

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH CHIẾT XUẤT OMEGA-3 TỪ HẠT CHIA, MỠ CÁ TRA VÀ ĐÀU CÁ HỒI

ThS. Vi Nhã Trân và ThS. Nguyễn Phúc Huy
Khoa Công nghệ Sinh hóa - Thực phẩm

Tóm tắt: Nghiên cứu này thực hiện ba nội dung chính là tách mỡ động vật và dầu thực vật từ ba nguồn nguyên liệu khác nhau là mỡ cá tra, dầu cá hồi và hạt chia bằng các phương pháp khác nhau; thu nhận hỗn hợp acid béo tự do bằng phương pháp thủy phân hóa học có hỗ trợ siêu âm và làm giàu Omega-3 bằng phương pháp tủa urea nhằm so sánh thành phần các acid béo của Omega-3 được chiết xuất từ ba nguồn nguyên liệu này. Đồng thời tìm ra một quy trình tổng quát để chiết xuất Omega-3 cho cả động vật và thực vật. Kết quả thu được như sau: Hàm lượng Omega-3 trong hạt chia cao nhất nhưng chỉ có alinolenic acid (ALA), còn hai nguyên liệu còn lại thì chứa cả ba loại acid béo quan trọng là α -linolenic acid (ALA), eicosapentaenoic acid (EPA) và docosahexaenoic acid (DHA). Trong 100 g hỗn hợp acid béo đa nối đôi thì dầu cá hồi có hàm lượng Omega-3 với các thành phần ALA, EPA và DHA tương ứng là 8 g, 3,66 g và 4,37 g cao hơn hàm lượng Omega-3 trích được từ mỡ cá tra là 1,24 g, 0,11 g và 0,29 g. Hàm lượng Omega-3 có trong hạt chia là cao nhất với thành phần chỉ có ALA là 73,8 g.

Từ khóa: Omega-3, dầu cá hồi, mỡ cá tra, hạt chia, ALA, EPA, DHA.

1. Mở đầu

Hiện nay nhu cầu dầu cá dự kiến tăng đáng kể sau khi con người tăng lượng tiêu thụ mặt hàng này do dầu cá cung cấp Omega-3, acid béo và các dinh dưỡng tốt cho sức khỏe khác. Omega-3 trên thị trường Việt Nam vẫn là sản phẩm nhập khẩu với giá khá cao. Đặc biệt cá hồi và hạt Chia là hai nguồn nguyên liệu giàu omega-3 nhưng tương đối đắt tiền và chưa có nhiều báo cáo cụ thể về phương pháp chiết xuất Omega-3 cũng như so sánh thành phần dinh dưỡng của loại dầu này khi sử dụng cùng một phương pháp tách chiết và làm giàu Omega-3. Ngoài ra trong công nghiệp chế biến thủy sản, lượng phụ phẩm thải ra từ các cơ sở chế biến phi lê là rất lớn, chiếm từ 50% đến 75% [1]. Tại một công ty chế biến phi lê cá hồi ở Việt Nam, khối lượng phần đầu và phụ phẩm phần bụng cá hồi là khoảng 30 tấn/tháng là tương đối cao [2]. Bởi vì các sản phẩm phụ từ cá hồi như đầu cá là nguồn

tài nguyên quan trọng, được biết đến có chứa các chất dinh dưỡng có giá trị như khoáng chất, vitamin, chất đạm và chất béo (đặc biệt là các acid béo omega-3 chuỗi dài quan trọng) có thể hỗ trợ quá trình chế biến tiếp theo thành các sản phẩm có giá trị [3]. Do đó trong đề tài, nhóm nghiên cứu đã sử dụng nguồn nguyên liệu là đầu cá hồi để vừa giảm chi phí đầu vào vừa tận dụng được nguồn phụ phẩm quý giá này.

