinh học:

- Màng thực phẩm từ các vật liệu như các polysaccharide. Các polysaccharide có thể dùng để làm màng bán thấm là cellulose, tinh bột, dẫn xuất của tinh bột, pectin và gum.

- Màng sáp gồm sáp paraffin, sáp ong, polyethylene, dầu khoáng. Hiện còn có cả paraffin tổng hợp được làm từ xúc tác polymer hóa ethylene. Màng sáp cho phép chống bay hơi nước tốt và cho bề ngoài quả bóng đẹp.

- Màng tạo thành từ các chất hữu cơ phân tử lượng lớn như chitosan chitosan trong môi trường axit không những có khả năng bảo quản mà còn chống biến màu vỏ quả.

- Màng vi nhũ từ dung dịch nhũ tương có khả năng ngăn cản mất nước tốt tuy nhiên sản phẩm độ bóng kém. Nhiều chất nhũ hóa sử dụng trong dung dịch màng sáp đều có nguồn gốc từ glycerol và axit béo. Chất nhũ tương đã được thương mại hóa là polyglycerols-polystearate.

Phương pháp bao màng (coating):

- Nhúng (Dipping), phun (Spray), xoa, thấm ướt (Drip), chải (Brusher)

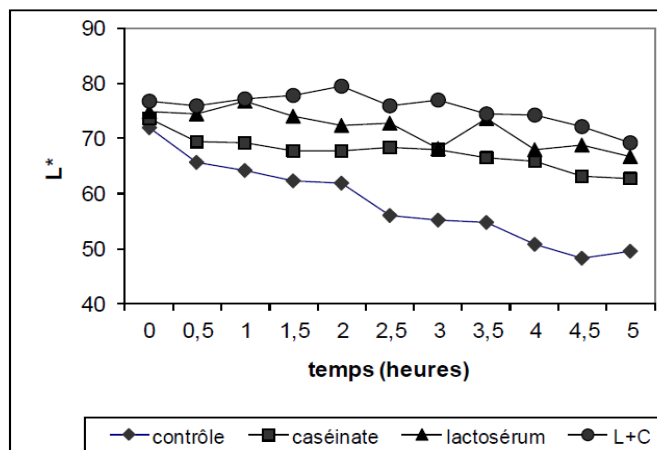
2.5 Một số kết quả ứng dụng màng polymer sinh học trong bảo quản trái cây sau:

a. Màng polymer sinh học: hoạt tính chống oxy hóa

Tác dụng chống oxy hóa trong bảo quản rau quả :

→ Làm giảm hoạt tính enzyme gây hóa nâu

→ Duy trì độ trắng cho sản phẩm



Hình 7: Tác dụng chống oxy hóa trong bảo quản táo

b. Màng polymer sinh học: hoạt tính kháng khuẩn

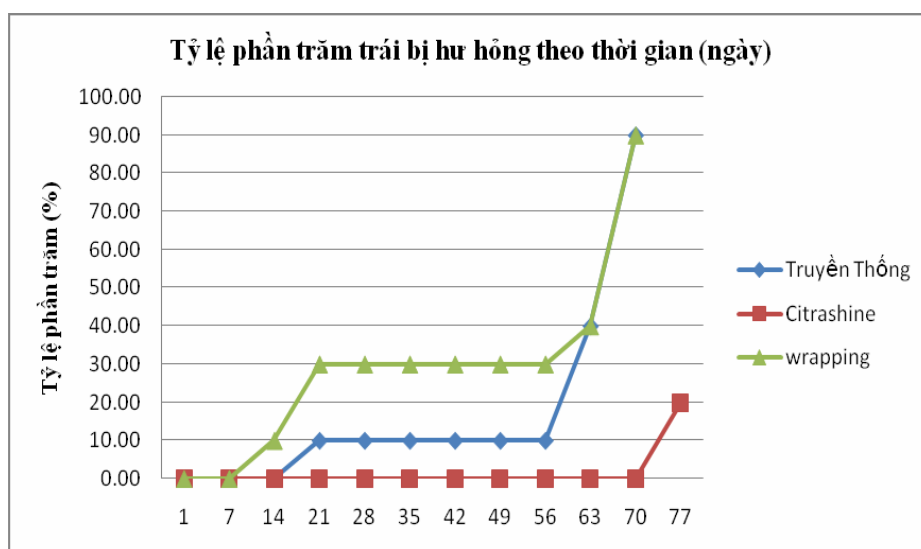
Tác dụng kháng nấm mốc ở bưởi :

