

HOÀNG KIM ANH
NGÔ KẾ SƯƠNG - NGUYỄN XÍCH LIÊN

TINH BỘT SẴN VÀ CÁC SẢN PHẨM TỪ TINH BỘT SẴN



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TS. HOÀNG KIM ANH
PGS. TSKH. NGÔ KẾ SƯƠNG
PGS. TS. NGUYỄN XÍCH LIÊN

TINH BỘT SẮN VÀ CÁC SẢN PHẨM TỪ TINH BỘT SẮN



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

LỜI NÓI ĐẦU

Ở nước ta trong những năm gần đây nền kinh tế đã, đang và sẽ chuyển biến mạnh mẽ sang nền kinh tế thị trường, dần dần hòa nhập cũng như gắn liền với sự phát triển chung của nền kinh tế thế giới. Một trong vô vàn những hệ quả do sự thay đổi và phát triển của nền kinh tế là cây sắn (cây khoai mì).

Hiện nay cây sắn đang trong quá trình chuyển đổi nhanh chóng từ loại cây lương thực truyền thống sang thành loại cây công nghiệp. Trong những năm qua, các sản phẩm từ sắn như sắn lát, sắn viên, tinh bột sắn... đã đáp ứng được nhu cầu ngày càng tăng trong nước và đã bắt đầu xuất khẩu được, góp phần không nhỏ vào sự phát triển của ngành lương thực thực phẩm nói riêng cũng như sự phát triển kinh tế của đất nước nói chung.

Một trong số những sản phẩm quan trọng nhất từ sắn là tinh bột sắn. Tinh bột sắn được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp dệt, công nghiệp giấy, công nghiệp chất kết dính, dược phẩm, công nghiệp thực phẩm... Cùng với xu thế hội nhập chung vào nền kinh tế toàn cầu, với những nỗ lực đàm phán để gia nhập WTO, việc cải tiến công nghệ, đa dạng hóa và nâng cao chất lượng sản phẩm là yêu cầu sống còn của tất cả các doanh nghiệp để có thể cạnh tranh. Trong bối cảnh đó, đối với các nhà sản xuất tinh bột sắn, việc đầu tư sản xuất các sản phẩm như tinh bột biến tính (bằng các phương pháp vật lý, hóa học, enzyme), mì chính (bột ngọt), lysine, acid citric... là một đòi hỏi bức thiết, vừa giúp cải thiện các tính chất của tinh bột sắn để có thể ứng dụng được rộng rãi hơn, vừa nâng cao hơn nữa giá trị của

sản, đa dạng hóa sản phẩm nhằm đáp ứng nhu cầu ngày càng cao của người tiêu dùng, tạo động lực cho sự phát triển của từng công ty cũng như toàn xã hội.

Cuốn sách này giới thiệu đến bạn đọc các thông tin liên quan đến cấu trúc, tính chất và các ứng dụng của tinh bột sắn cũng như quá trình và thiết bị sản xuất tinh bột sắn, công nghệ sản xuất các sản phẩm tinh bột sắn biến tính bằng các phương pháp vật lý, hóa học, enzyme cũng như nhiều sản phẩm khác. Đồng thời vấn đề môi trường trong công nghiệp sản xuất tinh bột sắn và khả năng tận dụng bã thải từ sắn để tạo ra các sản phẩm có giá trị cũng được đề cập đến.

Cuốn sách không những được sử dụng làm tài liệu tham khảo cho sinh viên, cán bộ nghiên cứu, giảng dạy trong ngành công nghệ sinh học và thực phẩm mà còn cung cấp nhiều kiến thức cần thiết và thực tế cho các cán bộ kỹ thuật của các doanh nghiệp đã, đang và sẽ có ý định sản xuất các mặt hàng từ sắn.

Các tác giả xin chân thành cảm ơn Công ty TNHH Tô Văn đã cung cấp một số hình ảnh làm tư liệu tham khảo cho cuốn sách.

Trong lần xuất bản đầu tiên, chắc chắn cuốn sách không tránh khỏi những khiếm khuyết. Chúng tôi rất mong nhận được sự quan tâm và góp ý của Quý độc giả.

Xin trân trọng cảm ơn.

CÁC TÁC GIẢ

CHƯƠNG 1

GIỚI THIỆU CHUNG

1. ĐÔI NÉT VỀ CÂY SẴN

Cây sắn - khoai mì - (*Manihot esculenta* Crantz), tiếng Anh là *cassava* hay còn gọi là *tapioca* hoặc *manioc*, là một trong số những loại cây có củ mọc ở hơn 80 quốc gia có khí hậu nhiệt đới ẩm trên thế giới. Đây là một loại thực phẩm năng lượng cao có được khá dễ dàng. Đối với nhiều người dân ở vùng nhiệt đới, sắn là sản phẩm chủ đạo bậc nhất nhì. Sản lượng sắn hàng năm trên thế giới khoảng 175 triệu tấn với diện tích canh tác 14,15 triệu *héc-ta* phân bố trên 80 quốc gia. Ở các nước nhiệt đới, hầu hết sắn sản xuất ra được sử dụng làm thức ăn cho người, phần còn lại được dùng để làm thức ăn gia súc và sử dụng trong công nghiệp tinh bột.

2. CÂY SẴN VÀ QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT SẴN

Cây sắn là một loài cây sinh trưởng lâu năm, cây có chiều cao từ 1 đến 5m, thân có ba lõi đơn hoặc phân nhánh. Tuy nhiên, ta thấy có các biến thể thể hiện trong cách phân nhánh, tạo màu thân cây và cuống lá ở loại cây hoa màu này. Các lá có thùi sâu, dạng chân vịt. Củ sắn nở to do các tế bào tinh bột lắng đọng tạo thành. Sự tạo củ thường xảy ra từ ngày thứ 45 đến ngày thứ 60 sau khi trồng và củ lớn dần liên tục. Tuy nhiên, theo quan điểm chất lượng, hoa màu thường được thu hoạch sau khoảng 10 đến 12 tháng kể từ khi trồng.

Thông thường, mỗi cây có từ 5 đến 10 củ phát triển tỏa tròn xung quanh gốc cây bởi quá trình làm đặc thứ cấp của các tế bào nhu mô gỗ (xylem parenchyma cell). Củ có dạng hình trụ hoặc thuôn dài, thường có độ dài từ 15 đến 100cm với đường kính từ 3 đến 15cm. Củ gồm có vỏ ngoài (chu bì) có màu trắng, nâu hoặc hồng nhạt. Củ sắn có một lớp vỏ mỏng (cortex) và lõi giàu tinh bột. Lõi thường có màu trắng, nhưng đôi khi có màu vàng hoặc pha hồng.

Với những phương pháp trồng trọt thông thường, năng suất củ thường từ 5 đến 12 tấn/ha. Còn nếu sử dụng các phương pháp trồng trọt tiên tiến như dùng giống cao sản với các điều kiện chăm sóc tốt hơn, năng suất củ có thể tăng lên 40 đến 60 tấn/ha. Sắn là một trong số những cây có chỉ số chuyển đổi năng lượng mặt trời cao nhất. Hàm lượng tinh bột trong các củ dày đặc và lớn của sắn có thể lên đến 25-35% khối lượng củ tươi và đến 85% khối lượng chất khô. Năng suất của sắn, tính theo calo cho mỗi diện tích đất trong một đơn vị thời gian có lẽ là cao nhất trong số các cây hoa màu. Sắn có thể sinh ra $250 \times 10^3 \text{ cal/ha/ngày}$ so với 176×10^3 của gạo, 110×10^3 của lúa mì, 200×10^3 của ngô và 110×10^3 của cây lúa miến (sorghum - hay còn gọi là cây bo bo).

3. SỬ DỤNG

Theo Tổ chức Lương Nông Thế Giới (FAO), từ năm 1975 đến 1980, 65% tổng sản lượng sắn sản xuất được con người sử dụng, phần còn lại dùng cho thức ăn gia súc và sử dụng trong các ngành công nghiệp. Việc sử dụng sắn làm thực phẩm thay đổi rất nhiều ở các quốc gia khác nhau. Sử dụng trực tiếp bằng cách nướng hoặc luộc là cách thông thường ở hầu hết các nước. Tuy sắn cung cấp đủ lượng calo khi sử dụng như một loại thực phẩm nhưng thực tế đã cho thấy nó vẫn có thể

gây ra các triệu chứng suy dinh dưỡng nếu sử dụng bữa bãi, không bổ sung đầy đủ protein, vitamin... Tỷ lệ mắc bệnh cao về dinh dưỡng và thiếu protein hay calo ở trẻ em tại một số nước đang phát triển cho thấy cần có những biện pháp hiệu quả để cải thiện số lượng cũng như chất lượng của các bữa ăn từ sản.

Những người bị ảnh hưởng nhiều nhất do suy dinh dưỡng là những phụ nữ đang mang thai, các bà mẹ đang cho con bú và trẻ em. Trong những chiến lược đa dạng đấu tranh chống lại bệnh suy dinh dưỡng, việc làm giàu các bữa ăn từ sản có tầm quan trọng không nhỏ.

4. BẢO QUẢN VÀ CHẾ BIẾN

Vì sản là thực phẩm chủ yếu của con người tại một số nước ở châu Á, châu Phi và Nam Mỹ nên việc bảo quản loại hàng hóa dễ hỏng này vô cùng quan trọng. Đồng thời nhu cầu phải cải tiến công nghệ chế biến sản cũng khá cấp thiết vì loại sản phẩm này rất dễ bị hư hỏng, trong khi đó các phương tiện bảo quản lại rất thiếu. Các công việc xử lý sơ bộ được tiến hành ở nhiều nơi trên thế giới cho thấy có khả năng kéo dài thời gian sử dụng của củ sản. Việc phát triển công nghệ chi phí thấp hoặc miễn phí có thể giúp các chủ nông trại nhỏ bảo quản sản phẩm làm ra mà không quá tốn kém.

5. TINH BỘT SẢN

Tinh bột là sản phẩm công nghiệp chính của sản. Tuy tinh bột sản có tính chất siêu việt của vị nhạt (vị blank) nhưng nó vẫn chưa được sử dụng nhiều trong thực phẩm. Phương thức nấu thông thường vẫn tồn tại và khuyết điểm

của bột sắn và tinh bột chính là *tinh dinh* của chúng khi nấu. Tinh dinh này có thể giảm đi nhờ các liên kết chéo giữa các phân tử tinh bột sắn dẫn đến việc làm bền vững các hạt sắn. Các phương pháp gây biến tính khác nhau với mục đích làm bền vững các hạt sắn đã giúp cải thiện các tính chất của tinh bột. Nếu các tác nhân gây biến tính tinh bột sắn có giá trị dinh dưỡng, thì sản phẩm cuối cùng cũng được tăng cường về mặt dinh dưỡng. Tinh bột hồ hóa trước với sự biến tính thích hợp có thể được sử dụng trong thực phẩm dành cho trẻ em hay trong các loại thực phẩm khác...

6. CHẤT LƯỢNG NẤU

Việc sử dụng sắn trực tiếp như một loại thực phẩm đã trở nên dễ dàng hơn do những hiểu biết ngày càng tốt hơn về chất lượng nấu của sắn, về những khác biệt do sự thay đổi giống sắn và môi trường phát triển. Tuy nhiên, xây dựng một công nghệ đơn giản và kinh tế để chế biến một loại thực phẩm ăn liền tiện lợi từ sắn là cách thức tốt hơn để sử dụng loại hoa màu giàu tinh bột này.

7. THỨC ĂN GIA SÚC

Do sự thiếu hụt trầm trọng các loại thức ăn dành cho gia súc, các công thức dựa trên sắn đã được nghiên cứu phát triển. Thức ăn gia súc từ sắn - được làm giàu bằng các nguồn protein truyền thống và phi truyền thống - có thể được sản xuất ở qui mô nông trại nếu các nhà nông được cung cấp các kiến thức về vấn đề này. Sự đa dạng hóa các ứng dụng của sắn giúp ổn định giá cả sản phẩm trên thị trường này và giúp nông dân có điều kiện tiếp nhận các công nghệ sản xuất hoa màu tiên tiến.

8. CÁC SẢN PHẨM PHI TRUYỀN THỐNG

Giá xăng dầu tăng nhanh dẫn đến việc phát triển các loại xe chạy bằng cồn ở nhiều nước trên thế giới. Sắn đang được coi là một trong những loại nguyên liệu dùng để sản xuất cồn nhiên liệu. Ngoài ra, cồn còn có nhu cầu rất lớn để dùng trong sản xuất một số loại hóa chất khác nhau như cellulose triacetate, vinyl acetate, PVC, styrene, polystyrene. Do đó cồn sản xuất từ cây sắn sẽ giải quyết vấn nạn thiếu cồn ở nhiều quốc gia trên thế giới.

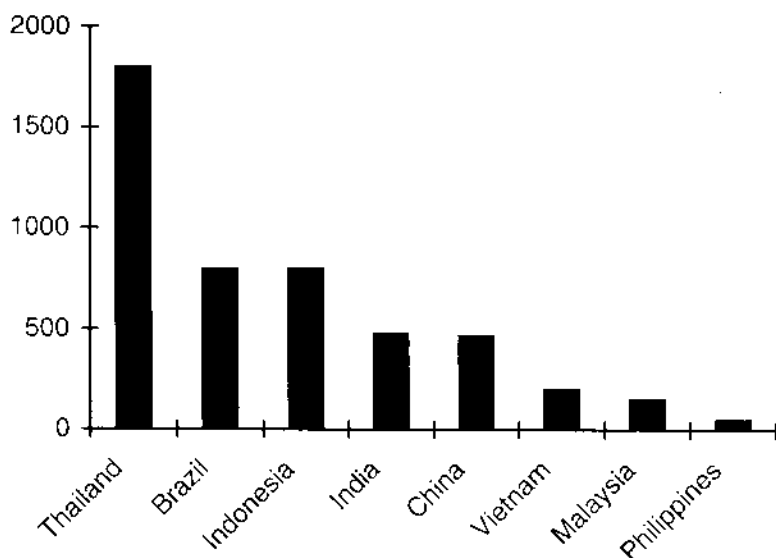
Sản xuất đường trên thế giới từ trước đến nay vẫn dựa vào cây mía là chủ yếu. Sự phụ thuộc vào đường mía có thể được giảm bớt bằng một loại đường ngọt, xi-rô giàu fructose với DE 95-98. Với một qui trình công nghệ thích hợp, tinh bột sắn sẽ là nguyên liệu thay thế đầy hứa hẹn cho tinh bột bắp (ngô) để sản xuất xi-rô giàu fructose.

9. CÂY SẮN VIỆT NAM TRONG VÙNG SẢN CHÂU Á

Sắn là loại cây lương thực quan trọng ở các nước nhiệt đới như Brazil, Nigeria, Thái Lan, Indonesia, Việt Nam... Củ sắn chứa nhiều tinh bột, hiện nay tại các nước trồng sắn trên thế giới, phần lớn sắn được sử dụng làm thức ăn cho người và gia súc. Một lượng nhỏ được sử dụng trong các lĩnh vực công nghiệp chế biến.

Thái Lan là nước mà toàn bộ sắn thu hoạch đều được sử dụng trong công nghiệp với các sản phẩm chính là sắn lát, sắn viên và tinh bột sắn. Trên 55% sản lượng sắn của Thái Lan được sử dụng ở dạng lát phơi khô làm thức ăn gia súc, trong đó 90% được xuất khẩu trực tiếp sang châu Âu, chỉ có 10% tiêu thụ trong nội địa. Dù sản lượng sắn củ tươi chỉ chiếm 18 triệu tấn trên tổng sản lượng toàn cầu là 175 triệu

tấn (Bảng 1), nhưng Thái Lan lại là nước đứng hàng đầu trên thế giới về sản xuất và xuất khẩu tinh bột sắn (Hình 1).



Hình 1: Sản lượng tinh bột sắn của một số nước
(1000 tấn)

Khoảng mười triệu *tấn* sắn được sử dụng để sản xuất tinh bột sẽ làm ra hai triệu *tấn* tinh bột. Ngoài ra Thái Lan còn là nước duy nhất sản xuất các dạng tinh bột sắn biến tính ở quy mô công nghiệp. Khoảng 50% tinh bột sắn (dạng tự nhiên và biến tính) được sử dụng trong nước trong các lĩnh vực chế biến thực phẩm và các ngành công nghiệp khác, phần còn lại được xuất khẩu. Ở Indonesia, Ấn Độ, Trung Quốc, sắn chủ yếu tiêu thụ trong nội địa (Bảng 3).

Bảng 1: Sản lượng sản củ tươi năm 2001 trên thế giới
(Nguồn: FAO 2001)

Nước	Sản lượng (tấn)
Nigeria	33.854.000
Brazil	24.481.356
Thái Lan	18.283.000
Congo	15.959.000
Indonesia	15.800.000
Ghana	7.845.440
Tanzania	5.757.968
Ấn Độ	5.800.000
Mozambique	5.361.974
Trung Quốc	3.750.900
Các nước khác	38.723.751
Tổng cộng	175.617.389

Những mặt hàng từ sắn đã mang lại thu nhập đáng kể cho Thái Lan trong những năm qua (Bảng 2) và đang có tiềm năng phát triển mạnh trong tương lai. Sự phát triển của ngành công nghiệp tinh bột sắn cũng là một trong những động lực mạnh mẽ để Thái Lan đẩy mạnh việc trồng sắn cho mục đích công nghiệp.

Bảng 2: Tình hình xuất khẩu các sản phẩm tinh bột sắn của Thái Lan

Mặt hàng	Số lượng (tấn)			Giá trị (triệu Baht)		
	1999	2000	2001	1999	2000	2001
TBS	699.175	1.044.087	724.393	4.817	6.149	5.242
TBS biến tính	331.604	365.571	344.738	5.607	6.257	6.064
Sago (TBS dạng hạt)	15.508	15.470	14.455	165	150	150
Tổng cộng	1.046.287	1.425.128	1.083.586	10.589	12.556	11.456

(TBS: Tinh bột sắn; 1 USD = 45 Baht)

Việt Nam hiện đang sản xuất hàng năm hơn hai triệu tấn sắn củ tươi, đứng hàng thứ 11 trên thế giới về sản lượng sắn nhưng lại là nước xuất khẩu tinh bột sắn đứng hàng thứ ba trên thế giới sau Thái Lan và Indonesia.

Trong chiến lược toàn cầu, cây sắn đang được tôn vinh là một trong những loại cây lương thực dễ trồng, thích hợp với những vùng đất cằn cỗi và là loại cây công nghiệp triển vọng có khả năng cạnh tranh cao với nhiều loại cây trồng khác.

Ở nước ta, cây sắn đang chuyển đổi nhanh chóng vai trò từ cây lương thực truyền thống sang cây công nghiệp. Sự hội nhập đang mở rộng thị trường sắn, tạo nên những cơ hội chế

biến tinh bột, tinh bột biến tính bằng hóa chất và enzyme, sản xuất sắn lát, sắn viên để xuất khẩu và sử dụng trong công nghiệp thực phẩm, trong sản xuất thức ăn gia súc và làm nguyên liệu cho nhiều ngành công nghiệp khác, góp phần vào sự phát triển kinh tế của đất nước.

Bảng 3: Hiện trạng và tiềm năng sử dụng, chế biến sắn

Nước	Hiện trạng sử dụng sắn (theo mức độ sử dụng từ nhiều đến ít)	Tiềm năng chế biến và sử dụng các sản phẩm từ sắn
Thái Lan	- Thức ăn gia súc - Tinh bột và tinh bột biến tính (NĐ&XK)	- Tinh bột biến tính - Thức ăn gia súc - Bột ngọt, lysine
Indonesia	- Lương thực - Tinh bột (NĐ&XK) - Thức ăn gia súc	- Tinh bột - Tinh bột biến tính - Thức ăn gia súc, bột ngọt
Ấn Độ	- Lương thực - Tinh bột sử dụng nội địa	- Tinh bột - Tinh bột biến tính - Đồ uống, bánh kẹo
Trung Quốc	- Tinh bột sử dụng nội địa - Thức ăn gia súc	- Tinh bột, bột ngọt - Tinh bột biến tính - Thức ăn gia súc
Việt Nam	- Thức ăn gia súc - Tinh bột (NĐ&XK) - Lương thực	- Tinh bột, bột ngọt - Thức ăn gia súc - Tinh bột biến tính

(NĐ & XK: Nội địa và xuất khẩu)

CHƯƠNG 2

TINH BỘT SẴN

Tinh bột là nguồn cung cấp năng lượng chính cho con người hay gia súc thuộc loại động vật không nhai lại. Nó cũng là nguồn nguyên liệu có thể tái tạo (renewable resource) được sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp. Lượng tinh bột từ lúa mì, gạo, bắp (ngô), khoai tây vượt quá con số một tỷ tấn một năm. Ở Mỹ, khoảng 20 triệu tấn tinh bột - chủ yếu làm từ bắp (ngô) - được sử dụng trong các lĩnh vực sản xuất công nghiệp. Tại châu Âu, một lượng đáng kể tinh bột thu được từ khoai tây. Phần nhỏ hơn nhưng đang ngày một tăng trên thị trường toàn cầu là tinh bột từ gạo, lúa mì và đặc biệt là từ sắn (khoai mì).

Bên cạnh những ứng dụng trong công nghiệp, tinh bột còn đóng vai trò sinh lý hết sức quan trọng trong các cơ quan thực vật. Sự tích lũy tạm thời tinh bột trong các mô quang hợp giúp cơ thể thực vật ngăn ngừa được tình trạng thiếu phosphate trong quá trình quang hợp. Bên cạnh đó tinh bột cũng là nguồn carbon và năng lượng dự trữ giúp cây tồn tại trong những điều kiện sống không thuận lợi.

Rất nhiều các công trình nghiên cứu đã được thực hiện trong nhiều năm qua để giải thích về quá trình sinh tổng hợp cũng như xác lập mối liên hệ giữa cấu trúc và các tính chất vật lý của tinh bột, tuy vậy tinh bột vẫn thực sự được coi là một phân tử khó hiểu. Dù tinh bột chỉ được cấu tạo từ những phân tử đường glucose, nhưng quá trình tiến hóa đã tạo cho chúng một sự đa dạng đáng kinh ngạc. Tinh bột nhận được từ

mỗi loài thực vật đều có những đặc trưng riêng không giống với bất kỳ một loài nào khác. Hơn thế nữa, tinh bột nhận được từ những cơ quan khác nhau của cùng một loài thực vật cũng khác nhau nên có thể dễ dàng phân biệt được. Sự đa dạng trong cấu trúc tinh bột được sử dụng như một đặc điểm phân loại để phân biệt hoặc định loài trong giới thực vật.

Những sự khác biệt trong tính chất của tinh bột gây ngạc nhiên khi chúng ta biết bản chất sinh hóa của tinh bột lại hoàn toàn giống nhau. Điều đó một phần do sự khác biệt về hệ enzyme trong mỗi loài thực vật. Dù hầu hết các enzyme đặc trưng đều hiện diện trong các cơ quan chức năng (specific organs), nhưng tỷ lệ của các enzyme riêng biệt có thể khác nhau và sự đóng góp của chúng trong quá trình sinh tổng hợp tinh bột có thể cũng khác nhau.

Ngành di truyền học và công nghệ gen trong những năm gần đây đã giúp tìm ra vai trò riêng biệt của rất nhiều enzyme trong sinh tổng hợp tinh bột. Việc sử dụng các công cụ về di truyền học phân tử để kiểm soát sự biểu hiện của những gen đặc biệt đã giúp thực hiện các phân tích chức năng đối với những protein nghi ngờ có liên quan tới quá trình đồng hóa tinh bột. Các nghiên cứu về lĩnh vực này đã sử dụng khoai tây như một mô hình trong nghiên cứu, do đây là loại cây cho tinh bột thích hợp nhất đối với công nghệ gen.

1. THÀNH PHẦN CẤU TẠO CỦA TINH BỘT

Sau hơn 100 năm nghiên cứu, các nhà khoa học đã đi đến thống nhất rằng tinh bột được cấu tạo từ hai polymer khác nhau của đường glucose là amylose và amylopectin. Maquenne và Roux năm 1903 đã đưa ra khái niệm về amylose và amylopectin, còn Mayer từ những năm 1895, 1896

đã mô tả hai phần β -amylose và α -amylose. Amylose là một polymer mạch thẳng được cấu tạo từ glucose nhờ các liên kết α -1,4-glucoside. Theo những nghiên cứu đã có thì amylose chứa khoảng 0,1% các liên kết phân nhánh α -1,6-glucoside, amylopectin chứa chủ yếu liên kết α -1,4 nhưng tỷ lệ liên kết phân nhánh chiếm tới 4%. Amylopectin có phân tử lượng trong khoảng 10^7 đến 10^8 , trong khi phân tử lượng của amylose chỉ khoảng từ 5×10^5 đến 10^6 . Người ta có thể phân biệt được amylose và amylopectin nhờ sự khác nhau về khối lượng phân tử cũng như về khả năng gắn kết đặc hiệu với dung dịch iodine. Mạch amylose dài tạo thành một vòng linh động trong nước và có ái lực mạnh với iodine. Mạch amylose 200 phân tử glucose có khả năng gắn kết với iodine lớn nhất (khoảng 20% khối lượng) ở nhiệt độ 20°C . Phức hợp này hấp thụ sóng mạnh nhất tại bước sóng 620nm cho màu xanh thẫm. Ái lực của amylose với iodine phụ thuộc tuyến tính với chiều dài của mạch polymer. Khi chiều dài mạch của amylose giảm, khả năng gắn của polymer với iodine và bước sóng hấp thụ mạnh nhất cũng giảm. Ở nhiệt độ 20°C , khả năng gắn của amylopectin với iodine chỉ khoảng 0,2% khối lượng và phức hợp với iodine thể hiện hấp thụ mạnh nhất ở bước sóng 550nm .

Một điểm khác nhau quan trọng giữa amylose và amylopectin là các chất có thể liên kết với chúng. Bản chất hóa học của amylose cho thấy nó có thể kết hợp với phân tử các chất kỵ nước nhỏ. Nhiều nghiên cứu cho thấy, amylose (đặc biệt từ ngũ cốc) có thể kết hợp với một lượng tương đối lớn lipid. Khác với amylose, amylopectin có thể chứa các liên kết cộng hóa trị với phosphate, đặc biệt là amylopectin từ các loại củ. Trong số những loại tinh bột có giá trị thương mại cao, tinh bột khoai tây có hàm lượng phosphate cao nhất,

khoảng 10-30nmol phosphate trên 1mg tinh bột. Tinh bột từ củ nghệ có hàm lượng phosphor hóa cao gấp hai đến bốn lần, trong khi ở các loại tinh bột ngũ cốc, mức độ phosphor hóa thấp hơn 100 lần so với tinh bột khoai tây.

Có thể phân đoạn amylose và amylopectin dựa trên sự khác biệt về khả năng gắn kết hoặc dựa trên kích thước phân tử khác nhau của chúng. Amylose có khả năng gắn với phân tử các chất kỵ nước nhỏ như 1-butanol để tạo thành một phức không tan và kết tủa trong dung dịch. Tương tự như vậy, amylopectin có thể được kết tủa phân đoạn với lectin concanavalin A, do protein này có khả năng gắn với gốc C4 tự do của phân tử amylopectin. Kỹ thuật tách phân đoạn dựa trên cơ sở khác nhau về kích thước phân tử giữa amylose và amylopectin bao gồm sắc ký lọc gel và kỹ thuật *field flow fractionation*.

2. CẤU TRÚC TINH THỂ CỦA TINH BỘT

Tinh bột có bản chất bán tinh thể với nhiều mức độ tinh thể hóa khác nhau, thường từ 15-45% khi ở dạng hạt. Khả năng tạo tinh thể của tinh bột gắn liền với thành phần amylopectin, tinh bột không chứa amylose có một mức độ tinh thể hóa không thay đổi.

Lớp tinh thể của hạt tinh bột được tạo thành từ mạch xoắn kép amylopectin, sắp xếp theo phương tiếp tuyến với bề mặt hạt, đầu không khử hướng vào bề mặt của hạt. Các lớp tinh thể và vô định hình được sắp xếp với chiều dày theo chu kỳ 9-10nm. Trong lớp tinh thể, các đoạn mạch thẳng liên kết với nhau thành các sợi xoắn kép, xếp thành dây và tạo thành chùm trong khi phần mạch nhánh nằm trong các lớp vô định hình. Mô hình “chùm” cho rằng phân tử amylopectin bao gồm

các loại chuỗi có chiều dài mạch khác nhau. Dung dịch amylopectin chảy qua hệ sắc ký lọc gel cho năm phân đoạn với tên gọi A, B1, B2, B3, B4. Phân đoạn A chứa chuỗi ngắn nhất, phân đoạn B4 chứa chuỗi dài nhất. Phân đoạn A chỉ dài bằng chiều dài một chùm, trong khi các phân đoạn B1, B2, B3, B4 có thể kéo dài qua tương ứng là 1, 2, 3, 4 chùm tinh thể. Người ta ước tính có khoảng 80% các chuỗi trong phân tử amylopectin nằm trong cấu trúc chùm và khoảng 10-20% các chuỗi tham gia vào liên kết giữa các chùm với nhau. Mặc dù có sự khác biệt về chiều dài của chuỗi giữa các loài và giữa các cơ quan của cùng một loài thực vật nhưng cấu trúc 9-10nm lặp lại của các lớp tinh thể và vô định hình ở hạt tinh bột thì lại không thay đổi.

Các nghiên cứu bằng X-quang cho biết hai kiểu cấu trúc của tinh bột từ các nguồn khác nhau. Dạng A tìm thấy chủ yếu ở tinh bột ngũ cốc, dạng B ở các loại củ cho tinh bột như khoai tây. Dạng C là cấu trúc hỗn hợp của dạng A và B được tìm thấy ở các loại cây họ đậu và các cây cho củ nhiệt đới như sắn. Ở dạng cấu trúc A, các sợi xoắn kép thường rất dày đặc trong khi ở cấu trúc dạng B, chuỗi xoắn kép được sắp xếp tạo thành các khoảng trống để phân tử nước có thể thâm nhập được. Chiều dài mạch trung bình có ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể của tinh bột, các malto-oligosaccharide có DP 10-12 (DP - mức độ polymer hóa - degree of polymerisation) tạo thành các dạng cấu trúc A, còn mạch với mức độ polymer hóa $DP > 12$ cho cấu trúc dạng B.

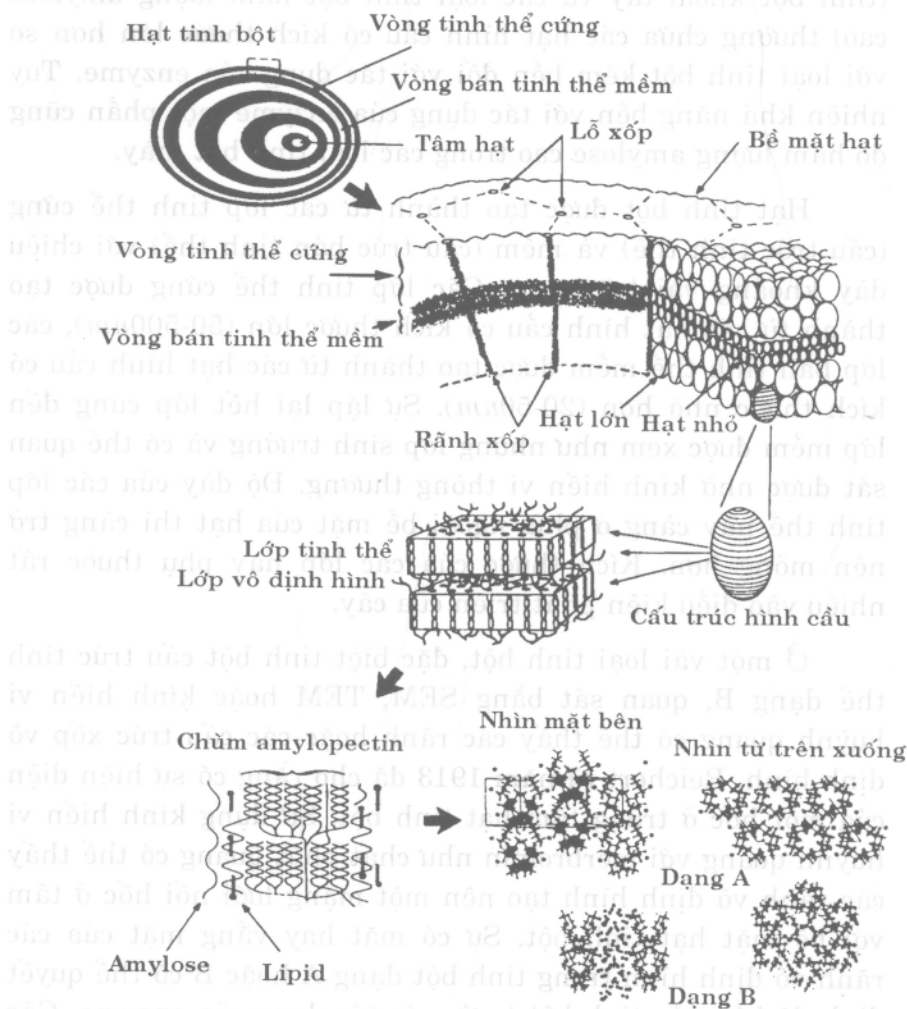
Nghiên cứu trên kính hiển vi điện tử quét SEM, kính hiển vi điện tử truyền qua TEM, kính hiển vi nguyên tử và những nghiên cứu enzyme khác cho thấy các lớp tinh thể và vô định hình của phân tử amylopectin tập hợp thành một cấu trúc hình cầu lớn. Dựa trên nguồn gốc thực vật của tinh bột

và vị trí của các hạt tinh bột, các hạt hình cầu có thể có kích thước từ 20-500nm. Tinh bột bền với các tác dụng của enzyme (tinh bột khoai tây và các loại tinh bột hàm lượng amylose cao) thường chứa các hạt hình cầu có kích thước lớn hơn so với loại tinh bột kém bền đối với tác dụng của enzyme. Tuy nhiên khả năng bền với tác dụng của enzyme một phần cũng do hàm lượng amylose cao trong các loại tinh bột này.

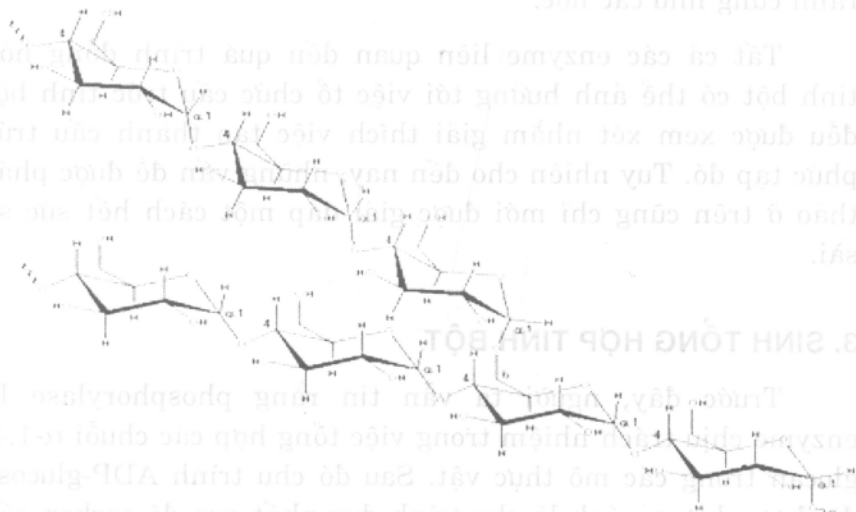
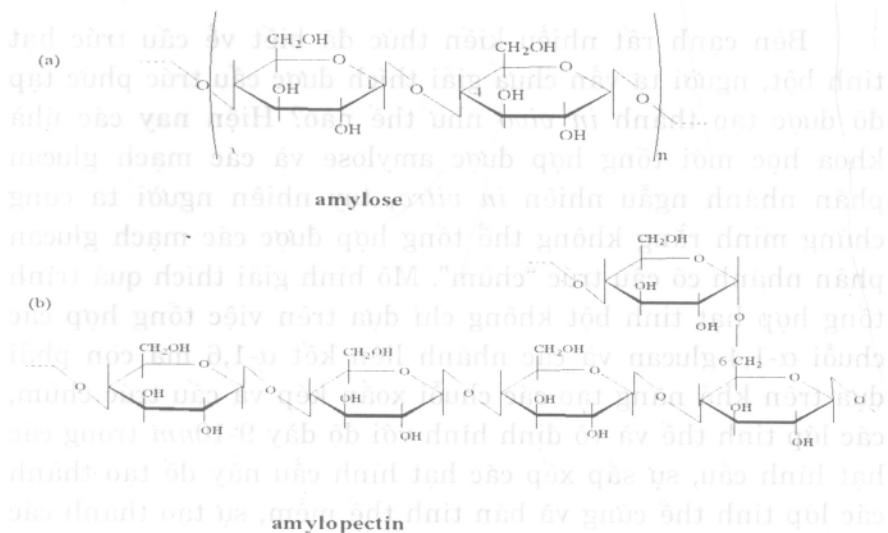
Hạt tinh bột được tạo thành từ các lớp tinh thể cứng (cấu trúc tinh thể) và mềm (cấu trúc bán tinh thể) với chiều dày khoảng vài trăm nm. Các lớp tinh thể cứng được tạo thành từ các hạt hình cầu có kích thước lớn (50-500nm), các lớp bán tinh thể mềm được tạo thành từ các hạt hình cầu có kích thước nhỏ hơn (20-50nm). Sự lặp lại hết lớp cứng đến lớp mềm được xem như những lớp sinh trưởng và có thể quan sát được nhờ kính hiển vi thông thường. Độ dày của các lớp tinh thể này càng ở phía ngoài bề mặt của hạt thì càng trở nên mỏng hơn. Kích thước của các lớp này phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện phát triển của cây.

Ở một vài loại tinh bột, đặc biệt tinh bột cấu trúc tinh thể dạng B, quan sát bằng SEM, TEM hoặc kính hiển vi huỳnh quang có thể thấy các rãnh hoặc các cấu trúc xếp vô định hình. Reichert từ năm 1913 đã cho rằng có sự hiện diện của một hốc ở trung tâm hạt tinh bột. Sử dụng kính hiển vi huỳnh quang với merbromin như chất phát quang có thể thấy các rãnh vô định hình tạo nên một mạng lưới nổi hốc ở tâm với bề mặt hạt tinh bột. Sự có mặt hay vắng mặt của các rãnh vô định hình trong tinh bột dạng A hoặc B có thể quyết định độ bền của tinh bột trước các tác dụng của enzyme. Các nghiên cứu về lĩnh vực cấu trúc tinh bột bao gồm nghiên cứu của Manners năm 1989, Imberty năm 1991, Miller năm 1997, Gallant năm 1997, Buléon năm 1998 và Kossman năm 2000.

Hình 2 biểu diễn sơ đồ cấu trúc tinh thể của tinh bột (2a) và cấu trúc của các thành phần amylose và amylopectin (2b).



Hình 2a: Cấu trúc tinh thể của tinh bột
(theo Gallant et al., 1997)



Hình 2b: Cấu trúc của amylose và amylopectin

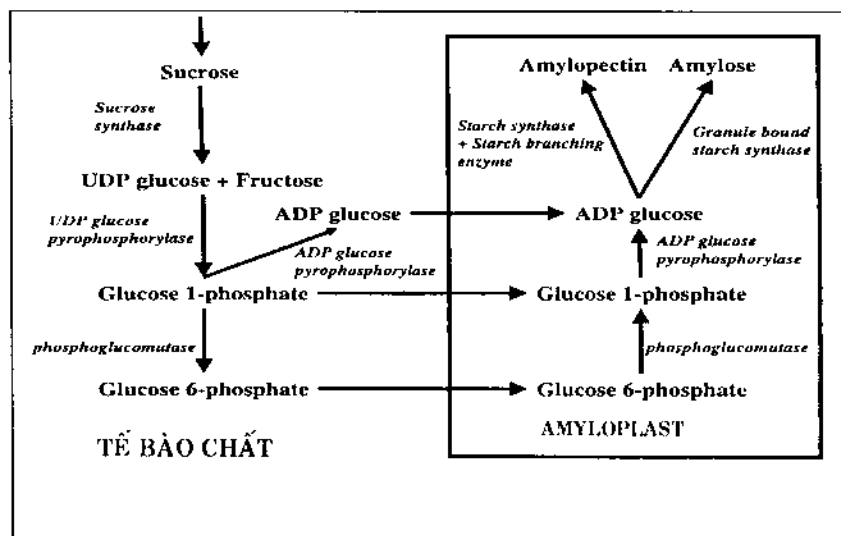
Bên cạnh rất nhiều kiến thức đã biết về cấu trúc hạt tinh bột, người ta vẫn chưa giải thích được cấu trúc phức tạp đó được tạo thành *in vivo* như thế nào? Hiện nay các nhà khoa học mới tổng hợp được amylose và các mạch glucan phân nhánh ngẫu nhiên *in vitro*, tuy nhiên người ta cũng chứng minh rằng không thể tổng hợp được các mạch glucan phân nhánh có cấu trúc “chùm”. Mô hình giải thích quá trình tổng hợp hạt tinh bột không chỉ dựa trên việc tổng hợp các chuỗi α -1,4-glucan và các nhánh liên kết α -1,6 mà còn phải dựa trên khả năng tạo các chuỗi xoắn kép và cấu trúc chùm, các lớp tinh thể và vô định hình với độ dày 9-10nm trong các hạt hình cầu, sự sắp xếp các hạt hình cầu này để tạo thành các lớp tinh thể cứng và bán tinh thể mềm, sự tạo thành các rãnh cũng như các hốc.

Tất cả các enzyme liên quan đến quá trình đồng hóa tinh bột có thể ảnh hưởng tới việc tổ chức cấu trúc tinh bột đều được xem xét nhằm giải thích việc tạo thành cấu trúc phức tạp đó. Tuy nhiên cho đến nay, những vấn đề được phác thảo ở trên cũng chỉ mới được giải đáp một cách hết sức sơ sài.

3. SINH TỔNG HỢP TINH BỘT

Trước đây, người ta vẫn tin rằng phosphorylase là enzyme chịu trách nhiệm trong việc tổng hợp các chuỗi α -1,4-glucan trong các mô thực vật. Sau đó chu trình ADP-glucose đã được chứng minh là chu trình duy nhất qua đó carbon cấu tạo nên tinh bột. Nhiều nghiên cứu cũng đã cho thấy, các thể đột biến có hàm lượng tinh bột thấp hơn bình thường ở nhiều loài thực vật không liên quan đến sự vắng mặt của enzyme phosphorylase.

Vào những năm 1960, vấn đề ADP-glucose hay UDP-glucose là cơ chất của quá trình sinh tổng hợp tinh bột là một chủ đề được tranh luận. Dựa trên những kiến thức đã biết có thể thấy rằng UDP-glucose không thể là cơ chất chủ yếu trong sinh tổng hợp tinh bột do enzyme starch synthase (enzyme tổng hợp tinh bột) có ái lực rất cao đối với ADP-glucose dựa trên K_m và V_{max} . Ở thực vật, tinh bột được tổng hợp ở amyloplast. Nguồn carbon được chuyển từ tế bào chất đến amyloplast. Do triose-phosphate có thể được vận chuyển qua màng của lục lạp nên người ta cho rằng nó cũng có thể được vận chuyển tới amyloplast. Tuy nhiên chính hexose-phosphate chứ không phải triose-phosphate mới là tiền chất trong tổng hợp tinh bột. Quá trình trao đổi chất ở tế bào chất có thể tạo ra rất nhiều loại phân tử hexose, những chất có thể đi tới amyloplast và tham gia vào quá trình sinh tổng hợp tinh bột.



Hình 3: Sinh tổng hợp tinh bột

Khi đường sucrose (saccharose) vào bên trong tế bào sẽ bị cắt bởi một trong hai enzyme: sucrose synthase (*Susy*) hoặc invertase. *Susy* xúc tác phản ứng thuận nghịch chuyển sucrose và UDP thành UDP-glucose và fructose, còn invertase thủy phân không thuận nghịch sucrose thành đường glucose và fructose. Tuy nhiên nhiều chứng cứ cho thấy *Susy* là enzyme chủ yếu liên quan tới chuyển hóa sucrose trong tế bào chất. Một số thực vật có hoạt tính *Susy* giảm do đột biến hoặc nhờ kỹ thuật gen đều biểu hiện việc giảm sinh tổng hợp tinh bột. UDP-glucose tạo ra do phản ứng xúc tác của sucrose synthase sẽ được chuyển thành glucose-1-phosphate (G1P) nhờ enzyme UDP-glucose pyrophosphorylase. G1P tiếp tục được chuyển hóa thành glucose-6-phosphate (G6P) nhờ enzyme phosphoglucomutase ở tế bào chất trong một phản ứng thuận nghịch. Theo chu trình này, có ba loại hexose monomer có mặt trong tế bào chất và có khả năng tham gia như một tiền chất cho sinh tổng hợp tinh bột, đó là UDP-glucose, G1P và G6P.

Nghiên cứu cho thấy, UDP-glucose được sử dụng để sinh tổng hợp glycogen ở động vật nhờ enzyme glycogen synthase; còn ở thực vật ADP-glucose lại được sử dụng hay nói cách khác starch synthase có ái lực với ADP-glucose cao hơn đối với UDP-glucose. Việc giảm cung cấp ADP-glucose cho starch synthase do giảm enzyme ADP-glucose pyrophosphorylase (ADPGPase) làm giảm lượng tinh bột được tổng hợp trong khi giảm hoạt tính UDP-glucose pyrophosphorylase tới 90% không gây ra một thay đổi nào trong chuyển hóa tinh bột. Điều đó chứng tỏ chính ADP-glucose chứ không phải UDP-glucose được sử dụng trong sinh tổng hợp tinh bột.

ADP-glucose được tạo thành từ G1P hoặc ATP nhờ tác dụng của ADPGPase. Phosphoglucomutase hiện diện cả trong và ngoài amyloplast, do đó G6P có thể được vận chuyển vào

amyloplast và chuyển thành G1P. Cũng có thể G1P được vận chuyển trực tiếp vào amyloplast làm cơ chất cho enzyme ADPGPase. Nhiều nghiên cứu gần đây cho rằng, cả hai hexose này đều có thể được vận chuyển vào trong amyloplast và sự vận chuyển này là một trong những đặc trưng loài.

Một điều đáng lưu ý là chu trình được đề cập trên có thể không hoàn toàn đúng với quá trình sinh tổng hợp tinh bột ở nội nhũ bắp và lúa mạch. Người ta cho rằng, ADPGPase chỉ có mặt trong amyloplast, tuy nhiên có tới 85% tổng hoạt tính ADPGPase (đối với trường hợp của lúa mạch) và 90-95% tổng hoạt tính ADPGPase (đối với trường hợp của bắp) nằm ở tế bào chất. Điều đó cho thấy tồn tại hai loại ADPGPase trong amyloplast và trong tế bào chất, vì thế ADP-glucose trong những loài cây này có thể được tạo thành ở tế bào chất từ G1P và sau đó được vận chuyển trực tiếp vào amyloplast làm cơ chất cho quá trình sinh tổng hợp tinh bột. Người ta cũng đã chứng minh rằng tồn tại một chất ở màng plastid của amyloplast đóng vai trò là chất vận chuyển ADP-glucose. Khả năng tạo ra ADP-glucose ở tế bào chất và vận chuyển chúng vào amyloplast gắn liền với bắp và lúa mạch là hai loại cây cho lượng tinh bột tương đối cao. Dựa trên cơ chế này, lượng tinh bột sinh tổng hợp được ở những loài không có hoạt tính ADPGPase ở tế bào chất có thể tăng lên nhờ thêm enzyme này vào tế bào chất và gắn chất vận chuyển ADP-glucose vào màng amyloplast bằng kỹ thuật tái tổ hợp gen.

Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện nhằm tăng lượng tinh bột tổng hợp được trong tế bào bằng công nghệ gen. Một số nhà nghiên cứu như Sonnewal (1997) và Weber (1998) đã thử tăng lượng sucrose (saccharose) bị phân hủy trong chu trình *Susy* ở khoai tây và hạt *Vicia narbonensis* bằng cách biểu hiện gen tổng hợp invertase của nấm men ở tế bào chất

của hạt. Kết quả là lượng sucrose giảm và lượng glucose tăng, tuy nhiên lượng tinh bột tổng hợp lại giảm. Trong trường hợp trên, lượng glucose đã được chuyển hóa thành G6P, người ta cũng nhận thấy có sự gia tăng hoạt tính enzyme của chu trình hô hấp dẫn đến giả thuyết chính quá trình glycolysis được tăng cường chứ không phải quá trình tổng hợp tinh bột. Thí nghiệm trên cũng là một bằng chứng cho thấy còn rất nhiều điều trong các quá trình đồng hóa ở thực vật chưa được hiểu biết rõ ràng.

ADPGPase luôn được cho là một enzyme quan trọng trong việc xác định các con đường (flux) từ carbon tới tinh bột. Nghiên cứu trên thể đột biến của *Arabidopsis* cho thấy, trong những điều kiện môi trường thông thường, ADPGPase có một vai trò hết sức quan trọng trong việc kiểm soát con đường tới tinh bột, tuy nhiên một nghiên cứu tương tự ở phôi đậu lại cho thấy kết quả ngược lại. Việc vận chuyển ATP vào amyloplast là điều kiện hết sức quan trọng trong việc chuyển G1P thành ADP-glucose nhờ ADPGPase. Việc hạn chế gen biểu hiện ATP/ADP-translocator (chuyển ATP thành ADP) sẽ dẫn tới giảm thành phần tinh bột, tăng cường tổng hợp các dạng củ nhỏ hơn ở thực vật và giảm hàm lượng amylose. Ngược lại, tăng cường việc biểu hiện gen này sẽ dẫn tới tăng hàm lượng amylose và lượng tinh bột tổng hợp được. Những kết quả nghiên cứu cho thấy ở khoai tây, việc vận chuyển ATP/ADP đóng vai trò kiểm soát phần lớn các con đường (flux) trong chu trình sinh tổng hợp tinh bột.

4. CÁC ENZYME TRONG SINH TỔNG HỢP TINH BỘT

Enzyme tổng hợp tinh bột starch synthase (SS-enzyme; ADP-glucose: α -1,4-glucan 4- α -glucosyl-transferase; EC 2.4.1.21) xúc tác phản ứng chuyển nhóm glucosyl từ phân tử

ADP-glucose tới đầu không khử của chuỗi α -1,4-glucan của amylose và amylopectin *in vitro*. Dựa trên thứ tự acid amin, các enzyme này có thể được chia thành bốn nhóm khác nhau: GBSS (granule-bound starch synthase), SS I, SS II và SS III. Cũng không thể loại trừ khả năng nhiều nhóm enzyme khác sẽ được tìm thấy trong thời gian tới. Theo các nghiên cứu hóa sinh, những enzyme này có những khác biệt lớn về khối lượng phân tử, Km cũng như các tính chất kháng nguyên (antigenic properties). Cho tới thời điểm này, người ta vẫn cho rằng phần lớn các loài thực vật đều có bốn nhóm enzyme nêu trên, tuy nhiên sự tham gia của các enzyme này trong sinh tổng hợp tinh bột ở các loài khác nhau cũng như ở các cơ quan khác nhau của cùng một loài là hết sức khác biệt.

GBSS là enzyme gắn với hạt tinh bột và vì thế không có mặt trong các dịch trích ly từ thực vật. So với những dạng enzyme SS khác, vai trò của GBSS trong sinh tổng hợp tinh bột được biết rõ ràng nhất. GBSS của các thực vật bậc cao có phân tử lượng trong khoảng 59-61kDa, nó có vai trò quan trọng trong tổng hợp amylose và amylopectin. Ngược lại, người ta còn ít hiểu biết về vai trò của các dạng starch synthase SS-enzyme trong tổng hợp amylopectin. Các SS-enzyme trước kia được coi là nhóm enzyme tan, tuy nhiên nhiều nghiên cứu gần đây cho thấy chúng còn có mặt trong các phần cấu trúc hạt (granule) của tinh bột. Chúng có phân tử lượng trong khoảng 60-180kDa, được đánh số theo thứ tự phân tử lượng tăng dần. Các SS I, SS II, SS III có thể được tìm thấy trong rất nhiều loài thực vật. SS I chỉ tham gia 5-10% trong tổng số hoạt tính tổng hợp tinh bột ở khoai tây nhưng nó lại là enzyme chính trong nội nhũ của hạt gạo. SS III có vai trò quan trọng trong sinh tổng hợp tinh bột ở khoai tây, còn SS IV có vai trò trong tổng hợp tinh bột ở nội nhũ

của bắp. SS II ở phôi đậu có vai trò tổng hợp các chuỗi glucose với kích thước trung bình. Chúng đóng góp 60% trong tổng số hoạt tính SS-enzyme hòa tan và một lượng đáng kể hoạt tính của nhóm enzyme trong hạt tinh bột. SS II có vai trò trong xác định cấu trúc amylopectin trong phôi đậu, trong khi khả năng này không có ở những SS-enzyme khác.

Các enzyme phân nhánh tinh bột (SBE - starch branching enzyme) có liên quan đến việc tạo thành các liên kết α -1,6 trong phân tử amylopectin. Quá trình này bao gồm việc cắt đứt các chuỗi liên kết α -1,4 và sau đó gắn chúng lại với nhau để tạo thành các nhánh α -1,6. Trong hầu hết các loài thực vật đều tồn tại hai dạng enzyme phân nhánh tinh bột (SBE) được đặt tên SBEA và SBEB dựa trên trình tự acid amin. Trước kia khi người ta chưa thể so sánh trình tự acid amin của các enzyme này, việc phân loại rất khó khăn và dễ gây nhầm lẫn. Vai trò của các SBE rất quan trọng do mức độ phân nhánh của amylopectin ảnh hưởng rất nhiều đến các tính chất vật lý của tinh bột.

Ở các cây bị đột biến và cây chuyển gen có hoạt tính SBEA giảm, lượng amylopectin tổng hợp được giảm dẫn đến tăng tỷ lệ amylose, lượng tinh bột cũng giảm do giảm số lượng các chuỗi có khả năng là cơ chất cho các enzyme tổng hợp tinh bột. Ngoài ra, SBEA còn ảnh hưởng tới chiều dài mạch của amylopectin: nó làm tăng chiều dài mạch ở gạo và tạo ra các mạch ngắn hơn 40 gốc glucose ở đậu đột biến. Trong trường hợp SBEB, enzyme này không gây hiện tượng tăng tỷ lệ amylose ở các thể đột biến. Chúng có vai trò quyết định mức độ phân nhánh của amylopectin và những thay đổi về enzyme này sẽ dẫn đến những thay đổi về tính chất vật lý của tinh bột. Tinh bột thường chứa một lượng không phải carbohydrate như lipid, protein và phosphate. Những thành

phần này liên kết hóa trị với các gốc glucose và có liên hệ chặt chẽ với cấu trúc hạt tinh bột. SBEB dường như còn có vai trò trong liên kết giữa tinh bột và gốc phosphate dựa trên một loạt các thí nghiệm *in vitro*. Ngoài ra một loại protein có tên gọi R1 cũng được coi là có trách nhiệm trong việc tạo thành các liên kết giữa tinh bột và nhóm phosphate. Giảm hoạt tính của enzyme này dẫn đến việc giảm 10% hàm lượng phosphate trong các loại tinh bột dạng củ.

