

MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA CARRAGEENAN VÀ KHẢ NĂNG SỬ DỤNG κ - CARRAGEENAN TỪ RONG BIỂN VIỆT NAM TRONG BẢO QUẢN CHẾ BIẾN THỰC PHẨM

PHẠM HỒNG HẢI, NGUYỄN XUÂN NGUYỄN, NGUYỄN BÍCH THUY, TRẦN ĐÌNH TOẠI

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

κ - carrageenan là một polysaccharide tự nhiên được chiết tách từ rong Hồng vân (*Eucheuma gelatinea*) của vùng biển Việt Nam [1]. Polysaccharid này có cấu trúc bao gồm hai đơn vị β -D-galactose sunphate (đơn vị G) và 3,6- anhydro- α -D-galactose (đơn vị DA) xen kẽ luân phiên nhau bởi hai liên kết nối α (1 $\rightarrow$ 3) và β (1 $\rightarrow$ 4) [2]. κ - carrageenan có khả năng tạo gel và tính hồi nhiệt tốt hơn agar [3].

Khác với các nước trên thế giới, sản phẩm carrageenan chưa được sử dụng phổ biến ở Việt Nam. Điều này có thể do các nguyên nhân sau: Một là người ta chưa biết được giá trị sử dụng của sản phẩm; Hai là khi nhập dây chuyền công nghệ, lại được giới thiệu nhập luôn nguyên liệu đã phối chế sẵn; Ba là chưa nắm được tỉ lệ pha chế và cách sử dụng; Bốn là sản phẩm chưa được quảng bá rộng rãi.

Chính vì vậy mà trong bài báo này chúng tôi sẽ giới thiệu tổng quan về giá trị sử dụng của carrageenan, khảo sát và đánh giá chất lượng sản phẩm của κ - carrageenan được chiết tách từ rong Hồng vân, nhằm tiếp tục nghiên cứu đưa vào ứng dụng thực tế carrageenan của Việt Nam.

2. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA CARRAGEENAN

Carrageenan đã được phát hiện vào năm 1837 và đã được sử dụng làm sản phẩm thương mại từ rất sớm vào những năm bốn mươi của thế kỉ 19. Carrageenan có nhiều dạng khác nhau, mỗi dạng lại có nhiều ứng dụng do có cấu trúc và thành phần hoá học khác nhau. Vật liệu tự nhiên dồi dào này được thấy trong nhiều sản phẩm mà chúng ta mua về và sử dụng hằng ngày. Tính phổ biến của carrageenan trong các sản phẩm bao gồm bốn điểm đặc biệt chính:

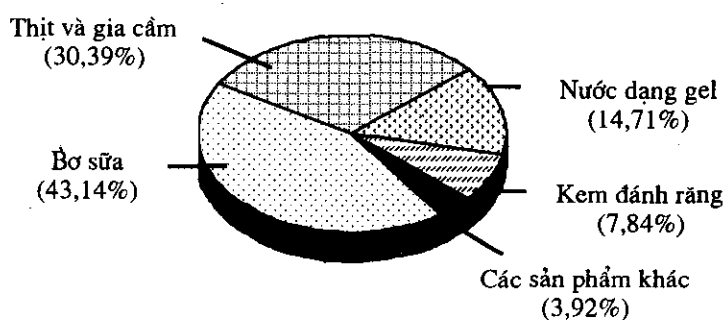
- Thứ nhất, nó tham gia như một chất làm đông đặc đối với một số sản phẩm như kem, sữa, bơ, pho mát.

- Thứ hai, nó là một chất nhũ tương để giúp cho các dung dịch ở trạng thái hỗn hợp đồng nhất với nhau mà không bị tách riêng rẽ.

- Thứ ba, nó làm thay đổi kết cấu của sản phẩm bởi việc tạo ra các chất đông đặc hoặc dai.

- Cuối cùng, nó cũng giúp làm ổn định các tinh thể để ngăn chặn đường hoặc nước đá khỏi kết tinh lại.

Chính vì vậy mà carrageenan được ứng dụng rộng rãi trong các ngành kinh tế quốc dân (hình 1) [8].