→ Màng bảo vệ chống sự mất hơi nước

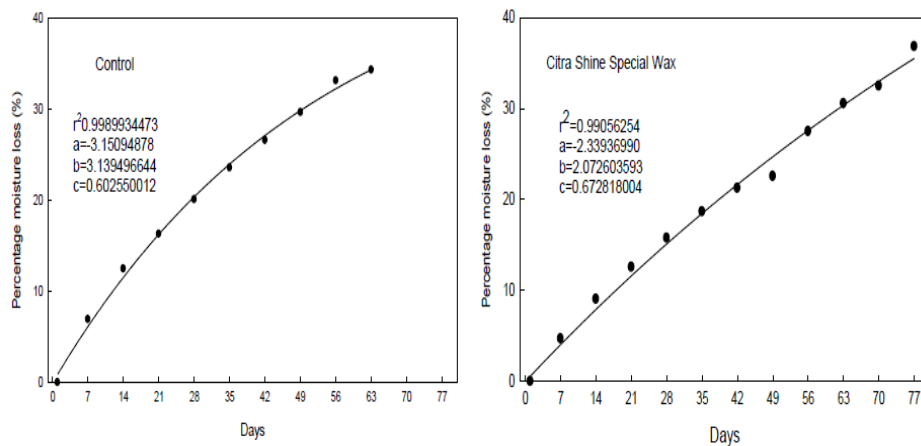
→ Tăng thời gian bảo quản bưởi



Hình 8: Tác dụng kháng nấm mốc ở bưởi ngày thứ 63



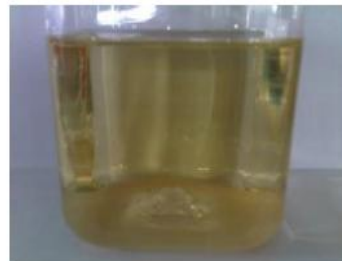
Hình 9: Tỷ lệ phần trăm trái bị hư hỏng theo thời gian (ngày)



Hình 10: Tỷ lệ hao hụt độ ẩm giữa mẫu đối chứng và mẫu sử dụng màng Citra Shine

c. Màng sinh học từ dịch chiết nopal

- ❖ **Thành phần:** dịch chiết Nopal, pectin, chất chống oxy hóa, carrageenan, metabisulfit

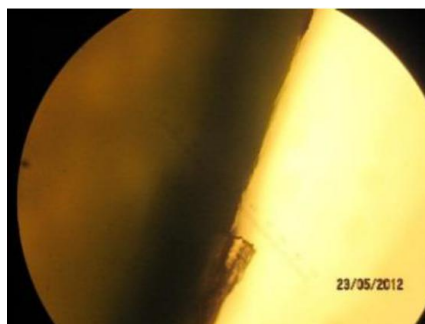


Hình 11: Cánh đồng Nopal

Hình 12 : Lá xương rồng Nopal

Hình 13: Dịch chiết Nopal

- ❖ **Ứng dụng màng Nopal trong bảo quản xoài**



Hình 14: Độ dày lớp màng bao phủ là 0,02mm



Đối chứng



Phủ màng Nopal



Sau khi bảo quản

Hình 15: Xoài được xử lý với màng chiết xuất từ dịch Nopal có bổ sung các chất nhũ hóa khác

- ❖ **Ứng dụng màng Nopal trong bảo quản quýt :**





Hình 16: Quýt sau 10 ngày ở nhiệt độ thường khi sử dụng màng Nopal

d. Chitosan

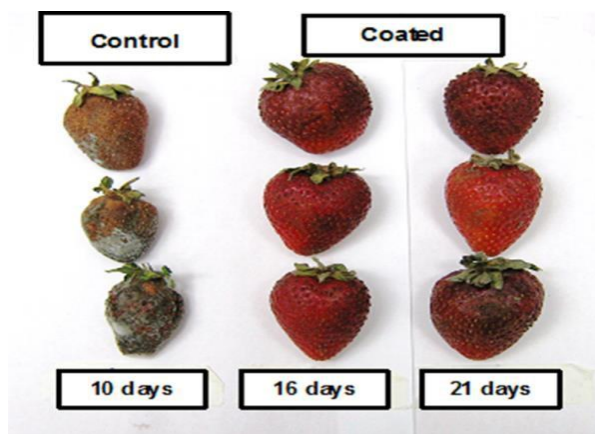
- Màng polymer sinh học tự nhiên, thứ hai phổ biến nhất sau cellulose
- Tính chất cơ học kém, thiếu khả năng chịu nước
- Tính thấm nước cao
- Chống thấm khí cao
- Có phổ kháng khuẩn rộng
- Là chất mang hiệu quả