Vai trò của tinh bột trong các cơ quan dự trữ là cung cấp năng lượng cho các quá trình chuyển hóa trong cơ thể thực vật. Trong trường hợp này, tinh bột bị phân hủy bởi rất nhiều enzyme thủy phân. Một số nghiên cứu gần đây cho thấy ngoài tác dụng trong quá trình dị hoá, các enzyme thủy phân còn đóng vai trò nhất định trong sinh tổng hợp tinh bột (các enzyme thủy phân liên kết nhánh α -1,6) và trong việc xác định cấu trúc của amylopectin (α -amylase, β -amylase...). Những cố gắng rất lớn của các nhà khoa học và sự phát triển của công nghệ gen đã giúp con người hiểu biết nhiều hơn về tinh bột, tuy nhiên vẫn còn nhiều vấn đề chưa hoàn toàn sáng tỏ và cần được nghiên cứu trong tương lai.

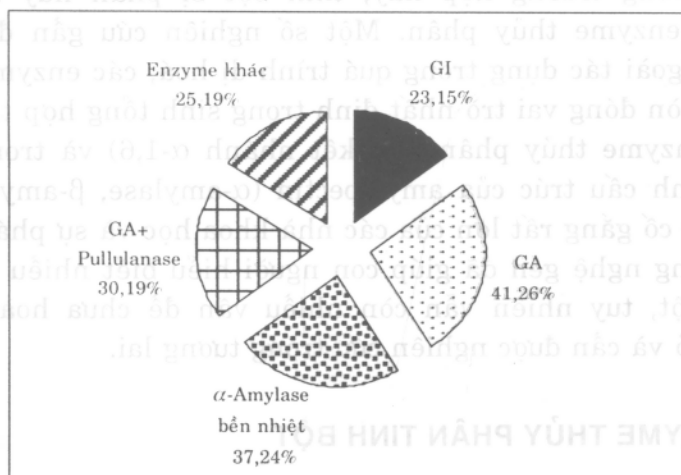
5. ENZYME THỦY PHÂN TINH BỘT

5.1. Giới thiệu chung

Các ứng dụng trong công nghiệp của enzyme tăng mạnh trong một vài năm gần đây. Thị trường enzyme toàn cầu đạt khoảng 1,4 tỷ USD năm 1996, 1,6 tỷ USD năm 1997 và tăng từ 6,5-10% hàng năm. Các enzyme được sử dụng trong công nghiệp bột giặt, công nghiệp thực phẩm và công nghiệp biến tính tinh bột như protease, amylase, lipase, cellulase chiếm 70% tổng khối lượng enzyme sử dụng, trong số đó 60% hiện

được sản xuất ở dạng enzyme tái tổ hợp. Một điều đáng chú ý là các enzyme có tính chuyên biệt cao đang được tập trung nghiên cứu, lượng sản xuất cũng tăng nhanh chóng và hiện chiếm tỷ lệ khoảng 10% thị trường enzyme, bao gồm các enzyme ứng dụng trong chẩn đoán và chữa bệnh, trong công nghiệp dược, trong các kỹ thuật phân tích cũng như trong công nghệ gen.

Năm 1996, tổng giá trị các enzyme sử dụng trong công nghiệp biến tính tinh bột là 156 triệu USD, trong đó α -amylase bền nhiệt, glucose-isomerase (GI) và glucoamylase (GA) là những enzyme được sử dụng nhiều nhất (Sơ đồ 1).

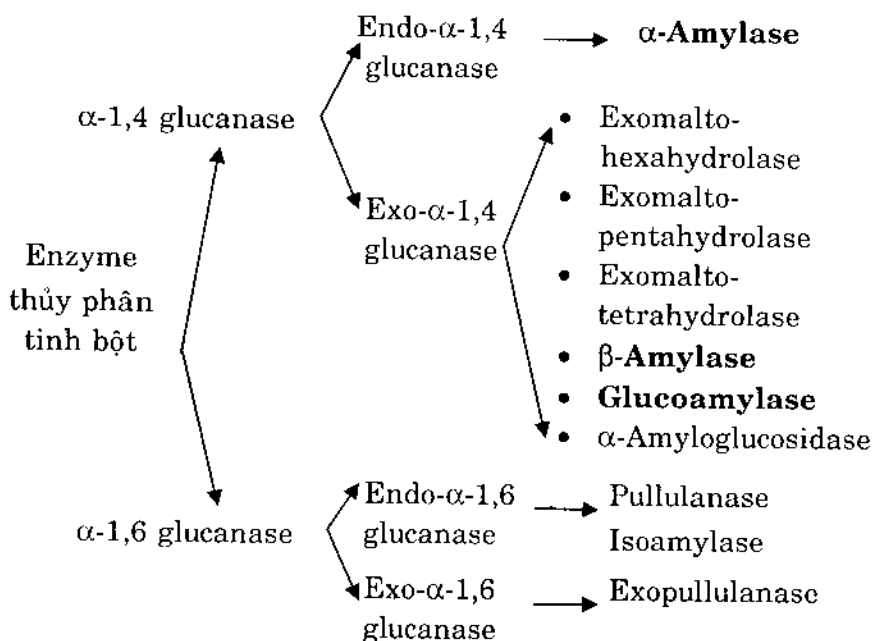


Sơ đồ 1: Enzyme thủy phân tinh bột tiêu thụ trong năm 1996: 156 triệu đô la Mỹ. (Enzyme khác gồm α -amylase từ nấm mốc, α -amylase vi khuẩn không bền nhiệt và β -amylase)

Amylase là một trong những hệ enzyme quan trọng nhất trong ngành công nghệ sinh học hiện nay do có những ứng dụng hết sức rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, công nghiệp lên men, công nghiệp dệt và công nghiệp

giấy. Amylase đầu tiên được sản xuất ở quy mô công nghiệp năm 1894, nó có nguồn gốc từ nấm mốc và được sử dụng như một loại dược phẩm để chữa bệnh về tiêu hóa. Ngày nay các amylase vi sinh vật đã thay thế thành công acid trong công nghiệp thủy phân tinh bột. Amylase cũng được sử dụng rộng rãi để đường hóa tinh bột trong sản xuất rượu bia. Các enzyme có độ tinh sạch cao và những tính chất phù hợp có triển vọng to lớn trong công nghiệp dược phẩm và công nghiệp hóa chất tinh khiết.

Theo phân loại gần đây nhất của Nigam (1995), hệ amylase tham gia vào quá trình thủy phân tinh bột gồm các enzyme chính sau đây:



Sơ đồ 2: Các amylase tham gia vào quá trình thủy phân tinh bột

5.2. Một số amylase quan trọng

5.2.1. α -Amylase

α -Amylase (endo-1,4- α -D-glucan glucohydrolase, EC 3.2.1.1) là enzyme ngoại bào thủy phân liên kết 1,4- α -D-glucoside của phân tử amylose một cách ngẫu nhiên. Đó cũng là những endo-enzyme phân cắt bên trong mạch tinh bột. Các α -amylase được phân loại theo hoạt động và tính chất của chúng. α -Amylase thủy phân tinh bột cho sản phẩm là các đường tự do được xếp vào nhóm “đường hóa” và loại thủy phân tinh bột không tạo ra các đường đơn được xếp vào loại “dịch hóa”. α -Amylase có thể nhận được từ nhiều loài vi khuẩn, nấm men và nấm mốc. Tuy nhiên α -amylase vi khuẩn vẫn được sử dụng nhiều hơn do một số đặc điểm ưu việt của nó so với α -amylase từ nấm mốc. Một số nguồn vi sinh vật sử dụng để thu nhận α -amylase được liệt kê ở Bảng 1 phần Phụ lục.

α -Amylase vi khuẩn - Bacillus là loài vi sinh vật quan trọng nhất được sử dụng để sản xuất amylase trong công nghiệp bằng phương pháp nuôi cấy bề mặt và nuôi cấy bề sâu. Nhiều nghiên cứu đã đề cập đến sản xuất α -amylase bền nhiệt từ các chủng *B. amyloliquefaciens* và *B. licheniformis*. Phương pháp SSF (Solid State Fermentation – lên men trên môi trường rắn hay bán rắn) được sử dụng như một công cụ hữu hiệu để đạt hiệu suất kinh tế cao trong sản xuất amylase.

Phần lớn α -amylase vi khuẩn có nguồn gốc từ loài *Bacillus*; các tính chất được quan tâm của enzyme gồm hoạt tính, độ bền nhiệt, các chất hoạt hóa và vô hoạt, pH và nhiệt độ tối ưu, sản phẩm của quá trình thủy phân... Một số tính

chất quan trọng của các amylase vi sinh vật được liệt kê ở Bảng 3 phần Phụ lục.

α -Amylase nấm mốc - Nấm mốc *Aspergillus* được coi là những vi sinh vật sung mãn trong sản xuất các enzyme ngoại bào. Hiệu suất sinh tổng hợp enzyme có thể tăng lên nhờ thay đổi điều kiện nuôi và thành phần dinh dưỡng của môi trường. Phương pháp SSF thường được sử dụng để sản xuất amylase từ nấm mốc. Người ta cũng sử dụng phương pháp lên men chìm để nuôi cấy bề sâu các chủng nấm mốc sinh tổng hợp amylase. Các điều kiện trao đổi oxy, đặc biệt nồng độ oxy hòa tan là một yếu tố hết sức quan trọng trong sản xuất α -amylase. Tốc độ sục khí cao là đòi hỏi cần thiết để thu được enzyme với hiệu suất cao. Tuy nhiên cần quan tâm tới những thay đổi về hình thái của nấm mốc cũng như khả năng chịu đựng của hệ sợi đối với việc khuấy trộn trong thiết bị.

Bên cạnh một số chủng truyền thống, α -amylase còn được sản xuất bằng phương pháp SSF từ các chủng mới như nấm mốc bền nhiệt *Thermomyces lanuginose*, *Pycnoporus sanguineus*. De Souza cũng khảo sát hơn 800 chủng *Rhizopus* sản xuất α -amylase, trong đó một số chủng có khả năng tổng hợp được một lượng enzyme đặc biệt cao hơn trên môi trường bán rắn.

α -Amylase nấm men - So với α -amylase từ nấm mốc và vi khuẩn thì các nghiên cứu về α -amylase từ nấm men còn rất ít ỏi. α -Amylase bền nhiệt, có khả năng thủy phân hạt tinh bột sống từ nấm men *Cryptococcus* sp. được tinh sạch chỉ qua một bước nhờ sử dụng cột α -cyclodextrin-Sepharose 6B. Nó có một vài điểm giống với α -amylase từ *A. oryzae* và GA của *A. niger*. Một số nhà nghiên cứu đã thu nhận được α -amylase từ nấm men *Filobasidium capsuligenum*. Khác với

các α -amylase thông thường, hoạt tính của enzyme này không bị ảnh hưởng bởi ion Ca^{2+} .

5.2.2. β -Amylase

β -Amylase (α -1,4-glucan maltohydrolase, EC 3.2.1.2) là một exo-enzyme thủy phân từ đầu không khử của mạch amylose, amylopectin và glycogen, chúng cắt lần lượt các liên kết glucoside tạo ra maltose (dạng β -anomeric). Do enzyme này không thủy phân được liên kết α -1,6-glucoside ở amylopectin nên kết quả thủy phân cuối cùng thường gồm 50-60% maltose dạng β -anomeric và β -limit dextrin. Nói chung β -amylase có nguồn gốc từ thực vật. Một số vi sinh vật có khả năng sinh tổng hợp β -amylase gồm vi khuẩn như *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp. (ưa khí) và *Clostridium* sp. (kỵ khí); *Streptomyces* sp., nấm mốc *Rhizopus* sp., tuy nhiên các nghiên cứu về sản xuất β -amylase không nhiều. β -Amylase từ vi sinh vật nói chung có độ bền nhiệt cao hơn so với enzyme có nguồn gốc thực vật. β -Amylase có pH_{opt} cao hơn của α -amylase và nó không cần Ca^{2+} để ổn định và tăng hoạt tính enzyme.

5.2.3. Glucoamylase

Glucoamylase - GA (α -1,4-glucan glucohydrolase EC 3.2.1.3) là enzyme thủy phân liên kết α -1,4 và α -1,6 glucoside từ đầu không khử của mạch tinh bột tạo ra đường glucose. GA có thể nhận được từ nhiều nguồn như thực vật, động vật và vi sinh vật. Tuy nhiên enzyme vi sinh vật vẫn được sử dụng chủ yếu trong công nghiệp. Một số chủng vi sinh vật sử dụng trong sản xuất GA được liệt kê ở Bảng 2 phần Phụ lục. Chủng sử dụng chính để thu nhận GA là các loại nấm mốc *Aspergillus*. Kỹ thuật nuôi cấy bao gồm các phương pháp nuôi cấy bề sâu, nuôi cấy bề mặt trên môi trường rắn hay bán rắn,

nuôi cấy trong hệ hai pha. GA nói chung hoạt động trong vùng acid, pH_{opt} 4,5-5,0, t^0_{opt} 40-60°C. Tuy nhiên cũng có một vài ngoại lệ. GA I và GA II là 2 isoform từ nấm mốc ưa nhiệt *Humicola lanuginosa* có pH_{opt} là 4,9 và 6,6, GA II có thể chịu được pH tới 11,0. GA của *Corticum rolfii* có 5 isoform, giữ được hoạt tính ở pH 9,0 và có khả năng thủy phân hạt tinh bột sống.

5.2.4. Một số vấn đề trong việc tinh sạch enzyme

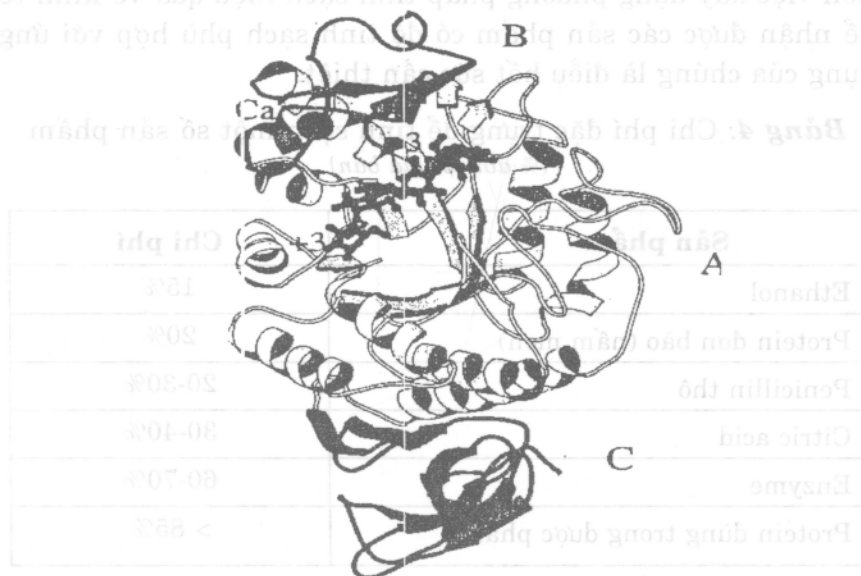
Các ứng dụng của amylase trong công nghiệp dược và kỹ thuật phân tích đòi hỏi enzyme phải có độ tinh sạch cao. Tuy nhiên chi phí cho quá trình tinh sạch enzyme thường rất lớn nên việc xây dựng phương pháp tinh sạch hiệu quả về kinh tế để nhận được các sản phẩm có độ tinh sạch phù hợp với ứng dụng của chúng là điều hết sức cần thiết.

Bảng 4: Chi phí đặc trưng để tinh sạch một số sản phẩm
(% đối với giá bán)

Sản phẩm	Chi phí
Ethanol	15%
Protein đơn bào (nấm men)	20%
Penicillin thô	20-30%
Citric acid	30-40%
Enzyme	60-70%
Protein dùng trong dược phẩm	> 85%

Phương pháp truyền thống để tinh sạch amylase từ môi trường sau nuôi cấy (còn được gọi là canh trường) gồm một số bước như ly tâm dịch enzyme (trích ly enzyme có thể cần

thiết trong trường hợp sử dụng canh trường rắn), lọc, cô đặc dịch enzyme và sau đó tủa phân đoạn enzyme bằng muối sulphate amôn hay các dung môi hữu cơ thích hợp như ethanol. Sử dụng hệ dung dịch hai pha để tách protein/enzyme là phương pháp đang được chú ý trong thời gian gần đây. Hệ PEG/dextran đã được dùng trong công nghiệp để tách enzyme đông tụ sữa tại công ty Chr. Hansen Nienburg GmbH - CHLB Đức. Ưu điểm nổi bật của phương pháp này là thời gian ngắn, tiêu hao năng lượng ít, độ chọn lọc cao, các thiết bị sử dụng đơn giản. Các bước tiếp theo thường là tinh sạch enzyme bằng phương pháp sắc ký như sắc ký trao đổi ion, sắc ký lọc gel hay sắc ký ái lực.



Hình 4: Cấu trúc của α -amylase từ *A. oryzae*
(Brzowski, 1997)

Phần lớn các enzyme thủy phân tinh bột đều thuộc họ α -amylase. Cấu trúc cơ bản của α -amylase gồm ba tiểu đơn vị. A là tiểu đơn vị lõi có cấu trúc đặc trưng helix $(\alpha/\beta)_8$ -barrel, được nối với tiểu đơn vị C (C-terminal) có cấu trúc tám đoạn β -sheet song song, tiểu đơn vị B gồm hai đoạn β -sheet được lồng vào giữa đoạn β -sheet thứ ba và α -helix thứ ba của tiểu đơn vị A. Tiểu đơn vị B quyết định độ bền hoạt tính enzyme và liên kết enzyme-cơ chất, nó cũng ảnh hưởng tới số lượng các isoform và các tính chất đặc biệt của các isoform này. Có một ion calcium nối giữa tiểu đơn vị A và B, tuy nhiên ở α -amylase nấm mốc liên kết này yếu và có thể bị hạn chế. Tùy thuộc vào dạng enzyme, có thể có một số tiểu đơn vị khác được gắn với đầu C-terminal hoặc đầu N-terminal của phân tử protein.

5.3. Một số amylase khác

Bên cạnh α -amylase, β -amylase và GA, α -glucosidase và các enzyme thủy phân liên kết nhánh cũng được sử dụng nhiều trong công nghiệp thủy phân tinh bột. α -Glucosidase thủy phân từ đầu không khử các liên kết α -1,4 và α -1,6 của các gốc glucopyranose để tạo ra đường α -D-glucose. Enzyme này thủy phân rất tốt các đường đôi và các oligosaccharide, nó có tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt trong chuyển hóa xi-rô giàu maltose thành xi-rô giàu glucose và trong thủy phân các α -limit dextrin. Enzyme thủy phân liên kết α -1,6-glucoside trong phân tử amylopectin, glycogen và những polymer khác như pullulanase, exopullulanase, isoamylase thường được sử dụng kết hợp với β -amylase, GA trong sản xuất một số sản phẩm xi-rô hay đường glucose với mục đích tăng hiệu suất thủy phân.

Kể từ khi Robyt và Ackerman phát hiện ra amylase thủy phân tinh bột thành đường DP4 maltotetraose năm 1971, một số amylase vi khuẩn đã được công bố có khả năng tạo ra các sản phẩm từ DP2 đến DP6. Hiện nay, các enzyme thủy phân tinh bột tạo malto-oligosaccharide đang rất được quan tâm. Maltooligosaccharide - do cấu trúc và các tính chất tự nhiên đặc biệt - có tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm, công nghiệp dược và công nghiệp hóa chất tinh khiết. Những sản phẩm từ DP3 đến DP6 đã được sử dụng trong nghiên cứu và chẩn đoán lâm sàng để xác định sự có mặt của α -amylase. Những chất này đều có độ tan rất tốt, tạo ra một dung dịch nhớt, trong và là một loại thực phẩm tuyệt vời cho trẻ sơ sinh cũng như người già. Tuy nhiên, giá thành của loại sản phẩm này còn khá cao do những khó khăn trong qui trình sản xuất chúng.

5.3.1. Một số α -amylase tạo maltose

Khi sử dụng α -amylase từ nấm mốc *A. oryzae*, các sản phẩm chính của quá trình thủy phân thường là maltose và maltotriose. *B. stearothermophilus* cũng tạo ra một loại α -amylase bền nhiệt và acid có khả năng thủy phân tinh bột cho 60-80% maltose. Khác với β -amylase, nó có thể thủy phân cả maltotriose thành maltose và glucose. α -Amylase từ *Streptomyces hygroscopicus* là một endo-enzyme có thể thủy phân tinh bột tới 75-80% maltose. Enzyme này còn có hoạt tính transglucosylase, maltotriose được chuyển thành maltotetraose sau đó thủy phân thành maltose mà không tạo ra glucose.

α -Amylase ngoại bào của chủng *Thermomonospora* sp. cũng có khả năng thủy phân tinh bột cho sản phẩm chính là glucose và maltose.

5.3.2. Amylase tạo maltotriose

Lần đầu tiên Wako mô tả một exo-amylase từ *Streptomyces griseus* có khả năng thủy phân tinh bột từ đầu không khử, không tạo ra glucose và maltose mà tạo ra sản phẩm chủ yếu là maltotriose. Gần đây một số nghiên cứu công bố về khả năng tạo maltotriose của α -amylase từ chủng *B. subtilis* với hàm lượng 56%. Enzyme này không tác dụng lên pullulan và cyclodextrin; khi sử dụng kết hợp với pullulanase, lượng maltotriose thu được có thể tăng lên 73%.

5.3.3. Amylase tạo maltotetraose

Hoạt tính này được tìm thấy ở amylase của *Pseudomonas stutzeri*. Đây là một exo-amylase ngoại bào, nó tấn công phân tử tinh bột từ đầu không khử của mạch và cắt liên kết α -1,4-glucoside thứ tư để tạo thành maltotetraose. Nó có pH_{opt} 8,0 và mất hoạt tính rất nhanh ở nhiệt độ 40°C. Maltotetraose đã được sản xuất thử nghiệm bằng cách sử dụng amylase từ *P. stutzeri* NRRL B-3389 cố định trên các hạt nhựa xốp kỵ nước. Gen sinh tổng hợp exo maltotetraohydrolase của chủng *P. saccharophila* cũng đã được biểu hiện ở *E. coli*, enzyme thu được có hoạt tính cao gấp bốn lần ở chủng bình thường.

5.3.4. Amylase tạo maltopentaose

Maltopentaose được sử dụng như cơ chất để nhận biết serum α -amylase. Nó cũng được sử dụng làm thức ăn cho người bị bệnh thận hoặc suy dinh dưỡng. α -Amylase ngoại bào của *Bacillus cereus* có thể tạo ra 44% maltopentaose khi thủy phân tinh bột. Một số chủng *Pseudomonas* từ đất cũng có khả năng tạo maltopentaose, đặc biệt trong giai đoạn đầu của quá trình thủy phân.

5.3.5. Amylase tạo maltohexaose

Aerobacter aerogenes (*Klebsiella pneumoniae*) tổng hợp một exo-enzyme có khả năng tạo maltohexaose từ tinh bột, amylopectin và amylose. Khi thủy phân amylopectin và glycogen, ngoài maltohexaose, sản phẩm còn chứa một lượng dextrin giới hạn; các β -limit dextrin sau đó tiếp tục được thủy phân để tạo ra các đường oligo phân nhánh. Enzyme này có pH_{opt} 5,8-6,0, t_{opt} 50-52°C và có hoạt tính transferase tạo maltohexaose từ maltotetraose. α -Amylase của *B. circulans* và *B. amyloliquefaciens* cũng có khả năng thủy phân tinh bột tới 30-34% maltohexaose. Sự có mặt của pullulanase có thể giúp lượng maltohexaose tạo ra tăng thêm 12%. Gen mã hóa enzyme này đã được chuyển vào *E. coli* bằng vector pBR329. Enzyme thu được có tính chất tương tự như enzyme ở chủng ban đầu với 3 isoform có khối lượng phân tử là 90, 73 và 60 kDa.

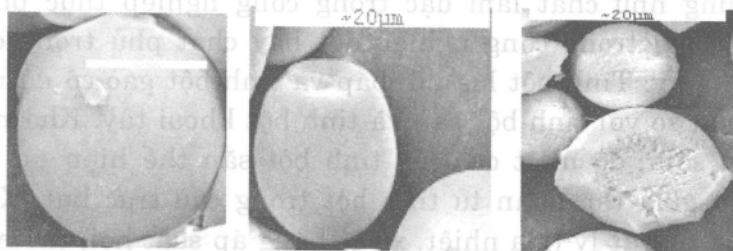
6. TÍNH CHẤT CỦA TINH BỘT SẮN

Tinh bột sắn có màu rất trắng. Trong quá trình sản xuất nếu củ được nghiền khi chưa bóc vỏ, tinh bột thu được thường có màu tối. Màu xám của tinh bột sắn ảnh hưởng tới chất lượng cũng như giá cả của sản phẩm. Củ sắn và tinh bột sắn thường có pH trong khoảng 6,0-6,3. Theo tiêu chuẩn của Viện Tiêu chuẩn Ấn Độ, các loại sắn ăn được có pH trong khoảng 4,7-7,0. Còn theo tiêu chuẩn của Mỹ, các loại sắn tốt có pH từ 4,5 đến 6,5 và độ acid thấp. Tinh bột sắn được sấy khô tốt cũng có tính di động tốt.

Quan sát bằng SEM, hạt tinh bột sắn có kích thước từ 5 đến 40 μm với những hạt lớn 25-35 μm , hạt nhỏ 5-15 μm và nhiều hình dạng, chủ yếu là hình tròn, bề mặt nhẵn, một bên

mặt có chỗ lõm hình nón và một núm nhỏ ở giữa. Dưới ánh sáng phân cực, các liên kết ngang với mật độ từ trung bình tới dày đặc có thể thấy rõ. Các nghiên cứu siêu cấu trúc bằng tia X cho thấy tinh bột sắn có cấu trúc tinh thể dạng A và hỗn hợp A, B.

Khi hạt tinh bột sắn bị vỡ, có thể quan sát được các rãnh tạo cấu trúc xoắn của hạt. Các rãnh vô định hình kéo dài từ bề mặt tới tâm của hạt tạo thành các lỗ xoắn. Chính các lỗ xoắn này giúp nước thâm nhập làm trương nở tinh bột, phá vỡ các liên kết hydro giữa các phân tử trong cấu trúc tinh thể, tạo điều kiện cho tác dụng phân hủy của enzyme. Tinh bột sắn có cấu trúc hạt tương đối xoắn, liên kết giữa các phân tử trong cấu trúc tinh thể yếu, vì vậy nó dễ bị phân hủy bởi các tác nhân như acid và enzyme hơn so với các loại tinh bột khác như bắp, gạo.



A B C

Hình 5: Cấu trúc hạt tinh bột sắn quan sát trên kính hiển vi điện tử quét SEM

Tinh bột sắn có hàm lượng amylopectin và phân tử lượng trung bình tương đối cao, 215.000g/mol so với 30.500, 130.000, 224.500 và 276.000 tương ứng ở amylose của bắp, tinh bột lúa mì, tinh bột khoai tây và tinh bột bắp sếp. Hàm lượng amylose nằm trong khoảng 8-29%, nhưng nói chung đa

số các giống sắn có tỷ lệ amylose 16-18%. Tinh bột sắn có những tính chất tương tự các loại tinh bột chứa nhiều amylopectin như độ nhớt cao, xu hướng thoái hóa thấp và độ bền gel cao. Hàm lượng amylopectin và amylose trong tinh bột sắn liên quan tới độ dính của củ nấu chín và nhiều tính chất trong các ứng dụng công nghiệp.

Tinh bột sắn có nhiệt độ hồ hóa trong khoảng 58,5-70°C so với 56-66°C ở khoai tây và 62-72°C ở tinh bột bắp. Việc tạo ra các dẫn xuất của tinh bột nhờ các liên kết ngang hay việc thêm các chất có hoạt tính bề mặt có thể thay đổi nhiệt độ hồ hóa. Nhiệt độ hồ hóa cũng ảnh hưởng đến chất lượng nấu của tinh bột, nhiệt độ hồ hóa thấp thường làm chất lượng nấu thấp do tinh bột dễ bị phá vỡ.

Độ nhớt là tính chất quan trọng giúp tinh bột có nhiều ứng dụng như chất làm đặc trong công nghiệp thực phẩm, chất hồ vãi trong công nghiệp dệt hay chất phủ trong công nghiệp giấy. Tinh bột lúa mì, bắp và tinh bột gạo có độ nhớt thấp hơn so với tinh bột sắn và tinh bột khoai tây. Khả năng hồ hóa sớm, độ nhớt cao của tinh bột sắn thể hiện lực liên kết yếu giữa các phân tử tinh bột trong cấu trúc hạt. Xử lý hóa học và vật lý (gia nhiệt, xử lý bằng áp suất hơi, thêm các chất hóa học, thay đổi pH của môi trường) cũng như sự có mặt của các chất như protein, chất béo, chất có hoạt tính bề mặt đều có ảnh hưởng tới độ nhớt của tinh bột sắn.

Độ nở và độ hòa tan của tinh bột cũng là những tính chất rất quan trọng và cũng rất khác nhau giữa các loại tinh bột. Lực nở được hiểu là thể tích và khối lượng lớn nhất mà tinh bột có thể đạt được khi nở tự do trong nước. Khả năng nở và hòa tan cao của tinh bột sắn một lần nữa lại thể hiện lực liên kết yếu trong cấu trúc hạt. Sự có mặt của các gốc

ester có khả năng ion hóa, các chất phụ gia như chất có hoạt tính bề mặt, những biến tính về mặt hóa học... đều có ảnh hưởng đến khả năng trương nở và hòa tan của tinh bột. Tính chất này của tinh bột sản phụ thuộc rất nhiều vào giống sản, điều kiện môi trường sống, thời điểm thu hoạch nhưng lại không có liên quan tới kích thước hạt hay trọng lượng phân tử của tinh bột. Tinh bột sản dạng paste có độ trong cao do có khả năng trương nở tốt và xu thế thoái hóa thấp. Độ trong cao và tính không vị của tinh bột sản được sử dụng trong công nghiệp thực phẩm để làm nhân bánh, nước sốt trong các món salad, tráng miệng... Khi làm nguội hồ tinh bột ở nồng độ cao, các phân tử polysaccharide có thể tạo ra một dạng cấu trúc gel. Cấu trúc gel của tinh bột sản có độ bền cao hơn so với nhiều loại tinh bột ngũ cốc khác nên có rất nhiều ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm, đặc biệt đối với các sản phẩm phải bảo quản trong thời gian dài.

7. ỨNG DỤNG CỦA TINH BỘT SẢN

Tinh bột sản có rất nhiều ứng dụng trong công nghiệp dệt, công nghiệp giấy, công nghiệp thức ăn gia súc, công nghiệp thực phẩm (sử dụng các sản phẩm tinh bột thủy phân như maltodextrin, glucose, các loại xi-rô glucose, maltose, fructose, cyclodextrin), công nghiệp lên men cồn và sản xuất các acid hữu cơ như acid itaconic, acid citric, trong sản xuất dược phẩm như vitamin C, kháng sinh từ dịch tinh bột thủy phân...

7.1. Tinh bột sản trong công nghiệp dệt

Có ba lĩnh vực chính trong công nghiệp dệt sử dụng tinh bột.

7.1.1. Ứng dụng tinh bột sắn để hồ vải

Các sợi dọc được phủ lên một lớp tinh bột mỏng để chúng có thể chịu đựng được ma sát và lực uốn trong quá trình dệt.

Một lượng lớn tinh bột được sử dụng trong giai đoạn hồ vải. Sợi xe từ nguyên liệu như cotton được hồ với dung dịch tinh bột để tăng cường sức chịu đựng của sợi và độ cứng được tăng cường sẽ tạo thuận lợi cho việc kéo sợi dọc qua khung. Hồ được phủ một lớp mỏng lên bề mặt của sợi và được phủ sao cho hồ thấm vào sợi vừa đủ để tạo độ kết dính cần thiết, nếu không sợi sẽ bị cứng quá mức. Thông thường, lượng hồ cho vào sợi bằng khoảng 5-10% trọng lượng sợi, tùy thuộc vào độ nhớt và loại tinh bột sử dụng. Các sợi nhỏ sẽ được hàn lại để tránh hiện tượng bị xù thường xuất hiện khi một sợi nhỏ bị đứt và bị đùn ngược lại dọc theo thân sợi; các sợi nhỏ bị đứt sẽ tụ tập lại làm vướng và gây dừng khung dệt. Ở đây, hồ phải thấm hoàn toàn vào sợi và lượng hồ sử dụng khoảng từ 2-5% so với trọng lượng của sợi.

Những tính chất cần có của tinh bột để có được một loại hồ vải tốt

a. *Giá thấp:* Nguyên liệu sử dụng để hồ vải sẽ được loại bỏ sau khi dệt. Do một lượng lớn nguyên liệu - được sử dụng để tạo ra một sự thay đổi tạm thời về tính chất của sợi - sẽ không sử dụng lại được nên loại nguyên liệu này cần phải rẻ.

b. *Sẵn có quanh năm:* Loại tinh bột sử dụng phải sẵn có quanh năm và có chất lượng tốt.

c. *Dễ chuẩn bị:* Dung dịch hồ vải có thể được chuẩn bị dễ dàng, bởi những công nhân không cần trình độ chuyên môn cao.

d. Có độ nhớt và nồng độ chất khô ổn định: Lượng hồ trên sợi phải ổn định để bảo đảm sự ổn định của quá trình dệt và giảm thiểu sự dao động về trọng lượng của vải sống. Độ nhớt và nồng độ chất khô cũng ảnh hưởng đến khả năng thấm của dung dịch hồ vào trong sợi vải và do đó ảnh hưởng đến độ kết dính của hồ. Vì thế những tính chất này cần phải được duy trì càng ổn định càng tốt. Nhiệt độ của dung dịch hồ cũng cần được giữ không đổi, do độ nhớt tăng khi nhiệt độ giảm.

Chất lượng của tinh bột tại những mẻ khác nhau cũng cần được giữ ổn định để cho độ nhớt và nồng độ chất khô của các dung dịch hồ vải khác nhau là tương đối giống nhau.

e. Độ dính: Sợi sau khi hồ được làm khô bằng không khí nóng hoặc bằng cách tiếp xúc với một trục được đốt nóng bằng hơi luân chuyển. Dung dịch hồ không được dính, nếu không sợi sẽ dính vào trục hoặc các sợi gần kề sẽ có xu hướng dính vào nhau.

f. Khả năng tạo bọt thấp: Do quá trình hồ vải được thực hiện với tốc độ lớn, hiện tượng tạo bọt có thể xảy ra làm quá trình hồ vải không ổn định. Tinh bột được acid hóa tới pH 5,5-6,5 để sử dụng trong công nghiệp dệt. Acid acetic hay Zn chloride cũng được thêm vào hồ trong quá trình nấu.

g. Bền với các tác động của vi sinh vật: Dung dịch hồ vải phải có khả năng giữ được qua đêm hay phải bảo quản được trong thời gian nghỉ cuối tuần, do đó cần phải có khả năng chịu đựng được các tác động của vi sinh vật. Có thể sử dụng chất bảo quản nhẹ hay chất chống mốc.

h. Ít làm ô nhiễm môi trường: Nước thải của quá trình hồ vải thường có chỉ số BOD cao do chứa một lượng lớn tinh

bột, do đó cần được xử lý bằng một số hóa chất để giảm thiểu sự ô nhiễm.

Lớp hồ mỏng nhận được từ dung dịch hồ vãi cần phải có các tính chất: độ kết dính đối với sợi (xuất hiện do sự hình thành các liên kết hydro giữa tinh bột và cellulose) nhưng không dính vào trục sấy, đủ độ cứng để chịu được sự mài mòn nhưng phải đủ mềm để có thể kéo duỗi ra, có thể dễ dàng loại bỏ trong giai đoạn làm ướt sau khi hồ, bền với các tác động của nhiệt...

Tinh bột sắn có một số đặc tính thuận lợi nhưng cũng có một số tính chất không thật phù hợp. Giá tinh bột sắn thấp và luôn có sẵn là một trong những thuận lợi chính. Màng tinh bột sắn tạo ra có độ trong cao nên rất tốt đối với vãi mẫu, nhất là những vãi mẫu sáng. Màng tạo thành cũng linh hoạt hơn so với màng từ tinh bột ngô. Tinh bột sắn cũng hồ hóa dễ dàng và nhanh hơn nhiều so với tinh bột từ ngũ cốc. Tinh bột sắn hồ hóa hoàn toàn khi nấu trong thời gian hai giờ, trong khi tinh bột bắp dù được nấu kỹ cũng không thể hồ hóa hoàn toàn được.

Có nhiều hóa chất được thêm vào để tăng cường các tính chất của dung dịch hồ vãi như các chất gây biến tính màng, chất béo, chất có hoạt tính bề mặt, glycerin, các chất bôi trơn như sáp paraffin, polymer tổng hợp.

Phụ thuộc vào sự sẵn có và tính chất của nguồn nguyên liệu mà người ta sử dụng các dạng tinh bột khác nhau cho mục đích hồ vãi. Tinh bột phổ biến ở Anh, tinh bột bắp hay được dùng ở Mỹ trong khi ở châu Á, tinh bột sắn và tinh bột bắp thường được sử dụng.

Tuy nhiên, tinh bột sắn cũng có một số tính chất không mong muốn. Mặc dù có độ nhớt cao nhưng giá trị này giảm

rất nhanh theo thời gian trong quá trình nấu, do đó lớp hồ tạo ra trên sợi thường không nhẵn. Sợi tạo ra tại những thời điểm khác nhau có độ bền khác nhau dẫn tới nhiều khó khăn trong quá trình dệt. Thêm vào đó, các hạt granule lớn bị phá vỡ nhiều làm hồ bị dính, dễ gây ra hiện tượng dính sợi vào thành trụ khi làm khô hoặc sợi bị dính vào máy. Hồ tinh bột bắp nồng độ 5% có độ nhớt từ 200-240BU ở các điều kiện tiêu chuẩn và độ nhớt này được giữ ổn định một thời gian cho đến khi xuất hiện hiện tượng thoái hóa. Tinh bột sắn ở cùng nồng độ có độ nhớt lên tới 600BU, tuy nhiên giá trị này lại nhanh chóng giảm xuống còn khoảng một nửa trong thời gian 15 phút trong quá trình khuấy và gia nhiệt. Các phân tử tinh bột sắn trương nở bên trong các hạt, được nối với nhau bởi các liên kết yếu, phân nhánh thành các cấu tử nhỏ hơn và điều này dẫn đến tính dính cao của hồ.

Tinh bột bắp có nhiều ưu thế hơn so với tinh bột sắn về độ nhớt. Vấn đề độ nhớt không ổn định có thể khắc phục bằng nhiều phương pháp như pha trộn cùng với những loại tinh bột khác, xử lý vật lý, thêm các chất hóa học hay tạo các biến đổi về mặt hóa học trên tinh bột. Ví dụ, một hỗn hợp chứa 1/3 tinh bột sắn và 2/3 tinh bột bắp có kết quả hồ vãi tốt đối với sợi bông 85 và 125. Các nhà nghiên cứu nhận thấy hỗn hợp tinh bột sắn và bắp sếp có độ nhớt, độ ổn định, độ trong và độ tan tốt. Xử lý bằng áp suất hơi có tác dụng làm giảm độ nhớt, do đó hạn chế hiện tượng độ nhớt không ổn định. Hồ tinh bột sắn nồng độ 6% sau khi xử lý 90 phút ở áp suất 15psi có độ nhớt 100BU và độ giảm 20BU. Xử lý bằng áp suất hơi còn giúp tăng độ bền của lực liên kết, hạn chế hiện tượng trương nở của hạt. Thêm vào các chất có hoạt tính bề mặt cũng giúp tăng cường độ bền cho độ nhớt, nguyên nhân có thể do tạo ra các phức bền vững với phân tử tinh bột

và ngăn chặn hiện tượng phá vỡ cấu trúc gây giảm độ nhớt. Tinh bột sắn liên kết ngang là loại tinh bột biến tính có độ nhớt rất ổn định. Srivatsava và Patel đã tiêu chuẩn hóa các điều kiện sản xuất tinh bột liên kết ngang sử dụng phosphorus oxychloride, epichlorhydrin và sodium trimetaphosphate để sử dụng trong công nghiệp dệt. Nếu các loại tinh bột sắn biến tính này có thể được sản xuất với giá rẻ, nó sẽ có một thị trường tiêu thụ rộng lớn. Mặc dù tinh bột oxy hóa không được sử dụng rộng rãi trong việc hồ sợi dọc, nhưng những tính chất như độ tan tốt, độ di động tốt ở nồng độ chất khô cao, độ nhớt ổn định cho phép nó được sử dụng như một chất bổ sung thêm vào sợi rất tuyệt vời để tăng cường sức chịu đựng với sự mài mòn. Tinh bột acetate được sử dụng chủ yếu để hồ các sợi dọc trên khung do khả năng kết dính các sợi tốt, độ bền kéo cao, do tính linh hoạt và dễ loại bỏ nhờ khả năng hòa tan của các màng hồ. Nó cũng thường được sử dụng cùng với poly-vinyl-alcohol trong quá trình hồ sợi trên khung để giảm chi phí.

Tinh bột hydroxymethyl hóa ở mức độ thấp được sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp với PVA để hồ sợi. Ngoài ra sợi cotton, polyester, tơ nhân tạo hoặc sợi polyester-cotton có thể được hồ bằng hỗn hợp chứa 50, 90 phần tinh bột monophosphate và tương ứng 50, 10 phần PVA hoặc polyacrylate. Tinh bột cationic và tinh bột lưỡng tính được sử dụng trong hồ vải do nó cung cấp độ trơn và khả năng chịu đựng sự mài mòn.

7.1.2. Giai đoạn hoàn thiện của quá trình dệt

Phần lớn các loại vải được đưa vào giai đoạn hoàn thiện để làm thay đổi về bề ngoài, độ cứng của vải và để tăng khối lượng. Quá trình hoàn thiện có thể được thực hiện bằng cách

xử lý với dung dịch tinh bột có nồng độ từ rất loãng tới rất cao – phương pháp hoàn thiện “nhồi ngược”. Do việc hoàn thiện sử dụng tinh bột chỉ là tạm thời nên nó thường chỉ được áp dụng với những loại vải rẻ tiền. Do vải hoàn thiện với tinh bột thường cứng và giòn nên một loại phụ gia có thể thay đổi tính chất của màng thường được thêm vào. Để hoàn thiện “cứng” (thay đổi vĩnh viễn về tính chất của vải), tinh bột thường được sử dụng cùng với nhựa dẻo nóng hoặc nhựa xử lý nhiệt. Vải trong giai đoạn cuối của quá trình hoàn thiện được nhúng vào dung dịch tinh bột nấu loãng, ép để loại bớt phần tinh bột thừa và sau đó sấy khô trên trục gia nhiệt bằng hơi, hoặc vải có thể được đưa qua máy cán. Trong quá trình nhồi ngược, tinh bột được cho vào dụng cụ nhồi và đưa vào mặt sau của vải. Độ cứng và độ chắn sáng của vải tăng lên do những kẽ hở được làm đầy bởi tinh bột. Có nhiều dạng thiết bị được sử dụng cho mục đích này.

Các nhà nghiên cứu đã so sánh nhiều dạng tinh bột được dùng trong ứng dụng trên và thấy rằng hồ tinh bột sắn mềm hơn cũng như trong hơn tinh bột bắp, bề mặt hoàn thiện bằng tinh bột sắn cũng linh hoạt hơn và bền hơn. Vì những ưu điểm trên nên tinh bột sắn thường hay được sử dụng hơn tinh bột bắp trong giai đoạn hoàn thiện. Tinh bột sắn oxy hóa có thể được sử dụng trong giai đoạn nhồi ngược, do có độ nhớt thấp nên tinh bột loại này có thể thấm sâu vào bên trong sợi vải với lượng nhiều hơn. Tinh bột acetate cũng được sử dụng cùng với nhựa xử lý nhiệt như một cách hoàn thiện rẻ tiền, để làm tăng khối lượng vải. Nó cũng thường được sử dụng để hoàn thiện cho vải lót để tạo độ cứng.

Tinh bột oxy hóa hypochloride có thể được sử dụng để hoàn thiện các loại vải in, đặc biệt là vải cotton do lớp màng ít chắn sáng sẽ không làm mờ các màu in.

7.1.3. Giai đoạn in vải

Để in vải, việc thông thường là thêm thuốc nhuộm hoặc dung dịch thuốc vào hồ từ tinh bột, gum, albumin... Loại hồ này sau đó được đưa vào vải bằng nhiều phương pháp khác nhau. Tinh bột có vai trò như chất tạo độ đặc, được sử dụng để tạo cho bột in có độ ổn định cần thiết giúp tạo ra mẫu vải có mẫu sạch và sắc nét. Do đôi khi tinh bột cũng phản ứng ngược với chất màu sử dụng và bị ảnh hưởng bởi acid và kiềm nên gum tragacanth cũng thường được thêm vào hồ. Sử dụng các dẫn xuất của tinh bột cũng có tác dụng trong việc hạn chế các phản ứng với chất màu hoặc với các chất hóa học khác.

Dung dịch tinh bột sử dụng cho mục đích này cũng được chuẩn bị tương tự như để hồ vải, nhưng độ nhớt thường cao hơn do quá trình in được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Chất màu và các hóa chất khác được thêm vào dung dịch tinh bột sau khi nấu và làm nguội.

Trong nhiều loại tinh bột được sử dụng cho mục đích này, tinh bột lúa mì được cho là tốt nhất, tuy nhiên hỗn hợp tinh bột sắn – bắp hay tinh bột sắn – lúa mì cũng có những tính chất tốt. Công thức đặc trưng gồm 630 phần tinh bột bắp, 320 phần tinh bột sắn, 4000 phần nước, 2000 phần dung dịch gum tragacanth 8% và 480 phần acid acetic.

Tinh bột cũng được sử dụng cùng với hồ dán và sáp trong dung dịch xử lý chỉ khâu ở giai đoạn hoàn thiện cuối cùng. Chỉ khâu được cho qua một cuộn nhúng một phần trong máng chứa dung dịch tinh bột nóng. Sau đó chỉ được cho chạy ngang qua một bàn chải quay và được sấy khô trong dòng không khí nóng. Việc hoàn thiện như vậy giúp tăng cường về rục rở cho chỉ và giảm ma sát trong quá trình khâu. Một

trong những trở ngại gặp phải trong việc sử dụng tinh bột sắn để hồ vãi và trong giai đoạn hoàn thiện được nhiều nhà công nghiệp đề cập đến là sự không ổn định về chất lượng giữa các mẫu tinh bột khác nhau. Giá trị độ nhớt biến động nhiều, nhiều lô tinh bột sắn có giá trị độ nhớt Redwood thấp hơn nhiều giá trị 44 giây theo yêu cầu. Điều này dẫn tới việc hồ vãi không ổn định và làm cho vãi dẹt không được nhẵn.

Sự không ổn định trong chất lượng sản phẩm tinh bột sắn gây nên bởi nhiều yếu tố như công nghệ sản xuất không phù hợp, sự khác biệt về giống sắn, những dạng thiết bị khác nhau sử dụng trong quá trình tách tinh bột, bản chất và chất lượng của nước sử dụng để tách tinh bột. Quá trình sấy không phù hợp tạo điều kiện cho vi sinh vật phát triển gây hư hỏng, làm giảm độ nhớt và màu sắc của tinh bột sắn. Tinh bột thu được từ sắn lát cũng có chất lượng thấp.

Để bảo đảm chất lượng ổn định, cần hiện đại hóa các cơ sở sản xuất tinh bột sắn nhỏ, sử dụng các giống sắn có năng suất và hàm lượng tinh bột cao, thu hoạch đúng giai đoạn trưởng thành, sử dụng các phương pháp bảo quản và vận chuyển hiện đại.

7.2. Tinh bột sắn trong công nghiệp giấy

Mặc dù thành phần chính trong sản xuất giấy là các sợi cellulose, nhiều loại nguyên liệu khác cũng được sử dụng để sản xuất và biến đổi sản phẩm cuối cho phù hợp với những ứng dụng khác nhau. Người ta ước tính rằng để chế biến 50 triệu tấn bột giấy từ gỗ, cần sử dụng thêm khoảng 12 triệu tấn hóa chất và các chất màu khác. Hiệp hội Kỹ thuật về Công nghiệp Bột giấy và Giấy Hoa Kỳ ước tính, năm 1980 lượng các chất kết dính tự nhiên sử dụng trong công nghiệp giấy tại Mỹ là 1,2 tỷ kg, trong đó tinh bột chiếm 97%.

Khoảng 60% tinh bột tự nhiên (không biến tính) và 50% tinh bột biến tính tại Mỹ được sử dụng cho công nghiệp giấy.

Tinh bột được sử dụng trong công nghiệp giấy và bìa các-tông trong bốn công đoạn chính. Chức năng của tinh bột và các tính chất yêu cầu của tinh bột trong các công đoạn khác nhau như sau:

7.2.1. Tác dụng kết dính ướt (*wet-end application*) của tinh bột

Mục đích sử dụng tinh bột trong trường hợp này là để tăng sức bền đối với hiện tượng rách giấy do xé hay nứt vỡ (bể), tăng cường độ dai của thớ sợi khi đi qua băng tải lưới thép trong quá trình sản xuất liên tục, giữ lại nhiều hơn các chất độn trong sản phẩm cuối cùng và giảm giá trị BOD trong nước thải.

Các sợi cellulose cần có độ bền cao trước khi được làm thành dạng tờ giấy. Đầu tiên, nguyên liệu được “tinh chế – refining”, sau đó các chất kết dính được thêm vào để tăng cường tính chất của giấy thành phẩm và tinh bột thường được sử dụng cho mục đích này. Tinh bột có tác dụng tăng cường sức bền của giấy, làm nhẵn bề mặt xù xì, tăng độ cứng và cho phép sự xâm nhập của các chất độn vô cơ khác.

Các nhà nghiên cứu đã so sánh khả năng liên kết của nhiều dạng tinh bột (trong đó có tinh bột sắn) với phân tử cellulose. Một loại tinh bột lý tưởng cần có khả năng liên kết cao, giá thấp đồng thời không gây các ảnh hưởng xấu lên chất lượng của giấy như gây mất mầu chẳng hạn. Mặc dù không có loại tinh bột nào có được tất cả các tính chất yêu cầu, tinh bột khoai tây, tinh bột sắn, tinh bột bắp thường được sử dụng nhiều hơn cả. Đối với những tờ giấy có cấu trúc lỏng lẻo, nhà sản xuất thường sử dụng hồ tinh bột phân tán

không đều chứa các hạt granule trương nở lớn và chưa bị phá vỡ. Tinh bột có các hạt granule lớn đóng vai trò như một chất kết dính ướt (wet-end) với các tờ giấy có tỷ trọng thấp nhờ các liên kết sợi - tinh bột - sợi. Theo lý thuyết này, các kê hở trong các tờ giấy có tỷ trọng thấp tương đối lớn và các hạt trương nở có kích thước lớn khoảng $20\mu\text{m}$ cũng vừa vặn để tạo nên một liên kết bền vững.

Lượng tinh bột thêm vào cùng với lượng tinh bột được hấp phụ cũng biến đổi tùy theo loại tinh bột. Theo Waters, lượng tinh bột hấp phụ là 26,7% đối với tinh bột khoai tây và 9,5% đối với tinh bột bắp. Riêng đối với tinh bột sắn, giá trị này nằm ở giữa hai giá trị trên. Lượng tinh bột sắn được hấp phụ thấp có thể được giải thích bởi bản chất anionic (tích điện âm) của cả tinh bột sắn và cellulose. Trong trường hợp này, tinh bột cationic (tinh bột cation hoá) sẽ được hấp phụ hiệu quả hơn. Tinh bột cationic có tính đặc hiệu điện hóa học cao hơn đối với các sợi cellulose tích điện âm và vì thế nó có thể được hấp phụ hầu như hoàn toàn. Nissen cho rằng tinh bột biến tính ở nồng độ 1% mang lại hiệu quả tương tự dung dịch tinh bột không biến tính nồng độ 3%. Nó đóng vai trò như những cầu nối ion giữa các sợi cellulose, các chất độn vô cơ và các chất màu. Tinh bột cationic hấp phụ tốt lên bột giấy và tăng cường khả năng giữ các chất màu của bột giấy, loại tinh bột này cùng với các sợi cellulose dài sẽ tạo nên một mạng lưới kết dính làm tăng độ bền. Tuy nhiên, một thành phần thêm vào là phèn lại gây ảnh hưởng xấu lên tinh bột cationic nên người ta phải tăng cường tính chất của loại tinh bột này; ví dụ việc tạo ra tinh bột ether aluminium bậc 4 hay dẫn xuất tinh bột anionic poly acrylamide có tác dụng tăng cường khả năng giữ các chất màu kể cả khi có mặt chất phèn ở pH 4-5.

Theo các nhà nghiên cứu, khi sử dụng tinh bột sắn cationic như chất phụ gia trong sản xuất giấy gói hàng loại dày, hiệu suất phản ứng (khả năng lên kết với sợi cellulose) đạt 95% và sản phẩm có chất lượng tốt hơn so với sử dụng tinh bột bắp.

Tinh bột oxy hóa thêm vào bột nghiền từ giấy cũ và giấy vụn lại gây ảnh hưởng không tốt lên khả năng giữ màu do nó tác dụng như một chất phân tán. Nhưng tinh bột acetate lại không bị những nhược điểm này. Tinh bột hydroxyethyl có thể đưa vào máy làm giấy do nó có điểm hồ hóa thấp và có thể hồ hóa khi tờ giấy được đưa qua trục sấy. Tinh bột lưỡng tính tạo ra bởi phản ứng phosphoryl hóa của tinh bột cationic cũng được sử dụng có hiệu quả như một chất phụ gia kết dính ướt.

Tinh bột dialdehyde cũng có tiềm năng lớn trong ứng dụng này do khả năng hấp phụ tốt, giá rẻ đồng thời giấy nhận được mềm hơn và khả năng thấm nước nhiều hơn. Khi sử dụng tinh bột dialdehyde, độ bền khi ở trạng thái ướt của giấy linh động hơn so với khi sử dụng nhựa resin, điều này giúp khôi phục các chỗ nứt vỡ tốt hơn, giấy cũng dễ bị phân hủy hơn bởi vi sinh vật trong bình phân hủy cũng như trong hệ thống cống thải.

Cho tinh bột dialdehyde vào dung dịch 0,45% sodium metabisulphate tới nồng độ 3%, nấu khoảng 30-40 phút ở 95°C. Tinh bột dialdehyde sẽ bị phân cắt tới kích thước phân tử MW khoảng $0,3-5 \times 10^6$ và tạo thành dung dịch keo tích điện âm do có mặt các gốc sulfonate trong cấu trúc. Vì thế nó cũng không gắn tốt với các sợi cellulose tích điện âm. Bột giấy cần được xử lý với một lượng nhỏ tinh bột cationic, sau đó dung dịch keo được cho vào hỗn hợp trên với nồng độ 0,25-0,75% ở pH 4,0. Để tăng cường tính phân tán và khả năng

hấp phụ, các gốc cation có thể được gắn vào tinh bột dialdehyde bằng phản ứng với betaine hydrazit hydrochloride. Thêm vào một lượng nhỏ tinh bột dialdehyde cation hóa giúp tăng cường đáng kể độ bền kéo khi giấy ở trạng thái ướt (wet tensile strength) và độ bền kéo của giấy ở trạng thái khô (dry tensile strength). Cơ chế của việc tăng cường độ bền kéo ướt khi thêm tinh bột dialdehyde là do các liên kết ngang giữa các sợi cellulose được tạo thành nhờ các nối acetal giữa gốc carbonyl của tinh bột dialdehyde và các gốc hydroxyl tự do của cellulose.

