

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  
**ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG**

---

**TRƯƠNG THỊ THỦY**

**NGHIÊN CỨU CHIẾT TÁCH, XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN  
CỦA CARRAGEENAN TỪ RONG SỤN Ở NINH THUẬN**

**Chuyên ngành : HOÁ HỮU CƠ**

**Mã số : 60 44 27**

**TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC**

**Đà Nẵng - 2011**

Công trình được hoàn thành tại

**ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG**

Người hướng dẫn khoa học: TS. LÊ THỊ LIÊN THANH

Phản biện 1: PGS.TS LÊ TỰ HẢI

Phản biện 2: PGS. TS TẠ NGỌC ĐÓN

Luận văn được bảo vệ tại Hội đồng chấm Luận văn tốt nghiệp thạc sĩ khoa học họp tại Đại học Đà Nẵng vào ngày 26 tháng 06 năm 2011.

*\* Có thể tìm hiểu luận văn tại:*

- Trung tâm Thông tin - Học liệu, Đại học Đà Nẵng
- Thư viện trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng.

## MỞ ĐẦU

### 1. Lý do chọn đề tài

Rong là một loại “rau xanh” phát triển trong môi trường nước biển - một món quà quý giá được thiên nhiên ban tặng. Ngoài giá trị làm rau ăn, rong biển còn được sử dụng làm thuốc. Ở Việt Nam các loài rong được dùng nhiều nhất là rong câu, tiếp sau là rong đỏ, rong mứt, rong mơ, rong nho. Các loại rong này hiện nay đã có rất nhiều công trình nghiên cứu được công bố. Tuy nhiên rong sụn (*Kappaphycus alvarezii*) là loài rong mới được du nhập từ Philippin vào Việt Nam năm 1993. Và những công trình nghiên cứu về rong này vẫn còn tìm ẩn nhiều điều cần phải được làm rõ. Xuất phát từ thành phần glucit có trong rong sụn dưới tên gọi là carrageenan – thành phần quan trọng nhất của rong sụn. Công dụng của carrageenan được biết đến (là chất phụ gia trong thực phẩm để tạo đông tụ tạo tính mềm dẻo đồng nhất cho sản phẩm, được dùng để làm các món ăn như: các món thạch, hạnh nhân, nước uống, là chất nhũ hoá trong ngành dược phẩm, tạo màng bao cho các sản phẩm đông lạnh....) đó là nhờ khả năng tạo khối đồng nhất ổn định, tạo độ bền gel, tạo khả năng kết dính và tạo độ nhớt cao,...Do đó việc chiết tách loại glucit đặc biệt này (carrageenan) từ rong sụn là điều cần thiết để rong sụn tuy mới bắt đầu nuôi trồng ở Việt Nam sẽ nhanh chóng phát huy được ưu thế như các loại rong khác đã được thuần giống. Đề tài “Nghiên cứu chiết tách, xác định thành phần của carrageenan từ cây rong sụn ở Ninh Thuận” sẽ góp phần vào việc khai thác tiềm ẩn về rong sụn vẫn còn rất mới mẻ ở Việt Nam.

### 2. Mục đích nghiên cứu

Xác định một số thành phần hóa học chính của rong sụn .

Lựa chọn phương pháp thích hợp .

Đề xuất qui trình chiết tách carrageenan từ rong sụn theo kết quả nghiên cứu thu được.

Tinh chế carrageenan.

Định danh thành phần carrageenan đã chiết tách được.

Làm màng bao từ carrageenan.

### 3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: rong sụn ở Ninh Thuận

Nơi thực hiện: Phòng thí nghiệm Trường ĐHSP thành phố ĐÀ NẴNG và các trung tâm khác.

### 4. Phương pháp nghiên cứu

#### 4.1. Phương pháp hóa lí

- Xác định một số chỉ tiêu của rong sụn
- Nghiên cứu thành phần và cấu trúc của Carrageenan

#### 4.2. Phương pháp hóa học

- Xác định một số thành phần hóa học của rong sụn

### 5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

#### 5.1. Ý nghĩa khoa học của đề tài

Xác định một số thành phần hóa học cơ bản của rong sụn.

Xác định dạng carrageenan từ rong sụn.

#### 5.2. Ý nghĩa thực tiễn của đề tài

Đề xuất qui trình chiết tách carrageenan từ rong sụn có hiệu suất thu hồi cao.

Ứng dụng làm màng bao.

### 6. Cấu trúc luận văn

Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

### 1.1. Giới thiệu chung về rong sụn

#### 1.1.1. Đặc điểm thực vật và phân loại

Rong sụn có tên khoa học là *Kappaphycus alvarezii*.

Ngành: Rhodophyta,

Lớp: Rhodophyceae,

Phân lớp: Florideophycidae,

Bộ: Gigartinales,

Họ: Areschougiaceae,

Giống: *Kappaphycus*,

Loài: *alvarezii*

Rong sụn có thân dạng trụ tròn. Đường kính thân chính có thể đạt tới 20 mm [19].

Rong sụn có tốc độ tăng trưởng tới 10%/ngày. Rong phát triển tốt ở nhiệt độ 25 - 28<sup>0</sup>C [20].

#### 1.1.2. Thành phần hóa học

##### 1.1.2.1. Nước

Hàm lượng nước chiếm 77-91%.

##### 1.1.2.2. Glucid.

\* *monosaccarid* và *disaccarid*

\* *Polysaccarid*

##### 1.1.2.3. protein

Hàm lượng protein trong rong sụn chiếm tỉ lệ không cao, dao động trong khoảng 5-22% (theo viện nghiên cứu Nha Trang). [4].

##### 1.1.2.4. Lipid.

Hàm lượng lipid trong rong sụn không đáng kể.[7]

##### 1.1.2.5. Sắc tố.

Trong rong sụn có chứa một số sắc tố như sắc tố vàng (xanfoful) sắc tố xanh lam (phycoxfanyn), sắc tố diệp lục tố (chlorofil).

