

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CẦN THƠ
KHOA NÔNG NGHIỆP VÀ SINH HỌC ỨNG DỤNG



GIÁO TRÌNH
CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN THỦY HẢI SẢN
MÃ SỐ: CB349

Biên soạn: Ths.PHAN THỊ THANH QUẾ

Năm 2005

MỞ ĐẦU

Đất nước Việt Nam có lợi thế là có bờ biển dài, nhiều sông ngòi, ao hồ nên việc khai thác và nuôi trồng thủy sản đã mở ra triển vọng lớn về việc cung cấp thủy sản cho nhu cầu đời sống nhân dân, cho xuất khẩu và phục vụ cho việc phát triển ngành chăn nuôi gia súc.

Khai thác và thu hoạch tốt nguồn thủy sản phục vụ cho loài người là một vấn đề cực kỳ quan trọng, nhưng kỹ thuật chế biến còn nhiều hạn chế, vì vậy chưa sử dụng được triệt để nguồn lợi quý giá này.

Theo thống kê nguồn động vật thủy sản đang cung cấp cho nhân loại trên 20% tổng số protein của thực phẩm, đặc biệt ở nhiều nước có thể lên đến 50%. Giá trị và ý nghĩa dinh dưỡng của thịt cá cũng giống như thịt gia súc nghĩa là protein của thịt cá có đầy đủ các loại axit amin, mà đặc biệt là có đủ các axit amin không thay thế. Thịt cá tươi có mùi vị thơm ngon, dễ tiêu hóa, dễ hấp thu.

Dầu cá ngoài việc cung cấp lipid cho con người, còn có giá trị sinh học rất cao, đặc biệt là các axit béo không no có tác dụng lớn trong việc trao đổi chất của cơ thể. Ngoài ra, lipid của động vật thủy sản là nguồn rất giàu vitamin A và D.

Trong động vật thủy sản còn chứa nhiều nguyên tố vi lượng và vi lượng rất cần thiết cho cơ thể.

Cá và động vật thủy sản được sử dụng để ăn tươi hoặc chế biến thành nhiều sản phẩm khác nhằm cung cấp tức thời hoặc để dự trữ trong thời gian nhất định. Tuy nhiên, nguyên liệu thủy sản rất dễ ươn hỏng, vì vậy công việc bảo quản phải được đặt lên hàng đầu của khâu chất lượng. Một khi nguyên liệu đã giảm chất lượng thì không có kỹ thuật nào có thể nâng cao chất lượng được.

Nhu cầu tiêu thụ của nhân dân ngày càng cao, vì vậy việc nghiên cứu chế biến ra các sản phẩm mới, hoàn thiện các sản phẩm đang sản xuất để nâng cao chất lượng của sản phẩm là nhiệm vụ quan trọng của các nhà sản xuất, các kỹ sư ngành công nghệ thực phẩm.

Với nội dung giáo trình này nhằm giúp sinh viên hiểu được thành phần hóa học của nguyên liệu thủy sản có ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm trong quá trình chế biến các sản phẩm lạnh, sản phẩm lạnh đông và các sản phẩm khác chế biến từ nguồn nguyên liệu thủy sản.

Giúp cho sinh viên có thể hiểu rõ các biến đổi của động vật thủy sản sau khi chết như sự tê cứng, sự tự phân giải, biến đổi do vi sinh vật có ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng sản phẩm thủy sản. Từ đó sinh viên có thể hiểu rõ việc tìm ra phương pháp đánh bắt, sơ chế, vận chuyển và bảo quản thích hợp là rất cần thiết nhằm hạn chế và kéo dài thời gian xảy ra các biến đổi trên. Sinh viên sẽ biết cách đánh giá và chọn nguyên liệu thích hợp để chế biến một số loại sản phẩm thủy sản khác nhau.

Sinh viên cũng được trang bị một số qui trình công nghệ chế biến sản phẩm thủy sản và cách điều khiển qui trình sản xuất để đảm bảo chất lượng sản phẩm.

Với kiến thức của học phần này, sinh viên có thể ứng dụng trong các nhà máy chế biến sản phẩm sấy khô, xông khói, đặc biệt là trong các nhà máy chế biến lạnh đông thủy sản - thế mạnh của vùng Đồng Bằng Sông Cửu Long.

Chương I. THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ TÍNH CHẤT CỦA ĐỘNG VẬT THỦY SẢN

1.1. Thành phần hóa học của thủy sản và ảnh hưởng của thành phần hóa học đến chất lượng

1.1.1 Thành phần hóa học của thủy sản

Thành phần hóa học gồm: nước, protein lipid, muối vô cơ, vitamin... Các thành phần này khác nhau rất nhiều, thay đổi phụ thuộc vào giống, loài, giới tính, điều kiện sinh sống,... Ngoài ra, các yếu tố như thành phần thức ăn, môi trường sống, kích cỡ cá và các đặc tính di truyền cũng ảnh hưởng đến thành phần hóa học, đặc biệt là ở cá nuôi. Các yếu tố này có thể kiểm soát được trong chừng mực nào đó.

Các thành phần cơ bản của cá và động vật có vú có thể chia thành những nhóm có cùng tính chất.

Bảng 1.1. Các thành phần cơ bản (tính theo % căn bản ướt) của cá và thịt bò

Thành phần	Cá (phi lê)			Thịt nạc bò
	Tối thiểu	Thông thường	Tối đa	
Protein	6	16 – 21	28	20
Lipid	0,1	0,2 – 25	67	3
Carbohydrate	-	< 0,5	-	1
Tro	0,4	1,2 – 1,5	1,5	1
Nước	28	66 – 81	96	75

Sự khác nhau về thành phần hóa học của cá và sự biến đổi của chúng có ảnh hưởng đến mùi vị và giá trị dinh dưỡng của sản phẩm, việc bảo quản tươi nguyên liệu và qui trình chế biến.

Thành phần hóa học của cá ở từng cơ quan, bộ phận có sự khác nhau

Bảng 1.2. Thành phần hóa học của cá (%)

Thành phần Chỉ tiêu	Nước	Protein	Lipid	Muối vô cơ
Thịt cá	48 – 85,1	10,3 – 24,4	0,1 – 5,4	0,5 – 5,6
Trứng cá	60 - 70	20 - 30	1 - 11	1 - 2
Gan cá	40 - 75	8 - 18	3 - 5	0,5 – 1,5
Da cá	60 - 70	7 - 15	5 - 10	1 - 3

Bảng 1.3. Thành phần hóa học của một số loài thủy sản

Thành phần Loài	Protein %	Lipid %	Glucid %	Tro %	Canxi mg%	Phosphat mg%	Fe mg%
Mực	17-20	0,8	-	-	54	-	1,2
Tôm	19 -23	0,3 – 1,4	2	1,3 – 1,8	29 - 30	33-67	1,2-5,1
Hàu	11-13	1 - 2	-	2,2	0,21	-	-
Sò	8,8	0,4	3	4	37	82	1,9
Trai	4,6	1,1	2,5	1,9	668	107	1,5

Ốc	11-12	0,3-0,7	3,9-8,3	1 – 4,3	1310-1660	51-1210	-
Cua	16	1,5	1,5	-	40	-	1

1.1.2. Ảnh hưởng của thành phần hóa học đến chất lượng

Yếu tố ảnh hưởng rõ nhất đến thành phần hóa học của cá là thành phần thức ăn. Thông thường cá nuôi thường được cho ăn thức ăn chứa nhiều lipid để cá phát triển nhanh. Tuy nhiên, khi hàm lượng lipid cao dư để cung cấp năng lượng thì lipid dư thừa sẽ được tích lũy ở các mô làm cho cá có hàm lượng lipid rất cao. Ngoài ảnh hưởng không tốt đến chất lượng nói chung, nó cũng có thể làm giảm năng suất chế biến vì lipid dự trữ được xem như phế liệu, bị loại bỏ nội tạng sau khi moi ruột và phi lê.

Cách thông thường để giảm hàm lượng lipid của cá nuôi trước khi thu hoạch là cho cá đói một thời gian. Ngoài ra, cho cá đói còn có tác dụng giảm hoạt động của enzym trong nội tạng, giúp làm chậm lại các biến đổi xảy ra sau khi cá chết.

1.1.2.1. Protein

Được cấu tạo từ các acid amin, các acid amin không thay thế quyết định giá trị dinh dưỡng của thực phẩm. Protein của ngũ cốc thường thiếu lysine và các acid amin có chứa lưu huỳnh (methionine, cysteine), trong khi protein của cá là nguồn giàu các acid amin này. Do đó, protein cá có giá trị dinh dưỡng cao hơn các loại ngũ cốc khác.

Có thể chia protein của mô cơ cá ra thành 3 nhóm:

* *Protein cấu trúc (Protein cơ)*

Gồm các sợi myosin, actin, actomyosin và tropomyosin, chiếm khoảng 65-75% tổng hàm lượng protein trong cá và khoảng 77-85% tổng hàm lượng protein trong mực. Các protein cấu trúc này có chức năng co rút đảm nhận các hoạt động của cơ. Myosin và actin là các protein tham gia trực tiếp vào quá trình co duỗi cơ. Protein cấu trúc có khả năng hòa tan trong dung dịch muối trung tính có nồng độ ion khá cao (>0,5M).

* *Protein chất cơ (Protein tương cơ)*

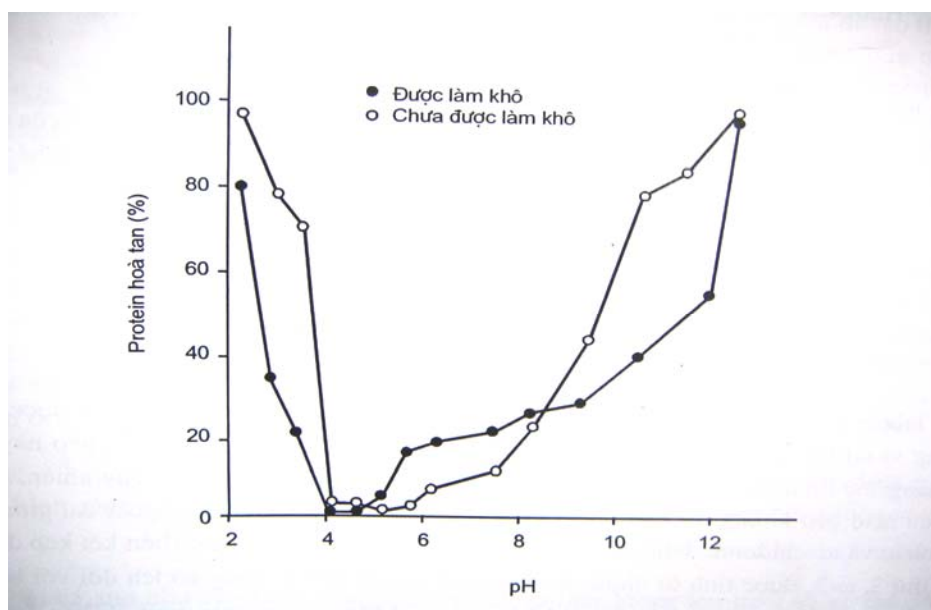
Gồm myoglobin, myoalbumin, globulin và các enzym, chiếm khoảng 25-30% hàm lượng protein trong cá và 12-20% trong mực. Các protein này hòa tan trong nước, trong dung dịch muối trung tính có nồng độ ion thấp (<0,15M). Hầu hết protein chất cơ bị đông tụ khi đun nóng trong nước ở nhiệt độ trên 50°C.

Trong quá trình chế biến và bảo quản, myoglobin dễ bị oxy hóa thành metmyoglobin, ảnh hưởng đến màu sắc của sản phẩm.

* *Protein mô liên kết:*

Bao gồm các sợi collagen, elastin. Hàm lượng collagen ở cơ thịt cá thấp hơn ở động vật có vú, thường khoảng 1-10% tổng lượng protein và 0,2-2,2% trọng lượng của cơ thịt. Chiếm khoảng 3% ở cá xương và khoảng 10% ở cá sụn (so với 17% trong các loài động vật có vú). Có trong mạng lưới ngoại bào, không tan trong nước, dung dịch kiềm hoặc dung dịch muối có nồng độ ion cao.

Điểm đẳng điện pI của protein cá vào khoảng pH 4,5-5,5. Tại giá trị pH này, protein có độ hòa tan thấp nhất.



Hình 1.1. Sự hòa tan của protein tơ cơ trước và sau khi đông khô ở các giá trị pH từ 2 đến 12

Cấu trúc hình thái của protein ở cá dễ bị biến đổi do môi trường vật lý thay đổi. Hình 1.1 cho thấy tính tan của protein trong sợi cơ thay đổi sau khi đông khô. Việc xử lý với nồng độ muối cao hoặc xử lý bằng nhiệt có thể dẫn đến sự biến tính, sau đó cấu trúc protein bị thay đổi không hồi phục được.

Khi protein bị biến tính dưới những điều kiện được kiểm soát, có thể sử dụng các đặc tính của chúng cho mục đích công nghệ. Ví dụ trong sản xuất các sản phẩm từ surimi, người ta đã lợi dụng khả năng tạo gel của protein trong sợi cơ. Protein từ cơ thịt cá sau khi xay nhỏ, rửa sạch rồi cho thêm muối và phụ gia để tạo tính ổn định, tiếp đến quá trình xử lý nhiệt và làm nguội có kiểm soát giúp protein tạo gel rất mạnh (Suzuki, 1981).

Các protein tương cơ cản trở quá trình tạo gel, chúng được xem là nguyên nhân làm giảm độ bền gel của sản phẩm. Vì vậy, trong công nghệ sản xuất surimi việc rửa thịt cá trong nước nhằm nhiều mục đích, một trong những mục đích là loại bỏ protein hòa tan trong nước, gây cản trở quá trình tạo gel.

Protein tương cơ có khả năng hòa tan cao trong nước, là nguyên nhân làm mất giá trị dinh dưỡng do một lượng protein đáng kể thoát ra khi rửa, ướp muối, tan giá,... Vì vậy cần chú ý để duy trì giá trị dinh dưỡng và mùi vị của sản phẩm.

Protein mô liên kết ở da cá, bong bóng cá, vách cơ khác nhau. Tương tự như sợi collagen trong động vật có vú, các sợi collagen ở các mô của cá cũng tạo nên cấu trúc mạng lưới mỏng với mức độ phức tạp khác nhau. Tuy nhiên, collagen ở cá kém bền nhiệt hơn nhiều và ít có các liên kết chéo hơn nhưng nhạy cảm hơn collagen ở động vật máu nóng có xương sống.

1.1.2.2. Thành phần trích ly chứa nitơ phi protein (Non Protein Nitrogen)

Chất phi protein là thành phần hòa tan trong nước, có khối lượng phân tử thấp và chiếm khoảng 9-18% tổng hàm lượng protein ở cá xương, khoảng 33-38% ở các loài cá sụn. Thành phần chính của hợp chất này bao gồm các chất bay hơi (amoniac, amine, trimethylamin, dimethylamin), trimethylamineoxid (TMAO), dimethylamineoxid (DMAO), creatin, các acid amin tự do, nucleotide, urê (có nhiều trong cá sụn)

Bảng 1.4 liệt kê một số thành phần trong nhóm nitơ phi protein của các loài cá,

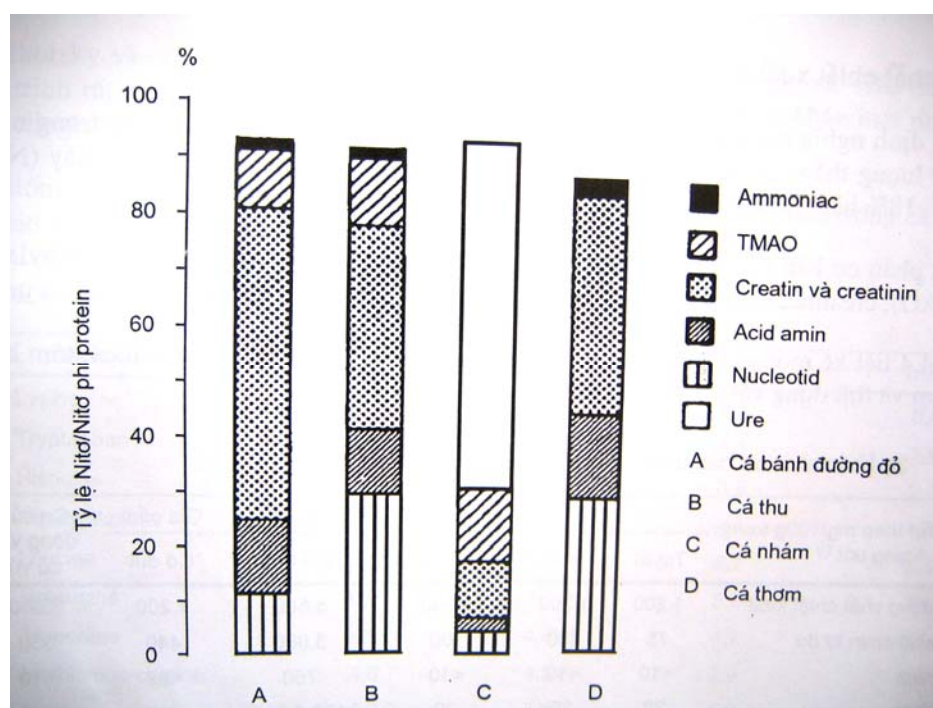
tôm hùm, thịt gia cầm và thịt động vật có vú.

Bảng 1.4. Sự khác nhau cơ bản về thành phần các chất phi protein từ cơ

Thành phần theo mg/100g trọng lượng ướt	Cá			Tôm hùm	Gia cầm	Động vật có vú
	Tuyệt	Trích	Nhám			
- Tổng nitơ phi protein	1.200	1.200	3.000	5.500	1.200	3.500
- Tổng acid amin tự do	75	300	100	3.000	440	350
+ Arginine	<10	<10	<10	750	<20	<10
+ Glycine	20	20	20	10^2-10^3	<20	<10
+ Acid glutamic	<10	<10	<10	270	55	36
+ Histidine	<1,0	86	<1,0	-	<10	<10
+ Proline	<1,0	<1,0	<1,0	750	<10	<10
- Creatine	400	400	300	0	-	550
- Betaine	0	0	150	100	-	-
- TMAO	350	250	$500-10^3$	100	0	0
- Anserine	150	0	0	0	280	150
- Carnosine	0	0	0	0	180	200
- Urê	0	0	2.000	-	-	35

Nguồn: Shewan, 1974.

Thành phần chất trích ly chứa nitơ phi protein khác nhau phụ thuộc vào loài, kích cỡ, mùa vụ, phần cơ lấy mẫu,



A, B: hai loài cá biển xương C: loài cá sụn D: loài cá nước ngọt

Hình 1.2. Sự phân bố nitơ phi protein trong cơ thịt cá

(Nguồn: Konosu và Yamaguchi, 1982; Suyama và cộng sự, 1977)

Các chất trích ly chứa nito phi protein rất quan trọng đối với các nhà chế biến thủy sản bởi vì chúng ảnh hưởng đến mọi tính chất của thực phẩm như: màu sắc, mùi vị, trạng thái cấu trúc, dinh dưỡng, sự an toàn và sự hư hỏng sau thu hoạch.

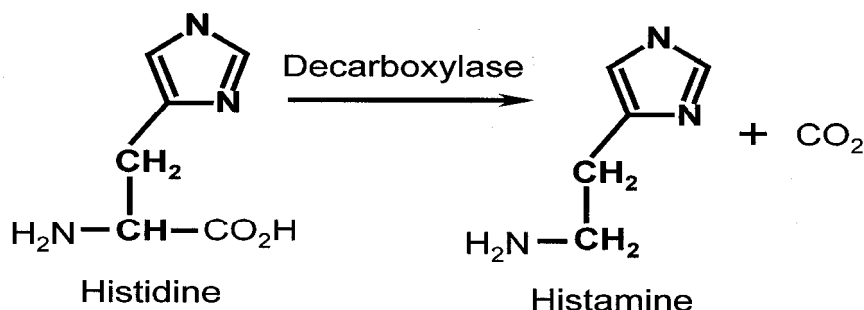
a. Trimethylamin oxyt (TMAO)

TMAO là thành phần đặc trưng và quan trọng của nhóm chất chứa nito phi protein. TMAO có chủ yếu trong các loài cá nước mặn và ít được tìm thấy trong các loài cá nước ngọt. Hàm lượng TMAO trong cá khác nhau tùy theo loài, điều kiện sinh sống, kích cỡ. Cá hoạt động bơi lội nhiều, kích cỡ lớn chứa nhiều TMAO hơn cá nhỏ, ít bơi lội trong nước. Hàm lượng TMAO chứa cao nhất trong các loài cá sụn (cá nhám) và mực, chiếm khoảng 75-250 mgN/100g, cá tuyết chứa ít hơn (60-120 mgN/100g).

Theo Tokunaga (1970), hàm lượng TMAO ở cá nổi như cá trích, cá thu, cá ngừ tập trung cao nhất trong cơ thịt sẫm (vùng tối), trong khi đó các loài cá đáy thịt trắng có hàm lượng TMAO cao hơn nhiều trong cơ thịt màu sáng. TMAO có vai trò điều hòa áp suất thẩm thấu của cá, vì vậy giúp cá chống lại áp suất thẩm thấu gây ra do sự chênh lệch nồng độ muối trong nước biển.

b. Các axit amin tự do

Các axit amin tự do chiếm khoảng 0,5-2% trọng lượng cơ thịt, chúng góp phần tạo nên mùi vị thơm ngon đặc trưng của nguyên liệu. Hàm lượng axit amin tự do càng nhiều thì vi khuẩn gây hư hỏng phát triển càng nhanh và sinh ra mùi ammoniac. Các loài cá có cơ thịt sẫm và thường vận động như cá ngừ, cá thu có hàm lượng histidine cao. Cơ thịt sẫm chứa histidin nhiều hơn cơ thịt trắng. Trong thời gian bảo quản, histidine bị vi sinh vật khử nhóm carboxyl hình thành độc tố histamine.



Hình 1.3. Sự tạo thành histamine từ histidine

c. Urê

Urê có phổ biến trong tất cả cơ thịt cá, nhưng nói chung có ít hơn 0,05% trong cơ thịt của cá xương, các loài cá sụn biển có chứa một lượng lớn urê (1-2,5%). Trong quá trình bảo quản, urê phân huỷ thành NH₃ và CO₂ dưới tác dụng của enzym urease của vi sinh vật. Do urê hoà tan trong nước và thấm qua màng tế bào nên nó dễ được tách ra khỏi miếng phi lê

d. Amoniac

Amoniac có mùi đặc trưng (mùi khai). Trong cơ thịt của cá tươi có một lượng nhỏ amoniac. Trong cá xương, lượng amoniac thấp nhưng khi bị hư hỏng do vi sinh vật thì lượng amoniac tăng nhanh. Khi sự hư hỏng tiến triển, pH của cơ thịt chuyển sang môi trường kiềm do lượng amoniac tăng lên và tạo nên mùi ương thối của cá.

e. Creatine

Là thành phần chính của hợp chất phi protein. Cá ở trạng thái nghỉ ngơi creatine tồn tại dưới dạng mạch vòng phospho và cung cấp năng lượng cho quá trình co cơ.

1.1.2.3. Enzym

Enzym là protein, chúng hoạt động xúc tác cho các phản ứng hoá học ở trong nội tạng và trong cơ thịt. Enzym tham gia vào quá trình trao đổi chất ở tế bào, quá trình tiêu hoá thức ăn và tham gia vào quá trình tê cứng. Sau khi cá chết enzym vẫn còn hoạt động, vì thế gây nên quá trình tự phân giải của cá, làm ảnh hưởng đến mùi vị, trạng thái cấu trúc, và hình dạng bề ngoài của chúng. Sản phẩm của quá trình phân giải do enzym là nguồn dinh dưỡng cho vi sinh vật, làm tăng nhanh tốc độươn hỏng.

Trong nguyên liệu có nhiều enzym khác nhau. Các nhóm enzym chính ảnh hưởng đến chất lượng nguyên liệu là:

Enzym thuỷ phân

Enzym oxy hoá khử

Nhiều loại protease được tách chiết từ cơ thịt cá và có tác dụng phân giải làm mềm mô cơ. Sự mềm hoá của mô cơ gây khó khăn cho chế biến. Các enzym thuỷ phân protein quan trọng trong nguyên liệu gồm: Cathepsin, protease kiềm tính, collagenase, pepsin, trypsin, chimotrypsin.

Các enzym thuỷ phân lipid quan trọng trong cá gồm có: Lipase, phospholipase. Chúng thường có trong các cơ quan nội tạng và trong cơ thịt. Enzym thuỷ phân lipid rất quan trọng đối với cá đông lạnh, ở các loài cá này lipid có thể bị thuỷ phân khi độ hoạt động của nước thấp. Quá trình bảo quản lạnh đông các axit béo tự do được sinh ra từ photpholipid và triglycerit, có ảnh hưởng xấu đến chất lượng của cá. Axit béo tự do gây ra mùi vị xấu, ảnh hưởng đến cấu trúc và khả năng giữ nước của protein cơ thịt.

Các enzym oxy hoá khử bao gồm: Phenoloxidase, lipoxygenase, peroxidase. Polyphenoloxidase đặc biệt quan trọng trong tôm vì chúng là nguyên nhân gây nên đốm đen cho nguyên liệu sau thu hoạch.

1.1.2.4. Lipid

Cá sử dụng chất béo như là nguồn năng lượng dự trữ để duy trì sự sống trong những tháng mùa đông, khi nguồn thức ăn khan hiếm.

Hàm lượng lipid trong cá dao động nhiều (0,1-30%). Cá được phân loại theo hàm lượng chất béo như sau:

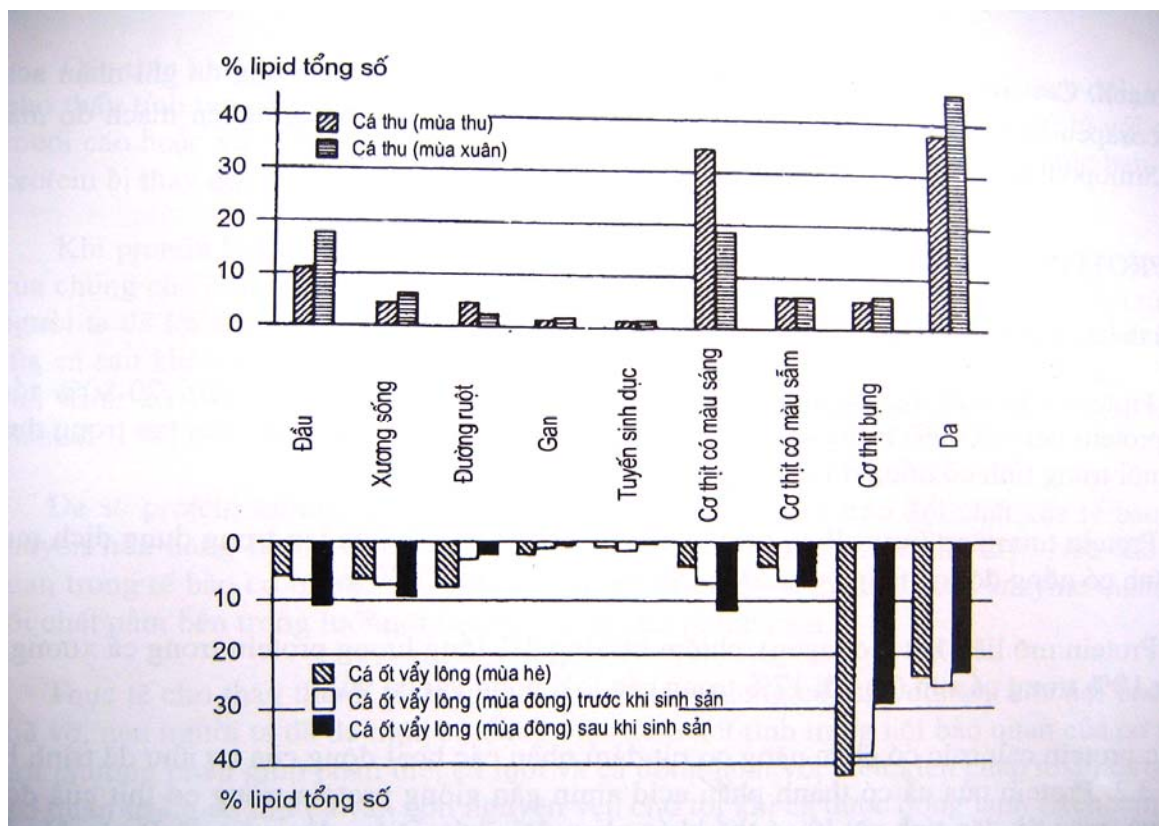
- Cá gầy (< 1% chất béo) như cá tuyết, cá tuyết sọc đen...
- Cá béo vừa (<10% chất béo) như cá bơn lưỡi ngựa, cá nhồng, cá mập
- Cá béo (>10% chất béo) như cá hồi, cá trích, cá thu, ...

Bảng 1.5. Hàm lượng chất béo trong cơ thịt của các loài cá khác nhau

Loại cá	Hàm lượng chất béo (%)
Cá tuyết	0,1 – 0,9
Cá bơn	0,5 – 9,6
Cá sao	1,1 – 3,6
Cá herring	0,4 - 30
Cá thu	1 - 35

a. Sự phân bố chất béo trong cá

Chất béo của các loài cá béo thường tập trung trong mô bụng vì đây là vị trí cá ít cử động nhất khi bơi lội trong nước. Mô mỡ còn tập trung ở mô liên kết, nằm giữa các sợi cơ. Với cá gầy, hàm lượng chất béo trong cá dự trữ chủ yếu trong gan.



Hình 1.4. Sự phân bố lipid tổng số ở các phần khác nhau của cơ thể cá thu (hình trên) và cá ốt vẩy lông có nguồn gốc từ Na Uy (hình dưới)

Nguồn: Lohne, 1976

b. Dạng tự nhiên của chất béo

Lipid trong các loài cá xương được chia thành 2 nhóm chính: phospholipid và triglycerit. Phospholipid tạo nên cấu trúc của màng tế bào, vì vậy chúng được gọi là lipid cấu trúc. Triglycerit là lipid dự trữ năng lượng có trong các nơi dự trữ chất béo, thường ở trong các bào mỡ đặc biệt được bao quanh bằng một màng phospholipid và mạng lưới collagen mỏng hơn. Triglycerit thường được gọi là lipid dự trữ. Một số loài cá có chứa các este dạng sáp như một phần của các lipid dự trữ.

Thành phần chất béo trong cá khác xa so với các loài động vật có vú khác. Điểm khác nhau chủ yếu là chúng bao gồm các acid béo chưa bão hòa cao (14-22 nguyên tử cacbon, 4-6 nối đôi). Hàm lượng axit béo chưa bão hòa trong cá biển (88%) cao hơn so với cá nước ngọt (70%). Chất béo trong cá chứa nhiều acid béo chưa bão hòa do đó rất dễ bị oxy hóa sinh ra các sản phẩm cấp thấp như aldehyde, ceton, skaton. Tuy nhiên, lipid trong thủy sản rất có lợi cho sức khỏe người tiêu dùng. Các hợp chất có lợi trong lipid cá là các axit béo không no cao, đặc biệt là: Axit eicosapentaenoic (EPA 20:5) và axit docosahexaenoic (DHA 22:6)

Điểm đông đặc của dầu cá thấp hơn động vật khác. Ở nhiệt độ thường ở trạng thái lỏng, nhiệt độ thấp bị đông đặc ở mức độ khác nhau.

1.1.2.5. Gluxit

Hàm lượng gluxit trong cơ thịt cá rất thấp, thường dưới 0,5%, tồn tại dưới dạng năng lượng dự trữ glycogen. Tuy nhiên, hàm lượng glycogen ở các loài nhuyễn thể chiếm khoảng 3%. Cá vừa đẻ trứng lượng gluxit dự trữ rất thấp. Sau khi chết, glycogen cơ thịt chuyển thành axit lactic, làm giảm pH của cơ thịt, mất khả năng giữ nước của cơ thịt. Sự biến đổi của pH ở cơ thịt sau khi cá chết có ý nghĩa công nghệ rất lớn.

1.1.2.6. Các loại vitamin và chất khoáng

Cá là nguồn cung cấp chính vitamin nhóm B (thiamin, riboflavin và B₁₂), vitamin A và D có chủ yếu trong các loài cá béo. Vitamin A và D tích lũy chủ yếu trong gan, vitamin nhóm B có chủ yếu trong cơ thịt cá.

Vitamin rất nhạy cảm với oxy, ánh sáng, nhiệt độ. Ngoài ra, trong quá trình chế biến (sản xuất đồ hộp, tan giá, ướp muối, ...) ảnh hưởng lớn đến thành phần vitamin. Vì vậy, cần phải chú ý tránh để tổn thất vitamin trong quá trình chế biến.

Chất khoáng của cá phân bố chủ yếu trong mô xương, đặc biệt trong xương sống. Canxi và phospho là 2 nguyên tố chiếm nhiều nhất trong xương cá. Thịt cá là nguồn giàu sắt, đồng, lưu huỳnh và iốt. Ngoài ra còn có niken, coban, chì, asen, kẽm.

- Hàm lượng chất sắt trong thịt cá nhiều hơn động vật trên cạn, cá biển nhiều hơn cá nước ngọt, cơ thịt cá màu sẫm nhiều hơn thịt cá màu trắng.