Mehltreter đã liệt kê các ưu điểm sau đây của tinh bột dialdehyde khi sử dụng như tác nhân kết dính ướt trong sản xuất giấy:

- Độ bền ướt (wet strength) cao và tạm thời ở nồng độ tinh bột sử dụng thấp
- Giấy đạt được độ bền ướt tối đa sau khi xử lý
- Dễ phục hồi những chỗ nứt, vỡ
- Giấy có thể được phân hủy bằng vi sinh
- Giấy sau khi xử lý có độ ổn định cao
- Dễ chuẩn bị tinh bột
- Có thể sản xuất các loại giấy có độ bền ướt và độ bền khô cao từ nhiều dạng bột giấy

Hiện nay một lượng lớn nhựa resin có độ bền ướt cao được sử dụng trong công nghiệp giấy. Một phần lượng resin này có thể được thay thế một cách hữu hiệu bằng tinh bột dialdehyde.

7.2.2. Ứng dụng trong hồ giấy (size press)

Quá trình hồ giấy (hồ ống – tube sizing hay còn gọi là hồ bề mặt – surface sizing) thường được thực hiện bằng cách nhúng tờ giấy vào ống đựng dung dịch tinh bột, cho tờ giấy đã nhúng bão hòa hồ qua trục ép và sau đó sấy cuộn giấy. Các nhà máy giấy hiện đại sử dụng trục ép hồ ở dạng đứng hoặc nằm ngang. Quá trình hồ tinh bột giúp tăng cường vẻ bề ngoài của giấy, tăng khả năng tẩy, giảm hiện tượng thấm mực, tạo một lớp màng cứng, chắc cho giấy viết và giấy in, giảm hiện tượng xước trên bề mặt giấy và chuẩn bị các tờ cho giai đoạn phủ giấy tiếp theo.

Tất cả các loại tinh bột sắn, tinh bột khoai tây, tinh bột bắp đều có thể sử dụng ở dạng tự nhiên không biến tính (native starch) trong mục đích này. Sự ổn định về độ nhớt của tinh bột oxy hóa giúp nó có nhiều ưu điểm hơn, tuy nhiên những biến đổi do enzyme hoặc xử lý hóa nhiệt trên tinh bột cũng là điểm hạn chế trong việc ứng dụng tinh bột oxy hóa để hồ giấy. Tinh bột acetate thường hay được sử dụng để hồ bề mặt giấy. Nó giúp cải thiện khả năng in và nhiều tính chất khác như tạo độ xốp thấp và ổn định, tăng độ bền bề mặt, tăng khả năng chịu đựng các tác động cơ học và tác động của hóa chất, cải thiện khả năng không thấm dầu của giấy.

Tinh bột hydroxyethyl ở mức độ thay thế thấp được sử dụng rất có hiệu quả trong hồ bề mặt giấy, nó cung cấp độ bền, độ cứng và tính không thấm mực cho giấy. Tinh bột phosphate được sử dụng trong hệ nhũ tương với ketene dimer như một chất hồ bên trong giấy. FDA đã chứng minh khả năng sử dụng phức hợp của acid phosphoric và urea để biến tính tinh bột với mục đích sử dụng trong hồ bề mặt giấy.

Tinh bột sản cationic ngày càng thể hiện tầm quan trọng trong việc hồ giấy. Do khả năng liên kết ion không thuận nghịch với cellulose nên tinh bột cationic có khả năng thấm thấp và cũng giúp giảm giá trị BOD trong nước thải. Những biến đổi tiếp theo trên tinh bột cationic như oxy hóa, các chuyển hóa do acid hay nhiệt có thể giúp tăng cường hiệu quả phủ giấy. Các loại tinh bột có hàm lượng amylose cao với khả năng tạo một lớp màng có thể kết hợp cùng những biến đổi cationic để tăng cường tính chất cho tinh bột hồ bề mặt giấy. Người ta cũng thấy rằng tinh bột sản cationic là một tác nhân hồ giấy tuyệt vời, tuy nhiên chất lượng của tinh bột sản cần ổn định để đảm bảo chất lượng giấy tốt nhất.

7.2.3. Ứng dụng colender

Trong quá trình này, giấy được cuộn vòng quanh nhiều trục bằng thép, một trong số chúng có thể mang đến cho giấy một lớp màng tinh bột. Dạng tinh bột sử dụng tùy thuộc vào nguyên liệu giấy, điều kiện thiết bị, các yêu cầu sử dụng của sản phẩm cuối cùng. Đối với giấy trọng lượng cao và giấy bồi, giấy bìa cứng, tinh bột thường hoặc tinh bột nấu nhẹ được sử dụng với nồng độ khoảng 2-5%. Đối với giấy ống cứng (cylinder board), tinh bột có độ nhớt thấp và khả năng tạo màng tốt như tinh bột hydroxyethyl hoặc tinh bột oxy hóa thường được sử dụng.

Để chuẩn bị bề mặt giấy, tinh bột hydroxyethyl hoặc tinh bột oxy hóa độ nhớt thấp hoặc độ nhớt trung bình được sử dụng. Tương tự, trong kiểm soát độ quần của giấy, tinh bột oxy hóa độ nhớt thấp được sử dụng để tạo lớp màng ở bề mặt dưới. Điều kiện quan trọng nhất để có các ứng dụng chính xác là tinh bột cần được nấu kỹ, các điều kiện nồng độ và nhiệt độ cần được giữ chính xác.

7.2.4. Phủ giấy

Một trong những ứng dụng của tinh bột là sử dụng như một tác nhân kết dính trong thuốc màu dùng để phủ giấy và bìa các-tông. Tinh bột được sử dụng do có các tính chất dễ chuẩn bị, độ kết dính cao, rẻ tiền, độ nhớt ổn định, bền với các xử lý khác. Một trong những đặc tính xác định tính chất của thuốc màu có chứa tinh bột là khả năng giữ nước và độ nhớt, những thứ có thể điều chỉnh được tùy thuộc vào loại tinh bột sử dụng.

Một phần lớn tinh bột oxy hóa bằng hypochlorite thường được sử dụng do tính di động, khả năng gắn kết và kết dính tốt, giúp mang lại hiệu quả ổn định màu sắc cao. Những yếu tố thuận lợi cho các ứng dụng trên gồm sự tương thích với thuốc màu, tính không ảnh hưởng lên khả năng giữ nước và các tính chất lưu biến của chất màu.

Tinh bột thay thế hydroxyethyl cũng được sử dụng như chất kết dính trong các chất màu dùng để phủ giấy do chúng tạo ra một độ phẳng ổn định và độ nhớt của lớp màu phủ. Tinh bột phosphate có đặc tính tăng độ phân tán đối với chất phủ màu trắng từ đất sét - satin. Khi kết hợp với chất màu trắng từ satin, tinh bột phosphate - urea có thể được sử dụng để phủ giấy. Một sản phẩm tinh bột chứa các nhóm amine và carboxyl cũng sẽ có khả năng liên kết và phân tán đất sét tốt.

Tóm lại, tinh bột được sử dụng dưới dạng biến tính và không biến tính ở các giai đoạn khác nhau trong quy trình công nghệ sản xuất giấy và ngày càng có nhiều loại tinh bột được sử dụng phù hợp hơn với nhu cầu. Tiềm năng của tinh bột sản trong lĩnh vực này là rất khả quan.

7.3. Tinh bột sắn trong công nghiệp chất kết dính

Tinh bột đã được người Ai Cập cổ đại sử dụng để sản xuất chất kết dính từ 6000 năm trước. Chất kết dính từ tinh bột ngày càng trở nên thông dụng trong cuộc *Cách mạng công nghiệp*. Sự phát triển của tem thư, các phong bì có sẵn keo, ngành nhiếp ảnh, diêm an toàn... đã làm tăng nhu cầu về chất kết dính. Trong công nghiệp bao bì, các loại keo từ động vật - chất kết dính công nghiệp thông dụng nhất cho đến giữa thế kỷ thứ 20 - đã được thay thế bằng chất kết dính thực vật.

Chất kết dính từ tinh bột sắn có nhiều ứng dụng hết sức đa dạng. Các điều kiện tiên quyết quan trọng nhất cho những ứng dụng này là tính chảy tốt và tính ít lắng, sao cho chúng có thể được bơm qua các ống hẹp và được bôi lên vật cần kết dính bằng các ống lăn di chuyển.

Tính sắn có và các tính chất khác nhau của tinh bột quyết định các ứng dụng của chúng ở những vùng khác nhau trên thế giới. Tại Úc, tinh bột lúa mì chiếm ưu thế, trong khi tinh bột khoai tây lại bá chủ ở châu Âu. Tinh bột ngô được sử dụng nhiều nhất ở Bắc Mỹ, còn tinh bột sắn là loại tinh bột được dùng chủ yếu ở châu Á và châu Mỹ Latinh. Nghiên cứu tính chất của các loại tinh bột khác nhau cho thấy tinh bột ở rễ củ và tinh bột sắn tạo ra các chất kết dính có tính chảy tốt trong khi tinh bột ngũ cốc có độ di động kém và thích hợp trong sản xuất bia các-tông. Tinh bột ngô oxy hóa hoặc xử lý nhiệt nhẹ lại được sử dụng cho các mục đích khác. Tinh bột lúa mì thường được sử dụng trong chất kết dính dùng để dán biên lai bưu điện và làm túi giấy. Tinh bột khoai tây và sắn là những loại tinh bột được ưa chuộng nhất và tinh bột sắn có ưu thế hơn so với tinh bột khoai tây. Các chất kết dính từ

sẵn nhót hơn và làm việc trơn tru hơn. Các loại keo lỏng, ổn định, có pH trung tính có thể được sản xuất một cách dễ dàng và được sử dụng kết hợp với nhiều loại nhựa tổng hợp khác. Các mối ghép từ keo dán tinh bột sẵn có độ bền kéo cao hơn so với từ tinh bột khoai tây. Tinh bột sẵn có mùi và vị trung tính, tinh bột khoai tây có vị đắng hơn, trong khi đó tinh bột ngũ cốc lại có mùi ngũ cốc đặc trưng. Tuy nhiên, tinh bột sử dụng làm chất kết dính phải có chất lượng tốt và đồng nhất.

Nói chung, các chất kết dính có thể được phân loại thành keo (glue) hoặc hồ dán (paste). Keo là những chất có tính di động, độ ổn định tốt và có thể bơm được qua hệ thống đường ống. Hồ dán có tính di động rất kém hoặc không có. Các chất kết dính có thể ở dạng chất lỏng sẵn sàng để sử dụng hoặc dạng bột, mỗi dạng đều có ưu điểm và nhược điểm của mình. Các chất kết dính lỏng có ưu điểm là chúng có thể được người sử dụng dùng trực tiếp. Ngoài ra, phạm vi sử dụng của chúng rất rộng vì nhà sản xuất có thể thay đổi các đặc tính bằng cách thêm vào những hóa chất khác nhau. Tuy nhiên, chúng có thời gian sử dụng ngắn, dễ bị hư hỏng do vi sinh vật và khó vận chuyển hơn.

Các chất kết dính khô có thể được sản xuất theo nhu cầu và có thời gian sử dụng không hạn chế nếu chúng được đóng gói đúng cách. Các chất kết dính khô có thể được phân loại thành các chất tan trong nước lạnh và các chất tan trong nước nóng. Loại tan trong nước lạnh cần khoảng nửa giờ đến một giờ để hòa tan. Loại tan trong nước nóng rất dễ nhưng lại cần nấu một chút trước khi sử dụng. Do có xu hướng lắng nên rất khó bơm hồ đã nấu đến các khu vực khác nhau. Các loại tinh bột tan trong nước nóng có thể là một hỗn hợp gồm

tinh bột và dextrin trắng, hoặc tinh bột oxy hóa bằng hypochlorite hoặc tinh bột xử lý nhiệt và acid.

Quá trình sản xuất chất kết dính có thể được phân loại theo cách xử lý tinh bột. Hồ tinh bột đơn giản nhất được sản xuất bằng cách nấu tinh bột trong nước với sự tham gia của một số chất bảo quản. Các loại hồ này được sử dụng trong biên lai bưu chính, làm túi và giấy gói thuốc lá. Việc bổ sung các muối đơn giản cũng cải thiện các đặc tính như sự trương nở và hồ hóa của tinh bột. Các muối chloride ảnh hưởng đến nhiệt độ hồ hóa, nó cũng hoạt động như tác nhân trương nở, tác nhân ổn định, mang đến độ trong suốt, tính dính, hoặc để tăng độ nhớt cho hồ. Một vài ví dụ về sử dụng muối trong sản xuất các chất kết dính từ tinh bột như sau: Thêm 115kg calcium chloride vào 100kg tinh bột hòa trong 180kg nước ở nhiệt độ phòng, khuấy liên tục trong hai giờ, kết quả thu được hồ ở dạng xi-rô trong suốt. Việc bổ sung 1kg borax vào cuối qui trình có thể làm tăng độ nhớt. Loại hồ này được sản xuất dễ dàng, có hàm lượng nước cao và được dùng trong sản xuất giấy dán tường như chất kết dính đối với các chất màu bề mặt, bột kim loại... Cũng có thể sử dụng magnesium chloride thay cho calcium chloride. Lượng calcium chloride có thể giảm đi nếu sử dụng kết hợp với phèn chua.

Người ta thường sử dụng borax trong các chất kết dính từ tinh bột. Khi thêm borax vào hồ tinh bột, khối hồ trở nên dai và không trét rộng ra được; nhược điểm này có thể khắc phục được nhờ xử lý bằng acid. Tinh bột xử lý với borax được dùng để pha chế các hỗn hợp làm cứng dùng trong giặt là do nó tạo độ bóng tốt hơn khi là (ủi).

Các phương pháp xử lý tinh bột để thu được chất kết dính có các đặc tính khác nhau gồm xử lý bằng kiềm, muối

kiềm, acid, tác nhân oxy hóa, tác nhân trương nở và bổ sung hóa chất.

Như đã nói ở trên, một số hợp chất được thêm vào để tăng cường các đặc tính của hồ. Tác nhân biến đổi được sử dụng tùy theo các đặc tính cần thiết. Để kiểm soát độ đặc, người ta sử dụng borax, methyl cellulose... Để tăng tính kháng nước, có thể cho thêm các thành phần như urea-formaldehyde và nhựa resin. Các tác nhân làm ẩm, xà bông, nhựa, keo protein, mủ cao su được sử dụng để hồ có được khả năng thấm tốt hơn và độ đàn trải tối đa. Các chất hóa dẻo thông dụng như urea, dầu thầu dầu, glycerol, sorbitol, sodium acetate, sodium nitrate, alkali thiocyanate có tác dụng làm biến đổi lớp màng kết dính nhằm cải thiện khả năng biến dạng và độ bền của màng. Tỷ lệ phần trăm chất hóa dẻo bổ sung được điều chỉnh sao cho không xảy ra hiện tượng kết tinh hoặc rỉ nước do xảy ra quá trình tách dầu béo.

Một khó khăn thường gặp với chất kết dính khô dạng bột là hiện tượng vón cục khi thêm nước. Để khắc phục, Jagenberg-Wake đã đề xuất xử lý bột bằng một lượng nhỏ ethylen glycol, sau đó đun nóng đến 80°C . Bột này dễ tan và lượng chất phản ứng cần thiết chỉ khoảng 1%. Nếu một chất độn vô cơ được sử dụng trong chất kết dính, chúng phải được hòa tan trước với nước chứa chút ít xà bông để tránh vón cục.

Urea là một phụ gia quan trọng làm giảm độ nhớt của hồ và nhờ vậy mà hàm lượng chất rắn sử dụng có thể tăng lên. Điều này giúp ngăn chặn hiện tượng giấy bị quần hoặc rách khi keo khô đi.

Ngoài việc làm giảm hiện tượng lắng của hồ, urea cũng có tác dụng làm tăng độ bền kéo của mối nối khi dán. Urea hoạt động như một tác nhân ổn định bằng cách ngăn không

cho chất kết dính lắng xuống, nó cũng làm chậm sự bay hơi ban đầu của nước khỏi keo. Tính chất này là một ưu điểm đối với các loại keo dành cho gỗ dán, gỗ công và ván mỏng. Urea và thiourea có thể hòa tan các kết tủa tạo ra trong phản ứng formaldehyde - tinh bột. Theo sáng chế của Bauer, 5% urea và 5% alkal acetate kim loại đã được sử dụng để ổn định độ ẩm của chất kết dính.

Việc thêm xà bông giúp hồ có các đặc tính kết dính tốt đối với các loại giấy văn phòng. Các chất tẩy rửa giúp làm ẩm các loại vật liệu sử dụng làm giấy bao gói, giấy sấp và các bề mặt láng khó làm ẩm được bằng các chất kết dính thông thường. Các chất hoạt động bề mặt được sử dụng gồm sodium cetyl sulfate và disodium oleyl sulfate. Thêm 2% xà bông sẽ đem lại các đặc tính mong muốn cho hồ dán.

Việc thêm vào các dung môi của dầu nhờn và sáp giúp hồ có thể dán được các loại giấy sấp... Một số thành phần thú vị khác được thêm vào hồ gồm bột ngũ cốc, bột khoai tây và gluten lên men một phần.

Borate cũng được sử dụng để tăng độ ổn định và độ trơn của hồ. Đất sét và bentonite có thể được thêm vào chất kết dính như các chất độn để làm giảm giá thành. Chúng làm tăng lượng chất rắn và ngăn chặn hiện tượng chất kết dính thấm vào lớp nền. Các tác nhân tẩy màu như sodium bisulfite, hydrogen peroxide và sodium perborate cũng giúp giảm hiện tượng ngả màu của hồ khi dán.

Thời gian sử dụng của chất kết dính là một yếu tố quan trọng khác cần phải tính đến. Thời gian sử dụng có thể bị ảnh hưởng bởi vì sinh vật nên các chất chống nấm phải được sử dụng.

Trong số các loại tinh bột biến tính, tinh bột acetate được sử dụng trong sản xuất các loại băng keo do tính linh động, độ bóng cao và khả năng tái làm ẩm. Keo dán chứa tinh bột acetate oxy hóa bằng hypochlorite với 1,5-2,0% nhóm acetyl và 0,3-0,5% nhóm carboxyl có các tính chất tương tự như keo làm từ nguyên liệu động vật. Tinh bột hydroxyl-ethylate được sử dụng trong các chất kết dính như keo dán túi, niêm hộp và keo dán phong bì, keo dán nhãn. Các đặc tính của hồ gồm khả năng giữ nước và tạo màng tốt.

Tinh bột monophosphate trộn với tinh bột tự nhiên (native), borax, sodium hydroxide và nước được sử dụng làm các chất kết dính trong bìa các-tông giúp cải thiện khả năng bảo quản. Các chất có khả năng kết dính nhanh và độ bền liên kết cao được sản xuất bằng cách kết hợp mủ cao su neoprene với tinh bột phosphate (tỷ lệ P 0,01-1,0%). Mủ cao su chứa khoảng 4,2% tinh bột phosphate được sử dụng để kết dính các miếng gỗ, giúp tăng cường đáng kể độ bền chắc. Tinh bột dialdehyde cũng được sử dụng để tạo ra các chất kết dính không thấm nước.

7.4. Ứng dụng trong công nghiệp dextrin

Dextrin là những phân tử polymer của đường D-glucose, có thể hoàn toàn mạch thẳng, phân nhánh ít, nhiều hay mạch vòng. Evans và Wurzburg đã phân loại dextrin thành bốn nhóm dựa trên cách sản xuất ra chúng:

- + Dextrin nhận được nhờ thủy phân bằng enzyme.

- + Schardinger dextrin (cyclodextrin) nhận được nhờ tác dụng của enzyme từ *B. macerans* (sẽ được trình bày trong một phần riêng).

+ Dextrin nhận được bằng cách thủy phân dung dịch tinh bột bằng acid.

+ Dextrin nhận được bằng tác dụng của nhiệt hay rang khô tinh bột với acid (đây là loại dextrin thông dụng nhất và thường được gọi là pyrodextrin).

Dextrin có mặt trên thị trường dưới nhiều dạng: dạng bột có màu sắc thay đổi từ trắng tới vàng hoặc nâu, dạng hạt và dạng hồ (paste). Thông thường dextrin được chia thành dextrin trắng, Canary dextrin và gum British. Các sản phẩm trên nhận được trong các điều kiện sản xuất khác nhau, có những tính chất và ứng dụng khác nhau.

Dextrin trắng được sản xuất bằng cách rang tinh bột ở nhiệt độ thấp với acid. Nó có màu từ trắng tới màu kem, độ tan và độ nhớt cũng ở trong một giới hạn rộng, chứa các mạch polysaccharide phân tử lượng thấp, độ phân nhánh trung bình 3%. Do nhiệt độ quá trình sản xuất cao nên Canary dextrin có màu sẫm hơn, độ tan cao hơn và độ nhớt cũng thấp hơn so với dextrin trắng. Canary dextrin có phân tử lượng trung bình và mức độ phân nhánh cao (20%) do hiện tượng chuyển gốc glucose (trans-glucosidation) và polymer hóa ngược. Gum British do được sản xuất trong điều kiện nhiệt độ cao nhưng không có mặt acid nên các phản ứng đứt gãy các liên kết cũng như hiện tượng trans-glucosidation đều thấp, thời gian phản ứng cũng lâu hơn so với sản xuất hai loại dextrin trắng và Canary dextrin. Gum British có phân tử lượng trung bình và mức độ phân nhánh tương tự Canary dextrin, màu nâu từ nhẹ tới sẫm.

7.4.1. Ứng dụng của dextrin

Do độ nhớt của dextrin thấp hơn nhiều so với tinh bột nên chúng có thể được sử dụng ở nồng độ cao, giúp tạo các

loại màng mau khô với độ bám tốt. Dextrin có tính tan tốt hơn trong nước lạnh, dung dịch ở nồng độ chất khô cao cũng ổn định hơn so với tinh bột nên được sử dụng nhiều hơn trong sản xuất keo dán, đặc biệt trong sản xuất các loại chất kết dính tan một phần hay hoàn toàn.

Công nghiệp chất kết dính là lĩnh vực ứng dụng chính của dextrin. Dextrin được sử dụng làm keo dán phong bì, nhãn chai, các cuộn băng keo, tem thư, hộp các-tông, các chất kết dính dùng trong nhiếp ảnh.

Để chuẩn bị các chất kết dính, dextrin được nấu với nước ở 95°C trong các bình chứa hình trụ đặt thẳng đứng hoặc máng nằm ngang. Các bình chứa này được trang bị cánh khuấy dạng chân vịt hoặc dạng dải băng (ribbon) và thiết bị gia nhiệt. Sau khi chuyển thành dạng hồ, chất kết dính được đóng gói để đưa ra thị trường.

Một lượng lớn các chất phụ gia được thêm vào để mang lại các đặc tính mong muốn cho chất kết dính. Các chất phụ gia này có thể biến đổi tính chất dung dịch hoặc tính chất màng của dextrin. Các tác nhân liên kết như borax, xút ăn da, sodium metaborate làm tăng khả năng gắn kết; ngoài ra, chúng còn tăng độ nhớt, ổn định dung dịch dextrin và cải thiện màu của hồ. Lượng borax thêm vào có thể tới 20% trọng lượng dextrin và hóa chất này được thêm vào trước khi nấu để có được hiệu quả cao nhất. Việc thêm borax vào cũng làm giảm nồng độ tạo gel của dextrin. Hiệu quả sử dụng borax rõ ràng nhất ở nồng độ bổ sung thấp, và khi sử dụng cùng với kiềm, hiệu ứng thu được có thể còn tăng thêm. Sodium hydroxide thường được thêm vào sau khi nấu để tránh hiện tượng giảm độ nhớt xảy ra do sự phân hủy tinh bột bởi kiềm và ngăn chặn sự sẫm màu. Sodium hydroxide sẽ phản ứng với borax tạo thành sodium metaborate. Việc thêm

sodium hydroxide còn làm tăng độ nhớt, tính ổn định và tăng lượng liên kết nhờ chuyển tất cả borax thành metaborate. Tuy nhiên, khi sử dụng sodium hydroxide ở nồng độ lớn hơn 0,5%, hồ thu được lại có độ dính cao quá mức cần thiết.

Nhiều loại hóa chất khác nhau được thêm vào để nhựa hóa màng dextrin và giảm khuynh hướng màng trở nên giòn ở độ ẩm thấp. Có ba dạng hóa chất được sử dụng một cách hữu hiệu trong lĩnh vực này: các chất tạo ra một dung dịch bền (solid solution) với dextrin, các chất làm ẩm giúp kiểm soát độ ẩm của màng và các hóa chất bôi trơn màng. Các phụ gia thuộc nhóm đầu tiên gồm urea, sodium nitrate, dicyandiamide, salicylic acid, thiocyanate, formaldehyde, iodine và muối guanidium. Chúng có tác dụng ổn định dung dịch dextrin, chống lại hiện tượng lắng và cũng làm giảm độ nhớt của dextrin. Trong số các phụ gia này, urea được sử dụng nhiều nhất và lượng được thêm vào trong khoảng 1 đến 10%. Glycerol, ethylene glycol, D-glucose, sorbitol và các hợp chất polyhydroxy khác được coi như là các chất làm ẩm. Chúng hoạt động bằng cách làm cho màng khô chậm, không trở nên giòn và có độ kết dính linh hoạt cần thiết. Thường thì đường được sử dụng cho mục đích này, nhưng glycol và glycerol là các chất làm ẩm tốt hơn vì chúng không làm sẫm màu chỗ kết dính theo thời gian.

Các chất bôi trơn được sử dụng gồm dầu đu đủ, côn, và bông tan. Chúng cung cấp độ linh hoạt cho màng ở tất cả các điều kiện không khí, tuy nhiên cần kiểm soát lượng sử dụng để tránh làm giảm quá mức tác động kết dính của hồ.

Đất sét và bentonite được sử dụng như các chất độn trơ. Các tác nhân tẩy trắng như bisulfite, hydrogen peroxide, sodium và sodium permanganate được sử dụng với các loại dextrin có độ tan cao trong các chất kết dính mà màu sắc là

yếu tố quan trọng. Titanium dioxide cũng có thể được sử dụng để tăng độ trắng.

Các dung môi như toluene, carbon tetrachloride và trichloroethylene có thể được sử dụng để tăng độ dính cho hồ dán các loại giấy xử lý sấp và giấy tấm sấp. Các dung môi này được thêm vào hồ nấu sau khi làm nguội. Các chất bảo quản như formaldehyde hoặc các hydrocarbon chlorinate hóa được sử dụng để tránh sự phát triển của vi sinh vật.

Trong các loại hồ dán không thấm nước, các tác nhân chống hòa tan có thể được sử dụng. Các loại nhựa đông kết nhiệt như urea-formaldehyde và resocinol-formaldehyde tạo độ không thấm nước lớn nhất. Các loại nhựa nhiệt dẻo như poly (vynil aceate) và acrylic có thể trộn dễ dàng với hồ tinh bột, hỗn hợp có thể gia công bằng máy đồng thời hồ thu được có độ không thấm nước khá tốt.

Các chất chống tạo bọt có thể được dùng để giảm sự tạo bọt trong quá trình nấu và trong khi sử dụng các chất kết dính.

7.4.2. Một số ứng dụng tiêu biểu

Niêm hộp: Niêm hộp là quá trình gắn kín các nắp trên và dưới của các hộp được làm từ sợi thủy tinh hay các thùng các-tông. Các chất kết dính cần có khả năng liên kết nhanh và chắc chắn đồng thời có khả năng gia công được trên các thiết bị tốc độ cao. Các dextrin borate hóa bị biến tính hoặc không biến tính bằng kiềm được sử dụng rộng rãi nhất cho mục đích này. Các chất kết dính chứa 30-40% chất rắn và có độ nhớt 1000-3000cP tại 25°C. Loại keo dán này thường được làm từ dextrin trắng có độ tan cao, sodium metaborate, borax và nước. Khi hồ cần có tính không thấm nước, poly (vynil alcohol) có thể được sử dụng.

Dát mỏng (Laminating): Ứng dụng này bao gồm việc gắn kết giấy với giấy hoặc giấy với bìa. Chất kết dính thích hợp cho mục đích này cần có độ thấm thấp và tính không trượt (nonslipping), tạo ra các liên kết chắc chắn và làm giấy không bị quăn. Dextrin trắng nhựa hóa khá phù hợp khi sử dụng cho mục đích này. Công thức do Kennedy và Fisher đưa ra gồm dextrin có độ tan cao, đất sét, urea, borax và nước. Độ nhớt cuối cùng của hồ khoảng 500cP.

Một ứng dụng laminating khác là việc liên kết một lượng lớn các tờ bìa để tạo ra một tấm bìa nhiều lớp. Chất kết dính sử dụng cần có tính không thấm nước, không làm quăn giấy và khả năng dính tốt. Các dạng dextrin khác nhau có thể được sử dụng cho mục đích này, có thể thêm vào 5% đến 25% nhựa urea-formaldehyde hoặc PVA và đất sét. Khi các lá kim loại được cán ép vào giấy hoặc bìa, pH của chất kết dính cần được điều chỉnh về giá trị kiểm để trung hòa tất cả dầu hiện hữu trong lá kim loại.

Cuộn ống (tube winding): Đây là quá trình sản xuất các ống, lon, chai... bằng giấy. Hầu hết các chất kết dính sử dụng cần có khả năng liên kết chắc chắn và hàm lượng chất rắn cao. Chúng có thể được sử dụng ở nhiệt độ 50-60°C để có hàm lượng chất rắn cao hơn. Nhiều công thức chứa dextrin đã được sử dụng cho mục đích này.

Chất kết dính để làm túi: Các túi đa lớp đựng tạp phẩm đang được sử dụng ngày càng nhiều và một lượng rất lớn chất kết dính được sử dụng cho mục đích này. Có hai dạng chất kết dính được sử dụng để nối cạnh và dán đáy. Dạng đầu tiên lâu khô, hàm lượng chất rắn thấp và không thấm, tạo ra một liên kết có độ bền cao khi khô đi. Dextrin trắng có hàm lượng chất rắn 10-20% với độ nhớt dao động từ 1000 đến

4000cP được sử dụng cùng với nhựa nhiệt dẻo và nhựa nhiệt rắn như PVA, acrylate polymer, urea, melamine hoặc resorcinol-formaldehyde để tạo ra một chất kết dính không thấm nước. Muối được bổ sung vào một số công thức để cải thiện tính ổn định của độ nhớt và tăng cường tốc độ khô.

Các loại hồ để kết dính đáy túi có độ nhớt cao hơn so với hồ dùng để kết dính cạnh túi. Nó cũng phải có tính ổn định độ nhớt và khả năng giữ tốt để bảo đảm đáy túi không bị rách ra trước khi mở gói hàng.

Dạng kết dính thứ ba được sử dụng trong các túi đa lớp là chất kết dính chéo (cross paste). Nó liên kết nhiều lớp lại với nhau trước khi hồ dán chính (seam paste) được sử dụng để tạo ra một túi bằng giấy. Chất kết dính chéo có những tính chất tương tự như các loại hồ dán khác nhưng nó không được thấm ra các lớp giấy bên ngoài. Có thể nhận được loại hồ này bằng cách thêm poly (vynil acetate) vào hồ dán không thấm nước thông thường.

Các loại hồ dùng trong thư viện: Loại hồ này đặc trưng bởi độ nhớt cao, cấu trúc mềm mại, màu trắng và vị trung tính. Công thức của hồ gồm tinh bột, dextrin trắng, các chất hóa dẻo (glycerol), chất khử mùi và nước.

Keo dán nhãn chai - Chất kết dính sử dụng trong ứng dụng này cần có khả năng dính tốt vào thủy tinh, có độ nhớt cao, tính ổn định độ nhớt tốt và không bị quánh. Hàm lượng chất rắn của hồ trong khoảng 40-50%, độ nhớt 80.000-150.000cP. Một số loại keo dùng để dán nhãn các chai bia hoặc rượu cần có khả năng giữ được độ bền liên kết ở nhiệt độ thấp khi chai được giữ trong tủ lạnh, đồng thời có thể dễ dàng tan trong nước nóng khi rửa chai để tái sử dụng.

Keo dán phong bì - Có hai loại keo dùng trong sản xuất phong bì, loại dùng để dán các cạnh phong bì lại với nhau và loại để người gửi làm ẩm trước khi dán phong bì lại. Loại thứ nhất cần có hàm lượng chất rắn cao để ngăn không cho keo bị thấm và tránh bị quần giấy. Nó cũng cần có màu sáng, bền và không bị sẫm màu theo thời gian. Hàm lượng chất rắn trong loại keo này nằm trong khoảng 60-70%, độ nhớt 2000-5000cP. Các loại dextrin nhựa hóa thường được sử dụng cho mục đích này.

Loại keo thứ hai cần có khả năng làm ẩm được, nó có độ nhớt ổn định, khô không quá nhanh, không làm quần giấy khi dán, có độ bóng tốt và không làm sẫm màu phong bì. Các loại dextrin có độ hòa tan cao và không vị từ tinh bột sắn thường hay được sử dụng nhất.

Các loại keo dán tem cũng có một số tính chất tương tự như trong, màu sáng và bóng. Hiện tượng quần giấy là một vấn đề thường gặp trong việc ứng dụng loại keo này. Để khắc phục, dextrin có độ hòa tan cao được phân tán trong một dung môi hữu cơ, hỗn hợp có hàm lượng chất rắn 40%, độ nhớt 1000 cP. Sau khi phủ lên nhãn hay tem, dung môi hữu cơ sẽ bay hơi từ từ và tạo nên một màng keo liên tục làm giấy không bị quần.

7.4.3. Các ứng dụng khác

Ngoài ứng dụng trong công nghiệp chất kết dính, dextrin còn được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác. Pyrodextrin được dùng để phủ giấy, nó cần có các tính chất như độ nhớt thấp, khả năng liên kết cao.

Dextrin cũng được sử dụng trong sản xuất các sợi thủy tinh. Khi hỗn hợp nguyên liệu được đùn qua lỗ bằng bạch

kim, dextrin sẽ tạo một lớp màng bao quanh bảo vệ sợi khỏi sự mài mòn.

Trong công nghiệp dệt, người ta dùng dextrin thay cho tinh bột. British gum cũng được sử dụng như chất liên kết trong màu nước, trong các khối khoáng vật, thuốc trừ sâu... Dextrin và British gum còn được dùng như chất làm đặc trong màu in và thuốc nhuộm. Với khả năng tan trong nước lạnh, dextrin được sử dụng như các chất mang đối với các thành phần thực phẩm như chất màu, chất mùi...

Các công ty dược cũng sử dụng dextrin trắng trong các quá trình lên men. Đó là một nguồn polysaccharide tiêu hóa chậm. Johnson và cộng sự đã đăng ký bản quyền việc sử dụng dextrin trong quá trình lên men sinh tổng hợp kháng sinh Neomycin. Dextrin thường có ưu thế hơn so với tinh bột do độ nhớt cao của tinh bột cản trở quá trình khuấy trộn và cấp khí cho môi trường dinh dưỡng.

Tóm lại, với các ứng dụng đa dạng đã và đang được khám phá, vai trò của dextrin cũng như nhu cầu của chúng sẽ ngày càng tăng trong tương lai.

7.5. Tinh bột trong công nghiệp thực phẩm

Một sản phẩm thực phẩm có được người tiêu dùng chấp nhận hay không phụ thuộc rất nhiều vào cấu trúc của nó và tinh bột đóng vai trò quan trọng trong việc tạo cấu trúc (texture) cho nhiều loại thực phẩm. Cấu trúc của thực phẩm được định nghĩa là *“về bề ngoài, cảm giác khi tiếp xúc, độ mềm và cảm giác cuối cùng trong miệng”*. Chức năng của tinh bột thay đổi trong các sản phẩm khác nhau và danh sách các sản phẩm trong đó tinh bột được sử dụng là rất lớn. Tinh bột là nguồn năng lượng rẻ tiền, là thành phần chính, là chất tạo

độ đặc, độ chắc cho nhiều loại sản phẩm. Nó có thể được sử dụng ở dạng tự nhiên hoặc dạng đã hồ hóa. Vai trò, chức năng của tinh bột trong các sản phẩm thực phẩm cũng rất đa dạng. Tinh bột là chất kết dính trong các sản phẩm thịt chế biến và thực phẩm ép dòn. Tinh bột tạo độ đục cho nhân bánh dạng kem (cream filling), tạo độ bóng cho các loại hạt. Nó là tác nhân chảy trong các loại bột dùng để nướng bánh, là chất làm bền bột cho các loại kẹo dẻo và soda, là chất tạo gel trong các loại kẹo gum và thực phẩm mềm dẻo (yieldings). Tinh bột cũng là tác nhân tạo hình trong các sản phẩm thịt và thức ăn cho vật nuôi trong nhà, là chất ổn định trong các sản phẩm đồ uống, dùng để trang trí các món salad, làm đặc các loại nước thịt, nhân bánh và xúp.

Tinh bột mang lại cho thực phẩm các đặc tính về mặt cấu trúc nhờ những thay đổi trong và sau khi nấu. Các yếu tố đóng vai trò quan trọng trong việc xác định cấu trúc của thực phẩm là:

- (a) khả năng hồ hóa của tinh bột
- (b) độ nở và độ nhớt
- (c) độ trong của hồ
- (d) khả năng tạo gel và hiện tượng thoái hóa của tinh bột.

Hồ hóa là hiện tượng xảy ra khi huyền phù tinh bột (hay còn gọi là sữa tinh bột) được gia nhiệt. Phạm vi nhiệt độ - mà khi gia nhiệt vượt quá giới hạn đó, các hạt tinh bột sẽ hồ hóa hoàn toàn - được gọi là nhiệt độ hồ hóa. Bản chất của tinh bột và sự có mặt của các chất khác là những yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ hồ hóa.

Quá trình hồ hóa tinh bột sẽ đi kèm với việc tăng độ nhớt. Tính nhớt là đặc tính cần thiết trong các sản phẩm như xúp, nước thịt đông, nước xốt, nhân bánh và bánh pudding. Tuy nhiên, việc tăng độ nhớt cũng tạo ra các đặc tính quánh, nhầy không mong muốn trong nhiều sản phẩm thực phẩm khác. Các tính chất liên quan đến độ nhớt có thể được cải thiện nhờ những xử lý hay gây biến tính thích hợp trên tinh bột. Hồ hóa cũng làm tăng khả năng tinh bột bị thủy phân bởi hệ enzyme amylase.

Quá trình hồ hóa cũng làm tăng độ trong của hồ tinh bột. Độ trong làm tăng giá trị cảm quan, tăng sự hấp dẫn của sản phẩm thực phẩm. Các loại bánh, mứt trái cây sẽ hấp dẫn, gợi cảm giác ngon miệng hơn khi người sử dụng có thể nhìn thấy nhân trái cây bên trong qua lớp gel trong suốt.

Khi để nguội hồ tinh bột sẽ thu được một cấu trúc mạng lưới không gian gọi là cấu trúc gel. Nếu như cấu trúc gel là cấu trúc cần thiết trong nhiều loại thực phẩm thì hiện tượng thoái hóa – nước bị tách khỏi cấu trúc gel – sẽ làm giảm chất lượng thực phẩm. Ví dụ, khi các sản phẩm nước chấm, xúp, salad... có chứa tinh bột được làm đông lạnh và rã đông, hiện tượng thoái hóa sẽ làm tinh bột bị tách ra, sản phẩm bị phân lớp. Trong nhiều trường hợp, độ bền cấu trúc gel có thể được cải thiện, xu hướng thoái hóa giảm do sử dụng các loại tinh bột sẵn biến tính như tinh bột liên kết ngang. Tinh bột sẵn với vị blank đặc trưng (hương vị dịu, không gắt) còn được sử dụng ở dạng chưa hồ hóa trong các hỗn hợp làm bánh và nhân bánh. Tinh bột sẵn còn được dùng trong sản xuất các loại đường ngọt dùng phổ biến trong công nghệ chế biến thực phẩm như maltodextrin, xi-rô glucose, xi-rô giàu fructose, đường glucose tinh thể, cyclodextrin... Công nghệ sản xuất và

ứng dụng của các loại tinh bột sản biến tính bằng hóa chất và enzyme sẽ được đề cập chi tiết trong các chương sau.

7.6. Các ứng dụng khác của tinh bột

Ngoài các lĩnh vực ứng dụng chính như đã nêu, tinh bột sản còn được sử dụng trong nhiều ngành khác. Tuy mỗi ngành sử dụng một lượng ít tinh bột nhưng tổng lượng tinh bột được dùng cũng khá lớn trong một số ngành tiêu biểu dưới đây.

7.6.1. Trong công nghiệp sản xuất xà bông và chất tẩy rửa

Tinh bột được dùng như chất độn trong xà bông và chất tẩy rửa với nồng độ tối đa 15%. Tinh bột phải có độ bóng cao, độ trắng tốt, không có chlorine và acid, độ ẩm tối đa phải nhỏ hơn 20%. Tinh bột sản có thể được sử dụng cho mục đích này để tạo độ nhớt và màu sắc đồng đều.

7.6.2. Trong giặt là

Tinh bột sản với nhiệt độ hồ hóa thấp được sử dụng khá phổ biến trong giặt là. Tinh bột cũng được sử dụng cùng với các thành phần khác như borax, đất sét và một số chất béo. Tuy nhiên, độ dính của dung dịch tinh bột là một vấn đề cần phải quan tâm.

7.6.3. Trong ngành sản xuất mỹ phẩm

Tinh bột được sử dụng rộng rãi như một chất pha loãng trong nhiều loại phấn. Tinh bột dùng cho mục đích này phải tuyệt đối khô. Lượng tinh bột sử dụng có thể lên đến 50% nhưng việc sử dụng nó phụ thuộc vào yếu tố giá cả khi so sánh với các loại chất độn khác. Một số báo cáo cũng đã đề

cập tới khả năng sử dụng tinh bột sắn và tinh bột sắn biến tính trong sản xuất dầu gội đầu.

7.6.4. Trong ngành sản xuất dược phẩm

Tinh bột được sử dụng rộng rãi trong sản xuất thuốc viên. Nó đóng vai trò vừa là chất bọc bên ngoài vừa là chất liên kết các hoạt chất bên trong thuốc. Tinh bột có trong các viên aspirin; khi viên thuốc được nuốt vào, tinh bột nhanh chóng hấp thụ nước nên trương nở, gây ra sức ép từ bên trong làm phân hủy viên thuốc và giải phóng hoạt chất.

Tinh bột cũng được sử dụng trong một số thuốc trừ sâu dạng bột. Các phức iodine của ether tinh bột cũng được sử dụng như các chất tẩy uế.

7.6.5. Trong nghề làm vườn

Tinh bột thường được sử dụng trong các dung dịch thuốc phun. Nó giúp các chất liệu hòa tan dính vào vùng được xử lý và nằm lại đó ngay cả sau khi môi trường lỏng đã bốc hơi đi. Có thể sử dụng dextrin vàng trong các ứng dụng này.

7.6.6. Trong lĩnh vực chống cháy

Tinh bột được sử dụng để sản xuất nhiều loại vải không cháy. Nó được dùng như một loại hồ để gắn các thành phần chống cháy vào vải.

7.6.7. Trong ngành sản xuất chất nổ

Trong nhiều chất nổ, tinh bột được sử dụng như một chất độn có khả năng cháy. Nó cũng được sử dụng như chất liên kết ở đầu diêm và pháo bông. Ngoài vai trò thay thế cho keo dán đất tiền hơn, tinh bột sắn còn đóng vai trò là chất làm đặc và chất liên kết dễ bị oxy hóa để dẫn tới hiện tượng cháy. Lượng tinh bột thêm vào từ 13 đến 14%.

7.6.8. Trong bùn khoan

Tinh bột oxy hóa được sử dụng như chất phân tán trong bùn khoan. Tinh bột dễ dàng xâm nhập vào hệ thống keo thixotropic giúp cải thiện độ phân tán và tính ổn định nhiệt của bùn khoan. Các tính chất của bùn khoan cũng được cải thiện thêm khi sử dụng tinh bột sẵn kết hợp với borax.

7.6.9. Ứng dụng như các chất làm trắng quang học

Dẫn xuất thu được từ phản ứng của tinh bột với cyanuric acid là một chất làm trắng quang học hiệu quả.

7.6.10. Trong ngành xử lý da thuộc

Tinh bột oxy hóa và sodium isophthallate, tạo ra một hóa chất rất tốt dùng trong xử lý da.

7.6.11. Trong sản xuất các hợp chất polyhydroxy

Ngoài sorbitol, nhiều polyol quan trọng trong công nghiệp được thu nhận từ tinh bột. Một số polyol từ tinh bột có thể phản ứng với ethylene glycol và được sử dụng trong các bọt urethane cứng, trong các chất hoạt động bề mặt và alkyd.

Glycol có thể được sử dụng như chất khởi động để sản xuất polyethylene và bọt polyurethane. Các bọt này có thể bị phân hủy sinh học và đây là tính chất không thể có được ở các hợp chất polyurethane tổng hợp.

7.6.12. Nhựa (plastic) từ tinh bột

Việc sử dụng ngày càng nhiều các loại nhựa plastic đã hướng các nhà khoa học nghĩ đến các nguyên liệu mới không có nguồn gốc từ dầu mỏ. Ngoài ra, vấn đề ô nhiễm môi trường do rác thải plastic khiến cho việc sử dụng nhựa có thể

bị phân hủy sinh học (biodegradable plastic) càng trở nên hấp dẫn. Tinh bột được đánh giá là chất độn trơ trong các loại nhựa PVC và là chất độn phản ứng trong bột urethane cứng. Độ bền kéo của nhựa có thể được duy trì thậm chí khi sử dụng kết hợp với tinh bột ở nồng độ 50%. Loại nhựa này có độ trong khá tốt nhưng độ giãn giảm, chúng cũng có khả năng bị phân hủy bởi vi sinh tốt.

Sử dụng tinh bột để sản xuất các lớp phủ có thể bị phân hủy sinh học dùng trong nông nghiệp (để che phủ, bảo vệ rễ cây mới trồng) là một hướng ứng dụng tiềm năng của tinh bột. Các màng tinh bột poly (vynil alcohol) có thể được sử dụng cho mục đích này. Túi giặt có thể tan trong nước sử dụng một lần trong bệnh viện đã được đưa ra thị trường Mỹ từ năm 1977. Tinh bột có độ tương thích khá tốt với polymer tổng hợp, thậm chí có thể tạo ra các liên kết hóa học. Nhựa tinh bột - urethane chứa các liên kết của tinh bột với resin. Công thức của loại nhựa này gồm 10 đến 60% tinh bột, dầu thầu dầu, di-isocyanate polymer... Sử dụng tinh bột sản biến tính có thể tăng cường các liên kết của tinh bột với polymer. Loại nhựa chứa tinh bột này đã được sử dụng để đóng gói một số loại thuốc trừ sâu hóa học.

7.6.13. Copolymer ghép

Phương pháp này được sử dụng để tạo ra các liên kết hóa học giữa các polymer tự nhiên và tổng hợp. Quá trình này bắt đầu bằng việc tạo một gốc tự do trên mạch tinh bột và sau đó cho gốc này phản ứng với các phân tử có thể trùng hợp được. Các gốc tự do có thể được tạo ra nhờ các tác nhân hóa học hoặc bằng phương pháp chiếu xạ. Một vài ví dụ về các sản phẩm này là tinh bột ghép với polystyrene, poly (methyl methacrylate), poly (methyl acrylate)... Các loại

polymer này chứa 20% tinh bột, có thể ép đùn được và có độ bền kéo tốt. Polymer ghép có nhiều ứng dụng đa dạng: sử dụng như chất làm đặc trong các hệ dung dịch nước, chất keo tụ, chất làm trong trong xử lý nước thải... Polymer “siêu thấm” là một sản phẩm thú vị từ tinh bột và polyacrylonitrile đã được nghiên cứu và sản xuất ở Mỹ. Sản phẩm này có khả năng thấm hút nước gấp nhiều lần trọng lượng của chính nó và hiện đang được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất băng vệ sinh, tã giấy, các tấm cầm dịch sử dụng trong y tế...

7.6.14. Tinh bột xanthide trong cao su

Tinh bột được sử dụng để thay thế cho carbon đen trong chế biến cao su. Tinh bột xanthide cũng được dùng để tạo các hạt siêu nhỏ (microcapsule) chứa các loại thuốc trừ sâu hóa học. Các hạt này có thời gian sử dụng lâu, độ an toàn khi vận chuyển cao hơn và hoạt động như một hệ thống giải phóng chậm. Nhiều nghiên cứu mới trong lĩnh vực này đang hứa hẹn nhiều kết quả tốt đẹp.

Như vậy, chúng ta đã thấy các ứng dụng hết sức đa dạng của tinh bột sản trong các lĩnh vực khác nhau từ thực phẩm đến y tế, từ xử lý nước đến cải thiện đất, từ ứng dụng trong các loại plastic có thể phân hủy sinh học đến các chất nổ và rất nhiều ứng dụng khác.

CHƯƠNG 3

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT TINH BỘT SẮN

Sắn là một trong số các nguồn nguyên liệu giàu tinh bột nhất. Củ sắn chứa đến 30% tinh bột và có rất ít protein, carbohydrate hòa tan và các chất béo. Do đó việc tách tinh bột từ sắn là một qui trình đơn giản, dễ làm và không có nhiều rắc rối như sản xuất tinh bột ngô, tinh bột mì hoặc các dạng tinh bột ngũ cốc khác. Qui trình này có thể được áp dụng ở các hộ gia đình, cũng như ở qui mô sản xuất lớn hoặc nhỏ. Công nghiệp sản xuất tinh bột sắn đủ quan trọng để thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu cũng như các nhà xuất khẩu ở các nước đang phát triển khi ta thấy thực tế là khoảng 85% lượng tinh bột xuất khẩu của các quốc gia này là tinh bột sắn tuy phần tinh bột sắn trong thị phần tinh bột thế giới chỉ chiếm khoảng 8%.

1. SẢN XUẤT TINH BỘT SẮN

Củ sắn phải được chế biến ngay trong vòng 24 giờ kể từ sau khi thu hoạch. Yếu tố quan trọng nhất để sản xuất được tinh bột sắn chất lượng cao là toàn bộ quá trình - từ khi thu hoạch đến khi hoàn tất công đoạn sấy - phải được thực hiện trong thời gian ngắn nhất có thể được do sự hư hỏng bắt đầu xảy ra ngay từ khi ngắt củ và diễn tiến suốt trong quá trình chế biến.

Quá trình sản xuất tinh bột sắn có thể được chia thành các giai đoạn cơ bản như sau:

1. Rửa và gọt vỏ củ để loại bỏ đất dính vào củ và lớp biểu bì bảo vệ.
2. Nạo hoặc nghiền để phá vỡ cấu trúc tế bào, làm vỡ thành tế bào nhằm giải phóng tinh bột thành các hạt riêng biệt và không bị hư hại khỏi các thành phần không tan khác.
3. Sàng hoặc trích ly để phân tách phần bột nhão đã được nghiền nhỏ thành hai phần – phần xơ bỏ đi và phần sữa tinh bột.
4. Tinh sạch và loại bỏ nước để tách các hạt tinh bột rắn khỏi huyền phù của chúng trong nước nhờ lắng đọng hoặc ly tâm.
5. Sấy khô để loại bỏ ẩm từ bánh tinh bột ẩm thu được trong giai đoạn phân tách nhằm giảm độ ẩm từ 34-35% xuống 12-14%.
6. Giai đoạn kết thúc gồm tán bột, sàng và đóng vào bao.

Ở một số nước đang phát triển như Indonesia, Thái Lan, Ấn Độ, việc sản xuất tinh bột sắn được thực hiện dưới ba dạng sau:

Dạng thứ nhất: sản xuất tinh bột sắn ở các hộ gia đình. Công việc được thực hiện hoàn toàn bằng các dụng cụ thủ công thô sơ. Mỗi hộ gia đình có thể sản xuất được 50-60kg tinh bột thô/một người trong một ngày.

Dạng thứ hai: sản xuất tinh bột sắn ở các cơ sở sản xuất nhỏ với công suất từ 50 đến 60 tấn củ mỗi ngày. Công suất nạo đạt hiệu quả cao hơn nhờ sử dụng động cơ sơ cấp khoảng 20 sức ngựa, sử dụng lao động có kỹ năng cao hơn một chút so với sản xuất ở quy mô hộ gia đình.

Dạng thứ ba: sản xuất tinh bột sắn ở các nhà máy có công suất lớn với các thiết bị hiện đại, tự đảm bảo được nguồn cung cấp nguyên liệu ổn định do có các đồn điền của riêng mình. Dạng này chế biến được khoảng trên 100 tấn củ mỗi ngày.

2. QUI MÔ HỘ GIA ĐÌNH - CÁC PHƯƠNG PHÁP THỦ CÔNG ĐỂ TÁCH TINH BỘT

Củ sắn được rửa bằng tay sau đó gọt vỏ bằng dao cầm tay. Tiếp theo chúng được nạo thủ công thành bột nhão trên một bàn nạo, bàn nạo này chỉ là một tấm thiếc hoặc sắt mềm được đục lỗ bằng đinh sao cho có các gờ sắc ở một bên. Sau đó bột nhão được cho vào một tấm vải buộc bốn góc và được rửa mạnh với nước bằng tay. Cuối cùng, xơ được vắt khô còn sữa tinh bột được thu hồi trong một cái xô. Khi các hạt tinh bột đã lắng xuống, người ta gạn phần nước bên trên, phần tinh bột ẩm được bẻ vụn và sấy khô trong một cái khay hoặc trong một cái rổ tre. Ở một số nơi, sữa tinh bột được vắt để loại bỏ nước qua một tấm vải dày hoặc được treo qua đêm để loại bỏ nước nhờ lực trọng trường, sau đó phơi khô phần hạt tinh bột sắn còn lại. Quy trình đơn giản này được sử dụng nhiều ở vùng nông thôn tại các nước trong khu vực nhiệt đới.

3. SẢN XUẤT TINH BỘT SẮN Ở QUI MÔ NHỎ BẰNG CÁC THIẾT BỊ BÁN CƠ GIỚI

3.1. Giai đoạn chuẩn bị

Ở qui mô nhỏ, khi nhân công rẻ và dư thừa, việc rửa và lột vỏ củ được thực hiện thủ công là đủ. Thường thì việc lột vỏ được thực hiện bằng dao thường. Tuy nhiên do công việc

phải được thực hiện càng nhanh càng tốt nên nhiều khi cần rất nhiều lao động. Để sản xuất tinh bột ăn được, lớp vỏ ngoài và lớp vỏ trong (chu bì phụ) phải bỏ đi (nếu không sẽ gây khó khăn trong quá trình nạo và loại bỏ chất bẩn, xơ thô...). Lớp vỏ này thường có độ dày từ 2 đến 3mm, chứa khoảng 50% tinh bột và hầu hết hàm lượng HCN của củ sắn, acid này có thể làm thay đổi màu của tinh bột. Tuy nhiên ở các nhà máy lớn, chỉ có lớp vỏ ngoài cùng là được bỏ đi vì việc thu hồi tinh bột từ vỏ bên trong là có lãi do chúng chiếm từ 8 đến 15% trọng lượng toàn bộ củ.

Ở các cơ sở sản xuất này, thường thì củ chỉ được rửa sau khi bóc vỏ. Một cải tiến đáng kể có thể áp dụng là củ cần được rửa cả trước và sau khi lột vỏ. Trên thực tế, các thí nghiệm cho thấy việc rửa - lột vỏ - rửa có thể giảm hàm lượng tro trong thành phẩm đi một nửa.

3.2. Giai đoạn nạo

Dụng cụ nạo: Nhờ dụng cụ nạo, việc làm rã củ trở nên đơn giản và hiệu quả. Dụng cụ này là một trống gỗ với một trục bằng thép và các đầu cuối bằng gang. Một tấm kim loại đục thủng bằng đinh được kẹp lại xung quanh trống sao cho phần cạnh sắc của các lỗ thủng nhô lên trên bề mặt. Trống quay trong một hộp máy có gắn phễu ở trên đỉnh để nạp nguyên liệu là các củ sắn đã được lột vỏ và rửa sạch, hộp máy cũng có một tấm kim loại đục thủng được đặt ở đáy, thông qua tấm này bột nhão được nạo sẽ chảy qua để đổ vào xô chứa bên dưới. Một lượng nước nhỏ được cho chảy vào dụng cụ nạo một cách liên tục. Lực để quay dụng cụ nạo và để lách sàng thường do một động cơ điện cung cấp thông qua một trục và các dây cua-roa được bố trí theo yêu cầu.