##### 1.1.2.6. Chất khoáng.

Theo kết quả nghiên cứu của tác giả Đống Thị Anh Đào [2], hàm lượng của một số nguyên tố khoáng được trình bày trong bảng 1.2

Bảng 1.2. Thành phần và hàm lượng các nguyên tố khoáng

Thành phần	Hàm lượng	Đơn vị tính
Ca	0,04	%
Cu	2,6	%
Fe	2,3	Ppm
I	6,87	%
K	2,4	%
N	2,2	%
Na	0,36	%

##### 1.1.2.7 Enzim

Trong rong sụn có thể chiết tách được enzym proteaza phân giải protein.

## 1.2. Tổng quan về carrageenan

### 1.2.1. Cấu trúc của carrageenan

#### 1.2.1.1. Đơn vị cấu trúc của carrageenan

Carrageenan là hỗn hợp các galactan sulfate. Đơn vị cấu trúc của carrageenan có thể chỉ gồm 2 đường đơn -  $\beta$ -D-galactose (đơn vị cấu trúc G,D) hoặc đường đơn -  $\beta$ -D-galactose và 3,6 anhydro D-galactose (đơn vị cấu trúc G,DA) gắn với nhau bởi liên kết  $\beta$  [1-4] [13]

### 1.2.1.2. Cấu trúc lai hóa của carrageenan

Cấu trúc lai hóa của carrageenan có thể chứa các đơn vị cấu trúc, hoặc các khối đơn vị cấu trúc của dạng này và dạng khác.

### 1.2.2. Tính chất hóa lý

#### 1.2.2.1. Độ tan

Carrageenan tan trong nước nhưng độ tan của nó phụ thuộc vào dạng, nhiệt độ, pH, nồng độ của ion và các chất tan khác.

#### 1.2.2.2. Độ nhớt của dung dịch carrageenan

Độ nhớt của các dung dịch carrageenan phụ thuộc vào dạng và khối lượng phân tử của nó.

#### 1.2.2.3. Tương tác của carrageenan với protein

Phản ứng xảy ra nhờ các cation có mặt trong các nhóm protein tích điện tác dụng với nhóm sulfate mang điện tích âm của carrageenan và có tính chất quyết định đến độ bền cơ học của gel.

#### 1.2.2.4. Tương tác của carrageenan với polysaccharid khác

k-carrageenan còn tương tác với các polysaccharid khác, thí dụ như gồm galactomannan, đặc biệt với gồm locust bean.

### 1.2.3. Tính chất tạo gel của carrageenan

Vì có liên kết 3,6-anhydro mà carrageenan có tính chất vô cùng quan trọng là có khả năng tạo gel ở nồng độ thấp ( $< 0,5\%$ ).

### 1.2.4. Ứng dụng của carrageenan

Carrageenan đóng vai trò là chất phụ gia trong thực phẩm để tạo đông tụ, tạo tính mềm dẻo, đồng nhất cho sản phẩm; dùng trong chế biến thực phẩm: thạch, hạnh nhân, nước uống.....; 50% tổng lượng carrageenan được sử dụng trong công nghiệp sữa.

Carrageenan là chất tạo nhũ trong ngành dược phẩm để sản xuất các loại sản phẩm

### 1.3. Phương pháp tách chiết carrageenan

#### 1.3.1. Khái niệm

Tách chiết là quá trình tách một hay một số chất tan có trong chất lỏng hay chất rắn bằng một chất lỏng khác gọi là dung môi. [2],[15].

#### 1.3.2. Yêu cầu của dung môi trong tách chiết [12]

- Có tính hòa tan chọn lọc.
- Không ăn mòn thiết bị
- Rẻ tiền, dễ kiếm
- Không có khuynh hướng hình thành nhũ tương. Không có phản ứng thuận nghịch giữa dung môi và chất tan.
- Dễ dàng tách chất cần tách ra khỏi dung môi.

#### 1.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết tách

##### 1.3.3.1. Nhiệt độ

##### 1.3.3.2. Thời gian

##### 1.3.3.3. Khuấy trộn

### 1.4. Khái quát về màng bao

#### 1.4.1. Tác dụng của màng

#### 1.4.2. Đặc tính của màng

### 1.5. Tình hình nghiên cứu về rong sụn

#### 1.5.1. Các công trình nghiên cứu ngoài nước

Baraskow (1963), nghiên cứu về thành phần và hàm lượng khoáng trong các loài rong đỏ [14].

Từ năm 1973, Maxwell Doty và cộng tác viên đã tiến hành nghiên cứu phát triển phương pháp trồng rong sụn ở Hawaii. [27].

Năm 1988, nhóm nghiên cứu Millane, đã nghiên cứu cấu trúc phân tử của k-carrageenan và i-carrageenan [28].

Năm 2004, Thanh Thi Thu Thủy, Qui Tran – Cong - Miyata, Hiroshi Urakawa nghiên cứu thành phần hoá học và cấu trúc của k-carrageenan được chiết tách từ tảo biển đỏ [31].

### **1.5.2. Các công trình nghiên cứu trong nước**

Tháng 02 năm 1993, Huỳnh Quang Năng đã nghiên cứu trồng loài rong sụn tại các vùng biển phía nam Việt Nam [10].

Năm 1999, Đống Thị Anh Đào đã nghiên cứu thu nhận Carrageenan từ rong sụn ở biển Ninh Thuận [3].

Năm 2002, được sự giúp đỡ của chính phủ Đan Mạch đã hình thành dự án Danida và Suma. [27].

Từ năm 2002 - 2004, Huỳnh Quang Năng đã nghiên cứu triển khai mô hình kỹ thuật nuôi trồng rong sụn. [10],[27].

Năm 2004, Phạm Văn Đạt đã nghiên cứu sản xuất sản phẩm nước giải khát từ rong sụn (*Kappaphycus alvarezii*). [4].

