

THU NHẬN CARRAGEENAN VÀ CHẾ BIẾN THỰC PHẨM TỪ NGUỒN RONG SỤN TRỒNG Ở BỜ BIỂN VIỆT NAM

Đống Thị Anh Đào
Trường Đại học Kỹ thuật
(Bài nhận ngày 15/05/1999)

TÓM TẮT : Bên cạnh nguồn rong biển thiên nhiên phong phú như rong nâu, rong chỉ vàng đang sinh trưởng ở một số vùng biển Việt Nam từ Bắc đến Nam, thì nguồn rong *Kappaphycus alvarezii* thuộc loài rong đỏ đang được trồng với năng suất khá cao ở bờ biển Nam Trung Bộ. Từ nguồn nguyên liệu rong sụn được trồng này chúng ta có thể phát triển một ngành công nghiệp mới ở Việt Nam, đó là công nghiệp sản xuất carrageenan là một trong những phụ liệu quan trọng đối với rất nhiều ngành như dược phẩm, thực phẩm, mỹ phẩm, dệt và các ngành công nghiệp khác. Đồng thời, ngành chế biến thực phẩm ăn liền từ nguyên liệu rong sụn cũng có triển vọng lớn, có thể giúp chúng ta có thêm nhiều mặt hàng mới có thể xuất khẩu, đa dạng hóa sản phẩm thực phẩm, tạo cho người dân thói quen ăn thức ăn từ rong biển, thêm nhiều khoáng tự nhiên tốt cho sức khỏe. Ngoài ra việc khai thác thu nhận các sản phẩm có giá trị sinh học cao, hữu dụng trong nhiều ngành công nghiệp sẽ phát triển mạnh việc chọn giống, nuôi trồng rong, tạo công ăn việc làm cho người dân vùng ven biển.

I TỔNG QUAN VỀ NGUỒN RONG SỤN *KAPPAPHYCUS ALVAREZII*

Với chiều dài bờ biển đáng kể, khí hậu thuận lợi, địa hình bờ biển khúc khuỷu đã tạo cho Việt Nam một thế mạnh về ngành thủy hải sản. Ngoài các loại hải sản quý giá, một hệ sinh thái rong biển vô cùng phong phú, đa dạng đang tồn tại và phát triển tốt ở biển Việt Nam. Trong hệ sinh thái này thì nguồn rong lá mơ đã được nhiều nhà khoa học Việt Nam đã và đang thực hiện những nghiên cứu điều tra về hình thái học, vụ mùa, điều kiện sinh trưởng, cấu trúc cho đến quy trình trích chiết, ứng dụng alginate. Bên cạnh đó, nguồn rong chỉ vàng là nguyên liệu sản xuất agar của Việt Nam, đã và đang được khai thác.

Năm 1993, lần đầu tiên sự di trồng rong sụn *Kappaphycus Alvarezii* vào Việt Nam được thực hiện và rong *Kappaphycus Alvarezii* được gọi là rong sụn⁽¹⁾. Công trình nghiên cứu về sinh thái của rong sụn đã khẳng định rằng: Rong sụn hoàn toàn có khả năng sinh trưởng tốt ở mặt nước ven biển Việt Nam, trong các đầm, vịnh nhiều san hô, lặng sóng gió. Từ đó đến nay, rong sụn được nhân trồng rộng rãi ở mặt nước ven biển Bình Thuận, Ninh Thuận, Khánh Hòa, ven các quần đảo Trường Sa, Lý Sơn. Hiện nay năng suất rong sụn thu được ở biển Ninh Thuận vào khoảng 60 tấn rong khô /năm, năng suất này có thể tăng cao hơn nữa nếu có yêu cầu⁽¹⁾.