Tấm nạo đục lỗ không đắt tiền nhưng cũng không hiệu quả lắm, phải thường xuyên thay mới do chúng rất nhanh bị mòn. Do lượng tinh bột không thể được giải phóng hoàn toàn chỉ qua một quá trình nạo đơn lẻ, thậm chí với các thiết bị nạo hiệu quả nên bột nhão thường phải đưa qua nạo lại lần thứ hai.

Hiệu quả nạo: Khi bị tì vào các các chỗ nhô ra sắc bén của bề mặt dụng cụ nạo, các vách tế bào bị rách và tất cả thân củ được chuyển thành dạng bột mịn, trong đó hầu hết (chứ không phải là tất cả) các hạt tinh bột được giải phóng ra. Phần trăm tinh bột được giải phóng ra khi nạo được gọi là hiệu quả nạo (R). Chỉ số này có thể đạt từ 70 đến 90% sau một lần nạo. Hiệu quả nạo có thể được đánh giá trực tiếp bằng cách rửa sạch một mẫu bột nhão thu được từ dụng cụ nạo của nhà máy trên sàng 260 *mesh* (*mắt*), sau đó tách tinh bột nhờ một hệ thống lọc và cân nó sau khi đã sấy khô rồi chia phần này cho tổng hàm lượng tinh bột của bột nhão.

3.3. Giai đoạn sàng

Sau khi nạo, bột nhão từ xô hứng được bơm vào một dãy các sàng rung phẳng, đặt hơi nghiêng với kích thước mắt lưới nhỏ. Thường thì người ta sử dụng ba loại sàng 80, 150 và 260 *mesh*. Sàng đầu tiên giữ lại các sợi thô và các hạt mịn khác. Một dòng nước nhỏ được xịt liên tục để giúp sự phân tách các hạt tinh bột khỏi khối xơ được dễ dàng và giữ cho các mắt sàng được sạch. Các hạt tinh bột được nước mang đi và lắng xuống đáy bể nhờ trọng lực. Đôi khi người ta rửa thủ công một lần cuối qua một sàng 300 *mesh*. Các mắt sàng thường được làm bằng nylon, phosphorus đồng hay inox. Phần bã còn lại trên sàng được coi là sản phẩm phụ của công nghiệp sản xuất tinh bột sắn. Nó chiếm khoảng 10% trọng lượng củ và

gồm 56,0% tinh bột, 35,9% xơ, 5,3% protein, 2,7% tro và 0,1% chất béo tính theo chất khô. Bã sắn ẩm (75–80% độ ẩm) có thể được bán cho những cơ sở chăn nuôi xung quanh nhà máy để sử dụng ngay làm thức ăn gia súc hoặc phơi khô để bảo quản được trong thời gian dài hơn.

3.4. Giai đoạn khử nước

Bể lắng: Theo cách cổ xưa nhất, người ta để lắng tinh bột khoảng 8 giờ trong bể chứa có các lối thoát nhánh được chốt ở các độ cao khác nhau. Sau khi tinh bột lắng xuống đáy bể, phần dịch nổi bên trên được cho chảy đi. Để tách nước khỏi tinh bột, người ta thường sử dụng một số bể nối tiếp nhau. Kích thước và số lượng bể được xác định bởi qui mô và sự thuận tiện trong quá trình sản xuất.

Lớp trên của bánh tinh bột đã lắng có màu xanh hơi vàng và chứa nhiều tạp chất nên người ta thường bỏ đi. Trong hầu hết các trường hợp, hai lần lắng là đủ để thu được lượng tinh bột có độ tinh sạch chấp nhận được. Ở Ấn Độ, thậm chí lượng tinh bột trong phần nước nổi tích tụ lại trong bể lắng cuối cùng cũng được thu hoạch sau vài ngày. Sản phẩm này được gọi là “azhukkumavu”, nghĩa là tinh bột xám hoặc bẩn.

Bàn lắng: Quá trình lắng nhờ trọng lực cũng có thể được thực hiện trong một qui trình bán liên tục trên các bàn lắng. Bàn lắng này là một hệ thống gồm các mương hoặc máng liên tiếp nhau với chiều rộng khoảng 40 đến 50cm, sâu 20 đến 30cm và dài 30 đến 100m. Huyền phù tinh bột được cho chảy rất chậm dọc theo các máng nông được đặt hơi nghiêng. Khi một lượng đủ tinh bột lắng ở đáy mương, dòng sữa tinh bột được tạm ngưng và tinh bột được lấy ra bằng tay.

Khi tách tinh bột sắn bằng hệ thống bàn lắng, thời gian tiếp xúc giữa phần dịch bên trên (nước chứa hợp chất carbohydrate hòa tan và nitrogen, đôi khi được gọi là latex) và tinh bột giảm đáng kể. Tinh bột lắng tại các vị trí khác nhau của bàn được phân biệt theo độ tinh sạch và kích thước hạt. Đầu cao hơn của máng sẽ chứa các hạt tinh bột lớn hơn và rất ít protein cũng như các tạp chất khác. Điều này cho phép nhà sản xuất đồng thời sản xuất ít nhất hai loại tinh bột mà không phải tốn thêm chi phí. Huyền phù tinh bột sắn trong giai đoạn này có hàm lượng chất rắn khá cao - khoảng 250g/l.

Tác động của dịch nước nổi bên trên: Chất lượng của tinh bột thu được phụ thuộc rất nhiều vào hiệu suất tổng thể của tất cả các giai đoạn phân tách tinh bột khỏi các tạp chất hòa tan. Như đã nói ở trên, toàn bộ quá trình chế biến tinh bột sắn phải được thực hiện trong thời gian càng ngắn càng tốt và điều đó đặc biệt quan trọng đối với giai đoạn phân tách tinh bột tự do khỏi dịch huyền phù của nó. Do các biến đổi hóa học xảy ra hết sức nhanh chóng trong môi trường nước và việc tạo ra các hợp chất (complex) rất bền giữa tinh bột và protein, tinh bột và chất béo... sẽ dẫn tới kết quả là hầu như không thể thu được tinh bột có độ tinh sạch cao.

Trong giai đoạn tiếp theo, các vi sinh vật bắt đầu phát triển và cuối cùng quá trình lên men xảy ra mạnh trong môi trường dịch nước nổi chứa nhiều đường và các chất hòa tan. Cồn và acid là sản phẩm chính được tạo ra, trong đó acid butyric có biểu hiện rõ rệt nhất do mùi đặc trưng của nó. Tình trạng này xảy ra nhiều ở các nhà máy nhỏ ở nông thôn. Tương tự như các thay đổi hóa lý trước đó, những thay đổi

sinh hóa này cũng ảnh hưởng không tốt đến chất lượng của tinh bột thành phẩm.

Ảnh hưởng của kích thước hạt lên quá trình lắng:

Một hạt hình cầu lơ lửng trong môi trường lỏng dưới tác động của lực trọng trường sẽ chuyển động với một vận tốc không đổi (còn được gọi là vận tốc cuối) và theo định luật Stoke được tính như sau:

$$U_t = \frac{g D_p^2 (f_p - f)}{18 \eta * 10^8}$$

trong đó U_t : tốc độ của hạt (cm/s)

D_p : đường kính hạt (cm)

f_p : khối lượng riêng của hạt (g/cm³)

f : khối lượng riêng của môi trường (g/cm³)

η : độ nhớt của môi trường (Poise)

g : gia tốc trọng trường (cm/s²)

Trong sữa tinh bột sắn, các hạt hình cầu nằm trong một môi trường có độ nhớt không khác nhiều so với độ nhớt của nước, tốc độ lắng sẽ phụ thuộc chủ yếu vào đường kính của hạt.

Kích thước của các hạt tinh bột sắn không hoàn toàn giống hệt nhau, đường kính của chúng dao động từ 5 đến 25 μm . Do đó, trong các bể lắng nối tiếp nhau, hiện tượng phân tách các hạt xảy ra tùy thuộc vào kích thước của chúng và các hạt lớn sẽ có tốc độ lắng cao hơn. Quá trình lắng cũng phụ thuộc vào chiều cao của bể và các lớp thấp hơn trong bể sẽ chứa các hạt có kích thước lớn được lắng xuống trong các giai đoạn đầu tiên, trong khi các lớp bên trên sẽ chứa các hạt có kích thước nhỏ hơn.

Ở các bàn lắng, quá trình phân tách các hạt theo kích thước cũng xảy ra tương tự, phụ thuộc vào khoảng cách từ đầu bàn lắng tới vị trí lắng mà ta thu được các hạt có kích thước khác nhau. Hiện nay, các thiết bị phân tách ly tâm trong hệ thống thiết bị sản xuất tinh bột sẵn hiện đại lại tạo ra một hỗn hợp đồng đều chứa các hạt với tất cả các kích thước khác nhau trong huyền phù sữa tinh bột.

Tác động của hóa chất: Trong quá trình lắng, độ chặt và độ chắc của lớp tinh bột đã lắng là rất quan trọng. Tổn thất tinh bột xảy ra trong khi xả lớp nước bề mặt sẽ giảm vì tinh bột lắng thành một bánh cứng. Độ chặt và thể tích phần tinh bột lắng phụ thuộc rất nhiều vào sự hiện diện của các tạp chất như xơ chẳng hạn. Chúng thường làm chất lắng mềm hơn. Một số hóa chất có thể được sử dụng để cải thiện độ chắc của chất lắng. Xử lý acid huyền phù tinh bột sẵn có thể làm tốc độ lắng nhanh hơn và chất lắng chặt hơn. Trong khi đó, xử lý bằng kiềm có hiệu ứng ngược lại. Tuy nhiên, cần phải nhấn mạnh rằng nếu điều kiện làm việc sạch sẽ và đảm bảo thì việc sử dụng thêm chất phụ gia là không cần thiết.

Acid sulfuric được bổ sung như một phụ gia làm tăng tốc độ lắng và tạo ra một chất lắng trắng hơn. Tác động của nó lên chất lắng là khá rõ ràng khi sử dụng ở nồng độ $>0,001\text{ml}$ (acid đậm đặc tỉ trọng 1,84) trên một lít sữa tinh bột 2°Brix .

Sulfur dioxide thường được thêm vào khi lắng huyền phù các loại tinh bột ngũ cốc, tuy nhiên tác dụng của nó trong chế biến tinh bột sẵn vẫn còn chưa rõ ràng. Hóa chất này kiểm soát hoạt động của các vi sinh vật và enzyme, tuy nhiên nó cũng có thể làm giảm độ nhớt của sản phẩm. Sulfur dioxide cũng là một tác nhân làm trắng nhưng màu trắng có được bằng cách này nhanh bị phai.

Phèn hoặc sulfat nhôm cũng có thể hiện diện trong sữa tinh bột khi chúng được dùng quá liều trong quá trình xử lý nước. Nó có một tác động có lợi đối với chất lắng. Bổ sung 0,1g/l hóa chất này vào sữa tinh bột 2^oBrix có thể làm tăng độ nhớt của sản phẩm lên khoảng 50%.

Chlorine ở dạng nguyên tử, chloride hoặc hypochloride có tác dụng làm tăng đáng kể độ nhớt của sản phẩm với điều kiện nồng độ sử dụng ở mức dưới 1mg/l sữa tinh bột. Ở nồng độ này, chất lắng thu được rất chặt và trắng nhưng khi sử dụng ở nồng độ cao hơn 50mg/l sẽ tạo ra chất lắng rất mềm và mất màu cùng với sự sụt giảm độ nhớt của sản phẩm.

3.5. Giai đoạn sấy khô

Sau khi tách nước tự do bằng phương pháp lắng, ta thu được một bánh tinh bột sắn có độ ẩm 35-40%. Thường thì bánh tinh bột được bẻ thành những mảnh nhỏ (1-3cm) và trải rộng thành từng lớp mỏng (ít hơn 3cm) trên các khu vực rộng để phơi khô. Tinh bột sắn được phơi trên các sân bê tông hoặc khay gỗ đặt cách mặt đất khoảng 1m để cho không khí lưu thông. Việc sấy khô thường kéo dài từ 24 đến 120 giờ. Trong khoảng thời gian này, thường xuất hiện các “vết ố” do bụi bẩn làm giảm độ trắng của tinh bột. Tuy nhiên, một ưu điểm quan trọng của việc phơi khô dưới ánh sáng mặt trời là hoạt động tẩy trắng của các tia cực tím. Tinh bột sắn thô được coi là đủ khô khi các mảnh tinh bột quá cứng để có thể bẻ được bằng tay và độ ẩm nằm trong khoảng 15-20%.

Tại Malaysia và các nơi khác ở vùng Viễn Đông, các lò sấy hay còn được gọi là “sàn sấy” được sử dụng để sấy khô tinh bột sắn. Các sàn sấy bằng xi-măng có độ dài khoảng 30-40m, chiều rộng 3-5m chứa một ống nung bằng gạch được bọc bằng sắt mạ hoặc đồng, trong đó người ta đốt gỗ để tạo

nhệt. Tuy nhiên phải kiểm soát quá trình nung ở mức vừa đủ để duy trì nhiệt độ bề mặt dưới điểm hồ hóa của tinh bột.

Các khay sấy hay buồng sấy cũng được sử dụng để sấy tinh bột sẵn ở các nhà máy có qui mô vừa và nhỏ sản xuất một lượng hạn chế tinh bột. Chất lượng của tinh bột được cải thiện với độ tro thấp hơn từ 0,20 đến 0,14% nhờ cơ khí hóa quá trình sấy (50°C trong 6 giờ).

Sau khi sấy, các mảnh tinh bột sẵn được nghiền thành bột nhờ một máy nghiền hay máy tán, sau đó người ta sàng khô. Các sàng quay từ 100 đến 200 *mesh* được sử dụng ở giai đoạn này để loại bỏ các hạt ngoại lai, đảm bảo sản phẩm không bị vón cục và có kích thước đồng đều. Cuối cùng là đóng bao thành phẩm.

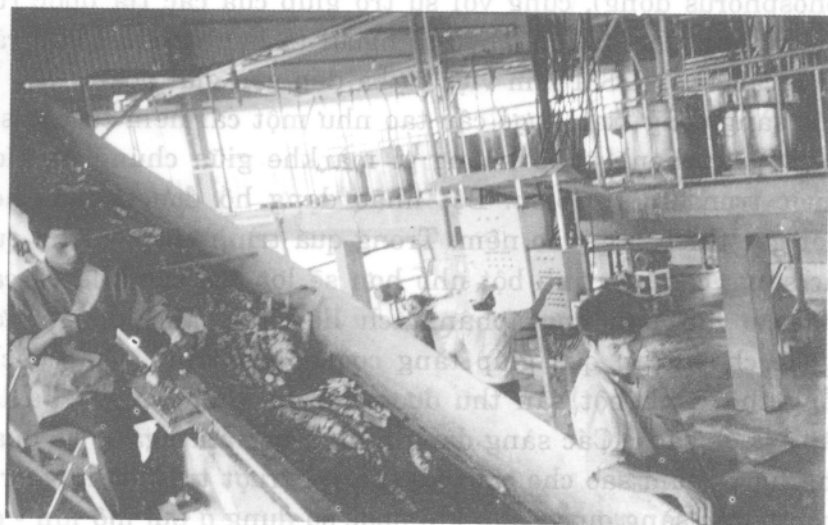
Các vấn đề kỹ thuật chủ yếu liên quan đến công nghiệp tinh bột sẵn ở Ấn Độ và một số nước Đông Nam Á là lượng nước tiêu thụ nhiều, cần nhiều diện tích, thời gian sản xuất lâu và việc sấy khô phụ thuộc vào thời tiết nên ảnh hưởng lớn đến chất lượng sản phẩm.

4. CÁC PHƯƠNG PHÁP HIỆN ĐẠI ĐỂ TÁCH TINH BỘT SẴN

Ở các nhà máy lớn, củ được lột vỏ và rửa bằng máy. Máy rửa là một trống có đục lỗ được nhúng một phần trong bể nước. Củ được đẩy về phía trước nhờ các cánh khuấy hoặc một chổi hình xoắn ốc được gắn vào cần xoay trung tâm. Một dòng nước ngược được cho chảy qua bể để đảm bảo việc loại bỏ chất bẩn được liên tục. Trong một số thiết kế, nước với áp suất cao được xịt từ các đầu phun vào củ. Việc lột vỏ được thực hiện cùng lúc trong máy rửa. Hoạt động kết hợp của các dòng nước áp suất cao, sự cọ xát của củ vào vách trống và vào nhau giúp loại bỏ hầu hết lớp vỏ.



Hình 8: Xe xúc đồ củ ở bãi vào phễu củ có máy gần



Hình 9: Băng tải vận chuyển sản củ tươi (đã chà rửa) đến hệ thống máy băm và máy mài/nạo củ.

Thiết bị nạo răng cửa thường được sử dụng trong qui trình sản xuất hiện đại gồm một trống quay đường kính từ 40 đến 50cm, độ dài 30 đến 50cm với các lưỡi dao răng cửa được bố trí dọc trên các rãnh được khắc xung quanh chu vi của trống. Các lưỡi dao có từ 8 đến 10 răng cửa trên một cm và được đặt cách xa nhau từ 6 đến 10mm, cao hơn bề mặt khoảng 1mm. Tốc độ quay tối ưu của trống là 1000vòng/phút. Trong nhiều nhà máy, lớp bột nhão thô còn lại trên sàng lắc đầu tiên được gom lại trong máy nạo thứ cấp với các lưỡi dao nhỏ hơn và có nhiều răng hơn (10-12 răng/cm), rồi được sàng lại. Hiệu suất nạo đạt khoảng 85% sau lần nạo đầu tiên, hiệu suất nạo tổng thể tăng lên 90% sau khi nạo thứ cấp.

Các sàng lắc có thể được sử dụng ở nhà máy sản xuất qui mô lớn, bột thu được có độ mịn tăng dần khi lần lượt đi qua các sàng có kích thước tương ứng 80, 150, 260 mesh (phosphorus đồng), cùng với sự trợ giúp của các tia nước rửa nhẹ nhàng. Tuy nhiên, thực tế người ta hay sử dụng các rây hoặc các sàng DSM làm việc từ ba đến sáu giai đoạn. Rây là một sàng cong tinh được cấu tạo như một cái nệm từ các sợi thép hoặc thanh thép không gỉ mà khe giữa chúng có kích thước trung bình 75 μ m. Bột nhão dạng hồ được phun theo một góc thích hợp vào nệm. Trong quá trình chảy xuống qua các sàng, các hạt tinh bột nhỏ hơn sẽ lọt qua các khe và các chất xơ lớn hơn được phân tách liên tục. Một dòng nước ngược chảy tràn qua giúp tăng cường quá trình phân tách, đồng thời tinh bột sản thu được sau đó không phải rửa lại bằng nước sạch. Các sàng dạng hình nón nằm ngang sẽ quay nhờ lực ly tâm sao cho chất xơ còn lại trượt trên sàng và rơi xuống. Các sàng quay - đôi khi được sử dụng ở qui mô lớn - có thể hoạt động theo từng đợt hoặc liên tục.

Sau khi được tách khỏi xơ, tinh bột cần phải được khử nước. Việc khử nước thường được thực hiện bằng thiết bị lọc chân không hoặc thiết bị ly tâm. Thiết bị lọc chân không gồm một xi-lanh rỗng nằm ngang được đục lỗ và được bọc vải. Xi-lanh được nhúng một phần trong máng chứa huyền phù tinh bột và quay với tốc độ chậm. Lực hút chân không bên trong xi-lanh sẽ hút nước trong khi tinh bột dính vào vải và được bóc ra liên tục.

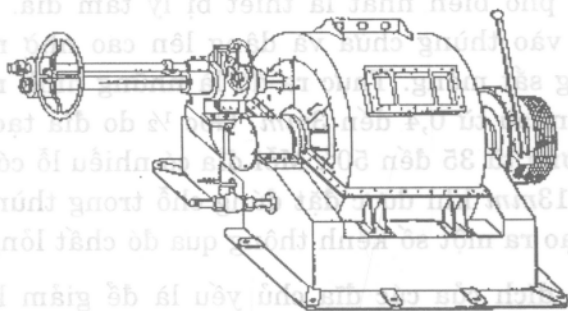
Các máy ly tâm với nhiều thiết kế đa dạng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất tinh bột. Dạng ly tâm lắng phổ biến nhất là thiết bị ly tâm đĩa. Nguyên liệu được cấp vào thùng chứa và dâng lên cao nhờ một cụm các "đĩa" bằng sắt mỏng. Thực ra đó là những hình nón cụt được đặt cách nhau từ 0,4 đến 3mm. Góc $\frac{1}{2}$ do đĩa tạo ra với trục đứng thường từ 35 đến 50°. Mỗi đĩa có nhiều lỗ có đường kính từ 6 đến 13mm khi được đặt đúng chỗ trong thùng chứa. Các đĩa này tạo ra một số kênh thông qua đó chất lỏng dâng lên.

Mục đích của các đĩa chủ yếu là để giảm khoảng cách lắng bằng cách chia chất lỏng thành nhiều lớp. Một khi các hạt rắn chạm đến mặt dưới của các đĩa, nó bị loại bỏ khỏi chất lỏng. Nó tiếp tục chuyển động ra phía ngoài cho đến khi bị lắng trên thành ngoài của thùng chứa. Phần nước trong (dịch củ, chứa protein và một số tạp chất khác) sẽ chảy ra khỏi thùng chứa qua các cổng xả tràn. Các chất rắn tích tụ có thể được lấy đi thường xuyên bằng tay sau khi dừng và tháo máy.

Thiết bị ly tâm có gắn vòi (nuzzle) là cải tiến quan trọng nhất của máy ly tâm đĩa được sử dụng trong công nghiệp sản xuất tinh bột sắn. Thiết bị này giúp thu được các chất rắn thông qua xả liên tục. Chu vi của thùng chứa được

gắn các vôi, số lượng từ 6 đến 12 và kích thước từ 0,8 đến 2mm. Sữa tinh bột loãng được cô đặc với tốc độ $70m^3/giờ$ đến khi nồng độ tinh bột đạt $270g/l$, thất thoát tinh bột trong phần nước trong chỉ ở mức từ 1–2g/l.

Một dạng thiết bị ly tâm khác (peeler centrifuge) hoạt động trên một trục ngang với một con dao thủy lực có tác dụng gạt đi lượng tinh bột được phân tách sau khi xả phần nước trong và nước rửa. Các máy ly tâm này được sử dụng để loại nước trong quá trình tách tinh bột sắn.

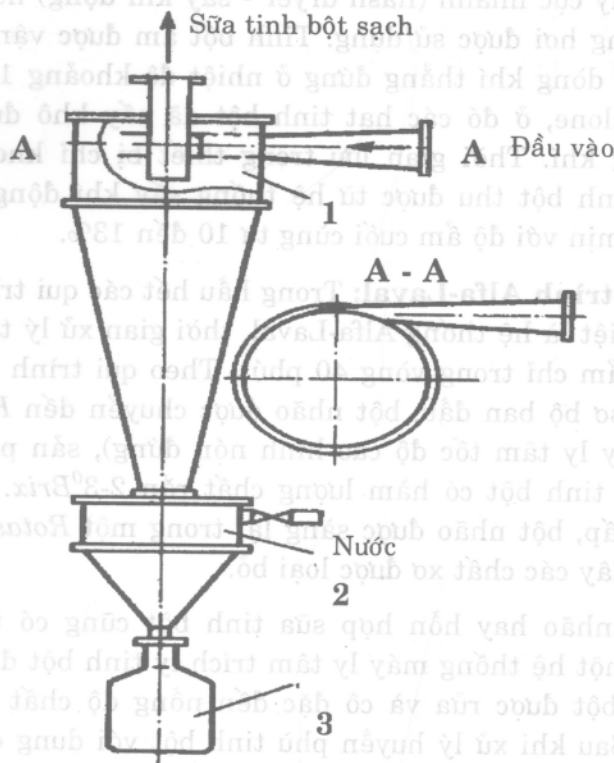


Hình 6: Thiết bị ly tâm tách nước dùng trong

sản xuất tinh bột

(1,5 tấn tinh bột sắn khô/giờ)

Trong trường hợp huyền phù tinh bột thu được sau giai đoạn sàng quá loãng, cần cô đặc trước bằng phương pháp lắng nhờ trọng lực hoặc sử dụng thiết bị xoáy thủy lực (hydrocyclone) để giảm thể tích và kích thước của thiết bị cuối cùng. Các thiết bị phân tách cơ khí có ưu điểm là chắc chắn và gọn gàng, thời gian hoạt động ngắn và diện tích sàn cần thiết để đặt máy nhỏ.



Hình 7: Thiết bị tách cát - Sand Hydrocyclone

(Được sử dụng để tách cát, bùn đất, tạp chất khỏi huyền phù tinh bột sau giai đoạn sàng và cũng có tác dụng cô đặc một phần sữa tinh bột)

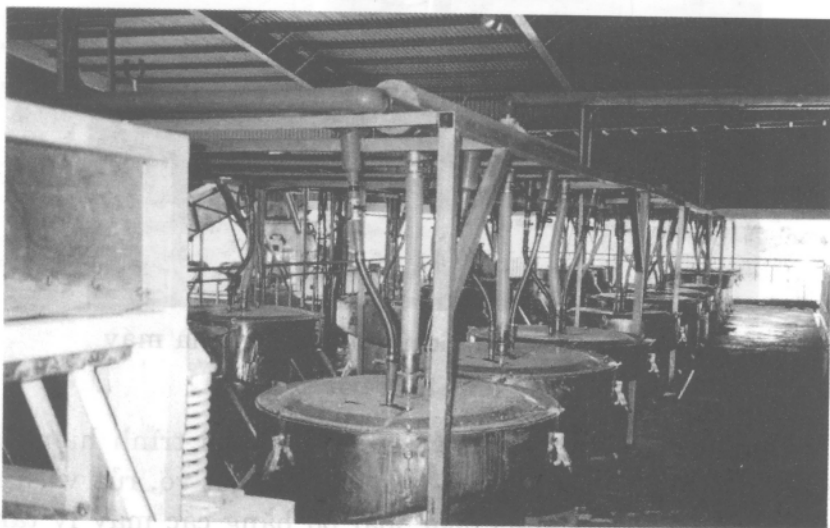
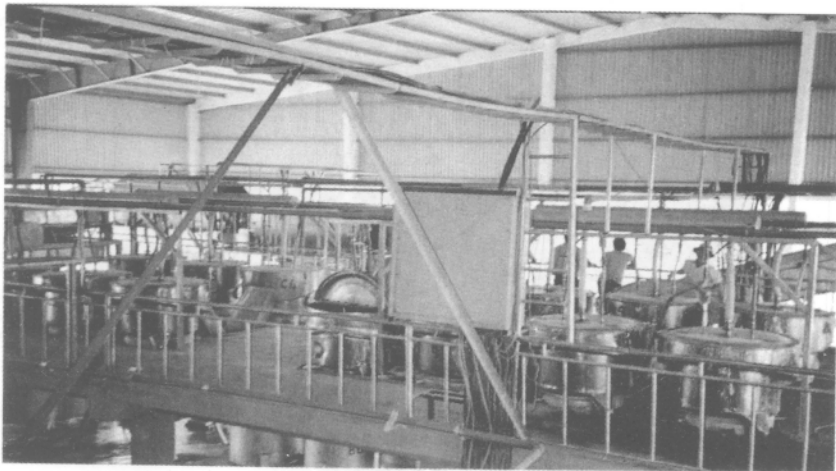
1- Xoáy thủy lực; 2- Thùng xoáy; 3- Bộ phận thu cát, tạp chất

Để tăng tốc độ quá trình sấy và giảm bớt sự phụ thuộc vào điều kiện thời tiết, người ta sử dụng các thiết bị sấy dạng khay, thiết bị sấy quay, thiết bị sấy băng tải hay lò sấy. Trong các nhà máy có qui mô lớn nhất, ta có thể thấy các

thiết bị sấy cực nhanh (flash dryer - sấy khí động) hoặc thiết bị sấy bằng hơi được sử dụng. Tinh bột ẩm được vận chuyển trong một dòng khí thẳng đứng ở nhiệt độ khoảng 150°C tới bộ lọc cyclone, ở đó các hạt tinh bột đã sấy khô được tách khỏi dòng khí. Thời gian lưu trong thiết bị chỉ khoảng vài giây và tinh bột thu được từ hệ thống sấy khí động này có dạng bột mịn với độ ẩm cuối cùng từ 10 đến 13%.

Qui trình Alfa-Laval: Trong hầu hết các qui trình hiện đại, đặc biệt là hệ thống Alfa-Laval, thời gian xử lý từ củ đến thành phẩm chỉ trong vòng 40 phút. Theo qui trình này, sau các bước sơ bộ ban đầu, bột nhão được chuyển đến *Rotasieve* (sàng quay ly tâm tốc độ cao hình nón đứng), sản phẩm của nó là sữa tinh bột có hàm lượng chất rắn $2\text{-}3^{\circ}\text{Brix}$. Sau khi nạo thứ cấp, bột nhão được sàng lại trong một *Rotasieve* thứ hai và ở đây các chất xơ được loại bỏ.

Bột nhão hay hỗn hợp sữa tinh bột cũng có thể được nạp vào một hệ thống máy ly tâm trích ly tinh bột để loại bỏ xơ. Tinh bột được rửa và cô đặc đến nồng độ chất khô $11\text{-}12^{\circ}\text{Brix}$. Sau khi xử lý huyền phù tinh bột với dung dịch acid sulfuric 0,2% ở nồng độ khoảng 6ml/kg chất khô, sữa tinh bột sẵn được đưa đến một máy ly tâm khác để rửa lại lần thứ hai và cô đặc đến 19°Brix . Từ máy ly tâm này, tinh bột được chuyển sang thiết bị ly tâm tinh sạch, khi đó các chất bẩn được hút đi và tinh bột được rửa, cô đặc tới $18\text{-}20^{\circ}\text{Brix}$ và xả vào bể chứa. Từ bể chứa tinh bột được nạp vào thiết bị lọc chân không hoặc thiết bị ly tâm tách nước. Bánh tinh bột ẩm từ một trong các thiết bị này được sấy khô trong hệ thống sấy khí động.



Hình 10: Hệ thống thiết bị ly tâm trích ly tinh bột (để loại bỏ xơ, rửa và làm sạch tinh bột)

Trong qui trình này, nhờ tận dụng nước rửa mà nhu cầu nước cho sản xuất có thể giảm xuống $32 \text{ m}^3/\text{tấn}$ tinh bột. Nước rửa cuối cùng có thể được dùng để tưới thông qua các kênh thủy lợi để cung cấp một số dưỡng chất cho đất.

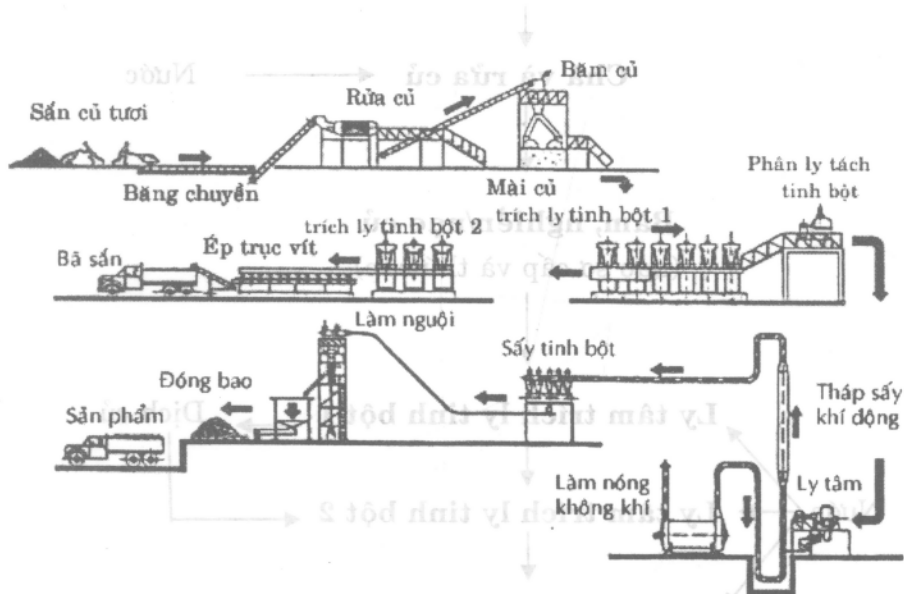


Hình 11: Tháp sấy khí động trong nhà máy sản xuất tinh bột sắn

Qui trình Dorr-Oliver: Trong một qui trình hiện đại khác - hệ thống Dorr-Oliver - sắn sau khi gọt vỏ, rửa và nạo, phần dịch củ (fruitwater) được loại bỏ bằng các máy ly tâm. Việc loại bỏ dịch củ ngay trong giai đoạn đầu tiên giúp tăng cường chất lượng cho sản phẩm tinh bột sắn. Phần xơ được loại bỏ nhờ một thiết bị gồm các sàng DSM, thường có ba hoặc bốn sàng tùy theo khả năng kinh tế của nhà sản xuất. Bã sắn thu được sau giai đoạn sàng cuối cùng có hàm lượng chất khô khoảng 35 - 40g/l.

Tùy vào tình hình cụ thể ở nơi sản xuất, bã thải này có thể được khử nước trong các máy ép bản mỏng hoặc ép khung bản, hoặc được dùng như thức ăn gia súc hoặc phân bón. Sau khi sàng, sữa tinh bột thô được loại bỏ sạn, cô đặc và tinh sạch trong một hệ thống rửa ngược dòng *Dorrelone* với một lượng nước nhỏ (3kg nước sạch cho mỗi kg tinh bột khô). Sau đó, tinh bột được cô đặc lần cuối trong thiết bị cô quay chân không và được sấy khô trong hệ thống sấy khí động.

Dưới đây là sơ đồ tổng quát quy trình công nghệ, dây chuyền sản xuất và tiêu chuẩn một số sản phẩm tinh bột sắn được sản xuất tại Thái Lan và Việt Nam.



Hình 12: Dây chuyền thiết bị sản xuất tinh bột sắn

Với quy trình công nghệ này, nhà máy tinh bột sắn chế biến mỗi ngày từ 250 đến 300 tấn củ tươi sẽ sử dụng một lượng nước cứng khoảng $2000m^3/ngày$, trong đó ít nhất 75% có thể tái sử dụng và lượng nước mềm sử dụng là 700 đến $750m^3/ngày$.

Sơ đồ 3: Sơ đồ tổng quát quy trình công nghệ sản xuất tinh bột sắn

NGUYÊN LIỆU

(Củ tươi được đưa vào thùng phễu bằng xe nâng)

Chà và rửa củ

Nước

Băm, nghiền/nạo củ

(nạo sơ cấp và thứ cấp)

Ly tâm trích ly tinh bột 1

Dịch củ

Nước

Ly tâm trích ly tinh bột 2

Ly tâm trích ly tinh bột 3

Bã sắn (xơ)

làm thức ăn gia súc

SỮA TINH BỘT SẴN

SỮA TINH BỘT SẴN



Phân ly tách tinh bột
(loại bỏ dịch củ, protein)



Cô đặc để thu bột có
độ ẩm 35-40%



Sấy khí động ← Cấp nhiệt (lò đốt sử dụng dầu FO)



Làm nguội ← Không khí



Rây mịn



Đóng bao



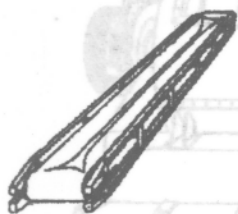
SẢN PHẨM

Bảng 5: Tiêu chuẩn chất lượng của tinh bột sắn

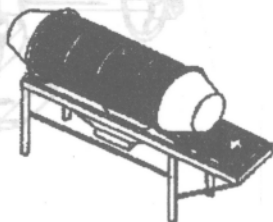
Chất lượng	Mức chất lượng			
	Hảo hạng	Loại 1	Loại 2	Loại 3
Độ ẩm, không quá (%)	12,5	13	14	14
Hàm lượng tinh bột tính theo chất khô, không thấp hơn (%)	97,5	97,5	96	96
Hàm lượng tro, không quá (%)	0,10	0,15	0,3	0,5
Hàm lượng protein tính theo chất khô, không quá (%)	0,2	0,3	0,3	0,3
Hàm lượng xơ (của 50g bột), không quá (%)	0,1	0,2	0,5	1,0
pH	4,5-7	4,5-7	3,5-7	3,5-7
Tổng chất rắn thu được sau khi lọc qua màng kích thước $150\mu m$, không quá (%)	1	1	3	3
Độ nhớt (BU)	700	500	400	350
Độ trắng (%)	96,5	94	90	88

Một số thiết bị trong dây chuyền sản xuất tinh bột sắn được trình bày sau đây.

MỘT SỐ THIẾT BỊ SẢN XUẤT TINH BỘT SẮN

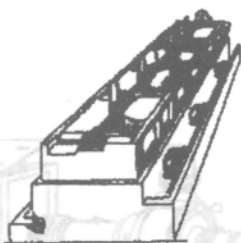


Băng tải



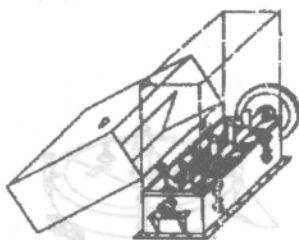
Máy bóc vỏ

Công suất 10-20 tấn củ/giờ



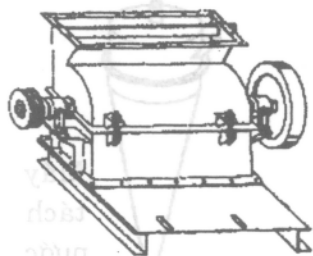
Máy rửa củ

Công suất 10-20 tấn củ/giờ

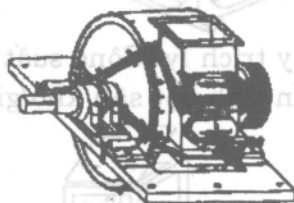


Máy băm củ

Công suất 10-20 tấn củ/giờ

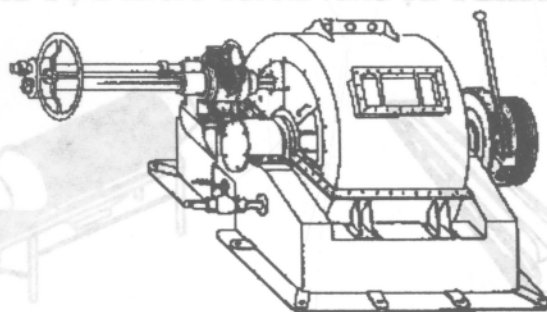


Máy nghiền



Máy bào (nạo củ)

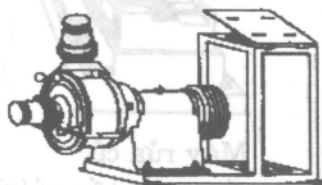
Công suất 6 tấn củ/giờ



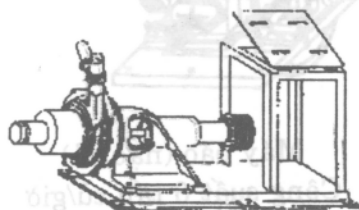
Máy ly tâm tách nước
(1,5 tấn tinh bột sẵn khô/giờ)



Máy trích ly (Công suất
1,5 tấn tinh bột sẵn khô/giờ)



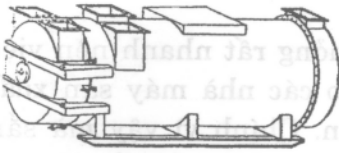
Máy bơm sữa
tinh bột sẵn



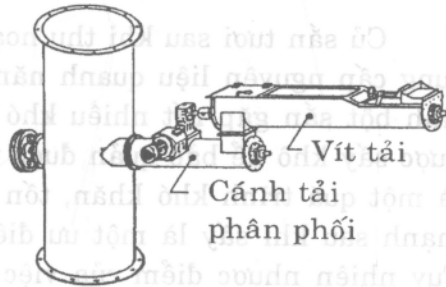
Bơm cao áp



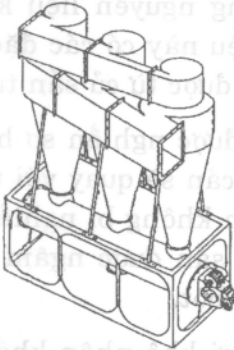
Máy
tách
nước



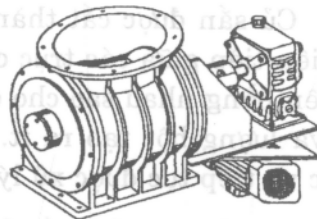
Lò đốt nóng
không khí



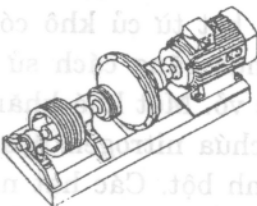
Cấp liệu dạng quay



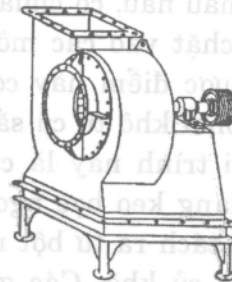
Máy tách - Cyclone



Van xoay



Ghép thủy lực



Quạt gió

5. TÁCH TINH BỘT TỪ SẮN KHÔ

Củ sắn tươi sau khi thu hoạch hỏng rất nhanh nên việc cung cấp nguyên liệu quanh năm cho các nhà máy sản xuất tinh bột sắn gặp rất nhiều khó khăn. Chính vì vậy mà sắn được sấy khô để bảo quản được tốt hơn. Việc sấy sắn củ tươi là một quá trình khó khăn, tốn kém. Hàm lượng HCN giảm mạnh sau khi sấy là một ưu điểm của nguyên liệu sắn khô. Tuy nhiên nhược điểm của việc sử dụng nguyên liệu khô là tinh bột sắn thu được từ loại nguyên liệu này có các đặc tính về độ nhớt kém hơn so với tinh bột thu được từ củ sắn tươi.

Củ sắn được cắt thành miếng và được nghiền sơ bởi lực ép liên tiếp giữa các trục cán. Các trục cán sẽ quay với tốc độ ở biên bằng nhau sao cho các miếng sắn không bị nghiền quá kỹ và lượng bột tạo ra ít. Sau đó khối sắn được ngâm trong nước và tiếp tục được xử lý để tách tinh bột.

Một lượng nhỏ sắn lát, sắn củ phơi khô nhập khẩu vào châu Âu được chế biến thành tinh bột. Củ sắn khô được làm sạch, rửa và mài thành bột. Tinh bột được tách ra bằng hệ thống các sàng hình trụ. Tuy nhiên, sản xuất tinh bột sắn từ củ khô tốn kém và tinh bột thu được có chất lượng không cao. Lớp vỏ màu nâu, có chứa chlorophyll và các chất protein đông tụ dính chặt vào các mô gỗ làm tinh bột từ củ khô có màu sẫm. Nhược điểm này có thể khắc phục bằng cách sử dụng sắn lát phơi khô từ củ sắn tươi đã bóc vỏ. Một khó khăn nữa trong qui trình này là các hợp chất chứa nitrogen được tìm thấy ở dạng keo bọc ngoài các hạt tinh bột. Các hạt này có thể được tách ra từ bột nhão sau khi nghiền củ tươi dễ dàng hơn là từ củ khô. Các giai đoạn xử lý sơ bộ “nghiền - tách nước - nghiền” tiêu tốn nhiều năng lượng, do đó chi phí để sản xuất trở nên tốn kém hơn.

6. VẤN ĐỀ MÔI TRƯỜNG TRONG CÔNG NGHIỆP SẢN XUẤT TINH BỘT SẴN

Quá trình tách tinh bột khỏi củ sắn cần một lượng nước lớn nên tạo ra một lượng lớn nước thải. Phần lớn các nhà máy sản xuất tinh bột sắn nằm gần sông, hồ. Do đó sông, hồ dễ trở thành nơi để các nhà máy xả nước thải vào. Đây chính là mối nguy cơ đe dọa môi trường và chất lượng sống của dân cư quanh vùng. Vấn đề gây ô nhiễm này đã và đang được nghiên cứu giải quyết ở các nước sản xuất tinh bột sắn lớn trên thế giới như Thái Lan, Ấn Độ...

Bảng 6: Đặc tính của một số mẫu nước thải từ các nhà máy sản xuất tinh bột sắn
(Số liệu nhận được từ 24 mẫu phân tích)

Thông số (các giá trị tính bằng mg/l)	Quy mô sản xuất lớn		Quy mô sản xuất nhỏ
	Nước thải chính	Nước thải phụ*	
COD	33.600-38.223	3.800-9.050	3.870-6.670
BOD (sau 24 giờ)	13.200-14.300	3.600-7.050	3.400-6.018
pH	4,5-4,7	4,5-4,7	4,5-4,7
Đường tự do như glucose	425-1.850	735-2.060	640-2.075
Tổng đường khử có thể thủy phân được	22.614-29.275	1.120-2.761	1.590-3.019
Tổng chất rắn lơ lửng	33.200-37.320	980-4.078	1.868-2.960
Tổng chất rắn	35.640-42.000	3.200-9.600	4.000-6.600
Tro tổng số	1.450-1.680	265-820	310-520
Nitrogen tổng số	97-182	62-86	65-74

* Nước thải từ những giai đoạn sau của quá trình sản xuất

Một trong những điểm cần chú ý là nước thải từ các nhà máy chế biến tinh bột sắn có chứa hàm lượng cyanide cao. Cyanide là một hợp chất độc hại gây nhiều khó khăn trong quá trình xử lý nước thải. Do là chất độc đối với người và động vật (giới hạn cho phép $0,5-3,5\text{mgCN}^-/\text{kg}$ thể trọng) nên nồng độ cyanide cho phép trong nước sạch không vượt quá $0,01\text{ppm}$.

Để sản xuất ra một tấn tinh bột sắn trung bình tạo ra 15m^3 nước thải có chỉ số COD, BOD cao.

Ngoài ra, trong nước thải còn có hàm lượng chất rắn cao, một lượng đường khử, nitrogen và phosphorus đáng kể. Lượng acid HCN giải phóng ra trong quá trình tách tinh bột sắn làm pH của nước thải có giá trị acid trong khoảng 4,5-4,7.

Nhiều dạng vi sinh vật cũng được tìm thấy trong nước thải của các nhà máy sản xuất tinh bột sắn như vi khuẩn, nấm men, nấm mốc và *Actinomyces* (Bảng 7, 8). Lượng vi khuẩn và nấm men được tìm thấy nhiều hơn trong nước thải ở những giai đoạn sau của quá trình sản xuất, trong khi nấm mốc và *Actinomyces* lại xuất hiện nhiều trong nước thải chính của nhà máy. Nguyên nhân do sự có mặt của các chất xơ cellulose trong nước thải ở những giai đoạn sản xuất đầu tiên đã kích thích sự phát triển của các loại vi sinh vật này.

Quá trình sản xuất các sản phẩm tinh bột cũng gặp những vấn đề lớn về nước thải có độ ô nhiễm cao do chứa một lượng lớn các chất hữu cơ hòa tan. Công nghệ xử lý yếm khí trong các thiết bị cố định thường được sử dụng để xử lý nước thải của các nhà máy sản xuất tinh bột sắn. Dù hiệu suất của quá trình lên men kỵ khí có thể đạt tới 95% hoặc hơn, nhưng do nồng độ ban đầu cao nên COD trong nước sau

xử lý vẫn có thể ở mức tương đối cao 200mg/l và vì thế cần quá trình xử lý hiếu khí tiếp sau đó.

Bảng 7: Các nhóm vi sinh vật tìm thấy trong nước thải của nhà máy chế biến tinh bột sắn

Vi sinh vật	Nước thải chính (nhà máy sản xuất lớn)	Nước thải phụ (nhà máy sản xuất lớn)	Nước thải phụ (nhà máy sản xuất nhỏ)
Vi khuẩn			
cocci gram (+)	-	+	-
trực khuẩn gram (+)	+	+	+
bacilli gram (-)	+	+	+
trực khuẩn gram (-)	-	+	+
vi khuẩn tạo bào tử	+	+	+
vi khuẩn không tạo bào tử	+	+	+
Nấm mốc			
<i>Aspergillus</i> sp.	+	+	+
<i>Penicillium</i> sp.	+	+	+
<i>Monocillium</i> sp.	-	+	-
<i>Humicola</i> sp.	+	-	-
Loại không xác định	+	+	+
Nấm men			
<i>Candida</i> sp.	+	+	+
<i>Geotrichum candida</i>	+	+	+
Loại không xác định	+	+	+

Bảng 8: Tổng vi sinh vật trong nước thải từ nhà máy chế biến tinh bột sắn

Mẫu	Vi khuẩn	Nấm men	Nấm mốc	Actinomyces
Nước thải chính (nhà máy sản xuất lớn)	5×10^5	$1,2 \times 10^3$	2×10^4	3×10^3
Nước thải phụ (nhà máy sản xuất lớn)	200×10^5	29×10^3	$1,7 \times 10^4$	2×10^3
Nước thải phụ (nhà máy sản xuất nhỏ)	$10,5 \times 10^5$	$3,5 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	2×10^3

(Chú ý: lượng vi sinh vật được tính trên 1ml mẫu)

Xử lý nước thải của công nghiệp sản xuất tinh bột bằng phương pháp yếm khí có nhiều ưu điểm hơn so với xử lý bằng phương pháp hiếu khí do quá trình có độ ổn định cao, lượng bã còn lại ít và đặc biệt tạo ra khí sinh học có thể dùng làm chất đốt. Lượng khí tạo ra có thể đạt $13,2 \text{ lít/kg}$ chất khô với lượng methane trung bình chiếm 59%. Quá trình xử lý yếm khí có thể giảm 63% chỉ số COD trong nước thải. Siller đã sử dụng thiết bị cố định dòng ngược để xử lý nước thải chứa các hợp chất cyanide, sulphite và nước thải nồng độ cao tại các nhà máy sản xuất tinh bột với độ giảm COD đạt 90%.

Nước thải trong sản xuất tinh bột và tinh bột biến tính thường chứa hàm lượng đường tương đối cao và được tận dụng trong sản xuất ethanol, acid citric nhờ *A. niger*. Protein đơn bào cũng được sản xuất bằng cách lên men hỗn hợp *Candida utilis* và *Endomycopsis fibuliger*. Nước thải ở các nhà máy lớn sản xuất tinh bột và đường thường có chỉ số BOD 13.200-14.300mg/l và COD 33.600 - 38.220mg/l. Tại các cơ sở sản

xuất nhỏ, mức BOD và COD thấp hơn, tương ứng là 3.600-7.050mg/l và 3.800-9.050mg/l. Nhờ lên men phối hợp hai chủng nấm men với các chế độ khuấy trộn, sục khí ở pH và nhiệt độ thích hợp, COD, BOD giảm tương ứng 94% và 91%. Hàm lượng protein đạt maximum sau 69 giờ lên men.

Bã thải rắn trong công nghiệp sản xuất tinh bột sắn (thường chiếm khoảng 20% trọng lượng củ) còn được sử dụng rộng rãi để làm thức ăn gia súc. Nhờ lên men bằng một số chủng như *Cephalosporium eichhorniae* hoặc *Trichoderma harzianum*, lượng protein thô trong bã có thể đạt tới trên 20%. Phương pháp chủ yếu được sử dụng tại một số nước Đông Nam Á và Ấn Độ là phương pháp lên men trên môi trường bán rắn SSF (Solid State Fermentation) do đơn giản, dễ áp dụng tại các vùng nông thôn, giá thành sản phẩm thấp.

Hiện nay ô nhiễm môi trường là một vấn đề đang ngày càng trở nên rất bức xúc tại các nước phát triển và đang phát triển. Ở Việt Nam, tuy công nghiệp sản xuất tinh bột và tinh bột biến tính chỉ mới bắt đầu nhưng những vấn đề liên quan đến môi trường và xử lý nước thải là vấn đề cần phải được quan tâm đúng mức. Bên cạnh nước thải cao su, nước thải có độ ô nhiễm cao của các nhà máy sản xuất tinh bột lớn, hiện đang gặp khó khăn trong xử lý với chỉ số BOD, COD ban đầu có thể đạt tới vài chục ngàn mg/l. Chính vì thế việc phát triển ngành công nghiệp sản xuất tinh bột và tinh bột biến tính phải đi kèm với các giải pháp công nghệ có tính kinh tế cao, hạn chế ô nhiễm môi trường cũng như những nghiên cứu trong xử lý nước và rác thải của ngành công nghiệp này.

7. NÂNG CAO GIÁ TRỊ DINH DƯỠNG CỦA SẴN VÀ SỬ DỤNG CHÚNG LÀM THỨC ĂN GIA SÚC

Sự phát triển nhanh chóng của ngành chăn nuôi trong những năm gần đây ở các nước đang phát triển đòi hỏi sự tăng cường mức cung các loại thức ăn gia súc. Vì thế vai trò của sắn như một nguồn carbohydrate rẻ tiền nhưng vẫn cung cấp đủ năng lượng trở nên vô cùng quan trọng. Tuy nhiên, do sắn có hàm lượng protein, vitamin và các loại muối khoáng thấp, ngoài ra nó còn thiếu các loại acid amin chứa sulphur như methionine nên trong sản xuất thức ăn gia súc người ra vẫn hay dùng bắp (ngô) và lúa mì hơn. Hàm lượng protein tổng trong toàn bộ củ sắn chỉ chiếm khoảng 3,5% so với trọng lượng chất khô và khoảng 40-60% trong tổng nitrogen không phải là nitrogen protein. Vì thế, chế độ ăn bằng sắn cần được cân đối để bảo đảm cân bằng dinh dưỡng.

Nhìn từ khía cạnh thiếu hụt protein trên thế giới, vi sinh vật có nhiều khả năng sử dụng trong sản xuất để tăng cường protein. Protein vi sinh vật tuy chứa hàm lượng acid nucleic cao nhưng không gây vấn đề gì khi sử dụng trong thức ăn gia súc. Protein đơn bào do các ưu thế như giàu acid amin, hàm lượng vitamin nhóm B cao, thành phần chất dinh dưỡng đồng hóa được cao nên có thể sử dụng để thay thế một phần hoặc hoàn toàn thức ăn gia súc từ thực vật và các loại thức ăn gia súc có protein thông thường khác. Lựa chọn các chủng vi sinh vật an toàn để sản xuất protein và sử dụng các chủng đột biến không sinh bào tử là hướng phát triển tốt trong việc sử dụng sắn để sản xuất protein đơn bào.

Nhiều kỹ thuật lên men đơn giản và chi phí thấp có thể được chuyển giao cho các cơ sở ở nông thôn. Về lĩnh vực này, lên men trên môi trường bán rắn SSF có thể được coi là phù

hợp nhất do nó đòi hỏi ít các vấn đề về kiểm soát môi trường và thiết bị.

Việc sử dụng các chủng vi sinh vật để chuyển hóa tinh bột, lignocellulose và những phế liệu nông nghiệp khác thành các nguồn thực phẩm giàu protein dựa trên các đặc điểm sau:

- Vi sinh vật có tốc độ phát triển rất nhanh
- Nó có thể được biến đổi gen dễ dàng để sinh trưởng trên những môi trường đặc biệt trong các điều kiện đặc biệt
- Thành phần protein của vi sinh vật khá cao, nằm trong khoảng từ 35-60%
- Nó có thể phát triển trong môi trường rắn hoặc lỏng
- Giá trị dinh dưỡng của nó cũng đầy đủ như những nguồn thực phẩm giàu protein thông thường khác

Lên men SSF có một số ưu điểm như đơn giản, dễ áp dụng ở các vùng nông thôn, hạn chế hiện tượng tạo bọt, giá thành sản phẩm thấp với hàm lượng protein trong sản phẩm cuối có thể lên tới 20%. Nhiều chủng vi sinh vật đã được sử dụng để tăng hàm lượng protein trong sắn và bã thải từ các nhà máy sản xuất tinh bột sắn bằng phương pháp lên men này.