Năm 2007, ThS. Đào Trọng Hiếu đã có công trình tối ưu hoá quy trình công nghệ tách chiết carrageenan từ rong sụn [5].

Năm 2008, Vũ Ngọc Bội, Nguyễn Văn Ninh bước đầu tinh sạch carrageenan thu nhận từ rong rong sụn [1].

Bùi Minh Lý, Thành Thị Thu Thủy, .. đã nghiên cứu cấu trúc của carrageenan từ rong biển *eucheuma denticulatum*. [6].

Đống Thị Anh Đào, Kiều Mỹ Ngọc đã nghiên cứu sản xuất bánh tráng từ rong sụn *kappaphycus alvarezii*. [3].

Trên thế giới cũng như ở Việt Nam, các công trình nghiên cứu để xác định dạng carrageenan từ rong sụn ở các vùng miền còn nhiều hạn chế. Đề tài “ nghiên cứu chiết tách, xác định thành phần của carrageenan từ cây rong sụn ở Ninh Thuận” sẽ góp phần xác định được dạng carrageenan chiết tách từ rong sụn Ninh thuận thuộc dạng nào nhằm mục đích ứng dụng phù hợp.

## **Chương 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **2.1. Nguyên liệu, hóa chất và thiết bị nghiên cứu**

#### **2.1.1. Nguyên liệu nghiên cứu**

2.1.1.1. Rong sụn

2.1.1.2. Quả xoài

#### **2.1.2. Hóa chất và thiết bị**

- Hóa chất - NaOH rắn ( trung quốc)  
 - KMnO<sub>4</sub> 0,1M chuẩn, Merck, Đức  
 - NaCl rắn  
 - Isopropanol  
 - Dung dịch HCl  
 - DEAE shephadex G50  
 - Aceton, Trung Quốc  
 - Cồn 96%  
 - Acid citric, Trung Quốc.

Một số hóa chất khác: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> , CuSO<sub>4</sub>, .....

Thiết bị : Bộ chung cất thường, tủ sấy, lò nung, cân phân tích và các thiết bị dụng cụ thủy tinh thông thường trong phòng thí nghiệm khoa Hóa, trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng.

### **2.2. Phương pháp nghiên cứu**

#### **2.2.1. Phương pháp hóa- lý**

2.2.1.1. Xác định độ ẩm[11]

➤ Tiến hành : phụ lục 1.1

2.2.1.2. Xác định hàm lượng các nguyên tố vi lượng

2.2.1.3.. Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại[18]

Trong luận văn này , chúng tôi dùng phổ hồng ngoại để nghiên cứu thành phần của mẫu carrageenan từ rong sụn.

#### 2.2.1.4. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân[18]

Trong luận văn này, chúng tôi sử dụng phương pháp này để nghiên cứu cấu trúc của carrageenan.

#### 2.2.1.5. Phương pháp sắc ký trao đổi ion.[12]

➤ Tiến hành: phụ lục 1.4

### 2.2.2. Phương pháp hóa – sinh

#### 2.2.2.1. Xác định hàm lượng cellulose [21]

➤ Tiến hành ( xem phụ lục 1.2)

#### 2.2.2.2. Xác định hàm lượng nito tổng số[16]

Thực hiện tại Trung tâm kiểm nghiệm Thuốc, Mỹ phẩm, Thực phẩm, thành phố Huế.

Theo phương pháp F-AAS

#### 2.2.2.3. Xác định hàm lượng glucit tổng bằng phương pháp Bectrand[11]

➤ Tiến hành ( xem phụ lục 1.3)

### 2.2.3. Phương pháp tạo màng bao

Cách tạo dung dịch tạo màng: Hòa 2g carrageenan chiết được vào 100ml nước cất, đem đun ở 80<sup>0</sup>C trong thời gian 30 phút sao cho carrageenan được hòa tan hết. Sau đó dung dịch được làm lạnh ở nhiệt độ phòng.

#### 2.2.3.1. Trọng lượng mát mát

#### 2.2.3.2. Màu sắc bề mặt

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Xác định một số thành phần hóa học và các nguyên tố vi lượng chủ yếu của rong sụn Ninh Thuận

Kết quả xác định một số thành phần hóa học chủ yếu và các nguyên tố vi lượng chính của rong sụn tươi được trình bày trên bảng 3.1.

Bảng 3.1. Một số thành phần hóa học và các nguyên tố vi lượng chủ yếu của rong sụn tươi Ninh Thuận

Thành phần	Đơn vị tính	Hàm lượng
Hàm lượng nước	% khối lượng	86
Gluxit tổng	% CK	51,79
Cellulose	% khối lượng	3,52
Protein	% CK	13,7
Canxi	% CK	0,14
Kali	% CK	0,59
Magie	% CK	0,43
Natri	% CK	0,61

### 3.2. Nghiên cứu dung môi và điều kiện chiết carrageenan từ rong sụn

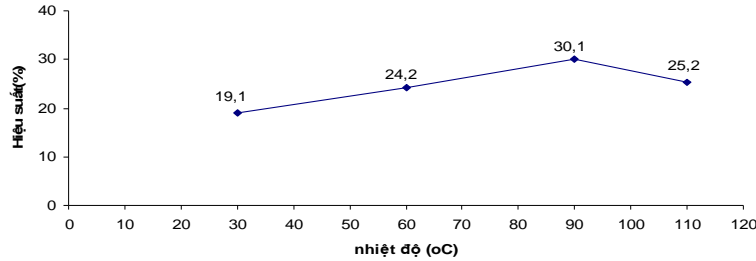
#### 3.2.1. Nghiên cứu lựa chọn dung môi chiết tách carrageenan từ Rong sụn Ninh Thuận

Trong nghiên cứu này tôi sử dụng carrageenan sau khi chiết và tinh sạch vào lĩnh vực thực phẩm. Vì thế tôi lựa chọn dung môi chiết carrageenan là nước- vốn là dung môi phân cực mạnh và mặt khác,

nước là dung môi không gây ảnh hưởng đến sự ăn mòn thiết bị chiết lẫn người dùng.