Hình 17: Hình ảnh Chitosan có trong vỏ các loài giáp xác

❖ Ứng dụng màng Chitosan trong bảo quản dâu

- Dâu được xử lý với màng Chitosan có bổ sung limonene và các chất nhũ hóa khác



Hình 18: Hoạt tính kháng khuẩn của dâu sau 10, 16, 21 ngày

❖ **Ứng dụng Chitosan Nano bạc trong bảo quản xoài**

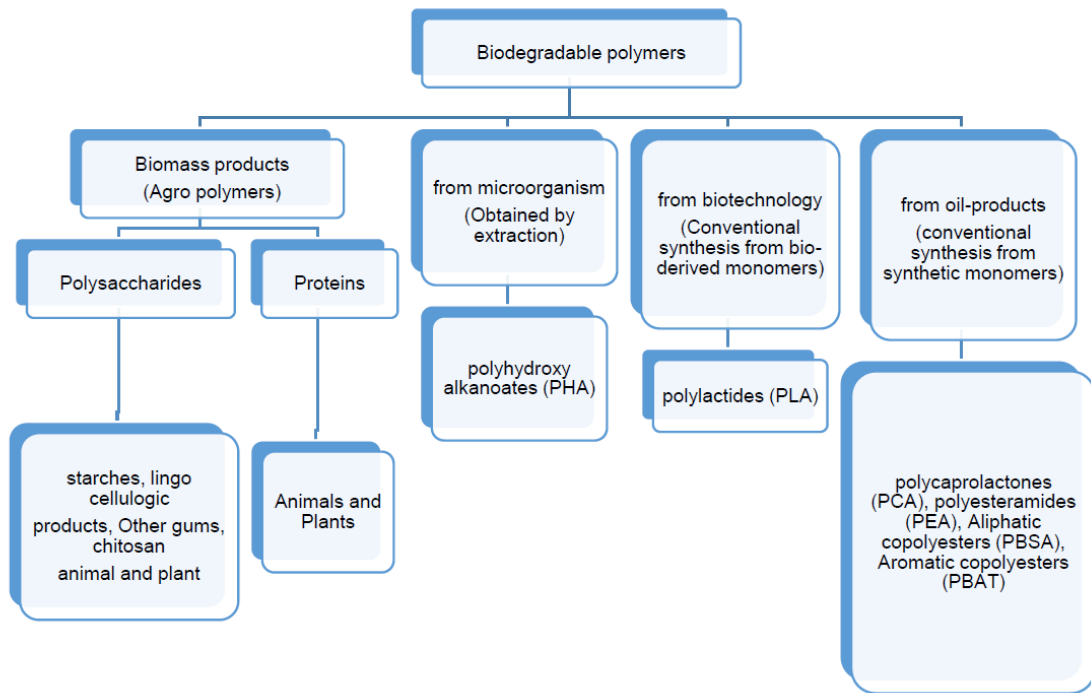
- Chitosan ngâm trong H_2O_2 2% (24h) chiếu liều xạ 10kGy
- Khối lượng phân tử $M_w \sim 67,76$ kDa
- DD (%) = 80,2



Hình 19: Bảo quản xoài bằng Chitosan Nano bạc

3. Nghiên cứu và ứng dụng vật liệu phân hủy sinh học trong sản xuất bao bì.

Polymer dễ phân hủy được dùng chủ yếu để sản xuất các vật dụng như bao bì, bao bì mềm túi đựng, màng mỏng che phủ đất, bầu ươm cây giống...các vật dụng này sau khi không sử dụng sẽ bị phân hủy không gây ô nhiễm môi trường sống. Polymer phân hủy sinh học được ứng dụng chủ yếu làm bao bì trong lĩnh vực bảo quản thực phẩm kể cả ở điều kiện tự nhiên cũng như làm lớp bao phủ thực phẩm bảo quản ở nhiệt độ thấp (trong tủ lạnh). Yêu cầu của bao bì làm từ tổ hợp polymer phân hủy sinh học là phải đạt được các tính chất gần như của polymer tổng hợp. Polymer thiên nhiên phân hủy sinh học dùng để sản xuất bao bì phổ biến là polysaccharide gồm tinh bột, cellulose và chitosan.



