CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT LƯU BIẾN CỦA CARRAGEENAN THU NHẬN TỪ RONG SỤN (*Kappaphycus alvarezii*) NUÔI TRỒNG TẠI CAM RANH, KHÁNH HÒA

Bùi Trần Nữ Thanh Việt[1*], Nguyễn Trọng Bách[1]

TÓM TẮT

Nghiên cứu này tập trung vào tính chất lưu biến và cấu trúc của keo carrageenan (Car), loại keo được chiết xuất từ rong sụn *Kappaphycus alvarezii* (Ka) nuôi trồng tại vịnh Cam Ranh, tỉnh Khánh Hòa. Sử dụng phương pháp tách chiết keo rong trong nước nóng nhằm giảm ảnh hưởng đến cấu trúc tự nhiên của carrageenan. Rong thô được tinh chế và loại bỏ muối trước khi tiến hành phân tích cấu trúc và tính chất tạo gel. Kết quả phân tích cấu trúc cho thấy Car thu nhận từ rong Ka chứa chủ yếu là loại kappa-car (95%), khối lượng phân tử (M_w) và kích thước polyme (R_g) của carrageenan này là 1,1 x 10^6 g/mol và 180 nm. Mô đun đàn hồi (G') của gel carrageenan tăng khi giảm nhiệt độ và ngược lại. Bổ sung muối KCl với nồng độ từ 5 - 40 mM làm tăng đáng kể mô đun đàn hồi và nhiệt độ tạo gel, tuy nhiên khi bổ sung muối > 40 mM thì mô đun đàn hồi vẫn không tăng thêm. Nhiệt độ tạo gel tăng từ khoảng 20°C đến 50°C khi tăng hàm lượng KCl từ 5 mM đến 100 mM, nhưng nhiệt độ này lại không thay đổi khi thay đổi hàm lượng carrageenan (5, 10, 20 g/L).

Từ khóa: *Carrageenan, lưu biến, độ nhớt, mô đun đàn hồi, cấu trúc.*

1. MỞ ĐẦU

Carrageenan (Car) là phụ gia thực phẩm (E407) được sử dụng rất phổ biến do có khả năng tạo gel, làm dày và ổn định trạng thái cho sản phẩm. Các sản phẩm thực phẩm thường bổ sung Car như sữa, thịt, đồ uống, bánh mì, gia vị, sữa bột trẻ em, thức ăn cho vật nuôi, kem tươi, yogurt và sữa tươi. Ngoài ra, Car còn được sử dụng như màng sinh học trong bao gói ngoài một số nguyên liệu và sản phẩm thực phẩm dễ hư hỏng như trái cây, trái cây chế biến sẵn (Bico, Raposo, Morais & Morais, 2009). Nhu cầu sử dụng Car ngày một tăng cao vì đây là phụ gia/chất hỗ trợ chế biến chiết xuất từ tự nhiên, không độc, rẻ và có khả năng tương tác với các chất, nhóm chất, ion khác để hình thành nên các đặc tính ưu việt cho sản phẩm.

Cấu trúc của Car là nhóm các polysaccharide được chiết xuất từ loài rong sụn như *Kappaphycus, Eucheuma, Gigartina, Chondrus* và *Hypnea.* Biển Việt Nam, đặc biệt là vùng biển duyên hải miền Trung có điều kiện nuôi trồng nhiều loài rong, trong đó có các loài rong sụn dùng cho tách chiết Car (Hung, Hori, Nang, Kha & Hoa, 2009; Ohno, Nang & Hirase, 1996). Gần đây, giống *Kappaphycus alvarezii* (Ka) được đưa vào nuôi trồng thương phẩm tại Cam Ranh, tỉnh Khánh Hòa và đang được nhân rộng.

Công nghệ tách chiết Car thương phẩm hiện nay chủ yếu dùng phương pháp xử lý kiềm. Phương pháp này có thể giúp chuyển phần ι-car và μ-car tồn tại trong rong Ka thành κ-car giúp sức đông của sản phẩm có thể cao hơn phần nào so với phương pháp chiết trong nước (Roike Iwan Montolalu et al., 2007), tuy nhiên đây là phương pháp gây tốn kém và ô nhiễm môi trường do phải dùng lượng xút lớn khi xử lý và nước thải sau tách chiết. Trong khi đó, phương pháp chiết trong nước tuy hơi khó lọc hơn phương pháp xử lý kiềm vì độ nhớt dung dịch cao, nhưng đây là phương pháp ít tốn chi phí, thân thiện với môi trường và giữ được cấu trúc, tính chất tự nhiên của Car.