7.1. Làm giàu protein cho nguyên liệu sắn

Bột sắn có thể được lên men trực tiếp bằng *Aspergillus*, *Neurospora* và *Rhizopus*. Môi trường ban đầu được điều chỉnh tới độ ẩm khoảng 60%. Bào tử nấm sợi *Aspergillus niger* được cấy vào môi trường, quá trình lên men xảy ra ở nhiệt độ 30°C trong 120 giờ.

Lượng protein từ sinh khối trong môi trường ban đầu khoảng 1,6% khối lượng. Hàm lượng protein tăng dần được quan sát trong thời gian ba ngày đầu và môi trường chứa khoảng 3,7% protein vào ngày thứ ba. Trong hai ngày sau đó, hàm lượng protein chỉ tăng thêm khoảng 0,7%.

Nguồn nitơ bổ sung tự nhiên như phân gà, lõi dứa, đậu phộng... đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện quá trình lên men. Bổ sung thêm vào môi trường 25% lõi dứa giúp tăng hàm lượng protein lên 4-5%, sử dụng hỗn hợp 12,5% lõi dứa và 12,5% phân gà giúp hàm lượng protein tăng lên tới 7%. Đậu tương và đậu phộng còn là nguồn bổ sung ni-tơ tốt hơn nữa trong việc tăng cường hàm lượng protein cho nguồn nguyên liệu sản ban đầu.

Nhiều loại nấm mốc phân lập được ở châu Phi, Mexico hay trong những loại thực phẩm truyền thống cũng được sử dụng để tăng hàm lượng protein trong sản lên 10,9-16,5% và tăng lượng đường từ 28,2% lên 45,2%. Trong quá trình này, bột sắn khô được trộn với dung dịch muối khoáng có lực ion cao, sau đó cấy chủng *Sporotrichum pulverulentum* và lên men bằng phương pháp bán rắn SSF trên các khay dài được thông khí. Nấm mốc tạo ra được 30,4g protein chất lượng cao trên 100g bột sắn khô trong vòng 48 giờ ở 45°C.

Quá trình lên men gián đoạn bằng phương pháp thủ công với mục đích tăng cường hàm lượng protein cho bột sắn đã được thử nghiệm ở Burundi (châu Phi). Sản phẩm có hàm lượng protein là 10,7% chất khô protein so với chỉ 1% lúc trước khi lên men. Trong quá trình này, sắn lát được cắt nhỏ thành các mảnh có đường kính 2-4mm, sau đó được làm ẩm tới 45% và hấp. Sau khi làm nguội xuống đến 40°C, sắn được trộn với dung dịch giống (*Rhizopus oryzae* MUCL 28627) và

3,4g urea; 1,5g KH_2PO_4 ; 0,8g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và 22,7g acid citric tính trên 100g chất khô. Môi trường này có độ ẩm khoảng 60%, pH 3,5 và được trải lên các khay có đục lỗ (chiều dày khoảng 2-3cm) và đặt trong phòng kín được thông khí ẩm để lên men trong 65 giờ. Công suất sản phẩm đạt 3,26kg chất khô/ m^2 /khay.

Urea được sử dụng với nhiều nồng độ khác nhau trong thí nghiệm này. Kết quả cho thấy sau 65 giờ lên men, lượng ni-tơ giảm không đáng kể khi trộn 2,2g và 4,5g urea với 100g sắn, pH tăng tới 5. Khi sử dụng 6,8g urea, pH tăng rất nhanh tới 5,5 đồng thời lượng ni-tơ cũng giảm mạnh. Khi sử dụng lượng urea tăng gấp đôi từ 2,2g đến 4,5g/100g sắn, hàm lượng protein tăng 29%, từ 8,81% tới 11,3% tổng lượng chất khô trong sản phẩm cuối. Tuy nhiên, trong trường hợp sử dụng 4,5g urea, lượng ni-tơ không phải protein cao hơn (38,41%) so với sử dụng 2,2g urea (22,4%). Tăng gấp ba lần liều lượng urea làm giảm kết quả lên men.

7.2. Tận dụng bã thải sắn làm thức ăn gia súc

Viện nghiên cứu các loại cây có củ tại Trivandrum, Ấn Độ đã nghiên cứu công nghệ lên men trên môi trường bán rắn SSF để tăng cường hàm lượng protein trong bột sắn và bã thải của các nhà máy sản xuất tinh bột sắn nhờ sử dụng chủng *Trichoderma pseudokoningii* Rifai. Kết quả ở bảng 9 cho thấy, quá trình này có thể chuyển hóa cơ chất là bột sắn với nguồn dinh dưỡng bổ sung chỉ gồm 10,15% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ thành một loại thức ăn gia súc giàu protein. Lượng protein tăng cao nhất đạt 14,32g/100g chất khô trong sản phẩm cuối so với nguyên liệu ban đầu chỉ chứa 1,28g/100g chất khô. Nguyên liệu sử dụng ban đầu là cả hai loại bột sắn và bã thải từ sắn, nhưng kết quả lên men tốt nhất đạt được đối với bột

sắn và giảm dần khi lượng bã thải từ sắn được phối trộn tăng lên. Hiện tượng tăng hoạt tính enzyme amylase và tiếp theo đó là giảm hàm lượng tinh bột trong quá trình lên men bán rắn cũng là một chỉ số về khả năng chuyển hóa tinh bột thành protein của vi sinh vật.

Bảng 9: Hàm lượng protein thay đổi trong quá trình lên men các hỗn hợp có tỷ lệ bột sắn và bã thải từ sắn khác nhau

Tỷ lệ bột sắn/ bã thải sắn	Hàm lượng protein (g/100g chất khô) theo thời gian lên men (ngày)				
	0	6	12	18	24
0/100	1,26	4,06	4,45	5,09	6,18
25/75	1,34	4,38	6,88	6,00	6,60
50/50	1,32	7,75	8,50	5,57	7,48
75/25	1,30	8,01	8,84	10,82	10,67
100/0	1,28	7,68	9,55	14,32	13,10

Các kỹ thuật trong phòng thí nghiệm cũng được cải tiến để có thể sử dụng trong sản xuất các loại thức ăn giàu protein từ sắn dành cho gia cầm. Trong nghiên cứu này, hỗn hợp tỷ lệ 50:50 bột sắn và bã thải của các nhà máy tinh bột sắn được chuẩn bị với độ ẩm được điều chỉnh là 55%, một lượng 0,2% urea cũng được thêm vào. Hỗn hợp được hấp chín bằng hơi nước trong thời gian 60 phút và sau đó làm nguội tới nhiệt độ yêu cầu. Giống *Trichoderma pseudokoningii* chuẩn bị trên cùng môi trường được thêm vào hỗn hợp nguyên liệu với tỷ lệ 1kg giống/10kg môi trường. Môi trường luôn được đảo trộn để giải phóng lượng nhiệt tạo ra trong quá trình lên men. Do lượng ẩm bị mất đi nên môi trường thỉnh

thoảng được tưới thêm một lượng nước bổ sung. Quá trình lên men kết thúc sau sáu ngày. Hiện tượng nhiễm khuẩn chỉ xảy ra khi lượng ẩm và nhiệt độ môi trường cao hơn bình thường. Để tạo ra sự liên tục trong sản xuất, có thể tiến hành nhiều mẻ song song. Thức ăn gia súc giàu đạm sau đó được sấy và bảo quản trong các túi cói.

Loại thức ăn này được thêm vào trong khẩu phần ăn của gà giò với các tỷ lệ 50, 55 và 60%. Giá trị năng lượng đồng hóa tính được của các hỗn hợp thức ăn trên nằm trong khoảng 2360-2450Kcal/kg, hàm lượng protein trong khoảng 200-233g/kg.

Bảng 10: Sự tăng trọng của gà giò (tính bằng g) khi được nuôi với sắn giàu protein đơn bào (Single Cell Protein - SCP)

Mẫu	Trọng lượng cơ thể (g) theo tuổi của gà (tuần)					
	3	4	5	6	7	8
T0	380±65	888±17	1092±20	1320±40	1680±42	1920±40
T1	420±38	894±20	1118±18	1420±63	1720±30	1850±40
T2	430±75	895±39	1120±30	1380±75	1690±50	1990±28
T3	415±70	912±58	11630±40	1395±60	1705±45	1915±45

Chú thích:

T0: Mẫu kiểm tra, thức ăn thông thường

T1: Thức ăn chứa 50% SCP

T2: Thức ăn chứa 55% SCP

T3: Thức ăn chứa 60% SCP

Khi tính toán khả năng tăng trọng và tỷ lệ thịt, người ta thấy rằng sử dụng thêm thức ăn giàu protein đơn bào từ sắn với tỷ lệ trộn thêm tới 60% không gây ảnh hưởng bất lợi tới sự phát triển của gà. Những thử nghiệm khác được tiếp tục với thức ăn chứa 60% bột sắn giàu protein trong giai đoạn đầu và 65% bột sắn giàu protein trong giai đoạn sau. Kết quả cho thấy gà được nuôi bằng thức ăn thông thường phát triển tương tự như khi nuôi bằng thức ăn giàu protein từ sắn. Tuy nhiên, lượng thức ăn tổng cộng khi dùng thức ăn giàu protein từ sắn ít hơn dẫn đến giảm lượng thức ăn gia súc cần sử dụng. Điều này cho thấy tiềm năng sử dụng thức ăn từ sắn và bã thải sắn thay thế cho thức ăn gia súc thông thường.

CHƯƠNG 4

TINH BỘT SẮN BIẾN TÍNH

1. GIỚI THIỆU CHUNG

Như chúng ta đã biết, sắn là một trong những loại cây lương thực quan trọng ở các nước nhiệt đới, đặc biệt ở các nước Đông Nam Á... Ở Thái Lan và Việt Nam trong thời gian gần đây, sắn đã trở thành một nguồn nguyên liệu thô có giá trị thương mại cho nhiều ngành công nghiệp đã và đang có đóng góp quan trọng cho sự tăng trưởng kinh tế của đất nước. Ở Thái Lan, hơn một nửa sản lượng sắn (khoảng 20 triệu tấn) được sử dụng cho công nghiệp sản xuất tinh bột sắn. Cùng với sự phát triển của công nghệ, tinh bột sắn một lần nữa trở thành nguồn nguyên liệu quan trọng để chế biến thành các sản phẩm tinh bột sắn biến tính (modified starch - còn gọi là tinh bột biến đổi hay biến hình), giúp tăng cường các tính chất chức năng và làm gia tăng giá trị thương phẩm của tinh bột sắn.

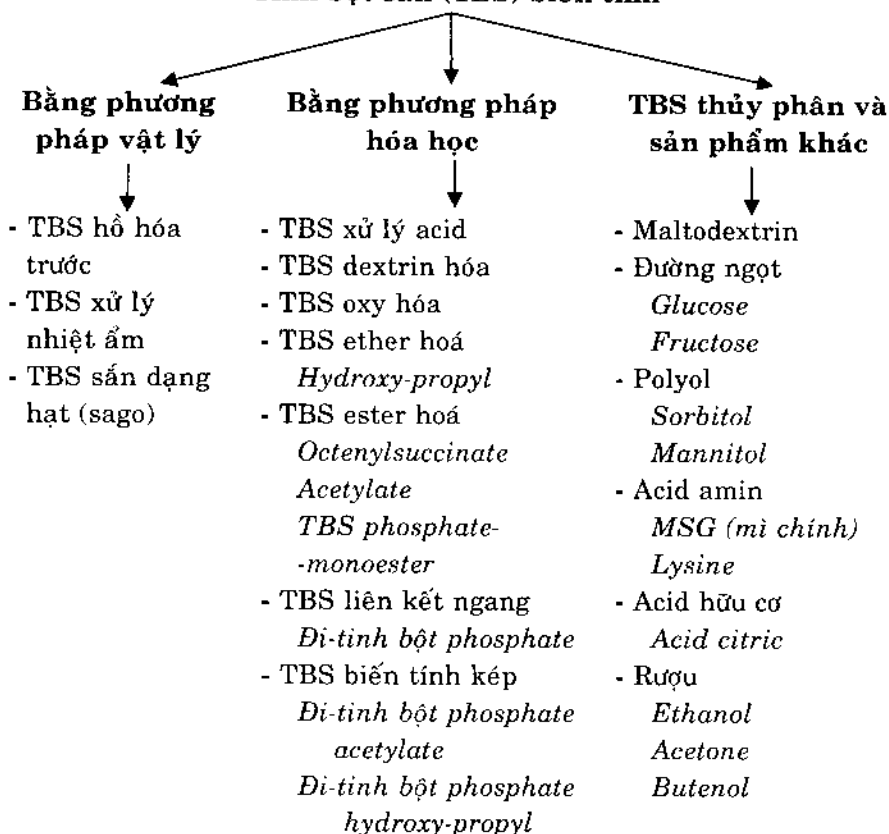
Tinh bột sắn là sản phẩm được tách ra từ củ sắn nhờ qui trình công nghệ hiện đại. Hàm lượng tinh bột (tính theo chất khô) trong tinh bột sắn tối thiểu phải đạt 96%. Tinh bột sắn sử dụng để biến tính cần phải có một số yêu cầu về tính chất, được thể hiện cụ thể ở Bảng 11.

Bảng 11: Các tính chất yêu cầu của tinh bột sắn sử dụng trong công nghiệp biến tính tinh bột

Tính chất	Yêu cầu
Độ ẩm (% maximum)	13%
Tro (% maximum)	0,2%
Xơ ($cm^3/50g$ tinh bột ướt, maximum)	0,2
Độ pH	5,0-7,0
Độ trắng (thang chuẩn Kett, minimum)	90
Độ nhớt (BU Barbender unit, minimum)	600
Hàm lượng sulfur dioxide (ppm, maximum)	100
Tạp chất khác (ppm, maximum)	300

Ngành công nghiệp biến tính tinh bột sắn là một trong những ngành công nghiệp quan trọng nhất ở Thái Lan, bắt đầu bằng việc tăng quy mô sản xuất tinh bột sắn từ nhỏ đến lớn và ngày càng cải thiện chất lượng của sản phẩm tinh bột. Một trong những động lực chính cho việc phát triển ngành công nghiệp này là do nhu cầu của thị trường ở cả trong và ngoài nước. Dựa trên công nghệ mà các sản phẩm tinh bột sắn biến tính có thể được chia thành các loại như trong sơ đồ 4.

Tinh bột sắn (TBS) biến tính



Sơ đồ 4: Các dạng tinh bột sắn biến tính đang được sản xuất tại Thái Lan

2. TINH BỘT SẮN BIẾN TÍNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ

Các dạng tinh bột biến tính này nhận được nhờ các tác động vật lý như cắt, trộn hay xử lý nhiệt. Kết hợp xử lý nhiệt và cắt thường được dùng để sản xuất các sản phẩm ép đùn và bánh snack. Các sản phẩm phổ biến là tinh bột alpha và tinh bột xử lý nhiệt ẩm nhận được sau các quá trình nhiệt.

2.1. Tinh bột alpha

Tinh bột sắn alpha hay còn được gọi là tinh bột hồ hóa trước bắt đầu được quan tâm vào cuối những năm 1980 tại những bè nuôi cá trắm ở Thái Lan khi người nuôi cần một loại chất kết dính tan trong nước lạnh.

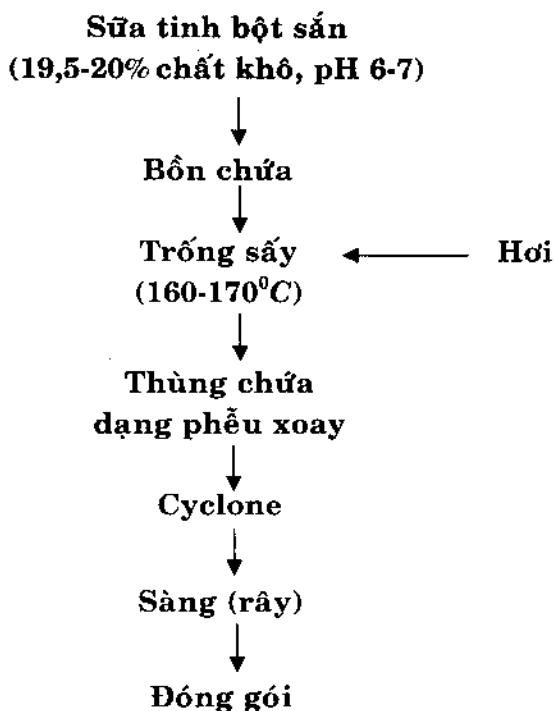
Tinh bột sắn alpha có những tính chất đặc trưng như độ trong cao, không có mùi lạ, là chất mang màu tốt và có độ nhớt cao. Tổng sản lượng tinh bột sắn alpha ở Thái Lan khoảng 50 ngàn tấn một năm. Quy trình sản xuất gồm các bước sấy sữa tinh bột sắn nồng độ 20-30% chất khô trên trống lăn ở nhiệt độ 160-170°C bằng hơi nóng trực tiếp (sơ đồ 5). Hiện nay, tinh bột alpha được sản xuất với mức độ chất lượng cho phép sử dụng trong công nghiệp thực phẩm (bảng 12) và được dùng trong nhiều ngành công nghiệp khác nhau.

Bảng 12: Yêu cầu chất lượng của tinh bột sắn alpha sử dụng trong công nghiệp thực phẩm

Tính chất	Yêu cầu
Độ ẩm (% maximum)	13%
Độ pH	4,5-7,0
Độ nhớt* (BU- Barbender Unit, minimum)	800**
Tro (% maximum)	0,2%
Xơ (cm ³ , maximum)	0,2
Cyanide (ppm)	0
Tạp chất khác (ppm, maximum)	300
Độ trắng (thang chuẩn Kett, minimum)	90
Hàm lượng sulfur dioxide (ppm, maximum)	30

* Độ nhớt của paste tinh bột sắn nồng độ chất khô 6%

** Tùy thuộc yêu cầu của người sử dụng

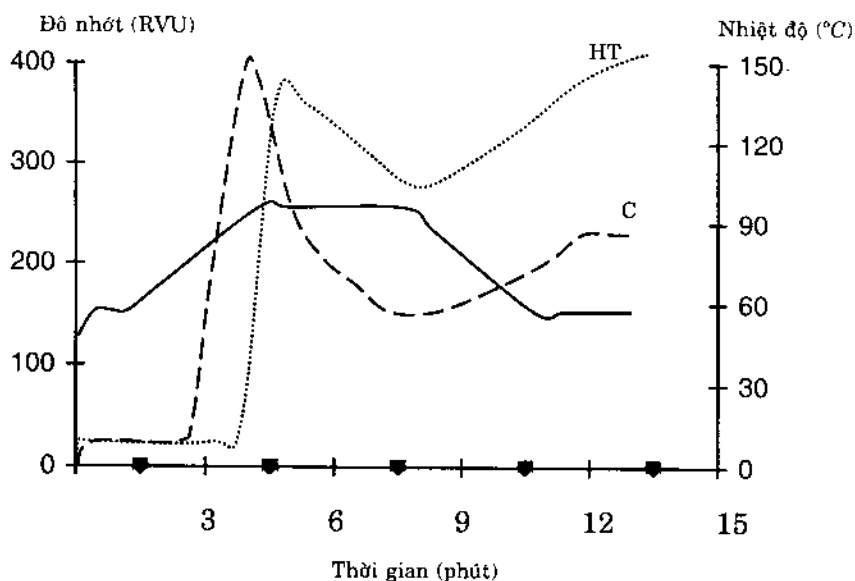


Sơ đồ 5: Quy trình sản xuất tinh bột alpha

2.2. Tinh bột xử lý nhiệt ẩm

Tinh bột xử lý nhiệt ẩm là dạng tinh bột biến tính lâu đời nhất. Nó được sản xuất từ khi các hồ ngâm lắng được dùng để tách tinh bột sắn. Phần tinh bột sắn lắng dưới đáy hồ có độ ẩm khoảng 50% được sấy qua đèn ở nhiệt độ 50-80⁰C, sau đó tinh bột được rây mịn và đóng gói. Sản phẩm này được coi như bột sắn với cái tên khá đặc biệt: *Tao starch*. Loại tinh bột này được dùng để nâng cao chất lượng cho nhiều loại bánh ngọt, bánh nhân hoa quả tráng miệng thay cho việc dùng tinh bột sắn thông thường.

Hiện nay, các phân xưởng sản xuất tinh bột sắn đã sử dụng các kỹ thuật tách tinh bột hiện đại thay cho cách ngâm lắng trước kia. Vì thế quá trình sản xuất loại tinh bột này được bắt đầu bằng việc ngâm tinh bột sắn khô qua đêm trong các hồ lát gạch men (ceramic) hoặc lát xi măng. Độ ẩm của bánh tinh bột khoảng 50% và tinh bột được sấy trên mặt sàn nóng. Đường biến đổi độ nhớt của hồ (paste) tinh bột sắn xử lý nhiệt ẩm khác hẳn so với tinh bột sắn thông thường (đồ thị 1). Trong thí nghiệm này, độ nhớt của paste tinh bột sắn xử lý nhiệt ẩm (HT) và paste tinh bột sắn thường (C) được xác định bằng thiết bị Rapid Visco Analyzer, nồng độ thí nghiệm là 3g tinh bột sắn độ ẩm 14% trong 25g nước cất.



Đồ thị 1: Đường biến đổi độ nhớt của hồ (paste) tinh bột sắn

2.3. Bột cọ (sago) hay tinh bột sắn dạng hạt

Bột cọ dạng hạt (viên) là một sản phẩm đặc biệt từ tinh bột sắn. Trước kia, các hạt bột này được làm từ tinh bột tách từ cọ *Metroxylon* sp., một loại cây được trồng nhiều ở vùng đông nam Thái Lan, Malaysia, Indonesia. Tuy nhiên, tinh bột cọ thường khó kiếm nên công nghệ sản xuất bột cọ dạng hạt từ tinh bột sắn được phát triển và sản phẩm có thể sử dụng trong nhiều lĩnh vực chế biến thực phẩm. Quá trình sản xuất bột cọ dạng hạt gồm xử lý nhiệt ẩm và xử lý cơ học. Tinh bột sắn được làm ẩm qua đêm trong các hồ ceramic tới độ ẩm 50%, sau đó tạo dạng hình cầu bằng cách lắc liên tục và cuối cùng sản phẩm được sấy ở nhiệt độ 250-300⁰C. Các hạt hình cầu được làm nguội trước khi đưa qua giai đoạn sấy lần thứ hai ở nhiệt độ thấp hơn (50-80⁰C) ở trên sàn nóng. Các hạt được phân loại và đóng gói. Khi nấu, các hạt tinh bột có những tính chất rất đặc biệt như bên ngoài bề mặt hạt thì mềm và trong suốt nhưng bên trong thì lại cứng và đục. Hiện nay, lượng tinh bột sắn sử dụng trong sản xuất hạt tinh bột cọ khoảng 60 ngàn tấn một năm, chiếm khoảng 6% nhu cầu tiêu thụ tinh bột sắn nội địa tại Thái Lan.

3. TINH BỘT SẮN BIẾN TÍNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC

Dưới tác động của các tác nhân hóa học, tinh bột bị thay đổi tính chất. Tinh bột sắn có thể bị biến tính bằng nhiều loại hóa chất khác nhau. Dựa trên bản chất những biến đổi xảy ra trong phân tử tinh bột, Kovalxkaia (1994) chia tinh bột biến tính bằng hóa chất thành hai loại: tinh bột bị cắt và tinh bột bị thay thế.

Nhóm tinh bột cắt thường có độ nhớt thấp, mạch tinh bột bị cắt bằng acid, chất oxy hóa, một vài loại muối... Kết quả là trong phân tử tinh bột xảy ra hiện tượng đứt gãy các liên kết glucoside và những liên kết khác, giảm trọng lượng, xuất hiện một số liên kết mới trong và giữa các phân tử. Cấu trúc hạt của tinh bột có thể bị phá vỡ ít nhiều, tuy nhiên về căn bản chúng vẫn được giữ nguyên. Tinh bột bị cắt theo kiểu này có rất nhiều ứng dụng như tinh bột tan dùng trong các thí nghiệm phân tích hóa học. Tinh bột biến tính bằng acid được sử dụng để phủ giấy, tăng độ bền của giấy nên cải thiện rõ rệt chất lượng in... Trong công nghiệp thực phẩm, tinh bột loại này dùng để tạo cấu trúc gel trong khi sản xuất bánh kẹo.

Tinh bột oxy hóa cũng được xếp vào nhóm này. Một số loại tinh bột bị oxy hóa bởi KMnO_4 trong môi trường acid được sử dụng thay thế agar, pectin trong sản xuất bánh kẹo, kem, các sản phẩm sữa cũng như trong sản xuất đồ hộp. Các sản phẩm bị oxy hóa yếu cũng được dùng trong sản xuất bánh mì để cải thiện tính chất cơ học, tăng khả năng giữ khí của bột nhào, giảm thời gian lên men và tăng chất lượng của bánh. Tinh bột bị oxy hóa bởi hypochlorite, H_2O_2 , HI và muối của chúng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp giấy.

Một dạng biến tính khác là tinh bột được xử lý ẩm, hạt tinh bột trương nở trong nước khi có mặt các chất hóa học khác như muối của H_3PO_4 , methylcellulose... dẫn đến phá hủy một phần hoặc hoàn toàn cấu trúc của hạt. Tinh bột loại này được sử dụng như chất giữ ẩm trong sản xuất kẹo, kem, bánh pudding, các loại mì sợi, bánh mì và nhiều loại thức ăn kiêng. Trong trường hợp được xử lý ở độ ẩm cao, tinh bột sẽ bị mất gần như hoàn toàn tính chất và cấu trúc ban đầu, tạo ra một

dạng tinh bột - protein mới dùng trong kỹ thuật và công nghiệp thực phẩm để sản xuất các sản phẩm từ thịt, cá...

Tinh bột thay thế là nhóm tinh bột mà tính chất của chúng thay đổi do liên kết với các gốc hóa học hay do copolymer hóa với một hợp chất cao phân tử khác. Tinh bột dạng này có các gốc rượu ở carbon thứ 2, 3, 6 tham gia vào phản ứng với các hợp chất vô cơ và hữu cơ (như acid H_3PO_4 và muối của chúng để tạo thành tinh bột phosphate), hai mạch polysaccharide có thể bị gắn vào nhau do các liên kết dạng cầu nối. Trong trường hợp này, tính chất của tinh bột bị thay đổi rõ rệt kể cả khi lượng chất hóa học sử dụng rất ít. Thông thường tinh bột loại này (còn gọi là đi-tinh bột) có độ nhớt và độ bền kết dính cao, kể cả trong điều kiện đông lạnh. Chúng được sử dụng để sản xuất các sản phẩm cần bảo quản lạnh như kem, maionez, các loại nước sốt và sản phẩm dành cho trẻ em.

Khi xử lý tinh bột với acid acetic ta nhận được tinh bột acetate. Hàm lượng nhóm acetate có thể chiếm từ 3-6% tùy thuộc điều kiện của quá trình xử lý. Tinh bột acetate được dùng trong sản xuất đồ hộp, các loại thực phẩm khô, trong công nghiệp dệt và công nghiệp giấy. Tinh bột còn được xử lý với một số hóa chất như $HCOOH$, tri-meta-phosphate Na... để nhận được một dạng biến tính gọi là tinh bột lưới, có độ bền nhiệt và cơ học cao, sử dụng trong sản xuất thực phẩm và nhiều ngành công nghiệp khác.

Các loại tinh bột biến tính phổ biến nhất ở các nước Đông Nam Á như Thái Lan và Việt Nam là tinh bột oxy hóa và tinh bột biến tính bằng acid được dùng trong công nghiệp dệt và giấy. Việc sản xuất tinh bột hydroxy-ethylate, tinh bột cationic và tinh bột lưỡng tính để sử dụng trong công

nghiệp giấy hiện nay mới chỉ ở quy mô nhỏ. Tinh bột acetate và phosphate là hai loại tinh bột sản biến tính được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp thực phẩm.

3.1. Tinh bột oxy hóa

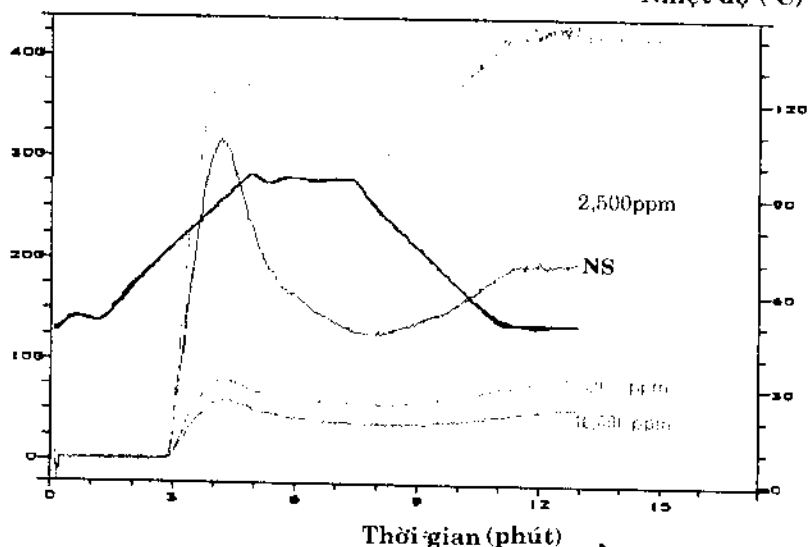
Tinh bột oxy hóa hay tinh bột chlorinate là một trong những loại tinh bột biến tính được sản xuất nhiều nhất từ tinh bột sắn. Tinh bột oxy hóa được tạo thành nhờ phản ứng của tinh bột sắn với sodium hypochlorite (NaOCl) trong môi trường kiềm. Tinh bột oxy hóa được sử dụng để tạo lớp hồ bề mặt trên các tấm giấy rời để tăng cường độ bền cho bề mặt giấy. Lượng sử dụng thường từ 40-45 tấn cho 1 tấn giấy. Dựa trên nhu cầu giấy dự báo tại các nước châu Á, lượng tinh bột oxy hóa cần cho ngành công nghiệp này khoảng 240 ngàn tấn/năm.

Tinh bột sắn – nguồn tinh bột chính ở các nước châu Á – có một số tính chất như tạo màng, tạo dạng paste với độ trong cao, có khả năng giữ nước và độ nhớt có độ bền tốt, do đó sẽ là một nguồn nguyên liệu phù hợp cho công nghiệp giấy trong khu vực.

Các tính chất của tinh bột sắn oxy hóa nhận được phụ thuộc vào các điều kiện của phản ứng. So sánh với tinh bột bị oxy hóa mạnh, oxy hóa tinh bột ở mức độ nhẹ (khi tinh bột sắn phản ứng với 1000 ppm chlorine hoạt hóa ở pH 10,5) sẽ tạo ra sản phẩm có độ nhớt dạng paste cao và ổn định, được gọi là tinh bột độ nhớt cao ổn định (đồ thị 2).

Độ nhớt (RVU)

Nhiệt độ (°C)



Đồ thị 2: Độ nhớt của paste tinh bột sản oxy hóa bằng các nồng độ sodium hypochlorite khác nhau (xác định bằng Rapid Visco Analyzer, nồng độ thí nghiệm là 3g tinh bột độ ẩm 14% trong 25g nước cất)

3.2. Tinh bột sản biến tính bằng acid

Loại tinh bột biến tính này được sản xuất ở rất nhiều nhà máy tại Thái Lan. Thông thường, loại tinh bột này được tạo ra trong quá trình sản xuất tinh bột sắn. Acid (thường là HCl) được cho vào sữa tinh bột sắn (khoảng 20% chất khô) ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ hồ hóa. Sau khi dừng phản ứng và trung hòa bằng dung dịch Soda, sữa tinh bột được cô đặc, loại nước và sấy khô. Biến tính bằng acid sẽ tạo cho tinh bột sắn có độ nhớt thấp hơn 30cPs và pH khoảng 5,0-6,0.

Tính chất căn bản nhất của tinh bột sắn biến tính bằng acid là tính thoái hóa thấp hơn so với các loại tinh bột khác. Quá trình bảo quản tinh bột sắn biến tính bằng acid ở nhiệt độ thấp hơn 70-85°C không gây ra hiện tượng tạo lớp màng trong bồn chứa.

3.3. Tinh bột sắn acetate

Tinh bột acetate là dạng được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp thực phẩm, đặc biệt trong sản xuất các loại gia vị và nước chấm. Thông thường, tinh bột acetate được tạo ra khi cho vinyl acetate (max 7,5%) phản ứng với sữa tinh bột sắn trong môi trường kiềm. Mức độ acetyl hóa cho phép đối với tinh bột acetate dùng cho thực phẩm không quá 2,5%.

3.4. Những dạng tinh bột sắn biến tính khác dùng cho thực phẩm

Tinh bột phosphate monoester (*một nhóm hydro trong phân tử acid phosphoric H_3PO_4 hay muối của chúng được thay thế bằng phân tử tinh bột*): được sản xuất bằng cách xử lý tinh bột sắn với một số hóa chất như orthophosphoric acid, sodium orthophosphate, sodium tripolyphosphate. Sản phẩm dùng trong thực phẩm có nồng độ phosphate tính theo phosphorus không quá 0,4% (0,5% đối với tinh bột khoai tây và tinh bột lúa mì).

Di-tinh bột (di-starch) phosphate: (hai nhóm hydro trong phân tử acid phosphoric H_3PO_4 hay muối của chúng được thay thế bằng hai phân tử tinh bột): Tinh bột sắn được xử lý với sodium trimetaphosphate, phosphorus oxychloride. Sản phẩm thu được phải có nồng độ phosphate không vượt quá 0,04% (0,14% với tinh bột khoai tây và lúa mì).

Tinh bột succinate: Hóa chất sử dụng trong phản ứng với tinh bột sắn là succinic acid, octenylsuccinic anhydride. Sản phẩm thu được có hàm lượng gốc octenyl succinic không quá 0,3%.

Tinh bột sắn hydroxy-propyl: Tinh bột sắn được xử lý với propylene oxide (với nồng độ maximum 10%) hoặc với propylene chlorohydrine (không quá 1mg/kg). Số lượng gốc hydroxy-propyl trong sản phẩm không được vượt quá 7,0%.

Đi-tinh bột (di-starch) phosphate hydroxy-propyl: Các hoá chất sử dụng để biến tính tinh bột sắn gồm sodium trimetaphosphate, phosphorus oxychloride và propylene oxide (với nồng độ maximum 10%) hoặc propylene chlorohydrine (không quá 1mg/kg). Số lượng gốc hydroxy-propyl trong sản phẩm không được vượt quá 4,0%.

Đi-tinh bột (di-starch) phosphate acetylate: Tinh bột sắn được xử lý với phosphorus oxychloride và vinyl acetate (nồng độ không quá 7,5%) hoặc acetic anhydride (nồng độ không quá 10%). Sản phẩm phải chứa lượng phosphate tính theo phosphorus không quá 0,04% (0,14% với tinh bột khoai tây và tinh bột lúa mì).

4. DEXTRIN

4.1. Qui trình sản xuất

Thực ra việc sản xuất dextrin là một qui trình đơn giản, thông dụng. Nó là một ngành thủ công hơn là một khoa học và nhờ có nhiều kinh nghiệm, người ta thu được những kết quả tốt nhất.

Phụ thuộc vào dạng sản phẩm, quá trình sản xuất dextrin thường gồm các bước sau đây:

- (1) Sấy khô trước (predrying)
- (2) Acid hóa
- (3) Chuyển hóa hay dextrin hóa

Sấy: Tinh bột phải được sấy để đạt được độ ẩm từ 1 đến 5%. Độ ẩm cao làm tăng các phản ứng thủy phân và đây là những phản ứng không mong muốn khi ta cần các sản phẩm có tính tan trong nước lạnh cao và tính ổn định dung dịch tốt.

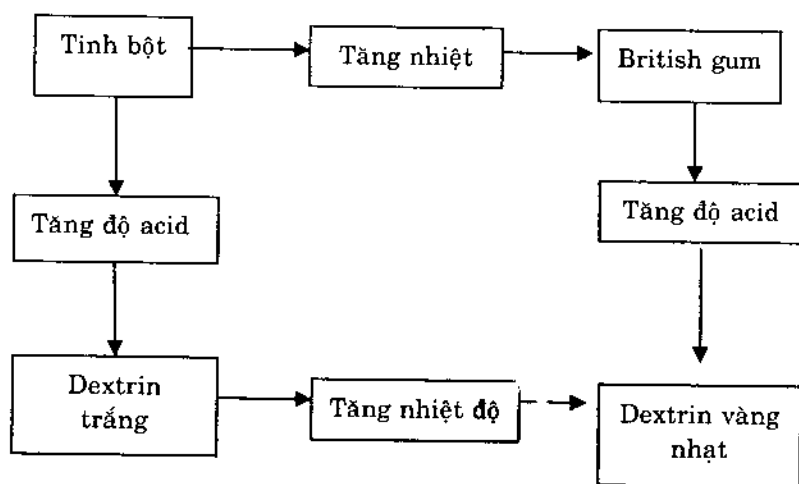
Acid hóa: Quá trình acid hóa được thực hiện bằng cách phun dung dịch HCl loãng vào tinh bột có độ ẩm thấp hơn 5%. Tinh bột cần được kiểm tra về các yếu tố khác nhau như độ pH, độ acid, hàm lượng tro. Ngoài ra, hàm lượng xơ cũng được xác định đối với tinh bột sắn. Để có thể dextrin hóa được dễ dàng, tinh bột sắn cần có độ pH từ 4,5 đến 5,5, có độ acid thấp hợp lý và hàm lượng tro nhỏ hơn 0,1%. Thời gian trộn, tính đồng nhất của khối tinh bột và độ ẩm là các yếu tố tối quan trọng quyết định chất lượng của dextrin. Để đảm bảo sự phân bố đồng nhất chất xúc tác trong tinh bột, người ta thường sử dụng acid ở dạng hơi. Acid (0,05–0,15%) được phun vào tinh bột đang được lắc trong thiết bị phối trộn nằm ngang hoặc thẳng đứng. Thường thì acid HCl được sử dụng, nhưng đôi khi cũng dùng acid nitric. Lượng acid sử dụng tùy thuộc vào nguồn tinh bột. Ví dụ, đối với dextrin từ khoai tây, lượng acid sử dụng là 80ml HCl đậm đặc trong 300ml nước cho mỗi 100kg tinh bột. Đối với sắn, lượng acid sử dụng là 200ml pha loãng trong bốn lần thể tích nước. Nhiều sáng chế đề xuất sử dụng hydrogen chloride ở thể khí. Sử dụng các tác nhân oxy hóa như chlorine trong sản xuất dextrin sẽ tạo ra sản phẩm có tính thoái hóa thấp hơn. Xu hướng thoái hóa

giảm là do tạo ra các nhóm carboxyl nhờ tác động của tác nhân oxy hóa. Oxy hóa cũng giúp cải thiện độ trong của paste tinh bột. Có nhiều ý kiến cho rằng, việc xử lý tinh bột sắn bằng acid monochloacetic và sau đó bằng khí chlorine sẽ tạo ra dextrin trắng có chất lượng tốt hơn. Một số nghiên cứu thử nghiệm xử lý tinh bột sắn với aluminium chloride, kết quả cho thấy thời gian phản ứng giảm rõ rệt. Chất xúc tác này được bổ sung vào huyền phù tinh bột ở pH 2,8-3,4 với nồng độ từ 0,05 đến 0,5% khối lượng. Cũng có thể sử dụng calcium chloride thay cho aluminum chloride. Phương pháp xử lý tinh bột sắn trong môi trường kiềm cũng có thể được sử dụng để sản xuất dextrin. Dung dịch sodium carbonate, ammonium hydroxide và urea được trộn với tinh bột và pH được giữ ở giá trị mong muốn. Các chất này hoạt động như các dung dịch đệm (buffer) và chúng đặc biệt cần thiết trong sản xuất British gum khi độ acid tăng lên ở nhiệt độ cao.

Quá trình chuyển hóa (dextrin hóa): Thiết bị sử dụng trong giai đoạn này là những máy trộn lớn được gắn nằm ngang hoặc thẳng đứng có công suất từ 45 đến 4500kg tinh bột trong một mẻ. Việc gia nhiệt được thực hiện bằng hơi nước, dầu hoặc gia nhiệt trực tiếp. Sự tăng nhiệt độ và độ ẩm phải được kiểm soát chặt chẽ để có được mức độ chuyển hóa đúng theo yêu cầu. Nếu nhiệt độ tăng ít trong khi độ ẩm của tinh bột sắn cao, sản phẩm thu được có độ nhớt thấp và hàm lượng đường khử cao. Thường thì người ta phun một dòng khí để loại bỏ độ ẩm dư thừa. Cần chú ý tránh hiện tượng hóa than của tinh bột nằm gần vách của thiết bị gia nhiệt. Có ý kiến đề xuất sử dụng áp suất thấp trong quá trình dextrin hóa. Khi tinh bột được gia nhiệt tới nhiệt độ 95-120°C trong điều kiện acid phù hợp, ta thu được dextrin trắng. Trong khoảng nhiệt độ từ 150 đến 180°C, một chuỗi

các dextrin màu vàng nhạt được tạo ra. Để sản xuất British gum, nhiệt độ được sử dụng là $170-195^{\circ}\text{C}$ và thời gian chuyển hóa là 7 giờ hoặc lâu hơn.

Dextrin sau đó được đưa đến một thiết bị trộn khác để làm nguội nhanh chóng và tránh sự chuyển hóa quá mức (overconversion). Thiết bị này có hệ thống làm nguội bằng nước. Sau khi làm nguội, các dextrin có thể được trung hòa bằng ammonia và đóng gói. Dưới đây là sơ đồ quy trình công nghệ sản xuất dextrin.



Sơ đồ 6: Quy trình công nghệ sản xuất dextrin

4.2. Các biến đổi lý học và hóa học trong quá trình dextrin hóa

Có nhiều biến đổi lý học và hóa học xảy ra trong quá trình dextrin hóa. Các biến đổi hóa học chính là sự giảm kích thước phân tử và sự thay đổi tỷ lệ mạch thẳng (linearity) hay độ phân nhánh trong phân tử tinh bột sắn. Thay đổi về kích

thuộc ảnh hưởng đến độ nhớt của dextrin, trong khi các thay đổi về độ phân nhánh ảnh hưởng đến độ ổn định của dung dịch. Các biến đổi chủ yếu và bản chất của chúng được trình bày dưới đây.

Độ ẩm: Đầu tiên, tinh bột có độ ẩm từ 10 đến 20%; độ ẩm sẽ giảm xuống 3-5% đối với dextrin trắng và thấp hơn 2% đối với dextrin vàng (canary dextrin). Vì chúng hút ẩm nên nếu được bảo quản trong môi trường ẩm, các giá trị này tăng lên đến 8-10%.

Độ nhớt: Trong quá trình dextrin hóa, độ nhớt sụt giảm mạnh trong giai đoạn đầu, đặc biệt trong khoảng thời gian một giờ đầu tiên của quá trình gia nhiệt. Tại nồng độ acid cao, tốc độ thủy phân là hàm (f) của độ acid. Tuy nhiên, sau một khoảng thời gian, độ cân bằng được thiết lập và độ nhớt không tiếp tục giảm nữa. Ở nhiệt độ cao, các phản ứng đồng thời – thủy phân và polymer hóa ngược – có thể dịch chuyển về phía polymer hóa và do đó làm tăng độ nhớt của dextrin. Độ nhớt của dextrin có thể đo được bằng *centipoise* nhờ thiết bị đo độ nhớt. Độ nhớt là một đặc tính có thể được sử dụng để phân loại dextrin.

Độ tan: Trong giai đoạn đầu của quá trình dextrin hóa, độ tan của dextrin tăng chậm, nhưng ở nhiệt độ từ 130 đến 145°C trong điều kiện acid, độ tan trong nước lạnh của dextrin tăng mạnh và đạt tới gần như là 100%. Tính chất này làm hồ (paste) không ổn định khi nấu. Độ tan tăng là do độ dài của chuỗi tinh bột giảm và các liên kết hydro giữa các hạt tinh bột yếu đi. Dextrin vàng có độ tan cao và British gum có độ tan thay đổi từ vài % đến gần như 100%.

Hàm lượng đường khử: DE – đương lượng glucose (dextrose equivalent) của dextrin tăng dần và đạt mức tối đa

ở thời điểm mà độ nhớt có giá trị nhỏ nhất. Việc tạo ra một lượng lớn đường khử gồm glucose, maltose, oligosaccharide làm cho dextrin trắng có giá trị khử cao. Việc tiếp tục gia nhiệt dẫn đến hiện tượng tái polymer hóa, làm giảm giá trị khử và hàm lượng đường khử. Hàm lượng đường khử cuối cùng của dextrin vàng thấp ở mức 1%.

Sự quay đặc thù (specific rotation): Sự quay đặc thù của sản phẩm tại giai đoạn đầu khá cao và nằm trong khoảng từ $+180^{\circ}$ đến $+195^{\circ}$. Ở các giai đoạn sau, do chủ yếu xảy ra hiện tượng tái polymer hóa và chuyển gốc glucose transglucosidation nên giá trị này giảm xuống gần $+150^{\circ}$. Sự sụt giảm hiện tượng quay đặc thù là do tạo thành nhiều liên kết β -D-glucoside mới có khả năng quay giảm.

Tính chất của dung dịch: Độ ổn định của dung dịch dextrin thay đổi trong một phạm vi lớn. Tính ổn định là tính chất mong muốn đối với dextrin vàng vì trong nhiều ứng dụng, sự ổn định của dung dịch có nồng độ chất khô cao trong điều kiện acid là cần thiết.

Tính ổn định của dextrin phụ thuộc vào nguồn tinh bột sử dụng. Các loại dextrin từ tinh bột sắn và tinh bột khoai tây ổn định hơn là dextrin từ tinh bột ngô.

Phản ứng β -amylase: Dextrin trắng có thể chuyển hóa thành maltose tương tự như khi xử lý tinh bột bằng β -amylase. Do mức độ phân nhánh cao nên dextrin vàng và Bristish gum chỉ bị enzyme này thủy phân từ 12 đến 15%.

4.3. Các thiết bị sử dụng trong sản xuất dextrin

Đã có nhiều nghiên cứu về các thiết bị sử dụng trong sản xuất dextrin. Thông thường, thiết bị có dạng rời (bulk type) với công suất hàng ngàn tấn tinh bột sắn một mẻ được

sử dụng cho mục đích này. Một máy khuấy (ribbon agitator) truyền động bằng bánh răng sẽ khuấy chậm khối tinh bột sản acid hóa. Việc gia nhiệt được thực hiện nhờ hơi nước, dầu nóng hoặc ga, chúng được cho tuần hoàn thông qua các vách ở cạnh và đáy của thiết bị. Bất lợi chính của thiết bị chuyển hoá dạng này là thiếu sự đồng nhất về nhiệt độ và tốc độ trong toàn khối. Hệ thống cải tiến là một thiết bị hai vỏ thẳng đứng có cánh khuấy, sự truyền nhiệt được thực hiện đồng nhất hơn nhờ chia lớp vỏ ngoài thiết bị (jacket) thành các vùng với các đầu vào và đầu ra dành cho hơi nước. Dextrin cũng có thể được sản xuất liên tục khi một lớp tinh bột mỏng đã acid hóa được vận chuyển liên tục nhờ một băng chuyển qua lò gia nhiệt.

Một số tác giả đã sử dụng môi trường không gây oxy hóa trong quá trình dextrin hóa tinh bột để tránh hiện tượng mất màu sản phẩm. Áp suất thấp hay môi trường khí nitrogen, carbon dioxide hay sulfur dioxide có thể được sử dụng. Acid sau khi sấy khô chân không được phun vào tinh bột dưới dạng hơi. Một lợi thế nữa của qui trình này là các hóa chất khác có thể được thêm vào theo ý muốn và việc tạo các dẫn xuất khác của tinh bột sản có thể được thực hiện đồng thời với quá trình dextrin hóa.

Trong một qui trình khác, tinh bột được vận chuyển bằng cách dùng rung động tại tần số 1250 *lần/phút* với biên độ 2 đến 4mm qua một băng tải ống xoắn đã được làm nóng. Tinh bột sau khi dextrin hóa được xả vào băng chuyển.

Quá trình dextrin hóa tinh bột cũng được thực hiện trong thiết bị tầng sôi. 1% calcium phosphate thường được thêm vào để tăng cường sự "hóa lỏng" (fluidization) của tinh bột. Ưu điểm của qui trình này là chất lượng và tính đồng

nhất của sản phẩm được cải thiện đồng thời tiết kiệm được thời gian. Các lợi thế khác là tinh bột có thể được sấy, acid hóa, dextrin hóa và làm nguội tất cả trong cùng một hoạt động (operation) và dextrin có thể được trộn với các tác nhân khác cùng một lúc.

Tại một nhà máy sản xuất dextrin liên tục đang hoạt động ở Đức, tinh bột được chứa trong các silo. Từ đó chúng được nén bằng hơi đến các thiết bị acid hóa, tại đó acid được phun qua các vòi phun mạnh. Tinh bột đã acid hóa được trộn và bơm vào thiết bị sấy, ở đó độ ẩm được làm giảm xuống trong chân không còn 2-3%. Tinh bột đã sấy khô được vận chuyển bằng khí nén đến thiết bị dextrin hóa dạng lò nung có đường kính khoảng 1m, dài khoảng 6m, quay ở tốc độ 3 đến 12 vòng/phút và vận hành ở áp suất hơi 8 đến 10at. Sản phẩm sau khi dextrin hóa được đưa vào tháp làm nguội và để rơi tự do xuyên qua không khí lạnh. Dextrin được trộn, sàng và làm ẩm trở lại nhờ đi qua một tháp mà ở đó nó tiếp xúc với lớp sương không khí ẩm. Sau đó dextrin thành phẩm được sàng và đóng gói.

5. THỦY PHÂN TINH BỘT SẢN BẰNG ENZYME

– CÁC SẢN PHẨM ĐƯỜNG NGỌT TỪ TINH BỘT SẢN

5.1. Định nghĩa

Các sản phẩm đường ngọt từ tinh bột là những sản phẩm của quá trình thủy phân tinh bột bằng acid hoặc enzyme. Những sản phẩm có nhiều ứng dụng bao gồm đường glucose tinh thể hoặc dung dịch (D-glucose), xi-rô giàu fructose (high fructose syrup - HFS) hoặc fructose tinh thể, xi-rô glucose và maltose, maltodextrin và cyclodextrin.

Các sản phẩm tinh bột thủy phân như đường glucose, các loại xi-rô và maltodextrin thường được phân loại dựa trên chỉ số *DE - Dextrose equivalent* - là đại lượng chỉ khả năng khử so với chuẩn là 100% ở đường glucose (dextrose), hay là số gram tương đương D-glucose trong 100gram chất khô của sản phẩm. Chỉ số này thông thường được xác định bằng phương pháp so màu với thuốc thử DNS (3,5-dinitro salicilic acid) hay bằng phương pháp sắc ký. Tinh bột sắn có chỉ số DE bằng 0 do số lượng các gốc khử có mặt rất ít. Thủy phân hoàn toàn tinh bột sắn tạo ra đường glucose với chỉ số DE 100. Các sản phẩm thủy phân ở mức độ trung gian sẽ có giá trị DE nằm trong khoảng từ 0 đến 100.

Đường glucose thường chứa ít nhất 99,5% glucose, các dạng xi-rô có DE trong khoảng từ 20-99,4 còn maltodextrin là những sản phẩm có chỉ số DE 4-20. Tuy nhiên, DE không hoàn toàn thể hiện đúng mức độ thủy phân, đặc biệt đối với các sản phẩm xi-rô có cùng chỉ số DE nhưng khác nhau ở thành phần đường oligo do tinh bột được thủy phân bởi những nguồn enzyme và phương pháp khác nhau. Trong trường hợp này, sản phẩm được đánh giá bởi thành phần và nồng độ các đường DP1 (glucose), DP2 (maltose), DP3 (maltotriose), DP4 (maltotetraose)... DP (degree of polymerisation) chỉ mức độ polymer hóa của các đường oligo.

Các sản phẩm chứa fructose thông thường được mô tả bằng hàm lượng fructose, sản phẩm chuẩn thường chứa 42, 55, 90% fructose, đường fructose tinh thể chứa ít nhất 99% fructose sạch. Cyclodextrin là các mạch vòng chứa 6, 7 hoặc 8 gốc glucose tương ứng với α , β - và γ -cyclodextrin.

5.2. Lịch sử phát triển

Xi-rô được sản xuất lần đầu tiên trên thế giới vào thế kỷ thứ 9 tại Nhật Bản từ tinh bột dong bằng enzyme tự nhiên có trong malt. Đến năm 1811, nhà khoa học Nga Kirchoff đã phát hiện ra những chất có vị ngọt có được sau khi đun nóng tinh bột với dung dịch acid sulfuric loãng. Sau đó vào năm 1814, Saussure chứng minh được rằng những chất có vị ngọt đó chính là đường glucose. Những phát hiện này và nhiều nghiên cứu sau đó đã dẫn tới sự phát triển của ngành công nghiệp thủy phân tinh bột ở Mỹ và châu Âu. Tới năm 1876 đã có 47 nhà máy đi vào hoạt động tại Mỹ.

Những sản phẩm thương mại trong 10 năm sản xuất đầu tiên còn rất hạn chế. Hai phát minh quan trọng sau đó vào những năm đầu thế kỷ 20 đã làm thay đổi hẳn ngành công nghiệp này. Năm 1923, quy trình công nghiệp sản xuất glucose monohydrate tinh thể đã được thiết lập. Mười lăm năm sau, quy trình sản xuất xi-rô glucose từ tinh bột bắp bằng enzyme đầu tiên ra đời. Tinh bột được dịch hóa bằng acid sau đó thủy phân bằng enzyme từ nấm mốc, sản phẩm cuối có DE 65 và ít đắng hơn sản phẩm thủy phân bằng acid. Sản lượng glucose monohydrate sản xuất ra tăng vọt từ 50 tấn tới 320.000 tấn từ năm 1923 đến 1940 và sức tiêu thụ xi-rô glucose cũng tăng 86% chỉ trong hai năm 1940-1942.

Amylase dưới tên gọi diastatic từ nấm mốc *Aspergillus oryzae* được nhà nghiên cứu người Nhật Jokichi Takamine tìm ra năm 1894 (U.S. patent No. 525.823 - Process of making Diastatic Enzyme). Enzyme này được ứng dụng để loại tinh bột trong pectin. Enzyme vi khuẩn được tìm thấy trong những năm đầu thế kỷ 20 và được sử dụng trong qui trình lên men bia, công nghiệp dệt và công nghiệp giấy. Các

nghiên cứu vào đầu những năm 1940 đã xác định sự có mặt của glucoamylase (GA) trong các chủng nấm mốc *Aspergillus*. Năm 1951, GA từ *Aspergillus niger* và *Rhizopus delemar* đã được nghiên cứu. Tới năm 1960, GA nấm mốc được sử dụng trong sản xuất glucose từ dịch tinh bột được dịch hóa trước bằng acid. Mười năm sau, enzyme từ *Bacillus subtilis* đã thay thế acid trong quá trình dịch hóa tinh bột giúp tăng hiệu suất thủy phân và giảm chi phí tẩy màu.

