

## NGHIÊN CỨU THU HỒI PROTEIN TỪ VỎ ĐÀU TÔM TRONG QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT CHITIN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

Nguyễn Văn Thiét\*, Quách Thị Liên, Nguyễn Trọng Vệ, Nguyễn Thị Ánh Tuyết

Viện Công nghệ sinh học, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

\*Email: [nvthietibt@yahoo.com](mailto:nvthietibt@yahoo.com)

Đến Tòa soạn: 9/7/2012; Chấp nhận đăng: 28/8/2013

### TÓM TẮT

Trong công trình này đã nghiên cứu chi tiết động học của quá trình chiết rút (hòa tan) protein khi tách chiết chitin từ vỏ tôm bằng phương pháp điện hóa. Các kết quả thí nghiệm cho thấy phần lớn protein trong vỏ tôm được chiết rút trong khoang catod trong lần điện phân thứ nhất; hàm lượng protein trong khoang catod tăng liên tục trong quá trình điện phân, ít phụ thuộc vào nồng độ chất điện li NaCl và tỉ lệ tuyến tính với lượng nguyên liệu vỏ tôm sử dụng cho điện phân. Hơn nữa, hàm lượng protein trong khoang catod còn tăng lên khoảng 1,5 lần khi đun cách thủy dung dịch catolite cùng với vỏ tôm ở  $85 \pm 5$  °C 30 trong phút sau mỗi lần điện phân. Từ các kết quả nghiên cứu nhận được đã đưa ra được một quy trình đơn giản chiết rút và thu nhận chế phẩm protein trong quá trình sản xuất chitin từ vỏ tôm để phục vụ cho các mục đích dinh dưỡng khác nhau.

*Từ khóa:* điện phân, khoang catod/anod, dung dịch catolite/anolite, chất điện li, nguồn phụ phẩm vỏ tôm, chitin, protein.

### 1. MỞ ĐẦU

Hiện nay chế biến tôm đông lạnh xuất khẩu là một trong những ngành kinh tế mũi nhọn, tạo ra nhiều công ăn việc làm và mang lại nhiều ngoại tệ cho đất nước. Hàng năm ngành công nghiệp này thải ra một lượng phụ phẩm vỏ đầu tôm vô cùng lớn [1]. Về phần mình nguồn phụ phẩm này lại là nguyên liệu quý, rất giàu protein có giá trị dinh dưỡng cao và chứa chitin – một polymer sinh học cùng với dẫn xuất quan trọng nhất của nó là chitosan đã được coi là những polymer dược phẩm [2, 3, 4, 5, 6]. Nếu có các công nghệ chế biến thích hợp, từ nguồn phụ phẩm này sẽ tạo ra được nhiều sản phẩm có giá trị gia tăng cao gồm chitin, chitosan và các dẫn xuất của chúng để sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau [7, 8, 9, 10, 11].

Các công nghệ chế biến vỏ tôm trong sản xuất chitin hiện nay ở nước ta cũng như trên thế giới [12, 13, 14, 15], đều không cho phép thu hồi protein – một trong các thành phần chính của vỏ tôm. Trong thời gian gần đây chúng tôi đã nghiên cứu ứng dụng thành công một công nghệ mới không sử dụng hóa chất, rất thân thiện môi trường để tách chiết chitin từ vỏ

đầu tôm [16]. Ngoài chitin ra, công nghệ mới này còn cho phép thu hồi protein có trong vỏ tôm để phục vụ cho các mục đích dinh dưỡng khác nhau. Trong công trình này sẽ trình bày các kết quả tách chiết và thu hồi protein trong quá trình sản xuất chitin từ vỏ tôm bằng công nghệ mới này.

## 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1. Nguyên liệu

Vỏ tôm được rửa sạch thịt và phơi khô (gọi tắt là *vỏ tôm khô*), vỏ đầu tôm tươi hoặc đông lạnh.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Chitin được tách chiết từ vỏ tôm khô, tươi hoặc đông lạnh bằng phương pháp điện hóa trên thiết bị điện phân mô hình như đã mô tả trước đây [16]. Quá trình điện phân được thực hiện ở các nồng độ NaCl từ 0,5 đến 5 %, mật độ dòng một chiều là 400 A/m<sup>2</sup> trong thời gian từ 1,5 (đối với vỏ tôm khô) đến 2 giờ (đối với vỏ đầu tôm tươi hoặc đông lạnh) ở nhiệt độ phòng.