- Sunfua (S) có phổ biến trong thịt các loài hải sản, chiếm khoảng 1% chất khô của thịt. Sunfua trong thịt cá phần lớn tồn tại ở dạng hợp chất hữu cơ sunfua hòa tan. Hàm lượng sunfua nhiều hay ít có ảnh hưởng lớn đến màu sắc của sản phẩm.

- Hàm lượng đồng trong cá ít hơn so với động vật thủy sản không xương sống.

- Hàm lượng iod trong thịt cá ít hơn so với động vật hải sản không xương sống. Cá biển có hàm lượng iod cao hơn cá nước ngọt. Hàm lượng iod của động vật hải sản nói chung nhiều gấp 10 - 50 lần so với động vật trên cạn. Thịt cá có nhiều mỡ thì hàm lượng iod có xu hướng tăng lên.

1.2. Tính chất của động vật thủy sản

1.2.1. Tính chất vật lý

1.2.1.1. Hình dạng:

Hình dạng cơ thể và chức năng của cá hoàn toàn thích nghi với cuộc sống bơi lội tự do trong nước. Cá có nhiều dạng:

- Hình thoi: cá nục, cá thu, cá ngừ.
- Hình tên: cá cờ, cá kim.
- Hình dẹp: cá chim, cá đuối, cá bơn.
- Hình rắn: cá khoai, cá hổ, cá dứa.

Có thể chia thành 2 dạng cơ bản: cá thân tròn và cá thân dẹp

- Cá thân tròn như: cá ngừ, cá thu, cá nhám. Chúng thường hoạt động bơi lội.
- Cá thân dẹp như cá đuối, cá bơn thích ứng với đời sống ở đáy biển, và ít bơi lội.

Vì sinh vật được tìm thấy trên bề mặt ngoài của cá sống và cá vừa mới đánh bắt. Nếu cá có tỉ lệ diện tích bề mặt so với khối lượng của nó (còn gọi là diện tích bề

mặt riêng) càng lớn thì càng dễ bị hư hỏng do hoạt động của vi sinh vật ở bề mặt cá. Vì vậy, trước khi xử lý và bảo quản, cần phải rửa sạch cá để loại bỏ lớp nhớt ở bề mặt cá chứa vi sinh vật.

1.2.1.2. Tỷ trọng của cá

Gần bằng tỷ trọng của nước, thay đổi tùy theo bộ phận trên cơ thể của cá, phụ thuộc vào thân nhiệt của cá, cá có nhiệt độ càng nhỏ thì tỷ trọng càng nhỏ.

1.2.1.3. Điểm băng

Là điểm ở đó nhiệt độ làm cho cá bắt đầu đóng băng, nước trong cơ thể cá tồn tại ở dạng dung dịch do đó điểm băng tuân theo định luật Raun. Dung dịch càng loãng đóng băng càng nhanh, điểm đóng băng của cá gần điểm đóng băng của nước (0°C). Thông thường điểm băng của các loài cá từ $-0,6^{\circ}\text{C} \div -2,6^{\circ}\text{C}$. Điểm băng của cá tỉ lệ nghịch với pH của dung dịch trong cơ thể cá. Áp suất thẩm thấu của động vật thủy sản nước ngọt thấp hơn nước mặn do đó điểm băng của thủy sản nước ngọt cao hơn nước mặn.

1.2.1.4. Hệ số dẫn nhiệt

Phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng mỡ, cá có hàm lượng mỡ càng lớn thì hệ số dẫn nhiệt càng nhỏ. Tuy nhiên hệ số dẫn nhiệt còn phụ thuộc vào nhiệt độ. Thịt cá đông kết có hệ số dẫn nhiệt lớn hơn cá chưa đông kết, nhiệt độ đông kết càng thấp hệ số dẫn nhiệt càng cao.

1.2.2. Tính chất hóa học của động vật thủy sản

Chủ yếu nghiên cứu hệ thống keo, đó là các loại protein

1.2.2.1. Tính chất hóa học thể keo của động thủy sản

Do cấu tạo từ những hợp chất nitrogen, các hợp chất này cấu tạo nên cơ quan của cá tạo cho cấu trúc của cá có độ chắc, độ đàn hồi và độ dẻo dai nhất định (cấu tạo từ các thành phần phức tạp nhưng chủ yếu là protein). Cấu tạo của cơ thể cá là một hỗn hợp năng lượng chất hóa học mà trước hết là các loại protein, sau đó là lipid rồi các muối vô cơ và những chất khác nữa tạo thành một dung dịch keo nhớt trong đó nước là dung môi.

1.2.2.2. Trạng thái tồn tại của nước

Tồn tại ở 2 trạng thái là nước kết hợp và nước tự do

- Nước tự do: là dung môi tốt cho nhiều chất hòa tan đông kết ở 0°C , khả năng dẫn điện lớn, có thể thoát ra khỏi cơ thể của sinh vật ở áp suất thường.

- Nước kết hợp: không là dung môi cho các chất hòa tan, không đông kết, khả năng dẫn điện nhỏ, không bay hơi ở áp suất thường.

1.2.2.3. Hình thức tồn tại của nước

Thường tồn tại dưới 2 hình thức: tồn tại với hạt thân nước và chất thân nước

- * Hạt thân nước: tồn tại dưới dạng nước khuếch tán, nước tự do, nước hấp phụ

- Nước hấp phụ: là lớp nước bên trong, kết hợp với các hạt thân nước bằng lực phân tử trên bề mặt hoặc 1 gốc nhất định nào đó

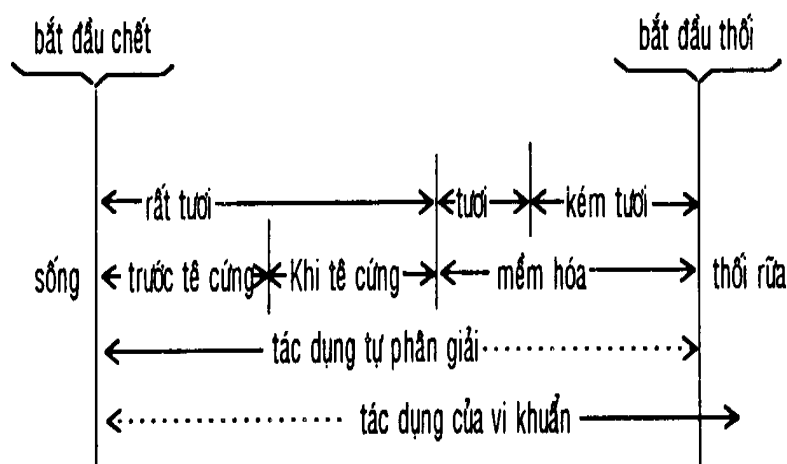
- Nước khuếch tán: là lớp nước ở giữa, không kết hợp với các hạt thân nước, độ dày lớp nước khuếch tán dày hơn lớp nước hấp phụ rất nhiều

- * Chất thân nước: tồn tại dưới 2 hình thức nước kết hợp và nước tự do.

- Nước kết hợp
 - + Nước kết hợp với protein ở dạng keo đặc tức nước do protein ở dạng keo đặc hấp thụ.
 - + Nước kết hợp protein keo tan: là nước kết hợp với protein ở trạng thái hòa tan, muối vô cơ và các chất ở trạng thái keo hòa tan khác, nước này là nước do keo hòa tan hấp thụ.
 - Nước tự do: gồm nước cố định, nước có kết cấu tự do và nước dính ướt.
 - + Nước cố định: là nước chứa rất nghiêm ngặt trong kết cấu hình lưới, nó là một dạng keo đặc nước này rất khó ép ra.
 - + Nước kết cấu tự do: tồn tại ở những lỗ nhỏ và khe hở của kết cấu hình lưới của màng sợi cơ hoặc ở những tổ chức xốp nhiều lỗ rỗng của mô liên kết, nước này dễ ép ra
 - + Nước dính ướt: rất mỏng, thường dính sát trên bề mặt của cơ thịt cá.
- Nước kết hợp có ý nghĩa rất quan trọng trong sự sống của động vật thủy sản. Bên cạnh đó nước kết hợp còn tạo giá trị cảm quan cho động vật thủy sản, tạo mùi vị thơm ngon.

Chương II. CÁC BIẾN ĐỔI CỦA ĐỘNG VẬT THỦY SẢN SAU KHI CHẾT

Cá từ khi đánh được đến khi chết, trong cơ thể của nó bắt đầu có hàng loạt sự thay đổi về vật lý và hóa học. Sự biến đổi của cá sau khi chết được mô tả theo sơ đồ:



Hình 2.1. Sơ đồ biến đổi của động vật thủy sản sau khi chết.

2.1. Các biến đổi cảm quan

Biến đổi về cảm quan là những biến đổi được nhận biết nhờ các giác quan như biểu hiện bên ngoài, mùi, kết cấu và vị.

2.1.1. Những biến đổi ở cá tươi nguyên liệu

Trong quá trình bảo quản, những biến đổi đầu tiên của cá về cảm quan liên quan đến biểu hiện bên ngoài và kết cấu. Vị đặc trưng của các loài cá thường thể hiện rõ ở vài ngày đầu của quá trình bảo quản bằng nước đá.

Biến đổi nghiêm trọng nhất là sự bắt đầu mạnh mẽ của quá trình tê cứng. Ngay sau khi chết, cơ thịt cá duỗi hoàn toàn và kết cấu mềm mại, đàn hồi thường chỉ kéo dài trong vài giờ, sau đó cơ sẽ co lại. Khi cơ trở nên cứng, toàn bộ cơ thể cá khó uốn cong thì lúc này cá đang ở trạng thái tê cứng. Trạng thái này thường kéo dài trong một ngày hoặc kéo dài hơn, sau đó hiện tượng tê cứng kết thúc. Khi kết thúc hiện tượng tê cứng, cơ duỗi ra và trở nên mềm mại nhưng không còn đàn hồi như tình trạng trước khi tê cứng. Thời gian của quá trình tê cứng và quá trình mềm hoá sau tê cứng thường khác nhau tùy theo loài cá và chịu ảnh hưởng của các yếu tố như nhiệt độ, phương pháp xử lý cá, kích cỡ và điều kiện vật lý của cá (Bảng 2.1).

Sự ảnh hưởng của nhiệt độ đối với hiện tượng tê cứng cũng không giống nhau. Đối với cá tuyết, nhiệt độ cao làm cho hiện tượng tê cứng diễn ra nhanh và rất mạnh.

Nên tránh điều này vì lực tê cứng mạnh có thể gây ra rạn nứt cơ thịt, nghĩa là mô liên kết trở nên yếu hơn và làm đứt gãy miếng phile .

Bảng 2.1 Sự bắt đầu và khoảng thời gian tê cứng ở một số loài cá khác nhau

Loài cá	Điều kiện	Nhiệt độ (°C)	Thời gian kể từ khi chết đến khi bắt đầu tê cứng (giờ)	Thời gian kể từ khi chết đến khi kết thúc tê cứng (giờ)
Cá tuyết (<i>Gadus morhua</i>)	Bị sốc	0	2-8	20-65
	Bị sốc	10-12	1	20-30
	Bị sốc	30	0,5	1-2
	Không bị sốc	0	14-15	72-96
Cá song (<i>Epinephelus malabaricus</i>)	Không bị sốc	2	2	18
Cá rô phi xanh (<i>Areochromis aureus</i>)	Bị sốc	0	1	-
	Không bị sốc	0	6	-
Cá rô phi nhỏ (60g) (<i>Tilapia mossambica</i>)	Không bị sốc	0-2	2-9	26,5
Cá tuyết đuôi dài (<i>Macrourus whitson</i>)	Bị sốc	0	<1	35-55
Cá cơm (<i>Engraulis anchoita</i>)	Bị sốc	0	20-30	18
Cá bơn (<i>Pleuronectes platessa</i>)	Bị sốc	0	7-11	54-55
Cá tuyết đen (<i>Pollachius virens</i>)	Bị sốc	0	18	110
Cá quân (<i>Sebastes</i> spp.)	Bị sốc	0	22	120
Cá bơn Nhật Bản (<i>Paralichthys olivaceus</i>)	-	0	3	>72
Cá bơn Nhật Bản (<i>Paralichthys olivaceus</i>)	-	5	12	>72
	-	10	6	72
	-	15	6	48
	-	20	6	24
	-	0	8	-
Cá chép (<i>Cyprinus carpio</i>)	-	10	60	-
	-	20	16	-
	Bị sốc	0	1	-
	Không bị sốc	0	6	-

Nguồn: Hwang, 1991; Iwamoto, 1987; Korhonen, 1990; Nakayama, 1992; Nazir và Magar, 1963; Partmann, 1965; Pawar và Magar, 1965; Stroud, 1969; Trucco, 1982.

Nói chung, người ta thừa nhận rằng ở điều kiện nhiệt độ cao thì thời điểm tê cứng đến sớm và thời gian tê cứng ngắn. Tuy nhiên, qua nghiên cứu, đặc biệt đối với cá

hiệt đới, người ta thấy rằng nhiệt độ lại có ảnh hưởng ngược lại đối với sự bắt đầu của quá trình tê cứng. Bằng chứng là đối với các loài cá này thì sự tê cứng lại bắt đầu xảy ra sớm hơn ở nhiệt độ 0°C so với nhiệt độ 10°C ở các loài cá khác, mà điều này có liên quan đến sự kích thích những biến đổi sinh hoá ở 0°C. (Poulter và cộng sự, 1982; Iwamoto và cộng sự, 1987). Tuy nhiên, Abe và Okuma (1991) qua nghiên cứu sự xuất hiện quá trình tê cứng trên cá chép đã cho rằng hiện tượng tê cứng phụ thuộc vào sự khác biệt giữa nhiệt độ môi trường nơi cá sống và nhiệt độ bảo quản. Khi có sự khác biệt lớn thì khoảng thời gian từ khi cá chết đến khi xảy ra hiện tượng tê cứng trở nên ngắn hơn và ngược lại.

Hiện tượng tê cứng xảy ra ngay lập tức hoặc chỉ sau một thời gian rất ngắn kể từ khi cá chết nếu cá đói và nguồn glycogen dự trữ bị cạn hoặc cá bị sốc (stress). Phương pháp đập và giết chết cá cũng ảnh hưởng đến thời điểm bắt đầu hiện tượng tê cứng. Làm chết cá bằng cách giảm nhiệt (cá bị giết chết trong nước đá lạnh) làm cho sự tê cứng xuất hiện nhanh, còn khi đập vào đầu cá thì thời điểm bắt đầu tê cứng sẽ đến chậm, có thể đến 18 giờ (Azam và cộng sự, 1990; Proctor và cộng sự, 1992).

Ý nghĩa về mặt công nghệ của hiện tượng tê cứng là rất quan trọng khi cá được phi lê vào thời điểm trước hoặc trong khi tê cứng. Nếu phi lê cá trong giai đoạn tê cứng, do cơ thể cá hoàn toàn cứng đờ nên năng suất phi lê sẽ rất thấp và việc thao tác mạnh có thể gây rạn nứt các miếng phi lê. Nếu cá được phi lê trước khi tê cứng thì cơ có thể co lại một cách tự do và miếng phi lê sẽ bị ngăn lại theo tiến trình tê cứng. Cơ màu sẫm có thể co lại đến 52% và cơ màu trắng co đến 15% chiều dài ban đầu (Buttkus, 1963). Nếu luộc cá trước khi tê cứng thì cấu trúc cơ thịt rất mềm và nhão. Ngược lại, luộc cá ở giai đoạn tê cứng thì cơ thịt dai nhưng khô, còn nếu luộc cá sau giai đoạn tê cứng thì thịt cá trở nên săn chắc, mềm mại và đàn hồi.

Cá nguyên con và cá phi lê đông lạnh trước giai đoạn tê cứng có thể sẽ cho ra các sản phẩm có chất lượng tốt nếu đã đông một cách cẩn thận chúng ở nhiệt độ thấp, nhằm mục đích làm cho giai đoạn tê cứng xảy ra trong khi cơ vẫn còn được đông lạnh.

Những biến đổi đặc trưng về cảm quan sau khi cá chết rất khác nhau tùy theo loài cá và phương pháp bảo quản. Ở bảng 2.2, EEC đã đưa ra mô tả khái quát về hướng dẫn đánh giá chất lượng của cá. Thang điểm từ 0 đến 3 trong đó điểm 3 tương ứng với mức chất lượng tốt nhất.

2.1.2. Những biến đổi chất lượng

Có thể phát hiện và chia các kiểu ươn hỏng đặc trưng của cá bảo quản bằng nước đá theo 4 giai đoạn (pha) như sau:

- Giai đoạn (pha) 1: Cá rất tươi và có vị ngon, ngọt, mùi như rong biển. Vị tanh rất nhẹ của kim loại.

- Giai đoạn (pha) 2: Mất mùi và vị đặc trưng. pH của thịt cá trở nên trung tính nhưng không có mùi lạ. Cấu trúc cơ thịt vẫn còn tốt.

- Giai đoạn (pha) 3: Có dấu hiệu ươn hỏng và tùy theo loài cá cũng như là kiểu ươn hỏng (hiếu khí, yếm khí) mà sẽ tạo ra một loạt các chất dễ bay hơi, mùi khó chịu. Một trong những hợp chất bay hơi có thể là trimethylamin (TMA) do vi khuẩn sinh ra từ quá trình khử trimethylamin oxyt (TMAO). TMA có mùi “cá tanh” rất đặc trưng. Ngay khi bắt đầu giai đoạn (pha) này, mùi lạ có thể là mùi hơi chua, mùi như trái cây và mùi hơi đắng, đặc biệt là ở các loại cá béo. Trong những thời kỳ tiếp theo của giai đoạn này, các mùi tanh ngọt, mùi như bắp cải, mùi khai, mùi lưu huỳnh và mùi ôi khét tăng lên. Cấu trúc hoặc là trở nên mềm và sũng nước hoặc là trở nên dai và khô.

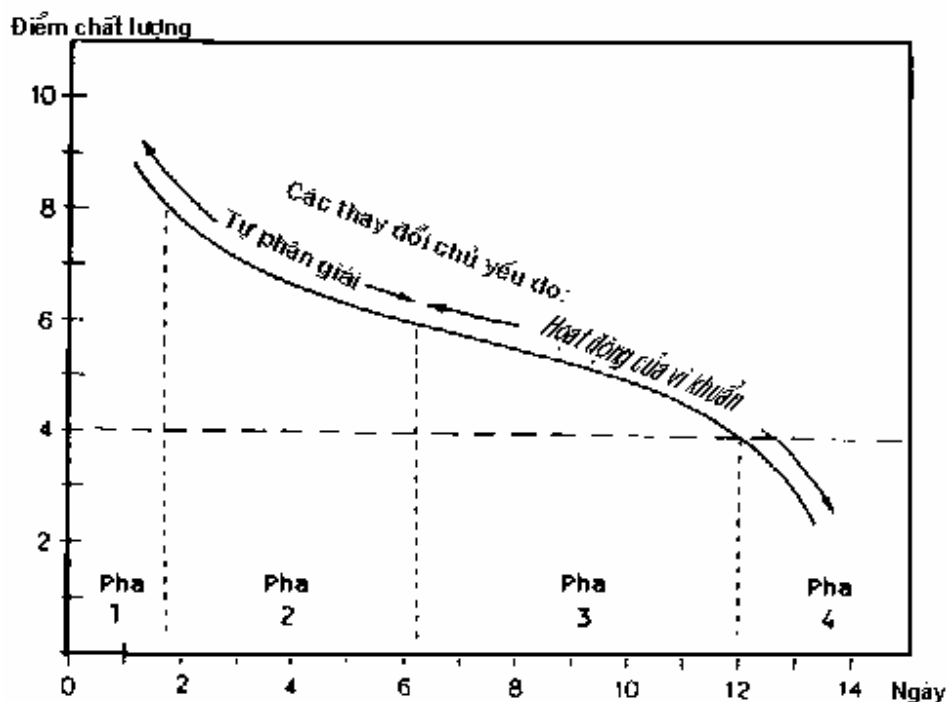
- Giai đoạn (pha) 4: Đặc trưng của cá có thể là sự ươn hổng và phân hủy (thối rữa).

Bảng 2.2. Đánh giá độ tươi: Qui chế của Hội đồng (EEC) No. 103/76 OJ No.L20 (28-01-1976) (EEC,1976).

Các bộ phận được kiểm tra	Các tiêu chí			
	Điểm			
	3	2	1	0
Biểu hiện bên ngoài				
Da	Sáng, hệ sắc tố óng ánh, không biến màu	Hệ sắc tố sáng nhưng không bóng láng.	Hệ sắc tố đang trong quá trình biến màu và mờ đục.	¹⁾ Hệ sắc tố mờ đục.
	Dịch nhót trong suốt như có nước.	Dịch nhót hơi đục.	Dịch nhót trắng đục.	Dịch nhót mờ đục
Mắt	Lồi (phồng lên).	Lồi và hơi trũng.	Phẳng.	¹⁾ Lồi ở giữa.
	Giác mạc trong suốt.	Giác mạc hơi đục	Giác mạc đục.	Giác mạc đục như sữa.
	Đồng tử đen, sáng.	Đồng tử đen, mờ.	Đồng tử mờ đục.	Đồng tử xám xịt.
Mang	Màu sáng.	Giảm màu.	Đang trở nên biến màu.	¹⁾ Hơi vàng.
	Không có dịch nhót.	Hơi có vết của dịch nhót.	Dịch nhót mờ đục.	Dịch nhót đục như sữa.
Thịt (cắt từ phần bụng)	Hơi xanh , trong mờ, nhẵn và sáng.	Mượt như nhung, có sấp, mờ đục.	Hơi đục.	¹⁾ Đục hẳn.
	Không thay đổi màu nguyên thủy.	Màu hơi biến đổi.		
Màu (đọc theo cột sống)	Không màu.	Phớt hồng.	Hồng.	¹⁾ Đỏ.
Các cơ quan	Thận và phần còn lại của các cơ quan khác phải đỏ sáng như máu ở trong động mạch chủ.	Thận và phần còn lại của các cơ quan khác phải đỏ đục, máu bị biến màu.	Thận, phần còn lại của các cơ quan khác và máu phải có màu đỏ nhợt.	¹⁾ Thận, phần còn lại của các cơ quan khác và máu phải có màu nâu nhạt.
Điều kiện				
Thịt	Chắc và đàn hồi. Bề mặt nhẵn.	Kém đàn hồi.	Hơi mềm (mềm xiu), kém đàn hồi . Như có sấp (mượt như nhung) và bề mặt mờ đục.	¹⁾ Mềm (mềm xiu). Vẩy dễ dàng tách khỏi da, bề mặt rất nhẵn nheo, có chiều hướng giống bột.
Cột sống	Gãy, thay vì rời ra.	Dính	Hơi dính	¹⁾ Không dính.
Màng bụng	Dính hoàn toàn vào thịt.	Dính	Hơi dính	¹⁾ Không dính.
Mùi				
Mang, da, khoang bụng.	Rong biển.	Không có mùi rong biển hoặc bất kỳ mùi khó chịu nào.	Hơi chua.	¹⁾ Chua

¹⁾ Hoặc ở trạng thái tệ hại hơn.

Có thể dùng thang điểm để đánh giá cảm quan đối với cá luộc như đã trình bày ở hình 2.2. Thang điểm được đánh số từ 0 đến 10. Điểm 10 chỉ độ tươi tuyệt đối, điểm 8 chỉ chất lượng tốt, điểm 6 chỉ mức chất lượng trung bình, thịt cá không có vị đặc trưng và điểm 4 chỉ mức bị loại bỏ. Khi dùng thang điểm này, đồ thị có dạng chữ S cho thấy ở giai đoạn đầu tiên, chất lượng của cá đã giảm nhanh chóng, ở giai đoạn 2 và 3 tốc độ giảm chất lượng chậm hơn, còn ở giai đoạn cuối cùng, tốc độ giảm chất lượng xảy ra nhanh một khi cá bị ươn thối.



Hình 2.2 Biến đổi chất lượng của cá tuyết ướp đá (0°C)

Nguồn: Huss, 1976

2.2. Các biến đổi tự phân giải

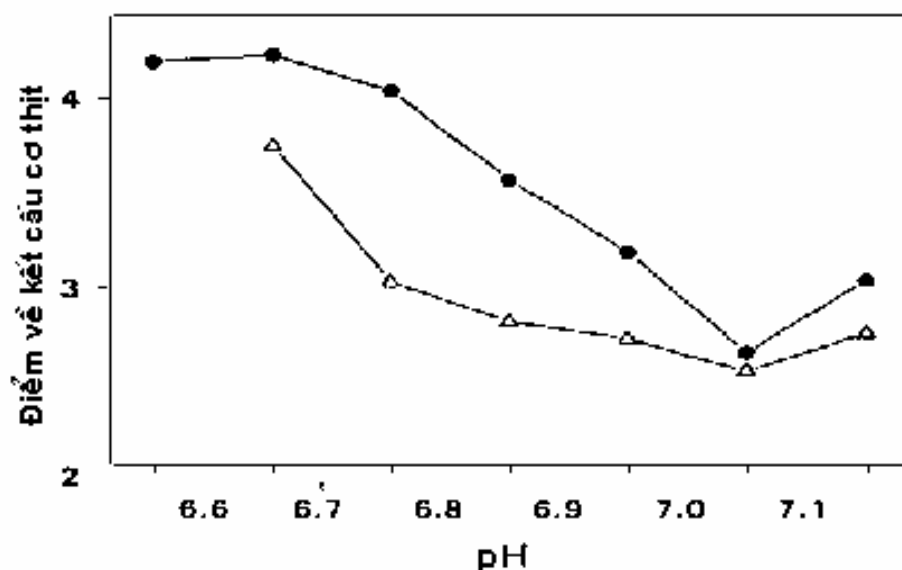
Những biến đổi tự phân giải do hoạt động của enzym góp phần làm giảm chất lượng của cá, cùng với quá trình ươn hỏng do vi sinh vật gây nên.

2.2.1. Sự phân giải glycogen (quá trình glycolysis)

Glycogen bị phân giải dưới tác dụng của men glycolysis trong điều kiện không có oxy bằng con đường Embden – Meyerhof, dẫn đến sự tích lũy acid lactic làm giảm pH của cơ thịt cá. Đối với cá tuyết, pH ở cơ thịt giảm từ 6,8 xuống mức pH cuối cùng là 6,1-6,5. Với một số loài cá khác, pH cuối cùng có thể thấp hơn: ở cá thu cỡ lớn thì pH có thể giảm xuống đến mức 5,8-6,0; ở cá ngừ và cá bon lưỡi ngựa thì pH giảm xuống đến 5,4-5,6; tuy nhiên pH thấp như vậy ít khi thấy ở các loài cá xương ở biển. pH của cơ thịt cá hiếm khi thấp bằng pH của cơ thịt động vật có vú sau khi chết. Ví dụ ở cơ thịt bò thì pH thường giảm xuống đến 5,1 trong giai đoạn tê cứng. Lượng axit lactic được sản sinh ra có liên quan đến lượng cacbohydrat dự trữ (glycogen) trong mô cơ khi động vật còn sống. Nói chung, do cơ thịt cá có hàm lượng glycogen tương đối thấp so với động vật có vú nên sau khi cá chết thì lượng acid lactic được sinh ra ít hơn. Trạng thái dinh dưỡng của cá, hiện tượng sốc và mức độ hoạt động trước khi chết cũng có ảnh hưởng lớn đến hàm lượng glycogen dự trữ và do đó ảnh hưởng đến pH cuối cùng của cá sau khi chết.

Theo quy luật, cá ăn nhiều và nghỉ ngơi nhiều sẽ có hàm lượng glycogen nhiều hơn cá đã bị kiệt sức. Một nghiên cứu gần đây về cá chạch Nhật Bản (Chiba và cộng sự, 1991) cho thấy rằng chỉ vài phút gây giãy giữa khi đánh bắt cá đã làm cho pH của cá giảm 0,5 đơn vị trong 3 giờ so với cá không giãy giữa khi đánh bắt thì pH của nó chỉ giảm 0,1 đơn vị trong cùng thời gian như trên. Ngoài ra, các tác giả này còn cho thấy việc cắt tiết đã làm giảm đáng kể sự sản sinh axit lactic sau khi chết.

pH của cơ thịt cá giảm sau khi cá chết có ảnh hưởng đến tính chất vật lý của cơ thịt cá. Khi pH giảm, điện tích bề mặt của protein sợi cơ giảm đi, làm cho các protein đó bị biến tính cục bộ và làm giảm khả năng giữ nước của chúng. Mô cơ trong giai đoạn tê cứng sẽ mất nước khi luộc và đặc biệt không thích hợp cho quá trình chế biến có xử lý nhiệt, vì sự biến tính do nhiệt càng làm tăng sự mất nước. Sự mất nước có ảnh hưởng xấu đến cấu trúc của cơ thịt cá và Love (1975) đã cho thấy giữa độ dai cơ thịt và pH có mối quan hệ tỉ lệ nghịch, độ dai ở mức không thể chấp nhận được (mất nước khi luộc) sẽ xảy ra ở cơ thịt có pH thấp (Hình 2.3).



Hình 2.3. Mối quan hệ giữa cấu trúc của cơ thịt cá tuyết và pH

Dấu chấm đen tương ứng với cá đánh bắt ở St. Kilda, biển Đại Tây Dương.

Dấu tam giác tương ứng với cá đánh bắt ở Fyllas Bank, Davis Strait .

Nguồn: Love (1975)

Sự biến đổi pH của cá sau khi chết phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ môi trường

Vd. Ở 5°C, sự biến đổi pH của cá diễn ra như sau (hình 2.4):

A - B: 4 - 6 giờ

B - C - D: 5 - 10 giờ

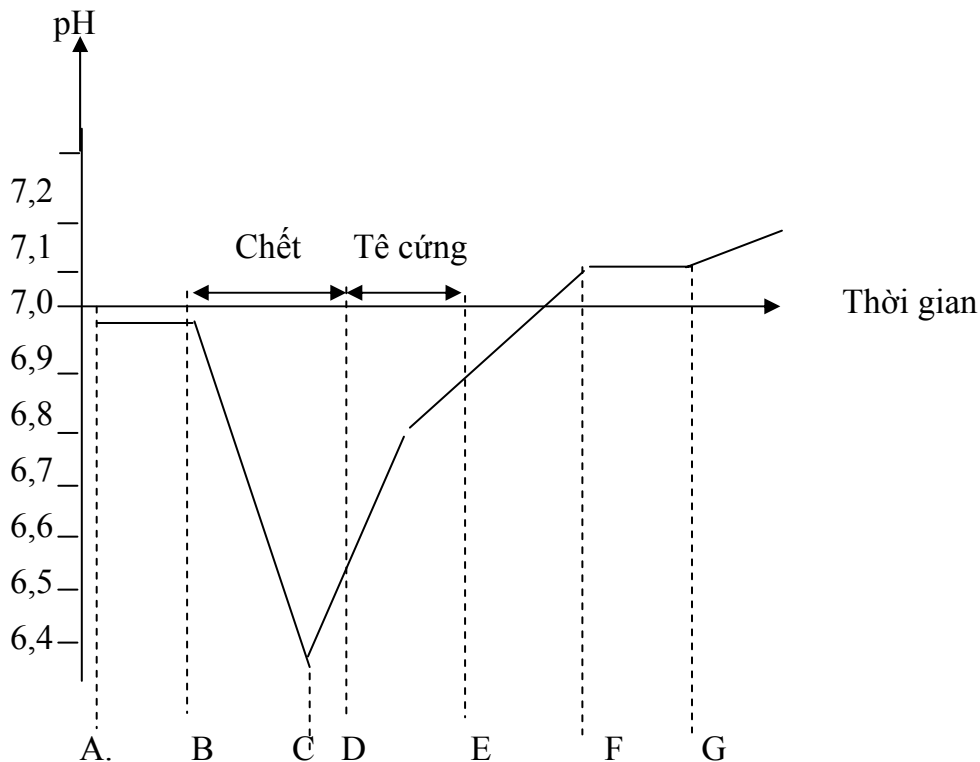
D - E: 3 - 4 ngày

E - F - G: 3 - 4 ngày

Từ đồ thị hình 2.4 ta thấy khi pH giảm xuống thấp nhất thì cá cứng và khi pH trở lại trung tính thì cá mềm và sau khi mềm thì tiến đến tự phân giải rồi thối rữa.

Khi pH giảm, sự hút nước của cơ thể cá cũng giảm. Khi pH = 7 lượng nước hút vào bằng dung tích của cơ thịt. Khi pH = 6 thì dưới 50% và khi pH = 5 thì gần đến điểm đẳng điện của protein nên lượng nước hút vào bé nhất chỉ khoảng 25%.

Tóm lại: Cá bắt lên một thời gian rồi chết có pH = 7, sau đó giảm xuống đến pH thấp nhất, cá trở nên cứng. pH giảm đến một mức độ nào đó lại tăng lên gần trung tính, cá lúc này trở nên mềm.