**3.2.2. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến hiệu suất chiết tách**

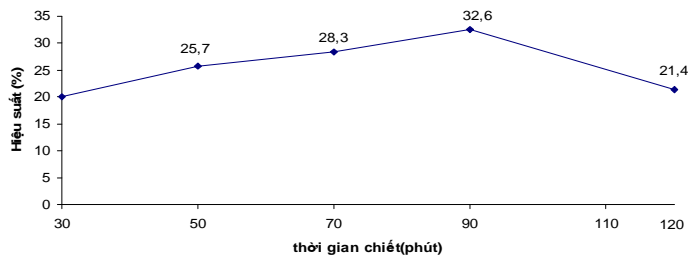
**3.2.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ**



Hình 3.2. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chiết carrageenan

Thí nghiệm đã tìm được khoảng nhiệt độ đồng biến với hiệu suất thu hồi carrageenan là khoảng từ 30<sup>0</sup>C-90<sup>0</sup>C . Sau nhiệt độ 90<sup>0</sup>C, qui luật nghịch biến xuất hiện. Vì vậy, tôi chọn nhiệt độ chiết là 90<sup>0</sup>C để thực hiện các nghiên cứu tiếp sau.

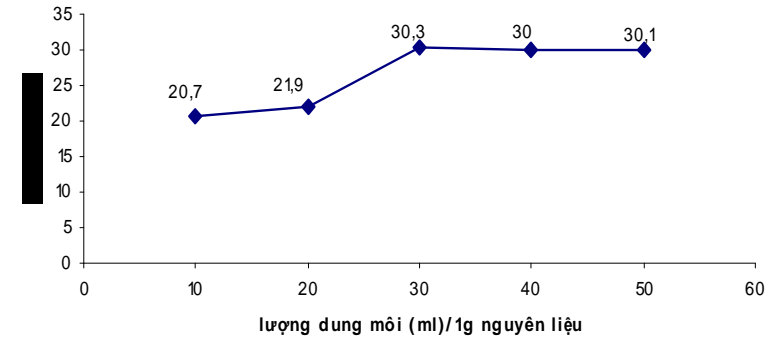
**3.2.2.2. Ảnh hưởng của thời gian**



Hình 3.4. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất chiết carrageenan

Kết quả trên đồ thị 3.4 cho thấy: Khoảng thời gian thích hợp để chiết carrageenan nằm trong khoảng 70-90 phút và hiệu suất đạt cực đại ở 90 phút. Tôi chọn thời gian chiết 90 phút cho các nghiên cứu tiếp theo.

**3.2.2.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ dung môi/ nguyên liệu, ml/g**



Hình 3.6. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tỉ lệ nguyên liệu khô/ dung môi đến hiệu suất chiết carrageenan

Trong nghiên cứu này tôi chọn tỉ lệ dung môi/ nguyên liệu là 30/1[ml/g].

Qua những nghiên cứu ở trên đã xác định được các điều kiện chiết carrageenan từ rong sụn để thu được hiệu suất cao nhất là : dung môi nước, nhiệt độ chiết 90<sup>0</sup>C, thời gian chiết 90 phút, tỉ lệ dung môi/nguyên liệu là 30/1,ml/g.

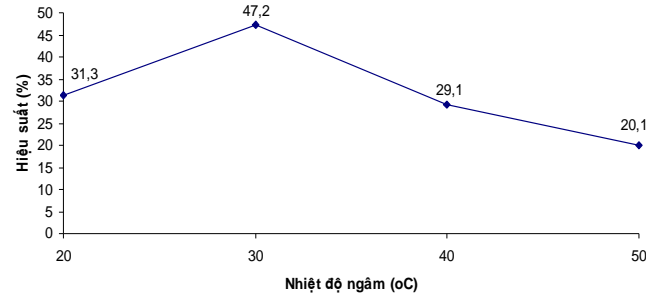
**3.2.2.4. Hiệu suất chiết carrageenan từ các thông số tối ưu đã nghiên cứu**

Sau khi chiết carrageenan ở các điều kiện dung môi, nhiệt độ và thời gian như trên, chúng tôi xác định được hiệu suất chiết carrageenan đạt 30,4%.

### 3.3. Xử lý rong sụn trước khi chiết

#### 3.3.1. Ảnh hưởng của HCl

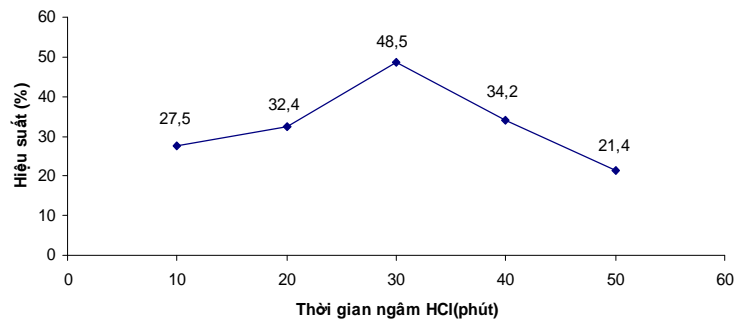
##### 3.3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ ngâm HCl



Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của nhiệt độ ngâm HCl đến hiệu quả chiết carrageenan

Nhận xét: Đồ thị hình 3.7 cho thấy: trong khoảng nhiệt độ ngâm từ 20-30°C, hiệu suất thu hồi carrageenan tăng và đạt hiệu suất cực đại ở nhiệt độ xử lý ban đầu là 30°C. Nhiệt độ ngâm phù hợp được chọn trong nghiên cứu này là 30°C.