Việc sản xuất fructose từ glucose được thực hiện từ những năm 1895 bằng phương pháp isomer hóa trong môi trường kiềm. Năm 1957, người ta tìm thấy enzyme từ *Aerobacter cloacae* (*Pseudomonas hydrophila*) có khả năng chuyển hóa glucose thành fructose nhưng hiệu suất chuyển hóa còn thấp. Năm 1971, hai nhà bác học người Nhật đã tìm ra được enzyme có thể isomer hóa glucose với hiệu suất có khả năng sử dụng được trong sản xuất công nghiệp. Sự cộng tác giữa Mỹ và Nhật Bản đã đạt được thành công trong việc thúc đẩy quá trình sản xuất xi-rô fructose ở quy mô lớn tại Mỹ. Xi-rô fructose 14-16% lần đầu tiên được sản xuất vào năm 1967 và xi-rô 42% bắt đầu được sản xuất vào năm 1968.

Cho tới nay đã có rất nhiều nghiên cứu về enzyme amylase và sử dụng amylase trong sản xuất được công bố, nhưng vẫn luôn tồn tại nhiều vấn đề cũng như có rất nhiều khám phá mới lôi cuốn các nhà khoa học.

5.3. Sản xuất và tiêu thụ các sản phẩm đường ngọt từ tinh bột

Ngày nay, tinh bột thủy phân được sản xuất trên khắp thế giới từ rất nhiều loại tinh bột. Khoảng 225 loài thực vật đã được đưa vào sử dụng trong công nghiệp ở 57 nước khác nhau, bao gồm 78 loài ở châu Á, 54 ở châu Âu, 39 loài ở Bắc

Mỹ, 32 loài ở Nam Mỹ - Cuba, 13 loài ở Trung Đông và châu Phi, 9 loài ở Úc. Mặc dù tinh bột bắp vẫn là nguồn chủ yếu để sản xuất tinh bột biến tính, ngày nay tinh bột từ lúa mì, gạo, khoai tây và đặc biệt từ sắn đang được sử dụng ngày càng nhiều.

Ở Mỹ, tinh bột bắp được sử dụng như một loại nguyên liệu cần thiết để sản xuất tất cả các dạng sản phẩm tinh bột thủy phân. Lượng bắp sử dụng cho mục đích này đã tăng gấp ba lần, từ 207 triệu *giạ* (khoảng 6,21 triệu *tấn*) năm 1975-1976 lên 620 triệu *giạ* (18,6 triệu *tấn*) năm 1992-1993 (U.S Department of Agriculture 1992). Từ năm 1989-1990 tới năm 1992-1993, 7,3 - 8,2% sản lượng bắp được sử dụng để sản xuất các sản phẩm đường ngọt từ tinh bột, trong đó 2/3 để sản xuất xi-rô giàu fructose, 1/3 để sản xuất các loại xi-rô và đường glucose. Tổng công suất sản xuất các sản phẩm đường ngọt từ bắp ở 27 nhà máy xay bột bắp của Mỹ khoảng 10,4-11,8 triệu *tấn* năm 1992 và 11,3-13,2 triệu *tấn* năm 1995. Theo số liệu năm 1992, Mỹ sản xuất 6 triệu *tấn* xi-rô fructose (59% HFS-55, 41% HFS-42), 2,8 triệu *tấn* xi-rô glucose, 680 nghìn *tấn* glucose. Khoảng 91 nghìn *tấn* maltodextrin được bán ra hàng năm và một lượng còn khiêm tốn 850 *tấn* cyclodextrin là lượng sản xuất hàng năm trên toàn cầu.

Việc tiêu thụ các sản phẩm đường ngọt từ tinh bột tăng một cách rõ rệt từ cuối những năm 1970, khi công nghiệp đồ uống sử dụng xi-rô fructose thay cho đường saccharose. Vào năm 1970, lượng đường ngọt từ bắp được sử dụng chỉ bằng 1/3 so với đường saccharose tinh luyện.

Khoảng năm 1988-1992, lượng đường ngọt từ bắp và đường saccharose ổn định ở mức 53% và 46% trên tổng số lượng các chất ngọt được sử dụng. Lượng tiêu thụ mỗi loại

sản phẩm đường ngọt từ bắp đều tăng 10-12% từ 1988 đến 1992 và đạt 8,7 triệu tấn năm 1992.

5.4. Quá trình thủy phân tinh bột

5.4.1. Thủy phân tinh bột bằng acid

Acid được sử dụng trong công nghiệp để sản xuất dextrin (rang khô tinh bột với acid), maltodextrin và một vài loại xi-rô có giá trị DE khoảng 40. Sản phẩm có DE thấp thường bị thoái hóa do thủy phân không hoàn hảo, còn sản phẩm DE cao hơn lại có độ ổn định màu và vị kém. Quá trình được tiến hành trong thiết bị liên tục hoặc gián đoạn trong 15-20 phút, nồng độ tinh bột 35-40%, nồng độ HCl 0,015-0,2N, nhiệt độ 140-160°C. Sau khi đạt giá trị DE yêu cầu, sản phẩm được trung hòa bằng carbonate sodium. Sử dụng acid để thủy phân tinh bột có một số hạn chế như hiệu suất thủy phân thấp, dung dịch sau thủy phân bị nâu hóa mạnh và có nhiều sản phẩm phụ không mong muốn dẫn đến chi phí để tinh sạch cao. Ngoài ra, việc sử dụng các chất hóa học như acid mạnh còn gây ảnh hưởng đến môi trường sinh thái và gây ra nhiều khó khăn trong việc xử lý nước thải.

5.4.2. Thủy phân tinh bột bằng enzyme

Dịch hóa tinh bột: Quá trình dịch hóa được thực hiện hoàn toàn bằng acid cho tới những năm 60-70 của thế kỷ 20. Cho đến khi α -amylase bền nhiệt được sản xuất, dịch hóa tinh bột bằng enzyme được nghiên cứu và sử dụng trong phần lớn các quy trình công nghiệp sản xuất đường glucose và fructose. Cho đến nay, dịch hóa bằng acid vẫn tiếp tục được sử dụng trong sản xuất maltodextrin và một vài loại xi-rô.

Mục đích của quá trình dịch hóa là chuyển hệ huyền phù các hạt tinh bột thành dạng dung dịch hòa tan chứa các

dextrin có chiều dài mạch ngắn hơn. Để đảm bảo loại bỏ hoàn toàn các phức lipid-amylose, nhiệt độ hồ hóa tinh bột phải vượt quá 100°C . Việc tìm ra các enzyme bền nhiệt có thể chịu được nhiệt độ 105°C như α -amylase của *Bacillus licheniformis* đã giúp giảm nhiệt độ hồ hóa, tuy nhiên các enzyme này có nhược điểm là không thể hoạt động ở độ pH thấp hơn 5,9 do độ bền nhiệt của chúng giảm ở pH thấp.

Trong quá trình dịch hóa, độ pH của dịch tinh bột cần phải được điều chỉnh về vùng trung tính, thêm Ca^{2+} để tăng độ bền của enzyme, sau đó độ pH lại được điều chỉnh về vùng acid phù hợp với pH_{opt} của quá trình đường hóa, do đó sẽ làm tăng chi phí tinh sạch sản phẩm bằng sắc ký trao đổi ion để loại bớt các ion kim loại.

Một loại α -amylase có khả năng thủy phân tinh bột ở nhiệt độ cao, pH thấp là giải pháp giảm giá thành, đơn giản hóa quá trình và giảm các sản phẩm phụ tạo ra ở pH cao (như maltulose). Hiện nay các nghiên cứu về amylase từ các chủng bền nhiệt, đặc biệt các chủng vừa bền nhiệt vừa bền acid (thermoacidophile) có rất nhiều triển vọng. Tuy nhiên chưa có một sản phẩm enzyme nào vừa bền nhiệt vừa bền acid được sản xuất dưới dạng thương phẩm.

Các phương pháp sử dụng enzyme trong dịch hóa tinh bột được tổng kết trong Bảng 13.

Thủy phân - gia nhiệt - thủy phân là quá trình dịch hóa được sử dụng đầu tiên trong công nghiệp với α -amylase từ *B. subtilis*. Sau khi thủy phân sơ bộ ở nhiệt độ $85-88^{\circ}\text{C}$ tới giá trị DE 4-8, dung dịch thu được cần được gia nhiệt tới $130-140^{\circ}\text{C}$ để hòa tan hoàn toàn các gốc tinh bột như phức acid béo/amylose. Do α -amylase từ *B. subtilis* chỉ có khả năng chịu nhiệt tới 90°C , việc gia nhiệt sẽ gây mất hoạt tính enzyme

nên sau đó, một lượng enzyme khác phải được thêm vào để tiếp tục quá trình thủy phân.

Bảng 13: Quá trình dịch hóa tinh bột trong công nghiệp

Quá trình	Chuẩn bị	Gia nhiệt 1	Thủy phân 1	Gia nhiệt 2	Thủy phân 2
Thủy phân, gia nhiệt, thủy phân	[S] 30-35% [Ca] 300ppm pH 6,2-6,5 Alpha-S		85-88°C DE 4-8	130-140°C 5-10 phút	85-88°C Alpha-S
Thủy phân ở nhiệt độ cao	[S] 30-35% [Ca] 100ppm pH 5,8-6,2 Alpha-L/St	105-108°C 5-10 phút	95-100°C		
Thủy phân 2 lần, gia nhiệt 2 lần	[S] 30-35% [Ca] 100ppm pH 5,8-6,2 Alpha-L/St	105-108°C 5-10 phút	95-100°C DE 4-8	130-140°C 2-5 phút	95-100°C Alpha-L/St
Thủy phân 2 lần, gia nhiệt 1 lần	[S] 30-35% [Ca] 100ppm pH 5,8-6,2 Alpha-L/St	145-150°C 15-60 giây	95-100°C Alpha-L/St		85-95°C Alpha-L/St
Dịch hóa ở nhiệt độ cao	[S] 30-35%, thêm calcium nếu cần, không điều chỉnh pH	150-160°C 4-8 phút	95-100°C pH 5,6-6,2 Alpha-L/St		

Chú thích:

[S]: nồng độ cơ chất; [Ca]: nồng độ ion calcium

Alpha-S: α -amylase của *B. subtilis*

Alpha-L/St: α -amylase của *B. licheniformis*
hoặc *B. stearothermophilus*

Quá trình thủy phân ở nhiệt độ cao 95-100°C được tiến hành khi α -amylase của *B. licheniformis* và *B. stearothermophilus* được thương mại hóa. Các enzyme này có khả năng chịu nhiệt và acid cao hơn, sự phụ thuộc vào Ca^{2+} cũng thấp hơn so với α -amylase từ *B. subtilis*. Hiện nay, đây là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp sản xuất các sản phẩm tinh bột thủy phân và được coi là phương pháp hữu hiệu để sản xuất đường glucose.

Phương pháp thủy phân 2 lần được sử dụng ở châu Âu trong một số trường hợp sản xuất xi-rô với mục đích tăng khả năng lọc của sản phẩm. Enzyme bền nhiệt được sử dụng để thủy phân tinh bột tới DE 4-8, sau đó đun nóng tới nhiệt độ khoảng 140°C, làm nguội, thêm enzyme và thủy phân tiếp bước hai. Phương pháp dịch hóa ở nhiệt độ cao được thực hiện bằng việc hồ hóa tinh bột trước ở nhiệt độ cao để giảm độ nhớt, sau đó enzyme được thêm vào và quá trình thủy phân xảy ra ở nhiệt độ 95-100°C tới khi đạt giá trị DE yêu cầu.

Sản phẩm của quá trình dịch hóa là các maltodextrin được lọc, tẩy màu, sau đó cô đặc hoặc sấy phun. Dung dịch dextrin cũng có thể tiếp tục được đường hóa để thu các sản phẩm khác.

Đường hóa tinh bột: Trong giai đoạn đường hóa, dịch thu được sau quá trình dịch hóa được tiếp tục thủy phân tới glucose, maltose hay các oligosaccharide. Tùy thuộc vào tính

chất của sản phẩm cuối cùng mà các enzyme được sử dụng có thể là GA, β -amylase, α -amylase tạo maltose từ nấm mốc hay amylase tạo oligosaccharide...

Cơ chất tối ưu cho quá trình đường hóa là các dextrin DP 8-12. Để đường hóa tiếp tục bằng GA, pH của dịch được giảm xuống 4,2-4,5. Việc thay đổi pH có hai mục đích: ngừng phản ứng của α -amylase để giữ chiều dài mạch tối ưu và đưa pH về giá trị pH_{opt} của enzyme đường hóa. Dịch thu được sau quá trình dịch hóa cũng cần được làm nguội tới nhiệt độ tối ưu của enzyme đường hóa (đối với GA là $60^{\circ}C$).

Khó khăn thường gặp trong quá trình này là khả năng thủy phân kém các liên kết α -1,6 của các enzyme đường hóa làm hiệu suất thủy phân thấp và hiện tượng chuyển gốc glucose (transglucosidation) tạo ra các sản phẩm phụ như isomaltose. Chìa khóa của thành công là sử dụng kết hợp các enzyme thủy phân liên kết nhánh có pH và nhiệt độ tối ưu giống với enzyme đường hóa. Trong trường hợp này, hiệu suất của quá trình có thể tăng lên 94-95,5%. Để đảm bảo tính kinh tế, nồng độ cơ chất ban đầu thường vào khoảng 30-35% dẫn tới nồng độ sản phẩm glucose cao (có thể đạt 95%). Ở nồng độ này, GA có xu hướng xúc tác phản ứng tạo các sản phẩm ngược. Giải pháp của vấn đề này là lựa chọn nồng độ enzyme, nhiệt độ và thời gian phản ứng phù hợp. Khi đó, hiện tượng biến tính enzyme do nhiệt (dẫn tới còn ít hoạt tính enzyme trong giai đoạn cuối của quá trình đường hóa) sẽ hạn chế phản ứng ngược tạo các sản phẩm phụ không mong muốn. Tăng độ bền nhiệt của enzyme đường hóa cho phép quá trình tiến hành trong thời gian ngắn ở nhiệt độ và nồng độ cơ chất cao là mục đích của các nghiên cứu trong tương lai.

5.4.3. Động học phản ứng thủy phân tinh bột sản bằng enzyme

Nghiên cứu động học phản ứng là một nghiên cứu cơ bản để đánh giá hoạt động của một enzyme cũng như làm cơ sở để so sánh khả năng hoạt động của nhiều enzyme. Động học phản ứng có thể được sử dụng để dự đoán mức độ chuyển hóa cơ chất trong một số điều kiện cho trước và các biểu hiện hoạt động của thiết bị phản ứng sinh học (bioreactor). Phương trình động học cũng được xác định bằng thực nghiệm để mô tả hoạt động của các thiết bị gián đoạn hoặc liên tục.

Đa số các phản ứng enzyme đều tuân theo phương trình động học Michaelis-Menten và việc nghiên cứu động học phản ứng cũng đồng nghĩa với việc xác định vận tốc tối đa V_{max} và hằng số Michaelis-Menten K_m . Về mặt lý thuyết, hoạt tính của α -amylase có thể đặc trưng bằng lượng các liên kết α -1,4-glucoside bị cắt khỏi mạch D-glucan trong một đơn vị thời gian. Tuy nhiên, việc xác định thông số này trong thực nghiệm rất khó nên phương pháp xác định các gốc đường khử được sử dụng phổ biến. Một số phương pháp như định lượng đường khử bằng so màu với thuốc thử DNS, sử dụng hóa chất chứa ferricyanide hay đồng (Cu) không thể xác định chính xác tuyệt đối tốc độ phản ứng cực đại và các hằng số động học. Mức độ thủy phân tinh bột dựa trên sự thay đổi màu với dung dịch iod cũng như sự thay đổi độ nhớt cũng không thể mô tả tốc độ các liên kết bị cắt đứt.

Các nghiên cứu về động học phản ứng thủy phân tinh bột thường đề cập tới ảnh hưởng của nhiệt độ, pH, nồng độ calcium, nồng độ tinh bột lên các hằng số động học; hiện tượng ức chế phản ứng bởi cơ chất và sản phẩm cũng như vai trò hoạt hoá và ức chế phản ứng của các ion kim loại.

Khi nghiên cứu động học của enzyme α -amylase, do kích thước của phân tử tinh bột còn chưa được biết chính xác nên đa số các nghiên cứu mới chỉ đề cập tới mô hình liên quan đến DE của sản phẩm. Gần đây, Paolucci (2000) đã xây dựng phương trình động học thực nghiệm xác định tốc độ tạo thành các sản phẩm oligosaccharide từ DP1 tới DP7 theo thời gian khi thủy phân tinh bột sẵn bằng Termamyl 120L (α -amylase) của hãng Novo, Đan Mạch.

Bằng cách sử dụng sắc ký lọc gel, người ta đã xác định được kích thước của dextrin tạo ra và thấy rằng các sản phẩm phân tử lượng cao phần lớn thu được trong thời gian rất ngắn. Sử dụng sắc ký SEC (Size Exclusion Chromatography), Rollings (1984) cũng công bố một số kết quả tương tự. Nói chung, các phân tích SEC có độ nhạy cao hơn so với phép đo đường khử thông thường.

Những mô hình tương tự - được nghiên cứu trong quá trình sản xuất glucose bằng GA hay sản xuất maltose bằng enzyme Maltogenase® - đã mô tả hệ nhiều cơ chất trong đó quan tâm tới ảnh hưởng của các dextrin trung gian của quá trình thủy phân tinh bột, các phản ứng thuận nghịch, các hiện tượng ức chế bởi cơ chất và sản phẩm cũng như cạnh tranh giữa việc tạo ra dextrin và isomaltose. Mô hình cho thấy quá trình đường hóa tinh bột bởi enzyme amyloglucosidase tiến triển tốt ngay cả khi có mặt một lượng lớn glucose (100g/l).

Hiện nay các thiết bị phản ứng liên tục với màng lọc có khả năng tái sử dụng giúp tách sản phẩm khỏi enzyme và phân tinh bột chưa thủy phân đang rất được quan tâm trong công nghiệp biến tính tinh bột.

Mặc dù đã có nhiều nghiên cứu về động học nhưng những thông tin về quá trình thủy phân bởi amylase trong điều kiện sản xuất công nghiệp vẫn còn rất ít ỏi. Phần lớn các nghiên cứu động học được thực hiện ở nồng độ tinh bột thấp (khoảng 1%) trong khi nồng độ tinh bột sản sử dụng trong sản xuất các sản phẩm tinh bột thủy phân thường ở mức 30-35%. Trong sản xuất công nghiệp, pH và nhiệt độ được kiểm soát còn calcium thường được thêm vào để tăng cường độ bền của enzyme. Những hiểu biết về ảnh hưởng giữa các yếu tố như pH và calcium hay pH và nhiệt độ cũng như ảnh hưởng của việc khuấy trộn lên các chuyển hóa enzyme cũng còn hạn chế. Để có thể nghiên cứu ảnh hưởng của nhiều yếu tố lên quá trình thủy phân và ảnh hưởng lẫn nhau giữa các yếu tố đòi hỏi phải thực hiện một số lượng lớn các thí nghiệm. Các phương pháp quy hoạch thực nghiệm có thể giúp giảm một cách đáng kể số lượng thí nghiệm và đưa ra các điều kiện tối ưu cho quá trình sản xuất. Nghiên cứu tối ưu hóa và xử lý số liệu bằng những phần mềm thống kê hiện đại là một yêu cầu bức thiết khi nghiên cứu về quá trình thủy phân tinh bột sản trong công nghiệp.

5.4.4. Sử dụng amylase cố định trong thủy phân tinh bột

Như chúng ta đã biết, enzyme không tan có nhiều ưu điểm, nó có thể được tách khỏi hỗn hợp sản phẩm và phần cơ chất chưa phản ứng và có thể tái sử dụng trong phản ứng tiếp theo. Enzyme cố định thường có độ bền cao trong một dải rộng pH, nhiệt độ và có khả năng sử dụng trong các thiết bị phản ứng liên tục. Tuy nhiên, các enzyme cố định còn ít được ứng dụng trong công nghiệp do một số hạn chế như khó khăn khi sử dụng ở quy mô lớn, chi phí cho chất mang và kỹ thuật cố định cao, độ bền của enzyme kém hoặc những hạn chế về dạng thiết bị có thể sử dụng.

Đặc biệt đối với trường hợp của amylase. Do enzyme thường được cố định trong các chất mang dạng hạt xốp, cơ chất của amylase có kích thước lớn nên cơ chất và enzyme khó tiếp xúc với nhau, quá trình thường có hệ số truyền khối thấp và hiệu suất sử dụng enzyme cố định không cao. Thiết bị sử dụng trong công nghiệp thường là dạng cột không phù hợp với dòng cơ chất liên tục là tinh bột dạng hạt, khối có kích thước lớn. Trong các cột kiểu này rất dễ xảy ra hiện tượng tắc nghẽn dòng ở lối vào, cơ chất tụ tập thành từng đám làm tăng áp suất cột, phá vỡ hình dạng hay gây nén các hạt xốp dẫn đến hiệu suất quá trình và chất lượng sản phẩm thấp.

Hiện nay trong công nghiệp, enzyme cố định được sử dụng nhiều nhất trong sản xuất xi-rô giàu fructose HFS; còn ở mức độ nghiên cứu, amylase cố định chủ yếu là GA. GA của hãng Novo đã được cố định trên các hạt silic xốp và sử dụng trong thiết bị dạng cột và thiết bị tầng sôi để thủy phân dung dịch tinh bột sẵn sau khi đã dịch hóa. GA cũng được gắn trên bề mặt các hạt siêu mịn polystyrene; các chỉ số động học như V_{max} , K_m , khả năng chịu nhiệt, pH... của enzyme đều tốt hơn so với enzyme tự do.

Với những cố gắng trong việc tìm ra các chất mang mới, Yang (1998) đã sử dụng chất mang pefluoropolymer phủ poly-vinyl-alcohol để cố định α -amylase từ *B. licheniformis*. Enzyme cố định khá bền với nhiệt độ và các dung dịch gây biến tính mạnh, đặc biệt nó có độ bền cơ học cao, có thể tái sử dụng trong thiết bị có cánh khuấy. Chen (1998) tìm ra một loại màng gồm các hạt hydrogel được gắn trên nền polyester, rất nhạy với nhiệt độ, có khả năng đóng hay mở các lỗ xốp, tạo hiệu ứng có hoặc không có hoạt tính enzyme tương ứng với nhiệt độ. Enzyme cố định trên màng có độ

bền nhiệt cao, được sử dụng trong thiết bị liên tục có khả năng tăng hiệu suất thủy phân và khả năng tách sản phẩm khỏi cơ chất.

5.4.5. Sử dụng kết hợp enzyme thủy phân liên kết nhánh trong quá trình thủy phân tinh bột

Tinh bột được tạo thành từ amylose và amylopectin. Thành phần của hai loại polysaccharide này cũng như cấu trúc của tinh bột là những thông tin cơ sở rất quan trọng có ảnh hưởng lớn đến tác dụng thủy phân của enzyme. Có thể thấy đặc tính phân nhánh của cơ chất ảnh hưởng rõ đến hoạt tính enzyme cũng như cách enzyme phân hủy cơ chất. Ái lực của enzyme cũng phụ thuộc nhiều vào hình thể của phân tử cơ chất trong dung dịch. Park đã nêu lên mối quan hệ giữa khối lượng của các đoạn phân nhánh và các hằng số động học trong phản ứng thủy phân, cho thấy sự liên quan giữa hoạt động của enzyme và các đặc tính cấu trúc của cơ chất phân tử lượng cao.

Khả năng thủy phân của amylase đối với các loại tinh bột đã hồ hóa tăng theo thứ tự sau: tinh bột từ cyclodextrin (100% amylose) < 100% amylose bắp (tách bằng butan-1-ol) < tinh bột bắp lai (64-66% amylose) < tinh bột bắp sếp (99-100% amylopectin) tương đương với tinh bột bắp thông thường (25% amylose) < tinh bột khoai tây (25% amylose). Nguồn tinh bột khác nhau cũng bị ảnh hưởng khác nhau bởi amylase. Khả năng chịu đựng của các loại tinh bột (dạng hạt sống) đối với tác động của enzyme tăng dần theo thứ tự sau: bắp sếp < sắn < miến sếp < miến < bắp thông thường < lúa mạch < gạo < dong < khoai tây < bắp có hàm lượng amylose cao.

Trong công nghiệp sản xuất các sản phẩm xi-rô, việc sử dụng các enzyme thủy phân liên kết nhánh là rất cần

thiết để tăng hiệu suất và rút ngắn thời gian thủy phân. Xi-rô giàu maltose được sản xuất bằng cách sử dụng đồng thời hệ enzyme β -amylase và isoamylase trong thiết bị có hệ thống siêu lọc. Nồng độ cơ chất của các enzyme thủy phân liên kết nhánh được tính dựa trên nồng độ của liên kết α -1,6 trong tinh bột. Tác động thủy phân liên kết α -1,6 không tạo ra bất cứ một đầu không khử mới nào cho β -amylase mà có tác dụng thúc đẩy hoạt động của enzyme này nhờ tăng tỷ lệ cơ chất mạch thẳng. Chức năng của chiều dài mạch cũng được sử dụng để xây dựng phương trình động học phản ứng đối với các hệ enzyme sử dụng kết hợp enzyme thủy phân liên kết nhánh.

5.4.6. Thủy phân tinh bột sống chưa hồ hóa

Khi chưa hồ hóa, tinh bột tồn tại dưới dạng các hạt có cấu trúc bán tinh thể. Các hạt tinh bột này không tan trong nước và bền vững với nhiều chất hóa học cũng như enzyme. Hồ hóa trước tinh bột bằng nhiệt giúp các phản ứng dịch hóa, đường hóa xảy ra dễ dàng hơn và được dùng như một quá trình bắt buộc trong công nghiệp sản xuất các sản phẩm tinh bột thủy phân. Tuy nhiên chi phí cho hồ hóa tinh bột bằng nhiệt rất tốn kém nên việc sử dụng các enzyme phân hủy tinh bột ở dạng hạt chưa hồ hóa đang rất được quan tâm.

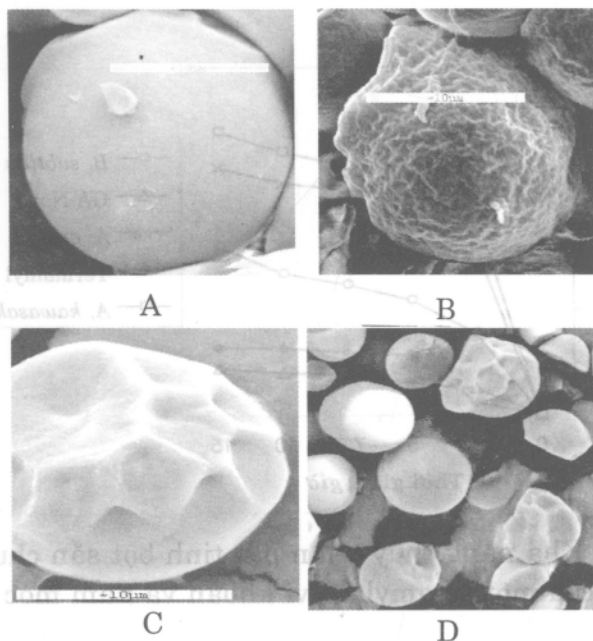
Aspergillus sp. K-27 sản xuất một hệ α -amylase và GA ngoại bào tác dụng đồng thời lên tinh bột bắp và tinh bột khoai tây sống. Hệ amyloglucosidase của *A. awamori* có hoạt tính cắt liên kết nhánh, có khả năng hấp phụ trên bề mặt hạt tinh bột và thủy phân chúng. Khả năng hấp phụ lên tinh bột thường phụ thuộc vào pH; đối với enzyme này, tại pH đẳng điện ($pI = 3,4$) khả năng gắn lên hạt tinh bột là

lớn nhất. Một vài nghiên cứu đã thử nghiệm sản xuất cồn từ tinh bột sống bằng quá trình một bước bao gồm cả dịch hóa, hồ hóa và lên men nhờ sử dụng enzyme từ *A. niger* và *Rhizopus* sp.

α -Amylase từ một số vi khuẩn cũng có thể thủy phân tinh bột sống. Amylase từ chủng *Lactobacillus amylovorus* có thể hấp phụ lên bề mặt hạt tinh bột khoai tây và thủy phân chúng. α -Amylase của *Clostridium butyricum* ở nhiệt độ 50°C, pH 5,0 bắt đầu thủy phân bằng việc tạo những lỗ nhỏ và những chỗ lõm ở các vùng ngoại vi của bề mặt hạt tinh bột sau đó tấn công sâu dần vào bên trong.

Những thay đổi về hình thái của hạt tinh bột đã được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Sự thay đổi trên bề mặt hạt dường như có liên quan tới cấu trúc xốp và kích thước các lỗ cho phép sự thâm nhập của enzyme. Khả năng thủy phân hạt tinh bột sống phụ thuộc vào nguồn tinh bột cũng như enzyme. Sự liên kết giữa hai thành phần amylose, amylopectin và cấu trúc tinh thể là những yếu tố ảnh hưởng tới khả năng thủy phân tinh bột sống của amylase.

Quan sát trên SEM cũng có thể thấy được một phần cơ chế tấn công và thủy phân hạt tinh bột sống. α -Amylase từ vi khuẩn *B. subtilis* SH1 tấn công hạt tinh bột sống theo diện rộng bằng cách tạo nhiều lỗ nhỏ còn GA từ nấm mốc *A. kawasaki* lại có xu hướng tạo những lỗ lớn và sâu trên bề mặt hạt tinh bột (Hình 13 B, C). Lượng đường khử tạo ra trong dung dịch đạt mức cao nhất 5,5mg/ml khi sử dụng GA từ *A. kawasaki* (Đồ thị 3).



Hình 13: Hạt tinh bột sản sống chưa hồ hóa bị thủy phân bởi amylase

Chú thích

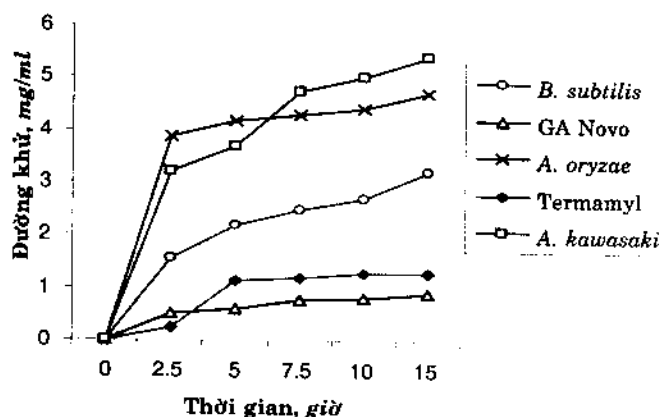
A: Bề mặt hạt tinh bột sản khi chưa bị enzyme tấn công

B: Hạt tinh bột sản bị tấn công bởi α -amylase từ

B. subtilis SH1

C, D: Hạt tinh bột sản bị tấn công bởi glucoamylase

từ *A. kawasaki*



Đồ thị 3: Khả năng thủy phân hạt tinh bột sắn chưa hồ hóa của một số amylase vi khuẩn và nấm mốc

Trong những nghiên cứu từ cuối những năm 1990, Colonna cho rằng, enzyme tấn công tinh bột từng hạt một còn acid thì lại tấn công đồng thời tất cả các hạt. Trong điều kiện thực nghiệm, các quan sát trên kính hiển vi điện tử cũng cho thấy, dường như các amylase không tấn công các hạt tinh bột sắn đồng thời cùng một lúc. Có thể thấy nhiều hạt tinh bột với những dấu hiệu bị thủy phân rõ ràng bên cạnh những hạt tinh bột còn gần như nguyên vẹn (Hình 13, D). Hiện tượng trên có thể được giải thích bởi bản chất của “tính tiếp cận”, hay sự tiếp cận chưa đồng đều trong dung dịch; do phân tử lượng của amylase lớn hơn acid quá nhiều nên sự tiếp cận của phân tử enzyme với cơ chất bị hạn chế.

Khi sử dụng đồng thời cả hai enzyme, α -amylase sẽ cắt mạch tinh bột tại một số điểm ngẫu nhiên làm lộ ra các đầu không khử, tạo điều kiện dễ dàng cho sự tấn công của GA; GA thủy phân sâu vào bên trong giúp α -amylase có thể xâm

nhập vào những lớp cấu trúc tinh thể tiếp theo. Điều này thể hiện rõ vai trò quan trọng của sự “tiếp cận” trong cơ chế tấn công hạt tinh bột của các amylase. Sử dụng đồng thời α -amylase và GA tạo điều kiện thuận lợi hơn cho sự tiếp cận của cả hai enzyme đối với phân tử cơ chất, kết quả là quá trình thủy phân diễn ra với hiệu suất cao hơn.

Hiện nay, hiệu suất của quá trình thủy phân tinh bột sẵn sàng còn thấp so với thủy phân tinh bột đã hồ hoá. Việc tìm ra các enzyme amylase có hoạt tính thủy phân tinh bột sống cao sẽ là một bước đột phá mở ra nhiều cơ hội cho việc giảm giá thành sản phẩm do giảm chi phí gia nhiệt và đơn giản hóa quy trình công nghệ.

CHƯƠNG 5

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC SẢN PHẨM TINH BỘT SẢN THỦY PHÂN

1. SẢN XUẤT MALTODEXTRIN TỪ TINH BỘT SẮN

1.1. Định nghĩa và tính chất

Theo định nghĩa của Cơ quan Thực phẩm và Thuốc của Hoa Kỳ (FDA) thì *maltodextrin* là các loại *polysaccharide* không ngọt, có công thức $(C_6H_{10}O_5)_n.H_2O$, là sản phẩm thủy phân tinh bột không hoàn toàn (bằng enzyme hoặc acid), có đương lượng dextrose (DE) từ 4 đến 20. Đặc tính của maltodextrin phụ thuộc vào chỉ số DE nhận được. Sản phẩm có thể ở dạng bột màu trắng hoặc dạng dung dịch đậm đặc. Maltodextrin được thừa nhận là phụ gia cho thực phẩm và được phẩm an toàn cho người dùng trực tiếp. Đặc tính hóa lý tăng, giảm phụ thuộc vào chỉ số DE được biểu diễn trong sơ đồ 7.

Maltodextrin được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực chế biến thực phẩm và dược phẩm. Sản phẩm có DE 4-7 được sử dụng để tạo màng mỏng dễ tan và tự hủy được dùng để bọc kẹo, bọc trái cây khi bảo quản, đưa vào kem, làm phụ gia cho các loại nước sốt, làm chất độn tạo viên trong công nghiệp dược. Sản phẩm có DE 9-12 được dùng trong công nghiệp sản xuất đồ uống, đặc biệt là đồ uống cho trẻ em, đồ

uống và thức ăn riêng cho vận động viên thể thao, làm kẹo gum mềm, làm chất trợ sấy, chất giữ hương, yếu tố tạo hình. Sản phẩm có DE 15-18 được sử dụng làm chất kết dính, chất tăng vị cho đồ uống, đưa vào thành phần bột, sữa bột, cà phê hòa tan, làm vật mang các thành phần không phải đường.

Sơ đồ 7: Biến đổi tính chất hóa lý của maltodextrin theo giá trị DE

Sản phẩm	Tinh bột	Maltodextrin				
	0	5	10	15	20	
DE						
Mức độ kết tinh	←					
Phản ứng nâu hoá						→
Ức chế điểm hoá đông						→
Tính hút ẩm						→
Tính thẩm thấu						→
Ức chế tăng trưởng tinh thể	←					
Khả năng hoà tan						→
Độ ngọt						→
Độ nhớt/yếu tố tạo hình	←					

Bảng 14: Một số tính chất của các sản phẩm maltodextrin

Maltodextrin	Tính chất
DE 4 -7	Ít hút ẩm, pH 4,5-5,0, ít ngọt, hòa tan tới 15% chất khô, dung dịch có độ nhớt cao. Hàm lượng glucose 0,3%, maltose 0,9% chất khô.
DE 9-12	Ít hút ẩm, ít ngọt, ít tham gia phản ứng hóa nâu, hòa tan tới 30% chất khô. Hàm lượng glucose 0,8%, maltose 2,9% chất khô.
DE 15 -18	Ít hút ẩm, ít tham gia phản ứng hóa nâu, ngọt nhẹ, hòa tan tới 60-70% chất khô. Hàm lượng glucose 1,3-1,6%, maltose 4,8-5,8% chất khô.

Quá trình sản xuất maltodextrin, đặc biệt là maltodextrin DE thấp thường gặp một số khó khăn như dung dịch sau thủy phân còn chứa một lượng tinh bột chưa biến tính nên còn mùi tinh bột, hàm lượng các dextrin mạch lớn cao làm sản phẩm không tan hoàn toàn, dung dịch thu được đục, để lại bột (thoái hóa), sản phẩm nhiều khi ngọt hơn mức yêu cầu trong một số ứng dụng nhưng lại có độ nhớt cao, khó lọc và tẩy màu, khó đưa ra sản xuất quy mô lớn. Chính vì lý do đó mà nhiều công ty sản xuất chỉ dừng lại ở sản phẩm maltodextrin có chỉ số DE cao (thường >10).

Nguyên nhân chủ yếu của những hạn chế trên là do chất lượng nguyên liệu tinh bột sản ban đầu kém và hiệu quả thủy phân của enzyme thấp, do ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ như nhiệt độ hồ hóa thấp, tinh bột chưa hồ hóa hoàn toàn dẫn đến quá trình thủy phân kém làm giảm chất lượng sản phẩm, hay ảnh hưởng của pH tới độ nhớt gây khó khăn cho quá trình tinh lọc sản phẩm.

1.2. Quá trình sản xuất maltodextrin

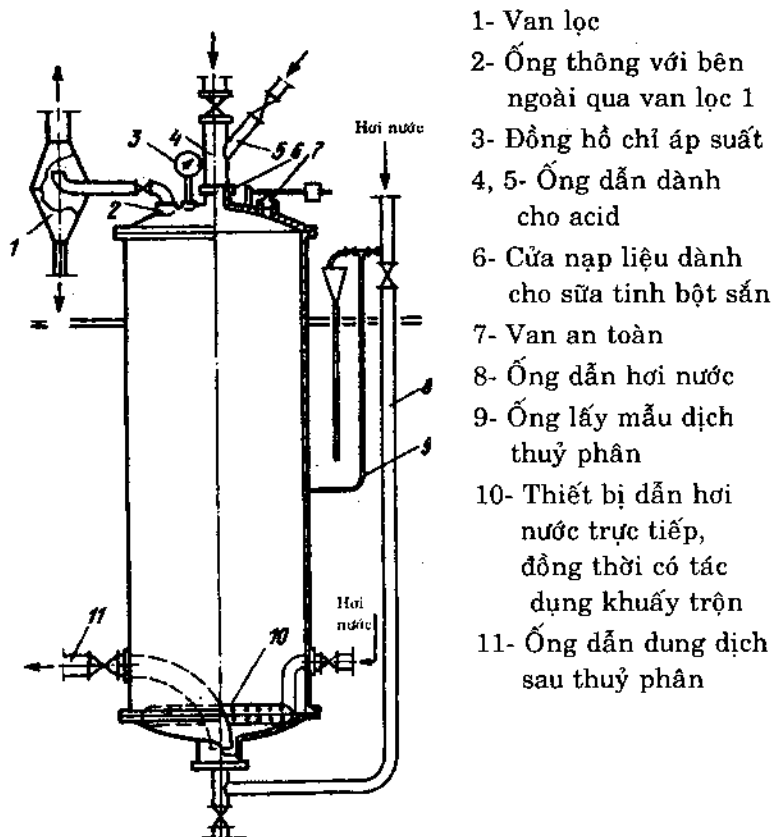
1.2.1. Lựa chọn nguyên liệu

Tinh bột sắn là nguồn nguyên liệu dồi dào và rẻ tiền, chất lượng phù hợp để sản xuất maltodextrin. Nguyên liệu chứa tinh bột ban đầu càng tinh, hàm lượng protein càng ít thì chất lượng của dịch thủy phân càng tốt, ít bị sẫm màu, tinh chế càng dễ dàng. Sử dụng tinh bột sắn biến tính bằng hoá chất có thể cải thiện độ nhớt và hiện tượng thoái hóa của dung dịch sản phẩm sau thủy phân, tuy nhiên chi phí ban đầu cao là một hạn chế khi sử dụng dạng nguyên liệu này.

1.2.2. Quá trình thủy phân

Nguyên liệu tinh bột trước khi thủy phân phải được hồ hóa ở nhiệt độ cao. Khi xử lý tinh bột sắn ở nhiệt độ trên 100°C , tinh bột sẽ trương nở và hồ hóa hoàn toàn hơn so với ở nhiệt độ 70°C , đặc biệt nhiệt độ cao làm duỗi các cấu trúc xoắn kép của amylopectin, các phức amylose-lipid cũng được giải phóng giúp phá vỡ cấu trúc tinh thể, tạo điều kiện để nước và enzyme có thể thâm nhập sâu và cắt các mạch polymer dài thành những mạch ngắn hơn một cách đồng đều. Quá trình thủy phân xảy ra hoàn hảo giúp giảm bớt những thành phần polysaccharide phân tử lượng lớn như các dextrin mạch dài, tinh bột chưa thủy phân, góp phần cải thiện đáng kể độ nhớt và tính thoái hóa của dung dịch sản phẩm.

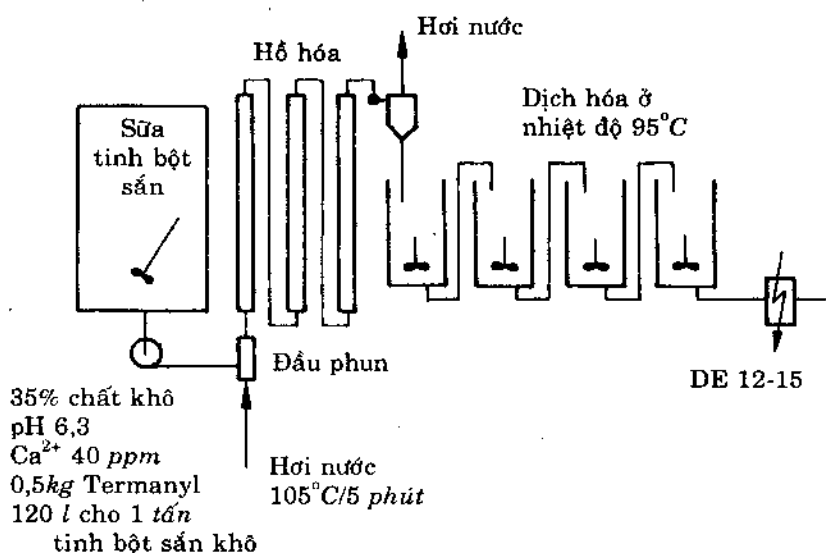
Hiện nay, acid HCl vẫn được sử dụng trong một số nhà máy để sản xuất maltodextrin. Tuy nhiên, sử dụng acid để sản xuất maltodextrin từ tinh bột sắn có nhiều hạn chế như độ nhớt dung dịch sản phẩm thu được cao, sản phẩm ngọt quá mức yêu cầu, nhiều tạp chất, màu sẫm, dễ thoái hóa.



Hình 14: Thiết bị thủy phân tinh bột sắn bằng phương pháp acid

Các amylase vi khuẩn có hoạt tính và khả năng bền nhiệt cao hiện đang được sử dụng rộng rãi trên thế giới thay cho acid trong công nghệ sản xuất các sản phẩm tinh bột thủy phân. Một số enzyme tạo malto-oligosaccharide cũng được sử dụng để sản xuất maltodextrin hay tạo ra các oligosaccharide dùng trong thực phẩm, y học và công nghiệp dược.

Quá trình thủy phân được thực hiện bằng α -amylase vi khuẩn từ các chủng như *B. subtilis*, *B. licheniformis*... Việc sử dụng nguồn enzyme có khả năng tạo nhiều đường oligo mạch dài và trung bình như DP6, DP7... giúp sản phẩm maltodextrin thu được có các tính chất rất tốt về vị, độ nhớt và độ ổn định.



Hình 15: Sản xuất maltodextrin liên tục bằng phương pháp enzyme

Sau khi đạt giá trị DE yêu cầu, pH của dung dịch sản phẩm được đưa về giá trị acid. Việc giảm pH sau thủy phân về giá trị acid trước tiên là vì mục đích dừng phản ứng thủy phân của enzyme, bảo đảm sản phẩm có giá trị DE theo yêu cầu. Ngoài ra, đưa pH về vùng acid cũng có tác dụng làm giảm các phản ứng polymer hóa ngược tạo ra các phần tử

kích thước lớn làm tăng độ nhớt và tính thoái hóa. pH acid cũng sẽ hạn chế tối đa các phản ứng phân hủy các đường phân tử lượng thấp và phản ứng Maillard là những phản ứng tạo sản phẩm có màu, làm đục và sẫm màu dung dịch, gây khó khăn cho quá trình lọc, tẩy màu về sau.

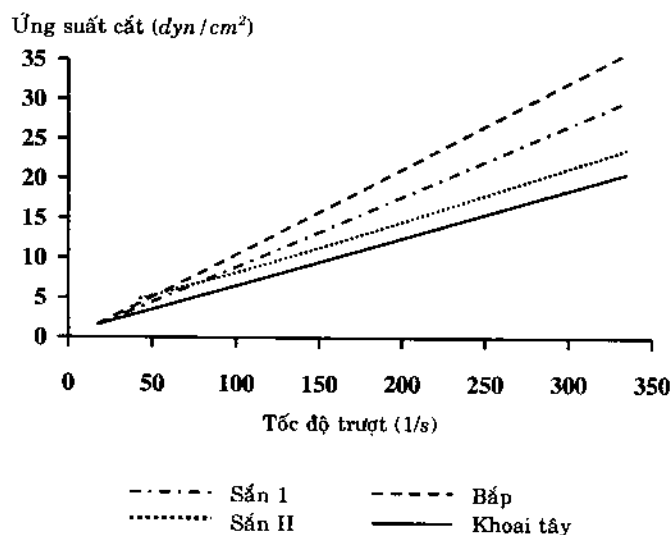
1.2.3. Thu nhận sản phẩm

Dung dịch tinh bột sau thủy phân thường chứa khoảng 0,9-1,9% khối lượng các chất lơ lửng (bao gồm các phần tử protein, lipid trong nguyên liệu ban đầu, tinh bột chưa thủy phân...). Nó cũng bị sẫm màu do các sản phẩm của phản ứng phân hủy protein, phân hủy các đường đơn và sản phẩm của phản ứng Maillard. Chính vì thế mà maltodextrin cần được lọc và tẩy màu bằng than hoạt tính để thu được một dung dịch trong, hoàn toàn không màu, không mùi và vị.

Dịch maltodextrin được pha loãng đến nồng độ chất khô 20%, sau đó tẩy màu bằng than hoạt tính (tỷ lệ than 0,2-0,3% chất khô). Dịch sau tẩy màu được lọc bằng phương pháp lọc hút chân không hoặc lọc ép khung bản có trợ lọc bằng diatomit (áp suất lọc có thể lên tới 0,3-0,5 MPa) ở nhiệt độ ít nhất 70°C rồi đem cô đặc chân không tới nồng độ chất khô 50-70%. Quá trình cô đặc dịch maltodextrin có DE thấp (DE 5-10) tương đối khó do độ nhớt cao hơn so với maltodextrin có DE > 10. Dịch maltodextrin sau khi lọc và tẩy màu cũng được sấy phun ở chế độ thích hợp để thu sản phẩm dạng bột hay dạng hạt mịn màu trắng.

1.3. Chất lượng của sản phẩm maltodextrin

Maltodextrin thu được ở dạng bột màu trắng, ít hút ẩm, tan tốt cho dung dịch trong, không màu, không ngọt hoặc ít ngọt và không bị thoái hóa.



Đồ thị 4: Độ nhớt của dung dịch maltodextrin DE 5
(ở nồng độ chất khô 20%, nhiệt độ 25°C)
nhận được từ tinh bột sắn, tinh bột bắp
và tinh bột khoai tây.

Chú thích: Độ nhớt (viscosity) được xác định bằng tỷ số giữa ứng suất cắt (shear stress) và tốc độ trượt (shear rate).

Những tính chất đặc trưng như độ tan, độ nhớt, khả năng hấp thụ nước của maltodextrin nhận được từ tinh bột sắn tương tự như maltodextrin thu được từ tinh bột bắp và khoai tây (Đồ thị 4).

Bảng 15: Tiêu chuẩn chất lượng
của sản phẩm maltodextrin dạng bột

Thành phần (số g trong 100g sản phẩm)	Theo tiêu chuẩn của Grain Processing Corporation, Mỹ
Gluxit	94,5
Ấm	5,0
Tổng protein, lipid, xơ, tro	Nhỏ hơn 0,4
Tính chất vật lý: Sản phẩm dạng bột hoặc hạt mịn màu trắng. Độ hòa tan* của sản phẩm Maltrin M100 DE10 của Grain Processing Co. là 78 giây.	
Các chỉ tiêu vi sinh:	
Tổng vi khuẩn hiếu khí	100 CFU/1g max
Nấm mốc	50 CFU/1g max
Nấm men	50 CFU/1g max
<i>E. coli</i>	Không có
<i>Salmonella</i>	Không có

* Độ hòa tan được tính bằng thời gian hòa tan hoàn toàn sản phẩm dạng bột trong nước tới nồng độ 5% (w/w) ở nhiệt độ thường.

Maltodextrin dạng dung dịch đậm đặc nếu không được xử lý với chất bảo quản rất dễ bị nhiễm khuẩn (nấm mốc, *B. cereus*, *Clostridium*) đặc biệt trong điều kiện khí hậu nóng ẩm ở nước ta. Sử dụng acid sorbic nồng độ 0,06-0,08% có thể giúp bảo quản maltodextrin trong thời gian dài mà không nhiễm nấm mốc, nấm men và vi khuẩn gây bệnh.

1.4. Một số ứng dụng của maltodextrin trong công nghiệp thực phẩm

1.4.1. Ứng dụng maltodextrin trong sản xuất bột sữa dừa (coconut milk powder)

Sữa dừa (nước cốt dừa) là một sản phẩm có giá trị cao, được sử dụng rộng rãi trong đời sống hàng ngày cũng như trong công nghiệp thực phẩm để sản xuất bánh kẹo, kem ... Tuy nhiên, sữa dừa cũng là một sản phẩm rất dễ hư hỏng do vi sinh vật và các tác nhân hóa lý như nhiệt độ, ánh sáng, oxy. Bột sữa dừa, về mặt sử dụng tương tự như nước cốt dừa nhưng thuận tiện hơn nhiều về mặt bảo quản và vận chuyển đến những nơi không có dừa, đặc biệt có thể được sản xuất theo phương pháp công nghiệp. Các sản phẩm chế biến từ dừa như bột sữa dừa, nếu giữ nguyên được các đặc điểm của dừa tươi có thị trường xuất khẩu to lớn. Hiện nay, Mỹ và Canada là hai nước tiêu thụ các sản phẩm chế biến từ dừa nhiều nhất. Bột sữa dừa do Malaysia và Philippines sản xuất có mặt trên thị trường trong nước khoảng năm 1985, gần đây xuất hiện thêm sản phẩm của Thái Lan và Trung Quốc.

Sữa dừa tươi không thể sấy trực tiếp thành bột do hàm lượng chất béo quá cao (khoảng 35%) nên cần có chất phụ gia để phối trộn thêm. Ở Việt Nam, sữa gầy đã được sử dụng thử nghiệm để sản xuất bột sữa dừa, tuy nhiên do sữa gầy đắt và phải nhập khẩu nên sản phẩm có giá thành cao. Tại Thái Lan và Malaysia, maltodextrin được sử dụng rộng rãi làm phụ gia để sấy phun sữa dừa tươi, thu sản phẩm bột sữa dừa.

Sữa dừa tươi được chuẩn bị bằng cách ép từ cơm dừa nạo không thêm nước bằng máy ép thủy lực (áp suất 80kg/cm^2). Do trong sữa dừa có đường khử, protein, acid amin (dù với hàm lượng không lớn) nên để chống hiện tượng nâu hóa sản

phẩm do phản ứng Maillard, metabisulphite natri được sử dụng khi chần cơm dừa trước khi đem nạo, ép lấy sữa. Sau khi phối trộn với phụ gia và đồng hóa, hỗn hợp được sấy phun ở chế độ thích hợp.

Do tính háo nước, tạo keo của sữa gây ít hơn nên sử dụng phụ gia là sữa gây cho kết quả sấy sữa dừa tốt hơn so với sử dụng phụ gia là maltodextrin. Tuy nhiên, khi sử dụng maltodextrin ở nồng độ lớn hơn 40% so với dịch sữa dừa tươi, quá trình sấy cũng được cải thiện đáng kể, sản phẩm ít bị dính ở thành thiết bị. Lượng phụ gia dùng càng nhiều thì càng dễ sấy, sản phẩm thu được có các đặc tính cảm quan về trạng thái tốt nhưng hàm lượng chất béo và nồng độ mùi dừa trong sản phẩm sẽ thấp hơn. Sử dụng kết hợp sữa gây và maltodextrin cũng cho kết quả sấy và chất lượng sản phẩm tốt.

Bảng 16: Thành phần hóa học của sản phẩm bột sữa dừa

Thành phần (đơn vị: g/100g)	Bột sữa dừa Thái Lan của Korn Thai Co. Ltd.
Chất béo	42,7
Protein thô	3,34
Đường tổng	48,3
Tro toàn phần	2,06
Ấm	2,0

Do việc tăng lượng phụ gia cũng đồng nghĩa với việc giảm chất lượng về mùi, vì nên lựa chọn nồng độ phụ gia thích hợp để thu được sản phẩm vừa đảm bảo có các đặc tính

trạng thái tốt, vừa giữ được hương vị tự nhiên của dừa tươi là một vấn đề cần cân nhắc. Sau khi sấy, sản phẩm bột sữa dừa cần được bảo quản trong bao bì chống ẩm và tránh ánh sáng.

Một số kết quả nghiên cứu sản xuất bột sữa dừa trên cơ sở một số phụ gia khác nhau được trình bày ở Bảng 4, phần Phụ lục.

1.4.2. Ứng dụng maltodextrin trong sản xuất trà (chè) hòa tan

Việt Nam là nước có truyền thống trồng và chế biến trà từ lâu đời. Các sản phẩm trà truyền thống ở nước ta lâu nay là trà xanh, trà đen (hai loại trà có hương thơm tự nhiên) và trà ướp hương (sử dụng hương thơm của các loại hoa khác) như trà hoa nhài, trà sen, trà hoa ngâu... Các loại trà này có chất lượng khá cao, đủ tiêu chuẩn để xuất khẩu. Một số loại trà được bổ sung thêm các loại dược liệu cũng đã và đang được chế biến ngày càng nhiều để tận dụng nguồn dược liệu có sẵn trong nước. Đó là các loại trà an thần, trà giải nhiệt (như trà atisô, trà khổ qua...), trà chống cảm cúm (trà gừng...). Trong khoảng những năm 1990, trên thị trường thành phố Hồ Chí Minh xuất hiện các sản phẩm trà mới là trà túi lọc và trà hòa tan.

Do những đặc tính rất tiện lợi của nó như dễ dàng pha được một tách trà thật đặc, khả năng hòa tan nhanh, không để lại bã thải rắn... nên trà hòa tan đang được sản xuất ngày càng nhiều, đáp ứng nhu cầu sinh hoạt hiện đại. Thị trường Việt Nam hiện nay đã xuất hiện nhiều sản phẩm trà hòa tan của nước ngoài (như trà sâm của Hàn Quốc...), hay của các công ty trong nước hoặc các công ty có vốn đầu tư nước ngoài như trà chanh, trà đào, trà dưa hấu... (của hãng Nestle).

Maltodextrin được sử dụng trong chế biến các loại trà hòa tan như một chất kết dính giúp quá trình tạo hình sản phẩm dễ dàng hơn. Nó cũng được sử dụng như chất trợ sấy trong công nghệ sản xuất trà hòa tan bằng phương pháp sấy phun. Maltodextrin cũng là những chất mang hương vị siêu hạng và là chất phát tán cho các đồ uống hỗn hợp một cách nhanh chóng.