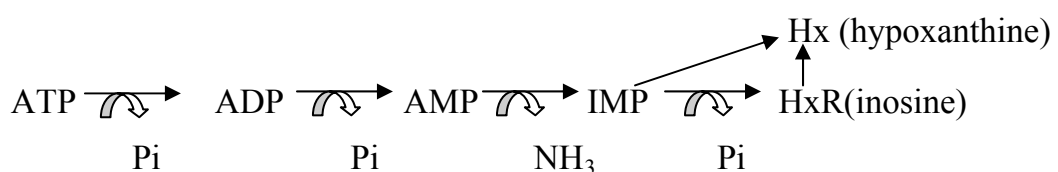
Hình 2.4. Sơ đồ sự biến đổi pH của cá sau khi chết

- | | |
|---------------------------|--|
| A. Thời gian khi đánh bắt | B. Thời gian khi chết, bắt đầu tê cứng |
| C. Cá có pH thấp nhất | D. Cá cứng nhất |
| E. Cá bắt đầu mềm | F. Cá bắt đầu ươn hổng |
| G. Cá ươn hổng | |

2.2.2. Sự phân hủy ATP

Sau khi chết, ATP bị phân hủy nhanh tạo thành inosine monophosphate (IMP) bởi enzym nội bào (sự tự phân). Tiếp theo sự phân giải của IMP tạo thành inosine và hypoxanthine là chậm hơn nhiều và được xúc tác chính bởi enzym nội bào IMP phosphohydrolase và inosine ribohydrolase, cùng với sự tham gia của enzym có trong vi khuẩn khi thời gian bảo quản tăng. Sự phân giải ATP được tìm thấy song song với sự mất độ tươi của cá, được xác định bằng phân tích cảm quan.

ATP bị phân hủy xảy ra theo bởi các phản ứng tự phân:



Trong tất cả các loài cá, các giai đoạn tự phân xảy ra giống nhau nhưng tốc độ tự phân khác nhau, thay đổi tùy theo loài.

Glycogen và ATP hầu như biến mất trước giai đoạn tê cứng, trong khi đó IMP và HxR vẫn còn duy trì. Khi hàm lượng IMP và HxR bắt đầu giảm, hàm lượng Hx tăng lên. pH giảm xuống đến mức thấp nhất ở giai đoạn tự phân này.

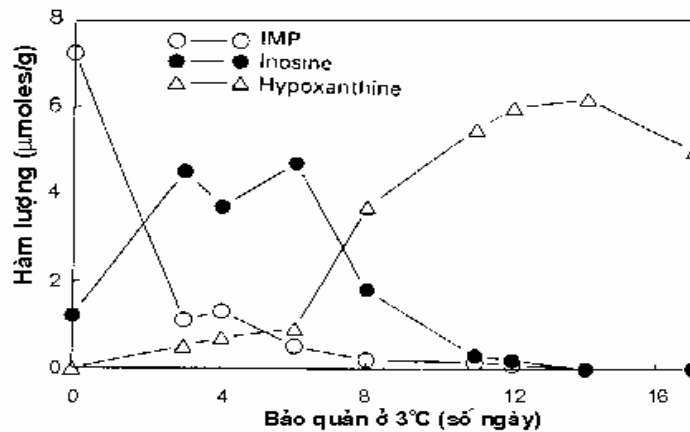
ATP như là chất chỉ thị hóa học về độ tươi: Chỉ số hóa học về độ tươi của cá là biểu hiện bên ngoài bằng cách định lượng, đánh giá khách quan và cũng có thể bằng cách kiểm tra tự động. Một mình ATP không thể sử dụng để đánh giá độ tươi bởi vì ATP nhanh chóng chuyển đổi tạo thành IMP. Sản phẩm trung gian của sự phân hủy này tăng và giảm làm cho kết quả không chính xác. Khi xác định kết quả, cần chú ý đến inosine và hypoxanthin, chất chuyển hóa cuối cùng của ATP. Hypoxanthine được dùng như một tiêu chuẩn để đánh giá mức độ tươi của cá. Tuy nhiên, điều này có thể dẫn đến sự nhầm lẫn khi so sánh giữa các loài với nhau. Ở một số loài quá trình phân hủy tạo thành HxR trong khi các loài khác lại sinh Hx. Vì vậy, để nhận biết mức độ tươi của cá một cách chính xác người ta đưa ra trị số K. Trị số K biểu diễn mối liên hệ giữa inosine, hypoxanthine và tổng hàm lượng của ATP thành phần:

$$K\% = \frac{[HxR] + [Hx]}{[ATP] + [ADP] + [AMP] + [IMP] + [HxR] + [Hx]} \times 100$$

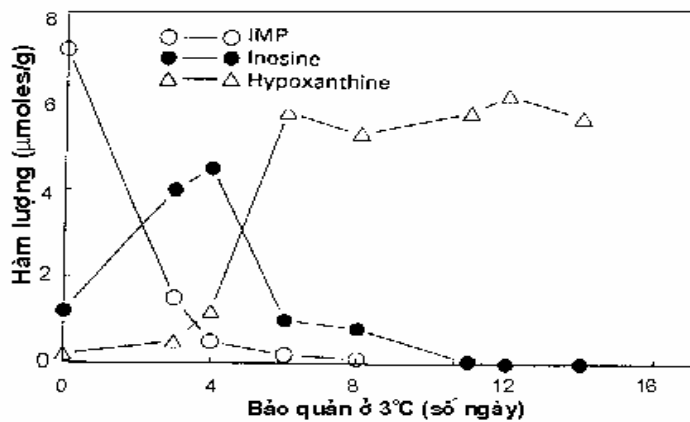
Trong đó, [ATP], [ADP], [AMP], [IMP], [HxR], [Hx] là nồng độ tương đối của các hợp chất tương ứng trong cơ thịt cá được xác định tại các thời điểm khác nhau trong quá trình bảo quản lạnh. Trị số K càng thấp, cá càng tươi.

IMP và 5 nucleotide khác có tác dụng như chất tạo mùi cho cá, chúng liên kết với acid glutamic làm tăng mùi vị của thịt cá. IMP tạo mùi vị đặc trưng, hypoxanthine có vị đắng. Sự mất mùi vị cá tươi là kết quả của quá trình phân hủy IMP.

Surette và cộng sự (1988) đã theo dõi sự tự phân giải ở cá tuyết thanh trùng và không thanh trùng thông qua các chất dị hóa ATP. Tốc độ hình thành và bẻ gãy phân tử IMP như nhau trong cả 2 mẫu mô cơ của cá tuyết thanh trùng và không thanh trùng (hình 2.5a và 2.5b) cho thấy quá trình dị hóa đối với sự phân giải ATP đến inosine hoàn toàn do các enzym tự phân giải.



Hình 2.5a. Sự biến đổi đối với IMP, Ino và H_x trong miếng phôi cá tuyết vô trùng ở 3°C



Hình 2.5b. Sự biến đổi đối với IMP, Ino và H_x trong miếng phôi cá tuyết chưa vô trùng ở 3°C

2.2.3. Sự phân giải protein

Biến đổi tự phân của protein trong cá ít được chú ý. Hệ enzym protease quan trọng nhất là men cathepsin, trong cá chúng hoạt động rất thấp, nhưng ngược lại hoạt động mạnh ở các loài tôm, cua và nhuyễn thể.

a. Các enzym cathepsin

Cathepsin là enzym thủy phân nằm trong lysosome. Enzym quan trọng nhất là cathepsin D tham gia vào quá trình thủy phân protein nội tại của tế bào tạo thành peptide ở pH = 2-7. Sau đó peptide tiếp tục bị phân hủy dưới tác dụng của men cathepsin A, B và C. Tuy nhiên, quá trình phân giải protein dưới tác dụng enzym thủy phân trong thịt cá rất ít. Enzym cathepsin có vai trò chính trong quá trình tự chín của cá ở pH thấp và nồng độ muối thấp. Enzym cathepsin bị ức chế hoạt động ở nồng độ muối 5%.

b. Các enzym calpain

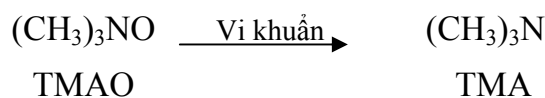
Gần đây, người ta đã tìm thấy mối liên hệ giữa một nhóm enzym proteaza nội bào thứ hai - được gọi là "calpain" hay "yếu tố được hoạt hóa bởi canxi" (CAF) - đối với quá trình tự phân giải cơ thịt cá được tìm thấy trong thịt, các loài cá có vây và giáp xác. Các enzym calpain tham gia vào quá trình làm gãy và tiêu hủy protein trong sợi cơ.

c. Các enzym collagenase

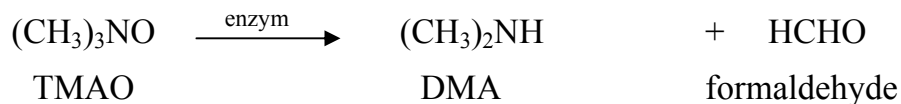
Enzym collagenase giúp làm mềm tế bào mô liên kết. Các enzym này gây ra các “vết nứt” hoặc bẻ gãy các myotome khi bảo quản cá bằng đá trong một thời gian dài hoặc khi bảo quản chỉ trong thời gian ngắn nhưng ở nhiệt độ cao. Đối với cá hồi Đại Tây Dương, khi nhiệt độ đạt đến 17°C thì sự nứt rạn cơ là không thể tránh khỏi, có lẽ là do sự thoái hóa của mô liên kết và do sự co cơ nhanh vì nhiệt độ cao khi xảy ra quá trình tê cứng.

2.2.4. Sự phân cắt TMAO

Trimethylamin là một amin dễ bay hơi có mùi khó chịu đặc trưng cho mùi thủy sản ươn hỏng. Sự có mặt của trimethylamin trong cá ươn hỏng là do sự khử TMAO dưới tác dụng của vi khuẩn. Sự gia tăng TMA trong thủy sản phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng của TMAO trong nguyên liệu cá. TMA được dùng để đánh giá chất lượng của cá biển. Tiến trình này bị ức chế khi cá được làm lạnh.



Trong cơ thịt của một số loài tồn tại enzym có khả năng phân hủy TMAO thành dimethylamin (DMA) và formaldehyde (FA)



Enzym xúc tác quá trình hình thành formaldehyt được gọi là TMAO-ase hoặc TMAO demethylase, nó thường được tìm thấy trong các loài cá tuyết.

Ở cá lạnh đông formaldehyde có thể gây ra sự biến tính protein, làm thay đổi cấu trúc và mất khả năng giữ nước của sản phẩm. Sự tạo thành DMA và formaldehyde là vấn đề quan trọng cần quan tâm trong suốt quá trình bảo quản lạnh đông. Tốc độ hình thành formaldehyde nhanh nhất khi ở nhiệt độ lạnh đông cao (lạnh đông chậm). Ngoài ra, nếu cá bị tác động cơ học quá mức trong các khâu từ khi đánh bắt đến khi làm lạnh đông và nếu nhiệt độ trong quá trình bảo quản lạnh đông bị dao động thì lượng formaldehyde hình thành sẽ tăng.

Bảng 2.3. Tóm tắt những biến đổi trong quá trình tự phân giải của cá ướp lạnh

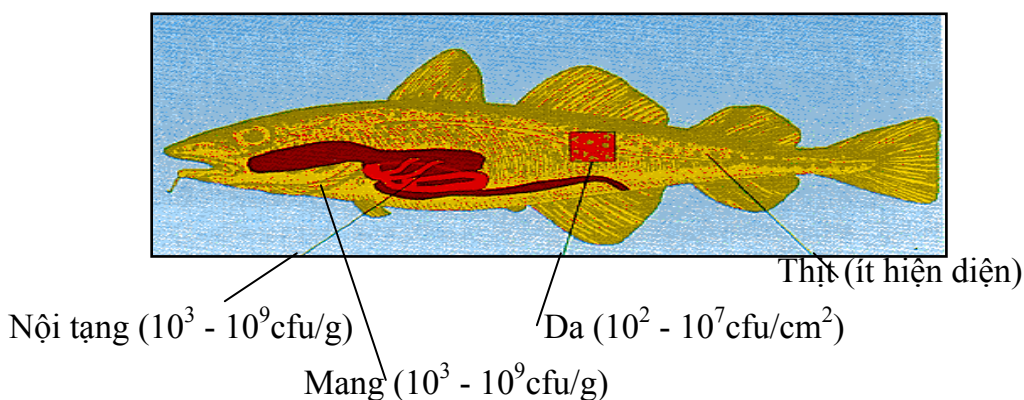
Enzym	Cơ chất	Các biến đổi xảy ra	Ngăn chặn/Kìm hãm
Enzym phân giải glycogen	Glycogen	- Tạo ra acid lactic, làm giảm pH của mô, làm mất khả năng giữ nước trong cơ. - Nhiệt độ cao khi xảy ra tê cứng có thể dẫn đến sự nứt cơ thịt	- Trên thực tế, nếu được thì nên để quá trình tê cứng của cá diễn ra ở nhiệt độ càng gần 0°C càng tốt. Phải tránh gây căng thẳng cho cá ở giai đoạn trước khi xảy ra tê cứng.
Enzym gây ra tự phân giải, liên quan đến sự phá hủy nucleotid	ATP ADP AMP IMP	- Mất mùi cá tươi, dần dần xuất hiện vị đắng do Hx (ở những giai đoạn sau)	- Tương tự như trên. - Bóc dỡ vận chuyển mạnh tay hoặc đè nén sẽ làm tăng sự phá hủy
Cathepsin	Các protein, Các peptid	- Mô bị mềm hóa gây khó khăn hoặc cản trở cho việc chế biến	- Tránh mạnh tay khi thao tác lúc bảo quản và bóc dỡ.

Chymotrypsin, trypsin, cacboxypeptidase	Các protein, Các peptid	Tự phân giải khoang bụng của các loài cá tầng nổi (gây hiện tượng vỡ bụng)	- Vấn đề sẽ gia tăng khi đông lạnh/rã đông hoặc bảo quản lạnh trong thời gian dài.
Calpain	Các protein sợi cơ	- Làm mềm mô cá và giúp xác lột xác	- Loại bỏ canxi để ngăn chặn quá trình hoạt hóa
Collagenase	Mô liên kết	- “Vết nứt” trên miếng phillê - Gây mềm hóa	- Sự thoái hóa của mô liên kết liên quan đến thời gian và nhiệt độ bảo quản lạnh
TMAO demethylase	TMAO	- Tạo ra formaldehyt làm cứng cơ của họ cá tuyết khi đông lạnh	- Bảo quản cá ở nhiệt độ <-30°C - Tác động vật lý quá mức và quá trình đông lạnh/rã đông làm tăng hiện tượng cứng cơ do FA

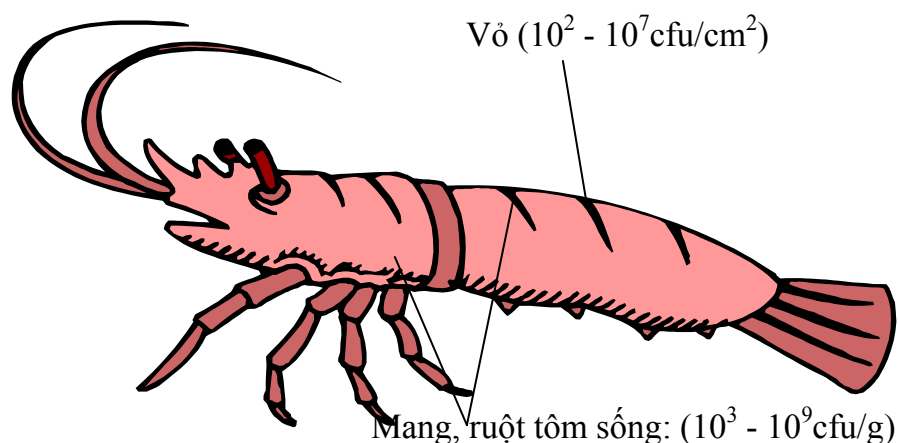
2.3. Biến đổi do vi sinh vật

2.3.1. Hệ vi khuẩn ở cá vừa mới đánh bắt

Ở cơ thịt và các cơ quan bên trong của cá tươi, vi khuẩn hiện diện rất ít. Ở cá tươi vi khuẩn chỉ có thể tìm thấy trên da ($10^2 - 10^7$ cfu/cm²), mang ($10^3 - 10^9$ cfu/g) và nội tạng ($10^3 - 10^9$ cfu/g) (Shewan, 1962). Hệ vi sinh vật của cá vừa đánh bắt lại phụ thuộc vào môi trường nơi đánh bắt hơn là vào loài cá (Shewan, 1977). Số lượng vi khuẩn tồn tại trong cá cao hay thấp tùy thuộc vào cá sống trong môi trường nước ấm hay nước lạnh. Vi khuẩn trên da và mang cá sống trong vùng nước ôn đới, môi trường nước sạch ít hơn so với cá sống trong vùng nước nhiệt đới, môi trường ô nhiễm. Số lượng vi khuẩn trong nội tạng cá có liên quan trực tiếp đến nguồn thức ăn của cá: cao ở cá ăn tạp và thấp ở cá không ăn tạp. Ngoài ra số lượng vi khuẩn thay đổi còn tùy thuộc vào mùa sinh sống. Cá sống trong mùa hè có số lượng vi khuẩn cao hơn.



Số lượng vi khuẩn tồn tại ở các loài giáp xác và thân mềm gần giống với số lượng vi khuẩn tồn tại trên cá.



Vi khuẩn ở cá mới vừa đánh bắt chủ yếu gồm vi khuẩn hiếu khí, kỵ khí không bắt buộc, vi khuẩn G⁻ như *Pseudomonas*, *Alteromonas*, *Acinetobacter*, *Moraxella*, *Flavobacterium*, *Cytophaga* and *Vibrio*. Cá sống trong vùng nước ấm dễ bị nhiễm bởi vi khuẩn G⁺ như *Micrococcus*, *Bacillus* và *Coryneform*.

Các loài *Aeromonas* đặc trưng cho cá nước ngọt, trong khi đó có một số vi khuẩn cần natri để phát triển thì đặc trưng cho cá biển. Các loài này bao gồm *Vibrio*, *Photobacterium* và *Shewanella*. Tuy nhiên, dù *Shewanella putrefaciens* cần natri cho sự phát triển nhưng chủng này cũng có thể phân lập từ môi trường nước ngọt (DiChristina và DeLong, 1993; Gram và cộng sự, 1990; Spanggaard và cộng sự, 1993). Mặc dù *S. putrefaciens* được tìm thấy trong nước ngọt nhiệt đới, nhưng nó không đóng vai trò quan trọng trong sự hư hỏng của cá nước ngọt (Lima dos Santos, 1978; Gram, 1990).

Vi khuẩn hiện diện ở loài thân mềm giống với vi khuẩn trong cá biển nhưng số lượng vi khuẩn G⁺ như *Bacillus*, *Micrococcus*, *Enterobacteriaceae* và *Streptococcus* chiếm số lượng lớn hơn.

Bảng 2.4. Hệ vi khuẩn ở cá đánh bắt từ vùng nước không bị ô nhiễm

Gram (-)	Gram (+)	Ghi chú
<i>Pseudomonas</i> <i>Moraxella</i> <i>Acinetobacter</i> <i>Shewanella putrefaciens</i> <i>Flavobacterium</i> <i>Cytophaga</i> <i>Vibrio</i> <i>Photobacterium</i> <i>Aeromonas</i>	<i>Bacillus</i> <i>Clostridium</i> <i>Micrococcus</i> <i>Lactobacillus</i> Các vi khuẩn có dạng hình chùy	<i>Vibrio</i> và <i>Photobacterium</i> đặc trưng cho nước biển; <i>Aeromonas</i> đặc trưng cho nước ngọt

Hai loại vi khuẩn gây bệnh thường làm biến đổi mùi vị của cá và nhuộm thể gồm: *Clostridium botulinum* loại E, B, F và *Vibrio parahaemolyticus*.

- *Clostridium botulinum* là vi khuẩn sinh bào tử kháng nhiệt. Vi khuẩn này không có hại nếu tồn tại một lượng nhỏ trong cá tươi. Vi khuẩn sẽ trở nên rất nguy hiểm khi điều kiện bảo quản hoặc chế biến không tốt tạo điều kiện thuận lợi cho bào tử sinh sản, phát triển và sản sinh độc tố. Vi khuẩn loại E, B, F có khả năng kháng

nhiệt thấp.

- *Vibrio parahaemolyticus* là loại vi khuẩn ít chịu nhiệt, ưa muối gây bệnh viêm đường ruột với các triệu chứng bệnh giống như triệu chứng bệnh gây ra do *Salmonella*. Bệnh chỉ xảy ra khi ăn vào lượng lớn tế bào vi khuẩn (khoảng 10^6 cfu/g), mức thông thường có thể chấp nhận được là 10^3 cfu/g. Loại vi khuẩn này rất nhạy cảm với nhiệt (nóng và lạnh).

Ngoài ra, một số loại vi khuẩn khác được tìm thấy trong cá và các loài hải sản khác như *Clostridium perfringen*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella spp.*, *Shigella spp.* bị lây nhiễm do quá trình vận chuyển và chế biến không đảm bảo vệ sinh.

2.3.2. Sự xâm nhập của vi sinh vật

Thịt của cá sống khỏe mạnh hoặc cá vừa đánh bắt thì không có vi khuẩn vì hệ thống miễn dịch của cá ngăn chặn sự phát triển của vi khuẩn trong thịt cá. Khi cá chết, hệ thống miễn dịch bị suy yếu và vi khuẩn được tự do sinh sôi phát triển. Trên bề mặt da, vi khuẩn phần lớn định cư ở các túi vảy. Trong quá trình bảo quản, chúng sẽ xâm nhập vào cơ thịt bằng cách đi qua giữa các sợi cơ. Những nghiên cứu của Murray và Shewan (1979) cho thấy rằng trong quá trình bảo quản bằng đá chỉ có một lượng rất hạn chế vi khuẩn xâm nhập vào cơ thịt. Có thể dùng kính hiển vi để phát hiện được vi khuẩn trong cơ thịt một khi lượng vi sinh vật trên bề mặt da tăng lên trên 10^6 cfu/cm² (Ruskol và Bendsen, 1992). Điều này quan sát thấy được ở cả hai trường hợp khi bảo quản cá bằng đá và ở nhiệt độ thường. Không có sự khác nhau về mô hình xâm nhập của vi khuẩn gây hư hỏng đặc trưng (ví dụ, *S. putrefaciens*) và vi khuẩn không gây hư hỏng cá.

Vì thực sự chỉ có một lượng giới hạn vi sinh vật xâm nhập cơ thịt và sự phát triển của vi sinh vật chủ yếu diễn ra trên bề mặt cá, nên sự hư hỏng của cá chủ yếu là do các enzym của vi khuẩn khuếch tán vào cơ thịt và các chất dinh dưỡng khuếch tán ra phía ngoài.

Sự hư hỏng của cá xảy ra với những tốc độ khác nhau và điều đó có thể giải thích bằng sự khác nhau về tính chất của bề mặt cá. Da cá có độ chắc rất khác nhau. Do vậy, những loài cá như cá tuyết móc-lang (*Merlangius merlangus*) và cá tuyết (*Gadus morhua*) có lớp da rất mỏng manh thì sự hư hỏng xảy ra nhanh hơn so với một số loài cá thân dẹt như cá bơn là loại cá có lớp biểu bì và hạ bì rất chắc chắn. Hơn thế nữa, nhóm cá sau có lớp chất nhớt rất dày mà đây lại là nơi có chứa một số thành phần kháng khuẩn như kháng thể và enzym phân giải được các loại vi khuẩn (Murray và Fletcher, 1976; Hjelmeland và cộng sự, 1983).

2.3.3. Biến đổi của vi sinh vật trong suốt quá trình bảo quản và gây hư hỏng

Đối với cá ôn đới, gần như ngay lập tức sau khi cá chết thì các vi khuẩn bắt đầu giai đoạn sinh trưởng theo cấp số nhân. Điều này cũng đúng với cá ướp đá, có lẽ là do hệ vi sinh vật của chúng đã thích nghi với nhiệt độ lạnh. Trong quá trình bảo quản bằng đá, lượng vi sinh vật sẽ tăng gấp đôi sau khoảng một ngày và sau 2-3 tuần sẽ đạt 10^5 - 10^9 cfu trong một gam thịt hoặc trên một cm² da. Khi bảo quản ở nhiệt độ thường, sau 24 giờ thì lượng vi sinh vật đạt gần với mức 10^7 - 10^8 cfu/g.

Đối với cá nhiệt đới: Vi khuẩn trong cá nhiệt đới thường trải qua giai đoạn tiềm ẩn (pha lag) từ 1 đến 2 tuần nếu cá được bảo quản bằng đá, sau đó mới bắt đầu giai đoạn sinh trưởng theo cấp số nhân. Tại thời điểm bị hư hỏng, lượng vi khuẩn trong cá

nhệt đới và cá ôn đới đều như nhau (Gram, 1990; Gram và cộng sự, 1990).

Nếu cá ướp đá được bảo quản trong điều kiện yếm khí hoặc trong môi trường không khí có chứa CO₂, lượng vi khuẩn chịu lạnh thông thường như *S. putrefaciens* và *Pseudomonas* thường thấp hơn nhiều (nghĩa là trong khoảng 10⁶-10⁷ cfu/g) so với khi bảo quản cá trong điều kiện hiếu khí. Tuy nhiên, lượng vi khuẩn ưa lạnh đặc trưng như *P. phosphoreum* đạt đến mức 10⁷-10⁸ cfu/g khi cá hư hỏng (Dalgaard và cộng sự, 1993).

2.3.4. Vi sinh vật gây ươn hỏng cá

Cần phân biệt rõ thuật ngữ hệ vi sinh vật khi hư hỏng (spoilage flora) với vi khuẩn gây hư hỏng (spoilage bacteria), vì thuật ngữ đầu tiên chỉ đơn thuần là nói đến các vi khuẩn hiện diện trong cá khi chúng bị hư hỏng, còn thuật ngữ sau lại nói đến một nhóm vi khuẩn đặc trưng gây nên sự biến mùi và vị có liên quan với sự hư hỏng. Một lượng lớn vi khuẩn trong cá ươn không có vai trò gì trong quá trình hư hỏng. Mỗi sản phẩm cá có những vi khuẩn gây hỏng đặc trưng riêng của nó và lượng vi khuẩn này (so với lượng vi khuẩn tổng số) có liên quan đến thời hạn bảo quản.

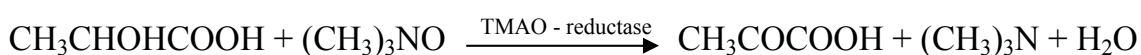
Bảng 2.5. Các hợp chất đặc trưng trong quá trình ươn hỏng của thịt cá bảo quản hiếu khí hoặc được đóng gói có đá và ở nhiệt độ môi trường

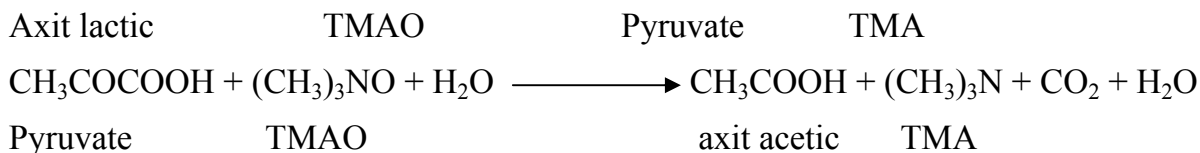
Vi sinh vật đặc trưng gây ươn hỏng	Các hợp chất ươn hỏng đặc trưng
<i>Shewanella putrefaciens</i>	TMA, H ₂ S, CH ₃ SH, (CH ₃) ₂ S, Hx
<i>Photobacterium phosphoreum</i>	TMA, Hx
Các loài <i>Pseudomonas</i>	Ceton, aldehyde, este, các sunfit không phải H ₂ S
<i>Vibrionaceae</i>	TMA, H ₂ S
Các vi khuẩn gây hỏng hiếu khí	NH ₃ , các acid: acetic, butyric và propionic

Bảng 2.6. Cơ chất và các hợp chất gây biến mùi do vi khuẩn sinh ra trong quá trình ươn hỏng của cá

Cơ chất	Các hợp chất sinh ra do hoạt động của vi khuẩn
TMAO	TMA
Cysteine	H ₂ S
Methionine	CH ₃ SH, (CH ₃) ₂ S
Carbohydrat và lactat	Acetat, CO ₂ , H ₂ O
Inosine, IMP	Hypoxanthine
Các acid amin (glycine, serine, leucine)	Các este, ceton, aldehyde
Các acid amin, urê	NH ₃

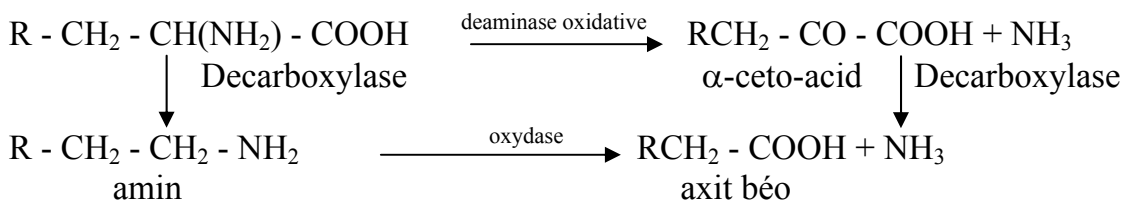
Trước tiên vi khuẩn hiếu khí sử dụng nguồn năng lượng carbohydrate và lactate để phát triển tạo thành CO₂ và H₂O. Kết quả của tiến trình này làm giảm thế oxy hóa khử trên bề mặt sản phẩm. Dưới điều kiện này, vi khuẩn yếm khí (*Alteromonas putrefaciens*, *Enterobacteriaceae*) phát triển khử TMAO thành TMA theo bởi các phản ứng sinh hóa:





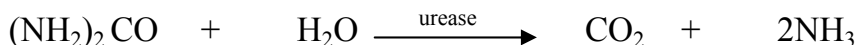
Sản phẩm tạo thành cuối cùng là TMA tạo mùi vị xấu cho cá.

Bước tiếp theo trong suốt quá trình ươn hổng do vi sinh vật ở cá là sự phân hủy amino acid, cơ chế diễn ra như sau:



Chỉ có một lượng nhỏ NH_3 tạo thành trong giai đoạn tự phân giải nhưng phần lớn được tạo thành từ sự phân hủy các acid amin.

Ở cá nhám, lượng NH_3 tạo thành trong suốt giai đoạn bảo quản rất lớn bởi vì hàm lượng urê trong thịt cá nhám rất cao, thành phần này bị phân hủy dưới tác dụng của vi khuẩn sản sinh enzyme urease tạo thành CO_2 và NH_3 theo phản ứng:



TMA, NH_3 , amin được gọi chung là tổng nitơ bazơ bay hơi (TVB), thường được sử dụng như chỉ tiêu hóa học để đánh giá chất lượng cá (chủ yếu là TMA). Giới hạn cho phép TVB-N/100g ở cá bảo quản lạnh là 30-35mg. Ở cá tươi hàm lượng TMA chiếm rất thấp. Sau thời gian bảo quản, vi khuẩn khử TMAO tạo thành TMA làm cho cá bị ươn hổng. TMA là chỉ tiêu cơ bản để đánh giá mức độ tươi của cá. Chất lượng cá bảo quản lạnh được gọi là tốt khi hàm lượng TMA-N/100g <1,5mg, 10-15mg TMA-N/100g là giới hạn cho phép với người tiêu dùng.

Vi khuẩn phân hủy acid amin có chứa lưu huỳnh như cysteine, methionine tạo thành H_2S , $\text{CH}_3\text{-SH}$ (methyl mercaptane) và $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ dimethylsulphide. Các hợp chất bay hơi này tạo mùi vị xấu cho sản phẩm, ngay cả ở liều lượng rất thấp (ppb), làm giảm giá trị cảm quan của sản phẩm.

Các loài giáp xác thường rất nhạy cảm với vi sinh vật gây ươn hổng so với cá do có chứa hàm lượng phi protein cao. Khi hàm lượng arginine phosphate cao, nó có thể bị dephosphorylate bởi phản ứng tự phân. Vi khuẩn có thể phân hủy arginine thành ornithine. Sau đó ornithine tiếp tục bị decarboxylate tạo thành hợp chất putrescine tạo mùi vị xấu cho sản phẩm.

Bảo quản cá trong điều kiện yếm khí một thời gian dài, kết quả vi khuẩn phân hủy các acid amin tạo sản phẩm NH_3 . Loại vi khuẩn hoạt động trong điều kiện kỵ khí bắt buộc là *Fusobacterium*. Sự phát triển của chúng chỉ xảy ra ở cá ươn hổng.

2.3.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phát triển của vi sinh vật

2.3.5.1. Các yếu tố bên trong

Các nhân tố bên trong có liên quan trực tiếp đến chất lượng của cá. Các nhân tố này bao gồm các đặc tính hóa học và vật lý của cá như pH, độ hoạt động của nước, thế oxy hóa khử (Eh), thành phần, các chất kháng vi khuẩn tự nhiên và cấu trúc sinh học.

a. pH

Nhiều loài vi sinh có thể phát triển khi giá trị pH thay đổi trong phạm vi rộng. pH giới hạn cho sự phát triển của vi sinh vật thay đổi từ 1-11. pH tối ưu cho hầu hết các loài vi sinh vật phát triển khoảng 7,0. Sự phát triển của vi sinh vật ở giá trị pH khác nhau, cho trong bảng sau:

Bảng 2.7. pH tối ưu và giới hạn pH cho sự phát triển của vi sinh vật

pH	Min.	Opt.	Max.
Vi sinh vật			
Vi khuẩn	4,4	7,0	9,8
Nấm men	1,5	4,0 – 6,0	9,0
Nấm mốc	1,5	7,0	11,0

Tuy nhiên, có một vài trường hợp ngoại lệ. Vi khuẩn chịu axit như vi khuẩn axit lactic, axit acetic có thể phát triển ở pH < 4,4. pH tối ưu cho sự phát triển của acid acetic trong khoảng 5,4-6,3 và của acid lactic từ 5,5-6,0. Vi khuẩn bazơ có thể phát triển ở môi trường pH kiềm. *Vibrio parahaemolyticus* phát triển ở khoảng pH từ 4,8-11,0 và *Enterococcus* phát triển ở khoảng pH từ 4,8-10,6.

b. Độ hoạt động của nước (a_w)

Nước cần cho quá trình phát triển và trao đổi chất của vi sinh vật. Thông số quan trọng nhất dùng để đo lường nước là độ hoạt động của nước (a_w).