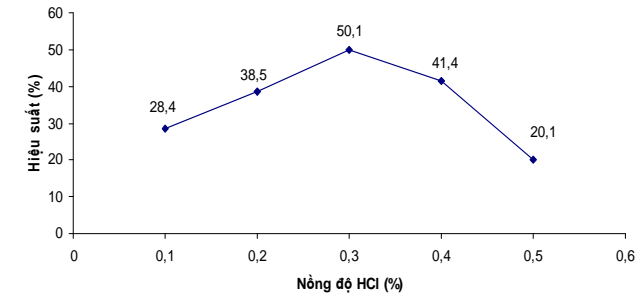
##### 3.3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian ngâm HCl



Hình 3.8. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian ngâm HCl đến hiệu suất chiết carrageenan

Từ đồ thị cho thấy: thời gian tối ưu ngâm rong bằng dung dịch HCl là 30 phút.

##### 3.3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ HCl

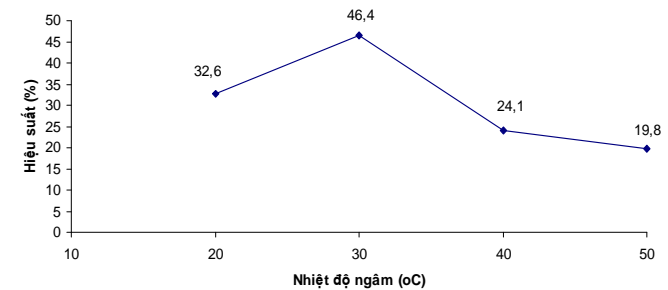


Hình 3.9. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của nồng độ HCl đến hiệu quả chiết carrageenan

Theo kết quả nghiên cứu tôi chọn nồng độ HCl thích hợp cho việc xử lý rong là 0,3%.

#### 3.3.2. Xử lý rong bằng acid citric

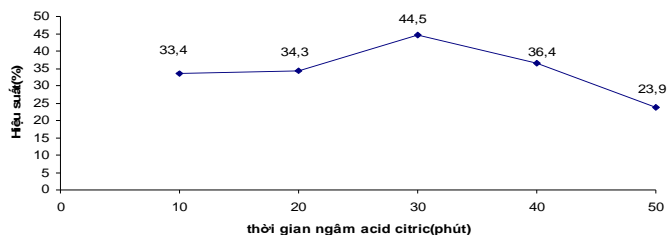
##### 3.3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ ngâm $C_4H_{10}O_8$



Hình 3.10. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của nhiệt độ ngâm acid citric đến hiệu suất chiết carrageenan  
Đồ thị hình 3.7 cho thấy nhiệt độ ngâm phù hợp là 30°C.



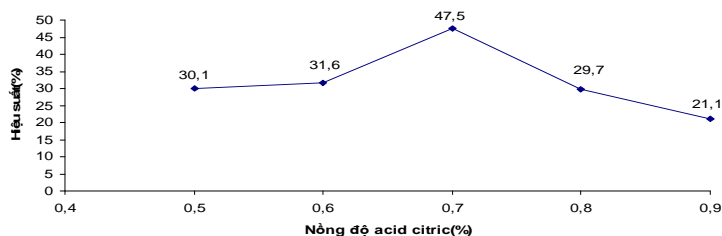
### 3.3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian ngâm $C_4H_{10}O_8$



Hình 3.11. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian ngâm acid citric đến hiệu suất chiết carrageenan

Kết quả : để đạt hiệu suất thu hồi carrageenan cao tôi chọn thời gian xử lý rong bằng acid citric là 30 phút.

### 3.3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ acid citric



Hình 3.12. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của nồng độ acid citric đến hiệu suất chiết carrageenan

Từ đồ thị cho thấy: Trong nghiên cứu này, nồng độ acid citric cho hiệu quả chiết cao nhất là 0,7%.

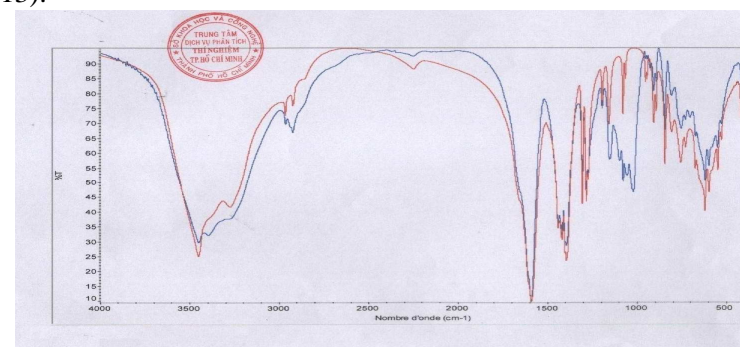
Qua kết quả nghiên cứu trên đã xác định được điều kiện để xử lý rong bằng acid citric là: nồng độ 0,7%, thời gian xử lý: 30 phút ở nhiệt độ  $30^{\circ}C$ .

Kết luận:

\* Rong sụn xử lý được chiết với dung môi:  $H_2O$ , ở nhiệt độ chiết:  $90^{\circ}C$ , thời gian chiết 90 phút với tỉ lệ dung môi/ nguyên liệu:

30/1[ml/g]. cho hiệu suất chiết tách tăng 24,6 % so với không xử lý bằng  $NaOH$ , 21,2% so với không xử lý bằng  $HCl$  và 18% so với không xử lý bằng  $C_4H_{10}O_8$ .

Để làm sáng tỏ hơn vai trò xử lý rong bằng  $HCl$  và  $C_4H_{10}O_8$ , đồng thời để có thể lập luận để chọn phương án xử lý rong trước khi chiết phù hợp với mục tiêu sử dụng sản phẩm sau chiết(carrageenan), tôi tiến hành so sánh hiệu quả của  $HCl$  và  $C_4H_{10}O_8$  bằng phổ IR(hình 3.13).