Cũng giống như ngành cá hồi ngoài nước thì ngành cá tra tại Việt Nam đang phát triển nhanh nhưng những sản phẩm phụ vẫn chưa được khai thác hợp lý. Vùng Đồng Bằng Sông Cửu Long từ lâu đã phát triển nghề nuôi, chế biến và xuất khẩu cá da trơn, chủ yếu là cá tra và basa. Tuy nhiên, việc xuất khẩu cá tra lại tập trung nhiều vào thịt trong khi mỡ cá da trơn chứa acid béo omega-3 EPA và DHA là một nguồn có ý nghĩa rất quan trọng để bổ sung các acid béo omega-3. Vì vậy việc nghiên cứu tìm ra phương

pháp chiết xuất Omega-3 đơn giản ở quy mô phòng thí nghiệm cho ba loại nguyên liệu là hạt chia, dầu cá hồi và mỡ cá tra là rất cần thiết để khai thác được nguồn dinh dưỡng quý giá Omega-3 từ các phụ phẩm của ngành thủy sản. Mặc dù hạt chia có hàm lượng Omega-3 cao gấp 8 lần so với cá hồi nhưng chi phí của hạt Chia thì lại rất cao rất 8 lần so với dầu cá hồi. Do đó việc áp dụng phương pháp thủy phân hóa học đơn giản để tách hỗn hợp acid béo từ mỡ cá tra [4] cho nguyên liệu thực vật đất liền là hạt chia nhằm làm giảm chi phí về nguyên vật liệu, hóa chất cũng như phương pháp, phương tiện sử dụng. Mục tiêu chung của đề tài là xây dựng được quy trình chung để chiết tách hợp chất quan trọng này từ cho cả nguyên liệu thực vật và động vật giàu Omega-3.

2. Nguyên liệu và phương pháp

2.1. Nguyên liệu

Đầu cá hồi và hạt Chia Xuân An được mua tại các siêu thị nội thành Thành phố Cần Thơ. Mỡ cá tra được thu mua ở công ty TNHH Hùng Cá tại KCN Thanh Bình, đường Quốc lộ 30, Thanh Bình, Tỉnh Đồng Tháp. Để tránh làm ảnh hưởng đến chất lượng của mỡ cá tra và đầu cá hồi trong thời gian thực hiện đề tài nên mỡ cá tra và đầu cá hồi sau khi mua về sẽ được rửa sạch máu, tạp chất, và đem bảo quản vào tủ đông ở nhiệt độ -15°C đối với mỡ cá tra [4] và nhiệt độ 0°C đối với đầu cá hồi [5]. Hạt Chia mua trước khi trích ly sẽ đem xay để làm nhỏ hạt, sau đó sẽ được sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 105°C trong 24 giờ để tách ẩm. Hạt Chia được chứa trong các túi plastic có hút chân không và bảo quản ở nhiệt độ phòng [6].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chiết xuất mỡ lỏng từ mỡ cá tra và đầu cá hồi, dầu thô từ hạt Chia

- Cân 30 g mỡ bằm đã được rã đông tự nhiên cho vào cốc thủy tinh 50 mL, tiến hành gia nhiệt gián tiếp bằng bể điều nhiệt ở các nhiệt

độ 80°C trong 60 phút, dùng đũa thủy tinh khuấy liên tục cho mỡ tan đều, tiếp đến cho mỡ cá đã được hóa lỏng vào vải lọc để loại bỏ phần cặn không tan, thu được mỡ lỏng sạch.

- Cân 100 g đầu cá đã xay cho vào cốc 500 mL. Cho thêm nước cất vào theo tỉ lệ 1:1 [7]. Tiến hành đun hỗn hợp vừa xay trên bếp khuấy từ ở nhiệt độ $80 - 85^{\circ}\text{C}$ (theo dõi nhiệt độ trong thời gian đun bằng nhiệt kế) trong 30 phút với tốc độ khuấy từ là 300 vòng/phút. Sau đó lọc bỏ bã thu được dung dịch mỡ cá. Tiếp theo, tiến hành ly tâm ở 4°C , thời gian 15 phút [8], tốc độ (4500 vòng/phút) để thu lấy lớp mỡ cá phía trên (lớp mỡ cá lỏng).