Quy trình điện phân tách chiết chitin được tiến hành như sau: Đầu tiên nguyên liệu được xử lý trong khoang catod để loại protein, sau đó được xử lý trong khoang anod để loại khoáng và tẩy màu. Mỗi chu trình tách chiết chitin gồm 2 lần điện phân liên tiếp (ĐP1 và ĐP2), nguyên liệu chứa chitin được loại protein 2 lần trong khoang catod, sau đó được loại khoáng và tẩy màu 2 lần trong khoang anod. Sau mỗi lần điện phân bán thành phẩm được tách khỏi dung dịch điện cực, trộn với dung dịch NaCl mới, rồi đưa trở lại khoang điện cực tương ứng cho lần điện phân tiếp theo. Riêng bán thành phẩm trong khoang catod sau khi kết thúc điện phân còn được xử lý nhiệt (đun cách thủy ở 85 ± 5 °C trong 30 phút). Trong quá trình điện phân mẫu các dung dịch điện cực được lấy định kì 5÷10 phút 1 lần để đo pH và xác định hàm lượng protein.

Giá trị pH được đo trên máy đo pH HI 2211 pH/ORP Meter của hãng Hanna. Lượng protein còn lại trong dung dịch sau khi thu hồi được xác định bằng tua với TCA, sau đó li tâm thu cặn protein rồi hòa tan trong dung dịch NaOH 1 N. Protein được đo bằng phương pháp quang phổ.

### 2.3. Hóa chất

NaCl, NaOH và của Trung Quốc, trichloroacetic acid (TCA) của hãng Sigma.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Như chúng ta biết rằng tất cả các phương pháp tách chiết chitin từ vỏ tôm đều gồm 2 công đoạn chính là loại protein bằng xút trong các phương pháp hóa học (chiết rút, hòa tan) hoặc enzyme (thủy phân) và loại (hòa tan) khoáng bằng acid. Trong phương pháp điện hóa quá trình loại protein xảy ra trong khoang catod, còn loại khoáng – trong khoang anod. Vì vậy thông số quan trọng nhất của quy trình điện hóa tách chiết chitin cần phải khảo sát là giá trị pH trong các khoang điện cực.

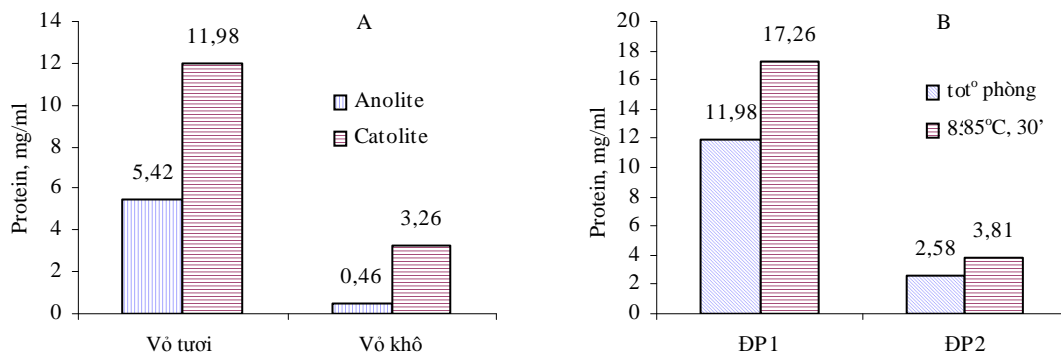
### 3.1. Kết quả khảo sát sự biến đổi giá trị pH trong các khoang điện cực trong quá trình điện phân tách chiết chitin

Một trong các hệ quả quan trọng nhất của quá trình điện phân dung dịch các chất điện li là biến đổi giá trị pH trong các khoang điện cực, kết quả là *catolite* (dung dịch trong khoang catod) trở nên có tính kiềm và *anolite* (dung dịch trong khoang anod) – có tính acid, cho nên chúng có thể thay thế được xút và acid để loại bỏ protein và các chất khoáng, tương ứng.