Hình 1. Tỷ lệ sử dụng carrageenan trong các sản phẩm khác nhau

2.1. Ứng dụng trong công nghiệp sữa

Carrageenan có hoạt độ đáng kể với protein của sữa, làm cho chúng có giá trị keo tụ trong môi trường nước để sử dụng trong công nghiệp chế biến sữa. Sữa nóng có chứa carrageenan được làm lạnh sẽ tạo gel. Gel giữ cho nhũ tương của sữa với nước được bền vững, không bị phân lớp. Tạo gel chính là sự tương tác giữa các ion sulfat với các đuôi mang điện của các phân tử protein và các cation Ca^{2+} , K^{+} có mặt trong sữa. Mức độ tạo gel với sữa của các carrageenan cũng khác nhau: κ - carrageenan và ι - carrageenan không tan trong sữa lạnh, do đó gel chỉ được tạo thành trong quá trình chuyển biến từ nóng (đun) sang lạnh. λ - carrageenan hoà tan trong sữa lạnh, do đó không cần đun nóng vẫn tạo nhũ tương bền với sữa. Chính vì vậy, λ - carrageenan được ứng dụng nhiều hơn trong công nghệ chế biến sữa, làm bánh kẹo.

2.2. Ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm

Bảng 1. Các ứng dụng điển hình của carrageenan trong thực phẩm

Sử dụng	Dạng carrageenan	Chức năng
Nước gel ngọt		Tạo gel
Món sữa trứng lạnh	Kappa + iota	Đông tụ, tạo gel
Sữa chocolate	Kappa, iota	Huyền phù, tạo miếng
Sữa	Kappa, lambda	Tạo nhũ tương
Kem sữa	Kappa, lambda	Tạo độ bền của nhũ tương
Kem	Kappa, iota	Ổn định nhũ tương, chống tách lỏng
Sữa đậu nành	Kappa	Huyền phù, tạo miếng
Chế biến fomat	Kappa + iota	Nâng khả năng cắt lát mỏng, chống tan
Đóng hộp và chế biến thịt	Kappa	Giữ độ ẩm
Nước chấm	Kappa	Tạo hương vị
Bia hoặc rượu	Kappa	

Carrageenan có thể thấy trong các loại thực phẩm khác nhau mà chúng ta sử dụng hằng ngày (bảng 1). Một số trong nhiều thực phẩm có chứa carrageenan bao gồm: kem, sữa, pho mát làm từ sữa đã gạn kem, bánh pudding (một loại bánh ăn trắng miếng), si rô, nước mắm, đồ uống lạnh, mứt ít đường và sữa chua. Các công ty chế biến thịt cũng đã sử dụng carrageenan trong quá trình chế biến các món thịt thông thường và ít béo, bởi vì nó có khả năng tăng hiệu suất các sản phẩm của họ bằng việc giữ nước. Điều này cũng cho phép để cắt thành các lát thịt cứng và khô.

Ngoài ra, carrageenan đã được phát triển thành các sản phẩm thay thế các sản phẩm béo dựa trên cơ sở carrageenan có khả năng hình thành một gel khoẻ và có vị béo rất tự nhiên. Theo hướng này, carrageenan có khả năng bắt chước kết cấu và tính cố hữu của chất béo để tiếp cận mới toàn bộ vào các thực phẩm ít béo và không béo.

2.3. Ứng dụng trong mỹ phẩm và thuốc đánh răng

Không giống như các loại tinh bột và cellulose, carrageenan không bị phá hủy bởi các enzyme cellulase, bởi vậy carrageenan cũng có thể sử dụng trong các hướng khác mà nó không liên quan đến thực phẩm do các đặc tính tạo gel, tốc độ khuếch tán và sự tạo màng của nó, làm nó phù hợp đối với các ứng dụng khác. Các sản phẩm đó bao gồm: kem đánh răng ở các vùng nhiệt đới, chất dưỡng tóc, nước gội đầu, phim ảnh.

Mô hình thuốc đánh răng là hỗn hợp phức của các thành phần vô cơ và hữu cơ được huyền phù trong một pha liên tục, được làm ổn định bởi một chất keo tụ. ι -carrageenan (0,8 - 1,2% trọng lượng) được thêm vào để ngăn chặn sự phân tách của pha lỏng và pha rắn. Tính chất và chức năng của carrageenan đã được phản ánh bởi tương tác với các thành phần khác, như chất mang màu, canxi carbonate, dicanxi phosphate và silicate [10].

2.4. Ứng dụng trong y dược

Ngoài những ứng dụng nêu trên, hiện nay người ta đang chú ý tới hoạt tính sinh học của polysaccharid này để sử dụng trong y dược.