II. CÁC ĐẶC TÍNH CỦA RONG SỤN

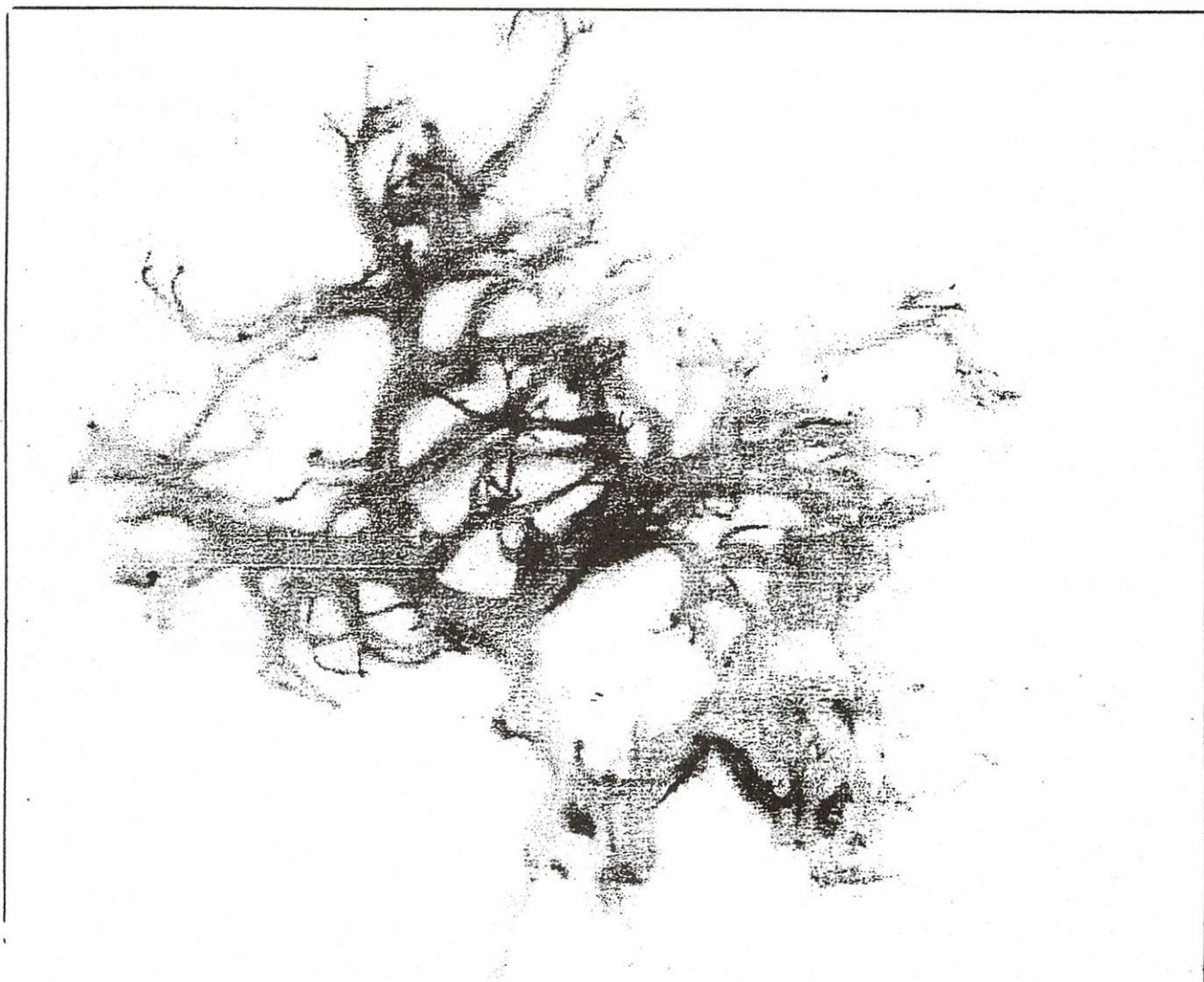
Rong sụn thuộc ngành hồng tảo *Rhodophyta*, lớp *Florideophyceae*, bộ *Gigartinales*, họ *Solieriaceae*, giống *Kappaphycus*, loại *Kappaphycus Alvarezii*⁽¹⁾.

II.1 Đặc điểm sinh học

Từ một trọng lượng gieo trồng ban đầu khoảng 100g, sau một năm có thể tăng trưởng thành bụi rong nặng tới 14-16kg^(1,2). Thân rong dạng trụ tròn, đường kính thân chính có thể đạt tới 20mm, thân chứa nhánh phân bố không theo quy luật. Khi đang sinh trưởng trong nước biển thì thân rong hơi nhớt, có màu nâu xanh. thân rong giòn, dễ gãy. Sau khi thu hoạch, phơi khô thì rong có màu vàng nâu, thể tích có thể bị giảm đến 3/4 so với khi ở trong nước biển, và có trạng thái rắn chắc, hình 1: Rong sụn Kappaphycus Alvarezii.