Để nghiên cứu đặc điểm, phân loại hay độ tinh khiết của carrageenan, các kỹ thuật phân tích cấu trúc thường được sử dụng như phân tích trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), kính hiển vi đồng tiêu quét laser (CLSM), kỹ thuật quét tán xạ ánh sáng (Light Scattering)… Để đánh giá khả năng tạo gel của Car các phân tích về tính chất lưu biến được sử dụng. Các chỉ tiêu trong phân tích tính chất lưu biến của vật liệu có tính nhớt - dẻo (viscoelastic) như Car là độ nhớt, mô đun đàn hồi (storage modulus- G', loss modulus-

[1] Khoa Công nghệ Thực phẩm, Trường Đại học Nha Trang
*Email: thanhviet@ntu.edu.vn

G"), mô đun Young (E). Ngoài ra, các loại khoáng và hàm lượng khoáng trong bột Car cũng là một thông tin để xác định chất lượng sản phẩm vì khoáng có trong Car ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng tạo gel (Campo, Kawano, Silva & Carvalho, 2009). Trong nghiên cứu này, mục tiêu là phân tích cấu trúc và tính chất lưu biến của Car thu nhận từ rong *Kappaphycus alvarezii* nuôi trồng tại Cam Ranh ở dạng tự nhiên bằng phương pháp tách chiết trong nước nóng. Việc biết được cấu trúc tự nhiên và khả năng tạo gel của loại keo rong này là nguồn thông tin quý giá cho các nghiên cứu tiếp theo hoặc nhà sản xuất có cơ sở lựa chọn các phương pháp thu nhận keo rong thân thiện với môi trường và hiệu quả hơn như dùng enzymes, vi sóng, hỗ trợ chiết bằng sóng siêu âm,… thay vì chủ yếu dùng kiềm như hiện nay.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và hóa chất

Rong sụn *Kappaphycus alvarezii* (Ka) được nuôi trồng tại vịnh Cam Ranh, tỉnh Khánh Hòa từ tháng 6 đến tháng 9 năm 2019. Quá trình nuôi, thu hoạch và bảo quản rong được mô tả như trong công bố trước của chúng tôi (Bui, Nguyen, Renou & Nicolai, 2019b). Kappa-carrageenan tinh khiết (dùng so sánh cấu trúc trong phân tích phổ NMR) và tất cả các loại hóa chất sử dụng trong nghiên cứu mua từ Công ty Sigma Aldrich (Đức).

2.2. Tách chiết và tinh sạch carrageenan

Carrageenan thô được chiết xuất theo phương pháp của Montolalu *et al.* (Montolalu, Tashiro, Matsukawa & Ogawa, 2008). Dùng 30 gram rong khô (độ ẩm ≈ 25%) rửa sạch tạp chất, ngâm trong nước cất khoảng 3 giờ cho rong nở. Sau đó rửa lại, cắt nhỏ và cho vào cốc thủy tinh 2,1 L nước cất và nấu rong ở nhiệt độ 75±1°C (6 cốc/ mẻ được nấu trong bể ổn nhiệt). Trong quá trình nấu được khuấy đảo liên tục (tần suất 3 phút/ lần), sau 75 phút hỗn hợp được lọc khi dung dịch còn nóng (lọc bằng túi lọc chuyên dụng PE-75-P1H của Công ty Universal Filtration, Singapore, nhập khẩu và phân phối bởi Công ty TNHH Xây dựng Môi trường Đông Châu). Dịch Car thu được tiến hành ly tâm (25.000 rpm/20 phút trên máy ly tâm Allegra 64R của Hãng Beckman Coulter) để loại bỏ thành phần phi carrageenan.

Dịch Car sau ly tâm được tinh chế bằng kỹ thuật thẩm tích qua màng (màng lọc kích thước lỗ 0,45 µm của Anatop) để loại bỏ hàm lượng khoáng trong rong. Cụ thể, dịch sau lọc cho vào từng túi thẩm tích khoảng 300 mL/túi, các túi được đặt trong các bình thủy tinh lớn 4 L. Thẩm tích 18 giờ trong dung dịch 0,1 M NaCl (thay dung dịch 3 lần) ở nhiệt độ 40°C để loại K^+ và Ca^{2+} và khoáng khác, sau đó dung dịch Car tiếp thục thẩm tích trong nước cất (Milli-Q) 1 ngày (thay nước 3 lần) để loại bỏ lượng muối thừa. Quá trình thẩm tích được khuấy đảo nhẹ bằng khuấy từ. Dung dịch sau thẩm tích được cô đặc và làm khô bằng kỹ thuật sấy đông khô. Mục đích thẩm tích để thu Car không chứa ion K^+ và Ca^{2+}, giúp kiểm soát được các lượng muối này cho vào dung dịch khi nghiên cứu ảnh hưởng của chúng đến tính chất tạo gel của Car. Car thương mại được tinh chế với kỹ thuật tương tự như trên. Nồng độ Car thương mại được pha tương tự như Car từ rong Ka, khoảng 5 g/L.