Độ hoạt động của nước trong thực phẩm là tỉ số giữa áp suất hóa hơi riêng phần của nước trong thực phẩm (P) và áp suất hóa hơi riêng phần của nước tinh khiết (P_o) ở cùng nhiệt độ.

$$a_w = P/P_o$$

Giảm độ hoạt động của nước bằng cách giảm áp suất hóa hơi của thực phẩm. Điều này có thể thực hiện bằng cách cho bay hơi một phần nước hoặc bổ sung thêm các chất tan vào sản phẩm. Sự phát triển của các nhóm vi sinh vật khác nhau bị giới hạn bởi độ hoạt động của nước thấp.

Bảng 2.8. a_w thấp nhất cho sự phát triển của vi sinh vật

Vi sinh vật	a_w thấp nhất
Vi khuẩn gram âm	0,95
Vi khuẩn gram dương	0,91
Nấm mốc	0,80
Nấm men	0,88

Tuy nhiên có một vài loại vi sinh vật đặc hiệu trong quá trình bảo quản cá có thể phát triển ở độ hoạt động của nước thấp. Có 3 dạng chủ yếu là dạng ưa muối, ưa khô và thẩm thấu. Dạng ưa muối không thể phát triển trong môi trường không muối và yêu cầu cung cấp lượng muối thường xuyên cho sự phát triển. Chúng thường là loại vi khuẩn có khả năng kháng muối cao hơn các loại vi sinh vật khác (độ hoạt động của nước thấp nhất $a_w = 0,75$). Loại vi khuẩn ưa khô được định nghĩa là loại vi khuẩn có khả năng phát triển rất nhanh dưới điều kiện khô ở $a_w = 0,85$ (độ hoạt động

của nước thấp nhất $a_w = 0,6$). Vi sinh vật ưa khô được biết đó là các loại nấm mốc và nấm men.

Vi sinh vật thẩm thấu có khả năng phát triển trong môi trường có áp suất thẩm thấu cao. Dạng thường được ứng dụng nhất là nấm men kháng đường, a_w cần thiết cho sự phát triển giống với vi khuẩn thẩm thấu (a_w thấp nhất = 0,6).

Cá, giáp xác và các loài thân mềm thường có $a_w > 0,98$.

c. Điện thế oxy hóa khử (E_h)

Vi sinh vật có ảnh hưởng đến thế oxy hóa khử của cá trong suốt quá trình phát triển. Đặc biệt xảy ra với vi khuẩn hiếu khí, khi vi khuẩn này phát triển làm cho E_h của cá giảm xuống thấp. Với vi khuẩn kỵ khí, hiện tượng này xảy ra không đáng kể. Khi vi khuẩn hiếu khí phát triển nó sẽ lấy hết O_2 trong cá, làm cho E_h giảm xuống thấp. Kết quả làm cho môi trường trở nên thiếu chất oxy hóa và giàu chất khử.

Vi sinh vật phát triển ở giá trị E_h cao được gọi là vi sinh vật hiếu khí bắt buộc và những loài khác phát triển ở giá trị E_h thấp được gọi là vi sinh vật kỵ khí bắt buộc. Khác với vi sinh vật hiếu khí và kỵ khí bắt buộc, vi sinh vật kỵ khí không bắt buộc có thể phát triển ở cả giá trị E_h cao và thấp bởi vì chúng có hệ điều khiển bằng cách đóng hoặc mở van để làm tăng hoặc giảm E_h hoặc có sự hiện diện hay không có sự hiện diện của oxy.

*** Vi khuẩn hiếu khí bắt buộc**

Vi khuẩn hiếu khí bắt buộc trong cá bao gồm *Pseudomonas spp.*, *Acinetobacter-Moraxella spp.*, *micrococci* và một vài loài thuộc nhóm *Bacillus spp.*, sử dụng oxy như là chất nhận điện tử trong quá trình hô hấp. Chúng có thể phân giải protein và lipid tạo sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O . Chúng thường phát triển trên bề mặt của cá nguyên con và cá phi lê khi môi trường có đầy đủ oxy.

*** Vi khuẩn kỵ khí bắt buộc**

Clostridia chỉ có thể phát triển với thế oxy hóa khử thấp (-300mv) và một số loài khác chỉ có thể phát triển trong điều kiện không có oxy. Giá trị E_h tối đa mà vi khuẩn kỵ khí phát triển từ +30 đến -250 mv. Một số loài vi khuẩn kỵ khí có thể phát triển ở thế oxy hóa khử cao hơn nhưng trong môi trường không có oxy tốt hơn là có sự hiện diện của oxy. Vi khuẩn kỵ khí không sinh bào tử như *Bacteroides* thường không chịu được với thế oxy hóa khử cao, trong khi các loài *clostridia* có thể sống sót một thời gian dài ở thế oxy hóa khử cao (+110 mv) trong sự hiện diện của oxy và đôi khi cũng phát triển ở thế oxy hóa khử cao (+370 mv) trong điều kiện không có oxy. Vi sinh vật kỵ khí bắt buộc thường phát triển nhiều nhất ở phần trong của cá chưa chế biến.

Cá mới vừa đánh bắt, E_h trong mô cơ cá luôn luôn dương (+200 đến +300 mv). Trong suốt quá trình bảo quản, E_h giảm nhanh và còn lại ở mức rất thấp, E_h âm trong suốt quá trình ướp hồng (- 300 đến - 400 mv).

Có mối quan hệ rất gần giữa E_h và sự hiện diện của TMAO. Ví dụ ở cá tuyết, E_h trong mô cơ giảm cùng với sự khử TMAO thành TMA. Ở cá muối, vi khuẩn khử TMAO bị ức chế nhờ a_w thấp, vì vậy TMAO dao động không lớn, E_h thay đổi không đáng kể và vẫn duy trì giá trị dương.

*** Vi khuẩn kỵ khí không bắt buộc**

Vi khuẩn kỵ khí không bắt buộc trong cá như *Lactobacillaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Corynebacteriaceae* và vi khuẩn khử TMAO như *Pseudomonas*

spp., *Acinetobacter-Moraxella spp.* có thể sử dụng oxy như chất nhận điện tử, nhưng trong điều kiện không có oxy chúng có thể nhận các điện tử khác như NO_3^- , SO_4^{2-} , TMAO. Chúng có thể phát triển trên bề mặt và cả bên trong thịt cá, hoạt động phân giải protein và lipid. Sản phẩm của sự phân giải thường là các acid hữu cơ và TMA (trong trường hợp vi khuẩn khử TMAO). Chúng là các vi khuẩn rất quan trọng gây nên sự ươn hỏng thực phẩm. Một số loài kỵ khí không bắt buộc như *Enterobacteriaceae* là vi khuẩn gây ảnh hưởng đến sức khỏe cộng đồng.

d. Giá trị dinh dưỡng của cá

Để hoạt động và phát triển, vi sinh vật cần nước, nguồn năng lượng cacbon, nitơ, các loại khoáng và vitamin. Trạng thái tự nhiên và giá trị dinh dưỡng của cá sẽ ảnh hưởng đến sự phát triển của chúng.

*** Nguồn năng lượng**

Carbohydrate (mono-, di-, và polysaccharide), các acid hữu cơ, các hợp chất rượu là nguồn năng lượng chính. Các acid amin, di-, tri-, polypeptide cũng có thể sử dụng như nguồn năng lượng. Hàm lượng carbohydrate trong cá và các loài giáp xác rất thấp (< 1%), động vật thân mềm chứa hàm lượng carbohydrate cao hơn (> 3%).

*** Nguồn nitơ**

Vi sinh vật cần nitơ cho quá trình sinh tổng hợp của chúng. Chúng có thể sử dụng nguồn acid amin, peptide, nucleotide, urê, amoniac (hợp chất phi protein) và protein. Các thành phần này được tìm thấy trong cá, giáp xác và động vật thân mềm.

*** Khoáng**

Khoáng có vai trò trong việc thay đổi chức năng tế bào. Khoáng hiện diện trong cá dưới dạng muối. Loại và lượng khoáng khác nhau tùy thuộc vào loại cá và thường thay đổi theo mùa.

*** Vitamin**

Một số vi sinh vật không thể sản xuất vitamin (auxotrophics), sự phát triển của chúng dựa trên sự hiện diện của một hay nhiều vitamin có sẵn trong cá. Vi khuẩn gram dương cần nhiều vitamin B hơn vi khuẩn gram âm. Nhìn chung, thịt cá là nguồn cung cấp tốt vitamin nhóm B. Vitamin A và D có nhiều trong loài cá béo.

e. Sự hiện diện của chất kháng vi sinh vật tự nhiên

Chất nhớt trên da cá có chứa một lượng lysozyme giúp kích thích murein, là thành phần chính của vách tế bào vi khuẩn gram dương. Vách tế bào vi khuẩn gram âm bao gồm 2 lớp màng ngoài (lipo-protein và lipo-polysaccharide), giúp bảo vệ lớp murein bên trong chống lại tác động của lysozyme, mặc dù một vài loại vi khuẩn gram âm như *Enterobacteriaceae* nhạy cảm với lysozyme.

f. Cấu trúc sinh học

Da và màng bụng của cá, vỏ của các loài giáp xác, màng ngoài của động vật thân mềm có cấu trúc sinh học có tác dụng bảo vệ, chống lại sự xâm nhập của vi khuẩn vào bên trong tế bào, giúp ngăn cản sự ươn hỏng.

2.3.5.2. Các nhân tố bên ngoài

Các nhân tố môi trường bao gồm các đặc tính vật lý và hóa học của môi trường bảo quản cá.

a. Nhiệt độ

Nhiệt độ là yếu tố môi trường quan trọng nhất có ảnh hưởng đến sự tồn tại và phát triển của vi sinh vật. Có 3 nhóm vi sinh vật chính phát triển ở các khoảng nhiệt độ khác nhau bao gồm: vi khuẩn chịu nhiệt, chịu ẩm và chịu lạnh.

Bảng 2.9. Sự phát triển của vi sinh vật ở các khoảng nhiệt độ khác nhau

Nhóm VSV	Nhiệt độ (°C)		
	Min.	Opt.	Max.
Chịu lạnh	-18	10	20
Chịu ẩm	5	30 - 37	50
Chịu nhiệt	37	55	70

b. Độ ẩm tương đối (R.H.)

Độ hoạt động của nước (a_w) có liên quan đến độ ẩm tương đối cân bằng (ERH)

$$ERH (\%) = a_w \cdot 100$$

Cần phải điều khiển độ ẩm tương đối cân bằng trong sản phẩm một cách nghiêm ngặt để tránh sự hút hoặc mất nước do sự bay hơi.

c. Sự hiện diện loại và nồng độ khí trong môi trường

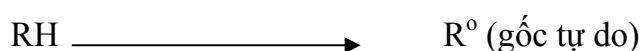
Thay thế không khí bằng một hoặc nhiều loại khí khác (O_2 , CO_2 , N_2) sẽ có ảnh hưởng đến sự phát triển của vi sinh vật.

2.4. Sự oxy hóa chất béo

Trong lipid cá có một lượng lớn acid béo cao không no có nhiều nối đôi nên chúng rất nhạy cảm với quá trình oxy hóa bởi cơ chế tự xúc tác. Biến đổi xảy ra quan trọng nhất trong chất béo của cá là tiến trình oxy hóa hóa học.

2.4.1. Sự oxy hóa hóa học (tự oxy hóa)

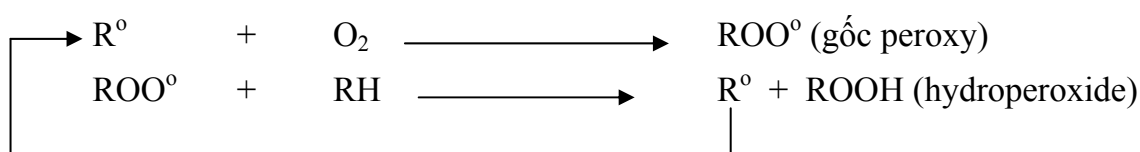
- Giai đoạn khởi đầu



(chất béo chưa bão hòa)

Bước khởi đầu có thể được tăng cường dưới tác dụng của nguồn năng lượng như khi gia nhiệt hoặc chiếu sáng (đặc biệt là nguồn ánh sáng UV), các hợp chất hữu cơ, vô cơ (thường tìm thấy dưới dạng muối Fe và Cu) là chất xúc tác rất nhạy cảm vì vậy có ảnh hưởng rất mạnh, kích thích quá trình oxy hóa xảy ra.

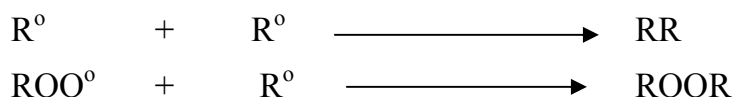
- Giai đoạn lan truyền



Cơ chế của sự phân hủy hydroperoxide chưa được biết rõ, nhưng có một vài sự phân hủy hydroperoxide tạo thành aldehyde và ketone mà không cần sự phân cắt chuỗi cacbon. Các hợp chất tạo thành mùi vị xấu cho sản phẩm được hình thành sau khi chuỗi cacbon bị phân cắt. Các thành phần này sau khi phân cắt tạo thành các hợp

chất hòa tan trong nước, sau đó có thể bị phân giải dưới tác dụng của vi sinh vật tạo thành CO_2 và H_2O .

- Giai đoạn kết thúc



2.4.2. Sự tạo thành gốc tự do do hoạt động của enzym

Dạng phân giải lipid này liên quan đến cả 2 quá trình thủy phân lipid và sự phân hủy acid béo do hoạt động của enzym lipoxidase. Quá trình thủy phân lipid gây ra do vi sinh vật hoặc enzym lipase nội tại. Bước đầu tiên của phản ứng này là sự thủy phân triglyceride tạo thành glycerol và các acid béo tự do. Trong suốt thời gian bảo quản lạnh cá, sự thủy phân xảy ra do enzym trong nội tạng cá không quan trọng, lượng acid béo tự do hình thành trong suốt giai đoạn bảo quản khi nhiệt độ bảo quản gia tăng. Tuy nhiên, không có mối liên hệ giữa hàm lượng acid béo tự do và mức độ tạo thành gốc tự do. Cơ chế của sự phân hủy acid béo tự do chưa được biết rõ. Một số vi sinh vật sản xuất enzym lipoxydase kích thích chuỗi acid béo phản ứng với oxy tạo sản phẩm hydroperoxide, hợp chất này dễ dàng bị phân cắt tạo thành aldehyde và ketone tạo mùi vị xấu cho sản phẩm.

Chương III. CÁC BIỆN PHÁP BẢO QUẢN TƯƠI NGUYÊN LIỆU THỦY SẢN

Trong suốt chiều dài lịch sử, con người đã thích ăn cá tươi hơn là các dạng sản phẩm cá khác. Tuy nhiên, do cá hư hỏng rất nhanh nên từ rất lâu trong lịch sử con người đã phải phát triển những phương pháp để bảo quản cá.

3.1. Lưu giữ và vận chuyển cá sống

Để tránh sự hư hỏng và sự giảm sút chất lượng của cá thì cách dễ thấy nhất là giữ cho cá vẫn còn sống cho đến khi ăn. Vận chuyển cá sống cho mục đích thương mại và tiêu dùng đã được Trung Quốc áp dụng đối với cá chép có lẽ đã hơn 3000 năm. Ngày nay, việc giữ cá sống cho việc tiêu dùng là một phương pháp thường thấy ở cả các nước đã phát triển lẫn các nước đang phát triển với cả quy mô công nghiệp lẫn thủ công.

Khi vận chuyển cá sống, cá trước tiên được nuôi dưỡng trong bể chứa bằng nước sạch. Trong khoảng thời gian này, những con cá bị thương, yếu hoặc chết sẽ được vớt ra. Cá bị bỏ đói và nếu có thể được thì người ta hạ nhiệt độ của nước nhằm làm giảm tốc độ của quá trình trao đổi chất và làm cho cá ít hoạt động hơn. Quá trình trao đổi chất xảy ra ở mức thấp sẽ làm giảm mức độ nhiễm bẩn nước do amoniac, nitrit và khí cacbonic là những chất độc đối với cá. Đồng thời, tốc độ trao đổi chất thấp cũng làm cá giảm khả năng lấy oxy từ nước. Những chất độc trên sẽ có xu hướng làm tăng tỷ lệ cá bị chết. Do cá ít hoạt động hơn nên người ta được phép tăng mật độ của cá trong các thùng chứa.

Một số lượng lớn các loài cá thường được giữ sống trong các bể chứa, lồng nổi, giếng đào và các ao cá. Các bể chứa, thường là của các công ty nuôi cá, có thể được lắp các thiết bị điều chỉnh oxy, hệ thống tuần hoàn và lọc nước, thiết bị điều chỉnh nhiệt độ. Tuy nhiên, trong thực tế người ta thường sử dụng các phương pháp đơn giản hơn. Ví dụ như các rổ lớn đan bằng lá cọ được dùng như các lồng nổi (ở Trung Quốc), các ao cá đơn giản được xây ở vùng nước đọng của một khúc sông hoặc suối nhỏ để giữ các loài “surubi” (*Platystoma* spp.), loài “pacu” (*Colossoma* spp.) và “piracucu” (*Arapaima gigas*) thuộc lưu vực sông Amazon và Parana ở Nam Mỹ

Các phương pháp vận chuyển cá tươi cũng khác nhau như từ việc dùng những hệ thống rất phức tạp được lắp trong các xe tải mà người ta có thể điều chỉnh nhiệt độ, lọc và tuần hoàn nước và cung cấp thêm oxy (Schoemaker, 1991) cho đến việc sử dụng những hệ thống thủ công đơn giản để vận chuyển cá bằng các túi ni-lông được bơm bão hòa oxy (Berka, 1986). Có những xe tải có thể vận chuyển tới 50 tấn cá hồi sống, tuy nhiên lại cũng có thể vận chuyển vài kg cá sống một cách tương đối dễ dàng trong một túi ni-ông.

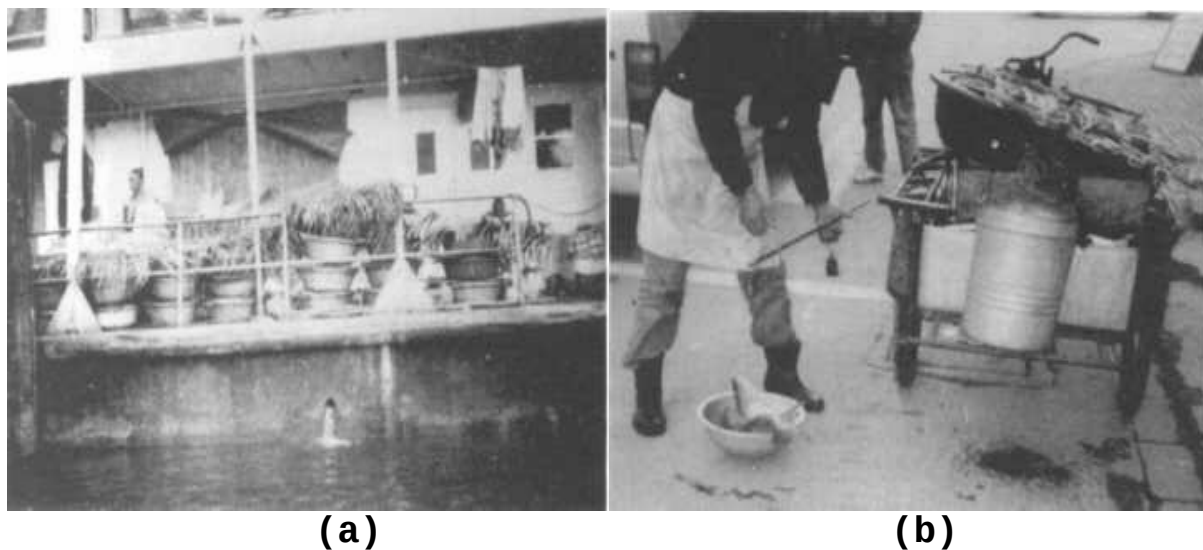
Cho đến nay, một số lớn các loài như cá hồi, cá chép, cá chình, cá tráp, cá bơn, cá bơn sao, cá trê, cá rô phi, vẹm, hàu, sò, tôm, cua và tôm hùm đều có thể được giữ sống và vận chuyển một cách thường xuyên từ nước này sang nước khác.

Có sự khác biệt lớn về tập tính và sức chịu đựng giữa các loài cá khác nhau. Do vậy, phương pháp giữ và vận chuyển cá sống phải được nghiên cứu kỹ tùy thuộc vào loài cá cụ thể và thời gian cần phải giữ ngoài môi trường sống tự nhiên trước khi giết mổ. Ví dụ, đối với loài cá phổi (*Protopterus* spp.) người ta có thể vận chuyển và giữ sống chúng ở ngoài môi trường nước trong một thời gian dài chỉ đơn thuần bằng cách giữ ẩm cho da của chúng.

Một vài loài cá, đặc biệt là cá nước ngọt, chịu đựng được tốt hơn đối với những thay đổi về nồng độ oxy trong dung dịch và cả khi có các chất độc hại. Điều này có lẽ là do đặc tính sinh học của chúng vốn thích nghi với sự biến động lớn hàng năm về thành phần nước của một số con sông (các chu trình biến đổi của chất huyền phù và oxy hòa tan). Trong những trường hợp này, cá sống được giữ và vận chuyển chỉ bằng cách thay đổi nước thường xuyên ở trong các thùng vận chuyển (xem hình 4.1 (a) và (b)). Phương pháp này được sử dụng rộng rãi ở các vùng thuộc lưu vực sông Amazon, Parana và Orinoco ở Nam Mỹ, ở Châu á (đặc biệt là ở Trung Quốc, nơi mà các phương pháp phức tạp hơn cũng được sử dụng) và ở Châu Phi (N'Goma, 1993)

Trong trường hợp giới thiệu ở hình 3.1.a, các chậu nhôm chứa cá nước ngọt còn sống thường được để dọc theo hành lang trên tàu khách. Các chậu được phủ bằng lá cọ và bèo lục bình để ngăn cá nhảy ra khỏi chậu và hạn chế sự bay hơi nước. Nước trong các chậu được thay thường xuyên và người ta phải luôn theo dõi cá.

Trong trường hợp giới thiệu ở hình 3.1.b, cá chép được giữ trong một thùng kim loại và được chở đi bằng xe đạp. Đây là một thực tế khá phổ biến ở Trung Quốc và các nước châu á khác. Ví dụ như ở Băng cốc, hàng ngày người ta thường bán dạo các loại cá da trơn còn sống trên đường phố.



Hình 3.1 (a) Vận chuyển các nước ngọt còn sống ở Congo (N Goma, 1993)

(b) Người bán cá dạo trên đường phố (ở Trung Quốc) bán cá còn sống trong ngày

Nguồn: Suzhou, 1993, ảnh chụp của H. Lupin

Tiến bộ gần đây nhất là việc giữ và vận chuyển cá ở trạng thái ngủ đông. Theo phương pháp này, thân nhiệt của cá được hạ xuống rất nhiều để giảm quá trình trao đổi chất của cá và ngưng hoàn toàn sự vận động của cá. Phương pháp này giảm đáng kể về tỷ lệ cá chết và tăng mật độ khi đóng vào túi chứa cá, nhưng phải kiểm soát nhiệt độ thật chặt chẽ để duy trì nhiệt độ ngủ đông. Đối với mỗi loài cá có một nhiệt độ ngủ đông thích hợp. Mặc dù phương pháp này đã được sử dụng để vận chuyển tôm “kuruma” (*Penaeus japonicus*) và tôm hùm sống trong mùng cửa ướn được làm lạnh

trước nhưng cũng chỉ nên xem phương pháp này như là một kỹ thuật thực nghiệm đối với hầu hết các loài.

Mặc dù, việc giữ và vận chuyển cá sống càng ngày càng đang trở nên quan trọng nhưng nó không phải là giải pháp khả thi đối với một số lượng lớn cá được đánh bắt trên thế giới.

3.2. Giữ ở nhiệt độ thấp

3.2.1. Làm lạnh

Cá và các loài hải sản khác là loại thực phẩm rất dễ bị hư hỏng, ngay cả khi được bảo quản dưới điều kiện lạnh, chất lượng cũng nhanh chóng bị biến đổi. Nhìn chung, để có được chất lượng tốt theo mong muốn, cá và các loài hải sản khác phải được đem đi tiêu thụ càng sớm càng tốt sau khi đánh bắt để tránh những biến đổi tạo thành mùi vị không mong muốn và giảm chất lượng do hoạt động của vi sinh vật. Vì vậy cá thông thường chỉ nên bảo quản một thời gian ngắn để tránh giảm sự biến đổi chất lượng không mong muốn.

Như đã đề cập đến trong chương 2, sự giảm chất lượng của cá thấy đầu tiên là sự biến màu theo bởi sự hoạt động của các enzym có trong nội tạng và trong thịt cá. Vi sinh vật đầu tiên phát triển trên bề mặt cá, sau đó xâm nhập vào bên trong thịt cá, phân hủy mô cơ và làm biến màu sản phẩm thực phẩm..

Nhìn chung nhiệt độ bảo quản cá có ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ phân giải và ươn hỏng do vi sinh vật. Nhiệt độ bảo quản giảm, tốc độ phân hủy giảm và khi nhiệt độ đủ thấp sự hư hỏng hầu như bị ngừng lại.

a. Tính chất của nước đá

Để làm lạnh cá, vấn đề cần thiết là nhiệt độ môi trường xung quanh phải lạnh hơn nhiệt độ của cá. Môi trường làm lạnh có thể ở thể rắn, lỏng hoặc khí nhưng nước đá là môi trường làm lạnh lý tưởng nhất. Nước đá có thể làm lạnh cá xuống rất nhanh thông qua việc tiếp xúc trực tiếp với cá.

Sử dụng nước đá để làm lạnh vì các nguyên nhân sau:

- Giảm nhiệt độ: Bằng cách giảm nhiệt độ xuống gần 0°C, sự sinh trưởng của các vi sinh vật gây ươn hỏng và gây bệnh giảm, do vậy sẽ giảm được tốc độ ươn hỏng và làm giảm hoặc loại bỏ được một số nguy cơ về an toàn thực phẩm.

- Nước đá đang tan có tác dụng giữ ẩm cho cá

- Một số tính chất vật lý có lợi của nước đá: Nước đá có một số ưu điểm khi so sánh với các phương pháp làm lạnh khác kể cả làm lạnh bằng không khí.

- + Nước đá có khả năng làm lạnh lớn: Lượng nhiệt yêu cầu để chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng gọi là ẩn nhiệt: 1 kg nước đá cần 80 kcal nhiệt để làm tan chảy. Cách biểu diễn 80 kcal/kg được gọi là ẩn nhiệt nóng chảy. Dựa vào tính chất này cho thấy cần một lượng nhiệt lớn để tan chảy nước đá. Vì vậy có thể ứng dụng nước đá để làm lạnh nhanh sản phẩm thực phẩm.

1 kcal là lượng nhiệt yêu cầu để tăng nhiệt độ của 1 kg nước lên 1°C. Nhiệt yêu cầu để làm ấm nước nhiều hơn so với hầu hết các chất lỏng khác. Khả năng giữ nhiệt của chất lỏng so với nước được gọi là nhiệt dung riêng. Nhiệt dung riêng của nước là 1, các chất lỏng khác < 1.

VD: - Nước đá: 0,5

- Cá ướp: 0,96 (thường lấy gần = 1)

- Cá lạnh đông: 0,4

- Không khí: 0,25

- Các loại kim loại: 0,1

Nhiệt dung riêng có thể dùng để xác định lượng nhiệt cần để di chuyển là bao nhiêu để làm lạnh một loại chất lỏng. Ở đây:

Nhiệt cần để di chuyển = khối lượng mẫu * sự thay đổi nhiệt độ * nhiệt dung riêng

VD: Để làm lạnh 60 kg nước đá từ - 5°C đến -10°C cần di chuyển một lượng nhiệt là: $60 * [(-5 - (-10))]^{\circ}\text{C} * 0,5$ (nhiệt dung riêng của nước đá) = 150 kcal

Chúng ta cũng có thể tính lượng nước đá cần là bao nhiêu để làm lạnh 1 khối lượng cá đã cho.

Nếu chúng ta muốn làm lạnh 10 kg cá từ 25°C xuống đến 0°C, chúng ta cần phải di chuyển một lượng nhiệt là $10 * (25 - 0) * 1 = 250$ kcal

Tuy nhiên, khi nước đá tan chảy nó hấp thu 1 lượng nhiệt là 80 kcal /kg

Vì vậy khối lượng nước đá cần là: $250/80 = 3,12$ kg

+ Nước đá tan là một hệ tự điều chỉnh nhiệt độ: Nước đá tan là sự thay đổi trạng thái vật lý của nước đá (từ rắn sang lỏng) và ở điều kiện bình thường nó xảy ra ở một nhiệt độ không đổi (0°C).

- Sự tiện lợi khi sử dụng nước đá

+ Ướp đá là phương pháp làm lạnh lưu động

+ Luôn sẵn có nguyên liệu để sản xuất nước đá.

+ Nước đá có thể là một phương pháp bảo quản cá tương đối rẻ tiền

+ Nước đá là một chất an toàn về mặt thực phẩm.

- Thời gian bảo quản kéo dài

b. Các loại nước đá

Nước đá có thể được sản xuất theo các dạng khác nhau; các dạng thường được sử dụng nhiều nhất để ướp cá là đá vảy, đá đĩa, đá ống và đá cây. Đá cây phải được xay ra trước khi dùng để ướp cá.

Nước đá làm bằng nước ngọt, hoặc bất kể từ nguồn nguyên liệu nào, cũng luôn là nước đá nên sự khác nhau nhỏ về hàm lượng muối và độ cứng thì không có ảnh hưởng gì lớn trong thực tế thậm chí cả khi so sánh chúng với nước đá làm từ nước cất. Các tính chất vật lý của các loại nước đá khác nhau được nêu ra trong bảng 3.1.

Khả năng làm lạnh được tính bằng khối lượng của nước đá (80 kcal/kg); do vậy rõ ràng từ bảng 3.1 ta thấy nếu cùng một thể tích của hai loại đá khác nhau sẽ không có cùng khả năng làm lạnh. Thể tích riêng của nước đá có thể gấp hai lần nước, do vậy điều quan trọng khi bảo quản nước đá là phải xem xét thể tích của các thùng chứa. Nước đá cần thiết để làm lạnh cá xuống 0°C hoặc dùng để bù tổn thất nhiệt luôn được tính bằng kg.

Ở điều kiện khí hậu nhiệt đới, đá bắt đầu tan rất nhanh. Một phần của nước tan ra sẽ chảy đi nhưng một phần sẽ được giữ lại ở trên bề mặt của nước đá. Diện tích bề mặt trên một đơn vị khối lượng càng lớn, thì lượng nước trên bề mặt nước đá càng lớn.

Bảng 3.1. Các tính chất vật lý khác nhau của nước đá sử dụng để ướp cá

Loại nước đá	Kích thước (1)	Thể tích riêng (m ³ /tấn) (2)	Khối lượng riêng (tấn/m ³)
Đá vảy	10/20 - 2/3 mm	2,2 – 2,3	0,45 – 0,43
Đá đĩa	30/50 - 8/15 mm	1,7 – 1,8	0,59 – 0,55
Đá ống	50 (D) - 10/12 mm	1,6 – 2,0	0,62 – 0,5
Đá cây	Thay đổi (3)	1,08	0,92
Đá cây được xay ra	Thay đổi	1,4 – 1,5	0,71 – 0,66

Nguồn: Myers, 1981.

Ghi chú:

(1) phụ thuộc vào loại nước đá và sự điều chỉnh trên máy làm nước đá

(2) giá trị danh nghĩa, tốt nhất nên xác định bằng thực tế tại mỗi loại nhà máy nước đá

(3) thường các cây đá có khối lượng 25 hoặc 50 kg/cây.

Đá vảy cho phép phân bố nước đá dễ dàng hơn, đồng đều hơn và nhẹ nhàng hơn xung quanh cá, trong các hộp và thùng chứa, do vậy sẽ ít hoặc không gây hư hỏng cơ học đối với cá và làm lạnh cá nhanh hơn các loại đá khác. Mặt khác, đá vảy có xu hướng chiếm nhiều thể tích hơn trong các hộp và thùng chứa với cùng một khả năng làm lạnh và nếu đá ướt thì khả năng làm lạnh sẽ giảm nhiều hơn so với các loại nước đá khác (vì diện tích của một đơn vị khối lượng lớn hơn).