a. Các loại nhựa có nguồn gốc tinh bột và xenlulo có khả năng phân hủy sinh học

Nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo được biết nhiều nhất có khả năng phân hủy sinh học là tinh bột, thông dụng nhất là khoai tây, lúa mì, mạch, lúa, ngô, sắn,... Tinh bột từ cây thực vật sẽ tạo thành những vật liệu hữu ích, chúng cần được biến tính bằng cách phá vỡ cấu trúc mặt hạt với sự có mặt của một lượng chất dẻo hóa phù hợp (ví dụ nước hoặc polyancol) như hồ hóa. Tinh bột đã được dùng rộng rãi làm nguyên liệu đầu để sản xuất màng. Màng tinh bột có độ xuyên thấm thấp do vậy rất hấp dẫn để chế tạo các loại bao gói thực phẩm. Tinh bột cũng được dùng để chế tạo màng che phủ đất ứng dụng trong nông nghiệp, vì nó có thể bị phân hủy thành sản phẩm không độc khi nó tiếp xúc với đất

Nhiều nhà nghiên cứu polymer có quan điểm rằng hóa học polymer có nguồn gốc từ việc nghiên cứu tính chất của xenlulo. Xenlulo khác với các polisaccarit thực vật khác ở chỗ KLPT rất lớn và có một mắt xích xenlobio. Xenlulo từ gỗ và cây bông là nguồn thay thế cho dầu mỏ để chế tạo nhựa xenlulo. Cấu trúc của các este xenlulo bao gồm xenlulo axetat (CA), xenlulo acetat propionat (CAP) và xenlulo axetat butyrat (CAB). CAB và CAP hiện nay đang được sử dụng trong sản xuất nhiều loại nhựa khác nhau. Ví dụ, tay cầm của

các loại bàn chải đánh răng thượng hạng thường được sản xuất từ CAP, tay cầm của các tô vít thường được làm từ CAB. Hiện nay, nhựa xenlulo đã đóng vai trò quan trọng trong các công thức chế tạo biocomposite.

b. Nhựa có khả năng phân hủy sinh học trên cơ sở sinh học từ dầu thực vật và những nguồn thực vật khác

Đậu nành cung cấp hơn 60% chất béo và dầu cho thực phẩm. Đậu nành thường chứa khoảng 20% dầu, 40% protein. Protein đậu nành có giá trị ở cả ba dạng khác nhau: bột đậu nành, dạng đã được phân lập và đậu nành cô đặc. Protein đậu nành, bột đậu nành thô và dầu đậu nành từ đậu nành hạt có thể được chuyển hóa thành nhựa bằng các phương pháp hóa học khác nhau. Qua gia công, polymer từ protein đậu nành được chuyển thành sản phẩm nhựa sinh học có thành phần là protein đậu nành là nhựa nhiệt dẻo có khả năng phân hủy sinh học.

c. Các polyeste có khả năng phân hủy sinh

Các loại polymer phân hủy sinh học bao gồm: polymer phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên và nguồn gốc tổng hợp. Trong số các polymer có khả năng phân hủy sinh học, poly(axit lactic) (PLA) được nghiên cứu nhiều nhất do có nhiều tính chất giống một số polymer nhiệt dẻo (polyetylen, polypropylen, polyvinyl clorua,...) như độ bền kéo, môđul lớn, độ bền nhiệt. Ngoài ra, PLA còn có khả năng chống cháy, chống bức xạ tử ngoại, đặc biệt là khả năng phân hủy sinh học. Poly (L-lactic axit) (PLA) được tổng hợp từ phản ứng ngưng tụ lactic axit, Bao bì từ PLA được dùng làm túi đựng rác và tạp phẩm, khăn vệ sinh, bao gói và hộp đựng thức ăn nhanh.

PCL là polieste no, tổng hợp và phân hủy sinh học, chế tạo bằng phương pháp mở vòng caprolacton. PCL không được dùng phổ biến với lượng lớn cho ứng dụng polymer phân hủy sinh học do giá thành cao.

Gần đây người ta quan tâm nhiều đến chế tạo poly β hydroxybutyrate (PHB) bằng phương pháp kiểm soát lên men ở qui mô sản xuất lớn. Cung cấp nguồn cacbon cho vi khuẩn cho phép chế tạo các copolymer khác nhau và vật liệu thu được có tính chất cơ học tốt. Loại poly-hydroxyalcanoates (PHA) thương mại thông dụng nhất là copolymer PHB/PHV (poly hydroxybutyrate.