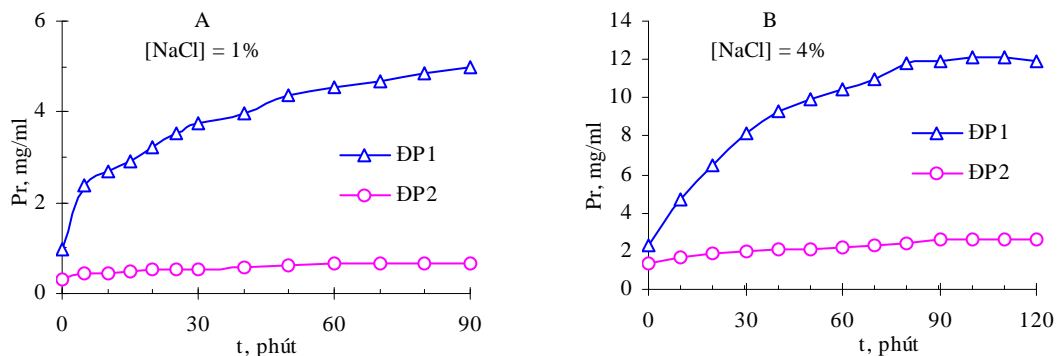
Trong thiết bị điện phân do chúng tôi thiết kế [16], phản ứng môi trường trong khoang catod có thể đạt giá trị pH 12,77 và trong khoang anod - đạt giá trị pH 1,31 sau 2 giờ điện phân. Có thể dẫn các số liệu sau để so sánh: pH của dung dịch KOH bão hòa là 12,3 và của dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đậm đặc là 0,3 [15], trong khi trong các phương pháp hóa học tách chiết chitin từ vỏ đầu tôm các dung dịch NaOH và HCl nồng độ 1 – 2 N thường được sử dụng để loại protein và loại khoáng [5, 13, 14], tương ứng. Điều này có nghĩa là sau 2 giờ điện phân dung dịch NaCl 0,5 – 5 % trong khoang catod đã trở thành có tính kiềm rất mạnh, thay thế được cho dung dịch NaOH trong loại protein, còn dung dịch trong khoang anod – có tính acid mạnh, thay thế cho HCl trong loại khoáng.

### 3.2. Kết quả khảo sát hàm lượng protein chiết rút được từ vỏ đầu tôm trong các khoang điện cực trong quá trình điện phân

Kết quả nghiên cứu sơ bộ cho thấy protein được chiết rút chủ yếu trong khoang catod (hình 1).



Hình 1. Biểu đồ biểu thị hàm lượng protein tách chiết được từ vỏ tôm trong các khoang điện cực sau khi kết thúc ĐP1 (điều kiện điện phân: nồng độ NaCl là 1 và 4%, thời gian điện phân là 90 và 120 phút đối với vỏ tôm khô và tươi, tương ứng) (A), và hàm lượng protein trong dung dịch catolite trước và sau khi xử lý nhiệt dung dịch catolite cùng với bán thành phẩm từ vỏ tôm tươi ở 85 °C trong 30 phút (B).



Hình 2. Động thái chiết rút protein từ vỏ tôm bởi dung dịch catolite trong 2 lần điện phân liên tiếp của một chu kỳ tách chiết chitin bằng phương pháp điện phân. A - Vỏ tôm khô; B - vỏ đầu tôm tươi.