Trà hòa tan có thể được sản xuất bằng phương pháp sấy phun. Sau khi trích ly và cô đặc, dịch trà và được liệu có nồng độ chất khô trong khoảng 5-7%. Maltodextrin được thêm vào dung dịch này tới nồng độ chất khô khoảng 20% trước khi đem đi sấy phun. Ở các nước sản xuất trà hòa tan khác trên thế giới, sau khi sấy phun, sản phẩm được phun hương vị để bù vào phần hương vị mất đi trong quá trình sấy.

Các sản phẩm trà hòa tan cũng được sản xuất dưới dạng viên ép hoặc dạng cốm. Dịch trích ly từ trà hoặc nguyên liệu thảo dược sau khi lọc được cô đặc chân không tới nồng độ chất khô khoảng 50-70%, sau đó phối trộn với phụ gia là maltodextrin dạng bột hoặc một số loại đường như lactose, glucose... Quá trình phối trộn có mục đích làm đồng nhất hỗn hợp dịch trích và các phụ gia khác. Tùy thuộc tỷ lệ các loại phụ gia mà trà thu được có màu sắc, hương vị khác nhau.

Sau khi phối trộn, ta thu được một khối hỗn hợp đồng nhất có nồng độ chất khô 85%. Hỗn hợp được đưa vào máy cán để tạo sợi và sau đó được cắt ngắn đến kích thước 10-15mm. Để thuận tiện hơn trong việc bảo quản, các hạt cốm sau khi tạo hình được sấy khô đến độ ẩm 3%.

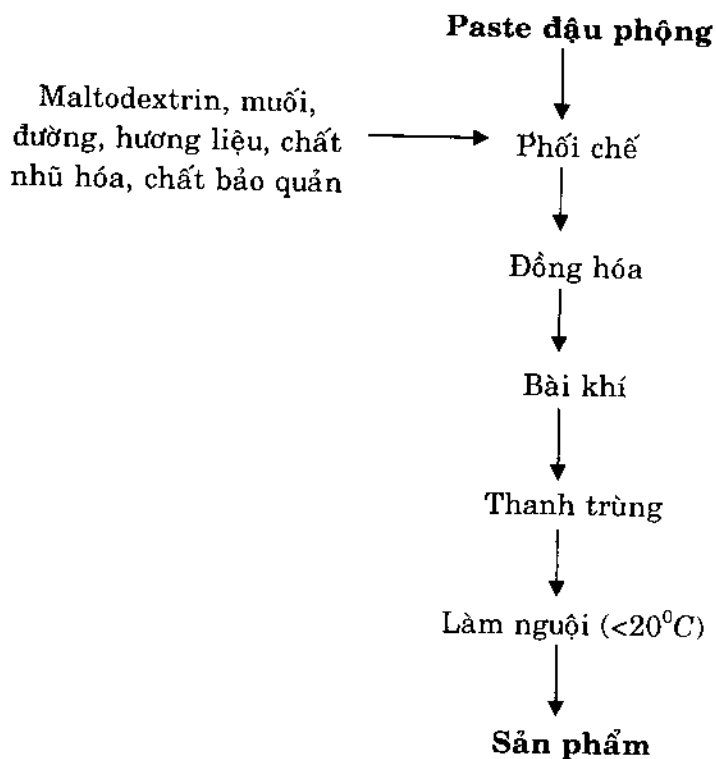
1.4.3. Ứng dụng maltodextrin trong sản xuất bơ đậu phộng

Đậu phộng (lạc) tên khoa học là *Arachis hypogaea* có nguồn gốc từ châu Mỹ La tinh. Ngày nay, đậu phộng được trồng rộng rãi ở nhiều nơi trên thế giới, nhất là ở châu Á, châu Mỹ. Đậu phộng được sử dụng làm thực phẩm cho con người dưới nhiều dạng như đậu phộng rang, chao dầu, kẹo đậu phộng (kẹo lạc), bột đậu phộng...

Hiện nay, một số nhà máy thuộc ngành dầu thực vật như nhà máy dầu Thủ Đức, Đồng Nai đang sản xuất paste đậu phộng và bơ đậu phộng. Trong thời gian gần đây, tại các siêu thị đã xuất hiện nhiều sản phẩm bơ đậu phộng nhập khẩu và sản phẩm của các cơ sở sản xuất tư nhân. Những nghiên cứu về thị trường cho thấy, nhu cầu bơ đậu phộng hiện tại đang gia tăng, đặc biệt khi người tiêu dùng có xu hướng sử dụng ngày một nhiều hơn thực phẩm chế biến và hướng tới các nhóm thực phẩm có nguồn gốc thực vật để giảm béo phì và nguy cơ cao huyết áp.

Một trong những thành phần phối trộn quan trọng trong sản xuất bơ đậu phộng là maltodextrin. Maltodextrin là chất làm bền cấu trúc cho bơ đậu phộng, tạo sự đồng nhất và chống hiện tượng phân tách chất béo. Nó cũng là chất mang hương vị rất tốt đồng thời tạo độ mịn cho sản phẩm.

Đậu phộng sau khi làm sạch được rang, bóc vỏ lụa, loại bỏ phôi và nghiền thành dạng bột sền sệt. Sau khi ép để tách bớt dầu, ta có paste đậu phộng. Dạng paste đậu phộng này cũng có thể được mua trực tiếp trên thị trường. Bơ đậu phộng được sản xuất theo sơ đồ công nghệ sau (Sơ đồ 8).



Sơ đồ 8: Sơ đồ công nghệ sản xuất bơ đậu phộng

Quá trình phối trộn được thực hiện trong thiết bị đồng hóa hút chân không với tốc độ khuấy đảo 2800-3000vòng/phút, nhiệt độ từ 37°C-115°C trong thời gian hai giờ để làm đồng nhất, loại khí và sau đó thanh trùng sản phẩm. Dưới đây là một trong số những công thức phối chế bơ đậu phộng.

Bảng 17: Công thức phối chế bơ đậu phộng

STT	Thành phần	Đơn vị tính	Số lượng	Tỷ lệ (%)
1	Paste đậu phộng	kg	9,4	64,8
2	Dầu đậu phộng	kg	1,58	10,98
3	Shortening	g	250	1,72
4	Chất ổn định	g	300	2,06
5	Lecithin	g	150	1,03
6	Vanilin	g	50	0,34
7	Muối ăn	g	150	1,03
8	Maltodextrin DE 12 (dạng bột)	kg	2,03	14
9	Chất bảo quản TBHQ	g	20	0,02
10	Đường saccharose	g	650	4,5

Sản phẩm bơ đậu phộng cần ở dạng paste mịn, mềm mại, không khí trong bơ được loại bớt, sản phẩm đạt các tiêu chuẩn về hóa sinh và vi sinh thực phẩm. Ngoài ra, hai chỉ số quan trọng của lipid cần được xác định đối với sản phẩm bơ đậu phộng là chỉ số acid và chỉ số peroxide (Bảng 18).

Bảng 18: Chất lượng sản phẩm bơ đậu phộng

STT	Chỉ tiêu	Chất lượng sản phẩm
1	Hàm lượng dầu (%)	44
2	Hàm lượng đạm (%)	26,2
3	Độ ẩm (%)	2,6
4	Chỉ số acid (mg KOH/g)	1,57
5	Chỉ số peroxide (ml Na ₂ S ₂ O ₃ /g)	1,47

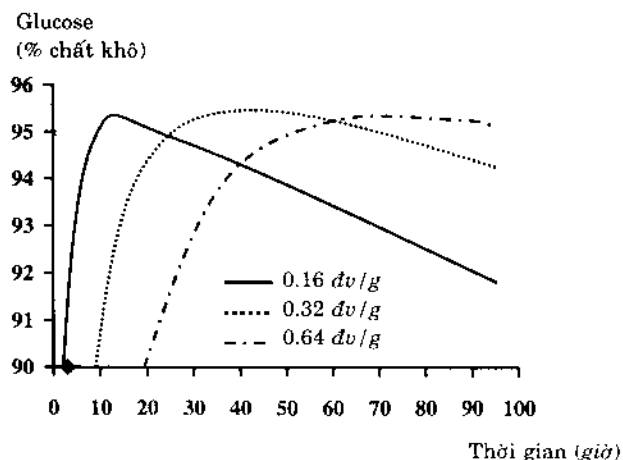
2. SẢN XUẤT XI-RÔ GLUCOSE VÀ ĐƯỜNG GLUCOSE TINH THỂ

2.1. Quá trình đường hóa

Cho tới những năm 1960, glucose vẫn được sản xuất bằng phương pháp acid. Hiệu suất glucose thu được chỉ đạt 88% bởi tạo ra các sản phẩm phân hủy do acid. Việc thương mại hóa các enzyme glucoamylase đã tạo điều kiện để phát triển các quá trình thủy phân bằng acid-enzyme, giúp hiệu suất thu glucose tăng lên đến 92-94% từ dung dịch sau dịch hóa có DE 10-20. Hiệu suất thu glucose sau đó tăng lên tới 95-97% với quá trình thủy phân hoàn toàn bằng enzyme: α -amylase dịch hóa và glucoamylase trong quá trình đường hóa.

Trong quá trình thủy phân bằng enzyme, dịch sau khi dịch hóa có nồng độ chất khô 30-35%, pH 4,0-4,5, nhiệt độ 60°C được cho phản ứng với glucoamylase. Quá trình đường hóa được tiến hành gián đoạn hoặc liên tục trong các thùng phản ứng lớn dung tích từ 200 ngàn đến vài triệu lít ở quy mô công nghiệp. Phụ thuộc vào nồng độ enzyme sử dụng mà thời gian phản ứng có thể kéo dài từ một đến bốn ngày cho tới khi đạt được nồng độ glucose cao nhất. Nồng độ glucoamylase ảnh hưởng trực tiếp tới thời gian phản ứng, tăng gấp đôi nồng độ enzyme sẽ giảm một nửa thời gian đạt đến nồng độ glucose cao nhất (Đỗ thị 5).

Nồng độ maximum 96,1% glucose đạt được khi nồng độ cơ chất khoảng 30%. 3,9% còn lại gồm 2,7% di-saccharide (1,5% isomaltose, 1,0% maltose, 0,2% maltulose), 0,3% tri-saccharide và 0,9% các đường oligo khác.

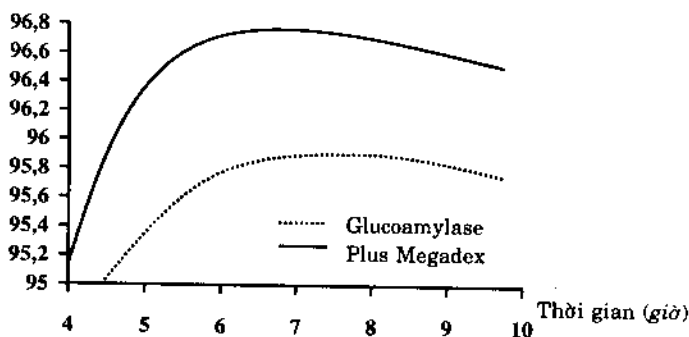


Đồ thị 5: Sự tạo thành glucose trong quá trình đường hóa bằng glucoamylase (theo Enzyme Biosystem Ltd., Beloit)

Maltose và isomaltose là sản phẩm tạo ra do các phản ứng ngược giữa hai gốc đường glucose. Phản ứng này cũng thuận nghịch một phần. Maltose đạt tới trạng thái cân bằng sớm trong khi isomaltose vẫn tiếp tục được tạo ra; vì thế kéo dài thời gian phản ứng sẽ làm giảm lượng glucose (Đồ thị 5). Nếu tiếp tục để phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng, lượng isomaltose có thể tăng lên tới 10-12%.

Lượng maltose và isomaltose sẽ giảm và hiệu suất thu glucose tăng khi nồng độ cơ chất thấp. Theo nghiên cứu của Hebeda (1993), hiệu suất thu glucose đạt 98,8, 98,2, 97,5, 96,9% khi nồng độ chất khô của cơ chất ban đầu tương ứng là 10, 15, 20 và 25%. Tuy nhiên, nồng độ cơ chất thấp lại dễ gây nhiễm khuẩn và tăng chi phí cô đặc sản phẩm.

Glucose
(% chất khô)



Đồ thị 6: Sự tạo thành glucose trong quá trình đường hóa bằng GA và GA kết hợp với Megadex™
- enzyme từ *B. megaterium*
(theo Enzyme Biosystem Ltd., Beloit)

Maltulose: 1-*O*- α -D-glucanopyranosyl-D-fructose được tạo ra trong dung dịch sau thủy phân, ở giá trị pH cao trong quá trình dịch hóa. Gốc glucose cuối của một đoạn đường oligo bị chuyển thành fructose do phản ứng isomer hóa. Sự có mặt của gốc fructose ngăn cản sự thủy phân liên kết α -1,4 của glucoamylase trong giai đoạn đường hóa và tạo ra maltulose trong sản phẩm sau thủy phân. Để tránh hiện tượng này, pH của quá trình dịch hóa cần được giữ ở giá trị 6,0 hoặc thấp hơn. Ở pH cao, maltulose có thể tạo ra gây giảm hiệu suất thu glucose. Các đường oligo DP3 và cao hơn còn lại trong dung dịch sau thủy phân thường phân nhánh và vì thế khó bị thủy phân tiếp tục bởi glucoamylase. Hiệu suất thu glucose có thể được nâng cao nhờ sử dụng pullulanase từ *B. megaterium* trong giai đoạn đường hóa. Sử dụng enzyme này có hai ưu điểm sau: các oligo mạch nhánh bị thủy phân

nhanh hơn, lượng glucoamylase cần ít hơn dẫn đến giảm các phản ứng ngược tạo isomaltose. Kết quả là hiệu suất thu glucose tăng lên khoảng 0,5-1,5%.

Amylase từ *B. megaterium* (tên thương mại là Megadex) cũng thủy phân các đường oligo mạch nhánh thành panosyl, sau đó chuyển thành glucose để tạo ra DP4 mạch thẳng. Đường oligo này dễ dàng bị thủy phân bởi glucoamylase thành glucose. Kết quả là thời gian phản ứng giảm, nồng độ glucoamylase sử dụng giảm, lượng isomaltose và các oligo mạch dài tạo ra ít hơn, lượng glucose tăng 1,0% (Đồ thị 6). Khoảng pH của phản ứng khi sử dụng glucoamylase kết hợp với pullulanase và amylase từ *B. megaterium* tương ứng là 4,5-4,8 và 5,0-5,2.

2.2. Quá trình thủy phân liên tục

Quá trình thủy phân liên tục dung dịch tinh bột sau khi đã dịch hóa (sử dụng thiết bị có màng lọc - membrane bioreactor) được Sims và Cheryan đưa ra vào năm 1992. Các thông số động học cho thấy thiết bị thủy phân liên tục này hoạt động trong vùng phương trình bậc một ở nồng độ cơ chất lớn hơn 200g/lít. Hiệu suất của quá trình cao hơn 10-20 lần so với sử dụng thiết bị thủy phân gián đoạn. Enzyme sử dụng là amyloglucosidase từ *A. niger* (AMG 200L của hãng Novo) ở nhiệt độ 55°C và pH 4,5 với nồng độ 0,5% thể tích (16,6lít enzyme/1tấn tinh bột). Nồng độ này cao hơn khoảng 15 lần so với nồng độ enzyme sử dụng trong thiết bị gián đoạn với thời gian thủy phân khoảng 40-70 giờ. Với thời gian phản ứng trên màng là một giờ, hằng số Km là 562g/l, cao hơn từ 2 đến 7 lần so với Km nhận được trên thiết bị gián đoạn. Tuy nhiên nhiều nghiên cứu khác cần được tiến hành để làm rõ hơn các khía cạnh về kỹ thuật cũng như kinh tế

khi sử dụng công nghệ màng trong sản xuất đường glucose từ tinh bột.

GA của hãng Novo cố định trên các hạt silic xốp được sử dụng trong thiết bị dạng cột và thiết bị tầng sôi để thủy phân dung dịch tinh bột sẵn sau khi đã dịch hóa. Các nhà khoa học đã thực hiện các nghiên cứu về mô hình hóa quá trình phản ứng, nhiệt động học phản ứng, nghiên cứu quá trình truyền khối trong và ngoài hạt cũng như các nghiên cứu về độ bền nhiệt, năng lượng vô hoạt và thời gian bán hủy của enzyme dạng cố định và hòa tan. Kết quả cho thấy GA cố định có khả năng chịu nhiệt và độ bền cao. Thiết bị tầng sôi có nhiều ưu điểm hơn hẳn so với thiết bị dạng cột, không có hiện tượng hạn chế khuếch tán và hiệu suất thủy phân tinh bột đạt 98,5% với thời gian lưu chỉ 10 phút.

Đối với một số loại tinh bột như tinh bột lúa mì, dịch glucose thu được thường có các mảng vẩn đục do arabinoxylan, pentosan, lysophospholipid gây khó khăn cho quá trình lọc. Nhược điểm này có thể được khắc phục bằng cách sử dụng một số enzyme như pentosanase, glucanase, pectinase...

2.3. Quá trình tinh sạch

Dung dịch đường glucose được tinh sạch thành nhiều dạng sản phẩm khác nhau như xi-rô' glucose, glucose dung dịch và glucose tinh thể.

Việc làm trong dung dịch thông thường được thực hiện bằng cách lọc chân không với thiết bị lọc quay, màng lọc được phủ một lớp diatomite, silicate hoặc bột cellulose (bột gỗ). Trống lọc quay trong một thùng chứa dịch thủy phân được khuấy trộn. Môi trường chân không tạo ra giúp dịch thủy

phân được hút qua màng lọc phủ lớp trợ lọc của tang trống. Phần protein, chất béo không hòa tan, tinh bột sắn chưa thủy phân được giữ lại trên bề mặt của màng lọc. Một con dao gạt liên tục giải phóng lớp chất bẩn này khỏi bề mặt màng giúp cho quá trình lọc được dễ dàng hơn. Các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến kết quả lọc gồm nồng độ chất khô của dịch thủy phân, chiều dày và loại chất trợ lọc sử dụng, tốc độ quay và độ chìm của trống, khả năng làm việc của dao gạt...

Những dạng lọc khác hay được sử dụng gồm thiết bị ly tâm, thiết bị flotation. Quá trình lọc tinh tiếp sau đó có thể cần thiết để loại bỏ những phần tử nhỏ không tan lọt qua màng ở những lần lọc trước, hoặc những phần bị kết tủa trong quá trình tinh sạch. Người ta thường sử dụng thiết bị lọc ép với màng lọc có kích thước lỗ nhỏ cho mục đích này.

Quá trình tẩy màu thường được tiến hành với việc xử lý than hoạt tính và trao đổi ion. Trong nhiều trường hợp, việc tẩy màu bằng than hoạt tính có thể được thay thế hoàn toàn bằng xử lý qua cột trao đổi ion. Than hoạt tính dạng bột hoặc dạng hạt được sử dụng để loại bỏ các chất màu, protein tan và những tạp chất khác. Việc tẩy màu bằng than dạng bột thường được thực hiện bằng cách lọc dung dịch qua lớp màng lọc có chứa than hay cho trực tiếp than vào thùng tẩy màu rồi sau đó loại bỏ than bằng cách lọc. Than hoạt tính dạng hạt thường được nhồi vào các cột và cho dòng dung dịch glucose chảy qua. Dù than hoạt tính sử dụng là dạng bột hay dạng hạt thì quá trình tinh sạch này cũng loại bỏ được toàn bộ các chất không hòa tan còn sót lại sau quá trình lọc đầu tiên. Các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình này gồm nồng độ dung dịch glucose, nhiệt độ, pH và thời gian tẩy màu.

Khi dung dịch đường glucose chạy qua hệ thống chứa cả cation và anion của cột trao đổi ion, các ion kim loại sẽ bị

loại bỏ. Nhựa resin là một loại hạt xốp có tính acid-cation mạnh và anion yếu. Xử lý với nhựa hấp phụ riêng biệt hoặc kết hợp với nhựa trao đổi cation yếu thường được sử dụng trong giai đoạn làm sạch cuối cùng. Xử lý bằng trao đổi ion giúp loại bỏ các muối, protein, chất màu hoặc tiền tố của các chất màu.

2.4. Sản phẩm thương mại

Các sản phẩm glucose thương phẩm thường ở dưới hai dạng dung dịch và tinh thể.

Đường glucose tinh thể monohydrate được tạo ra bằng cách kết tinh dung dịch 95-96% glucose ở nồng độ 75-78% chất khô.

Đường hỗn hợp là một dạng đường glucose đã được dehydrate hóa, gồm đường tinh thể và vô định hình. Dạng đường này thường được kết tinh một phần, sau đó sấy phun và dùng để đóng viên. Một lượng lớn đường loại này không phải được sản xuất ở châu Âu hay Mỹ. Nó rất phổ biến ở Nhật, Hàn Quốc và chiếm tương ứng là 40 và 50% trong tổng số đường glucose sử dụng ở hai nước này. Đường glucose 95% nhận được từ dung dịch xi-rô glucose DE 98 sau quá trình tinh sạch và cô đặc. Dung dịch 99,5% glucose thường được sản xuất bằng cách hòa tan đường tinh thể vào nước tới nồng độ 71% chất khô. Đường 95% glucose sau khi hòa tan tới nồng độ 60% và xử lý qua cột sắc ký trao đổi ion sẽ cho sản phẩm đường glucose 99%, sản phẩm phụ thường là xi-rô oligosaccharide chứa 60-80% glucose.

Glucose dùng trong dược phẩm được sản xuất từ glucose tinh thể monohydrate bằng cách loại bỏ màu và tạp chất 5-hydroxymethylfurfural nhờ xử lý than hoạt tính

hay loại bỏ pyrogens của tinh thể α -anhydrous glucose bằng siêu lọc.

2.5. Tính chất

Những tính chất chức năng quan trọng của glucose trong thực phẩm bao gồm độ ngọt (bằng 60-80% so với độ ngọt của đường saccharose phụ thuộc vào thành phần những phụ gia khác, pH, t° , độ nhớt và nồng độ chất khô), khả năng lên men, áp suất thẩm thấu và khả năng tăng vị. Glucose cũng có một số tính chất khác như khả năng hóa nâu, độ bền, tính tạo khối (bulk) và tạo viên. Giống như những đường đơn khác, glucose bị lên men bởi nấm men và các chủng vi sinh vật khác nhanh hơn so với các nguồn cơ chất khác. Do phân tử lượng chỉ bằng một nửa so với đường saccharose nên nó gây ra áp suất thẩm thấu lớn hơn so với đường saccharose ở cùng một khối lượng sử dụng. Khi phản ứng với các hợp chất chứa nitơ (phản ứng Maillard), glucose tạo ra các chất có màu tùy thuộc vào điều kiện phản ứng như pH, nhiệt độ, nồng độ và bản chất của các hợp chất nitơ.

Đường glucose cũng tham gia các phản ứng như isomer hóa trong môi trường kiềm để tạo thành fructose và mannose, phản ứng phân hủy kiềm tạo thành acid carbocyclic, phản ứng hydro hóa tạo thành sorbitol, phản ứng phân hủy kiềm và hydro hóa để tạo thành glycol, 1,2-propanediol và glycerol, phản ứng oxy hóa để tạo thành acid gluconic và acid glucaric.

2.6. Ứng dụng

Các tính chất vật lý, hóa học và dinh dưỡng học của đường glucose được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp thực phẩm như công nghiệp lên men (bia, đồ uống có

cồn...), sản xuất bánh mì, trong công nghiệp bánh kẹo, đồ hộp, thức ăn nhanh và những lĩnh vực khác như công nghiệp hóa chất và dược phẩm. Tổng lượng glucose tiêu thụ (dựa trên monohydrate tinh thể) ở Mỹ trong năm 1970, 1980 và 1991 tương ứng là 547, 513 và 604 ngàn tấn. Hơn 75% glucose được sử dụng trong bốn lĩnh vực chính là sản xuất các sản phẩm bánh, hóa chất - dược phẩm, đồ uống có cồn - bia và sản xuất kẹo.

Bảng 19: Phân bố sử dụng glucose trong công nghiệp tại Mỹ (1992)

Lĩnh vực công nghiệp	% trên tổng số
Các loại bánh	23,4
Hóa chất, thuốc, dược phẩm	21,4
Đồ uống có cồn, bia	16,6
Sản xuất kẹo	14,0
Những lĩnh vực khác	24,6

Đường glucose được sử dụng trong sản xuất bánh mì để tăng khả năng lên men, tăng độ dai cho vỏ bánh để dễ cắt, dễ cầm bánh, cải thiện màu, mùi vị và cấu trúc của bánh. Trong bánh ngọt, glucose giúp tăng thể tích, cấu trúc, tính cân đối của bánh. Glucose kiểm soát độ ngọt và vị trong các loại bánh bích qui, nó được phủ lên trong quá trình nướng để tạo màu cho bề mặt và làm mềm bánh.

Glucose cũng mang lại cấu trúc mềm mại, vị ngọt dịu và khả năng chảy tốt cho các sản phẩm kem và đồ tráng miệng lạnh. Trong lên men bia, glucose được sử dụng như cơ chất có

khả năng lên men bổ sung để làm giảm lượng carbohydrate và lượng kalori trong các loại bia năng lượng thấp.

Trong rượu vang, glucose được sử dụng để tăng khả năng lên men, tăng vị và độ ngọt cho sản phẩm. Trong các loại đồ uống, glucose cung cấp độ ngọt, áp suất thẩm thấu, nó cũng là chất độn giúp tăng vị, kiểm soát khả năng di động và tăng thời gian bảo quản cho sản phẩm đồ uống dạng bột.

Trong sản xuất kẹo, glucose cung cấp độ ngọt, độ mềm mại cho sản phẩm đồng thời giúp kiểm soát hiện tượng kết tinh. Kết hợp glucose và saccharose giúp tăng vị, cải thiện màu sắc, độ bóng, tăng cảm giác mát lạnh ở miệng đồng thời cân bằng được độ ngọt, độ dai, độ cứng cho sản phẩm kẹo. Glucose cũng là phụ gia lý tưởng cho quá trình đóng viên do tính chảy, khả năng kết dính cũng như tách rời tốt. Glucose cũng là chất tạo độ ngọt, độ mềm dẻo và dễ cắt trong các sản phẩm kẹo dẻo.

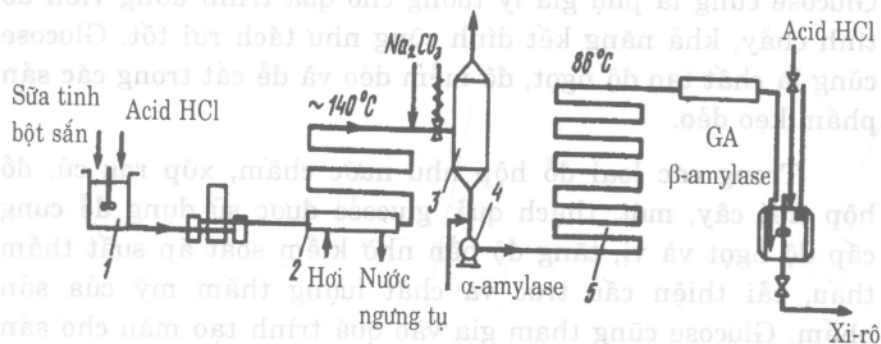
Trong các loại đồ hộp như nước chấm, xúp rau củ, đồ hộp trái cây, mứt, thạch quả, glucose được sử dụng để cung cấp độ ngọt và vị, tăng độ bền nhờ kiểm soát áp suất thẩm thấu, cải thiện cấu trúc và chất lượng thẩm mỹ của sản phẩm. Glucose cũng tham gia vào quá trình tạo màu cho sản phẩm như xúc xích, bơ đậu phộng...

Trong công nghiệp dược, glucose được sử dụng để truyền tĩnh mạch, hay để đóng viên. Nó cũng được sử dụng như nguyên liệu của các quá trình lên men sản xuất các acid hữu cơ, vitamin, kháng sinh, enzyme, acid amin, polysaccharide... Nhu cầu glucose cao nhất là trong lĩnh vực sản xuất cồn ethanol nhiên liệu.

3. SẢN XUẤT CÁC SẢN PHẨM XI-RÔ

3.1. Quá trình thủy phân

Trong công nghiệp, các loại xi-rô thường được sản xuất bằng cách thủy phân tinh bột sẵn trực tiếp bằng acid, sản phẩm chuẩn có DE khoảng 42 chứa 16-24% dextrose, 12-18% đường đôi, 8-17% trisaccharide và 42-61% đường cao phân tử. Sản phẩm xi-rô có DE thấp hơn thường bị thoái hóa do việc thủy phân không hoàn hảo, còn sản phẩm có DE cao hơn lại có độ ổn định màu và vị kém nên thủy phân bằng acid thường chỉ giới hạn để nhận xi-rô có DE trong khoảng 30-55.



Hình 16: Quy trình sản xuất xi-rô liên tục bằng phương pháp acid-enzyme

- 1- Bình chuẩn bị sữa tinh bột sẵn; 2- Dịch hoá sơ bộ bằng acid;
- 3- Làm nguội; 4- Bơm; 5- Thủy phân bằng α -amylase trong thiết bị dạng ống; 6- Thủy phân bằng enzyme đường hóa.

Phương pháp acid-enzyme sử dụng hỗn hợp acid và các enzyme đường hóa gồm GA, enzyme tạo maltose như α -amylase tạo maltose từ *A. oryzae*, β -amylase từ malt đại mạch. Tỷ lệ các enzyme sử dụng tùy thuộc vào thành phần yêu cầu của sản phẩm và thời gian phản ứng. Quá trình đường hóa xảy ra ở pH 4,8-5,2 và nhiệt độ 55-60°C, thời gian phản ứng từ một đến hai ngày. Sản phẩm công nghiệp chuẩn có DE 61-67 chứa 22-42% glucose, 21-35% disaccharide, 5-15% trisaccharide và 16-30% đường cao phân tử.

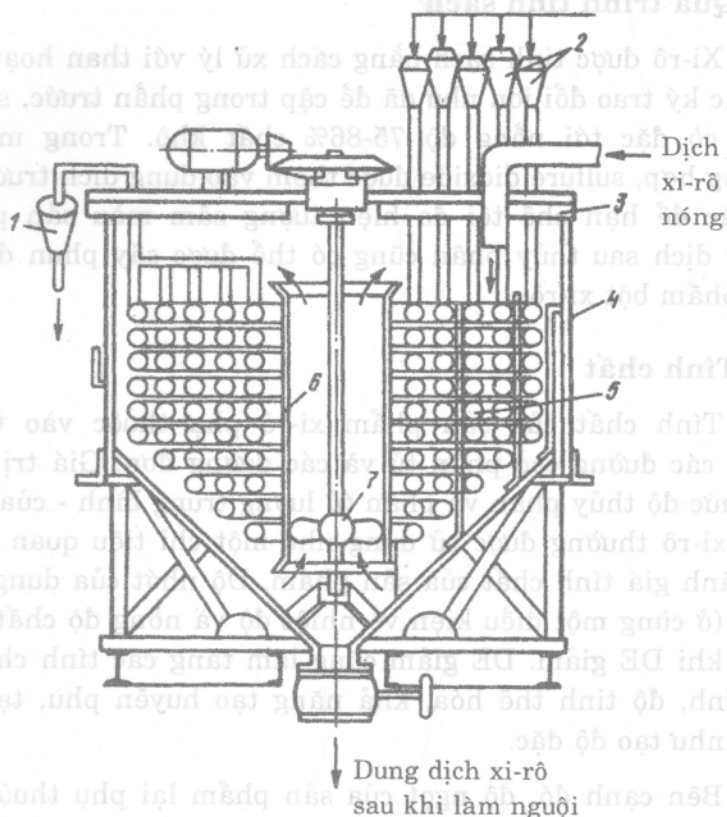
Xi-rô maltose: Xi-rô maltose được sản xuất chủ yếu bằng phương pháp enzyme sử dụng duy nhất amylase tạo maltose trong quá trình đường hóa để tăng tối đa khả năng tạo maltose. Tuy nhiên, trong một vài trường hợp, quá trình acid-enzyme cũng được sử dụng để sản xuất xi-rô maltose. Trong trường hợp này, DE của dung dịch tinh bột sắn sau khi dịch hóa bằng acid được giữ ở mức 10-20 hoặc thấp hơn. Khi DE tăng, lượng glucose tạo ra tăng dần tới sản phẩm chứa nhiều maltotriose hơn so với maltose.

Trong quy trình đặc trưng, dung dịch cơ chất 35-45% chất khô DE 10-20 được đường hóa bằng enzyme tạo maltose ở pH=5, nhiệt độ 50-55°C trong 24 đến 48 giờ. Nồng độ maltose trong sản phẩm thu được khoảng 40-60%, lượng cao hơn 80% maltose có thể thu được nhờ sử dụng enzyme thủy phân liên kết nhánh trong quá trình đường hóa để thủy phân các liên kết α -1,6, tạo thêm nhiều đoạn mạch thẳng làm cơ chất cho amylase tạo maltose. Thành phần chính của một vài loại xi-rô maltose thể hiện trong Bảng 20.

Bảng 20: Thành phần (%) các loại đường trong một số sản phẩm xi-rô maltose

Quá trình	Enzyme đường hóa	Glucose	Maltose	DP3	≥ DP4
Acid-Enzyme	β -amylase	8	40	15	37
Acid-Enzyme	β -amylase	9	52	15	24
Enzyme-Enzyme	α -amylase	4	52	23	21
Enzyme-Enzyme	β -amylase	2	54	19	25
Enzyme-Enzyme	β -amylase pullulanase	1	76	16	7

Xi-rô chứa các đường oligo khác: Xi-rô chứa 50-60% maltotriose được sản xuất bằng cách tách các thành phần đường oligo từ xi-rô maltose bằng phương pháp sắc ký hoặc sử dụng enzyme tạo maltotriose kết hợp với enzyme thủy phân liên kết nhánh.



Hình 17: Thiết bị trao đổi nhiệt để làm nguội dung dịch xi-rô

Ghi chú: 1 - Đầu ra của nước lạnh; 2 - Đầu vào của nước lạnh; 3 - Nắp thiết bị; 4 - Thân thiết bị trao đổi nhiệt; 5 - Ống xoắn (ống ruột gà) bên trong thiết bị; 6 - Ống tuần hoàn; 7 - Cánh khuấy.

Sản phẩm xi-rô thương mại chứa 50-72% maltotetraose được sản xuất bằng quá trình thủy phân liên tục sử dụng hệ enzyme amylase tạo DP4 cố định từ *Pseudomonas stutzeri*.

3.2. Quá trình tinh sạch

Xi-rô được tinh sạch bằng cách xử lý với than hoạt tính và sắc ký trao đổi ion như đã đề cập trong phần trước, sau đó được cô đặc tới nồng độ 75-86% chất khô. Trong một số trường hợp, sulfure dioxide được thêm vào dung dịch trước khi cô đặc để hạn chế tối đa hiện tượng sẫm màu sản phẩm. Dung dịch sau thủy phân cũng có thể được sấy phun để thu sản phẩm bột xi-rô.

3.3. Tính chất

Tính chất của sản phẩm xi-rô phụ thuộc vào thành phần các đường cao phân tử và các đường đơn. Giá trị DE - chỉ mức độ thủy phân và phân tử lượng trung bình - của dung dịch xi-rô thường được sử dụng như một chỉ tiêu quan trọng để đánh giá tính chất của sản phẩm. Độ nhớt của dung dịch xi-rô (ở cùng một điều kiện về nhiệt độ và nồng độ chất khô) tăng khi DE giảm. DE giảm cũng làm tăng các tính chất về độ dính, độ tinh thể hóa, khả năng tạo huyền phù, tạo bọt cũng như tạo độ đặc.

Bên cạnh đó, độ ngọt của sản phẩm lại phụ thuộc vào hàm lượng các đường phân tử lượng thấp, độ ngọt tăng khi DE tăng. DE tăng làm sản phẩm sẫm màu hơn, các tính chất như khả năng lên men, điểm hóa đông, tính hút ẩm, giá trị dinh dưỡng, áp suất thẩm thấu và khả năng bảo quản cũng thay đổi.

Sự liên quan giữa các tính chất và giá trị DE của sản phẩm chỉ đúng trong trường hợp các thành phần đường cũng thay đổi theo xu hướng tăng hay giảm của giá trị DE. Tuy nhiên trong thực tế, có nhiều sản phẩm xi-rô có chỉ số DE như nhau nhưng lại có thành phần các đường đơn và oligo rất

khác nhau do được sản xuất bằng những phương pháp khác nhau (Bảng 21). Sản phẩm có hàm lượng đường phân tử lượng lớn cao (trường hợp thủy phân bằng acid) thể hiện tính nhớt, hút ẩm và nâu hóa trong khi sản phẩm có hàm lượng đường phân tử lượng thấp cao (trường hợp thủy phân bằng phương pháp enzyme-enzyme) có tính ngọt, khả năng tăng vị và lên men tốt.

Bảng 21: Thành phần (% các loại đường) của xi-rô DE 42 được sản xuất bằng những phương pháp khác nhau

Quá trình	DE	Glucose	Maltose	DP3 và lớn hơn
Acid	42	19	14	67
Acid-Enzyme	42	6	45	49
Enzyme-Enzyme	42	2	56	42

3.4. Ứng dụng

Các sản phẩm xi-rô được sử dụng trong nhiều lĩnh vực chế biến thực phẩm và các ngành công nghiệp khác. Tổng sản lượng các sản phẩm xi-rô thương mại của Mỹ năm 1970, 1980 và 1991 tương ứng là 1449, 2201, 2845 ngàn tấn. Những lĩnh vực tiêu thụ xi-rô nhiều nhất thể hiện ở Bảng 22. Ba lĩnh vực chính tiêu thụ trên 44,2% tổng lượng xi-rô gồm sản xuất bánh kẹo, lên men bia - đồ uống có cồn và công nghiệp dược phẩm - hóa chất.

Trong công nghiệp sản xuất kẹo, xi-rô thủy phân bằng acid, xi-rô giàu glucose và xi-rô maltose được sử dụng trong nhiều sản phẩm như kẹo cứng, kẹo caramen, kẹo dẻo, kẹo

gôm, kẹo cao su... để kiểm soát độ ngọt, hiện tượng kết tinh, độ nhớt, tính hút ẩm, mùi vị.

Bảng 22: Ứng dụng của các sản phẩm xi-rô tại Mỹ năm 1992

Công nghiệp	% trên tổng số
Bánh kẹo	20,1
Thực phẩm (khác)	13,4
Lên men bia - đồ uống có cồn	12,8
Dược phẩm và hóa chất	11,3
Sản xuất bánh mì	6,8
Các sản phẩm sữa	6,7
Đồ hộp	6,0
Kem, đồ tráng miệng đông lạnh	5,6
Các lĩnh vực khác	17,3

Trong các loại đồ uống, xi-rô được dùng trong công nghiệp lên men bia để bổ sung cho malt đại mạch, cung cấp đường cho quá trình lên men, tăng vị cho sản phẩm.

Trong công nghiệp các sản phẩm sữa như sản xuất kem, xi-rô cung cấp hương vị, độ mềm mại, cải thiện cấu trúc sản phẩm, kiểm soát hiện tượng kết tinh, điều chỉnh độ ngọt, tăng hạn sử dụng và giảm hiện tượng chảy của kem.

Trong công nghiệp bánh mì, xi-rô glucose hay maltose thường được dùng như nguồn đường lên men cho nấm men. Nó cũng cung cấp độ ngọt, tạo màu, tăng thời hạn sử dụng nhờ cung cấp chất giữ ẩm, giảm hiện tượng kết tinh và tăng cường độ mềm mại cho bánh.

Trong đồ hộp rau quả, xi-rô tạo cấu trúc và độ nhớt, độ bóng và cảm giác ngon miệng, ngăn ngừa sự kết tinh, tăng cường hương vị trái cây, cải thiện màu cho sản phẩm.

Xi-rô cũng được sử dụng trong các loại mứt để tăng độ ngọt, kiểm soát cấu trúc và độ bóng, chống kết tinh và tăng thời hạn sử dụng.

Trong các loại thức ăn sáng làm từ ngũ cốc, xi-rô được dùng để tăng thời hạn sử dụng, tạo màu và giảm hiện tượng vữa. Các loại xi-rô cũng được sử dụng trong nước sốt cà chua để kiểm soát độ ngọt và cấu trúc, trong các sản phẩm thịt để tăng cường mùi vị và màu sắc.

Xi-rô cũng được sử dụng nhiều trong dược phẩm để pha chế các thành phần có dược tính, làm chất mang cho dung dịch xi-rô ho và các loại thuốc khác.

Trong các lĩnh vực công nghiệp khác, xi-rô được dùng trong công nghiệp keo dán để tăng độ bền, trong thiết bị làm sạch không khí và trong thuốc lá như chất giữ ẩm, trong các loại nước hoa và nước xịt thơm để kiểm soát hiện tượng bay hơi. Xi-rô còn được sử dụng trong các chất màu, mực, kem đánh giày, chất phủ kim loại, trong thuốc da, trong công nghiệp dệt và giấy.

Hydro hóa các sản phẩm xi-rô sẽ tạo ra sản phẩm chứa sorbitol, maltitol và các rượu cao phân tử khác để sử dụng trong thực phẩm và dược phẩm.

4. SẢN XUẤT XI-RÔ GIÀU FRUCTOSE HFS

4.1. Phản ứng isomer hóa

Glucose có thể được isomer hóa thành fructose. Đây là một phản ứng thuận nghịch. Trong điều kiện công nghiệp, cân bằng của chuyển hóa *glucose* $\rightleftharpoons$ *fructose* là 50% và đây là một phản ứng thu nhiệt nhẹ. Phản ứng thường được thực hiện ở nhiệt độ 60°C, pH = 7-8. Để tránh kéo dài thời gian phản ứng, mức độ chuyển hóa thường được giữ ở giới hạn 45%.

Quá trình isomer hóa chỉ có thể có hiệu quả kinh tế khi sử dụng enzyme cố định. Các thông số của phản ứng trong hệ cần được tối ưu hóa để nhận được hiệu suất thu fructose mong muốn. Tuy nhiên, ở những điều kiện của phản ứng isomer hóa trên, glucose và fructose tạo ra không bền và dễ dàng bị phân hủy thành acid hữu cơ hoặc các sản phẩm phụ có màu khác. Để tránh hiện tượng này, thời gian phản ứng cần phải được giới hạn. Khi tiến hành phản ứng trên hệ enzyme cố định trong thiết bị dạng cột, dòng glucose được cho chảy liên tục qua cột. Các hạt enzyme cũng cần có độ cứng nhất định để tránh hiện tượng chúng bị dính thành đám với nhau trong quá trình phản ứng.

4.2. Hệ enzyme cố định

HFS được sản xuất ở quy mô lớn từ những năm 1970 sử dụng α -amylase bền nhiệt của hãng Novo trong quá trình dịch hóa và glucose-isomerase cố định để chuyển hóa glucose thành fructose. Quá trình đường hóa được thực hiện bằng GA từ *A. niger*. Việc sử dụng GA cố định cho thấy không hiệu quả do lượng glucose tạo ra thấp hơn so với sử dụng enzyme ở dạng hòa tan.

Glucose isomerase được cố định và được tạo thành các hạt có kích thước trong khoảng 0,3-1,0mm. Sweetzyme®T của hãng Novo được sản xuất từ chủng đột biến *Streptomyces murinus*. Quá trình cố định gồm các giai đoạn phá vỡ tế bào bằng máy đồng hóa, sau đó tế bào được cho liên kết với glutaraldehyde, sau đó gây đông tụ, ép và sấy.

Enzyme cố định được nhồi vào các cột chiều cao khoảng 6m, đường kính 1,5m và tiếp xúc với dung dịch glucose DE 93-96 có nồng độ chất khô 40-60%. Magnesium được thêm vào với nồng độ 0,5-5mM để hoạt hóa enzyme cố định và chống lại ảnh hưởng xấu của các gốc Ca^{2+} còn sót lại. Dung dịch glucose được khử khí hoặc xử lý với sodium bisulfite ở nồng độ 1-2mM SO_2 để tránh hiện tượng oxy hóa và mất hoạt tính của enzyme. Nhiệt độ của quá trình được kiểm soát trong khoảng từ 55-61°C để bảo đảm hoạt tính enzyme cao nhất đồng thời hạn chế tối đa sự phát triển của vi sinh vật. Độ pH được điều chỉnh trong khoảng từ 7,5 đến 8,2, giá trị cụ thể tùy thuộc vào loại enzyme sử dụng. Tốc độ chảy của dòng glucose đầu vào được kiểm soát sao cho sản phẩm ở đầu ra chứa 42% fructose và 53% glucose.

Trong quá trình phản ứng, enzyme cố định bị mất dần hoạt tính. Một cột phản ứng thông thường phải thay enzyme mới khi glucose isomerase bị mất đi khoảng 12,5% hoạt tính. Cột thủy phân bền vững nhất trong thực tế công nghiệp có thể sử dụng trong khoảng 200 ngày. Cột phản ứng sử dụng cho glucose isomerase được Blanchard và Geiger thiết kế tại Mỹ năm 1984 có chiều cao 2-5m, đường kính 0,6-1,5m. Một nhà máy sản xuất với năng suất 100 tấn HFS một ngày (tính theo chất khô) phải sử dụng ít nhất 20 cột loại này.

4.3. Các sản phẩm thương mại

4.3.1. Xi-rô fructose

Có ba dạng HFS thương phẩm chứa 42, 55 và 90% fructose. Xi-rô 42% fructose được tinh sạch tương tự như đối với xi-rô glucose. Than hoạt tính được sử dụng trước tiên để loại bỏ các chất màu và mùi không mong muốn, xử lý với nhựa trao đổi ion được tiến hành tiếp theo để loại bỏ nốt màu và các muối còn sót lại. Sản phẩm được cô đặc tới nồng độ chất khô khoảng 71% và giữ ở nhiệt độ 30-32°C để tránh hiện tượng kết tinh của glucose.

Xi-rô 55% fructose được sản xuất bằng phương pháp làm giàu và pha trộn. Xi-rô 42% đầu tiên được xử lý trên cột trao đổi cation, sản phẩm thu được có nồng độ fructose đạt khoảng 80-90%, lượng glucose còn lại khoảng 7-19%. Phần chứa ít fructose hơn được đưa trở lại giai đoạn isomer hóa hoặc đường hóa. Dung dịch 90% fructose được trộn với HFS 42% để tạo ra nồng độ 55%, sau đó được làm sạch và cô đặc tới 77% chất khô trước khi đóng gói. Hiện tượng kết tinh trong trường hợp này không xảy ra do hàm lượng glucose thấp. HFS 90% chứa khoảng 9% glucose được cô đặc tới 80% chất khô. Ngoài ra, sản phẩm thương mại chứa 80% fructose - 18% glucose và 95% fructose - 1% glucose cũng được sản xuất.

4.3.2. Fructose tinh thể

Nước và nhiều dung môi khác nhau được sử dụng để tinh thể hóa fructose. Sử dụng nước có nhược điểm là độ hòa tan của fructose cao, các dạng fructose dihydrate, dianhydrite, hemihydrate tạo ra có thể gây ảnh hưởng tới quá trình tinh thể hóa fructose. Độ tan của fructose sẽ giảm khi thay thế ít nhất một phần nước bằng cồn. Tuy nhiên, việc loại bỏ và tái sử dụng dung môi thường đắt và làm tăng giá thành sản

phẩm. Vì vậy fructose tinh thể được sản xuất ở Mỹ chủ yếu bằng quá trình tinh thể hóa trong nước. Một số nơi ở châu Âu sử dụng hỗn hợp nước và cồn ethanol trong quá trình tinh thể hóa fructose.

Fructose 90% được cho vào nước, alcohol hoặc hệ hỗn hợp dung môi ở nhiệt độ $60-85^{\circ}\text{C}$, pH 3,5-8. Quá trình tinh thể hóa có thể được thực hiện trong thiết bị gián đoạn hoặc liên tục có chứa các hạt tinh thể fructose. Nhiệt độ sau đó được hạ xuống khoảng $25-35^{\circ}\text{C}$, đồng thời áp suất cũng có thể được hạ thấp. Quá trình tinh thể hóa kéo dài từ 2-180 giờ trong điều kiện khuấy liên tục. Các tinh thể fructose được tách ra bằng ly tâm hoặc lọc, loại bỏ tạp chất, sau đó sấy và rây mịn trước khi đóng gói.

4.4. Tính kinh tế trong sản xuất HFS

Chi phí sản xuất HFS 55% thể hiện ở Bảng 23. Những thông số này thay đổi tùy thuộc nhiều yếu tố như năng suất của nhà máy, nơi sản xuất...

4.5. Tính chất

Fructose nguyên chất kết tinh có dạng β -D-fructopyranose. Trong nước ở 36°C , dung dịch fructose tạo thành hệ cân bằng gồm 57% β -D-fructopyranose, 31% β -fructofuranose, 9% α -fructofuranose và 3% α -fructopyranose. Nồng độ β -fructopyranose trong dung dịch thay đổi từ 77% ở $0,5^{\circ}\text{C}$ đến 48% ở 61°C .

Tương tự như các carbohydrate khác, fructose tham gia vào các phản ứng tạo ester, ether, acetal. Phản ứng phân hủy fructose xảy ra dễ dàng hơn so với glucose.

Bảng 23: Chi phí sản xuất HFS 55% -
(USD/100kg xi-rô 70-86% chất khô) (Theo Hebeda, 1996)

Các giai đoạn sản xuất	Chi phí (USD/100kg HFS)
Nguyên liệu thô (Tinh bột)	8,80
Khấu hao	2,30
Lao động (2,5 người)	2,00
Chuẩn bị nguyên liệu	7,00
Nguyên liệu phụ trợ	1,00
Enzyme dịch hóa	0,17
Enzyme đường hóa	0,35
Chất trợ lọc	0,12
Xử lý than hoạt tính	
- Đối với glucose	0,30
- Đối với HFS	0,20
Trao đổi ion	
- Nhựa trao đổi ion (resin)	0,23
- Hóa chất khác	0,30
Isomer hóa	
- Enzyme	0,38
- Hóa chất khác	0,03
Tách riêng fructose	
- Nhựa trao đổi ion (resin)	0,12
- Cô đặc	0,16
Cô đặc lần cuối	0,32
Tổng chi phí sản xuất	23,85
Giá bán (năm 1990)	
- HFS 55%	28-40
- Các sản phẩm phụ khác	11

β -fructopyranose ở dạng tinh thể có độ ngọt gấp đôi so với đường saccharose. Các dạng tautome khác có độ ngọt thấp hơn. Ngoài ra, độ ngọt của fructose còn phụ thuộc vào nhiệt độ, pH, nồng độ và thành phần các chất phụ gia khác. Tùy thuộc vào các điều kiện thí nghiệm, fructose có thể ngọt hơn đường saccharose từ 10-80% và ngọt hơn đường glucose từ 50-200% (Bảng 24).

Bảng 24: Độ ngọt của các loại đường saccharose, fructose và glucose (tính theo %)

Đường	theo Inglett (1981)	theo Hobbs (1986)	theo Hanover (1992)
Saccharose	100	100	100
Fructose	110	150-170	120-180
Glucose	70	70-80	60-70

Những tính chất quan trọng của fructose bao gồm độ ngọt, khả năng lên men, độ tan, áp suất thẩm thấu, tính giữ ẩm, độ nhớt, khả năng tăng màu và vị. Độ ngọt là tính chất quan trọng nhất, HFS 55% có độ ngọt bằng đường saccharose, HFS 42% có độ ngọt ít hơn 8% còn HFS 90% có độ ngọt cao hơn 6% so với đường saccharose.

4.6. Ứng dụng

Tiêu thụ HFS ở Mỹ trong các năm 1970, 1980 và 1991 tương ứng là 99, 2659 và 7748 ngàn tấn. 2/3 lượng HFS (42% và 55%) được sử dụng trong công nghiệp đồ uống, phần còn lại dùng trong đồ hộp, sản xuất các sản phẩm sữa, kem và những ứng dụng khác trong thực phẩm (Bảng 25).

Bảng 25: Các lĩnh vực sử dụng xi-rô fructose tại Mỹ (1992)

Công nghiệp	% trên tổng số
Đồ uống	66,2
Đồ hộp	7,6
Sản xuất bánh mì	5,7
Các sản phẩm sữa và kem	3,8
Các lĩnh vực khác	16,7

Fructose được gia tăng sử dụng thay cho đường saccharose trong công nghiệp đồ uống từ khoảng ba thập niên trước đây. Đầu tiên HFS 42% được sử dụng để thay thế một phần đường. Sau khi phát hiện HFS 55% có độ ngọt bằng với saccharose, loại xi-rô này được sử dụng trực tiếp để thay thế cho đường saccharose. Năm 1980, HFS 55% đã thay thế cho 50% đường saccharose và năm 1984 là 100%.

Ngoài ra, HFS còn được dùng làm nguồn đường để lên men, giữ ẩm, cung cấp mùi vị, độ mềm và độ giòn cho các sản phẩm bánh. Trong sản xuất kem, HFS giúp kiểm soát hiện tượng tinh thể hóa và tạo hình sản phẩm; trong thức ăn kiêng HFS giúp tạo vị và cấu trúc; trong các sản phẩm bánh kẹo, HFS giúp giữ ẩm; trong đồ hộp, HFS lại đóng vai trò là chất bảo quản và tạo độ rục rở cho sản phẩm. Do độ ngọt cao nên HFS 90% và fructose tinh thể được sử dụng trong các sản phẩm ít kalori dùng cho người ăn kiêng. Fructose tinh thể còn được sử dụng làm chất tăng vị, chất phụ gia tạo cấu trúc gel hay chất giữ ẩm.

5. SẢN XUẤT CYCLODEXTRIN

5.1. Quá trình chuyển hóa tinh bột sắn thành cyclodextrin

Bên cạnh các sản phẩm tinh bột biến tính thường thấy, cyclodextrin (CD) là một sản phẩm đặc biệt từ tinh bột đã và đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới. Từ năm 1891, Villiers đã tạo ra CD từ tinh bột, sau đó Schardinger đã có rất nhiều nghiên cứu về CD nên có thời gian cyclodextrin được gọi là “dextrin Schardinger”. *Cyclodextrin (cyclomalto oligosaccharide, cyclic α -1,4-D-glucan) gồm ba loại: cyclomalto-hexaose (α -CD), cyclomalto-heptaose (β -CD) và cyclomalto-octaose (γ -CD) hay nói cách khác là những phân tử oligosaccharide mạch vòng.*

Tinh bột và maltodextrin được chuyển hóa dưới tác dụng của enzyme cyclodextrin glucano-transferase CGTase thành hỗn hợp các đường oligosaccharide mạch thẳng và mạch vòng (cyclodextrin). Thông thường hàm lượng oligosaccharide mạch thẳng thường nhiều hơn, CD chỉ chiếm 35-50%.

Quá trình chuyển hoá tinh bột sắn thành cyclodextrin có thể được thực hiện trong môi trường chứa dung môi hoặc không có dung môi. Các dung môi sẽ định hướng phản ứng, tạo ra các sản phẩm α -, β - hoặc γ -cyclodextrin khi có mặt tương ứng các dung môi decanol, toluene và naphthol-methylethyl ketone. Trong trường hợp không sử dụng dung môi, hỗn hợp các sản phẩm sẽ tạo ra trong phản ứng.

Khi sử dụng dung môi, sản phẩm sau phản ứng được lọc hoặc ly tâm, sau đó làm sạch và kết tinh. Trong trường hợp không sử dụng dung môi, sản phẩm được tinh sạch, cô đặc sau đó kết tinh. Cyclodextrin được đóng bao 25 và 50kg.