- Tiến hành trích ly 20 g mẫu hạt Chia cùng với 200 ml dung môi n-hexan bằng bể siêu âm ở nhiệt độ 55°C trong 90 phút. Khi quá trình trích ly hoàn thành tiến hành cô quay chân không hỗn hợp để thu được dầu thô và thu hồi dung môi.

2.2.2. Phương pháp thu nhận hỗn hợp acid béo tự do bằng phương pháp thủy phân hóa học

Cho 2 g dầu mỡ sau chiết xuất và 12 ml ethanol tuyệt đối vào bình tam giác 250 ml, lắc cho tan đều, bổ sung lượng NaOH 3,85% (40 g/L) gấp 3 lần so với lượng lý thuyết ($3K_{dd}$) vào hỗn hợp, đậy kín miệng bình để tránh cho ethanol bay hơi. Đặt bình vào bể siêu âm và tiến hành siêu âm hóa ở nhiệt độ 75°C cho đến khi hỗn hợp tan hoàn toàn (khoảng 15 phút). Sau đó rót dung dịch vào cốc thủy tinh 250 ml và gia nhiệt gián tiếp ở 80°C cho đến khi dung dịch cạn khô thành xà phòng, bổ sung 100 ml nước cất vào bình xà phòng và khuấy cho tan đều, tiến hành acid hóa hỗn hợp bằng H_2SO_4 6 M về pH từ 1 đến 2, tiếp tục gia nhiệt gián tiếp ở 80°C trong thời gian 60 phút để acid béo nổi lên. Cuối cùng cho hỗn hợp vào bình lóng, xả bỏ pha dưới và thu lấy acid béo ở pha trên, làm khan bằng Na_2SO_4 sau đó rót acid béo vừa thu được vào lọ kín.

$$\text{Với: } K_{dd} = \frac{A.D}{14.a} \quad [9].$$

Kdd: số lượng dung dịch NaOH tính theo lý thuyết (g), A: chỉ số acid của dầu mỡ (mg KOH), D: số lượng dầu mỡ đem trung hòa (g), a: nồng độ % dung dịch NaOH (%)

2.2.3. Phương pháp làm giàu Omega-3 bằng phương pháp tủa urea

Cho 4g urea và 40 mL ethanol 95° vào bình tam giác 250 ml (hoặc cốc thủy tinh 250 mL), đậy kín miệng bình, đun hỗn hợp trên bếp khuấy từ ở nhiệt độ 65°C cho đến khi urea hòa tan hoàn toàn (10 phút) thì cho 1g acid béo vào, đậy kín miệng bình tránh cho ethanol bay hơi, tiếp tục đun trên bếp khuấy từ ở nhiệt độ 65°C cho đến khi dung dịch đồng nhất (20 phút), lấy bình ra khỏi bếp, để nguội, sau đó đem hỗn hợp đi kết tinh ở các nhiệt độ 2°C và nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Hỗn hợp sau kết tinh được đem đi lọc bỏ tủa bằng thiết bị lọc chân không, phần dịch lọc thu được cho vào cốc thủy tinh 250 ml rồi

thêm nước cất vào với tỉ lệ dịch lọc và nước cất là 1/1, chỉnh pH về 2 - 3 bằng H₂SO₄ 6 M, cho ether dầu hòa vào dịch lọc đã được pha loãng với tỉ lệ dịch lọc và ether dầu hòa là 1/1. Đem hỗn hợp đi khuấy từ không gia nhiệt trong thời gian 60 phút. Sau đó cho hỗn hợp vừa khuấy xong vào bình lóng và để yên cho lắng thành hai pha: Pha dưới gồm nước, urea dư, ethanol, H₂SO₄, còn pha trên là ether dầu hòa chứa acid béo bất bão hòa. Tiến hành xả bỏ pha dưới và thu lấy pha trên, làm khan bằng Na₂SO₄, sau đó cho hỗn hợp vào bình cầu rồi đem đi cô quay để loại bỏ dung môi ether dầu hòa, thu lấy acid béo bất bão hòa.