Với đá cây xay ra, có một rủi ro là các mảnh đá to và cứng có thể làm cho cá hư hỏng về mặt vật lý. Tuy nhiên, nước đá xay luôn chứa những mảnh rất nhỏ mà những mảnh này tan rất nhanh trên bề mặt cá và những mảnh đá to hơn sẽ tồn tại lâu hơn và bù lại các tổn thất nhiệt. Đá cây thì cần ít không gian bảo quản khi vận chuyển, tan chậm và tại thời điểm nghiền thì lại chứa ít nước hơn so với đá vảy và đá đĩa. Vì những lý do này, rất nhiều ngư dân của nghề cá thủ công vẫn sử dụng đá cây (như tại Colombia, Senegal và Philippine).

c. Tốc độ làm lạnh

Tốc độ làm lạnh chủ yếu phụ thuộc vào diện tích trên một đơn vị khối lượng cá tiếp xúc với nước đá hoặc hỗn hợp nước đá/nước. Diện tích của một đơn vị khối lượng càng lớn, tốc độ làm lạnh càng nhanh và thời gian yêu cầu để đạt được nhiệt độ trung tâm của cá là 0°C càng ngắn. Khái niệm này cũng có thể diễn tả như sau: “thân cá càng dày, tốc độ làm lạnh càng thấp”.

Đường cong tiêu biểu của việc làm lạnh cá trong nước đá khi sử dụng các loại nước đá khác nhau và nước lạnh (CW) được biểu diễn trên đồ thị ở hình 3.2

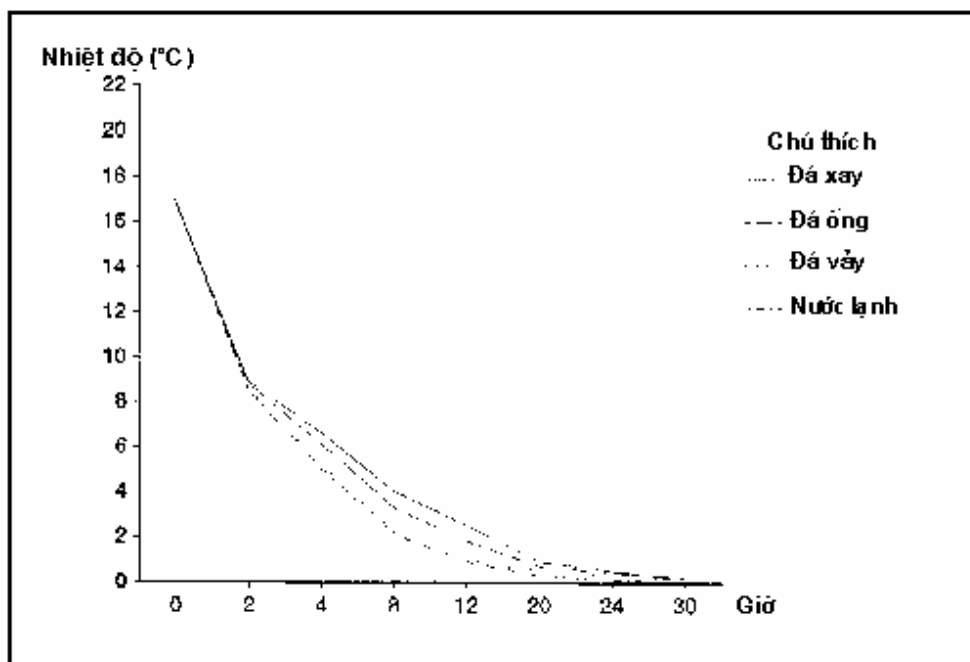
Từ đồ thị 3.2 rõ ràng phương pháp làm lạnh cá nhanh nhất là dùng nước lạnh (CW) hoặc nước biển lạnh (CSW), mặc dù trong thực tế không mấy khác biệt so với khi dùng đá vảy. Tuy nhiên, cũng có sự khác biệt đáng kể trong việc làm hạ nhanh nhiệt độ ban đầu nếu so sánh các phương pháp vừa nói đến với việc sử dụng đá cây xay ra và đá ống do có sự khác nhau về diện tích tiếp xúc giữa cá với nước đá và với nước đá tan.

Đường cong tốc độ làm lạnh cũng có thể bị ảnh hưởng bởi loại thùng chứa và nhiệt độ bên ngoài. Do đá sẽ tan chảy để làm lạnh cá đồng thời bù lại tổn thất nhiệt

nên sự chênh lệch gradient nhiệt độ có thể xuất hiện ở trong những hộp và thùng chứa trong thực tế. Kiểu chênh lệch nhiệt độ này sẽ làm ảnh hưởng đến tốc độ làm lạnh, đặc biệt là ở những hộp phía trên hoặc phía bên cạnh của các hộp xếp chồng lên nhau và càng dễ xảy ra hơn khi dùng đá ống và đá cây xay ra.

Những đường cong về tốc độ làm lạnh như trong hình 3.2 rất có ích trong việc xác định giới hạn tối hạn của tốc độ làm lạnh khi áp dụng HACCP trong xử lý cá tươi. Ví dụ trong việc xác định giới hạn tối hạn để làm lạnh cá là phải đạt được nhiệt độ trung tâm là 4,5°C trong thời gian không quá 4 giờ theo đồ thị 3.2 thì điều này chỉ có thể đạt được khi sử dụng đá vảy hoặc nước lạnh (hoặc nước biển lạnh).

Trong hầu hết các trường hợp, sự chậm trễ trong việc đạt nhiệt độ 0°C ở trung tâm con cá có thể không có ảnh hưởng lớn trong thực tế bởi vì nhiệt độ của bề mặt cá đã là 0°C. Trái lại, quá trình nâng nhiệt cho cá thì có rủi ro cao hơn nhiều bởi vì nhiệt độ bề mặt của cá (thực tế là điểm có độ rủi ro cao nhất) sẽ hầu như ngay lập tức đạt đến nhiệt độ của môi trường bên ngoài và do vậy quá trình hư hỏng sẽ dễ xảy ra. Vì cá lớn phải mất nhiều thời gian hơn so với cá bé để nâng nhiệt và đồng thời diện tích bề mặt (nơi quá trình hư hỏng bắt đầu) trên một đơn vị khối lượng của cá lớn lại bé hơn, nên so với cá bé thì cá lớn thường cần thời gian hơi dài hơn một chút mới hư hỏng. Hiện tượng này hiện đang được sử dụng rộng rãi (và bị lạm dụng) trong thực tế để vận chuyển những loài cá lớn (cá ngừ và cá chêm).



Hình 3.2. Quá trình làm lạnh cá đù vàng loại lớn (*Pseudosciaena crocea*) với ba loại đá khác nhau và nước lạnh (CW).

Hình 3.2 biểu diễn quá trình làm lạnh cá đù vàng lớn với ba loại đá khác nhau và nước lạnh. Tỷ lệ cá/đá là 1:1, dùng chung một loại thùng cách nhiệt (có chỗ thoát nước) trong các thí nghiệm song song (số liệu có được từ Hội thảo quốc gia FAO/DANIDA về những thành tựu trong công nghệ làm lạnh và chế biến cá, Thượng Hải, Trung quốc, tháng 6/1986).

Các loài cá nhỏ sẽ nâng nhiệt rất nhanh và chắc chắn là nhanh hơn so với cá loài cá lớn. Mặc dù những nghiên cứu về nâng nhiệt cá tươi trước kia ít được chú ý, nhưng chúng rất cần thiết trong kế hoạch HACCP để xác định giới hạn tối hạn.

d. Lượng nước đá tiêu thụ

Lượng nước đá tiêu thụ bị ảnh hưởng bởi các yếu tố:

- Lượng nước đá cũng bị tan chảy theo bởi nhiệt độ môi trường không khí xung quanh. Vì vậy có lượng nước đá rất lớn bị mất đi khi nhiệt độ môi trường xung quanh cao, trừ khi cá và nước đá được bảo vệ bằng lớp vật liệu cách nhiệt với môi trường bên ngoài.

- Phương pháp bảo quản cá trong nước đá
- Thời gian cần để bảo quản lạnh cá
- Phương pháp để cá được làm lạnh xuống nhanh

Tuy nhiên, có thể tính lượng nước đá tiêu thụ bằng tổng của hai thành phần: lượng nước đá cần thiết để làm lạnh cá xuống 0°C và lượng nước đá để bù các tổn thất nhiệt qua vách của thùng chứa.

Lượng nước đá cần thiết để làm lạnh cá đến 0°C

Về lý thuyết, lượng đá cần thiết để làm lạnh cá từ nhiệt độ T_f xuống 0°C có thể được tính toán dễ dàng từ phương trình cân bằng năng lượng sau:

$$L \cdot m_i = m_f \cdot C_{pf} \cdot (T_f - 0) \quad (3.a)$$

Trong đó:

- L : ẩn nhiệt nóng chảy của nước đá (80 kcal/kg)
- m_i : khối lượng nước đá bị tan ra (kg)
- m_f : khối lượng cá được làm lạnh (kg)
- C_{pf} : nhiệt dung riêng của cá (kcal/kg. $^{\circ}\text{C}$)

Từ (3.a) ta có: $m_i = m_f \cdot C_{pf} \cdot T_f / L \quad (3.b)$

Nhiệt dung riêng của cá gầy vào khoảng 0,8 (kcal/kg. $^{\circ}\text{C}$), điều này có nghĩa là một mức xấp xỉ có thể được tính theo phương trình sau:

$$m_i = m_f \cdot T_f / 100 \quad (3.c)$$

Đây là công thức rất tiện lợi, dễ nhớ và cho phép nhanh chóng ước tính được lượng nước đá cần thiết để làm lạnh cá xuống 0°C .

Cá béo có nhiệt dung riêng thấp hơn so với cá gầy, do đó theo lý thuyết, lượng nước đá cần dùng cho mỗi kg cá béo ít hơn cho mỗi kg cá gầy. Tuy nhiên vì mục đích an toàn vệ sinh nên tính cho cá béo giống như cá gầy. Có thể xác định chính xác hơn về giá trị nhiệt dung riêng, nhưng chúng ít làm thay đổi kết quả tính toán.

Tuy nhiên, lý do chính cần sử dụng nhiều nước đá là do có sự hao hụt. Có những hao hụt do đá ướt và đá bị rơi vãi trong quá trình xử lý cá, nhưng hao hụt quan trọng nhất là do sự tổn thất nhiệt.

Lượng nước đá cần để bù tổn thất nhiệt

Về nguyên tắc sự cân bằng năng lượng giữa năng lượng mất đi, do nước đá tan để bù lại nhiệt từ bên ngoài thùng chứa có thể được tính theo công thức sau

$$L \cdot (dM_i/dt) = - U \cdot A \cdot (T_e - T_i) \quad (3.d)$$

Trong đó:

- M_i : khối lượng nước đá bị tan ra để bù lại tổn thất nhiệt (kg)
- U : hệ số truyền nhiệt chung ($\text{kcal/h.m}^2.\text{°C}$)
- A : diện tích bề mặt thùng chứa (m^2)
- T_e : nhiệt độ môi trường bên ngoài (°C)
- T_i : nhiệt độ của nước đá (thường chọn là 0°C)
- t : thời gian bảo quản (giờ)

Phương trình 3.d có thể lấy tích phân dễ dàng (giả sử T_e là hằng số) và kết quả:

$$M_i = M_{i0} - (U \cdot A \cdot T_e / L) \cdot t \quad (3.e)$$

Có thể ước tính tổn thất nhiệt bằng cách tính U và đo diện tích A . Tuy nhiên, cách tính này ít khi cho kết quả chính xác về lượng nước đá yêu cầu do một số các yếu tố thực tế (thiếu các số liệu đáng tin cậy về chất liệu của thùng chứa và điều kiện của quá trình trao đổi nhiệt, thùng chứa không đồng nhất về cấu trúc và hình dạng, ảnh hưởng của nắp và lỗ xả nước, tác dụng bức xạ, kiểu sắp xếp các thùng chứa).

Có thể tính toán lượng nước đá yêu cầu chính xác hơn nếu sử dụng các thử nghiệm về sự tan chảy của nước đá để xác định hệ số truyền nhiệt của dụng cụ chứa trong các điều kiện làm việc thực tế (Boeri và cộng tác viên; 1985 ; Lupin, 1986 a).

Thử nghiệm về sự tan chảy của nước đá có thể tiến hành dễ dàng và không cần có cá. Cho đầy nước đá vào thùng chứa và cân trước khi tiến hành thử nghiệm. Sau những khoảng thời gian nhất định, xả nước đá tan (nếu trước đó chưa xả) và đem thùng đi cân. Việc giảm khối lượng là dấu hiệu của việc nước đá mất đi do tổn thất nhiệt. Hình 3.3 giới thiệu hai thử nghiệm trong các điều kiện thực tế.

Những kết quả thể hiện trên hình 3.3 có thể được nội suy từ kinh nghiệm thông qua phương trình có dạng đường thẳng sau :

$$M_i = M_{i0} - K \cdot t \quad (3.f)$$

So sánh các phương trình 3.e và 3.f, ta có:

$$K = (U_{ef} \cdot A_{ef} \cdot T_e / L) \quad (3.g)$$

- U_{ef} : hệ số truyền nhiệt chung
- A_{ef} : diện tích bề mặt hữu ích

Từ phương trình 3.g ta có :

$$K = K' \cdot T_e \quad (3.h)$$

và cuối cùng có thể xác định được giá trị K' nếu tiến hành thử nghiệm ở các nhiệt độ khác nhau.

Ưu điểm của phương pháp thử nghiệm về sự tan chảy của nước đá là có thể tìm được K thực nghiệm từ độ dốc của những đường thẳng như trong đồ thị 3.3 bằng phương pháp đồ thị hoặc hồi quy (hiện nay có thể tìm được bằng các chương trình phụ trong các máy tính khoa học kiểu bỏ túi). Trong trường hợp những đường thẳng như trong đồ thị hình 3.3, sự tương quan như sau:

Đối với hộp nhựa:

$$M_i = 10,29 - 1,13.t \quad r = - 0,995 \quad (3.i)$$

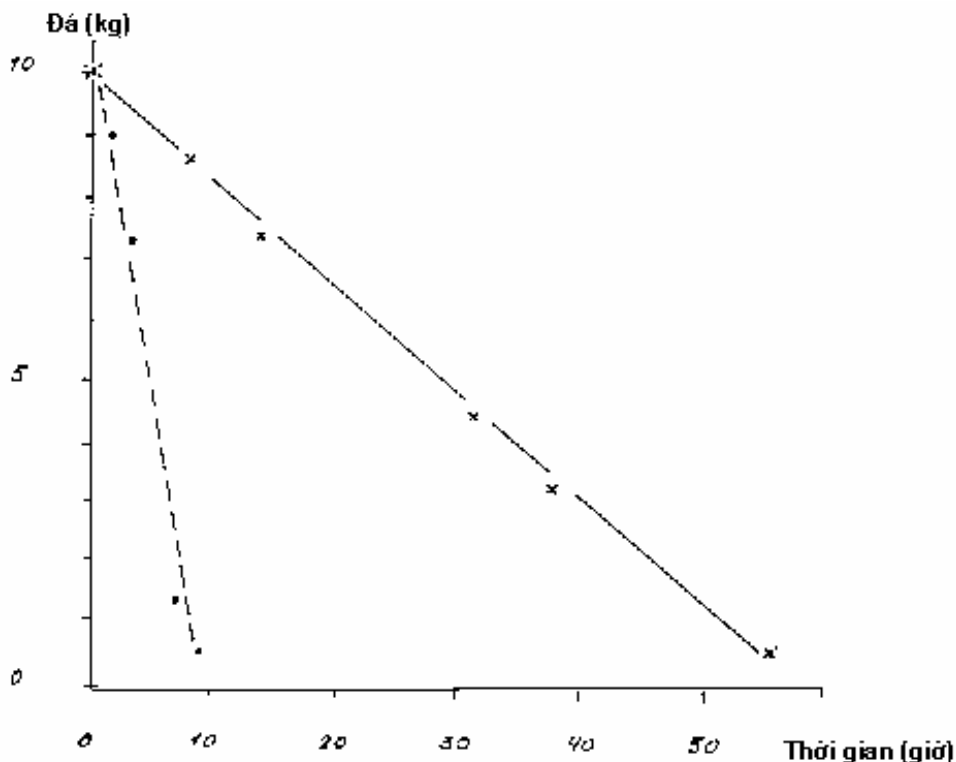
$K = 1.13$ kg nước đá/giờ

Đối với thùng cách nhiệt:

$$M_i = 9,86 - 0,17 \cdot t, \quad r = -0,998 \quad (3.j)$$

$K = 0,17$ kg nước đá/giờ

Trong đó: r là hệ số tương quan hồi quy



Hình 3.3. Các kết quả thử nghiệm về sự tan chảy của nước đá trong điều kiện thực

Trong đó: (O) hộp nhựa tiêu chuẩn (không cách nhiệt) có tổng khối lượng là 40 kg (X) thùng chứa cách nhiệt bằng nhựa (Metabox 70 của Đan Mạch). Cả hai loại được để trong bóng mát, không xếp chồng lên nhau, dùng đá vảy, nhiệt độ bên ngoài trung bình (T_e) là 28°C .

Nguồn: Số liệu có được từ Hội thảo quốc gia FAO/DANIDA về Công nghệ và kiểm soát chất lượng cá, Bissau, Guinea-Bissau, tháng 3/1986.

Từ phương trình 3.i và 3.7.j cho thấy lượng nước đá tiêu thụ do tổn thất nhiệt trong những điều kiện này đối với hộp nhựa sẽ lớn gấp 6,6 lần so với thùng cách nhiệt. Rõ ràng rằng trong điều kiện khí hậu nhiệt đới, thực tế không thể xử lý cá một cách đúng đắn bằng nước đá khi chỉ sử dụng các hộp không cách nhiệt, do vậy cần phải sử dụng các thùng cách nhiệt, ngay cả khi có thêm các hệ thống thiết bị lạnh.

Tổng lượng nước đá cần thiết là tổng của m_i (phương trình 3.b và 3.c) và M_i (theo phương trình 3.f) khi đã ước tính được t (là thời gian cá được bảo quản lạnh cá trong hộp hoặc thùng chứa ở mỗi trường hợp cụ thể).

Mặc dù có thể tính toán lượng nước đá cần là bao nhiêu để làm lạnh cá trước khi giữ lạnh, sự tính toán này rất phức tạp và không mang lại tính thực tế. Theo kinh nghiệm thực tế cho thấy, khi làm lạnh cá nhiệt đới, tỉ lệ làm lạnh ít nhất là 1 phần nước đá, 1 phần cá (tỉ lệ 1:1). Nước đá nên được bổ sung càng nhiều càng tốt. Chế độ ướp lạnh cá tốt khi ở cuối giai đoạn vận chuyển, trước khi đem chế biến cá vẫn còn lạnh và vẫn còn một ít nước đá hiện diện.

Tuy nhiên, có một số trường hợp rất khó có thể làm lạnh trực tiếp với nước đá. Cá khi đánh bắt không được bảo quản lạnh ngay sẽ có sự thay đổi chất lượng rất lớn trong thời gian ngắn. Khi làm lạnh cá trong nước biển có chứa 3-3,5% muối, điểm lạnh đông đạt được khoảng -2°C .

Làm lạnh bằng nước biển là nước biển được làm lạnh xuống bởi hỗn hợp nước đá với nước biển. Cho mọi hệ thống, tỉ lệ cá và nước biển là từ 3:1 đến 4:1

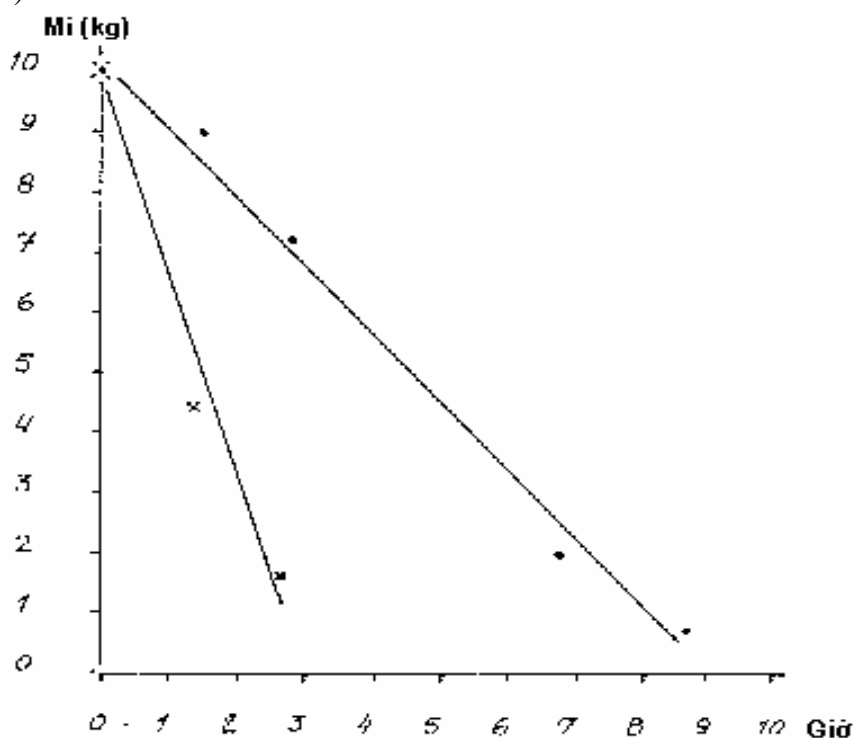
Quá trình làm lạnh hoặc lạnh đông trong nước biển có thể nhanh hơn quá trình làm lạnh trong nước đá tan chảy bởi vì có sự tiếp xúc mạnh giữa cá và môi trường làm lạnh. Tuy nhiên, trong thực tế quá trình làm lạnh sẽ không luôn luôn xảy ra nhanh bởi vì có sự giới hạn truyền nhiệt trong hệ thống làm lạnh.

Làm lạnh trong nước biển với tỉ lệ 1:4, nhưng hàm lượng muối trong cá không được vượt quá 1% tính theo trọng lượng. Tuy nhiên, nồng độ muối 1% trong cá đôi khi không được chấp nhận trong nhiều dạng sản phẩm cá (cá tươi, cá lạnh đông, cá dùng trong các bữa ăn). Trong các trường hợp khác, nồng độ muối 1% trong cá vẫn được chấp nhận (cá đóng hộp, cá sấy và xông khói).

Ngoài ra, lượng nước đá tiêu thụ còn bị ảnh hưởng bởi các yếu tố:

- Nguyên liệu được xử lý trong mát hay dưới ánh nắng mặt trời

Một điều quan trọng, đặc biệt ở các nước vùng nhiệt đới, là lượng nước đá tiêu thụ tăng lên khi các hộp và thùng chứa được đặt dưới ánh nắng mặt trời. Hình 3.4 biểu diễn kết quả các thử nghiệm về sự tan chảy của nước đá đã tiến hành với một hộp chứa đồ trong bóng mát và một hộp chứa tương tự đặt dưới ánh nắng mặt trời (hai hộp có cùng màu sắc).



Hình 3.4. Kết quả các thử nghiệm về sự tan chảy của nước đá dưới các điều kiện thực

Trong đó: (O) Hộp nhựa đặt trong bóng mát, (x) hộp nhựa để ngoài nắng. Các hộp nhựa đều có khối lượng chứa là 40 kg, màu đỏ, không xếp chồng lên nhau, dùng đá vảy, và nhiệt độ trung bình bên ngoài (nhiệt độ bầu khô) là 28°C .

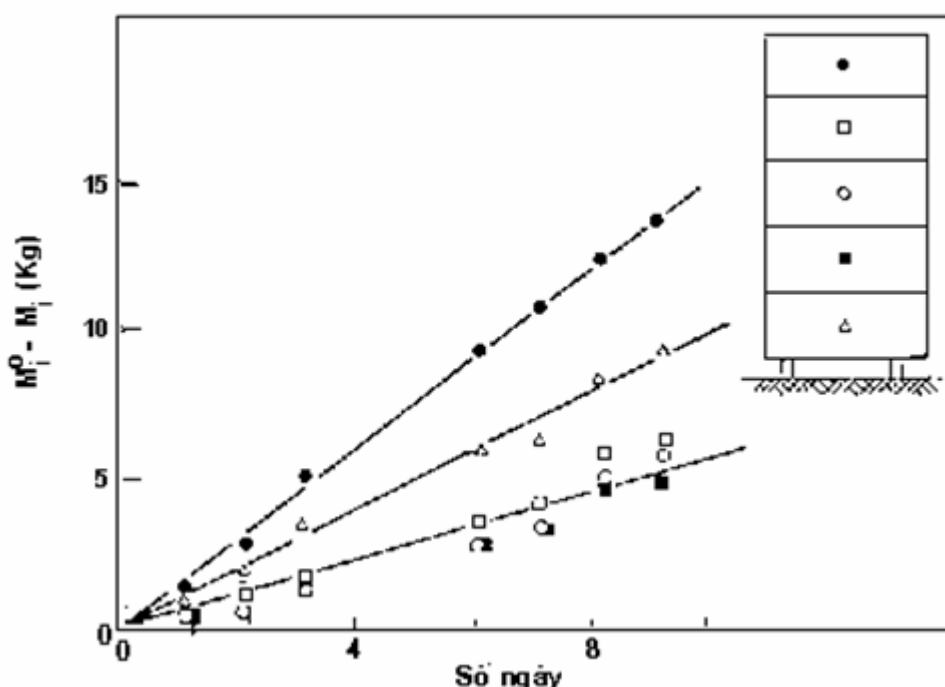
Nguồn: Số liệu thu được từ Hội thảo quốc gia FAO/DANIDA về Công nghệ và Quản lý chất lượng cá, Bissau, Guinea-Bissau, tháng 3 năm 1986.

Các hộp nhựa đặt trong bóng mát giống như các hộp nhựa trong đồ thị ở hình 3.3 (xem phương trình 3.i). Phương trình hồi quy đối với hộp đặt ngoài nắng như sau:

$$M_i = 9,62 - 3,126 \cdot t \quad (3.k)$$

Qua phương trình cho thấy, với loại hộp này thì lượng nước đã tiêu thụ khi để hộp ngoài nắng sẽ là 2,75 lần so với khi để trong bóng mát (3,126/1,13). Sự khác biệt lớn này là do tác dụng của bức xạ nhiệt. Tùy theo bề mặt, loại vật liệu, màu sắc của bề mặt và sự bức xạ của mặt trời, nhiệt độ bề mặt do bức xạ có thể sẽ cao hơn nhiều so với nhiệt độ bầu khô. Đo trực tiếp nhiệt độ bề mặt của các hộp và thùng chứa trong các điều kiện thực tế ở những nước nhiệt đới cho thấy nhiệt độ do bức xạ bề mặt có thể đạt tới 70°C.

- Cách xếp các chồng hộp và thùng chứa



Hình 3.5. Kết quả các thử nghiệm về sự tan chảy của nước đá khi bảo quản trong một chồng các hộp nhựa xếp lên nhau.

Nguồn: Boeri và cộng tác viên, 1985.

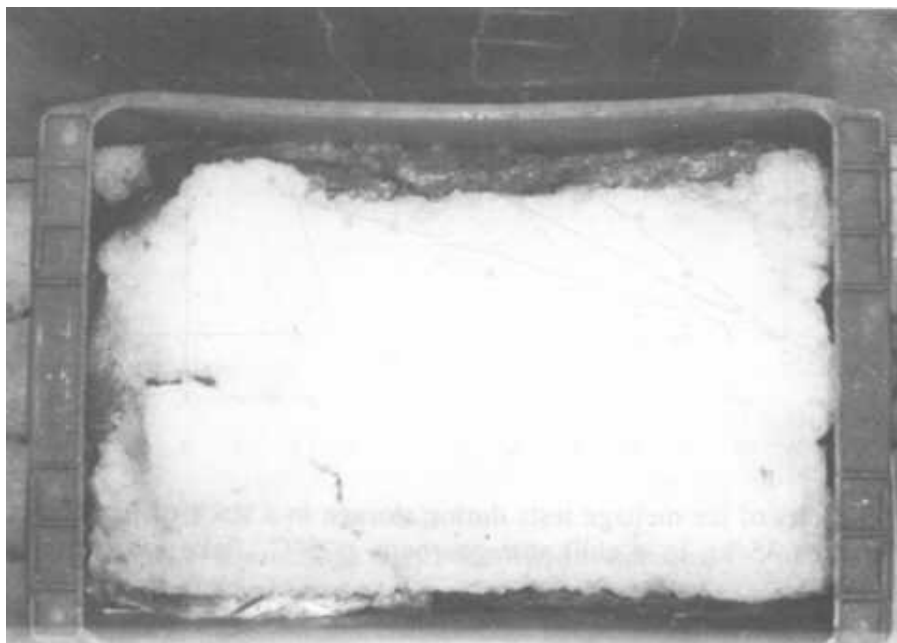
Hình 3.5 biểu diễn kết quả các thử nghiệm về sự tan chảy của nước đá khi bảo quản trong một chồng hộp nhựa xếp lên nhau. Hộp nhựa có sức chứa 35 kg đặt trong phòng lạnh nhiệt độ 5°C, dùng đá vảy.

Trong một chồng hộp hoặc thùng, không phải tất cả chúng đều tiêu thụ một lượng nước đá như nhau. Hình 3.5 cho kết quả các thử nghiệm nước đá tan được tiến hành cho một chồng các hộp. Các hộp và thùng phía trên đỉnh sẽ tiêu tốn nhiều nước đá hơn các hộp và thùng ở dưới đáy và các hộp và thùng ở giữa lại còn tiêu thụ ít hơn.

- Lượng nước đá cho vào ở vách hộp và thùng chứa

Cần nhớ rằng nước đá sẽ không tan đồng đều bên trong các hộp hoặc thùng mà quá trình tan sẽ phụ thuộc vào sự chênh lệch nhiệt độ giữa nhiệt độ môi trường bên

ngoài và nhiệt độ bên trong hộp/thùng. Trong hình 3.6, một hộp nhựa kiểu thương mại có chứa cá tuyết mecluc ướp lạnh cho thấy có sự thiếu hụt nước đá ở các vách do những chênh lệch nhiệt độ tại các vách hộp.



Hình 3.6. Hộp nhựa kiểu thương mại với cá tuyết mecluc (*M. hubbsi*) được ướp lạnh cho thấy các ảnh hưởng của sự thiếu hụt nước đá ở các vách hộp.

3.2.2. Thời hạn sử dụng của cá bảo quản lạnh

Thời gian bảo quản cá làm lạnh thay đổi tùy theo loài. Cá được đánh bắt trong vùng nhiệt đới và một thời gian sau mới ướp đá sẽ có thời gian bảo quản ngắn hơn cá của cùng một loài được đánh bắt trong nước lạnh. Tốc độ ươn hỏng tương đối ở các nhiệt độ khác nhau thường được sử dụng để ước tính sự thay đổi chất lượng của cá ở nhiệt độ được biết trước. Tuy nhiên, điều này chỉ ứng dụng với cá bảo quản ở nhiệt độ trên 0°C.

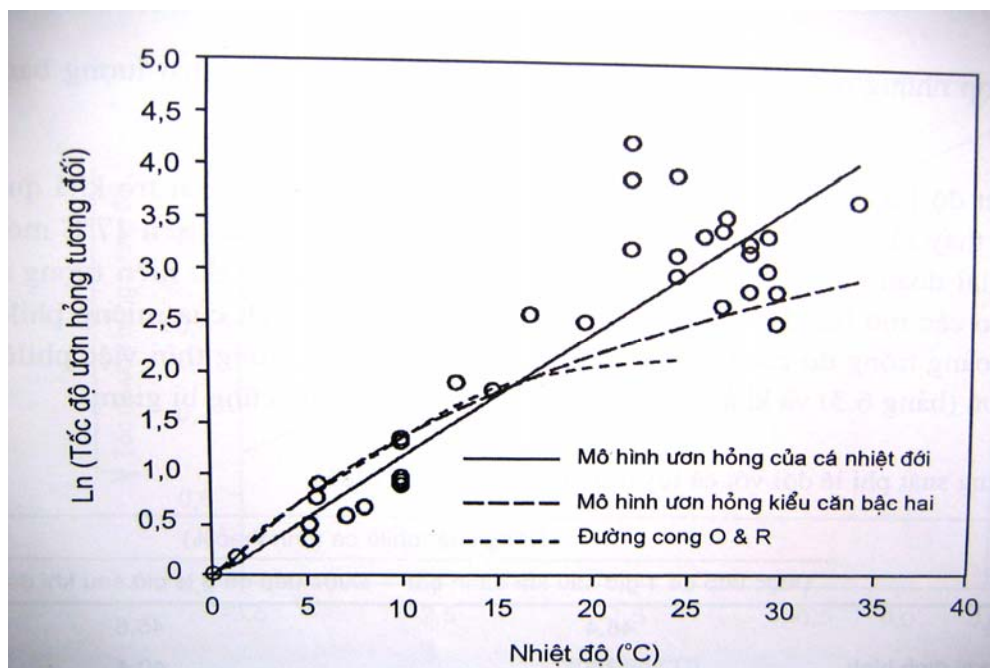
Hoạt động của vi sinh vật là nguyên nhân chủ yếu làm cho các sản phẩm cá tươi bị ươn hỏng. Vì vậy, thời hạn sử dụng các sản phẩm cá tươi sẽ tăng đáng kể khi bảo quản chúng ở nhiệt độ thấp. Ở các nước công nghiệp hoá, việc bảo quản cá tươi bằng nước đá (ở 0°C) rất phổ biến và thời hạn sử dụng của sản phẩm ở các nhiệt độ bảo quản khác nhau (t°C) được biểu diễn thông qua tốc độ ươn hỏng tương đối RRS (relative rate of spoilage- RRS), được xác định bằng công thức (Nixon, 1971).

$$\text{Tốc độ ươn hỏng tương đối tại } t^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Thời gian bảo quản ở } 0^{\circ}\text{C}}{\text{Thời gian bảo quản ở } t^{\circ}\text{C}}$$

Ở điều kiện bình thường, nước đá tan chảy ở 0°C. 0°C là nhiệt độ căn bản được sử dụng để so sánh thời hạn bảo quản cá tươi và các loài hải sản khác nhau. Dựa vào phương trình Arrhenius cho phép chúng ta tính toán mối quan hệ về tốc độ ươn hỏng tương đối của cá và các loài hải sản khác ở nhiệt độ trên 0°C.