2.3. Chuẩn bị dung dịch carrageenan

Cân 20 g bột Car đã tinh chế (độ ẩm ≈ 7,2%) hòa tan trong nước 75°C (có sử dụng 200 ppm sodium azide để hạn chế sự phát triển của vi sinh vật), khuấy đều liên tục trong khoảng 1 giờ cho Car tan đều. Dung dịch được làm nguội và bảo quản trong tủ lạnh cho các thí nghiệm tiếp theo. Muối KCl, $CaCl_2$ được chuẩn bị dung dịch gốc là 1M, pH của dung dịch Car là 7,1.

2.4. Xác định độ ẩm, hàm lượng khoáng, khối lượng phân tử và kích thước polyme

Độ ẩm của carrageenan được xác định bằng máy phân tích nhiệt trọng trường (TGA). Hàm lượng sodium, potassium và calcium trong rong được đo bằng phương pháp quang phổ hấp thu nguyên tử như mô tả của Noël et al (Noël, Carl, Vastel & Guérin, 2008). Khối lượng phân tử (M_w) và kích thước polyme (R_g) được đo bằng kỹ thuật tán xạ ánh sáng (Light Scattering) như mô tả của Meunier và cộng sự (Meunier, Nicolai & Durand, 1999).

2.5. Đo cấu trúc của carrageenan

2.5.1. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H NMR được thực hiện theo các phương pháp của Tojo *el al.* và Van De Velde *et al.* (Tojo & Prado, 2003; Van De Velde, Knutsen, Usov, Rollema & Cerezo, 2002). Cụ thể, cân 0,05 g bột Car hòa tan trong 2 ml D_2O, sau đó làm nóng dung dịch lên 70°C và khuấy đều trong 10 phút. Để giảm độ nhớt của dung dịch, sử dụng sóng siêu âm (ultrasound từ bộ siêu âm Vibra-cellTM 75115)

trong 10 phút ở cường độ 30%. Sau đó, dung dịch được lọc qua đầu lọc 0,45 µm trước khi phân tích. Phổ ^{1}H NMR thu được ở nhiệt độ 80°C, 400 MHz, số lần quét là 256 (bằng máy Bruker AC-400 spectrometer, tại Viện IMMM, CNRS – Trường Đại học Le Mans, Pháp).

2.5.2. Đo vi cấu trúc bằng kính hiển vi đồng tiêu quét laser (CLSM)

Car sau khi tinh chế được nhuộm với Fluorescein Isothiocyanate (FITC) theo phương pháp của Heilig et al. (Heilig, Göggerle & Hinrichs, 2009). Thời gian nhuộm là 3 giờ ở 70°C, sau đó Car được kết tủa và rửa bằng ethanol 95% đến khi không còn màu trong nước rửa. Sản phẩm được sấy thường ở 65°C đến khối lượng không đổi. Cấu trúc của Car được quan sát trên kính hiển vi đồng tiêu quyét laser (CLSM, Zeiss LSM800 - Đức tại Viện IMMM, CNRS - Trường Đại học Le Mans, Pháp). Kích thước ảnh 512 x 512 pixels được chụp trên ống kính 63 ở tiêu cự số 4. Dịch Car chuẩn bị là 5 g/L ở nhiệt độ 80°C, sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng và tiến hành đo, độ hấp thụ của Car nhuộm FITC ở 520 nm là cho ảnh rõ nhất.

2.6. Phép đo độ đàn hồi

Độ cứng hay độ bền của gel Car được thể hiện thông qua phép đo độ đàn hồi, được thực hiện trên cùng máy đo lưu biến (ARG2, TA Instruments) sử dụng cả đĩa hình nón (cone - plate) và đĩa phẳng (plate - plate). Bộ điều khiển nhiệt độ (Peltier system) được sử dụng để cài đặt nhiệt độ theo yêu cầu. Để ngăn sự bay hơi nước trong mẫu, dầu paraffin được sử dụng làm đầy quanh đĩa. Mô đun đàn hồi của Car (storage modulus, G') trong quá trình đông tụ và nóng chảy và mô đun đàn hồi của gel ở trạng thái ổn định (elastic modulus, G_{el}) được xác định để đánh giá chất lượng Car. Quá trình đo được thực hiện ở tốc độ thay đổi nhiệt độ là 2°C/phút.