3. So sánh kết quả phân tích sản phẩm Omega-3 thu được từ mỡ cá tra, đầu và hồi và hạt Chia

3.1. Kết quả hàm lượng Omega-3

Bảng 1: Thành phần Omega-3 từ ba nguồn nguyên liệu khác nhau (trong 100 g PUFAs)

STT	Tên acid béo	Mỡ cá tra	Đầu cá hồi	Hạt Chia
1	α -Acid Linolenic (ALA: C18:3n3)	1,24	8,00	73,80
2	Acid Eicosapentaenoic (EPA: C20:5n5)	0,11	3,66	-
3	Acid Docosaheptaenoic (DHA: C22:6n3)	0,29	4,37	-
Omega-3 (g/100 g PUFAs)		1,64	16,03	73,80

Ghi chú: "-" không có giá trị

Kết quả bảng 1 cho thấy nguồn nguyên liệu mỡ cá tra có hàm lượng Omega-3 thấp nhất (1,64 g/100 g PUFAs). Bởi vì bản chất trong nguyên liệu này thành phần Omega-3 chiếm không cao [10]. Ngoài ra theo hai tác giả Nguyễn Văn Nguyễn và Nguyễn Ngọc Trâm Anh (2013) giải thích lượng acid béo giảm là do nguồn thức ăn, điều kiện sinh sống của cá tra. Còn đối với đầu cá hồi cũng cho hàm lượng Omega-3 là 16,03 g/100 g PUFAs, lượng Omega-3 trong đầu cá hồi tương đối thấp hơn so với các nguyên liệu khác bởi vì theo Dave et al., 2014 thì đầu cá chỉ chiếm khoảng 10,57% trong tổng khối lượng của toàn con cá và lượng mỡ trích được ở nhiệt độ ở 90°C, thời gian 20

phút chỉ chiếm khoảng 48,03%. Với nguyên liệu hạt Chia đã cho ra hàm lượng Omega-3 cao nhất (73,80 g/100 g PUFAs) nhưng thành phần Omega-3 chỉ có α - linolenic acid (ALA). Kết quả này cao hơn kết quả nghiên cứu của các tác giả de Mello et al., 2015 với tổng lượng dầu Chia tổng hợp được chiết xuất bằng sóng siêu âm trong đó linolenic acid là 66,3 g/100g.

Ở bảng 1 có thể thấy Omega-3 của nguồn nguyên liệu đầu cá hồi và mỡ cá tra hiện diện có ba loại acid béo chủ yếu. Trong đó ALA có hàm lượng cao nhất so với hai acid còn lại là EPA và DHA. Đây cũng là thành phần có chuỗi acid béo ngắn có thể tổng hợp nên EPA và DHA, hai loại acid béo chuỗi dài quan

trọng tạo nên giá trị của Omega-3. Bên cạnh đó, kết quả trên còn cho ra EPA và DHA phù hợp với nghiên cứu của Raviyan et al. (2016). Nguyên nhân dẫn đến hàm lượng của EPA thấp hơn DHA có thể là EPA thấp hơn DHA trong cá ở Châu Á. Bên cạnh đó, EPA có xu hướng tạo phức với urea hơn là DHA. Ngoài ra, lượng ALA thu được khá cao có thể đánh giá được khả năng ứng dụng của phương pháp siêu âm trong chiết xuất Omega-3 từ ba nguyên liệu khác nhau bởi tính hiệu quả của phương pháp này mang lại như rút ngắn thời gian quá trình trung hòa mà không làm thay đổi tính