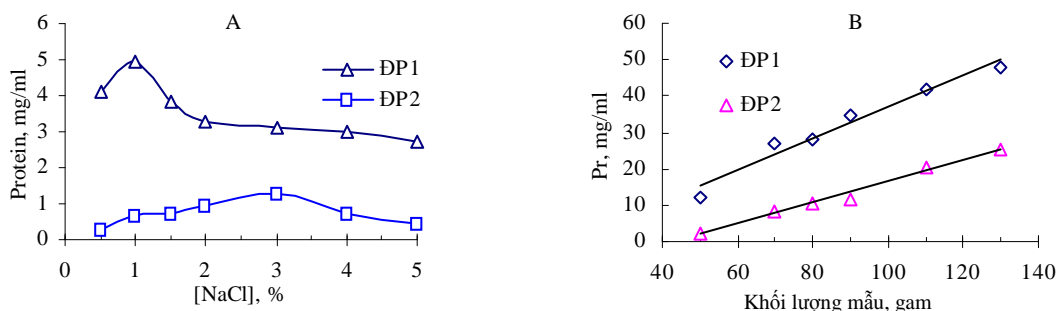
Do vậy động thái chiết rút protein trong quá trình điện phân chỉ được khảo sát chi tiết trong khoang catod (bằng cách định kì lấy mẫu 5 – 10 phút một lần để đo hàm lượng protein). Kết quả của một trong các thí nghiệm này được trình bày trên hình 2.

Động thái chiết rút protein từ cả vỏ tôm khô và tươi ở các nồng độ NaCl khác trong vùng 0,5 – 5 % cũng có dạng tương tự. Các kết quả nhận được cho thấy phần lớn protein được chiết rút chủ yếu trong ĐP1 và hàm lượng protein trong các khoang điện cực tăng liên tục trong quá trình điện phân, tuy nhiên sau 90 phút thì lượng protein chiết rút được trong khoang catod hầu như không thay đổi. Mặt khác, hàm lượng protein trong khoang catod được tăng lên đáng kể khi đun cách thủy dung dịch catolite cùng vỏ tôm ở  $85 \pm 5$  °C trong 30 phút ngay sau khi kết thúc quá trình điện phân(hình 1B).

Mức tăng hàm lượng protein trong dung dịch catolite sau khi đun cách thủy ở  $85 \pm 5$  °C trong 30 phút trung bình là  $45,5 \pm 4,5$  %, trừ một vài ngoại lệ, tức là tăng gần 1,5 lần.

### 3.3. Mối phụ thuộc giữa lượng protein chiết rút được trong khoang catod vào nồng độ chất điện li NaCl và lượng nguyên liệu vỏ tôm

Do trong phương pháp điện hóa tách chiết chitin dung dịch catolite có tác dụng giống như dung dịch kiềm để chiết rút protein từ vỏ tôm, nên chúng tôi chỉ nghiên cứu mối phụ thuộc giữa lượng protein chiết rút được trong khoang catod vào nồng độ NaCl. Kết quả các thí nghiệm này với vỏ tôm khô đã rửa sạch thịt được trình bày trên hình 3A.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn mối phụ thuộc của hàm lượng protein trong khoang catod chiết rút được từ vỏ tôm khô vào nồng độ chất điện li NaCl (A) và vào khối nguyên liệu vỏ tôm (B).

Từ các đồ thị trên hình 3A lại một lần nữa chúng ta thấy rằng phần lớn lượng protein trong vỏ tôm được chiết rút trong ĐP1, và lượng protein chiết rút được nhìn chung ít phụ thuộc vào nồng độ chất điện li NaCl, điều này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của các nhà khoa học Nga [15]. Trong ĐP1 lượng protein chiết rút được từ vỏ tôm khô dường như cao nhất ở nồng độ NaCl 1 %. Đối với vỏ đầu tôm tươi hoặc đông lạnh các kết quả nghiên cứu cho thấy nồng độ NaCl tối ưu cho chiết rút protein là 4 %. Có lẽ nồng độ NaCl cần cho điện phân trong trường hợp vỏ đầu tôm tươi cao hơn khi điện phân vỏ tôm khô là vì hàm lượng nước trong vỏ đầu tôm tươi cao hơn.

Mối phụ thuộc giữa lượng protein chiết rút được trong khoang catod vào lượng nguyên liệu vỏ tôm được trình bày trên hình 3B, dường như tỉ lệ tuyến tính. Mối phụ thuộc tuyến tính này cũng quan sát được sau khi xử lí nhiệt.