2.7. Xử lý số liệu

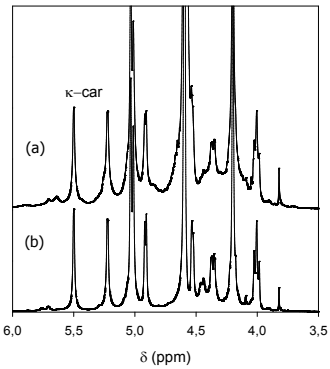
Số liệu trình bày là số liệu trung bình được lấy từ lặp lại 3 lần thí nghiệm. Đồ thị được vẽ bằng phần mềm Sigma plot 11.0 (Systat Software, Inc).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu suất tách chiết, hàm lượng khoáng và cấu trúc của carrageenan

Kết quả về hiệu suất tách chiết Car thô là 43% và Car sau tinh chế là 28%, kết quả này tương tự như công bố của Hùng *et al.* (Hung, Hori, Nang, Kha & Hoa, 2009) trên rong nuôi trồng tại Cam Ranh. Khối lượng phân tử và bán kính polyme của Car là 1,1x10^6 g/mol và 180 nm. Hàm lượng Na^+ và Ca^{2+} chứa trong Car sau tinh sạch lần lượt là 40 mg/g và 0,07 mg/g và đo không còn thấy K^+ có trong mẫu.

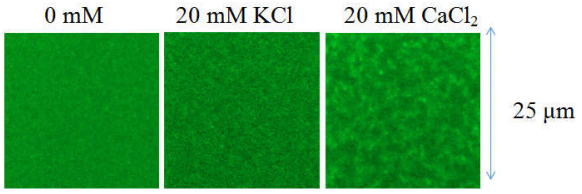
Thành phần cấu tạo của Car từ rong Ka được phân tích bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân (^{1}H NMR) và phổ của κ-car tinh khiết được dùng để đối chiếu (Hình 1). Theo các nghiên cứu trước đây, các loại Car khác nhau có thể được xác định bằng độ dịch chuyển hóa học trên phổ proton (ppm) ^{1}H NMR trong khoảng từ 5 đến 6 ppm (Tojo & Prado, 2003; F. Van De Velde et al., 2002). Trên cùng một loại Car nhưng sự dịch chuyển proton có thể khác nhau nếu nhiệt độ tiến hành thu phổ khác nhau. Theo Tojo và cộng sự phổ ^{1}H NMR của κ-car và ι-car đo ở 80°C là sự dịch chuyển proton ở các peak 5,73 ppm và 5,97 ppm (so với phổ của chất chuẩn HOD ở 4,82 ppm). Theo Fred Van De Velde và cộng sự, phổ ^{1}H NMR của κ-car và ι-car đo ở 65°C là các peak 5,093 ppm và 5,292 ppm (so với phổ của chất chuẩn DSS ở 0 ppm). Ở đây đã so sánh phổ của Car thu được từ rong Ka và phổ của κ-car tinh khiết (κ-car mua từ Sidma Aldrich, Đức). Kết quả cho thấy phổ ^{1}H NMR của Car chiết từ rong Ka tương tự như phổ của κ-car với peak của κ-car ở 5,5 ppm (Hình 1a&b). Phân tích độ lớn của các peak cho thấy Car từ rong Ka chứa 95% κ-car.



Hình 1. Phổ ^{1}H NMR của dung dịch Car chiết từ rong Ka (a) và κ-car tinh khiết (b) (đo ở 80°C)

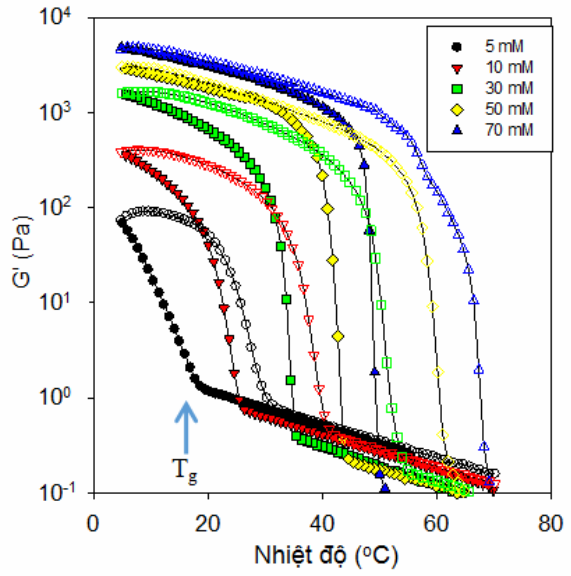
Hình 2 mô tả vi cấu trúc của Car đo trên máy CLSM, 20 mM KCl và 20 mM $CaCl_2$ được sử dụng thêm vào để xem cấu trúc của Car khi có sự hiện diện của muối. Kết quả cho thấy Car ở trạng thái