Hình 3.13. So sánh phổ IR của 2 mẫu carrageenan thu được khi xử lý bằng  $HCl$  và  $C_4H_{10}O_8$

Nhận xét: kết quả trên hình 3.13 cho thấy các đỉnh hấp thụ trên phổ IR của mẫu carrageenan thu được từ rong sụn khi xử lý bằng  $HCl$  và  $C_4H_{10}O_8$  tương tự nhau và không xuất hiện đỉnh lạ . Vì vậy có thể khẳng định được việc xử lý rong bằng  $HCl$  và  $C_4H_{10}O_8$  với các thông số đã nghiên cứu không gây biến tính carrageenan. Do vậy, việc lựa chọn acid citric dùng để xử lý rong trước khi chiết được lí giải như sau:

- + Không độc hại nên đảm bảo sự an toàn đối với sản phẩm khi có mặt của cấu tử chiết từ rong.
- + Tạo được môi trường acid cho thực phẩm .

+ Công nghệ xử lí thành phẩm sau đơn giản vì acid citric tan tốt trong nước.

+ Vai trò của acid citric trong việc làm trắng và khử tanh .

### 3.4. Xây dựng quy trình chiết carrageenan

Sơ đồ hình 3.14.

Thuyết minh sơ đồ chiết carrageenan:

Rong nguyên liệu ở dạng tươi, sạch không mốc, không có dấu hiệu hư hỏng, rửa sạch cắt nhỏ với khúc rong từ 2-3cm. Đem sấy khô sơ bộ ở nhiệt độ 50-60°C đến độ ẩm 25%.

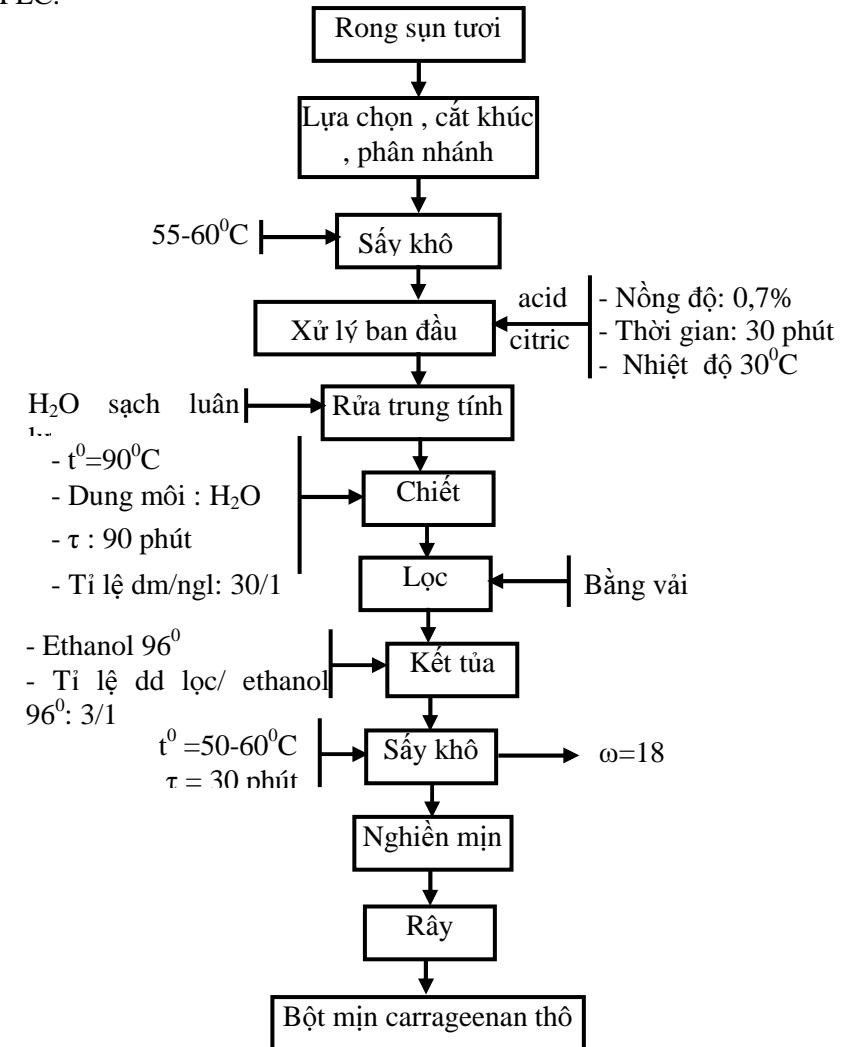
Tiến hành cân chính xác rong sụn khô. Sau đó ngâm trong dung dịch acid citric 0,7% ở 30°C trong thời gian 30 phút. Rửa lại nhiều lần bằng nước sạch đến khi pH = 7, rồi tiến hành chiết với nước theo tỉ lệ dm/ngl :30/1(ml/g) và chiết ở nhiệt độ 90°C trong thời gian 90 phút. Pha loãng hỗn hợp sau khi chiết bằng thể tích nước gấp khoảng 2 lần. Lọc qua vải nhiều lần để loại các phần không tan. Loại nước bằng cùn 96°. Sấy khô ở nhiệt độ 50-60°C đến khối lượng không đổi ta thu được carrageenan dạng khô.

### 3.5. Tinh sạch carrageenan

Nhồi cột: Giữ cột thẳng đứng trên giá, khóa vòi bên dưới cột, nhồi cột theo phương pháp nhồi cột sệt . Sau khi gel được nạp hoàn tất vào cột với vận tốc 1-5ml/phút trong vài giờ để cột nén đều.

Nạp mẫu chất lên cột: Cân 2g carrageenan thô hòa tan trong 100ml nước cất ở 80°C. Lọc thu dịch trong. Mở khóa cột để hạ mực dung môi bằng sát mực chất hấp phụ đang có trong cột, khóa cột lại, dùng ống nhỏ giọt để hút dung dịch mẫu cho vào cột. Mở nhẹ khóa cột để dung dịch mẫu thấm xuống bề mặt chất hấp phụ trên đầu cột, lúc thấy mức dung dịch đã xuống sát mực chất hấp phụ thì khóa cột lại và tiếp tục nạp cho hết lượng mẫu chất vào đầu cột.