Shin và các cộng sự (1997) cho thấy rằng PHB/PHV (92/8 PKL) phân hủy gần như hoàn toàn trong 20 ngày cấy trong dịch tiêu hóa yếm khí,

Chitosan là một trong số các polymer sinh học có nguồn gốc thiên nhiên phổ biến nhất chỉ đứng sau xelluloza. Chitosan là polymer nhân tạo bắt nguồn từ hợp chất hữu cơ chitin được chiết xuất từ vỏ của các loại hải sản như vỏ tôm, cua, mai mực,.... Ban đầu là bằng cách sử dụng axit (để loại bỏ "xương sống" cacbonat canxi của vỏ giáp xác) và tiếp đến là kiềm (để tạo ra các chuỗi phân tử dài cấu thành polymer sinh học). Các tấm chitosan khô sau đó được hòa tan vào dung dịch và màng polymer được hình thành nhờ có các kỹ thuật xử lý thông thường. Chitosan và dẫn xuất đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Sử dụng polymer phân hủy sinh học làm từ Chitosan để sản xuất túi mua hàng, sẽ làm giảm phát thải cacbon, cũng như giảm khối lượng chất thải thực phẩm và bao bì tích tụ trên các đường phố hoặc tại các bãi chôn lấp chất thải bất hợp pháp.

Khái niệm “nhựa phân hủy sinh học – hoàn toàn” đến nay còn khá “đau đầu” với nhiều người tiêu dùng không chỉ ở Việt Nam. Trên thực tế, loại vật liệu này đã được tìm ra và ứng dụng rộng rãi ở nhiều nước trên thế giới, cũng như nhận được sự quan tâm của nhiều doanh nghiệp và người tiêu dùng trong nước. Mặc dù có nhiều lý do nên ứng dụng nhưng do giá thành cao nên nhóm nhựa polymer có khả năng phân hủy hoàn toàn ít được phổ biến trong thực tế tại Việt nam. Các dạng sản phẩm đặc biệt là bao bì từ vật liệu polymer phân hủy sinh học có ý nghĩa rất lớn về mặt môi trường, do đó, để ứng dụng rộng rãi các dạng sản phẩm này, cần sự hỗ trợ rất lớn từ Nhà nước. Bên cạnh đó, cần tăng cường tuyên truyền, phổ biến lợi ích về mặt môi trường, tạo cho dân chúng thói quen sử dụng sản phẩm từ vật liệu polymer phân hủy sinh học.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. TS Hoàng Thị Hòa, *Tổng hợp polyme phân hủy sinh học và ứng dụng trong hóa học và thực phẩm*, Đại học Sao Đỏ, 2018.
2. Trần Bích Lam, Vương Bảo Thy, *Nghiên cứu tách fibroin tuyến tơ chế tạo màng polymer sinh học*, Hội Nghị Khoa Học & Công Nghệ lần 9, *Phân ban Công nghệ Thực phẩm – Sinh học*, 5 trang.
3. Trần Bích Lam, Trần Hoàng Thảo, Phạm Quang Hiển, Nguyễn Ngọc Sơn, *Nghiên cứu chế tạo màng polyme sinh học*, *Báo cáo Khoa học - Hội nghị công nghệ Sinh học toàn quốc*, NXB KHKT, Hà Nội, 12/2003, 459-462.
4. Liên hiệp các hội khoa học và kỹ thuật tỉnh Thừa Thiên Huế, *Chế tạo màng Polymer sinh học Chitosan để bảo quản hoa quả*.
5. Radoslav Grujic, Milan Vukic and Vesna Gojkovic, *Application of Biopolymers in the Food Industry*, E. Pellicer et al. (eds.), *Advances in Applications of Industrial Biomaterials*, 103 -119.
6. Rubie van Crevel, *intern Bio-based food packaging in Sustainable Development*, *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, 2016, 72 pages.
7. Jari Vartiainen, Mika Vähä-Nissi, Ali Harlin *Biopolymer Films and Coatings in Packaging Applications—A Review of Recent Development*.
8. Barbara Krajewska, *Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review*, *Enzyme and Microbial Technology*, 35-2004, 126–139.
9. Ana C. Freitas, Dina Rodrigues, Teresa A.P. Rocha-Santos, Ana M.P. Gomes, Armando C. Duarte, *Marine biotechnology advances towards applications in new functional foods*, *Biotechnology Advances*, Elsevier Inc/JBA-06571, 2012, 10 pages.
10. Catherine Nettles Cutter, *Opportunities for Bio Bio-Based Packaging Technologies to Improve the Quality and Safety of Fresh and Further Processed Muscle Foods*, Department of Food Science, The Pennsylvania State University, 42 pages.