Đã có những công trình nghiên cứu phát hiện thấy λ -carrageenan, κ -carrageenans từ rong đỏ *Gigartina skottsbergii*, *Stenogramme interrupta*; carrageenan từ *Hypnea musciformis wulfen* và một số loài rong đỏ khác có tính chất chống kháng bổ trợ (Anti-inflammtory) [5, 9]; Anti-thrombic, chống đông tụ (Anticoagulant), làm hạn chế loét (Anti-ulcerosis, Anti-tumor, peptic ulceration) [4], chống xơ vữa động mạch (Anti-atherosclerosis), ức chế hoạt động của virus bao gồm herpes simplex (herpetic) virus, cytomegalovirus, vesicular stomatitis virus, virus làm suy giảm hệ miễn dịch của người (human immunodeficiency virus) [6], chống vi rút nhân bản *hepatitis A* (Antiviral activity on hepatitis A virus replication). Carrageenan vào cơ thể còn có tác dụng làm phát triển tiểu cầu (thrombosisduwo).

Một trong những lợi ích khác là carrageenan hoạt động như một dạng sợi hoà tan, trong đó nó có thể hấp thụ nước và làm chậm lại sự rỗng của dạ dày. Điều này rất có lợi cho những người bị bệnh tiểu đường, có tác dụng làm giảm mức độ nguy hiểm do tăng lượng đường trong máu xảy ra ngay sau bữa ăn [7].

Vì có những hoạt tính sinh học đáng quý trong nghiên cứu y học mà carrageenan còn được sử dụng trong xét nghiệm *Rat-paw edema* cho ra các loại thuốc mới, như sự phát triển của một vài loại thuốc chống viêm [9]. Ngày nay carrageenan được công nhận như là tác nhân có thể ngăn chặn hoặc ức chế sự phát triển của viêm nhiễm vi rút qua đường tình dục. Do đó carrageenan có thể được coi như những loại thuốc mới đầy hy vọng chống HIV. Các yếu tố chính đóng vai trò quan trọng trong hoạt tính chống HIV, đó là: dạng carrageenan, mức độ sulphat hoá và trọng lượng phân tử. Để có hoạt tính lớn nhất, carrageenan phải có thành phần sulphat là 3,4 - 3,8 mol/mol đơn vị disaccharide và trọng lượng phân tử là 51.000 - 54.000 Da.

Trong công nghiệp dược carrageenan được sử dụng như các tá dược. ι -carrageenan (0,1 - 0,5% trọng lượng) đã được sử dụng để làm bền nhũ tương và huyền phù khi chuẩn bị các loại thuốc không tan và khoáng dầu. Sự tạo phức giữa carrageenan và phân tử thuốc để kiểm soát, phát hiện các thành phần của dược phẩm. Trong sản xuất thuốc viên, carrageenan được sử dụng như chất phủ ngoài [11].

2.5. Ứng dụng trong nông nghiệp

Các oligosaccharide của carrageenan điều chế bằng việc thủy phân axit hoặc bẻ gãy mạch bằng enzyme là các chất sinh học kích thích sinh trưởng, thụ tinh. Các chất này có khả năng kích thích cho sự tích lũy dinh dưỡng và tái tạo lại sức sản xuất của một số mùa màng, dẫn đến sự thụ phấn cho hoa và tạo quả tốt hơn. Các oligosaccharide sulphat đã được công nhận để kích thích cho cơ chế bảo vệ cây. Do đó, oligocarrageenan có thể sử dụng như một chất tăng trưởng tự nhiên [11].

2.6. Các ứng dụng khác trong kĩ thuật

Sơn nước và mực có thể được đông tụ và được ổn định với κ - hoặc ι - carrageenan (0,15 - 0,25%) để ngăn chặn sự lắng các hạt màu. Việc thêm carrageenan cũng làm cải tiến khả năng chảy của sơn. ι - carrageenan (0,25 - 0,8%) được sử dụng làm huyền phù và ổn định các chất không tan trong huyền phù mài mòn và men gốm sứ.

κ - carrageenan được sử dụng nhiều nhất trong các loại đồ uống. Carrageenan này được thêm vào bia hoặc rượu để làm chất tạo trong do có sự tạo phức với protein.