### 3.4. Thu hồi protein

Lượng protein chiết rút được từ vỏ tôm có thể dễ dàng thu hồi bằng cách đổ từ dung dịch anolite vào dung dịch catolite (có khuấy liên tục), dung dịch catolite sẽ đục lên và sau vài phút sẽ tạo thành kết tủa (hình 4). Phần kết tủa này là protein tách chiết được từ vỏ tôm, dễ dàng thu được bằng cách gạn bỏ phần dịch trong bên trên, sau đó lọc qua 1 lớp vải để loại bỏ phần nước còn lại. Chế phẩm protein thu được có thể sấy hoặc phơi khô để việc bảo quản được dễ dàng.

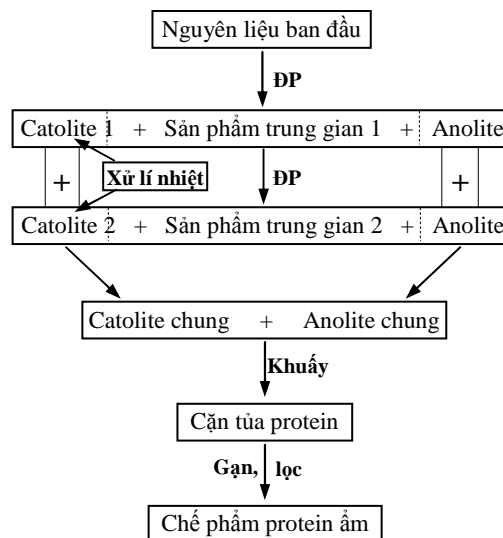


Hình 4. Ảnh tạo thành kết tủa protein sau khi đổ dung dịch anolite vào dung dịch catolite.

Lượng protein thu hồi được chiếm > 95 % lượng protein chiết rút được từ vỏ tôm.

### 3.5. Quy trình thu hồi protein trong quá trình sản xuất chitin bằng phương pháp điện hóa

Từ các kết quả nghiên cứu trình bày trên đây có thể đưa ra quy trình thu hồi protein trong quá trình sản xuất chitin bằng phương pháp điện hóa như sau:



Hình 5. Sơ đồ quy trình chiết rút và thu hồi protein trong quá trình tách chiết chitin bằng phương pháp điện hóa.

Theo kết quả nghiên cứu của các nhà khoa học Nga, protein thu hồi từ vỏ tôm, cua (ở dạng sản phẩm thủy phân - hydrolyzat và cô đặc - concentrate) trong quá trình sản xuất chitin, không độc đối với động vật, có giá trị dinh dưỡng cao, được khuyến cáo sử dụng làm nguồn bổ sung protein cho người. Đặc biệt là sử dụng các sản phẩm protein nhận được bằng phương pháp điện hóa đã làm tăng giá trị sinh học và dinh dưỡng của mayonnaise nhờ tăng hàm lượng protein và giảm các thành phần lipid và cholesterol. Các sản phẩm protein thủy phân này cũng được sử dụng để chuẩn bị canh thịt chất lượng cao [15].

Như chúng ta biết rằng protein là một trong 3 thành phần chính và là thành phần có nhiều nhất trong nguồn phụ phẩm vỏ tôm, cua, chiếm từ 25 – 55 % trọng lượng khô, trong khi chitin chỉ chiếm 24 – 30 % và các chất khoáng chiếm 26 – 40 % [5, 14]. Khi sản xuất chitin bằng các phương pháp hóa học, toàn bộ lượng protein này bị thải ra môi trường, gây ô nhiễm. Cho nên việc thu hồi lượng protein có trong vỏ tôm cua trong quá trình sản xuất chitin từ các nguồn nguyên liệu này sẽ mang lại lợi ích kép: bảo vệ môi trường và lợi ích kinh tế do do tận thu và tạo thêm được sản phẩm mới từ các nguồn phụ phẩm này. Điều này không chỉ có ý nghĩa khoa học, mà còn có ý nghĩa thực tiễn.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu chi tiết và nhận được các kết quả về động thái chiết rút protein trong quá trình điện phân tách chiết chitin từ vỏ tôm. Các kết quả thí nghiệm cho thấy:

Phần lớn protein trong vỏ tôm được chiết rút trong khoang catod trong ĐP1;

Hàm lượng protein trong khoang catod tăng liên tục trong quá trình điện phân, tăng gần 1,5 lần bởi xử lý nhiệt sau khi điện phân, ít phụ thuộc vào nồng độ NaCl và tỉ lệ tuyến tính với lượng nguyên liệu vỏ tôm sử dụng cho điện phân.