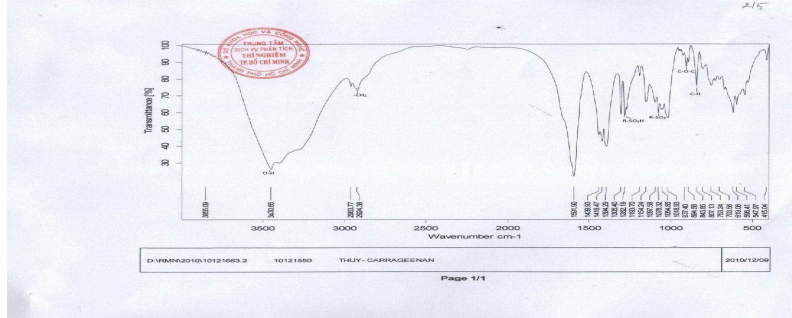
Tiến hành quá trình giải li: rửa giải carrageenan ra khỏi cột bằng dung dịch NaCl có nồng độ tăng dần 2-5M. Vận tốc giải ly 5ml/phút. Tách carrageenan theo 4 phân đoạn. Chọn phân đoạn bằng kết quả đo HPLC.



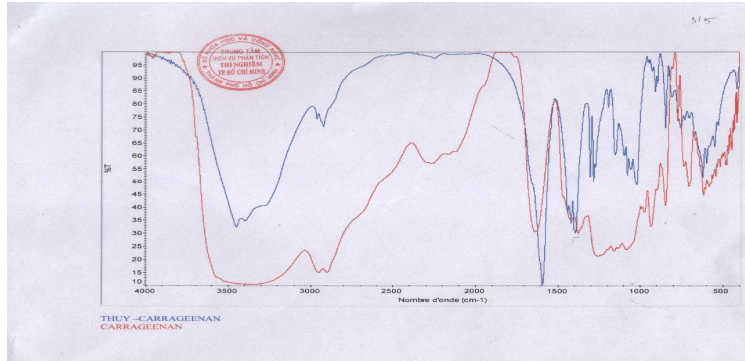
Hình 3.14. Sơ đồ quy trình chiết carrageenan từ rong sụn

### 3.6. Định danh carrageenan thu được từ rong sụn

#### 3.6.1. Phổ hồng ngoại của carrageenan thu được trong nghiên cứu



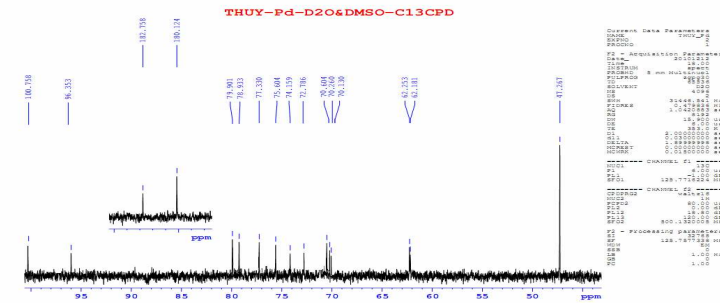
Hình 3.19: Phổ hồng ngoại IR của mẫu carrageenan nghiên cứu  
 Từ phổ IR nhận được (hình 3.19), tiến hành so sánh tần số dao động của các liên kết có trong phân tử carrageenan của mẫu nghiên cứu. Kết quả: Các đỉnh hấp thụ phổ IR đặc trưng của mẫu nghiên cứu tương tự với mẫu chuẩn k-carrageenan (hình 3.20). Do vậy ta có thể kết luận dạng carrageenan chiết tách từ rong sụn là k-carrageenan.



Hình 3.20: So sánh phổ carrageenan nghiên cứu với k-carrageenan chuẩn.

#### 3.6.2. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR của carrageenan thu được từ rong sụn

#### 3.6.2.1. Phổ <sup>13</sup>C của carrageenan chiết được từ rong sụn



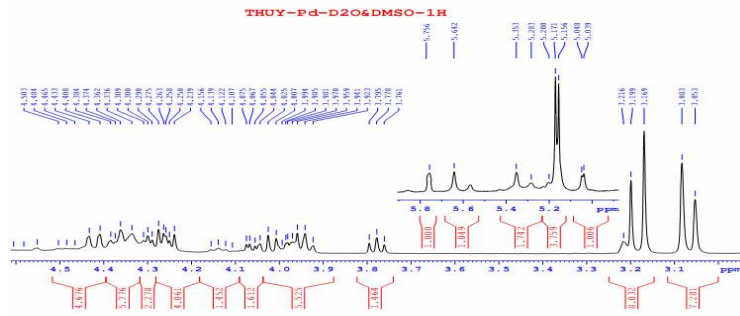
Hình 3.21: Phổ <sup>13</sup>C của carrageenan sau chiết tách

Bảng 3.3: So sánh độ dịch chuyển hóa học trong phổ <sup>13</sup>C của mẫu Carrageenan thu được với carrageenan chuẩn

Dạng carrageenan	Đơn vị cấu trúc	Độ dịch chuyển hóa học (ppm) của các vị trí carbon					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
k-	G4s	103,2	70,3	78,9	74,5	75,4	61,9
	DA	96,0	70,6	79,83	78,9	77,4	70,0
i-	G4s	103,0	70,2	77,6	72,9	75,6	62,1
	DA2s	92,9	75,8	78,6	79,1	77,8	70,6
λ	G2s	103,2	-	-	64,8	-	61,9
	D2s,6s	91,2	-	-	-	-	69,8
Mẫu thu được		100,7	70,26	78,9	74,2	75,6	62,2
		96,3	70,6	79,9	78,9	77,3	70,1

Kết luận: Carrageenan thu được từ rong sụn có dạng k-carrageenan.