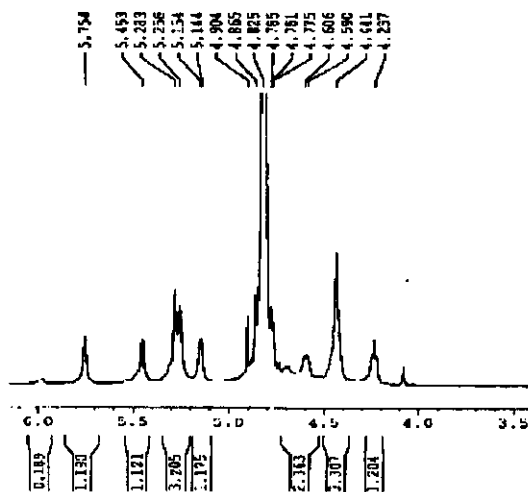
Trong khoan giếng dầu carrageenan và các polysaccharide khác đã được sử dụng để làm tăng độ nhớt của dung dịch khoan. Độ nhớt tăng sẽ làm tăng khả năng mang bùn.

3. KHẢ NĂNG SỬ DỤNG κ - CARRAGEENAN CHIẾT TÁCH TỪ RONG BIỂN VIỆT NAM TRONG BẢO QUẢN CHẾ BIẾN THỰC PHẨM

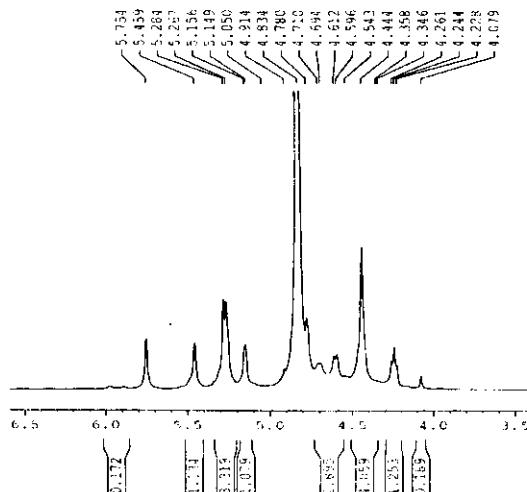
3.1. Sản phẩm carrageenan thu được có một số đặc điểm sau

Sản phẩm màu trắng ngà; Độ ẩm 10 - 12%; Tan trong nước ở nhiệt độ 60°C; Khả năng tạo gel phụ thuộc vào nồng độ, nhiệt độ, cường độ và dạng ion kim loại kiềm, kiềm thổ có mặt; Độ nhớt đặc trưng trong khoảng 330 - 400 ml/g; Phân tử lượng trung bình: $(250 \pm 20) \cdot 10^3$ Da.

3.2. Đánh giá độ sạch của sản phẩm



Hình 2a. Phổ ^1H - NMR của mẫu chuẩn κ - carrageenan



Hình 2b. Phổ ^1H - NMR của mẫu carrageenan từ rong Hồng vân

Bảng 2. Độ chuyển dịch hoá học của các proton ở vị trí α - đầu cầu (tức gắn với Cl của đơn vị DA hoặc D)

Dạng carrageenan	Đơn vị	Độ chuyển dịch hoá học (ppm)
κ	DA	5,75
M	DA	5,75
ι	DA2S	5,97

Trên cơ sở phổ ^1H -NMR có độ nhạy lớn hơn hàng trăm lần so với phổ ^{13}C -NMR và cường độ cực đại của pic tỉ lệ thuận với nồng độ dung dịch mẫu, chúng tôi phân tích so sánh phổ ^1H -NMR của carrageenan chiết từ rong Hồng vân (hình 2a) với phổ ^1H -NMR của κ - carrageenan chuẩn của hãng Sigma (hình 2b) [2] để xác định độ sạch của carrageenan thu được. Kết quả cho thấy, carrageenan chiết từ rong Hồng vân có độ sạch là 86,23%, tương đương với mẫu chuẩn của hãng Sigma có độ sạch là 85,6%.

3.3. Khảo sát hàm lượng kim loại nặng có trong sản phẩm

Quá trình kiểm tra, xác định hàm lượng kim loại nặng trong sản phẩm carrageenan, được tiến hành tại phòng phân tích của Viện Hoá học.

Các chỉ tiêu kim loại được kiểm tra là: chì (Pb), asen (As), cadimi (Cd), thủy ngân (Hg).

Mỗi chỉ tiêu được phá mẫu theo cách riêng phụ thuộc vào bản chất hoá học của từng kim loại nặng và khả năng liên kết với carrageenan ở dạng phức hay dạng muối. Sau đó xác định nồng độ trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) của Mỹ. Kết quả xác định hàm lượng kim loại nặng có trong carrageenan ở bảng 3. Hàm lượng chì lớn hơn nhiều so với hàm lượng các kim loại nặng khác, do đó hàm lượng kim loại này được phân tích lại cùng với mẫu chuẩn của hãng Sigma (số liệu được ghi trong ngoặc đơn).