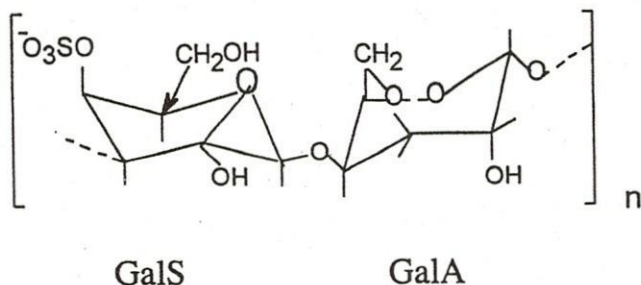
II.2 Cấu trúc phân tử của carrageenan từ nguồn rong sụn

Thành phần chính của rong sụn là carrageenan, hàm lượng carrageenan chiếm đến 40% của tổng số các thành phần, trong đó loại carrageenan tan chiếm 33% và loại không tan chiếm 7%. Carrageenan là một dạng polisaccharide được cấu thành bởi sự liên kết của các phân đoạn Kappa(κ), Lambda(λ), Iota(ι), Mu(μ) và Nu(ν). Mỗi phân đoạn là một mạch polimer ngắn được hình thành bởi sự liên kết lặp lại của các đơn vị dimer có thành phần là sulfate ester của galactose và 3-6 anhydrogalactose. Galactose có thể ở dạng D- hoặc L-, nhưng dạng D-galactose thường chiếm đa phần trong dimer, chúng liên kết với nhau bởi liên kết α -1,3 và β -1,4 trong mạch polimer^(3,4).



Hình 1 : Rong Kappaphycus Alvarezii hay Rong sụn

Carrageenan trích chiết được từ rong sụn là loại Kappa-carrageenan vì đa phần các phân đoạn của mạch polisacchride thuộc dạng kappa-.



Hình 2: Cấu trúc của một đơn vị dimer trong phân đoạn Kappa-.

Phân đoạn Kappa-là một polymer mạch ngắn được cấu tạo xen kẽ giữa D-galactose-4-sulfate(GalS) và 3,6-anhydro-D-galactose(GalA), trong mỗi dimer chỉ chứa một nhóm sulfate. Kappa-Carrageenan có cấu trúc xoắn kép bậc III.

Kappa-carrageenan tạo gel với các ion K^+ hoặc khi được làm lạnh ở 4-10 °C, Gel của Kappa-carrageenan là loại gel giòn dễ vỡ, không đàn hồi^(3,4). Gel carrageenan được hình thành do làm lạnh vẫn giữ nguyên cấu trúc gel khi được nâng lên nhiệt độ thường và cấu trúc gel này bị phá vỡ khi được đun nóng (khoảng 70 °C). Ngoài ra carrageenan có tính háo nước rất mạnh, tan trong nước tạo dung dịch có độ nhớt cao. Carrageenan không tạo ra năng lượng đáng kể cho cơ thể vì không thể bị thủy phân hoàn toàn thành đường đơn, sinh năng lượng, nhưng cần thiết cho cơ thể vì giúp cơ thể bài tiết được chất ô nhiễm, độc hại. Và mức độ hấp thụ carrageenan của cơ thể còn phụ thuộc vào loại carrageenan $\chi, \iota, \lambda, \mu, \nu$ ⁽²⁾.

II.3 Các thành phần dinh dưỡng của nguồn rong sụn

Từ loại rong sụn thu hoạch ở biển, được phơi nắng đạt độ ẩm khoảng 20%, được rửa bằng nước sinh hoạt cho thật sạch cát và sấy khô ở 40-45°C, đạt trở lại độ ẩm 19-20%, thì được bảo quản để phân tích các thành phần, kết quả cho thấy:

Rong sụn có hàm lượng protein tổng đạt khoảng 3%(CK), có thể nói là thấp nếu so với các thành phần khác có trong rong cũng như khi so với các loại đậu, nhưng vẫn cao hơn so với các loại rau quả khác. Trong thành phần protein có chứa 11 acid amin với hàm lượng khá cao, trong đó có 5 acid amin không thay thế, do đó có thể nói protein trong rong sụn có giá trị dinh dưỡng cao.