Cá nhiệt đới có khả năng chịu nhiệt cao hơn. Mô hình xác định tốc độ ươn hỏng của cá nhiệt đới, với độ nằm trong khoảng 0 - 30°C (Dalgaard và Huss, 1994)

$$\ln (\text{tốc độ ươn hỏng tương đối của cá nhiệt đới}) = 0,12 \cdot t^{\circ}\text{C}$$



Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn chỉ số logarit tự nhiên của tốc độ ươn hỏng tương đối ở các loài cá nhiệt đới theo nhiệt độ bảo quản

Nguồn: Dalgaard và Huss, 1994

Đối với cá ôn đới, tốc độ ươn hỏng tương đối (RRS) được xác định theo phương trình:

$$\text{Tốc độ ươn hỏng tương đối (RRS)} = (1 + 0,1 \cdot T)^2$$

Reference: 0°C

Ví dụ: Cá tuyết: Thời hạn bảo quản ở 0°C = 12 ngày

$$\text{Thời gian bảo quản ở } 4^{\circ}\text{C} = 12/\text{RRS} = 12/1,96 = 6,12 \text{ ngày}$$

$$\text{Với RRS} = [1 + (0,1 \cdot 4)]^2 = 1,96$$

Ở đây: T là nhiệt độ của cá đo bằng độ C

Do các mô hình nhiệt độ được xây dựng dựa trên khái niệm về tốc độ ươn hỏng tương đối, chưa xem xét đến yếu tố chất lượng ban đầu của sản phẩm nên việc dự báo thời hạn sử dụng chưa thật chính xác đối với các sản phẩm có chất lượng ban đầu khác nhau. Tuy nhiên, Spencer và Baines (1964) cho rằng vẫn có thể dự báo được ảnh hưởng của cả hai yếu tố là chất lượng ban đầu của sản phẩm và nhiệt độ bảo quản. Ở nhiệt độ bảo quản không đổi, điểm số để đánh giá chất lượng sẽ thay đổi một cách tuyến tính kể từ giá trị ban đầu đến giá trị cuối cùng khi sản phẩm không còn được chấp nhận nữa. Đã xác định được thời hạn sử dụng tại một nhiệt độ và mức chất lượng ban đầu biết trước, sau đó cũng có thể xác định được thời hạn sử dụng tại các nhiệt độ bảo quản khác dựa vào mô hình ươn hỏng theo nhiệt độ.

$$\text{Thời hạn sử dụng} = \frac{\text{Điểm chất lượng tại thời điểm cuối} - \text{điểm chất lượng ban đầu}}{\text{Tốc độ hư hỏng ở điều kiện bảo quản thực tế}}$$

Thời hạn bảo quản cá có thể khác nhau thay đổi tùy theo loài cá nước ngọt và nước mặn, vùng khí hậu (nhiệt đới, ôn đới) cho trong bảng 3.2.

Bảng 3.2 Thời hạn sử dụng của các loài cá khác nhau được đánh bắt từ vùng biển nhiệt đới và ôn đới.

Nguồn: Trích từ số liệu đã được công bố bởi Lima dos Santos (1981); Poulter và cộng sự (1981) và Gram (1989).

Loài cá		Loại cá	Thời hạn sử dụng (ngày)	
			Ôn đới	Nhiệt đới
Các loài cá nước mặn			2 - 24	6 - 35
	Cá tuyết, haddock	Nạc	9- 15	
	Whiting	Nạc	7- 9	
	Cá mecluc	Nạc		10 - 31
	Cá vền	Nạc / ít mỡ		8 - 22
	Cá nạng	Nạc		10 - 28
	Cá hanh	Nạc		6 - 28
	Cá mú	Nạc		16 - 19
	Cá trê	Nạc		8 - 21
	Pandora	Nạc		16 - 35
	Jobfish	Nạc		21- 26
	Cá nẫu	Nạc / ít mỡ		21 - 24
	Cá đuôi	Phẳng (dẹp)	7 - 21	21
	Cá bơn	Phẳng (dẹp)	7 - 18	
	Cá bơn		21 - 24	
	Cá bơn		4 - 19	14 - 18
	Cá thu ¹⁾	Hàm lượng chất béo cao / thấp	2 - 6	
	Cá trích mùa hè	Rất béo	7 - 12	
	Cá trích mùa đông	ít béo	3 - 8	9 - 16
	Cá sardin	Rất béo	9 - 17	6 - 40
Các loài cá nước ngọt				
	Cá trê	Nạc	12 - 13	15 - 27
	Cá hồi	ít béo	9 - 11	16 - 24
	Cá vược	Nạc / ít béo	8 - 17	13 - 32
	Cá rô phi	Nạc		10 - 27
	Cá mối	Nạc		12 - 26
	Cá chép	Nạc / ít béo		16 - 21
	Cá phôi	Nạc / ít béo		11 - 25
	<i>Haplochromi</i> <i>S</i>	Nạc		6
	Shad	Béo vừa		25
	Corvina	Béo vừa		30
	Bagré	Béo vừa		25
	Chincuna	Béo		40
	Pacu	Béo		40

1) Hàm lượng chất béo và thời hạn sử dụng thay đổi theo mùa

Từ kết quả trên cho thấy:

- Thời gian bảo quản lạnh của cá nước ngọt dài hơn các loài cá biển
- Thời gian bảo quản lạnh cá vùng nhiệt đới dài hơn các loài cá vùng ôn đới hoặc hàn đới

- Thời gian bảo quản lạnh cá gầy dài hơn các loài cá béo

Lý thuyết giải thích về thời gian bảo quản khác nhau ở các loài cá khác nhau và các vùng khí hậu khác nhau như sau:

- Cá nước ngọt có thể trong phần thịt của nó có chứa chất kháng khuẩn đặc biệt mà không tìm thấy ở cá biển, chính chất kháng khuẩn này ngăn cản sự ươn hỏng lan truyền vào phần thịt do bởi hoạt động của vi sinh vật gây ươn hỏng. Cộng thêm vào đó, hầu như cá nước ngọt không có chứa trimethylamin oxide (TMAO), chất này có nhiều trong các loài cá nước mặn. Ở cá nước mặn TMAO bị phân cắt sau khi chết tạo thành trimethylamin làm biến màu, mùi vị của sản phẩm, làm cho sản phẩm có mùi amoniac. Cá nước ngọt không tạo ra sản phẩm có mùi amoniac trong quá trình bảo quản với nước đá. Vì vậy chất lượng có thể tốt hơn cá nước mặn sau cùng thời gian bảo quản.

- Sự khác nhau giữa các loài cá sống ở vùng nhiệt đới và ôn đới trong suốt quá trình bảo quản được giải thích dựa vào nhiệt độ môi trường cá đang sống. Hệ vi sinh vật và enzym của loài cá sống trong vùng khí hậu ôn đới thích ứng hiệu quả với nhiệt độ thấp hơn so với cá sống trong vùng nhiệt đới. Enzym và vi khuẩn tạo mùi hoạt động thấp ở nhiệt độ nước đá tan chảy (0°C). Hoạt động này sẽ tăng ở cá nhiệt đới. Điều đó kết luận rằng sự thay đổi nhiệt độ trong phạm vi rộng sẽ gây ra nhiều biến đổi bởi enzym và vi khuẩn với loài cá nhiệt đới và sẽ kéo dài thời gian bảo quản.

3. Cá béo thường có thời hạn bảo quản ngắn hơn cá gầy do các chất béo trong cá chứa nhiều acid béo chưa bão hòa, dễ bị oxy hóa tạo ra mùi vị ôi khét cho sản phẩm. Ngoài ra, da cá béo sống ngoài khơi thường rất mỏng và điều này có thể góp phần làm tăng tốc độ ươn hỏng. Vì da mỏng nên các enzym và vi khuẩn xâm nhập vào trong nhanh hơn.

3.3. Dùng hóa chất

- Không độc với người sử dụng.
- Không có mùi lạ.
- Không làm biến màu, mùi nguyên liệu.
- Tính chất hóa học: phải ổn định, dễ hòa tan trong nước.
- Có hiệu lực sát trùng mạnh.
- Không làm mục dụng cụ bảo quản.

Những hóa chất có thể sử dụng được để bảo quản nguyên liệu thủy sản

- Loại muối vô cơ: NaCl, hypochlorid, NaNO₂, NaNO₃.
- Loại acid: acid acetic, acid lactic, acid sorbic.
- Các chất khác: formaldehyde, natri benzoat, acid salisilic.

Hiện nay rất ít sử dụng hóa chất để bảo quản.

3.4. Bảo quản trong bao gói có điều chỉnh khí quyển

Với phương pháp này, lượng và thành phần khí sử dụng thay đổi trong suốt quá trình bảo quản trong bao bì được hàn kín hay không kín.

3.4.1. Khí sử dụng trong bảo quản bằng phương pháp MAP (Modified Atmosphere Packaging)

Khí thường sử dụng trong kỹ thuật bảo quản này là N_2 , O_2 và CO_2 . Quan trọng nhất là khí CO_2 .

* *Nitrogen (N_2)*

Khí N_2 có ảnh hưởng đến sự phát triển của vi sinh vật. Thay thế không khí bên trong bao bì bằng khí N_2 nhằm ức chế sự phát triển của vi sinh vật gây hư hỏng sản phẩm. Bất lợi chính của việc sử dụng nitơ riêng lẻ là tạo ra mùi vị xấu cho sản phẩm.

* *Oxy (O_2)*

Oxy được sử dụng trong hỗn hợp khí trước hết là để ngăn chặn sự mất màu đỏ của mô cơ. Ở nồng độ $> 5\%$, oxymyoglobin được hình thành từ myoglobin, tạo cho mô cơ có màu đỏ sáng và ức chế sự biến đổi không thuận nghịch của myoglobin thành metmyoglobin. Sử dụng nồng độ $O_2 > 50\%$, cải thiện được mùi vị tươi của sản phẩm bao gói.

* *CO_2*

Vi sinh vật cần CO_2 cho quá trình tự trao đổi chất của chúng. Ở nồng độ CO_2 cao ($> 10\%$) vi sinh vật bị ức chế. Khả năng ức chế vi sinh vật phụ thuộc vào loài vi sinh vật, nồng độ CO_2 , nhiệt độ bảo quản, độ hoạt động của nước trong sản phẩm. Thay thế O_2 bằng CO_2 trong bao gói bảo quản sẽ ức chế được sự phát triển của vi sinh vật hiếu khí. Một số nghiên cứu cho thấy rằng khả năng kháng vi sinh vật của CO_2 chủ yếu phụ thuộc vào sự tác động qua màng tế bào. Các ý kiến khác cho rằng tiến trình tác động lên màng tế bào chỉ bị ức chế và cấu trúc màng tế bào không bị phá hủy nghiêm trọng. CO_2 có ảnh hưởng trực tiếp đến hệ enzym vì vậy có tác dụng ức chế sự phát triển của vi sinh vật.

3.4.2. Vi sinh vật trong bảo quản bằng phương pháp MAP

Một trong những tác dụng quan trọng nhất của việc ứng dụng phương pháp MAP trong bảo quản cá và các loài thủy sản khác là ức chế sự hư hỏng do vi sinh vật. Vì vậy sẽ kéo dài thời gian bảo quản..

Hoạt động kháng lại vi sinh vật của CO_2 phụ thuộc vào hoạt động của pha khởi đầu và dạng ban đầu của vi sinh vật. Kéo dài giai đoạn đầu (lag phase) là vấn đề rất quan trọng nhằm ức chế cơ chế hoạt động của vi sinh vật. Giảm tốc phát triển sau pha khởi đầu có tác dụng kéo dài thời gian bảo quản. Giảm nhiệt độ sẽ làm giảm tốc độ phát triển của vi sinh vật.

CO_2 có tác dụng chính trong việc ức chế vi khuẩn gram âm. Đây là loại vi khuẩn gây hư hỏng ở nhiệt độ thấp. Ngược lại vi khuẩn gram dương ít bị ức chế và vi khuẩn lactic ít nhạy cảm nhất. Nấm mốc và nấm men cũng bị ức chế.

Mối nguy của sự phát triển của vi khuẩn gây bệnh trong MAP được giảm đến mức thấp nhất nếu dây chuyền chế biến được kiểm soát cẩn thận trong điều kiện lạnh. Với lý do này, kiểm tra nhiệt độ trong suốt quá trình bảo quản, phân phối và tiêu thụ là vấn đề rất quan trọng. Với sự hiện diện của CO_2 , sự phát triển của *Staphylococcus aureus*, *Salmonella* and *Listeria* bị ức chế ở nhiệt độ thấp, nhưng ở nhiệt độ cao, sự phát triển có thể xảy ra. Bào tử *Clostridium botulinum* phát triển ở áp lực $CO_2 < 1$ atm. Ở áp lực $CO_2 > 1$ atm ức chế sự hình thành bào tử và sản sinh độc tố. Áp suất cao cũng tiêu diệt tế bào sinh dưỡng. Nhóm vi sinh vật đặc biệt được chú ý là vi sinh vật chịu lạnh *Clostridium botulinum* nhóm B và đặc biệt là nhóm E (trong cá). Loại vi khuẩn

yếm khí này có thể phát triển và sinh độc tố ở nhiệt độ $> 3,3^{\circ}\text{C}$. Điều này chỉ ra rằng độc tố có thể hình thành ở 10°C trước khi sự uơng hổng xuất hiện.

3.4.3. Ứng dụng MAP trong bảo quản cá và các loài thủy sản khác

Thành phần hỗn hợp khí sẽ thay đổi phụ thuộc vào loại cá cá béo hay cá gầy.

Cá gầy có thể bảo quản trong bao gói có chứa 65% CO_2 , 25% N_2 và 10% O_2 . Tuy nhiên, cá béo không thể bao gói trong hỗn hợp khí có chứa O_2 bởi vì phần chất béo của cá rất nhạy cảm với O_2 , chúng sẽ bị oxy hóa tạo ra các gốc tự do. Với cá loại này nên bảo quản trong bao gói với hỗn hợp khí chứa 60% CO_2 và 40% N_2 .

Cá bảo quản trong môi trường khí quyển điều chỉnh có thể kéo dài thời gian bảo quản lên đến 50%, khi nhiệt độ bảo quản thấp.

Tuy nhiên, CO_2 hòa tan nhiều trong chất béo và nước hơn N_2 . Tốc độ hòa tan tăng khi nhiệt độ giảm. Các yếu tố này làm giảm áp suất trong bao gói, kết quả làm cho bao gói bị hư hỏng (collapse).

Sự hòa tan CO_2 trên bề mặt mô cơ cá làm giảm pH sản phẩm, dẫn đến làm cho khả năng giữ nước của protein giảm.

Ứng dụng MAP trong bảo quản các loài nhuyễn thể có tác dụng ức chế sự tạo thành các đốm đen trên vỏ, khi nhiệt độ bảo quản từ $5 - 10^{\circ}\text{C}$.

3.4.4. Một số nhân tố quan trọng cần chú ý khi sử dụng MAP

- Chỉ sử dụng cho cá tươi
- Đảm bảo nhiệt độ cá dưới 2°C trước khi bao gói
- Bao gói trong điều kiện lạnh và vận chuyển sản phẩm đã đóng gói đến kho bảo quản lạnh ($< 2^{\circ}\text{C}$) càng nhanh càng tốt sau khi bao gói.
- Kiểm tra hỗn hợp khí sử dụng trong bao gói có phù hợp không: 65% CO_2 + 25% N_2 + 10% O_2 (cá gầy); 60% CO_2 + 40% N_2 (cá béo)
- Kiểm tra hỗn hợp khí thường xuyên
- Cần phải giữ nhiệt độ sản phẩm từ $0-2^{\circ}\text{C}$ trong suốt quá trình vận chuyển và phân phối.
- Kiểm tra nhiệt độ sản phẩm thường xuyên, phải dao động trong khoảng từ $0-2^{\circ}\text{C}$ khi đến kho bảo quản.
- Khi bảo quản trong kho lạnh ($0-2^{\circ}\text{C}$) cần theo dõi nhiệt độ thường xuyên để đảm bảo nhiệt độ được giữ trong phạm vi này
- Đảm bảo thời gian bảo quản như ghi trên nhãn

Chương IV. KỸ THUẬT LẠNH ĐÔNG THỦY SẢN

4.1. Lạnh đông

4.1.1. Mục đích của quá trình lạnh đông

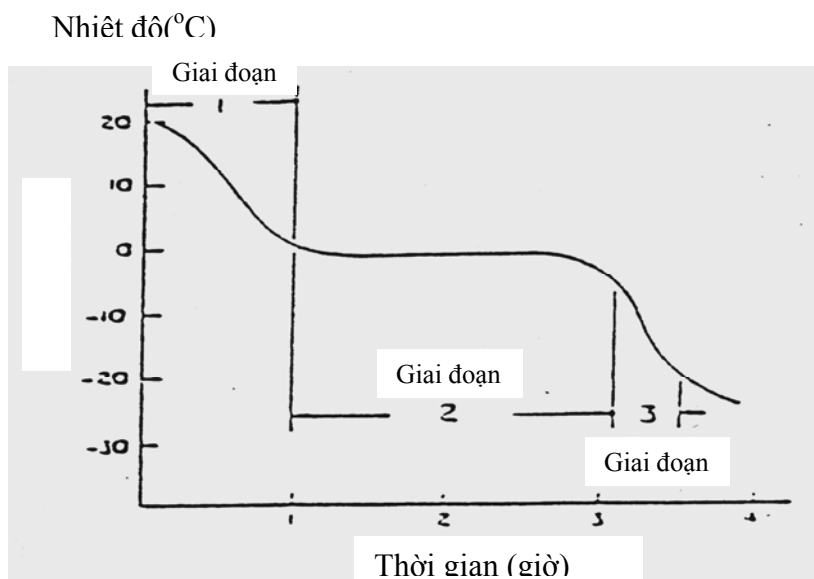
Mục đích của quá trình lạnh đông thủy sản là hạ nhiệt độ xuống thấp. Vì vậy làm chậm lại sự hư hỏng và sản phẩm được tan giá sau thời gian bảo quản lạnh đông hầu như không bị thay đổi tính chất ban đầu của nguyên liệu tươi.

Bảo quản lạnh và lạnh đông thường được áp dụng khi thủy sản xuất khẩu. Thủy sản lạnh đông xuất khẩu thường rất quan trọng với các nước đang phát triển do giá thành sản phẩm cao như tôm lạnh đông, mang lại thu nhập có giá trị cao so với các loại sản phẩm thực phẩm khác tiêu thụ nội địa.

4.1.2. Tiến trình lạnh đông

Thủy sản chiếm khoảng 75% trọng lượng nước. Lạnh đông là tiến trình chuyển đổi hầu hết lượng nước trong cá thành nước đá. Nước trong thủy sản là dạng chất hòa tan và dạng keo. Điểm lạnh đông hạ xuống dưới 0°C . Điểm lạnh đông phụ thuộc vào nồng độ chất hòa tan trong dung dịch. Điểm lạnh đông tiêu biểu của thủy sản là -1°C đến -2°C . Trong suốt quá trình lạnh đông, nước dần dần chuyển đổi thành nước đá, nồng độ muối hữu cơ và vô cơ hòa tan tăng lên, điểm lạnh đông tiếp tục hạ thấp. Ngay cả ở nhiệt độ -25°C , chỉ có 90 đến 95% nước thực sự đóng băng. Lượng nước này không bao gồm nước liên kết (nghĩa là nước liên kết hóa học với những phần tử đặc biệt như carbonyl, nhóm amino của protein và liên kết hydro). Vì vậy không bao giờ có điểm lạnh đông cố định. Tuy nhiên, phần lớn nước (khoảng 75-80%) được đông kết ở nhiệt độ -1°C và -5°C . Khoảng nhiệt độ này được gọi là điểm tới hạn hay vùng lạnh đông.

Trong suốt giai đoạn đầu của quá trình làm lạnh, nhiệt độ giảm nhanh xuống dưới điểm lạnh đông của nước (0°C). Khi đó lượng nhiệt yêu cầu tách ra lớn trong giai đoạn 2 để chuyển lượng lớn nước liên kết thành nước đá, sự thay đổi nhiệt độ rất ít và giai đoạn này được gọi là giai đoạn ngưng nhiệt. Có khoảng 3/4 nước được chuyển đổi tạo thành nước đá, nhiệt độ một lần nữa bắt đầu giảm và trong suốt giai đoạn thứ 3 này hầu như lượng nước còn lại đóng băng. Một lượng nhỏ nhiệt đã được tách ra trong suốt giai đoạn 3 này.



Hình 4.1. Nhiệt độ và thời gian lạnh đông thủy sản

Sự ươn hỏng tiếp tục giảm nhanh ở nhiệt độ dưới 0°C . Đây là điểm quan trọng để chuyển nhanh đến điểm tới hạn lạnh đông. Tuy nhiên, quá trình lạnh đông chậm cho kết quả sản phẩm có chất lượng kém và đây là nguyên nhân chính dẫn đến sự phân giải protein.

Khi nhiệt độ của sản phẩm giảm xuống dưới 0°C , dung dịch đầu tiên được làm lạnh xuống nhanh, sau đó dung dịch bắt đầu kết tinh hoặc hình thành kết tủa và tinh thể nước đá hình thành ở giai đoạn 2. Đầu tiên có một ít phân tử, đó là những phân tử nhỏ của chất lơ lửng không hòa tan trong chất lỏng hoặc sự kết hợp ngẫu nhiên của các phân tử nước để tạo thành tinh thể nước đá theo tiêu chuẩn.

Sang giai đoạn 2, các tinh thể lớn dần lên, lượng nhiệt tách ra chậm kết quả làm cho quá trình lạnh đông chậm lại, tinh thể đá hình thành với kích thước lớn hơn và số lượng ít hơn, có thể gây ra sự phá vỡ vách tế bào, kết quả làm mất chất dịch và làm thay đổi cấu trúc của sản phẩm khi tan giá. Ngược lại, lượng nhiệt tách ra nhanh là kết quả của quá trình lạnh đông nhanh, tạo ra số lượng lớn tinh thể nước đá nhỏ. Vì vậy giảm sự hao hụt chất dịch và sự phá vỡ vách tế bào.

Tuy nhiên, vách tế bào của cá được xem như là lớp màng elastic để chống lại sự phá vỡ vách tế bào từ sự hình thành tinh thể nước đá lớn để giảm sự mất dịch khi tan giá cá lạnh đông. Thực tế, phần lớn lượng nước được liên kết trong cấu trúc của protein và sẽ không bị mất đi do sự rò rỉ khi tan giá. Lượng nước liên kết này có thể được xác định khi ép mô cơ cá tươi bằng tay và không thấy có chất lỏng thoát ra.

Tuy nhiên, sự tan giá của bất kỳ loại sản phẩm cá nào cũng có sự mất chất dịch từ phần thịt cá, được giải thích thông qua sự phân giải protein trong suốt tiến trình lạnh đông gây nên sự biến đổi protein làm mất khả năng liên kết nước. Sự phân giải protein dựa trên nồng độ enzyme (và các thành phần khác) và nhiệt độ. Sự gia tăng nồng độ enzyme làm gia tăng tốc độ phân giải. Sự phân giải này sẽ giảm khi nhiệt độ hạ thấp. Dĩ nhiên, khi nhiệt độ hạ thấp, một lượng nước lớn sẽ chuyển thành nước đá và nồng độ của enzyme trong dung dịch tăng lên. Vì vậy dưới điểm lạnh đông của nước, nồng độ và nhiệt độ có mối quan hệ rất gần nhau.

Khoảng nhiệt độ tối ưu cho quá trình phân giải protein từ -1°C đến -2°C . Vì vậy để giảm sự rò rỉ chất dịch khi tan giá đến mức thấp nhất, thời gian để nhiệt độ sản phẩm nằm trong khoảng nhiệt độ này trong suốt quá trình lạnh đông phải càng ngắn càng tốt. Sự phân giải protein dẫn đến sự mất nước trong suốt quá trình bảo quản lạnh đông.

Lạnh đông nhanh là dạng phổ biến, được ứng dụng rộng rãi trong hầu hết các tiến trình lạnh đông thực phẩm. Trong lạnh đông nhanh có khái niệm lạnh đông IQF hay còn gọi là lạnh đông rời. Lạnh đông nhanh rất khó để xác định. Mặc dù ở Anh đã có đề nghị rằng tất cả các loài cá nên giảm nhiệt độ từ 0°C đến -5°C trong 2 giờ hoặc ít hơn. Tuy nhiên, 2 giờ vẫn bị xem là thời gian quá dài cho các sản phẩm.

Như đã chỉ ra ở trên, sự hạ thấp nhiệt độ làm giảm tốc độ phản ứng. Hơn thế nữa, khi lượng nước trong cá đông đặc nó sẽ trở nên dạng liên kết. Vì vậy giảm độ hoạt động của nước (a_w) và cũng giảm được sự phát triển của vi khuẩn. Vì vậy có thể nói rằng tiến trình lạnh đông trong bảo quản cá là sự kết hợp của sự giảm nhiệt độ và hạ thấp độ hoạt động của nước.

4.1.3. Các dạng thiết bị lạnh đông

Có 3 phương pháp cơ bản được ứng dụng cho quá trình lạnh đông cá. Việc lựa chọn phương pháp nào sẽ dựa trên giá thành, chức năng và tính khả thi phụ thuộc vào một số nhân tố và loại sản phẩm. 3 phương pháp đó là:

1. Lạnh đông bằng không khí: ở đây không khí lạnh được thổi qua liên tục trên sản phẩm
2. Lạnh đông dạng đĩa hay lạnh đông tiếp xúc: sản phẩm được đặt tiếp xúc với lỗ rỗng đĩa thiết bị lạnh đông bằng kim loại mà ở đó chất lỏng làm lạnh được đưa ngang qua.
3. Lạnh đông dạng phun hoặc ngâm vào dung dịch: sản phẩm được đặt trực tiếp với chất lỏng làm lạnh

Tất cả 3 dạng lạnh đông trên được ứng dụng trong quá trình lạnh đông sản phẩm cả trong nhà máy chế biến và trên tàu đánh bắt.

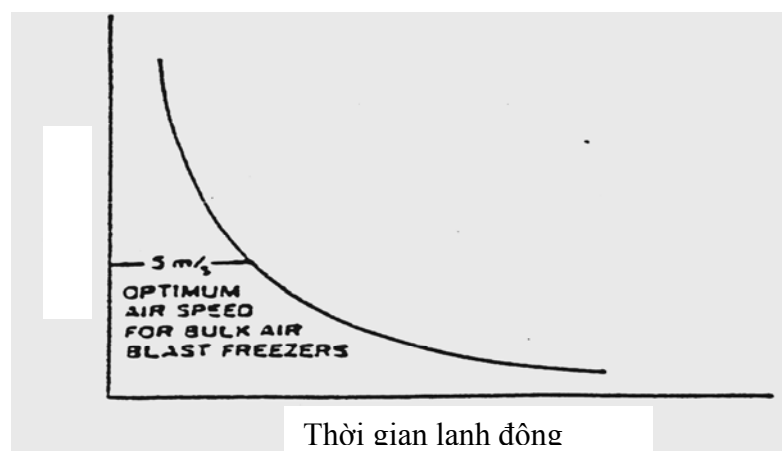
4.1.3.1. Lạnh đông dạng khí thổi (đông gió)

Ưu điểm lớn nhất của thiết bị lạnh đông dạng khí thổi là tính linh hoạt của nó. Nó có thể thích ứng với sự thay đổi hình dạng bất thường của sản phẩm. Khi sản phẩm có hình dạng và kích thước thay đổi trong phạm vi rộng, lạnh đông dạng khí thổi được chọn là tốt nhất. Tuy nhiên, vì tính linh động này mà nó thường gây khó khăn cho người sử dụng vì không thể biết được ứng dụng chính xác của nó. Thiết bị này dễ dàng sử dụng nhưng tính chính xác và hiệu quả không cao.

Sản phẩm có thể lạnh đông trong thời gian thích hợp, tốc độ dòng thổi của không khí nên đạt ở mức cân bằng cao. Để đạt được tốc độ lạnh đông nhất sau khi qua thiết bị lạnh đông, dòng không khí thổi vào yêu cầu phải giống nhau trên mỗi con cá và mỗi bao gói.

Tốc độ không khí thổi 5 m/s thường được áp dụng cho hầu hết các dạng lạnh đông bằng khí thổi.

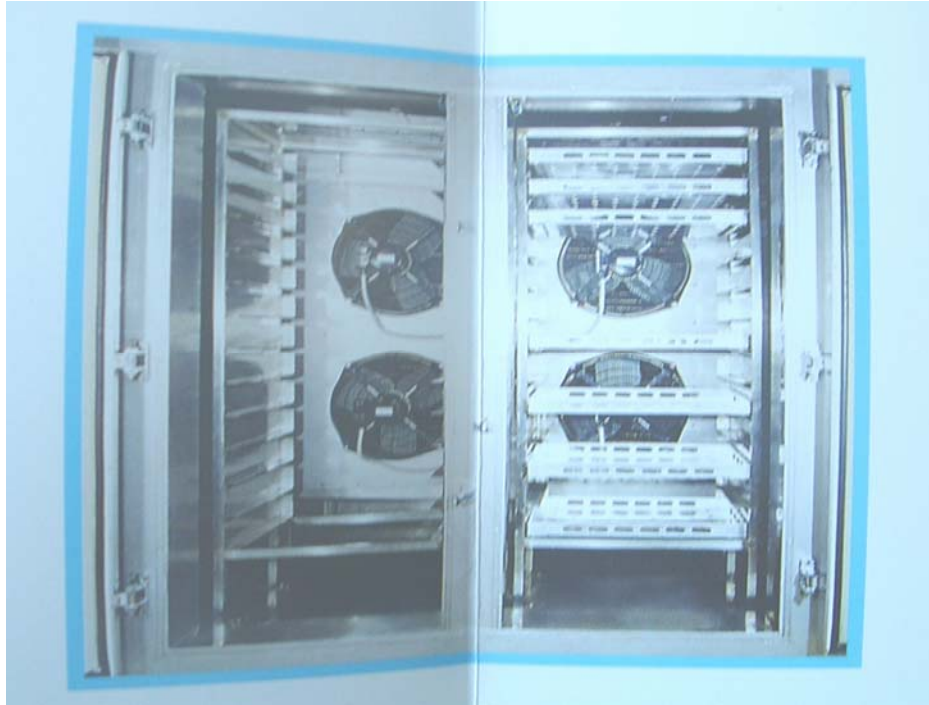
Vận tốc khí thổi (m/s)



Hình 4.2. Mối quan hệ giữa thời gian lạnh đông với tốc độ không khí trong thiết bị lạnh đông bằng khí thổi

Thiết bị lạnh đông khí thổi liên tục có thể điều chỉnh tốc độ khí thổi vào khi vượt quá giá trị cho phép. Tốc độ dòng khí thổi cao, khoảng 10 - 15 m/s có thể mang lại giá trị kinh tế cao cho thiết bị lạnh đông dạng liên tục.

Nhược điểm của thiết bị lạnh đông dạng khí thổi là tính không hiệu quả và dòng khí thổi vào không đồng nhất trên sản phẩm.



Hình 4.3. Tủ đông gió

Hình 4.3 mô tả dạng thiết bị lạnh đông dạng khí thổi. Không khí lạnh chuyển động từ phía sau tới và trở lại dàn lạnh ở khoảng trống phía dưới. Tủ gồm nhiều mô đun độc lập với nhau, nhờ đó có thể điều chỉnh năng suất lạnh của nó dễ dàng.

4.1.3.2. Lạnh đông dạng đĩa (tiếp xúc)

Lạnh đông dạng đĩa được ứng dụng cho lạnh đông cá khối (block) nhưng nó không linh hoạt như dạng khí thổi. Thiết bị có thể là dạng đứng hoặc nằm ngang tùy theo cách sắp xếp của đĩa. Các đĩa được làm bằng nhôm, dạng cắt ngang, sắp xếp thành hàng và chất lỏng làm lạnh sẽ đi qua đó. Quá trình trao đổi nhiệt diễn ra ngang qua mặt trên và mặt dưới của đĩa. Quá trình lạnh đông được hình thành nhờ sự tiếp xúc trực tiếp giữa đĩa lạnh và sản phẩm.