không có muối và thêm 20 mM KCl đều đồng nhất, tuy nhiên khi thêm 20 mM $CaCl_2$ dung dịch Car trở nên không đồng nhất. Kết quả này tương tự như các nghiên cứu đã công bố trước đây về độ đồng nhất/không đồng nhất của gel Car khi có sự hiện diện của ion kim loại (Brenner, Tuvikene, Parker, Matsukawa & Nishinari, 2014; Bui, Nguyen, Renou & Nicolai, 2019a).



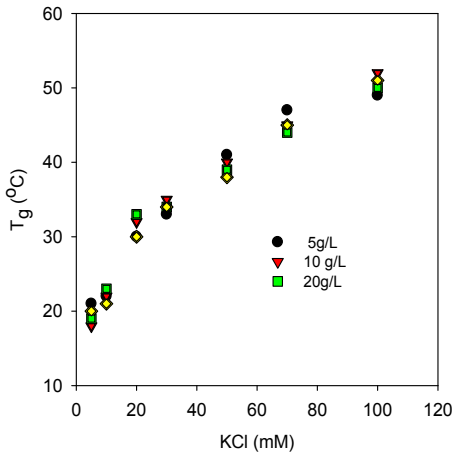
Hình 2. Vi cấu trúc của Car từ rong Ka (nồng độ Car 10 g/L) ở 3 nhóm: không có muối, 20 mM KCl và 20 mM $CaCl_2$ đo bằng CLSM tại 20°C

3.2. Ảnh hưởng của ion K^+ đến khả năng tạo gel của κ- carrageenan



Hình 3. Sự thay đổi mô đun đàn hồi G' ở 0.1 Hz theo nhiệt độ của dung dịch Car (nồng độ 10 g/L) khi bổ sung KCl ở các nồng độ khác nhau. Quá trình làm lạnh (ký hiệu đóng) và làm nóng chảy (ký hiệu mở) đều giữ ở tốc độ gia nhiệt 2°C/phút.

Mô đun đàn hồi (storage modulus, G') là một thông số quan trọng để đánh giá độ cứng và độ bền của gel. Kết quả về sự thay đổi mô đun đàn hồi của κ-car trong hai quá trình liên tục gồm quá trình làm mát từ nhiệt độ 70°C đến 5°C và làm nóng chảy từ 5°C đến 70°C đều ở tốc độ 2°C/phút được trình bày ở hình 3. Kết quả cho thấy, khi giảm nhiệt độ thì giá trị G' tăng liên tục và ngược lại G' giảm khi nhiệt độ tăng. Giá trị G' càng cao thì gel càng cứng. Car được biết là gel thuận nghịch nhiệt nên khi giảm nhiệt độ Car từ trạng thái loãng dần dần tăng độ nhớt tạo gel và gel này sẽ thay đổi cấu trúc trở nên loãng khi tăng nhiệt độ (Landry & Rochas, 1990; Morris, 1986). Độ bền đông kết của gel Car phụ thuộc vào loại muối, nồng độ Car và nhiệt độ. Trong nghiên cứu này, K^+ được sử dụng đưa vào gel để tăng độ bền đông kết. Kết quả cho thấy giá trị G' càng tăng khi tăng nồng độ K^+ cho vào dung dịch Car từ 5-70 mM. Xu hướng này tương tự với các công bố trước đây trên cùng đối tượng κ-car (Hu, Du & Matsukawa, 2016).

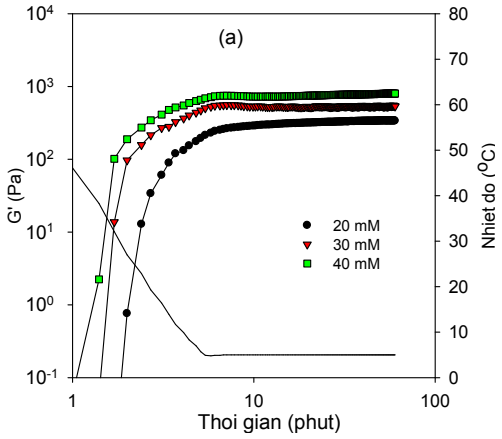


Hình 4. Sự thay đổi nhiệt độ tạo gel (T_g) của Car ở các nồng độ khác nhau (5, 10, 20 g/L) theo sự thay đổi nồng độ muối KCl