STT	Acid amin không thay thế	Hàm lượng (%)	Acid amin thay thế	Hàm lượng (%)
1	Leucin	0,08	Alanin	0,14
2	Methionin	0,07	Glutamin	0,28
3	Phenylalanin	0,23	Glycin	0,13
4	Valin	0,07	Prolin	0,23
5	Tryptophan	0,082	Serin	0,11
6			Tyrosin	0,08

Bảng 1: Hàm lượng acid amin đo được trong rong sụn (đã được xử lý sạch cát, muối bám bên ngoài và có hàm ẩm là 20%)

Rong sụn có chứa hàm lượng tro rất đáng kể. Nhưng khi được xử lý chế biến thành thực phẩm thì tỉ số hàm lượng tro còn lại so với lúc chưa xử lý là 6/10 hay đạt khoảng 16% CK, như vậy chính lượng khoáng bám ở lớp tế bào ngoài cùng đã bị giảm đi rất nhiều. Nhưng rong vẫn chứa hàm lượng khoáng rất cao ở bên trong tế bào, bao gồm các khoáng vi lượng như Mo, Fe, Cu, Zn, Mg, Ca, Na, K, cũng bao gồm những không kim loại như I, S, P cần thiết cho cơ thể. Ngoài ra cũng tồn tại cả các kim loại nặng như Hg, As, Pb, Cd, Sb ở hàm lượng khá cao trong rong nguyên liệu có hàm lượng ẩm thấp, khoảng 20%, nhưng đều ở trong mức giới hạn cho phép của tiêu chuẩn vệ sinh đối với lương thực thực phẩm được ban hành bởi Bộ Y tế ngày 4/4/1998. Khi đã được chế biến thành thực phẩm thì hàm ẩm càng tăng cao (có thể đến 80-90%) thì hàm lượng các kim loại nặng càng giảm thấp hơn. Do đó có thể nói là nguyên liệu rong là nguồn nguyên liệu thực phẩm giàu khoáng, không gây độc hại.

Các vitamine B₁, B₂, A, đều không phát hiện được trong rong sụn.

Như vậy việc sử dụng carrageenan hay sử dụng thức ăn từ rong sụn sẽ đưa vào cơ thể nhiều acid amin cần thiết, nhiều loại khoáng hữu ích, và polisacchride có lợi cho sự bài tiết của cơ thể. Do đó từ xưa, nhiều quốc gia trên thế giới, điển hình là Nhật, Trung Quốc, Đại Hàn đã hình thành công nghệ chế biến rong biển thành thực phẩm ăn liền ở các quy mô vừa và lớn, và thức ăn từ rong biển trở nên quen thuộc trong khẩu phần hàng ngày của người dân.

Nguồn rong sụn hiện có của nước ta có thể trở thành nguồn nguyên liệu thực phẩm, chế biến thức ăn bổ dưỡng cho người. Đồng thời cũng có thể là nguyên liệu cho công nghiệp chế biến chất keo tạo sự đông tụ, sự kết dính, tạo tính nhũ tương, tính ổn định cần thiết trong nhiều ngành công nghiệp như thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm, dệt nhuộm, polimer, phim ảnh^(4,5)....