Từ các kết quả nghiên cứu nhận được đã đưa ra được quy trình đơn giản chiết rút và thu nhận chế phẩm protein trong quá trình sản xuất chitin từ vỏ tôm.

**Lời cảm ơn.** Công trình được sự hỗ trợ kinh phí của đề tài “Nghiên cứu ứng dụng enzyme tạo nanochitin để sản xuất biosorbent sử dụng trong công nghiệp dược” (2011 - 2012) thuộc. Đề án phát triển và ứng dụng công nghệ sinh học trong lĩnh vực công nghiệp chế biến đến năm 2020 do Bộ Công Thương quản lý và đề tài cấp cơ sở Viện Công nghệ sinh học: “Nghiên cứu ứng dụng công nghệ điện hóa để tách và thu hồi protein trong quá trình sản xuất chitin”

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Sản lượng tôm nuôi đạt 632,9 nghìn tấn, 2011.  
<http://www.baomoi.com>
2. Bolshakov I. N., Nasibov S. M., Kuklin E. Iu., Prikhodco A. A. - Sử dụng chitosan và các sản phẩm của nó trong các bệnh viêm đường ruột-dạ dày, Trong sách “Chitin và chitosan. Sản xuất, tính chất và ứng dụng” (Do Viện sỹ Viện Hàn lâm Khoa học nông nghiệp Nga Skryabin K.G., TSKH Hóa học Vikhorevaya và TSKH hóa học Varlamov V. P. (hiệu đính) Nxb “Nauka”, Moscow, tr. 2002-368.
3. Olsen R., Weppner D. S. W., and Winandy R. - Biomedical applications of chitin and its derivatives, In: Chitin Handbook, Muzzarelli, R.A.A. and Peter, M. G. (Eds.), European Chitin Society, Elsevier, London, 1997, pp. 813-828.