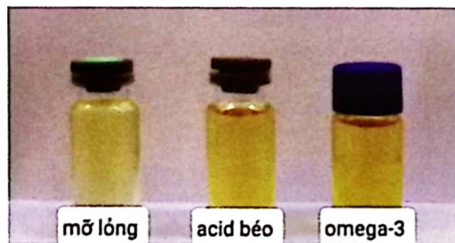
chất của các thành phần acid béo trong Omega-3 của các nguyên liệu như mỡ cá tra khi so sánh với hình ảnh quang phổ GC của mỡ cá tra sử dụng dung môi methanol để ly trích Omega-3, 6, 9 trong nghiên cứu của Lê Thị Thanh Xuân et al., 2018, dầu cá hồi khi so sánh với hình ảnh quang phổ GC của dầu cá hồi tinh sạch và làm giàu dầu cá hồi thương mại bằng phương pháp tủa urea trong nghiên cứu Pando et al., 2014 và hạt Chia khi so sánh với hình ảnh quang phổ GC của dầu hạt Chia được chiết xuất bằng dung môi n-hexan trong nghiên cứu của Hrnčič et al., 2018.

3.2. Chất lượng cảm quan và chỉ số đặc trưng của sản phẩm Omega-3

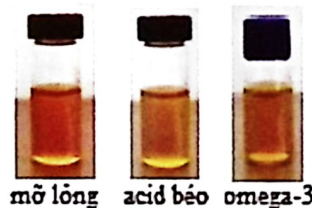
Bảng 2: Kết quả cảm quan và phân tích chỉ số đặc trưng của thành phẩm Omega-3 từ ba nguồn

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Mỡ cá tra	Đầu cá hồi	Hạt Chia
1	Cảm quan	-	Vàng nhạt	Vàng cam	Vàng đậm
2	Chỉ số acid	mg KOH/g	18,53±0,73	0,62±0,12	24,11±0,27
3	Chỉ số peroxide	meq O ₂ /kg	0,09±0,33	0,08±0,15	0,01±0,69
4	Chỉ số iod	g I ₂ / 100 g	129,21±0,21	136,66±0,19	185,46±0,45

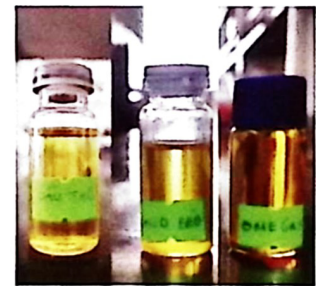
Ghi chú: “-” không có giá trị



a.



b.



c.

Hình 1: Kết quả cảm quan màu sắc của các sản phẩm là mỡ lòng sạch và dầu thô, hỗn hợp acid béo tự do, thành phẩm (từ trái sang phải) của a) Mỡ cá tra, b) Đầu cá hồi, c) Hạt Chia

Từ hình 1 thấy được thành phẩm thu được có màu sáng hơn, trong hơn so với mỡ lòng sạch thu được đầu cá hồi, mỡ cá tra và dầu thô ban đầu. Tuy nhiên màu sắc của thành phẩm Omega-3 được trích từ các nguồn nguyên liệu khác nhau sẽ mang màu sắc đặc trưng của nguồn nguyên liệu ban đầu. Sự thay đổi màu sắc của các sản phẩm qua giai đoạn thu nhận hỗn