Enzyme thủy phân liên kết nhánh cũng được sử dụng để tăng hiệu suất sản xuất CD từ amylopectin, tinh bột bắp và tinh bột sắn. Khi sử dụng thêm pullulanase từ *Enterobacter aerogenes*, hiệu suất thu β -CD và α -CD đạt tương ứng là 93% và 72%. Pullulanase có tác dụng giảm những cản trở về mặt không gian do các phân tử lớn, công kênh với mức độ phân nhánh cao gây ra, giúp enzyme CGTase có thể tiếp cận với cơ chất. Ngoài ra, pullulanase còn thủy phân tinh bột tạo ra các đoạn glucan mạch thẳng có ái lực mạnh hơn đối với enzyme tạo vòng cyclodextrin.

5.2. Tính chất

α - β - và γ -cyclodextrin tan trong nước ở nhiệt độ 25°C tới nồng độ tương ứng là 12,8, 1,8 và 25,6g/lít. Tăng nhiệt độ từ 25 đến 45 hoặc 60°C giúp tăng độ hòa tan của mỗi dạng cyclodextrin lên khoảng 2,5 đến 5 lần. Mức độ hòa tan trong các dung môi hữu cơ phụ thuộc vào loại dung môi sử dụng.

Cyclodextrin bền với nhiệt độ lên tới 300°C và không bị thủy phân bởi kiềm thậm chí ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên nó bị thủy phân bởi acid và bị oxy hóa bởi các tác nhân oxy hóa. So với các oligosaccharide mạch thẳng, CD tương đối bền với tác dụng của amylase. Các exo-enzyme như glucoamylase hay β -amylase thường không thủy phân được cyclodextrin do không có các đầu không khử để bắt đầu phản ứng. Tuy nhiên, một vài endo-enzyme như α -amylase có khả năng thủy phân cyclodextrin thành đường glucose và một số oligosaccharide. Nói chung, CD chỉ bị phân hủy chậm bởi một vài α -amylase từ *B. subtilis*, *B. stearothermophilus*, *A. oryzae*, amylase từ *Flavobacterium* sp., cyclodextrinase từ *B. macerans* và từ một vài loại nấm men như *Lipomyces kononenkoae*. Ngoài ra, α -

CD cũng có thể chuyển hóa ngược thành tinh bột phân tử lượng thấp DP 56-73 với hiệu suất 78% nhờ CGTase.

5.3. Ứng dụng

Cyclodextrin có khả năng tạo phức với một phân tử khác. Với các nhóm ưa nước ở bên ngoài và các nhóm kỵ nước bên trong, cyclodextrin có khả năng giữ phân tử mùi bên trong vòng CD. Chính vì vậy mà nó thường được coi là “cái lồng của hương” tức là chất cố định mùi và được ứng dụng hết sức rộng rãi. Trong công nghiệp thực phẩm, CD được sử dụng để phân tán hoặc che bớt mùi, như giảm mùi hôi của thịt, giữ hương thơm ở bánh trái, khử những tính chất không mong muốn như vị đắng trong nước chanh, các chất màu trong nước ép hoa quả, caffein trong trà... Trong công nghiệp chất dẻo, dầu thơm, mỹ phẩm, CD được sử dụng để bảo vệ các phân tử dễ bị oxy hóa hay bị hư hỏng do ánh sáng và nhiệt độ. Trong dược phẩm, cyclodextrin được dùng để tăng độ hòa tan của thuốc và cho phép sử dụng thuốc với liều thấp hơn, cũng như kiểm soát việc giải phóng thuốc một cách từ từ trong thời gian dài hơn. Trong các thí nghiệm phân tích và chẩn đoán bệnh, cyclodextrin được dùng để hòa tan thuốc nhuộm, cơ chất và các chất chỉ thị.

CD được sản xuất nhiều nhất tại Nhật Bản bởi nhiều hãng, trong đó lớn nhất là hãng Nihon Shokuhin Kato với sản phẩm α -cyclodextrin có độ tinh sạch 98,5%. CD có thể coi là một sản phẩm tinh bột biến tính rất có tiềm năng sản xuất và ứng dụng rộng rãi trong tương lai.

CHƯƠNG 6

CÁC SẢN PHẨM KHÁC TỪ TINH BỘT SẴN

1. SẢN XUẤT ACID CITRIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP LÊN MEN BÁN RẮN

Acid citric có nhiều ứng dụng trong thực phẩm, trong các loại đồ uống, trong dược phẩm và trong nhiều ngành công nghiệp khác. Nó được sử dụng làm chất bảo quản, làm tăng độ chua, chống oxy hóa... Nó cũng là chất tăng vị, chất làm mềm dẻo cấu trúc cho thực phẩm. Nhu cầu của acid citric luôn cao hơn so với sản lượng sản xuất toàn cầu do các ứng dụng của nó trong công nghiệp không ngừng gia tăng. Quá trình lên men chìm dựa trên cơ sở nguyên liệu là rỉ đường từ các nhà máy sản xuất đường không mang lại khả năng giảm giá thành mong muốn cho sản phẩm. Chính vì thế, lên men trên môi trường bán rắn SSF (Solid State Fermentation) với nhiều ưu điểm hơn so với lên men chìm và lên men trên bề mặt chất lỏng có rất nhiều triển vọng sử dụng trong sản xuất acid citric. Hiện nay trên thế giới mới chỉ có Thái Lan và Nhật Bản sử dụng phương pháp này trong sản xuất acid citric ở quy mô công nghiệp.

Lên men bán rắn đã được sử dụng trong sản xuất công nghiệp ở Nhật từ các nguồn nguyên liệu chứa tinh bột như cám mì, cám gạo, bã khoai tây. Ở Thái Lan, acid citric được sản xuất ở quy mô công nghiệp từ nguyên liệu bã thải sắn. Môi trường đã làm ẩm (pH 4,0-5,0) được hấp tiệt trùng (độ

ấm cuối cùng đạt 70%). Sau khi làm nguội, môi trường được cấy bào tử nấm mốc *Aspergillus niger*, sau đó trải ra trên các khay hoặc sàng với chiều dày 3-5cm và nuôi ở nhiệt độ 28°C trong 5-8 ngày. Acid citric từ môi trường sau lên men được trích ly bằng nước nóng và sau đó đưa đi tinh sạch bằng các phương pháp thích hợp.

Các thiết bị lên men sử dụng trong sản xuất acid citric ở các quy mô khác nhau gồm thùng quay, cột lên men tĩnh, lên men trên hệ thống khay, hoặc đơn giản là trải môi trường lên men ra sàn các thiết bị lên men thích hợp.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình lên men acid citric trên bã sắn và các nguyên liệu khác gồm chủng vi sinh vật, khả năng sinh tổng hợp một lượng lớn acid citric trên môi trường có nồng độ các kim loại cao. Khả năng tạo amylase của chủng vi sinh vật cũng là một yếu tố quan trọng đặc biệt do môi trường lên men chứa tinh bột sắn. Trong trường hợp này, tinh bột sắn bị thủy phân bởi amylase tạo ra trong giai đoạn đầu của quá trình lên men, sau đó vi sinh vật tiếp tục chuyển hóa đường glucose tạo ra thành acid citric. Tuy nhiên tốc độ tạo acid citric có thể chậm lại nếu vi sinh vật không tạo ra đủ lượng enzyme cần thiết. Quá trình đường hóa tinh bột sắn trong trường hợp này có thể được thực hiện riêng biệt hoặc có thể bổ sung thêm vào môi trường một số enzyme amylase thương phẩm như α -amylase và glucoamylase trong quá trình lên men. Ngoài ra, các yếu tố ảnh hưởng khác có thể kể đến gồm sự có mặt và nồng độ của các rượu bậc thấp, nhất là methanol, khối lượng môi trường trong thiết bị lên men, bề mặt có thể tiếp cận của môi trường, hàm lượng và tuổi của mốc giống, nhiệt độ lên men, tốc độ sục khí và đảo trộn môi trường, độ ẩm ban đầu, hàm lượng carbohydrate và pH của môi trường lên men.

57 chủng *Aspergillus niger* đã được phân lập và kiểm tra khả năng tạo acid citric trên các môi trường lên men bán rắn SSF và lên men chìm tại Viện Nghiên cứu Công nghệ thực phẩm, Mysore - Ấn Độ. Nhiều môi trường cũng đã được nghiên cứu tối ưu hóa, quá trình tách chiết và tinh sạch acid citric cũng đã được chuẩn hóa. Kết quả cho thấy, hiệu suất thu acid citric trên môi trường lên men bán rắn cao hơn so với trên môi trường lên men chìm.

Bảng 26: Sản xuất acid citric trên các môi trường khác nhau bởi nấm mốc *Aspergillus niger* CFTRI 30 bằng phương pháp lên men bán rắn SSF

Môi trường	Hàm lượng tinh bột/đường (g/kg)	Acid citric (g/kg)	Hiệu suất*
Cám mì	118	85	72
Bã mía	250	174	70
Vỏ hạt cà phê	250	150	60
Bã thái sắn	500	234	47
Cám gạo	225	127	56
Cám gạo đã tách dầu	195	92	47
Hỗn hợp bã mía/cám mì tỉ lệ 1:1	145	99	68
2:1	152	99	65
3:1	157	105	67
4:1	160	116	72

* Tính theo nồng độ tinh bột hoặc đường có mặt trong môi trường ban đầu

2. SẢN XUẤT CỒN TỪ SẮN

Trong nỗ lực tìm kiếm các nguồn tài nguyên có thể tái sử dụng được để thay thế cho dầu mỏ, chuyển biến năng lượng quang sinh học là một kỹ thuật để thu nhiên liệu trên cơ sở carbon từ các nguồn thực vật. Các cây có đường và tinh bột như sắn là một nguyên liệu thích hợp cho việc sử dụng này. Trong tương lai, sắn có thể trở thành một địch thủ mạnh trong chế biến ethanol. Khả năng của sắn cạnh tranh với mía trong sản xuất ethanol sẽ phụ thuộc rất nhiều vào giá thành và giá thành sản xuất này được cắt giảm rõ rệt thông qua việc sử dụng ngày càng nhiều hơn các nguyên liệu rẻ tiền hơn.

Các nghiên cứu được tiến hành trước đây cho thấy đối với sản xuất ethanol từ sắn và mía, khoảng 35% chi phí cuối cùng là giá thành sản xuất và 65% còn lại là chi phí nguyên liệu. Vì sắn là một cây chịu hạn, chịu rét, có thể trồng được ở nơi đất xấu, khó trồng trọt, không thích hợp với các loại cây khác như mía chẳng hạn, nên về lâu dài sắn sẽ có vị thế cạnh tranh - nếu không nói là tốt hơn - như nguyên liệu cho nền kinh tế nhiên liệu cồn. Sắn với khả năng bảo quản ở dạng tinh bột sẽ mở rộng phạm vi hoạt động của nhà máy chưng cất rượu; nhà máy có thể hoạt động nhiều thời gian hơn trong một năm so với các nhà máy trên cơ sở cây mía chỉ hoạt động theo mùa. Cả mía và sắn có thể được kết hợp một cách có ích trong sản xuất nhiên liệu cồn và nhiều nhà máy đường có thể được sử dụng cho một nền kinh tế nhiên liệu tích hợp.

2.1. Công nghệ sinh học trong sản xuất cồn từ sắn

Sản xuất ethanol từ tinh bột không phải là mới trong công nghệ lên men. Củ sắn tươi hoặc bột sắn đều có thể

được sử dụng để sản xuất ethanol. Bước đầu tiên là hồ hóa và sau đó là đường hóa tinh bột sản thành đường glucose nhờ các tác nhân như acid, enzyme amylase và các nguyên liệu chứa enzyme amylase như malt chẳng hạn. Quá trình thủy phân và việc sử dụng một tác nhân đường hóa hiệu quả, ít tốn kém là các yếu tố quan trọng trong sản xuất nhiên liệu từ tinh bột.

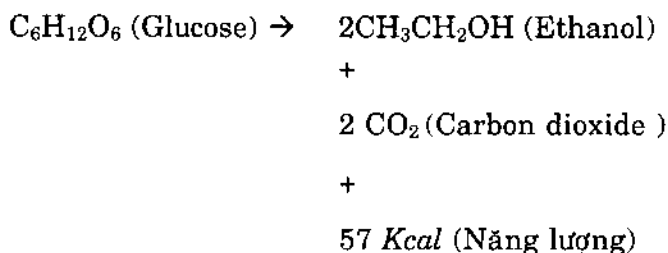
Đầu tiên sản được nấu để giải phóng các hạt tinh bột khỏi liên kết với các hợp chất lignocellulose của rễ. Điều này cũng tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng thủy phân tinh bột bởi acid, enzyme... Tinh bột sản, do có nhiệt độ trương nở và hồ hóa thấp nên có thể được đường hóa dễ dàng thành các đường đơn nhờ acid và enzyme. Lợi thế chính của sản so với các cây năng lượng khác là sự hiện diện của các đường có khả năng lên men cao (high fermentable) sau khi đường hóa.

Acid HCl loãng có thể chuyển hóa khoảng 98,8% tinh bột sản thành đường khử. Một số phản ứng phụ gây giảm hiệu suất thủy phân, hàm lượng muối vô cơ cao do điều chỉnh pH và hiện tượng ăn mòn thiết bị là một số hạn chế của việc sử dụng acid trong sản xuất cồn từ sản.

Một số enzyme amyloglucosidase thương mại từ các chủng như *Aspergillus*, *Rhizopus* có thể thủy phân hoàn toàn tinh bột sản đã hồ hóa thành glucose do nó có khả năng cắt cả liên kết α -1,4 và α -1,6-glucoside. Enzyme α -amylase cũng có thể được sử dụng trong giai đoạn dịch hóa để giảm độ nhớt của dung dịch cơ chất, tạo ra nhiều đầu cuối không khử cho hoạt động tiếp theo của enzyme đường hóa giúp tăng hiệu suất và giảm thời gian thủy phân.

Tinh bột sau khi đường hóa được đưa vào các bể để lên men với *Saccharomyces cerevisiae*. Nhiều dòng nấm men với các khả năng lên men và độ chịu đựng khác nhau đã được nghiên cứu. Lượng men giống thường từ 5 đến 10% tổng thể tích dịch lên men. Nồng độ tối ưu của đường để lên men ethanol là 12 đến 18%. Độ pH của môi trường lên men tối ưu là 4 đến 4,5 và nhiệt độ lên men là 28 đến 32°C. Cồn được thu hồi từ môi trường sau thời gian lên men từ 48 đến 72 giờ. Vào cuối thời kỳ lên men, nấm men được tách khỏi dịch lên men bằng cách ly tâm hoặc lắng và được sử dụng cho lần lên men kế tiếp. Dịch lỏng tạo ra được chưng cất để thu hồi cồn.

Quá trình chuyển đổi đường hexose thành cồn ethyl nhờ nấm men thông qua một chuỗi các phản ứng xúc tác của enzyme đã được các nhà khoa học giải thích từ những năm 1930. Phản ứng chuyển glucose thành ethanol nhờ nấm men khi không có oxy có thể được thể hiện như sau:



2.2. Sản phẩm phụ từ công nghiệp cồn tinh bột

Các nhà máy chưng cất rượu từ sắn có thể tạo ra một lượng lớn chất thải hữu cơ. Các chất thải này có thể được xử lý hữu hiệu bằng cách chuyển chúng thành thức ăn cho gia cầm hoặc gia súc sau khi làm giàu và sấy khô đúng cách. Từ một tấn bột sắn, sau khi lên men có thể thu được khoảng 150kg chất thải chứa cellulose và đường.

2.3. Các vấn đề liên quan đến quá trình lên men

Lên men theo lô truyền thống (lên men gián đoạn) đòi hỏi nhiều nhân lực. Thời gian lên men ngắn hơn làm giảm nguy cơ nhiễm khuẩn, tuy nhiên việc ngừng quá trình lại giữa chừng một cách không kinh tế và hiệu suất thu ethanol thấp là một trong số các bất lợi chủ yếu của việc lên men gián đoạn. Hiệu suất của quá trình lên men gián đoạn thực hiện trong các nhà máy chưng cất cồn chỉ đạt khoảng 6% thể tích với thời gian lên men là 36 giờ. Các nhu cầu sinh lý của vi sinh vật không được đáp ứng đầy đủ trong quá trình lên men, kết quả là tốc độ sinh trưởng (propagation) của các tế bào thấp. Nồng độ chất dinh dưỡng trong môi trường cao tại thời điểm bắt đầu và nồng độ sản phẩm tăng khi kết thúc quá trình lên men chính là các yếu tố kiểm chế sự phát triển của tế bào nấm men.

2.4. Các xu thế mới trong công nghệ ethanol sinh học

Các vấn đề trong lên men gián đoạn có thể được giải quyết nhờ các xu thế mới trong công nghệ ethanol sinh học.

2.4.1. Lên men liên tục

Đặc trưng của quá trình này là việc bổ sung liên tục môi trường dinh dưỡng và lấy ra liên tục các tế bào và dung dịch lên men. Sự phát triển ban đầu của tế bào tương tự như trong lên men bằng phương pháp gián đoạn. Khi đạt được sự phát triển có lợi nhất tại pha *log*, nấm men có thể được giữ thường xuyên trong pha tĩnh nhờ sự điều chỉnh các dòng vào và dòng ra. Sự phát triển của nấm men cũng được giữ trong thời gian rất lâu tại pha *log*. Phương pháp này giúp cải thiện tốc độ chuyển hóa chất dinh dưỡng, kết quả là nâng cao năng suất sinh tổng hợp ethanol, đem lại hiệu quả kinh tế cao ngay cả

với các nhà máy ở quy mô nhỏ. Nguy cơ ô nhiễm và khả năng đột biến của vi sinh vật là một số vấn đề có thể gặp phải trong lên men liên tục.

2.4.2. Lên men chân không

Lên men chân không được thực hiện tại một bể lên men có cánh khuấy đơn giản. Khi tạo ra chân không (32 đến 35mmHg) trong thiết bị phản ứng, hỗn hợp ethanol và nước được chưng cất trực tiếp tại 30°C từ bể lên men này. Các tế bào nấm men không bị ảnh hưởng bởi việc chưng cất này, ngược lại có thể tránh được hiện tượng ức chế quá trình lên men bởi nồng độ sản phẩm cao (khi nồng độ ethanol trong môi trường vượt qua giới hạn tối đa 6%). Tuy nhiên, kỹ thuật lên men chân không cũng đòi hỏi nhu cầu năng lượng cao cho các hệ thống nấu và bơm.

2.4.3. Sử dụng tế bào nấm men cố định

Những tiến bộ gần đây nhất của công nghệ sản xuất còn là sử dụng các tế bào nấm men cố định trong các cột phản ứng liên tục. Giải pháp này có nhiều lợi thế:

- (1) Có thể đạt được nồng độ tế bào cao
- (2) Tốc độ phản ứng được gia tăng
- (3) Phản ứng có thể được thực hiện tại tỷ lệ pha loãng cao hơn mà không cần phải rửa (wash out)
- (4) Hiện tượng ức chế bởi sản phẩm bị loại trừ vì cồn được lấy ra liên tục
- (5) Điều kiện yếm khí được duy trì nhờ các tế bào được giữ trong một ma trận gel
- (6) Các thiết bị đắt tiền như bể lên men, máy khuấy sẽ được loại bỏ.

2.4.4. Cải thiện gen của dòng nấm men

Cũng cần phải cải thiện gen của dòng nấm men để chúng có thể chịu được nồng độ chất dinh dưỡng cũng như nồng độ sản phẩm cuối trong môi trường cao hơn. Việc cải thiện dòng nấm men để chịu đựng được nhiệt độ cao trong quá trình công nghệ là một lĩnh vực đang được sự quan tâm của các nhà vi sinh vật học.

2.4.5. Lợi và mất về năng lượng

Ngành công nghiệp sản xuất cồn từ sắn cần nhiều năng lượng (từ hơi nước) để thực hiện quá trình dịch hóa và thủy phân. Người ta tính toán rằng cần phải có khoảng 100kg hơi nước để sản xuất 100 lít cồn từ sắn.

Có thể thấy rằng sản lượng cồn thu được từ mỗi tấn sắn cao hơn so với sản xuất cồn từ mía (Bảng 27). Chỉ riêng điều này làm cho giá cồn năng lượng từ sắn hấp dẫn hơn là từ mía. Việc nhân nhanh các giống sắn cao sản chứa nhiều tinh bột có thể giúp tăng sản lượng cồn cho mỗi hecta sắn và dẫn đến giảm giá thành.

Bảng 27: Năng suất cồn từ sắn, mía và rỉ đường (mật rỉ)

Cây	Năng suất cây ^a (tấn/ha)	Khả năng lên men (%)	Sản lượng cồn (lít/tấn)	Năng suất cồn (lít/ha)
Sắn	16,9 (củ thô)	30 ^b	150	2490
Mía	56	9.6	48	2688
Mật rỉ ^c	2	50	225	686

a: 8 tuần 10 tháng tuổi

b: Từ các giống sắn khác nhau chứa khoảng 30% tinh bột

c: Sản phẩm phụ của công nghiệp sản xuất đường

Có thể thấy rằng nhiên liệu cồn là chất thay thế rõ ràng hơn cả cho nhiên liệu dầu mỡ. Ở một số khía cạnh, cồn ethyl là một nhiên liệu tốt hơn dầu lửa và có nhiều phẩm chất có lợi để sử dụng như một loại nhiên liệu dành cho động cơ đốt trong. Tại Brazil, cồn ethyl được coi như loại nhiên liệu không hóa thạch và có khả năng tái sử dụng hứa hẹn nhất. Đã có một lượng thông tin khá đầy đủ về khả năng sử dụng cồn trên thực tế như nhiên liệu động cơ. Cồn ethyl có thể trộn lẫn được với dầu lửa và có thể trộn tối đa 20% cồn với xăng mà không làm thay đổi cơ bản tính chất của động cơ xăng. Cồn tinh bột sẵn vì thế có thể là một năng lượng lỏng tốt để thay thế xăng dầu, tuy nó không nhất thiết là một nhiên liệu rẻ tiền. Trong tổng thể hệ thống sản xuất năng lượng nông nghiệp, sẵn có thể đóng vai trò rất quan trọng để sản xuất năng lượng lỏng.

Các nghiên cứu được tiến hành ở nhiều quốc gia cho thấy lợi ích của hệ thống sản xuất năng lượng nông nghiệp sử dụng sẵn làm nguyên liệu. Người ta nhấn mạnh tầm quan trọng của các cơ sở sản xuất cồn sẵn qui mô nhỏ tại các quốc gia nhiệt đới đang phát triển và của các thiết bị nhỏ thích hợp cho công nghiệp sẵn ở qui mô làng xã. Các báo cáo từ Brazil cho thấy mỗi một triệu *lit* ethanol sẵn tạo ra 96 đến 280 việc làm và cần đến 320-660 *ha* đất. Vì thế, ở nhiều nước nhiệt đới đang phát triển có đủ đất đai để sản xuất các loại cây như sắn, những trang trại như vậy có thể giúp tạo ra đủ cơ hội việc làm và đẩy mạnh kinh tế nông thôn.

3. LÊN MEN ACID LACTIC

Một số nguồn carbohydrate như tinh bột sắn, tinh bột khoai tây, whey (phế liệu của ngành công nghiệp sản xuất phomat và các sản phẩm sữa) và rỉ đường có thể được sử

dụng để sản xuất acid lactic. Tinh bột phải được đường hóa thành đường trước khi lên men. Các kỹ thuật đường hóa tinh bột thành đường đã được đề cập chi tiết trong phần trên. Một số vi sinh vật như *Lactobacillus plantarum*, *L. leichmania*, *L. mensesenteroides* và *L. delbruickii* là các chủng vi khuẩn có khả năng lên men đường để sản xuất acid lactic.

Dung dịch đường thu được sau khi thủy phân tinh bột sẵn được làm loãng đến nồng độ mong muốn và làm nguội tới nhiệt độ yêu cầu. Sau khi thêm các dưỡng chất cần thiết khác, pH được điều chỉnh đến 6,5–7,0 và *Lactobacillus* được đưa vào. Quá trình lên men được thực hiện ở nhiệt độ phòng, calcium hydroxyde được thêm vào để trung hòa acid và tạo ra calcium lactate. Khi hoàn tất quá trình lên men (khoảng hai ngày), dung dịch lên men được đun sôi để đông tụ protein và đưa qua thiết bị lọc. Phần dung dịch chứa calcium lactate được cô đặc chân không và tinh sạch để thu được hợp chất này.

4. LÊN MEN ACETONE-BUTENOL

Lên men acetone-butenol là quá trình lên men yếm khí nhờ chủng *Clostridium acetobutylicum* hoặc một số chủng vi sinh vật khác. Sản phẩm quan trọng do các sinh vật này tạo ra là rượu butyl, acetone và rượu ethyl.

Nguyên liệu carbohydrate chính để lên men butenol-acetone là ngô, rỉ đường. Ngoài ra, tinh bột sẵn đã hồ hóa và được bổ sung thêm các hợp chất nitrogen và phosphate cũng là một môi trường rất tốt để lên men acetone-butenol.

Nói chung, phosphate được thêm vào môi trường dưới dạng muối superphosphate, còn ammonia được cho vào môi trường ở dạng dung dịch sulfate ammonium hoặc ammonium

hydroxide. Trong trường hợp sử dụng ammonium sulfate, dung dịch đậm như calcium carbonate có thể được dùng để trung hòa acid sulfuric còn dư lại do ion ammonium bị chuyển hóa bởi vi sinh vật.

Nhiệt độ của quá trình lên men cần được duy trì ở 35°C đến 37°C và sau thời gian 16 giờ lên men với *Clostridium acetobutylicum*, tỉ lệ butenol so với các dung môi khác tăng lên đáng kể. Nhiệt độ lên men cần được kiểm soát do nhiệt được tạo ra trong quá trình lên men. Lớp nước bên ngoài, tức là các dòng nước phun lên mặt ngoài của thiết bị lên men thường được sử dụng để làm mát. Nồng độ đường tối ưu trong dịch lên men khoảng 5%, hiệu suất tạo dung môi có thể đạt từ 30 đến 34%. Các bánh dầu thực vật như bánh đậu nành, bánh hạt bông, bánh bã nhỏ, bánh đậu phộng hay cám gạo đã được sử dụng thành công như các chất dinh dưỡng bổ sung trong lên men acetone-butenol.

5. LÊN MEN ACID ITACONIC

Khả năng sản xuất acid itaconic - một acid dicarboxylic không bão hòa - từ tinh bột sắn đã được chứng minh bởi các nhà khoa học của Viện Nghiên cứu Cây có củ Trung ương (Ấn Độ). Huyền phù bào tử ba ngày tuổi của *Aspergillus itaconicus* được nuôi trong môi trường chứa 4% tinh bột sắn và 0,25% NaCl. Độ pH của môi trường được điều chỉnh đến 4,5. 2ml dịch cám gạo cô đặc (được chuẩn bị bằng cách nấu 500g cám gạo trong 100ml nước trong 30 phút) được bổ sung thêm vào môi trường này.

Bào tử nấm mốc *Aspergillus itaconicus* thu được sau ba ngày nuôi ở nhiệt độ phòng được sử dụng để cấy cho môi trường sản xuất. Sau 15 ngày ủ ở nhiệt độ phòng, dung dịch

lên men được cô đặc trong chân không đến 1/10 thể tích nguyên thủy của nó. Acid itaconic được tinh thể hóa từ dịch môi trường cô đặc nóng, sau đó được lọc và sấy khô. Tỷ lệ acid itaconic thu được từ tinh bột sắn là 34,5% so với 37,1% từ môi trường lên men chứa saccharose.

Tóm lại, tinh bột sắn có thể được sử dụng thay thế cho đường trong sản xuất acid itaconic như một nguồn carbon.

6. SẢN XUẤT CÁC SẢN PHẨM TỪ TINH BỘT SẮN TẠI THÁI LAN VÀ VIỆT NAM

Với ngành công nghiệp nước giải khát khổng lồ, có thể nói Mỹ là nước đứng đầu trên thế giới về sản xuất và tiêu thụ HFS và xi-rô glucose (chủ yếu từ tinh bột bắp). Nhật Bản là nước đi đầu trong sản xuất cyclodextrin. Pháp, Mỹ là các nhà cung cấp maltodextrin lớn từ tinh bột bắp còn Thái Lan hiện nay là nước xuất khẩu tinh bột sắn biến tính lớn nhất với khối lượng khoảng 300 ngàn tấn mỗi năm sang các nước Nhật Bản, Mỹ, Thụy Điển, Malaysia.

Ngành công nghiệp sản xuất các sản phẩm tinh bột thủy phân là lĩnh vực sử dụng nhiều tinh bột sắn nhất ở Thái Lan. Nhóm sản phẩm chính là các đường ngọt từ tinh bột như xi-rô glucose, fructose. Xi-rô glucose được sử dụng tiếp như nguồn nguyên liệu cho các ngành công nghiệp khác, trong đó nhiều nhất là công nghiệp sản xuất mì chính (bột ngọt) monosodium glutamate MSG và lysine.

Bảng 28: Xuất khẩu tinh bột sắn biến tính của Thái Lan

Nước nhập khẩu	Khối lượng xuất khẩu (nghìn tấn) trong các năm					
	1993	1994	1995	1996	1997	1998 2000*
Nhật bản	129,2	119,7	143,7	145,3	150,5	57%
Indonesia	4,2	7,1	14,3	23,3	37,8	14%
Thụy Điển	8,8	9,2	10,1	26,8	17,0	6%
Mỹ	29,6	15,1	10,6	18,6	11,5	4%
Malaysia	5,7	7,0	10,3	7,4	9,6	-
Tổng cộng	195,1	178,0	215,0	216,1	264,1	300,0
(Giá bình quân: baht/tấn)	11.239	12.287	13.375	13.724	15.475	

* Khối lượng tinh bột sắn biến tính xuất khẩu của Thái Lan từ 1997 đến 2000 ít biến động (FAO 2000).

Bảng 29: Nhu cầu tinh bột sắn hàng năm để sản xuất các sản phẩm đường ngọt, MSG, lysine tại Thái Lan

Sản phẩm	Lượng tinh bột sắn sử dụng (tấn/năm)	Hiệu suất thu sản phẩm (kg/kg tinh bột sắn)
Xi rô fructose (42% chất khô)	54.000	1,00
Xi rô glucose	60.000	0,90-0,95
Đường glucose tinh thể (dạng mono-hydrate)	20.000	1,75
Đường glucose tinh thể (dạng khan)	500	0,50
Sorbitol	30.000	1,20
MSG/Lysine	233.000	0,42

Tại Thái Lan hiện có khoảng 14 xí nghiệp sản xuất xi-rô glucose (hai trong số đó cũng sản xuất đường sorbitol) và hai công ty đa quốc gia sản xuất sorbitol ở quy mô lớn (Ueno Co. Ltd. của Nhật và Lucky Chemical Co. Ltd. của Hàn Quốc). Có hai xí nghiệp sản xuất xi-rô giàu fructose với công suất khoảng 54 ngàn *tấn/năm*. Tất cả các xí nghiệp sản xuất đều sử dụng công nghệ enzyme để thủy phân tinh bột sắn và isomer hóa glucose thành fructose.

Tại Thái Lan, tinh bột sắn được sử dụng nhiều nhất trong công nghiệp sản xuất mì chính monosodium glutamate MSG (bốn xí nghiệp) và lysine (một xí nghiệp). Tỷ lệ về nhu cầu tinh bột sắn để sản xuất hai sản phẩm này là 80:20. Chỉ có hai nguồn carbohydrate được sử dụng để sản xuất MSG thương mại là rỉ đường và tinh bột sắn. Để tạo ra một *tấn* MSG cần khoảng 2,4 *tấn* tinh bột sắn hoặc bảy *tấn* rỉ đường.

Có hai nhà máy sản xuất acid citric ở Thái Lan. Một sử dụng bã sắn từ các nhà máy sản xuất tinh bột sắn làm nguyên liệu ban đầu (khoảng 5-6 *tấn/ngày*) để lên men bán rắn SSF. Nhà máy còn lại sử dụng sắn lát làm nguyên liệu cho quá trình lên men chìm. Khoảng 40 *tấn* sắn lát được sử dụng để sản xuất 6 *tấn* acid citric mỗi *ngày*.

Maltodextrin sản xuất tại Thái Lan có giá trị DE cao hơn 10 (có 3 loại DE 10, 14 và 17). Việc sản xuất maltodextrin DE<10 vẫn còn bị hạn chế, công suất thu sản phẩm thấp do những khó khăn trong quá trình lọc và hiện tượng thoái hóa tinh bột trước khi sấy phun.

Hiện nay ở Việt Nam, xi-rô glucose đã được sản xuất ở quy mô công nghiệp tại nhiều nơi như công ty Bánh kẹo Hải Hà (1500*tấn/năm*), công ty Minh Dương Sơn Tây (20*tấn/ngày*), công ty 19/5 Sơn Tây, nhà máy đường Quảng

Ngãi, nhà máy đường Lam Sơn (Thanh Hóa), công ty ong Nam Hà (sản lượng trên 10.000 tấn/năm), công ty Thực phẩm Sài Gòn, công ty đường Biên Hòa...

Một số sản phẩm khác như dextrin, mạch nha giàu maltose cũng được sản xuất tại một số cơ sở thủ công bằng phương pháp acid. Ngoài ra, trên thị trường cũng có các loại tinh bột biến tính bằng hóa chất như tinh bột acetyl hóa, tinh bột cationic, tinh bột oxy hóa và tinh bột biến tính kép (của công ty Vedan Việt Nam).

Ở nước ta hiện nay, trong bối cảnh cây sắn đang chuyển đổi nhanh chóng vai trò từ cây lương thực sang cây công nghiệp, 42 nhà máy sản xuất tinh bột sắn đã, đang và sẽ được đưa vào hoạt động ở 19 trên tổng số 61 tỉnh thành trong cả nước như Đồng Nai, Tây Ninh, Bình Phước, Bình Định... với tổng công suất thiết kế là 3,14 triệu tấn củ tươi/năm. Đó chắc chắn là nguồn cung cấp tinh bột sắn rẻ, chất lượng tốt và ổn định.

Nhiều nhà máy lớn như công ty Vedan ở Đồng Nai là nhà máy có vốn đầu tư nước ngoài có công suất lớn nhất Đông Nam Á đã sản xuất được các sản phẩm như tinh bột sắn, tinh bột sắn biến tính bằng hóa chất, bột ngọt (mì chính), lysine... phục vụ cho nhu cầu trong nước và xuất khẩu.

Chính phủ đang có định hướng phát triển mạnh ngành công nghiệp chế biến sắn, biến sắn từ một cây lương thực rẻ tiền thành các sản phẩm có giá trị cao. Cùng với sản xuất tinh bột sắn, việc đầu tư xây dựng công nghệ sản xuất các sản phẩm tinh bột sắn biến tính bằng hóa chất, enzyme và nhiều sản phẩm khác từ sắn đã và đang được triển khai như một hướng đầu tư có tiềm năng lớn cho cây sắn nói riêng và cho việc phát triển kinh tế của đất nước nói chung.

PHỤ LỤC

Bảng 1: Nguồn vi sinh vật sinh tổng hợp
 α -amylase và β -amylase

α -Amylase

<i>Aeromonas caviae</i>	<i>Halobacterium halobium</i>
<i>Alicyclobacillus acidocaldarius</i>	<i>H. salinarium</i>
<i>Alteromonas haloplanetis</i>	<i>Humicola insolens</i>
<i>Anaerobic bacterium</i>	<i>H. lanuginosa</i>
<i>Archaeobacterium</i>	<i>H. stellata</i>
<i>Aspergillus sp.</i>	<i>Lactobacillus brevis</i>
<i>A. awamori</i>	<i>L. cellobiosus</i>
<i>A. flavus</i>	<i>Malbranchea pulchella</i>
<i>A. fumigatus</i>	<i>Micrococcus luteus</i>
<i>A. kawachi</i>	<i>M. varians</i>
<i>A. niger</i>	<i>Micromonospora vulgaris</i>
<i>A. oryzae</i>	<i>Mucor pusillus</i>
<i>A. usanii</i>	<i>Myceliophthora thermophila</i>
<i>Bacillus sp.</i>	<i>Myxococcus coraloides</i>
<i>B. acidocaldarius</i>	<i>Nocardia asteroides</i>
<i>B. amyloliquefaciens</i>	<i>Penicillium brunneum</i>
<i>B. brevis</i>	<i>Pseudomonas stutzeri</i>
<i>B. circulans</i>	<i>Pycnoporus sanguineus</i>
<i>B. coagulans</i>	<i>Pyrococcus woesei</i>
<i>B. flavothermus</i>	<i>Rhizopus sp.</i>
<i>B. globisporus</i>	<i>Scytalidium sp.</i>
<i>B. licheniformis</i>	<i>Schizophyllum commune</i>
<i>B. megaterium</i>	<i>Talaromyces thermophilus</i>

B. stearothermophilus
B. subtilis
Chloroflexus aurantiacus
Clostridium acetobutylicum
C. butricum
C. thermohydrosulfuricum
C. thermosulfurogenes
Eubacterium sp.
Filobasidium capsuligenum

β -Amylase

Bacillus cereus

B. circulans
B. megaterium
B. polymyxa

Thermus sp.
Thermoactinomyces sp.
T. vulgaricus
Thermococcus profundus
Thermomonospora viridis
Thermonospora curvata
T. vulgaris
Thermomyces lanuginosus
Thermotoga maritima

Clostridium
C. thermocellum
Pseudomonas sp.
Rhizopus japonicus
Streptomyces sp.

Bảng 2: Nguồn vi sinh vật tạo glucoamylase

<i>Acremonium zonatum</i>	<i>Fusidium</i> sp.
<i>Amylomyces rouxii</i>	<i>Halobacter sodamense</i>
<i>Arxula adeninivorans</i>	<i>Humicola lanuginosa</i>
<i>Aspergillus</i> sp.	<i>Lactobacillus brevis</i>
<i>A. awamori</i>	<i>Monascus kaoling</i>
<i>A. candidus</i>	<i>Mucor rouxianus</i>
<i>A. foetidus</i>	<i>M. javanicus</i>
<i>A. niger</i>	<i>Neurospora crassa</i>
<i>A. oryzae</i>	<i>N. sitophila</i>
<i>A. phoenicis</i>	<i>Paecilomyces globosus</i>
<i>A. saitoi</i>	<i>P. varioti</i>
<i>A. terreus</i>	<i>Penicillium italicum</i>
<i>Bacillus firmus/lentus</i>	<i>P. oxalicum</i>
<i>B. stearothermophilus</i>	<i>Piricularia oryzae</i>
<i>Candida famata</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>
<i>C. fennica</i>	<i>Rhizopus</i> sp.
<i>Cephalosporium eichhorniae</i>	<i>R. delemar</i>
<i>C. charticola</i>	<i>R. javanicus</i>
<i>Chalara paradoxa</i>	<i>R. niveus</i>
<i>Clostridium</i> sp.	<i>R. oligospora</i>
<i>C. acetobutylicum</i>	<i>R. oryzae</i>
<i>C. thermohydrosulfuricum</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>
<i>C. thermosaccharolyticum</i>	<i>Saccharomyces diastaticus</i>
<i>C. thermosulfurogenes</i>	<i>Schizophyllum commune</i>
<i>Collectotrichum gloeosporoides</i>	<i>Schwanniomyces alluvius</i>
<i>Coniophora cerebella</i>	<i>S. occidentalis</i>
<i>Endomyces</i> sp.	<i>Thermomyces lanuginosus</i>
<i>Endomycopsis capsularis</i>	<i>Torula thermophilla</i>
<i>E. fibuligera</i>	<i>Trichoderma reesei</i>
<i>Flavobacterium</i> sp.	<i>T. viride</i>

Bảng 3a: Tính chất của một số α -amylase và β -amylase vi sinh vật

Nguồn enzyme	Iso-form	Km**	MW (KDa)	pH _{opt}	T _{opt} ^o (°C)
<i>α-Amylase vi khuẩn</i>					
Alicyclobacillus acidocaldarius	1	-	160	3,0	75
Alteromonas haloplantis	1	-	49	-	-
Bacillus sp.	3	-	110-140	5,5	90
Bacillus sp.	1	-	97	11,0-12,0	60
Bacillus sp.	2	-	150, 42	9,0	70
B. flavothermus	1	2,2 g/ml	-	5,5-6,0	60
B. licheniformis	1	0,9 g/l	58	6,0-6,5	90
B. licheniformis*	1	-	64	6,0-8,0	50
B. lentus	1	-	42	6,1	70
B. megaterium	1	-	59	-	-
B. subtilis	1	-	54,78	5,6	80
B. subtilis	1	-	-	5,4-6,4	50
B. subtilis*	1	3,85 mg/ml	57,7	6,5	50
Bifidobacterium adolescentis	1	2,4 g/l	66	5,5	50
Chloroflexus aurantiacus	1	-	210	7,5	71
Clostridium acetobutylicum	1	3,6 g/l	84	5,6	45
C. perfringens	1	-	76	6,5	30
Cytophaga sp.	1	-	59	4,5-6,5	50-60
Lactobacillus amylovorus	1	-	140	5,5	60-65
L. brevis	1	0,27 mg/ml	76	6,5	55
L. plantarum	3	2,38 g/l	50	5,5	65
Micrococcus luteus	1	-	56	6,0	30
M. varians	3	0,5 mg/ml	14-56	7,0	45
Myxococcus coraloides	1	2mg/l	22,5	8,0	45
Pyrococcus furiosus	1	-	66	-	100
P. woesei	1	-	70	-	130
Streptococcus bovis	1	0,88 mg/ml	77	5,0-6,0	50
Thermococcus profundus	1	-	42	5,5-6,0	80
Thermus sp.	1	-	59	5,5-6,5	70
T. filiformis	1	5,0 mg/ml	60	5,5-6,0	95

Nguồn enzyme	Iso-form	Km**	MW (KDa)	pH _{opt}	T _{opt} ⁰ (°C)
<i>α-Amylase từ nấm men</i>					
<i>Aspergillus</i> sp.	1	2,5 mg/ml	56	5,5	40
<i>A. flavus</i>	1	0,5g/l	52,5	6,0	55
<i>A. favus</i>	1	-	75	7,0	30
<i>A. fumigatus</i>	1	0,42 mg/ml	65	5,5	40
<i>A. oryzae</i>	1	-	50	5,25	44
<i>A. oryzae</i>	1	0,22%	52	4-5	50
<i>Cryptococcus</i> sp.	1	-	66	-	-
<i>Filobasidium capsuligenum</i>	1	2 mg/ml	56	5,6	45
<i>Lipomyces kononenkoae</i>	1	0,8 g/l	76	4,5-5,0	70
<i>Nocardia asteroides</i>	2	-	65, 56	6,9	50
<i>Rhizopus</i> sp.	2	5,0 mg/ml	64	4,0-5,6	60-65
<i>Scytalidium</i> sp.	1	-	87	6,5	50
<i>Thermoactinomyces vulgaris</i>	1	-	53	4,8-6,0	62,5
<i>Thermomyces lanuginosus</i>	1	-	-	4,6-5,2	60
<i>Thermotoga maritima</i> *	1	-	61	7,0	85-90
<i>β-Amylase</i>					
<i>Bacillus circulans</i>	1	0,9 mg/ml	64	7,0	50
<i>B. polymyxa</i>	1	-	53	5,5	45
<i>Clostridium thermosulfurogenes</i>	1	-	180	6,0	70
<i>Hendersonula toruloidea</i>	1	0,3 mg/ml	60	6,0	60
<i>Syncephalastrum racemosum</i>	1	-	-	5,0	60

* Enzyme tái tổ hợp được biểu hiện ở *E. coli*

** Km đối với cơ chất tinh bột

Bảng 3b: Tính chất của glucoamylase từ vi sinh vật

Nguồn enzyme	Iso-form	MW (KDa)	pH _{opt}	T _{opt} (°C)	Thủy phân tinh bột sống
<i>Aspergillus awamori</i>	1	83,7	4,5	60	+
<i>A. awamori</i>	2	110, 86	-	-	-
<i>A. awamori</i> var. <i>kawachi</i>	3	57-90	3,8-4,5	-	+
<i>A. niger</i>	2	74, 96	4,2, 4,5	60,65	+
<i>A. niger</i>	4	61-112	4,4	60	+
<i>A. niger</i>	6	58,4-99,5	3,5-5,0	-	+ ^a
<i>A. niger</i>	2	99-112	4,5-5,0	-	0
<i>A. niger</i>	3	70-90	3,5-4,0	50-60	0
<i>A. oryzae</i>	3	38-76	4,5	50, 60	+ ^a
<i>A. phoenicis</i>	1	-	4,5	60	0
<i>A. saitri</i>	1	90	4,5	-	0
<i>A. terreus</i>	1	70	5,0	60	0
<i>Cephalosporium charicola</i>	1	-	5,4	60	0
<i>Coniphora cerebella</i>	1	-	4,0-4,5	-	0
<i>Corticium rolfsii</i>	1	-	4,5	40-50	0
<i>Clostridium</i>	1	77	4,5	65	0
<i>C. thermosaccharolyticum</i>	1	75	5,0	70	+
<i>Endomyces</i> sp.	-	55	-	-	0
<i>Endomycopsis</i> sp.	-	53	-	-	0
<i>E. capsularis</i>	-	-	45	40-50	0
<i>Humicola lanuginosa</i>	2	-	4,9, 6,6	65,70	0
<i>Monascus kaoliang</i>	2	48, 68	4,5	50	0
<i>Mucor rouxianus</i>	2	49, 59	4,7	55	+
<i>Paecilomyces varioti</i>	1	69	5,0	-	0
<i>Penicillium oxalicum</i>	2	84, 86	4,6	55-60	+
<i>Piricularia oryzae</i>	1	94	4,5	50-55	0
<i>Rhizopus</i> sp.	3	58,6-74	4,5-50	-	+
<i>R. delemere</i>	1	100	4,5	40	0
<i>R. niveus</i>	5	-	4,5-6,0	-	+
<i>Schizophyllum commune</i>	1	66	5,0	40	+
<i>Termomyces lanuginosa</i>	1	37	-	70	0

a: Chỉ có một dạng isoform có khả năng thủy phân tinh bột sống

Bảng 4: Kết quả sấy phun sữa dừa tươi với các loại phụ gia khác nhau

Mẫu	% Phụ gia sấy		Khả năng sấy	Đặc điểm trạng thái	Màu, mùi và vị của sản phẩm
	Sữa gầy	Xirô DE 20-25			
1	30		Dễ	Tốt	Màu trắng, lẫn mùi vị sữa bò
2	25		Khá dễ	Tốt	Màu trắng, lẫn mùi vị sữa bò
3	20		Dính ít	Khá	Màu trắng, mùi và vị tốt
4		30	Dính nhiều	Tốt	Màu trắng, mùi và vị tốt
5		15-20	Chảy	-	Sản phẩm không khô

Mẫu	% Phụ gia sấy		Khả năng sấy	Đặc điểm trạng thái	Màu, mùi và vị của sản phẩm
	Malto-dextrin DE 10	Malto-dextrin DE 15			
6	> 25		Nghệt vôi phun, dính nhiều	-	-
7	15-20		Không nhiệt vôi phun, chảy	-	Sản phẩm không khô
8		40	Dễ	Khá	Màu trắng, mùi và vị tốt
9		30	Khá dễ	Khá	Màu trắng, mùi và vị tốt

Mẫu	% Phụ gia sấy		Khả năng sấy	Đặc điểm trạng thái	Màu, mùi và vị của sản phẩm
	Malto-dextrin DE 10	Malto-dextrin DE 15			
10		20	Dính	Trung bình	Vàng, mùi khét
11		15	Chảy	-	Sản phẩm không khô

Mẫu	% Phụ gia sấy		Khả năng sấy	Đặc điểm trạng thái	Màu, mùi và vị của sản phẩm
	Sữa gầy	Malto-dextrin DE 15			
12	15	5	Dính ít	Tốt	Vàng ngà, mùi và vị tốt
13	15	10	Dễ	Tốt	Trắng, mùi vị tốt

Chú thích:

* Đặc điểm trạng thái của sản phẩm được đánh giá theo thang điểm đánh giá cảm quan. Sản phẩm có đặc điểm trạng thái tốt (5 điểm) khi ở dạng bột mịn, xốp, không dính, hòa tan nhanh trong nước ấm tạo nhũ tương đồng nhất.

Nghiên cứu được thực hiện tại Viện Sinh học Nhiệt đới (thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam) và Bộ môn Công nghệ thực phẩm trường Đại học Bách khoa thành phố Hồ Chí Minh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Kim Anh (2003), *Nghiên cứu quy trình công nghệ chuyển hoá tinh bột bằng phương pháp enzyme, tạo sản phẩm phục vụ công nghiệp thực phẩm*, Luận án Tiến sỹ Kỹ thuật.
2. Phạm Văn Biên, Hoàng Kim, Reinhardt Howeler, Vương Triệu Thụ, Sấn Việt Nam trong vùng sắn châu Á: cơ hội và thách thức mới trước thế kỷ 21, Báo cáo tại Hội thảo sắn, thành phố Hồ Chí Minh 3-2001.
3. Balagopalan C. and Padmaja G. (1988), *Cassava in Food, Feed and Industry*, CRC Press Inc. Boca Raton, Florida.
4. Balagopalan C. (1995), *Application of biotechnology for cassava utilisation, New developments in carbohydrates and related natural products*, Oxford & IBH Publishing CO. PVT. LTD, England.
5. Crabb W. D. and Colin M. (1997), Enzymes involved in the processing of starch to sugars, *Trend in Biotechnology*, Vol. 15, pp. 349-352.
6. Hebeda R.E. (1995), Carbohydrate-based Sweeteners, *Biotechnology Vol.9: Enzymes, Biomass, Food and Feed*, VCH Publisher Inc., Germany.
7. Kossmann J. (2000), Understanding and Influencing Starch Biochemistry, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology* 35(3), pp. 141-196.
8. Pandey A. et al. (2000), Advances in microbial amylases, *Biotechnology and Applied Biochemistry* 31, pp. 135-152.
9. U.S. Department of Agriculture (1992), *Sugar and Sweetener situation and Outlook report*, Economic Research Service.
10. Klanarong Sriroth et al., *Modification of Cassava Starch*, Paper presented at X International Starch Convention, 11-14 June 2002, Cracow, Poland.
11. Ковальская Л.П и другие (1993), *Общая технология пищевых производств*, Москва "Колос", стр. 279-321.

MỤC LỤC

<i>Lời nói đầu</i>	5
--------------------	---

Chương 1

GIỚI THIỆU CHUNG

1. Đôi nét về cây sắn	7
2. Cây sắn và quá trình sản xuất sắn	7
3. Sử dụng	8
4. Bảo quản và chế biến	9
5. Tinh bột sắn	9
6. Chất lượng nấu	10
7. Thức ăn gia súc	10
8. Các sản phẩm phi truyền thống	11
9. Cây sắn Việt Nam trong vùng sắn châu Á	11

Chương 2

TINH BỘT SẮN

1. Thành phần cấu tạo của tinh bột	17
2. Cấu trúc tinh thể của tinh bột	19
3. Sinh tổng hợp tinh bột	24
4. Các enzyme trong sinh tổng hợp tinh bột	28
5. Enzyme thủy phân tinh bột	31
6. Tính chất của tinh bột sắn	42
7. Ứng dụng của tinh bột sắn	45

Chương 3

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT TINH BỘT SẮN

1. Sản xuất tinh bột sắn	82
2. Qui mô hộ gia đình - Các phương pháp thủ công để tách tinh bột	84
3. Sản xuất tinh bột sắn ở qui mô nhỏ bằng các thiết bị bán cơ giới	84
4. Các phương pháp hiện đại để tách tinh bột sắn	92
5. Tách tinh bột từ sắn khô	108
6. Vấn đề môi trường trong công nghiệp sản xuất tinh bột sắn	109
7. Nâng cao giá trị dinh dưỡng của sắn và sử dụng chúng làm thức ăn gia súc	114

Chương 4

TINH BỘT SẮN BIẾN TÍNH

1. Giới thiệu chung	121
2. Tinh bột sắn biến tính bằng phương pháp vật lý	123
3. Tinh bột sắn biến tính bằng phương pháp hóa học	127
4. Dextrin	133
5. Thủy phân tinh bột sắn bằng enzyme - Các sản phẩm đường ngọt từ tinh bột sắn	140

Chương 5

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC SẢN PHẨM TINH BỘT SẮN THỦY PHÂN

1. Sản xuất maltodextrin từ tinh bột sắn	160
2. Sản xuất xi-rô glucose và đường glucose tinh thể	176

3. Sản xuất các sản phẩm xi-rô	186
4. Sản xuất xi-rô giàu fructose HFS	194
5. Sản xuất cyclodextrin	201

Chương 6

CÁC SẢN PHẨM KHÁC TỪ TINH BỘT SẮN

1. Sản xuất acid citric bằng phương pháp lên men bán rắn	204
2. Sản xuất cồn từ sắn	207
3. Lên men acid lactic	213
4. Lên men acetone-butenol	214
5. Lên men acid itaconic	215
6. Sản xuất các sản phẩm từ tinh bột sắn tại Thái Lan và Việt Nam	216

PHỤ LỤC	220
----------------	------------

<i>Tài liệu tham khảo</i>	228
---------------------------	------------

TINH BỘT SẮN VÀ CÁC SẢN PHẨM TỪ TINH BỘT SẮN

Chịu trách nhiệm xuất bản

GS.TS TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập: Trương Thanh Sơn

Sửa bài : Hải Minh

Vẽ bìa : Hà Thành

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70 phố Trần Hưng Đạo - Hà Nội

Chi nhánh NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

28 đường Đồng Khởi - 12 đường Hồ Huân Nghiệp

Quận 1 - Thành phố Hồ Chí Minh

Điện thoại: 8225062 - 8290228

MS: $\frac{633}{\text{KHKT} - 2004}$ 469 -151

In 1000 cuốn khổ 14,5x20,5cm tại Xí nghiệp in Tân Bình.

Giấy phép xuất bản số: 469-151 cấp ngày 12-5-2004.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 1 năm 2005.

CUỐN SÁCH NÀY GIỚI THIỆU ĐẾN BẠN ĐỌC CÁC THÔNG TIN LIÊN QUAN ĐẾN CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT VÀ CÁC ỨNG DỤNG CỦA TINH BỘT SẴN CŨNG NHƯ QUÁ TRÌNH VÀ THIẾT BỊ SẢN XUẤT TINH BỘT SẴN, CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC SẢN PHẨM TINH BỘT SẴN BIẾN TÍNH BẰNG CÁC PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ, HÓA HỌC, ENZYME CŨNG NHƯ NHIỀU SẢN PHẨM KHÁC. ĐỒNG THỜI VẤN ĐỀ MÔI TRƯỜNG TRONG CÔNG NGHIỆP SẢN XUẤT TINH BỘT SẴN VÀ KHẢ NĂNG TẬN DỤNG BÃ THẢI TỪ SẴN ĐỂ TẠO RA CÁC SẢN PHẨM CÓ GIÁ TRỊ CŨNG ĐƯỢC ĐỀ CẬP ĐẾN.

CUỐN SÁCH KHÔNG NHỮNG ĐƯỢC SỬ DỤNG LÀM TÀI LIỆU THAM KHẢO CHO SINH VIÊN, CÁN BỘ NGHIÊN CỨU, GIẢNG DẠY TRONG NGÀNH CÔNG NGHỆ SINH HỌC VÀ THỰC PHẨM MÀ CÒN CUNG CẤP NHIỀU KIẾN THỨC CẦN THIẾT VÀ THỰC TẾ CHO CÁC CÁN BỘ KỸ THUẬT CỦA CÁC DOANH NGHIỆP ĐÃ, ĐANG VÀ SẼ CÓ Ý ĐỊNH SẢN XUẤT CÁC MẶT HÀNG TỪ SẴN.

204099



Giá: 25.000đ