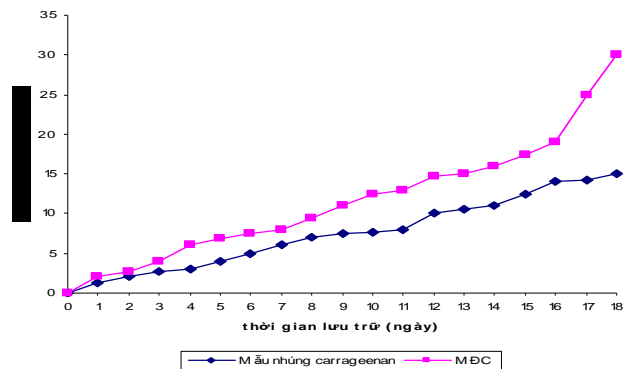
### 3.6.2.2. Phổ $^1H-NMR$ carrageenan từ rong sụn



Hình 3.23 : Phổ  $^1H$  dẫn rộng của mẫu carrageenan nghiên cứu. So sánh phổ  $^1H-NMR$  cho thấy mẫu carrageenan thu được từ rong sụn Ninh Thuận có độ dịch chuyển hóa học của các cực đại tương đương với mẫu k-carrageenan (hình 1.3). Do vậy mẫu carrageenan thu được là k-carrageenan.

### 3.7. Ứng dụng tạo màng bao quả tươi

Sự thay đổi khối lượng quả (%) theo thời gian bảo quản (ngày) được trình bày 3.25.



Hình 3.25. Sự giảm khối lượng của 2 nhóm trái cây phủ carrageenan và nhóm đối chứng

Nhận xét:

\* Sau 18 ngày bảo quản trái cây ở MĐC giảm 30% so với khối lượng ban đầu. Trong khi đó, mẫu thí nghiệm chỉ giảm 16%. So sánh sự mất mát khối lượng này cho thấy: mẫu nhúng dung dịch carrageenan giảm được 14% so với mẫu đối chứng.

\* Về bóng láng, màu sắc trên 2 mẫu có sự khác biệt ( hình 3.26)



i



k

Hình 3.26. Hình ảnh thay đổi trạng thái bên ngoài của xoài tươi sau 18 ngày bảo quản (i- mẫu đối chứng, k – mẫu phủ carrageenan)

Giải thích về những nhận xét trên như sau: như đã biết Carrageenan có bản chất là glucit. Vì vậy, nó có khả năng tạo màng, tạo đông, tạo kết dính. Màng carrageenan tạo ra có vai trò như “chiếc áo” che chắn cho nguyên liệu bên trong. Nhờ đó, hạn chế rất tốt sự bốc ẩm là nguyên nhân gây mất mát khối lượng quả. Mặt khác, màng carrageenan còn có tác dụng ngăn cản vi sinh vật gây thối rửa xâm nhập trực tiếp lên bề mặt quả, từ đó chúng tiến sâu vào bên trong gây hư hỏng quả. Hơn thế nữa, sự bảo toàn được hàm ẩm của quả sẽ là nguyên nhân giữ được sự bóng láng, màu sắc cho quả - chính là mục tiêu hướng tới của công nghệ bảo quản tươi rau quả.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### Kết luận :

1. Đã xác định được một số thành phần hóa học chủ yếu và các nguyên tố vi lượng chính có trong rong sụn tươi Ninh Thuận với kết quả như sau:

- + Hàm lượng nước: 86%
- + Hàm lượng glucid tổng (chủ yếu là carrageenan): 51,79%
- + Hàm lượng cellulose: 3,6 %
- + Hàm lượng protein : 13,7%
- + Hàm lượng các nguyên tố: canxi 0,14 %, natri 0,61%, magie 0,43%, kali 0,59 %.

Với kết quả phân tích trên cho thấy rong sụn trồng tại Ninh Thuận hoàn toàn có cơ hội làm nguyên liệu để sản xuất thực phẩm chức năng trên phương diện cung cấp nguyên tố vi lượng.

2. Với dung môi là H<sub>2</sub>O, các thông số công nghệ chiết: nhiệt độ chiết 90<sup>0</sup>C, thời gian chiết 90 phút, tỉ lệ dung môi/ nguyên liệu: 30/1. Cho hiệu suất chiết carrageenan 30,4%.

3. Đã nghiên cứu xử lý ban đầu rong trước khi chiết bằng:

- Dung dịch NaOH: nồng độ 6% , nhiệt độ: 30<sup>0</sup>C, thời gian : 40 phút [5] . giúp tăng hiệu suất chiết carrageenan 18,6 % so với không xử lý.

- Dung dịch HCl : nồng độ 0,3% , nhiệt độ: 30<sup>0</sup>C, thời gian : 30 phút. Giúp tăng hiệu suất chiết carrageenan 15,2% so với không xử lý.

- Dung dịch acid citric: nồng độ 0,7%, nhiệt độ: 30<sup>0</sup>C, thời gian : 30 phút. Giúp tăng hiệu suất chiết carrageenan 12,8% so với không xử lý. Và dùng sắc kí cột trao đổi ion để tinh sạch carrageenan

4. Đề xuất qui trình chiết tách và tinh sạch carrageenan từ Rong sụn Ninh Thuận với các thông số công nghệ nghiên cứu được cho từng công đoạn chính trong qui trình với hiệu suất thu được 43,2%.

5. Ứng dụng tạo màng bao trong bảo quản quả tươi với kết quả làm giảm được sự mất mát về khối lượng là 14 % so với mẫu đối chứng sau 18 ngày bảo quản.

### Kiến nghị :

1. Tiếp tục nghiên cứu xử lý ban đầu rong sụn trước khi chiết carrageenan nhằm nâng cao hiệu suất chiết trên các acid hữu cơ phân cực khác (acid lactic, tartric)

2. Tính hiệu quả kinh tế từ việc tạo màng bằng carrageenan trong bảo quản tươi rau quả và nghiên cứu bổ sung phụ gia cho phép nhằm tăng tính ổn định cho màng carrageenan trong quá trình bảo quản.