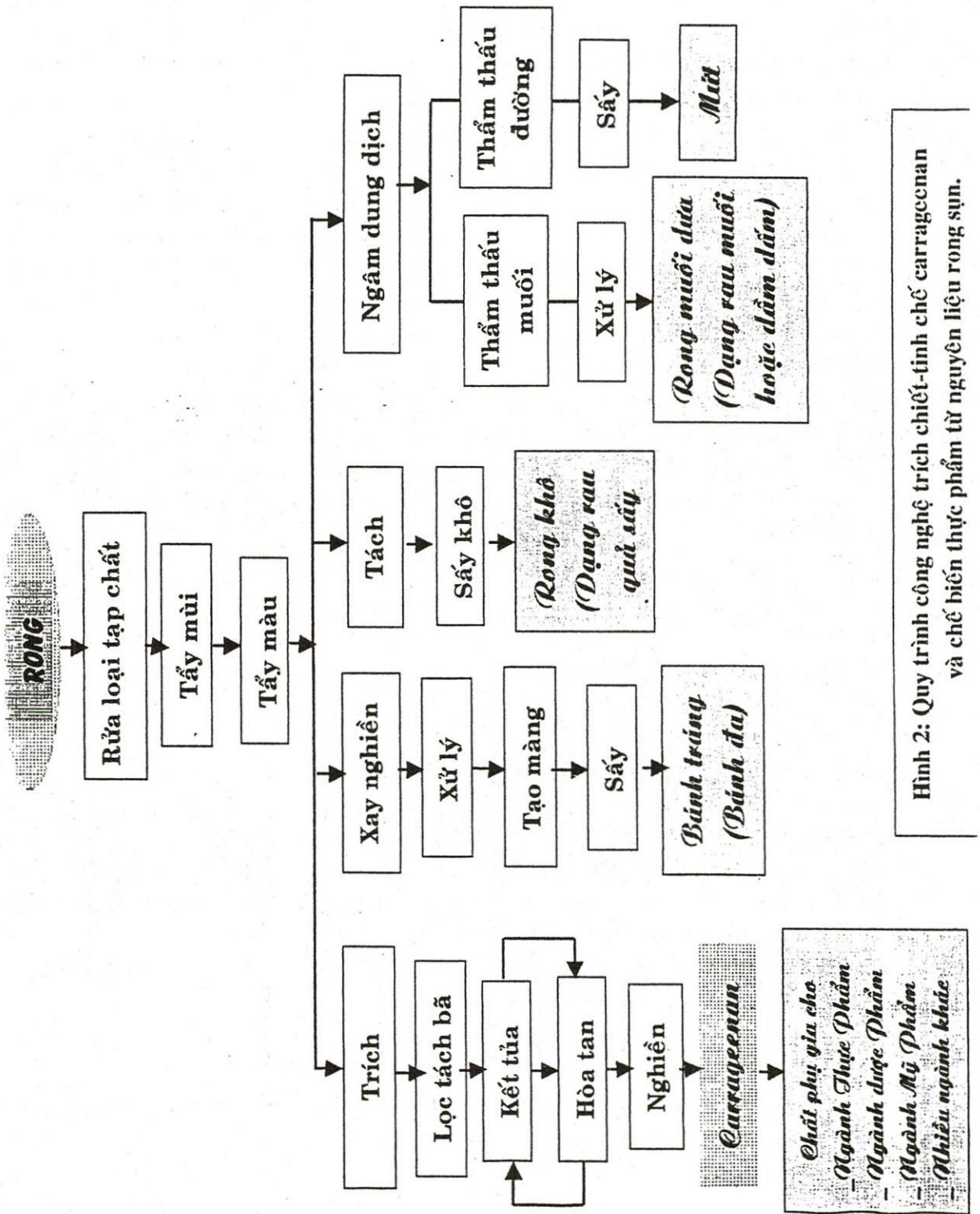
III. GIẢI PHÁP KỸ THUẬT

Cho đến nay, rong sụn chỉ được nấu thành vài món ăn, để có thể tăng thêm lượng Iod vào cơ thể, chưa có quy mô công nghiệp chế biến thực phẩm hợp khẩu vị. Mặt khác hiện nay nước ta đang ngoại nhập carrageenan, làm phụ gia nâng cao chất lượng sản phẩm cho nhiều ngành, đặc biệt là ngành công nghiệp thực phẩm. Vì vậy việc chọn giống, nhân trồng và khai thác nguồn rong sụn ở bờ biển Việt Nam là việc làm cần thiết nhằm thực hiện các mục tiêu Kinh tế kỹ thuật như:

- _ Tạo điều kiện cho ngành nuôi trồng thủy sản ở bờ biển Việt Nam phát triển.
- _ Tạo sản phẩm mới có tiềm năng xuất khẩu cao.
- _ Góp phần Đa dạng hóa thực phẩm tiêu dùng trong nước và nước ngoài.
- _ Tự sản xuất được carrageenan trong nước mà không phải nhập.