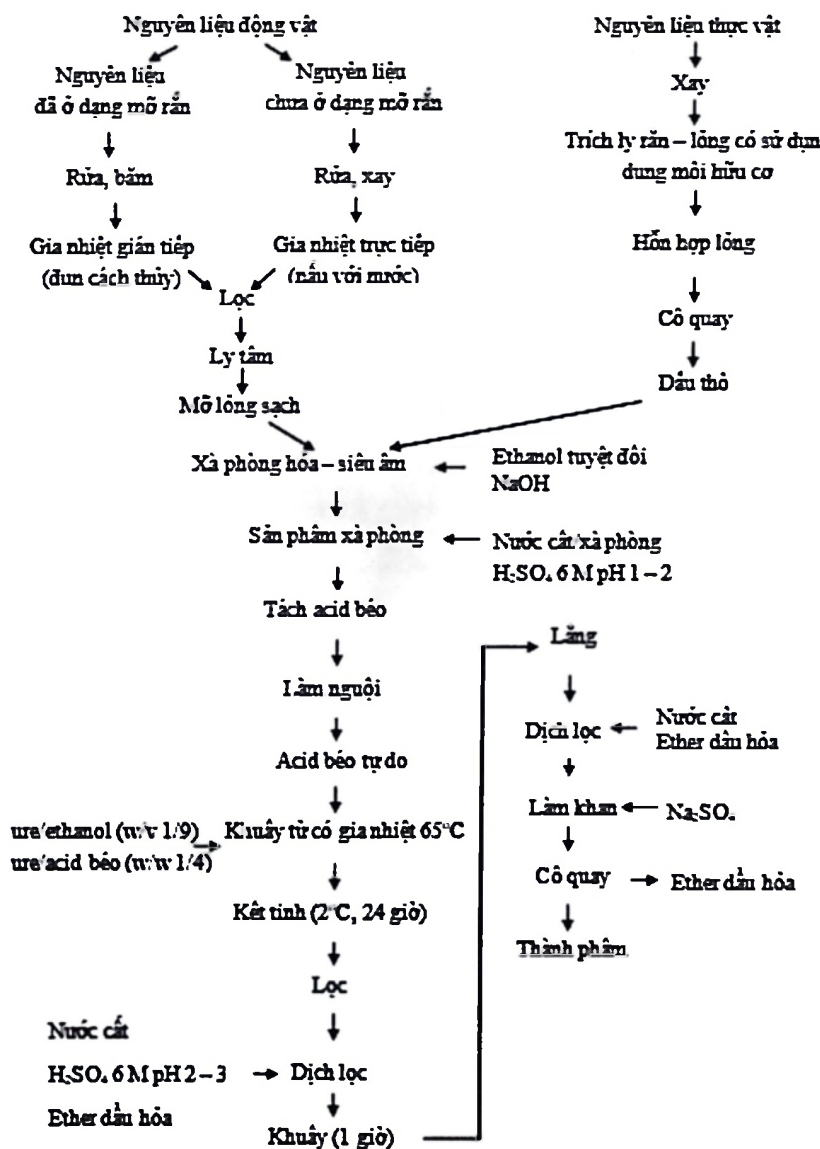
hợp acid béo tự do và làm giàu Omega-3 là do mỡ lòng sạch và dầu thô ban đầu sau chiết xuất vẫn còn nhiều thành phần chưa được tinh sạch. Sau đó bán thành phẩm thu được sẽ được tách acid béo tự do rồi thực hiện phương pháp tủa urea để làm giàu Omega-3. Lúc này sản phẩm cuối thu được đã được tinh sạch hơn, một số thành phần đã được loại bỏ như acid béo bão

hòa và acid béo bất bão hòa một nối đôi. Chính vì vậy màu của sản phẩm cuối cùng trong và sáng hơn. Tác giả Yin cũng nhận định vậy vì nguyên nhân của sự khác nhau này là màu sắc của mỡ lông ban đầu còn chứa nhiều tạp chất chưa được tinh sạch. Bên cạnh đó, bảng 2 cũng cho thấy thành phẩm thu được có chỉ số iod cao hơn nguyên liệu chứng tỏ có nhiều acid béo chưa bão hòa và phương pháp làm giàu acid béo được sử dụng là phương pháp tủa urea có hiệu quả. Chỉ số acid của sản phẩm khá cao so với ban đầu do sản phẩm thu được đã trải qua nhiều công đoạn chiết tách và tinh sạch trong quá trình

thu nhận Omega3. Ngoài ra, chỉ số peroxide thấp và vẫn thuộc giới hạn cho phép đối với các sản phẩm từ dầu mỡ, điều này chứng tỏ sản phẩm thu được có chất lượng tốt và ít bị ôi hóa.