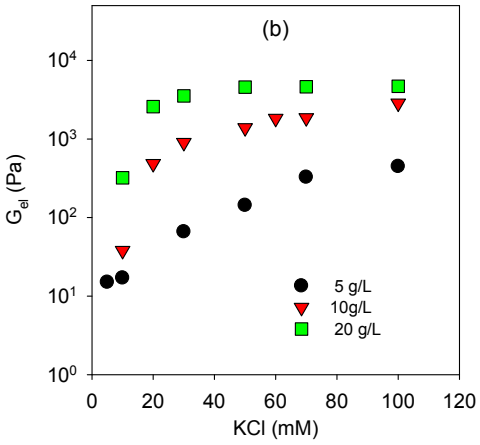
Nhiệt độ tạo gel (là thời điểm gel chuyển pha từ lỏng sang rắn) được xác định trong quá trình làm lạnh gel, tại thời điểm giá trị G' tăng đột ngột (Rochas & Rinaudo, 1980) (xem mũi tên chỉ T_g trong hình 3). T_g tăng dần khi tăng hàm lượng muối trong dung dịch Car. Thí nghiệm được khảo sát tương tự với dung dịch Car ở các nồng độ khác nhau gồm 5, 10, 20 g/L, kết quả giá trị T_g được trình bày ở hình 4. Nhiệt độ tạo gel tăng từ khoảng 20°C lên khoảng 50°C khi tăng hàm lượng K^+ từ 5 mM đến 100 mM. Tuy nhiên so sánh T_g ở các mẫu có hàm lượng Car khác nhau không thấy sự khác biệt. Nghĩa là nồng độ polyme cao hay thấp không làm thay đổi nhiệt độ tạo gel của keo Car. Nghiên cứu của Bùi và cộng sự (Bui et al., 2019a) cho thấy T_g không thay đổi khi thay đổi nồng độ keo rong κ-car có bổ sung muối $CaCl_2$, nghiên cứu của Bách và cộng sự (Nguyen et

al., 2014) cho kết quả tương tự. Nghiên cứu của Rochas *et al.* (Rochas & Rinaudo, 1980) cũng kết luận nhiệt độ tạo gel của κ-car thay đổi theo sự thay đổi hàm lượng muối và loại muối hiện diện trong dung dịch.

Để so sánh độ cứng của gel ở các mẫu Car có nồng độ khác nhau và bổ sung lượng muối khác nhau theo thời gian, đã làm lạnh nhanh mẫu từ nhiệt độ 70°C xuống 5°C sau đó giữ 5°C trong thời gian 1 giờ để đạt trạng thái gel ổn định và độ cứng của gel được lấy ở giá trị này, gọi là G_{el} (elastic modulus) (Hình 5a). Thí nghiệm lặp lại 3 lần với Car ở các nồng độ khác nhau, kết quả được trình bày trong hình 5b. G_{el} tăng nhanh ở giai đoạn đầu giảm nhiệt, sau đó tăng từ từ và cuối cùng là giữ ổn định (Hình 5a). Độ cứng của gel tăng theo tỷ lệ thuận với việc tăng nồng độ Car. Kết quả hình 5b cho thấy G_{el} tăng khi tăng nồng độ Car từ 5 đến 20 g/L, G_{el} cũng tăng khi tăng hàm lượng muối đến 50 mM, sau đó cho dù tăng lượng muối thì giá trị G_{el} vẫn không tăng.

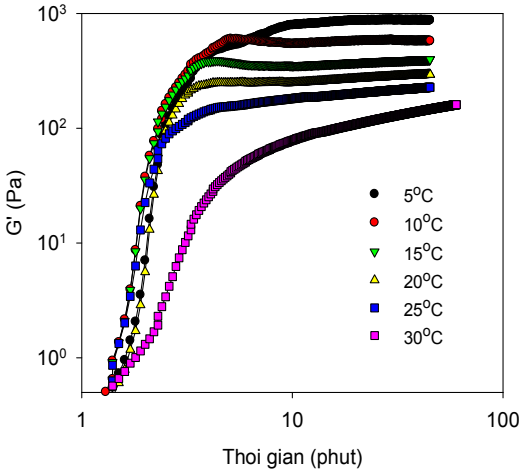


Hình 5a. Thay đổi modun đàn hồi G' khi làm lạnh nhanh và giữ ở nhiệt độ 5°C dung dịch Car 10 g/L bổ sung KCl ở các nồng độ