4. Suzuki S. - Recent advances in Biomedical Application of chitic substances, In: Chitin and Chitosan in Life Science, Urugami T., Kurita K., and Fukamizo T. (Eds.), Kodansha Scientific Ltd., Japan, 2001, pp. 51-54.
5. Nguyễn Văn Thiết. - Xây dựng quy trình công nghệ tổng hợp chất có tác dụng chống viêm khớp từ vỏ tôm, Đề tài cấp Bộ - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam 2004 – 2005.
6. Chitin và chitosan: Bản chất, thu nhận và ứng dụng. Tài liệu của Dự án CYTED. 14 “Chitin và chitosan từ phế thải chế biến giáp xác”, do M.Sc. Ana Pastor de Abram (Peru) hiệu đính, tr. 249-274. Bản dịch từ tiếng Tây-ban-nha của Mikhlina K.M., Giukova E.V. và Krylova E.S. Hiệu đính khoa học: TSKH Hóa học GS Varlamov V.P., TSKH Khoa học kỹ thuật Nemtxep S.V., TS, Hóa học Tikhonov V.E., do Hội Chitin học Nga xuất bản, Moscow 2010, 292 tr.
7. Felse P. A., and Panda T. - Studies on applications of chitin and its derivatives, Bioprocess Engineering **20** (6) (1999) 505-512.
8. Knorr D. - Use of chitinous polymers in food, Food Technology **38** (1984) 85-97.
9. Albulov A. I., Samuilenko A. Ia., Florova M. A. - Chitosan trong Mỹ phẩm, Trong sách “Chitin và chitosan. Sản xuất, tính chất và ứng dụng” (Do Viện sỹ Viện Hàn lâm Khoa học nông nghiệp Nga Skryabin K.G., TSKH Hóa học Vikhorevaya và TSKH hóa học Varlamov V.P. hiệu đính, Nxb “Nauka”, Moscow, tr. 2002-368.
10. Meyers, H., Butte, W., and Schlaak, M. - Chitosan in wastewater treatment, In: Advances in Chitin Science, Peter M. G., Domard A., and Muzzarelli R. A. A. (Eds.), University of Potsdam, Germany, 2000, pp. 153-175.
11. Ozeretxkovskaya O. L., Vasiukova N. I., Zinovyeva S. V. - Chitosan – elicitor của tính chống chịu cảm ứng thực vật, Trong sách “Chitin và chitosan. Sản xuất, tính chất và ứng dụng” (Do Viện sỹ Viện Hàn lâm Khoa học nông nghiệp Nga Skryabin K.G., TSKH Hóa học Vikhorevaya và TSKH hóa học Varlamov V.P. hiệu đính, Nxb “Nauka”, Moscow, tr. 2002-368.
12. Pinelli S. A., Toledo G. A. R., Esquerria B. I. R., Luviano S. A. R., Higuera C. I. - Methods for extracting chitin from shrim shell waste, Arch. Latioam. Nutr. **48** (1) (1998) 58-61.
13. Nguyễn Văn Thiết, Đỗ Ngọc Tú - Nghiên cứu tách chiết chitin từ đầu-vỏ tôm bằng các phương pháp sinh học, I – Sử dụng bromelain trong dịch ép vỏ dứa, Tạp chí Khoa học và công nghệ **45** (3) (2007) 51-58.
14. Bykova V. M., Nemtxev S. V. - Các nguồn nguyên liệu và những phương pháp thu nhận chitin và chitosan, Trong sách “Chitin và chitosan. Sản xuất, tính chất và ứng dụng” (Do Viện sỹ Viện Hàn lâm Khoa học nông nghiệp Nga Skryabin K.G., TSKH Hóa học Vikhorevaya và TSKH hóa học Varlamov V. P. hiệu đính, Nxb “Nauka”, Moscow, tr. 2002-368.
15. Maslova G.V. - Lí thuyết và thực hành sản xuất chitin bằng phương pháp điện hóa, Trong sách “Chitin và chitosan. Sản xuất, tính chất và ứng dụng”, Viện sỹ Viện Hàn lâm Khoa học nông nghiệp Nga Skryabin K.G., TSKH Hóa học Vikhorevaya và TSKH hóa học Varlamov V.P. hiệu đính, Nxb “Nauka”, Moscow, tr. 2002-368.
16. Nguyễn Văn Thiết, Nguyễn Ngọc Lương, Trần Thị Quý Mai, Hoa Thị Hằng, Nguyễn Xuân Thụ, Nguyễn Ngọc Phong - Nghiên cứu ứng dụng công nghệ mới thân thiện môi trường không sử dụng hóa chất tách chiết chitin từ vỏ tôm, Tạp chí Sinh học **34** (4) (2012) 521-528.

## ABSTRACT

### STUDIES ON PROTEIN RECOVERY FROM SHRIMP SHELLS DURING CHITIN PRODUCTION BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Nguyen Van Thiet\*, Quach Thi Lien, Nguyen Trong Ve, Nguyen Thi Anh Tuyet

*Institute of Biotechnology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi*

\*Email: [nvthietibt@yahoo.com](mailto:nvthietibt@yahoo.com)

In this work we have studied in detail the kinetics of proteins' solubilisation in the process of electrolytic extraction of chitin from shrimp shells. The experimental results showed that: (1) Most of the proteins in shrimp shells was extracted in catod chamber; (2) Protein concentration in this chamber was continuously increased in the electrolysis process and increased nearly 1.5 times by heating catolite with electrolysis-treated shrimp shells at  $85 \pm 5^{\circ}\text{C}$  for 30 min, the extracted protein amount was little dependent on the concentration of NaCl and linearly proportional to the amount of shrimp shells used for electrolysis.

From the obtained results has made the simple procedure for extracting proteins in the production of chitin from shrimp shells.

*Keywords:* electrolysis, catod/anod chamber, catolite/anolite solution, electrolyte, shrimp shells, chitin, protein.