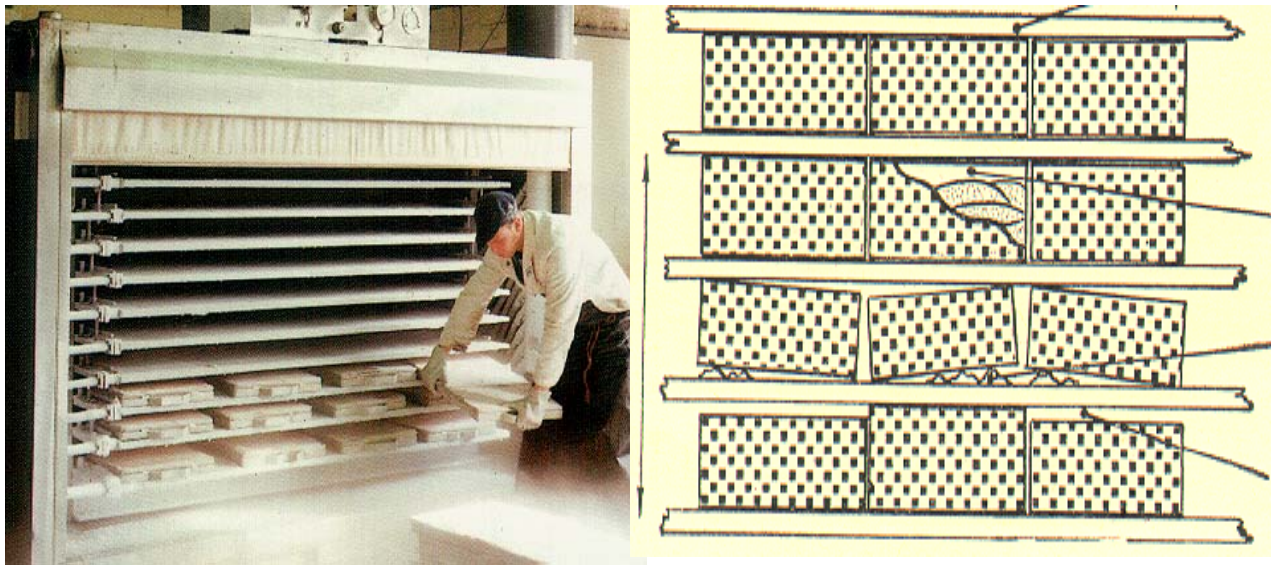
Kích cỡ tối đa của khối sản phẩm ứng dụng trong phương pháp này thường là 1,07 mm x 535 mm. Tuy nhiên, kích cỡ của khối sản phẩm có thể thay đổi tùy theo sản phẩm và bề dày của khối sản phẩm có thể thay đổi dao động trong khoảng từ 25 đến 130 mm. Kích cỡ của khối sản phẩm được chọn lựa phụ thuộc vào loại cá đem đi lạnh đông.

* Ảnh hưởng của mức độ tiếp xúc các bề mặt truyền nhiệt trong tủ đông tiếp xúc

Mức độ tiếp xúc và khả năng truyền nhiệt từ thực phẩm vào dàn lạnh giảm do:

- Nhiệt truyền qua nhiều lớp kim loại
- Các bề mặt tiếp xúc không phẳng

- Kích thước, hình dạng các khuôn đựng thực phẩm không đúng tiêu chuẩn
- Chiều cao khuôn và bề dày sản phẩm khác nhau
- Sự ép nén không đạt yêu cầu



Hình 4.4. Tủ đông tiếp xúc và các yếu tố ảnh hưởng đến mức độ tiếp xúc, truyền nhiệt trong tủ đông tiếp xúc

Biện pháp khắc phục:

Để tăng khả năng truyền nhiệt của thực phẩm trong tủ đông tiếp xúc có thể áp dụng các biện pháp:

- Thay khay đựng khuôn bằng khung ghép khuôn
- Dùng thép không rỉ làm khuôn
- Sử dụng các khuôn có kích thước phù hợp với sản phẩm trong khuôn, không để dư thể tích khuôn khi sản phẩm đã đóng băng
- Dùng nắp đậy khuôn phù hợp
- Đảm bảo lực ép nén đều và đủ cho dàn lạnh

4.1.3.3. Lạnh đông dạng phun và ngâm thẩm thấu

Đây là loại thiết bị thường được ứng dụng để cấp đông sản phẩm IQF. Dạng thiết bị lạnh đông này ít được sử dụng rộng rãi trong công nghệ chế biến cá lạnh đông mà chỉ thường được sử dụng để lạnh đông các sản phẩm đặc biệt hoặc sản phẩm có giá trị kinh tế cao.

a. Cấp đông dạng ngâm thẩm thấu

Sử dụng phương pháp cấp đông dạng ngâm phải đảm bảo sự tiếp xúc tốt giữa bề mặt cá và môi trường lạnh đông để đảm bảo quá trình truyền nhiệt xảy ra được tốt. Môi trường lạnh đông thường sử dụng là dung dịch muối NaCl, có điểm eutectic là $-21,2^{\circ}\text{C}$. Để đạt được điểm lạnh đông này, nhiệt độ nước muối khoảng -15°C được ứng dụng cho tiến trình lạnh đông. Trong suốt quá trình vận chuyển sản phẩm đến kho bảo quản, nhiệt độ sản phẩm phải được giữ ở mức càng thấp càng tốt.

Lạnh đông cá ngừ lớn trong dung dịch nước muối có thể kéo dài đến 3 ngày để đạt được quá trình lạnh đông hoàn toàn. Sử dụng thiết bị lạnh đông dạng khí thổi ở nhiệt độ càng thấp càng tốt từ -50°C đến -60°C , thời gian lạnh đông ít hơn 24 giờ. Lạnh đông trong dung dịch nước muối trước kia được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp lạnh đông cá, ngày nay phương pháp lạnh đông này đã được thay thế bằng phương pháp lạnh đông dạng khí thổi.

b. Lạnh đông dạng phun (cấp đông băng chuyên)

Lạnh đông dạng phun cũng giống như lạnh đông dạng hỗn hợp trong ống sinh hàn. Tốc độ lạnh đông bằng phương pháp lạnh đông hỗn hợp trong ống sinh hàn rất nhanh nhờ sự tiếp xúc trực tiếp với sản phẩm. Trong phương pháp này, hơi lạnh được phun vào sản phẩm và nhiệt tách ra làm thay đổi trạng thái môi trường lạnh.

*** CO**

Với phương pháp lạnh đông này oxyt carbon lỏng được phun trên sản phẩm ngang qua các ống trên băng tải, phía dưới có các vòi phun. CO sẽ thay đổi trạng thái khi ngang qua các vòi phun và hấp thụ một lượng nhiệt lớn. Kết quả làm cho sản phẩm lạnh xuống nhanh. Trong một số hệ thống, các lớp CO rắn (nước đá khô) được đặt nằm dưới băng tải và sản phẩm được đặt nằm phía trên. CO lỏng sau đó được phun trên đầu; sự thăng hoa của nước đá khô xảy ra ở nhiệt độ -78°C , có thể làm lạnh đông xuống ít nhất -75°C . Quá trình lạnh đông xảy ra trong những trường hợp này rất nhanh và sự mất dịch sẽ giảm xuống ít hơn 1%.

*** N₂ lỏng**

Trong trường hợp lạnh đông bằng N₂ lỏng, khí hóa lỏng được phun lên sản phẩm thổi ngang qua băng tải đang chuyển động. Khí N₂ đi ngược chiều với băng tải. Vì vậy cá nên được làm lạnh sơ bộ trước khi đưa đến phun N₂ lỏng. Ở áp suất bình thường, nitơ lỏng sôi ở -196°C , vì vậy nó cần được làm lạnh sơ bộ xuống trong đường ống trước để tránh cho sản phẩm bị nứt ra do quá trình làm lạnh xuống quá nhanh (tức thời). Sau khi phun, sản phẩm cần phải được để ổn định trước khi đưa ra khỏi băng tải của phòng lạnh đông. Điều này có thể do ảnh hưởng của sự chênh lệch nhiệt độ từ môi trường bên ngoài với nhiệt độ tâm sản phẩm để đưa đến trạng thái cân bằng. Sản phẩm sau khi đạt đến trạng thái cân bằng hoàn toàn được đưa đến phòng bảo quản lạnh.

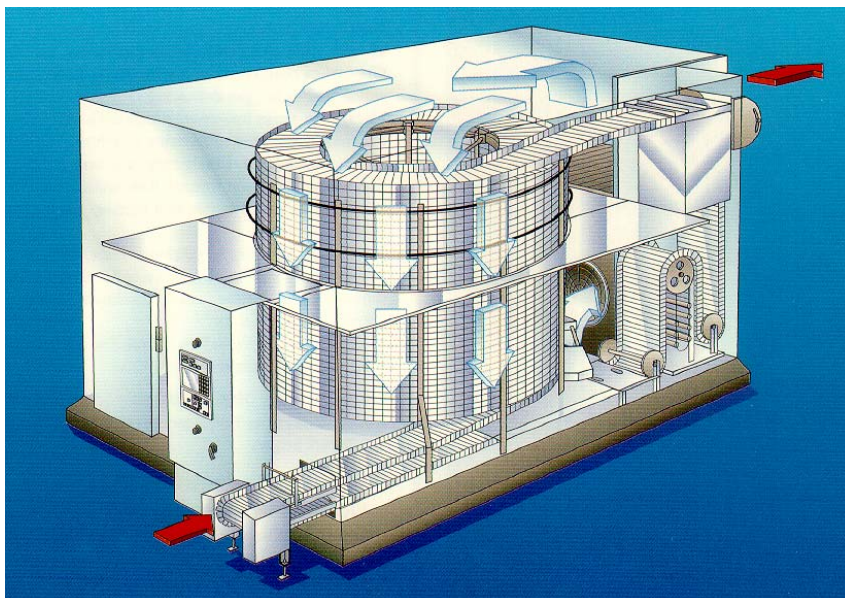
Cả CO và N₂ cũng có thể sử dụng trong phương pháp lạnh đông bằng khí thổi với thiết bị lạnh đông dạng xoắn ốc.

Xét về mặt kinh tế, các phương pháp lạnh đông được áp dụng để chế biến sản phẩm cá lạnh đông phải tạo ra được sản phẩm đảm bảo chất lượng, đáp ứng yêu cầu người tiêu dùng. VD. Phương pháp lạnh đông dạng đĩa được sử dụng để lạnh đông cá dạng khối (block). Sử dụng bất kỳ dạng lạnh đông nào khác cho kết quả không đồng nhất ở các phía. Điều này dẫn đến giảm hiệu suất của tiến trình chế biến ở giai đoạn sau. Lạnh đông dạng khí thổi có thể ứng dụng cho mọi loại sản phẩm.

Các dạng thiết bị lạnh đông băng chuyên

- Lạnh đông băng chuyên xoắn

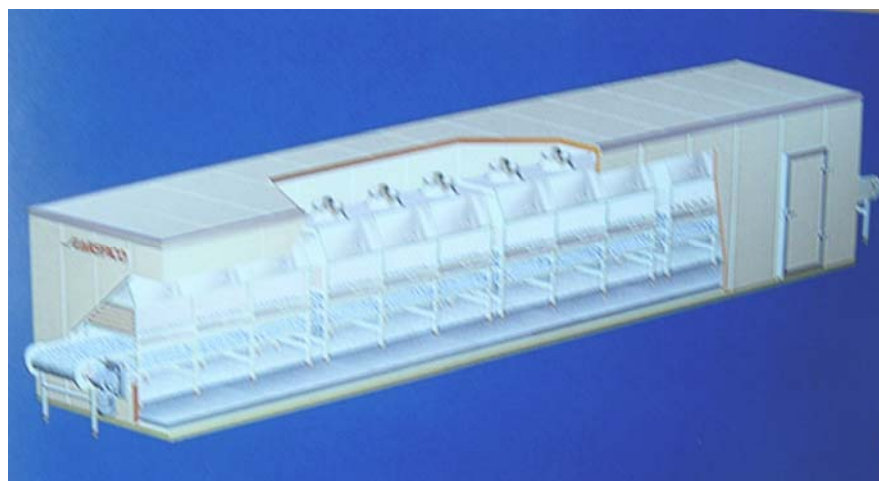
Dạng thiết bị băng chuyên xoắn được biểu diễn ở hình 4.5



Hình 4.5. Tủ đông băng chuyển xoắn

Băng chuyền gồm nhiều thanh ghép đặt nằm ngang không song song với nhau. Phía ngoài có khoảng cách lớn hơn phía trong. Nhờ đó nó chuyển động xoắn dọc trên khung đỡ hình trụ. Băng chuyền vận chuyển sản phẩm chuyển động từ dưới lên trên, không khí lạnh chuyển động từ trên xuống dưới, trao đổi nhiệt với sản phẩm để thực hiện quá trình lạnh đông.

- Lạnh đông dạng thẳng



Hình 4.6. Tủ đông băng chuyển thẳng

Tủ đông được ghép từ những tấm cách nhiệt và được đặt trực tiếp trên nền nhà. Bên trong có băng chuyền thẳng chạy xuyên dọc tủ để vận chuyển sản phẩm. Dàn lạnh với quạt gió phía trên tạo ra dòng không khí lạnh thổi xuống bề mặt băng chuyền. Không khí lấy nhiệt của thực phẩm và đưa vào dàn lạnh. Băng chuyền vừa nâng đỡ thực phẩm vừa nhận nhiệt của thực phẩm để truyền vào không khí.

Các tấm băng chuyền được tạo nên từ những móc liên kết, nhờ đó nó có thể chuyển động mềm dẻo, uốn lượn trên những con lăn, đồng thời cho không khí xuyên qua để tăng sự trao đổi nhiệt.

4.1.4. Xử lý sản phẩm thủy sản sau lạnh đông

Để kéo dài thời gian bảo quản, mạ băng và bao gói sản phẩm thủy sản lạnh đông rất cần thiết.

4.1.4.1. Mạ băng

Mạ băng có nghĩa là áo một lớp nước đá mỏng ở bề mặt ngoài của thủy sản lạnh đông bằng cách phun sương hoặc nhúng vào nước để tạo lớp nước đá mỏng trên bề mặt sản phẩm lạnh đông, đã được ứng dụng rộng rãi trong bảo quản sản phẩm lạnh đông thủy sản nhằm giúp bảo vệ sản phẩm tránh sự mất nước và oxy hóa. Lớp nước đá giúp ngăn cản hiện tượng thăng hoa và cũng hạn chế lượng không khí thổi ngang qua bề mặt của sản phẩm. Vì vậy sẽ giảm được tốc độ oxy hóa sản phẩm. Lượng nhiệt cần thiết cho tiến trình mạ băng cần được quan tâm và thủy sản có thể được làm lạnh sơ bộ trong phòng lạnh đông trước khi chuyển đến kho bảo quản.

Trong quá trình mạ băng, bề mặt sản phẩm nhận thêm nhiệt vào và thủy sản cần được tái đông trong tủ cấp đông trước khi chuyển đến kho bảo quản. Để tạo lớp băng đẹp và đồng đều trên bề mặt của thủy sản, quá trình mạ băng đòi hỏi phải được kiểm soát một cách chặt chẽ.

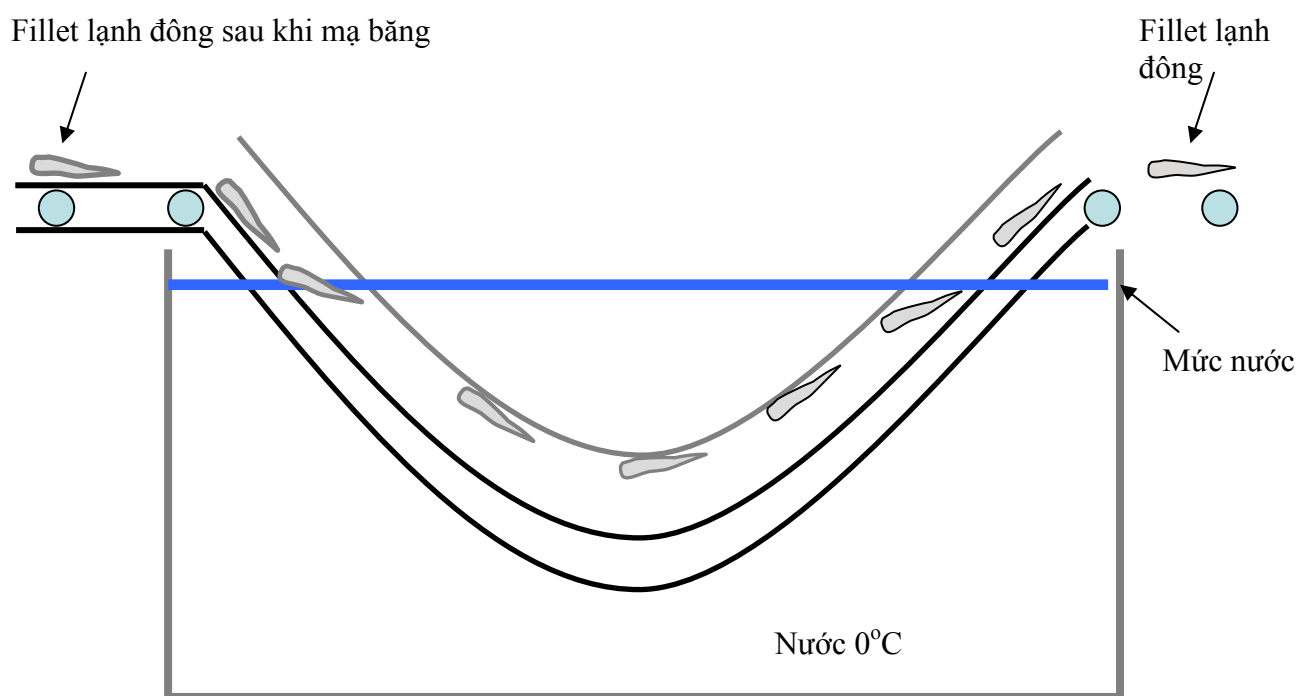
a. Phương pháp mạ băng bằng cách nhúng vào thùng nước

Mạ băng bằng cách này không được khuyến khích sử dụng vì:

- Nhiệt độ ban đầu của nước có thể tương đối cao so với nhiệt độ bề mặt sản phẩm lạnh đông; nó được làm giảm xuống khi mạ băng tiếp diễn và vì thế chiều dày của lớp băng thay đổi.

- Nước sẽ bẩn sau vài lần nhúng

Nếu áp dụng mạ băng bằng phương pháp nhúng thì thùng chứa phải được cung cấp nước lạnh liên tục và vừa đủ với mức ống chảy tràn.



Hình 4.7. Thiết bị mạ băng nhúng dạng băng chuyền

Để kiểm soát chiều dày lớp băng cần phải kiểm soát:

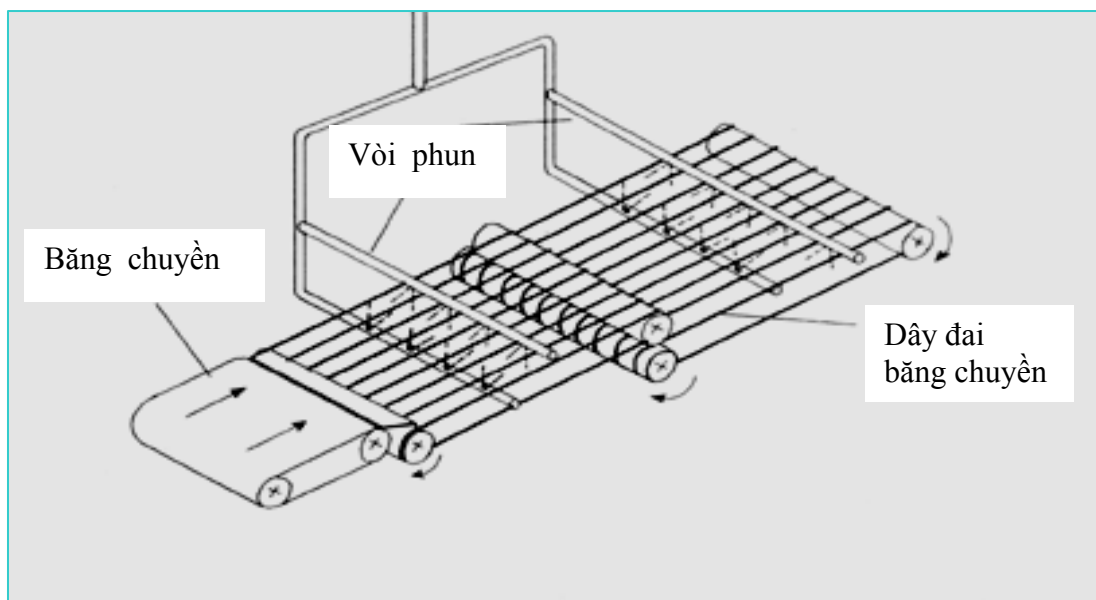
- Mức nước: mức nước cao thì lớp băng dày hơn
- Tốc độ băng chuyền: lớn cho lớp băng mỏng hơn

b. Phương pháp mạ băng bằng cách phun sương

Phương pháp mạ băng bằng cách phun là thích hợp, nhưng lại khó có được lớp băng đẹp, đồng đều.

Để lớp băng đẹp và đồng đều:

- Tốc độ băng chuyền không đổi sẽ đảm bảo thời gian vừa đúng trong vùng mạ băng
- Phun từ trên xuống và từ dưới lên một lượng nước lạnh không đổi và mạ băng được cả phía trên lẫn phía dưới sản phẩm
- Sự sắp xếp băng chuyền đôi làm cho thủy sản đôi bề mặt tạo ra lớp băng đều đặn
- Các vách ngăn điều chỉnh có thể được dùng để sắp xếp lại các thủy sản chồng lên nhau trên băng chuyền. Vì thế, mỗi sản phẩm được lộ ra hoàn toàn.



Hình 4.8. Thiết bị mạ băng có băng chuyền đôi

Các yếu tố ảnh hưởng đến tỉ lệ mạ băng

- Thời gian mạ băng
- Nhiệt độ thủy sản
- Nhiệt độ nước mạ băng
- Kích thước sản phẩm
- Hình dạng sản phẩm

4.1.4.2. Bao gói

Sản phẩm nên được bao gói và hàn kín lại để ngăn chặn quá trình oxy hóa sản phẩm. Vật liệu được chọn lựa để bao gói cần phải có khả năng ngăn cản sự thẩm thấu hơi nước cao để ngăn chặn sự bốc hơi nước của cá trong suốt quá trình bảo quản. Vì vậy khi chọn lựa bao gói cần phải thích hợp cho mỗi loại sản phẩm.

4.1.5. Bảo quản lạnh đông

4.1.5.1. Nhiệt độ bảo quản

Hạ nhiệt độ bảo quản xuống thấp có thể làm chậm lại sự hư hỏng của thủy sản lạnh đông do sự phân giải protein, biến đổi chất béo và sự mất nước. Nhiệt độ được đề nghị để bảo quản sản phẩm cá lạnh đông là -30°C , tối thiểu phải là -18°C .

4.1.5.2. Các biến đổi xảy ra trong thời gian bảo quản sản phẩm lạnh đông

a. Sự biến đổi protein

Protein biến đổi trong suốt quá trình lạnh đông và bảo quản lạnh. Tốc độ phân hủy phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ.

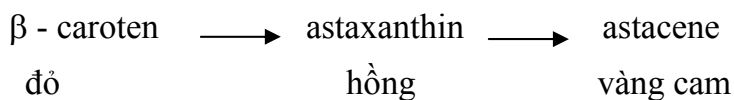
b. Biến đổi chất béo

Mỡ cá giàu acid béo chưa bão hòa, vì vậy có thể bị oxy hóa nhanh chóng tạo mùi ôi khét trong suốt thời gian bảo quản. Có thể ngăn chặn sự oxy hóa chất béo của cá bằng cách mạ băng hoặc bao gói trong bao bì plastic có hút chân không.

c. Sự biến đổi màu sắc

Chất lượng của cá thường được đánh giá bởi hình dạng bên ngoài, sự biến đổi màu sắc phải ở mức rất thấp, nếu không sẽ làm giảm chất lượng sản phẩm.

Sự mất màu hồng ở các loài giáp xác là kết quả từ sự biến màu của hợp chất carotenoid.



Bảo quản ở nhiệt độ thấp giúp làm chậm lại sự biến đổi protein, chất béo và màu sắc.

d. Sự biến đổi hàm lượng ẩm

Khi cá mất nước nhiều trong quá trình bảo quản lạnh, bề mặt cá trở nên khô, mờ đục và xốp. Nếu tiến trình này kéo dài, phần nước nằm sâu bên trong cá cũng bị thấm ra đến khi cá xơ ra, nguyên liệu sẽ rất nhẹ.

Ảnh hưởng của sự mất nước nghiêm trọng có thể nhìn thấy được khi trên bề mặt của cá bị sạm lại, trạng thái này gọi là “cháy lạnh”. Hiện tượng này chỉ thấy sau một thời gian dài bảo quản trong kho lạnh.

4.2. Tan giá

Tan giá là quá trình phục hồi trạng thái thực phẩm như trước khi lạnh đông. Trong quá trình tan giá xảy ra các hiện tượng nóng chảy nước đá và cấu trúc tế bào sản phẩm hút nước vào.

Sản phẩm sau khi tan giá không thể có tính chất hoàn toàn giống như trước khi lạnh đông. Mức độ phục hồi trạng thái phụ thuộc vào quá trình lạnh đông, bảo quản và tan giá.

Phương pháp tan giá có thể phân chia ra làm 2 nhóm

- Nhiệt được phát ra trong phần thịt
- Nhiệt được dẫn từ mặt ngoài vào tâm của khối sản phẩm

4.2.1. Tan giá nhóm 1

Các phương pháp tan giá nhóm này bao gồm nhiệt điện trường, nhiệt microwave và nhiệt điện trở. Sử dụng microwave làm tan giá cá nhanh hơn nhiệt điện trường và nhiệt điện trở. Tuy nhiên, nhiệt microwave có giá thành cao và năng lượng được hấp thụ trên bề mặt, một số vị trí trên sản phẩm bị quá nóng làm ảnh hưởng đến sản phẩm và bề mặt sản phẩm bị nấu chín. Tan giá bằng nhiệt điện trường, giá thành cao hơn nhưng chỉ mất khoảng 20% thời gian so với làm tan giá trong môi trường không khí hoặc tan giá chân không.

Tan giá bằng điện trở đòi hỏi cá phải được làm ẩm đến nhiệt độ khoảng -10°C , bằng cách ngâm trong nước. Trên nhiệt độ này cá được tan giá trong thiết bị dẫn nhiệt bằng cách đặt cá giữa 2 tấm kim loại, sự tiếp xúc nhiệt xảy ra và sự thay đổi dòng điện với hiệu điện thế thấp được ứng dụng. Sự phân cực của nước gây ra do sự thay đổi hướng lực điện trường và sự tạo ra năng lượng do ma sát làm cho cá nóng lên. Sự tiếp xúc xảy ra tốt khi khối cá đồng dạng với bề mặt đĩa.

Tan giá bằng phương pháp điện có giá thành cao và cần có trình độ điều khiển cao. Tuy nhiên, nếu áp dụng đúng nguyên tắc sẽ cho sản phẩm cá tan giá có chất lượng tốt. Phương pháp này đòi hỏi thiết bị đắt tiền, và khó tránh hiện tượng quá nhiệt cho sản phẩm.

4.2.2. Tan giá nhóm 2

Các phương pháp nhóm 2 có thể được phân chia làm các dạng: a) nước, b) hơi nước bão hòa, c) đặt giữa các đĩa kim loại gia nhiệt

Xét tính hiệu quả và yêu cầu trang thiết bị, năng lượng, tan giá trong bồn nước là phương pháp hầu như được ứng dụng nhiều nhất

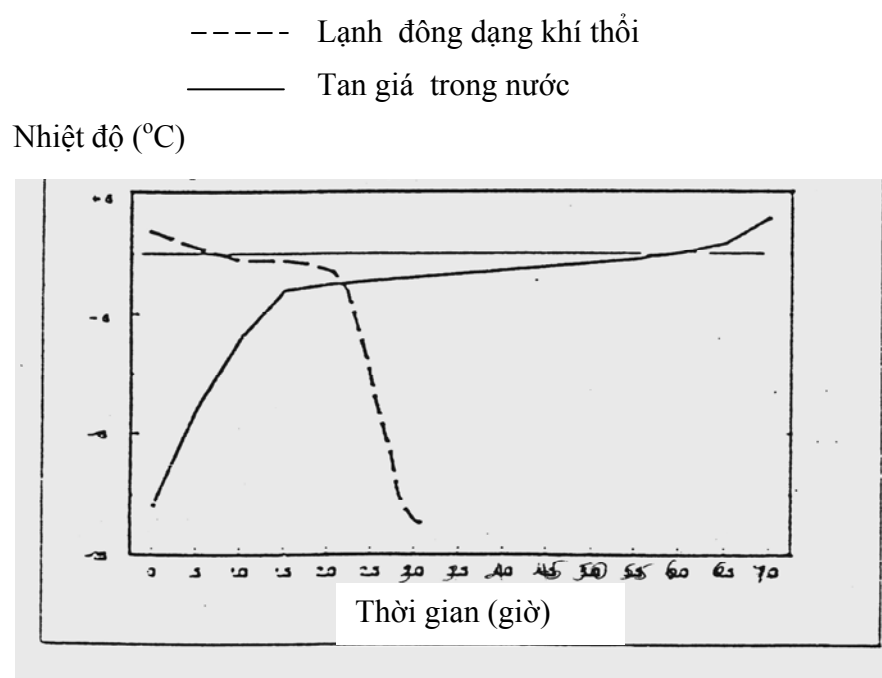
VD: Để làm tan giá 1 kg cá lạnh đông từ -20°C , lượng calories cần bằng với lượng calo để làm lạnh đông cá đến -20°C .

Trong suốt quá trình lạnh đông, nhiệt độ cần phải hạ xuống đến -50°C đến khi toàn bộ chất lỏng đóng băng. Ở nhiệt độ -5°C , có khoảng 65-70% chất lỏng đóng băng tạo thành nước đá. Ở giai đoạn này cần lượng calories cao nhất để nước đóng băng và giai đoạn này chiếm phần lớn thời gian của tiến trình lạnh đông.

Quá trình tan giá cũng cần một lượng năng lượng nhưng mất thời gian dài hơn.

Có thể quan sát thấy thời gian tan giá dài hơn 2 đến 3 lần thời gian lạnh đông. Điều này dẫn đến khả năng truyền nhiệt của cá tuyết lạnh đông khoảng $1,6 \text{ kcal}/0^{\circ}\text{C}$ và của cá tuyết tươi khoảng $0,5 \text{ kcal}/0^{\circ}\text{C}$.

Nhiệt được truyền từ bên ngoài vào thịt cá, phần ngoài sẽ tan giá trước và nhiệt truyền ngang qua lớp nước đá đã tan giá giảm xuống 1/3. Kết quả là cần thời gian dài hơn gấp 3 lần để lượng nhiệt đi qua lớp nước đã tan giá, đi vào lớp cá bên trong vẫn còn lạnh đông. Tác nhân này tăng dần lên đến khi cá được tan giá hoàn toàn.



Hình 4.9. Tiến trình lạnh đông và tan giá cá tuyết dạng khối dày 100 mm

Nhiệt được truyền từ môi trường khác đến cá và khả năng dẫn nhiệt của nước cao hơn không khí gấp 25 lần. Điều này cho thấy rằng dùng nước như môi trường dẫn nhiệt tốt.

Trong suốt quá trình tan giá, vấn đề cần quan tâm là một phần cá bị quá nhiệt. Sau khi tan giá, nếu nhiệt độ môi trường tiếp xúc quá cao (hằng số nhiệt độ của nước trên 18°C) sẽ làm cho thịt cá bị ‘cháy’.

4.2.2.1. Tan giá trong nước

a. Tan giá dưới dòng nước chảy

Khối cá được đặt vào trong bồn nước chảy (nhiệt độ nước vôi), để qua đêm và cá sẽ được tan giá sáng hôm sau.

Ưu điểm

- Vốn đầu tư nhỏ, giá thành thấp
- Cần ít thông tin, không đòi hỏi kỹ thuật cao
- Ít tốn nhân lực
- Có thể ứng dụng với mọi khối cá có hình dạng và kích thước khác nhau
- Cá được làm sạch nhờ dòng nước chảy liên tục

- Dễ ứng dụng, tiết kiệm mặt bằng

Nhược điểm

- Khó điều khiển được nước sạch
- Nhiệt độ tan giá phụ thuộc vào môi trường xung quanh, khó điều chỉnh
- Nhiệt độ cuối cùng có thể quá cao, kết quả làm giảm chất lượng và sản lượng của sản phẩm
- Tiêu hao lượng nước lớn (đến 120 m³/ tấn cá)
- Cá tan giá trong nước có thể bị biến trắng và có thể bị no nước

Từ những lý do trên, phương pháp này chỉ phù hợp khi cần tan giá không thường xuyên và với qui mô nhỏ.

b. Tan giá bằng cách ngâm vào trong nước nóng

Phương pháp này còn được gọi là phương pháp Lorenzen - tên của nhà đầu tư

- 750 lít nước ở 33°C được cho vào bồn 1000 lít
- 350 kg cá dạng khối được đặt vào bồn
- Khí cho vào dưới đáy của bồn để tạo dòng tuần hoàn an toàn
- Sau khoảng 5 h ngưng nạp khí, nước đã được cho vào để bảo quản
- Bồn được đặt trong kho lạnh. Cá sẽ được giữ ở 0°C trong thời gian 4 - 5 ngày, ban đêm bổ sung thêm nước đá

Ưu điểm

- Vốn đầu tư nhỏ, giá thành thấp
- Cần ít thông tin, không đòi hỏi trình độ điều khiển cao
- Cá được làm sạch sau khi tan giá
- Ít tiêu tốn năng lượng
- Có thể áp dụng cho mọi sản phẩm có hình dạng và kích thước khác nhau
- Hằng số nhiệt độ ở 0°C
- Dễ ứng dụng, tiết kiệm mặt bằng sản xuất

Nhược điểm

- Quá trình tan giá phải được lên kế hoạch cụ thể trong các công đoạn chế biến tiếp theo
- Đòi hỏi không gian bồn bảo quản lớn sau khi dùng
- Cần phải có người quản lý và cung cấp nước đá trong suốt giai đoạn bảo quản lạnh
- Cá tan giá trong nước có thể bị đốm trắng và no nước

c. Tan giá liên tục trong thiết bị tuần hoàn nước

Trong phương pháp này, khối cá được đưa liên tục qua bể nước. Nguyên lý hoạt động của thiết bị này là cá lạnh đông được cho vào bể và cá được tan giá dưới đáy của bể. Sau đó chúng được bốc dỡ lên băng băng tải

Để có được diện tích bề mặt lớn, khối cá lạnh đông được chuyển động liên tục đến khi chúng tách rời ra và như vậy quá trình tan giá sẽ nhanh hơn. Nước trong bể được lọc và tuần hoàn liên tục để duy trì nhiệt độ của nước ổn định và giữ cố định ở mức đã xác định trước.