Hình 5b. Sự thay đổi mô đun đàn hồi ở trạng thái ổn định (G_{el}) sau một giờ ở 5°C theo nồng độ KCl của Car ở các nồng độ 5, 10, 20 g/L

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ bền gel



Hình 6. Sự thay đổi modun đàn hồi G' khi làm lạnh nhanh và giữ ở các nhiệt độ khác nhau của dung dịch Car 10 g/L có bổ sung 30 mM KCl

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ bền đông kết của gel được khảo sát thông qua sự thay đổi G' khi giảm nhiệt độ dung dịch Car (cố định nồng độ muối 30 mM KCl) từ 70°C đến các nhiệt độ khác nhau (Hình 6). Kết quả cho thấy độ cứng của gel tăng khi nhiệt độ giảm trong vùng khảo sát từ 5-30°C. G' tăng nhanh ở giai đoạn đầu và sau đó tăng chậm, cuối cùng là giữ ổn định đối với các mẫu khảo sát ở nhiệt độ thấp 5, 10, 15 và 20°C. Tuy nhiên các mẫu khảo sát ở nhiệt độ cao hơn 20°C cho thấy G' tăng đều ở các giai đoạn, đặc biệt mẫu ở 30°C tiếp tục tăng trong thời gian giữ nhiệt. Điều này có thể xác nhận trạng thái gel của Car nhanh đạt trạng thái ổn định gel khi ở nhiệt độ thấp hơn ở nhiệt độ cao.

4. KẾT LUẬN

Carrageenan chiết xuất từ rong *K. alvarezii* nuôi tại Cam Ranh, Khánh Hòa chứa chủ yếu là κ-Car (95%). Muối KCl có ảnh hưởng đến nhiệt độ tạo gel và độ bền gel của loại Car này. Nhiệt độ tạo gel tăng khi tăng lượng muối trong dung dịch Car. Xu hướng này ảnh hưởng tương tự đến độ bền gel, tuy nhiên độ cứng của gel đạt tối đa khi cho muối KCl ở nồng độ 40 mM. Nhiệt độ tạo gel và sự thay đổi tính chất của

gel theo nhiệt độ, hàm lượng cation, hay hàm lượng Car đều tuân theo xu hướng chung của gel thuận nghịch nhiệt. Kết quả thu được này là nguồn thông tin tham khảo cho các nghiên cứu tiếp theo và cho nhà sản xuất có cơ sở lựa chọn phương pháp thu nhận keo rong thân thiện với môi trường và hiệu quả hơn khi kết hợp dùng enzymes, hỗ trợ vi sóng hay siêu âm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bico, S. L. S., Raposo, M. F. J., Morais, R. M. S. C., & Morais, A. M. M. B. (2009). Combined effects of chemical dip and/or carrageenan coating and / or controlled atmosphere on quality of fresh-cut banana. *Food Control*, *20*(5), 508–514.

2. Brenner, T., Tuvikene, R., Parker, A., Matsukawa, S., & Nishinari, K. (2014). Rheology and structure of mixed kappa-carrageenan/iota-carrageenan gels. *Food Hydrocolloids*, *39*, 272–279.

3. Bui, V. T. N. T., Nguyen, B. T., Renou, F., & Nicolai, T. (2019a). Rheology and microstructure of mixtures of iota and kappa-carrageenan. *Food Hydrocolloids*, *89*(October 2018), 180–187.

4. Bui, V. T. N. T., Nguyen, B. T., Renou, F., & Nicolai, T. (2019b). Structure and rheological properties of carrageenans extracted from different red algae species cultivated in Cam Ranh bay, Vietnam. *Journal of Applied Phycology*, *31*(3), 1947–1953.

5. Campo, V. L., Kawano, D. F., Silva, D. B. da & Carvalho, I. (2009). Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis - A review. *Carbohydrate Polymers*, *77*(2), 167–180.

6. Heilig, A., Göggerle, A., & Hinrichs, J. (2009). Multiphase visualisation of fatcontaining%β-lactoglobulin-κ-carrageenan gels by confocal scanning laser microscopy, using a novel dye, V03-01136, for fat staining. *LWT - Food Science and Technology*, *42*(2), 646–653.

7. Hu, B., Du, L., & Matsukawa, S. (2016). NMR study on the network structure of a mixed gel of kappa and iota carrageenans. *Carbohydrate Polymers*, *150*, 57–64.

8. Hung, L. D., Hori, K., Nang, H. Q., Kha, T., & Hoa, L. T. (2009a). Seasonal changes in growth rate, carrageenan yield and lectin content in the red alga Kappaphycus alvarezii cultivated in Camranh bay, Vietnam. *Journal of Applied Phycology*, *21*(3), 265–272.