4. Kết luận

Qua quá trình nghiên cứu và thực hiện thí nghiệm khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết xuất dầu mỡ từ ba loại nguyên liệu khác nhau: mỡ cá tra, dầu cá hồi, quá trình thu nhận hỗn hợp acid béo tự do và làm giàu Omega-3 để hoàn thiện quy trình chiết xuất Omega-3 từ nguyên liệu động vật và thực vật như sau:



Hình 2: Quy trình tổng quát chiết xuất Omega-3 từ động vật và thực vật

Tài liệu tham khảo

- [1] Guérard F., Sellos D. and Le Gal Y., 2005. *Fish and shellfish upgrading, traceability*. In: Adv. Biochem. Engin. / Biotechnol (edited by R. Ulber & Y. Le Gal). pp. 127-163. Berlin/ Heidelberg: Springer
- [2] Dương Văn Luân và Kha Chấn Tuyền, 2018. *Tối ưu hóa điều kiện ép dầu từ phần đầu và phụ phẩm phần bụng cá hồi bằng phương pháp ép kiểu vít với sự hỗ trợ của sóng vi ba*. Tạp chí khoa học đại học Văn Hiến, Tập 06, số 02.
- [3] Stevens J., Newton R., Tlustý M., Little D. C., 2018. The rise of aquaculture by-products: Increasing food production, value, and sustainability through strategic utilisation. *Marine Policy*, 90, doi: 10.1016/j.marpol.2017.12.027
- [4] Phạm Thị Lệ Thu và Phạm Thị Lan Phương, 2004. *Bước Đầu Thử Nghiệm Ly Trích Omega-3 Từ Mỡ Cá Tra*. Hội nghị khoa học trẻ ngành thủy sản toàn quốc lần thứ iv. Trường Đại Học Nông Lâm Tp. Hồ Chí Minh.
- [5] Jayasinghe P., Ibraheem Adeoti I. and HawboldJalili F. K., 2013. A Study of Process Optimization of Extraction of Oil from Fish Waste for Use as A Low-Grade Fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 90:1903-1915, doi: 10.1007/s11746-013-2321-1
- [6] Noshe A. S and Al-bayyar A.H, 2017. Effect of extraction method of Chia seeds Oil on its content of fatty acids and antioxidants. *Intenational Research. Journal Engineering Technology*, 4, 1-9
- [7] Yin, H., Solval, K. M., Huang, J., Bechtel, P. J., and Sathivel, S., 2011. Effects of Oil Extraction Methods on Physical and Chemical Properties of Red Salmon Oils (*Oncorhynchus nerka*). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(10), 1641-1648. doi:10.1007/s11746-011-1824-x
- [8] Trần Kiều Anh, Nguyễn Hà Trung, Nguyễn Khánh Hoàng Việt, Nguyễn Thị Hồng Loan, Phạm Kiên Cường, 2017. Nghiên cứu các điều kiện thủy phân phụ phẩm cá hồi (*Salmo salar*) nhằm thu nhận peptit mạch ngắn có hoạt tính chống ô xi hóa. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, Tập 33, Số 1S (2017) 7-13.
- [9] Trần Thanh Trúc, 2005. *Giáo trình Công nghệ chế biến dầu mỡ thực phẩm*. Đại Học Cần Thơ.
- [10] Lê Thị Thanh Xuân, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Hồ Sơn Lâm, Cù Thành Sơn, 2018. Khảo sát thành phần Omega – 3, 6, 9 ly trích từ cá tra ở đồng bằng sông Cửu Long, Việt Nam. *Tạp chí hóa học Việt Nam*, 55 (34), 551-556.