Chúng tôi đã thử nghiệm sử dụng nguồn nguyên liệu rong sụn chế biến thực phẩm và chế tạo carrageenan đạt tiêu chuẩn yêu cầu cho một số ngành công nghiệp. Tóm lược quy trình thử nghiệm như sau:

Hình 2: Quy trình công nghệ trích chiết-tinh chế carrageenan và chế biến thực phẩm từ nguyên liệu rong sụn.



Hình 2: Quy trình công nghệ trích chiết-tinh chế carrageenan và chế biến thực phẩm từ nguyên liệu rong sụn.

IV. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN ĐỐI VỚI QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ ĐÃ ÁP DỤNG

Số TT	Thành phần	Đơn vị tính	Nguyên liệu rong sụn	Thành phẩm	
				Tỷ lệ Tăng (T) hoặc giảm (G) các thành phần so với nguyên liệu, tính trên 100g sản phẩm (%)	
				Carrageenan thành phẩm	Rong muối dưa (Thức ăn)
1	Protein	%	2,4	55 (G)	0
2	Đường tổng	"	0,0	0	0
3	cellulose	"	4,0	100 (G)	0
4	Ẩm	"	19,6	33 (G)	800 (T)
5	Tro tổng	"	20,0	40 (G)	75 (G)
6	Carrageena	"	40	83 (T)	60 (G)
7	n	"	2,2	50 (G)	70 (G)
8	K	"	2,4	60 (G)	22 (G)
9	Na	"	0,36	9 (G)	50 (G)
10	Ca	"	0,04	0	60 (G)
11	Fe	ppm	2,3	0	-
12	Cu	%	2,6	0	0
13	S tổng	"	8,08	0	0
14	SO ₄ ²⁻	ppm	23	50 (G)	-
15	I	%	6,87	60(G)	-
16	Cl	"	0,01	70(G)	-
17	Hg	"	0,02	83 (G)	-
18	As	"	0,75	50 (G)	-
19	Pb	"	1,31	-	-
20	Cd	"	5,08	14(G)	75(G)
21	Sb	"			-
	Tổng kim loại nặng	"	40-50	50 (G)	-

Qua kết quả nghiên cứu, ta thấy sự chuyển hóa các thành phần từ nguyên liệu sang thành phẩm như sau:

Quy trình trích chiết tinh chế carrageenan của chúng tôi có thể thu nhận được 25% carrageenan so với tổng số 33% của carrageenan tan có trong rong sụn, đạt hiệu suất $25/33 = 75\%$. Thành phẩm đã đạt yêu cầu về chất lượng có độ tinh khiết 85%, bởi vì hàm lượng tro vẫn còn rất cao khoảng 13,6% của thành phẩm có độ ẩm 12%. Bên cạnh đó, protein tuy tồn tại trong nguyên liệu ở một hàm lượng nhỏ, nhưng cũng chuyển một phần sang thành phẩm carrageenan vì nếu áp dụng phương pháp loại triệt để protein thì hiệu suất thu nhận carrageenan sẽ giảm thấp, độ nhớt của dung dịch carrageenan cũng giảm theo, như thế sẽ khó sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp. Độ nhớt của dung dịch

carrageenan 1,5% đo ở 75°C có thể đạt đến 500cp (đo theo phương pháp Brookfield-RVF), và vẫn có thể đạt được cao hơn tùy theo nhiều yếu tố như thời vụ, điều kiện trồng rong sau khi thu hoạch, điều kiện xử lý rong.... Theo sự so sánh kết quả phân tích trên nguyên liệu rong và trên thành phẩm carrageenan thì hàm lượng các kim loại nặng độc với cơ thể cũng như tổng kim loại nặng giảm đáng kể sau khi qua quá trình trích chiết tinh chế carrageenan. Bởi vì những kim loại nặng độc hại thì thường không giữ chức năng sinh lý nào trong tế bào, chúng không có mặt trong tế bào mà chỉ nhiễm vào tế bào từ môi trường ngoài. Có thể nói rằng các kim loại nặng từ nước biển nhiễm vào tế bào rong biển qua quá trình trao đổi chất và tồn tại phần lớn ở lớp tế bào biểu bì, do đó việc xử lý khoáng ở giai đoạn đầu là rất quan trọng vì giai đoạn này có thể loại phần lớn kim loại nặng đã nhiễm vào rong.