9. Meunier, V., Nicolai, T., & Durand, D. (1999). Light Scattering and Viscoelasticity of Aggregating and Gelling, 2610–2616.

10. Michel, A. S., Mestdagh, M. M., & Axelos, M. A. V. (1997). Physico-chemical properties of carrageenan gels in presence of various cations. *International Journal of Biological Macromolecules*. https://doi.org/10.1016/S0141-8130(97)00061-5.

11. Montolalu, R. I., Tashiro, Y., Matsukawa, S., & Ogawa, H. (2008). Effects of extraction parameters on gel properties of carrageenan from Kappaphycus alvarezii (Rhodophyta). *Journal of Applied Phycology*, *20*(5), 521–526. https://doi.org/10.1007/s10811-007-9284-2.

12. Morris, E. R., Rees, D. A., & Robinson, G. (1980). Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure. *Journal of Molecular Biology*, *138*(2), 349–362. https://doi.org/10.1016/0022-2836(80)90291-0.

13. Nguyen, B. T., Nicolai, T., Benyahia, L., & Chassenieux, C. (2014). Synergistic effects of mixed salt on the gelation of κ-carrageenan. *Carbohydrate Polymers*, *112*, 10–15. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.048.

14. Noël, L., Carl, M., Vastel, C., & Guérin, T. (2008). Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium content in milk products by flame atomic absorption spectrometry (FAAS): A joint ISO/IDF collaborative study. *International Dairy Journal*, *18*(9), 899–904. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2008.01.003.

15. Ohno, M., Nang, H. Q., & Hirase, S. (1996). Cultivation and carrageenan yield and quality of Kappaphycus alvarezii in the waters of Vietnam. *Journal OfApplied Phycology*, *8*(Figure 1), 431–437. https://doi.org/10.1007/BF02178588.

16. Rochas, C., & Rinaudo, M. (1980). Activity Coefficients of Counterions and Conformation in Kappa-Carrageenna System. *Biopolymers*, *19*, 1675–1687. https://doi.org/10.1016/B978-0-409-95162-2.50012-9.

17. Roike Iwan Montolalu & Yuri Tashiro & Shingo Matsukawa & Hiroo Ogawa (2007). Effects of

extraction parameters on gel properties of carrageenan from Kappaphycus alvarezii (Rhodophyta). *Journal of Applied Phycology*, *Vol 20*(No 5), 71–76.

18. Smidsrød, O., & Grasdalen, H. (1984). Polyelectrolytes from seaweeds. *Hydrobiologia*, *116–117*(1), 19–28. https://doi.org/10.1007/BF00027634.

19. Tojo, E., & Prado, J. (2003). A simple 1 H NMR method for the quantification of carrageenans in blends. *Carbohydrate Polymers*, *53*, 325–329. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00080-8.

20. Van De Velde, F., Knutsen, S. H., Usov, A. I., Rollema, H. S., & Cerezo, A. S. (2002). 1H and13C high resolution NMR spectroscopy of carrageenans: Application in research and industry. *Trends in Food Science and Technology*, *13*(3), 73–92. https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00066-3.

STRUCTURAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CARRAGEENAN FROM RED SEAWEED *(Kappaphycus alvarezii)* CULTIVATED IN CAM RANH, KHANH HOA

Bui Tran Nu Thanh Viet, Nguyen Trong Bach

Summary

This study aimed to evaluate the structural and rheological properties of κ-carrageenan extracted from red seaweed *Kappaphycus alvarezii* cultivating in Cam Ranh, Khanh Hoa. Carrageenan was extracted by water method in order to keep its natural structure. Raw carrageenan was purified to remove insoluble parts and minerals before analysis. The results on structure showed that Car obtained from Ka seaweed contains mainly kappa-car (95%), molecular weight (M_w) and polymer size (R_g) of this carrageenan is 1.1 x 10^6 g/mol and 180 nm. The storage modulus (G ') of carrageenan gel increases with decreasing temperature and vice versa. Adding KCl to carrageenan solution with a concentration of 5 - 40 mM significantly increases G' and gelling temperature, but when adding KCl > 40 mM, G' did not increase. Gelling temperature increases from about 20°C to 50°C when increasing KCl concentration from 5 mM to 100 mM, but this temperature didn't change when changing in carrageenan content (5, 10, 20 g/L).

Keywords: *Carrageenan, rheology, viscosity, storage mudulus, structure.*

Người phản biện: PGS.TS. Nguyễn Duy Lâm
Ngày nhận bài: 30/6/2020
Ngày thông qua phản biện: 31/7/2020
Ngày duyệt đăng: 7/8/2020