Bảng 3. Hàm lượng kim loại nặng có trong sản phẩm và κ -carrageenan chuẩn

Số TT	Chỉ tiêu phân tích	Hàm lượng (ppm)		TCTP- EU (ppm)	TCTP - Liên bang Nga	
		M-Car	κ -Car		Sữa và các SP (ppm)	Xúc xích thịt (ppm)
1	Pb	8,82(7,79)	(8,62)	2,00 (Cacao hạt và các SP của Cacao)	0,3	0,5
2	As	0,92			0,15	0,1
3	Cd	0,84		2,00 (SP hải sản tươi)	0,1	0,05
4	Hg	0,098		1,00 (SP hải sản tươi)	0,015	0,03

Trên cơ sở các kết quả phân tích và được biết lượng dùng carrageenan trong các thực phẩm khoảng từ 0,1 - 1%, thì hàm lượng kim loại nặng thực có trong carrageenan đưa vào thực phẩm sẽ giảm đi 100 - 1000 lần so với kết quả hàm lượng phân tích ở trên (ví dụ như hàm lượng chì

thực tế đưa vào thực phẩm trong khoảng 0,0082 - 0,082 ppm). Đối chiếu với các tiêu chuẩn cho phép trong thực phẩm của Liên minh châu Âu và của Liên bang Nga thì nhỏ hơn rất nhiều lần, do đó sử dụng sản phẩm carrageenan chiết tách từ rong Hồng vân đảm bảo an toàn vệ sinh thực phẩm.

4. KẾT LUẬN

κ - carrageenan là một polysaccharide có giá trị sử dụng cao trong các ngành kinh tế quốc dân.

Kết quả khảo sát, đánh giá độ sạch của sản phẩm carrageenan chiết tách từ rong biển Việt Nam (rong Hồng vân) cho thấy: sản phẩm có độ sạch tương đương với κ - carrageenan chuẩn của hãng Sigma và có thể sử dụng an toàn trong thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Xuân Nguyên, Phạm Hồng Hải, Nguyễn Bích Thủy, Trần Thị Hồng, Trần Đình Toại - Nghiên cứu công nghệ chiết tách carrageenan từ rong đỏ Việt Nam, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **41** (5) (2003) 6-11.
2. Nguyễn Bích Thủy - Nghiên cứu chiết tách và một số tính chất của Carrageenan từ rong biển (Rhodophyta) Việt Nam, Luận văn Thạc sĩ, Trường ĐHBK Hà Nội, 2003.
3. Nguyễn Bích Thủy, Phạm Hồng Hải, Nguyễn Xuân Nguyên, Trần Đình Toại - Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo gel của κ - carrageenan từ rong Hồng vân *Eucheuma gelatinea* Việt Nam, Tạp chí Hoá học **43** (2) (2005) 184-187.
4. W. Anderson and A. J. Baillie - Carrageenans and the proteolytic activity of human gastric secretion, J. Pharmac. **19** (1967) 720-728.
5. J. P. Cácares, J. M. Carlucci, B. E. Damonte, B. Matsuhira, A. E. Zúñiga - Carrageenans from Chilean samples of *Stenogramme interrupta* (Phyllophoraceae): structural analysis and biological activity, Phytochemistry **53** (2000) 81-86.
6. V. Dininno and E. L. McCandless - The chemistry and immunochemistry of carrageenans from *Eucheuma* and related algal species, Carbohydrate Research **66** (1978) 85-93.
7. Letters to the editor - The absorption of carrageenans, J. Pharm. Pharmac. **18** (1966) 825.
8. G.A.D. Ruiter and Brian Rudolph - Carrageenan biotechnology, Trends in Food science & Technology **8** (1997) 389-395.
9. Solimabi and Das B. - Antispasmodic and anti-inflammatory activity of carrageenan from *hypnea musciformis* wulfen, Ind. J. Pharmac. **2** (4) (1980) 259-261.
10. J.R. Tye - Review paper. Industrial and non-food uses for carrageenan, Carbohydrate polymers **10** (1989) 259-280.
11. F. V. D. Velde and G.A. De Ruiter - Carrageenan in Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes, Biopolymers, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **6** (2002) 245-274.