Những kim loại kết hợp với mạch carrageenan như Na, K, Ca, Mg, Fe... thì không giảm hoặc giảm hàm lượng rất thấp ở trong thành phẩm vì mạch polimer ít bị phá vỡ, chúng chỉ bị giảm hàm lượng do mạch polimer bị cắt nhỏ trong quá trình trích carrageenan ở nhiệt độ quá cao, không thể thu lại được ở giai đoạn kết tủa bằng cồn. Trong trường hợp của thực phẩm từ rong thì các khoáng Na, K, Ca, Mg, Fe... chỉ giảm biểu kiến theo sự trương nở, hút ẩm quá cao của rong sụn, khiến hàm lượng chất khô trong rong còn rất thấp gây ra sự giảm thấp của hàm lượng khoáng.

V. KẾT LUẬN

Nghiên cứu sử dụng nguồn rong sụn ở bờ biển Việt nam của chúng tôi đã giải đáp được những vấn đề sau:

_ Quy trình công nghệ trích chiết tinh chế carrageenan mà chúng tôi đề nghị có thể đạt được thành phẩm carrageenan có hiệu suất và độ nhớt cao.

_ Nguồn rong sụn được trồng ở bờ biển Việt Nam hiện nay có tiềm năng là nguồn thực phẩm có giá trị sinh học cao.

_ Các quy trình chế biến thực phẩm và chế tạo carrageenan từ nguồn rong sụn sẽ góp phần tích cực phát triển ngành công nghệ thực phẩm và xuất khẩu hàng hóa của Việt Nam.

PRODUCTION OF CARRAGEENAN PHYCOCOLLOID AND FOOD FROM THE KAPPAPHYCUS ALVAREZII SEAWEEDS PLANTING IN THE SEASHORE OF VIET NAM

Dong Thi Anh Dao

ABSTRACT : Beside the abundant resources of seaweeds as brown algar, red agarophyte naturally grow at the Vietnamese seashores from North to South, the Kappaphycus Alvarezii of Red seaweed is planted in a large amount in the Middle-southern seashores of Vietnamese. From this planted seaweed source we can develop a new industry of carrageenan production, manufacturing of the important additives for food, medicine, cosmetic, texture and other industries. Besides that, the manufacture of food from this seaweed source can be opened widely and developed highly. That can formed a lot of new foods for export, multiplicity of instant foods. And also cause to Vietnamese people the habit of having seaweed foods which are the fully-nutrient mineral foods. Moreover, the development and production of industrial-usefull bioproducts from seaweed source will enlarge the collection of seaweed species, planting, and increase jobs to people living in the seaside areas.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Sở KH-CN-MT tỉnh Ninh Thuận, *Điều tra các yếu tố môi trường sinh thái và nhân rộng rong Kappaphycus Alvarezii ở các mặt nước ven biển Ninh Thuận*, Báo cáo tổng kết, tháng 12 năm 1996.
- [2] Lương Đình Trung, Ngô Trọng Lữ, Lê Thị Kim Cúc, *Kỹ Thuật Nuôi Trồng Đặc Sản Biển*, Nhà Xuất Bản Nông Nghiệp, 1997.
- [3] F.Smith, R.Montgomery.N.Y., Reihold-Lond., , *The chemistry of plant gums and mucilage and some related polysaccharide*, Chapman & Hall, 1959.
- [4] Leonard Stoloff, "*Irish moss Extractive*" in *National Plant Hydrocolloid Advances in Chemistry series*, American Chemical Society, Washington,D.C.,in press, 1968.
- [5] R.Stuart Tipson, Derek Horton, *Advance in Carbohydrate Chemistry & Biochemistry*, N.Y.London,Acedemic Pr., Vol 28, ,1973.