Ưu điểm

- Cho năng suất cao (1 - 2 tấn /giờ)
- Dễ điều khiển nhiệt độ
- Có khả năng hoạt động liên tục
- Tiết kiệm không gian kho bảo quản lạnh
- Ít tốn nhân lực

Nhược điểm

- Vốn đầu tư cao
- Cần có trình độ điều khiển cao
- Có nhiều tiếng động (do dao động)
- Giá thành hoạt động cao (do nhiệt, phần chất thải, vệ sinh)
- Để đạt hiệu quả cao đòi hỏi nhiệt độ phải cao, dẫn đến làm giảm chất lượng sản phẩm
- Lượng nước tuần hoàn lại nhiều lần có thể là nguyên nhân làm tăng số lượng vi khuẩn trong sản phẩm
- Khó duy trì nhiệt độ là hằng số, nhiệt độ bị hạ thấp khi cá tan giá

Từ đó chúng ta có thể kết luận rằng tan giá bằng phương pháp này các nhược điểm vẫn còn quá nhiều, vì vậy các thiết bị tan giá hoạt động liên tục vẫn còn phải cải tiến đến khi các điều kiện trên đạt được độ tin cậy cao.

4.2.2.2. Tan giá bằng hơi khí bão hòa

Tan giá bằng hơi khí bão hòa ở nhiệt độ và vận tốc xác định hầu như có hiệu quả như tan giá trong nước.

Thiết bị sử dụng cho loại tan giá này giống như thiết bị lạnh đông dạng hầm, chỉ khác là không khí nóng thổi xung quanh cá.

Khối cá đông lạnh được đặt vào khay, đưa vào hầm bằng xe goòng. Xe goòng phải khớp với hầm, nghĩa là phòng làm việc phải chất đầy. Bằng cách này không khí được thổi vào xung quanh cá.

Xe goòng được đặt vào hầm, cửa đóng lại và tiến trình tan giá được bắt đầu khi quạt được mở lên. Không khí thổi vào được điều chỉnh bởi thiết bị điều nhiệt, thiết bị này giữ cho nhiệt độ của hầm là hằng số ở nhiệt độ 18°C. Khi mới bắt đầu, nhiệt độ có thể tăng đến 33°C (nghĩa là đến khi lớp ngoài của cá bắt đầu tan giá).

Để quá trình dẫn nhiệt giữa cá và không khí diễn ra đạt hiệu quả, cần thiết phải có 100% hơi khí bão hòa. Hơi khí bão hòa này có được từ nơi làm ẩm ngay sau khi gia nhiệt.

Không khí bão hòa ngăn cản cá bị khô trong suốt tiến trình tan giá. Cá bị khô sẽ giảm sản lượng và chất lượng nên cần phải tránh.

Khả năng làm việc đạt tiêu chuẩn của loại thiết bị này là 20 tấn cá tan giá ở 18°C trong thời gian 14 - 15h.

Quá trình tan giá tốt khi chất lượng của cá sau khi tan giá không thay đổi so với trước khi tan giá.

4.2.3. Các biến đổi của sản phẩm tan giá so với trước khi lạnh đông

a. Biến đổi vật lý

- Sự cứng xác tăng do mất nước
- Độ đàn hồi giảm
- Tỷ lệ nước tự do tăng, tỷ lệ nước liên kết giảm
- Khối lượng giảm
- Mùi vị đặc trưng giảm do hao hụt chất tan

b. Hao hụt chất dinh dưỡng trong quá trình tan giá

Tế bào bị phá vỡ do cấp đông chậm hay quá trình kết tinh lại sẽ làm giảm khả năng hấp thụ nước của các tổ chức tế bào, dẫn đến hình thành các giọt nhỏ xuống khi tan giá.

c. Sự phát triển của vi sinh vật sau khi tan giá

**** Nguồn gốc***

- Số lượng vi sinh vật còn sống sót
- + Sơ chế (rửa, chà/ gia nhiệt sơ bộ, phụ gia)
- + Vệ sinh trong quá trình sản xuất
- Loại vi sinh vật
- + Loại/lượng vi sinh vật ban đầu (phụ thuộc vào sản phẩm)
- + Các loài chịu đựng tốt nhất sẽ phát triển

**** Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phát triển của vi sinh vật sau tan giá***

- Nhiệt độ bảo quản
- Tốc độ cấp đông
- Thời gian bảo quản
- Loại thực phẩm
- Sự tái nhiễm
- Sự nhỏ giọt

Vì vậy cần phải có phương pháp, chế độ làm tan giá cho phù hợp với đối tượng

Chương V. CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN NƯỚC MẮM

5.1. Mở đầu

Nước mắm là dung dịch đậm mà chủ yếu là các acid amin, được tạo thành do quá trình thủy phân protein cá nhờ hệ enzym protease có trong cá. Ngoài ra nước mắm còn dùng để chữa một số bệnh như đau dạ dày, phỏng, cơ thể suy nhược, cung cấp năng lượng.

Nước mắm được sản xuất ở hầu hết các nước Châu Á. Mỗi nước có kiểu sản xuất khác nhau tạo ra sản phẩm có giá trị dinh dưỡng và giá trị cảm quan khác nhau

Bảng 5.1. Tên các loại nước mắm và tỷ lệ phối trộn tạo sản phẩm

Nước mắm	Điều kiện và thời gian lên men
Nhật Bản Shottsuru Uwo - shoyu	Tỷ lệ 5 : 1 = Cá : Muối + gạo lên men và koji (3 : 1) Thời gian lên men : 6 tháng
Hàn Quốc Jeot - kal	Tỷ lệ 4 : 1 = Cá : Muối (6 tháng)
Việt Nam Nước mắm	Tỷ lệ 3: 1 - 3 : 2 = Cá : Muối (4 - 12 tháng)
Thái Lan Nam - pla	Tỷ lệ 5 : 1 = Cá : Muối (5 - 12 tháng)
Malaysia Budu	Tỷ lệ 5 : 1 - 3 : 1 = Cá : Muối + đường + me (3 - 12 tháng)
Philippine Patis	3 : 1 - 4 : 1 = Cá : Muối (3 - 12 tháng)
Bruma Ngapi	5 : 1 = Cá : Muối (3 - 6 tuần)

5.2. Giá trị dinh dưỡng của nước mắm

5.2.1. Các chất đạm

Chiếm chủ yếu và quyết định giá trị dinh dưỡng của nước mắm. Gồm 3 loại đạm

- Đạm tổng số: là tổng lượng nitơ có trong nước mắm (g/l), quyết định phân hạng của nước mắm.

- Đạm amin: là tổng lượng đạm nằm dưới dạng acid amin (g/l), quyết định giá trị dinh dưỡng của nước mắm

- Đạm amon: càng nhiều nước mắm càng kém chất lượng

Ngoài ra trong nước mắm còn chứa đầy đủ các acid amin, đặc biệt là các acid amin không thay thế: valin, leucin, methionin, isoleucin, phenylalanin, alanin.v.v ..

Các thành phần khác có kích thước lớn như tripeptid, peptol, dipeptid. Chính những thành phần trung gian này làm cho nước mắm dễ bị hư hỏng do hoạt động của vi sinh vật.

Thành phần dinh dưỡng của nước mắm phụ thuộc vào nguyên liệu đem đi chế biến.

5.2.2. Các chất bay hơi

Rất phức tạp và quyết định hương vị của nước mắm.

Hàm lượng các chất bay hơi trong nước mắm mg/100g nước mắm

- Các chất cacbonyl bay hơi: 407-512 (formaldehyde)
- Các acid bay hơi: 404-533 (propionic)
- Các amin bay hơi: 9,5-11,3 (izopropylamin)
- Các chất trung tính bay hơi: 5,1-13,2 (acetaldehyde)

Mùi trong nước mắm được hình thành chủ yếu do hoạt động của vi sinh vật yếm khí trong quá trình sản xuất nước mắm tạo ra.

5.2.3. Các chất khác

- Các chất vô cơ: NaCl chiếm 250-280g/l và một số các chất khoáng như: S, Ca, Mg, P, I, Br.
- Vitamin: B₁, B₁₂, B₂, PP.

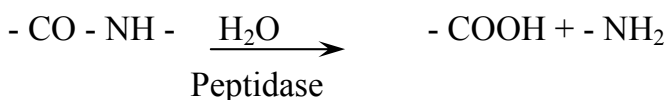
5.3. Quá trình thủy phân của cá

5.3.1. Bản chất của quá trình sản xuất nước mắm

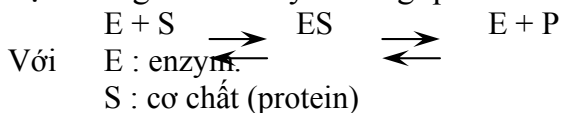
Cá + muối $\xrightarrow{\text{ủ}}$ nước mắm

Bản chất của quá trình này chính là quá trình thủy phân protein trong cá nhờ hệ enzym protease $\longrightarrow$ peptol $\longrightarrow$ polypeptid $\longrightarrow$ peptid $\longrightarrow$ acid amin

Quá trình thủy phân protein đến acid amin là một quá trình rất phức tạp. Đặc hiệu của enzym là chỉ tác dụng lên một vài chất nào đó với vài kiểu liên kết nhất định, như enzym peptidase chỉ tác dụng lên mỗi nối liên kết peptid để thủy phân nối liên kết này:



Sự tham gia của enzym trong quá trình thủy phân theo cơ chế xúc tác



ES : hợp chất trung gian giữa enzym và cơ chất.

P : sản phẩm.

Sản phẩm chủ yếu của quá trình phân giải protein là acid amin và các peptid cấp thấp.

Sự tạo thành và chuyển biến hợp chất ES qua 3 bước:

* **Bước 1:** Enzym kết hợp với protein tạo thành phức chất enzym protein, bước này xảy ra khá nhanh, liên kết không bền.

* **Bước 2:** Xảy ra sự chuyển biến của các phân tử protein dẫn đến làm phá vỡ các mối liên kết đồng hóa trị tham gia vào phản ứng. Khi đó phức chất ES đồng thời xảy ra hai quá trình là sự dịch chuyển thay đổi electron, dẫn đến sự cực hóa của mối liên kết tham gia vào phản ứng và sự biến dạng hình học của mối liên kết đồng hóa trị trong phân tử protein cũng như trong trung tâm hoạt động của enzym, làm cho protein hoạt động, quá trình thủy phân dễ dàng hơn.

* **Bước 3:** Giai đoạn tạo thành các acid amin và peptid cấp thấp, giải phóng enzym.

Theo nghiên cứu của Beddow, ba bước tạo thành và chuyển hóa hợp chất ES tương ứng với 3 chặng đường biến đổi hợp chất nitrogen trong quá trình thủy phân cá.

- Pha 1 (0 - 25 ngày): Có sự gia tăng thể tích của phần chất lỏng nổi ở trên bề mặt sản phẩm và protein hòa tan.

- Pha 2 (80 - 120 ngày): Mô tế bào bị phá vỡ, protein của tế bào trở nên tiếp xúc với enzym, sản phẩm của quá trình tự phân protein được phóng thích. Hầu như tất cả mô tế bào đều bị phân hủy và biến mất sau 120 - 140 ngày.

- Pha 3 (140 - 200 ngày): Enzym phóng thích và tấn công vào các phần protein hòa tan. Đây là nguyên nhân làm thay đổi hợp chất Nitơ.

Ngoài ra đường, chất béo cũng bị phân giải thành rượu và các acid hữu cơ.

5.3.2. Các hệ enzym trong sản xuất nước mắm

Gồm 3 hệ enzym lớn

a. Hệ enzym *Metalo-protease (Aminodipeptidase)*

Hệ enzym này tồn tại trong nội tạng của cá và chịu được nồng độ muối cao nên ngay từ đầu nó đã hoạt động mạnh, giảm dần từ tháng thứ 3 trở về sau. Loại enzym này có hoạt tính khá mạnh, có khả năng thủy phân rộng rãi đối với các loại peptid. Đây là nhóm thủy phân enzym trung tính, pH tối thích từ 5-7, pI = 4-5, nó ổn định với ion Mg^{2+} , Ca^{2+} và mất hoạt tính với Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} ..

b. Hệ enzym *serin-protease*

Diễn hình là enzym tripsin, tồn tại nhiều trong nội tạng của cá. Ở giai đoạn đầu của quá trình sản xuất nước mắm hoạt động của nó yếu đến tháng thứ 2 và phát triển dần đạt giá trị cực đại ở tháng thứ 3 rồi giảm dần đến khi chượp chín (protein phân giải gần như hoàn toàn không còn ở dạng peptol). Hệ enzym này luôn bị ức chế bởi chuỗi acid amin trong cấu trúc của enzym. Để tháo gỡ chuỗi này phải nhờ đến hoạt động của men cathepsin B nhưng men cathepsin B dễ bị ức chế bởi nồng độ muối cao. Vì vậy để men cathepsin B hoạt động được người ta thực hiện phương pháp cho muối nhiều lần. Enzym serin-protease hoạt động mạnh ở pH từ 5-10, mạnh nhất ở pH=9.

c. Hệ enzym *acid-protease*

Có trong thịt và nội tạng cá, diễn hình là enzym cathepsin D. Hệ enzym này dễ bị ức chế bởi nồng độ muối khoảng 15% nên thường nó chỉ tồn tại một thời gian ngắn ở đầu thời kỳ của quá trình thủy phân. Loại men này đóng vai trò thứ yếu trong quá trình sản xuất nước mắm.

5.3.3. Vi sinh vật trong sản xuất nước mắm

- Nguồn gốc: có từ nguyên liệu, dụng cụ, thiết bị, môi trường (không khí, nước). Khi vi sinh vật xâm nhập vào chượp có các ảnh hưởng sau:

- Tham gia vào quá trình thủy phân protein nhưng rất yếu vì bị ức chế bởi nồng độ muối cao.

- Tham gia tích cực vào việc hình thành hương vị của nước mắm, chủ yếu là các vi sinh vật kỵ khí có khả năng sinh hương.

5.4. Nhân tố ảnh hưởng đến quá trình chế biến nước mắm

5.4.1. Nhiệt độ

Nhiệt độ tăng vận tốc phản ứng tăng, đến một nhiệt độ nào đó sẽ không tăng nữa và có thể giảm xuống do nhiệt độ cao làm cho hệ enzym serin-protease mất hoạt tính. Quá trình thủy phân kém.

- Nhiệt độ 30 - 47°C thích hợp cho quá trình chế biến chượp.

- Nhiệt độ 70°C trở lên hầu hết các hệ enzym trong cá mất hoạt tính.

Nâng nhiệt độ của chượp lên bằng cách phơi nắng, nấu hoặc sử dụng tôn nóng để che phân xương.

5.4.2. pH

Mỗi hệ enzym có pH tối thích khác nhau, vì vậy phải xem loại enzym nào nhiều nhất và đóng vai trò chủ yếu nhất trong quá trình sản xuất nước mắm để tạo pH thích hợp cho enzym đó hoạt động. Qua thực nghiệm cho thấy:

pH môi trường tự nhiên từ 5,5-6,5 enzym tripsin và pepsin hoạt động được, đồng thời ở pH này có tác dụng ức chế một phần vi khuẩn gây thối. Vì vậy ở môi trường tự nhiên có pH thích hợp cho quá trình sản xuất nước mắm hơn.

5.4.3. Lượng muối

Muối là nguyên liệu quan trọng cho quá trình sản xuất nước mắm, thiếu muối nước mắm không hình thành được.

Yêu cầu của muối trong sản xuất nước mắm phải là loại muối ăn, càng tinh khiết càng tốt, kết tinh hạt nhỏ có độ rắn cao, màu trắng óng ánh (không vón cục, ẩm ướt, vị đắng chát).

- Nồng độ muối thấp có tác dụng thúc đẩy quá trình thủy phân protein nhanh hơn, chượp mau chín.

- Nồng độ muối quá cao có tác dụng ức chế làm mất hoạt tính của enzym, quá trình thủy phân chậm lại, thời gian thủy phân kéo dài (protein bị kết tủa bởi muối trung tính bão hòa).

Để chế biến chượp nhanh cần xác định lượng muối cho vào trong chượp là bao nhiêu và lượng muối này phải thỏa mãn 2 điều kiện:

- Không mặn quá để tránh ức chế hoạt động của enzym.

- Không nhạt quá để có đủ khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn gây thối.

Thường lượng muối cho vào khoảng 20-25% so với khối lượng cá. Nên thực hiện phương pháp cho muối nhiều lần và cần phải xác định số lần cho muối, tỉ lệ muối của mỗi lần và khoảng cách giữa các lần cho muối để không ảnh hưởng đến quá trình sản xuất nước mắm.

5.4.4. Diện tích tiếp xúc

Muốn phản ứng xảy ra nhanh phải có sự tiếp xúc tốt giữa enzym và cơ chất. Các enzym trong cá tập trung nhiều ở nội tạng, nên để tăng tốc độ thủy phân người ta tìm cách tăng diện tích tiếp xúc giữa enzym và thịt cá. Có thể dùng các biện pháp:

- Phương pháp xay nhỏ cá:
 - + Xay nhỏ cá diện tích tiếp xúc sẽ lớn nhưng protein dễ bị biến tính do tác dụng cơ học.
 - + Enzym phân tán nhưng phân tán rất rộng ra môi trường nước làm cho nồng độ enzym loãng ra. Khi chượp chín đem kéo rút sẽ gặp hiện tượng tắt lù.
- Phương pháp đập dập: Cá đập dập sẽ giữ được hình dạng ban đầu, cơ thịt bên trong bị mềm ra, tổ chức cơ thịt lỏng lẻo giúp enzym dễ ngấm vào trong thịt. Cá đập dập xương cá không bị vỡ vụn, khi chượp chín kéo rút dễ dàng.
- Phương pháp cắt khúc: thịt cá vẫn còn chắc nên enzym khó ngấm vào hơn phương pháp đập dập, protein ở mặt ngoài dễ bị biến tính do tiếp xúc với dung dịch có nồng độ muối cao.

Như vậy để tăng diện tích tiếp xúc sử dụng phương pháp đập dập kết hợp với đánh khuấy chượp là tốt nhất.

5.4.5. Bản thân nguyên liệu

Những loài cá khác nhau, thành phần hóa học và cấu trúc cũng khác nhau, nhất là hệ enzym trong cá vì vậy tạo ra loại nước mắm có chất lượng khác nhau.

- Cá tươi chế biến chất lượng tốt hơn cá ươn.
- Loại cá có kết cấu cơ thịt lỏng lẻo, mềm mại, ít vảy dễ chế biến hơn loại cá cứng, chắc, nhiều vảy.
- Nếu cá có nhiều mỡ thì nước mắm có mùi ôi khét khó chịu, mùi chua (do sự thủy phân chất béo thành acid béo và glycerid) hoặc khét do oxy hóa chất béo.
- Cá sống ở tầng nước mặt và giữa như cá thu, cá cơm, cá nục, cá mòi... cho chất lượng nước mắm tốt nhất vì nó ăn được thức ăn ngon nên dinh dưỡng và thành phần đậm cao.
- Cá sống ở tầng nước dưới và tầng đáy như cá phèn, cá mòi cho nước mắm có chất lượng kém vì thiếu thức ăn (ăn rong, rêu, bùn hoặc thực vật dưới đáy) làm cho thịt cá thiếu dinh dưỡng và bụng cá có bùn đất ảnh hưởng đến màu sắc nước chượp

5.5. Phương pháp rút ngắn thời gian chế biến nước mắm

Có 2 phương pháp rút ngắn thời gian chế biến nước mắm

1. Tạo điều kiện tối ưu (5 yếu tố)
2. Sử dụng enzym từ các nguồn tự nhiên:
 - Động vật: trong nội tạng của gia súc có hiện diện nhiều enzym thủy phân protease như: pepsin, tripsin, cathepsin.
 - Thực vật: có một vài loại thực vật cũng có enzym protease như trong đu đủ có enzym papain, khóm có enzym bromelin

- Vi sinh vật: trong quá trình hoạt động sống nhiều hệ enzym sinh ra từ nấm mốc *Aspergillus oryzae*, *Asp. niger*.

** Phương pháp sử dụng*

- Sử dụng dưới dạng thô: cho các nguyên liệu có enzym đó vào chượp với tỉ lệ nhất định.

- Sử dụng dưới dạng chiết xuất: chiết enzym từ các nguyên liệu trên thành dạng tinh chế sau đó cho vào trong chượp

Để rút ngắn thời gian chế biến nước mắm thường người ta đưa ra các biện pháp sau:

- Pha với nước mắm có hương vị tốt, sau đó để một thời gian cho nó ổn định

- Kéo rút qua bã chượp tốt, cách này cho hiệu quả đáng kể nhất vì nó trích ly hương vị bã chượp làm cho nước mắm ngắn ngày có hương vị thơm ngon hơn

- Phân lập những vi sinh vật gây hương trong chượp tốt sau đó cấy vào trong nước mắm kém hương hoặc sử dụng vi sinh vật gây hương này để sản xuất hương liệu rồi cho hương liệu này vào trong nước mắm kém hương.

5.6. Các phương pháp chế biến nước mắm

5.6.1. Phương pháp chế biến nước mắm cổ truyền

5.6.1.1. Nguyên lý

Có 3 phương pháp chế biến chượp cổ truyền

** Phương pháp đánh khuấy:*

- Cho muối nhiều lần.
- Cho nước lã
- Đánh khuấy liên tục

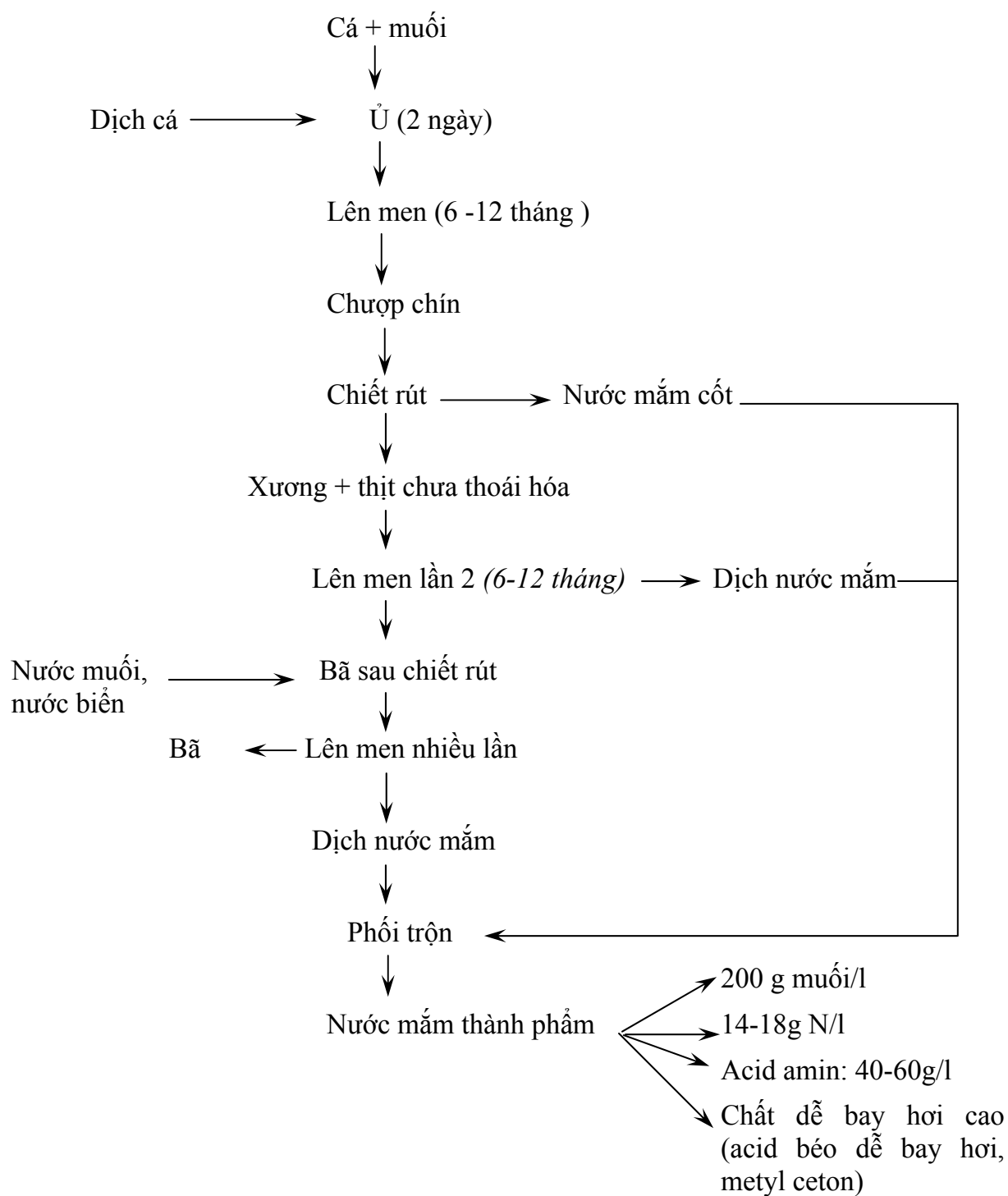
** Phương pháp gài nén:*

- Cho muối một lần hoặc nhiều lần
- Không cho nước lã
- Gài nén và không đánh khuấy

** Phương pháp hỗn hợp:*

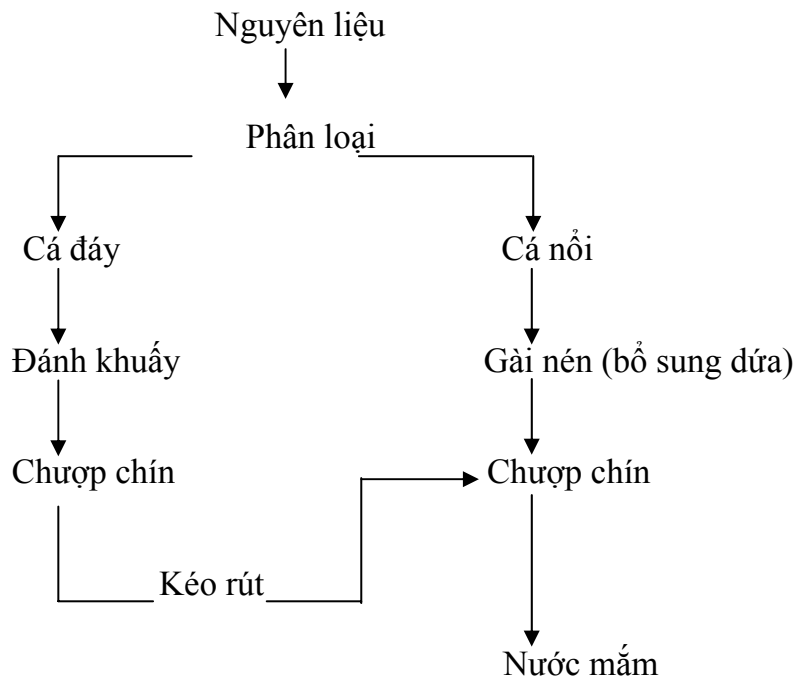
- Kết hợp giữa 2 phương pháp gài nén và đánh khuấy.
- Lúc đầu thực hiện phương pháp gài nén.
- Sau đó thực hiện phương pháp đánh khuấy

5.6.1.2. Phương pháp



Hình 5.1. Quy trình công nghệ chế biến sản phẩm nước mắm cổ truyền

**** Phương pháp chế biến nước mắm cải tiến**



Hình 5.2. Sơ đồ qui trình chế biến nước mắm cải tiến

Đặc điểm: Tận dụng nguồn nguyên liệu cá đáy và cá nổi do :

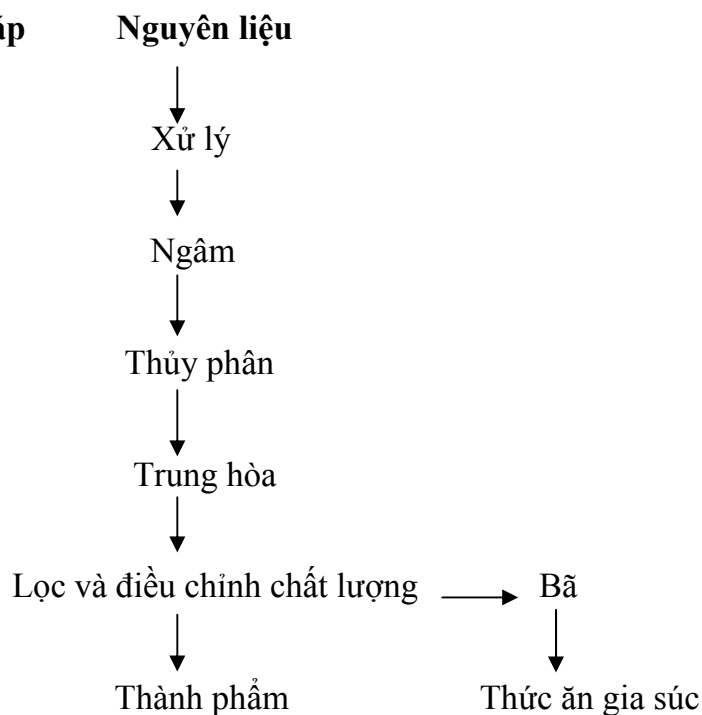
- Cá đáy có chất lượng kém, chượp khó làm nên sử dụng phương pháp đánh khuấy rút ngắn thời gian chế biến càng nhanh càng tốt.
- Cá nổi do có chất lượng tốt nên sử dụng phương pháp gài nén có bổ sung thêm khóm nhằm tăng hương vị của nước mắm.

5.6.2. Phương pháp chế biến nước mắm bằng hóa học

5.6.2.1. Nguyên lý

Sử dụng hóa chất (HCl, H₂SO₄, Na₂CO₃, NaOH) để thủy phân protein thịt cá thành các acid amin.

5.6.2.2. Phương pháp



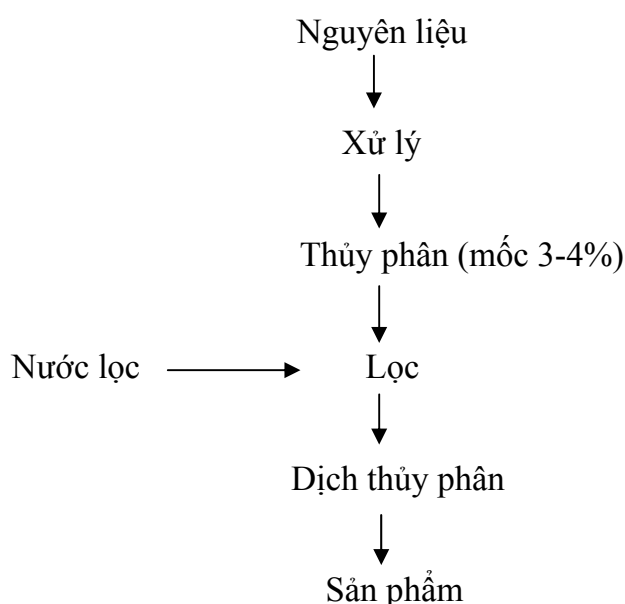
- Nguyên liệu: các loài thủy sản có đậm như tôm, cua, cá, nghêu, sò và nước muối cá cũ.
- Xử lý: làm sạch.
- Ngâm: trong dung dịch HCl thời gian một tuần, thỉnh thoảng đánh khuấy tạo cho nước mắm có màu sắc đẹp và thủy phân một phần protein trong cá.
- Thủy phân: sử dụng những kiểu, lu có ống sinh hàn đồng thời có thiết bị đánh khuấy để tránh cháy khét.
 - + Nồng độ acid sử dụng là HCl 7N
 - + Nhiệt độ: cao hay thấp đều có ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Nhiệt độ thích hợp nhất là 100-105°C, thủy phân trong thời gian 7-8 giờ.
 - + Lượng acid: dựa vào nguyên liệu, nếu nguyên liệu có nhiều xương cứng, nhiều vảy cần lượng acid nhiều
- Trung hòa: sử dụng Na_2CO_3 nhiệt độ trung hòa 60-70°C, pH= 6,3-6,5.
- Lọc và điều chỉnh chất lượng sản phẩm:
 - + Vớt chất béo nổi phía trên và lọc qua vải để giữ cặn, xương và xác chưa bị thủy phân.
 - + Điều chỉnh nồng độ muối về khoảng 20°Bé.
 - + Điều chỉnh nồng độ đậm bằng cách đun ở nhiệt độ 60-70°C hoặc phơi nắng sau đó bổ sung bezoat Na với nồng độ 1%.
 - + Kéo rút nước mắm qua bã chượp tốt hoặc trộn với nước mắm cốt.

5.6.3. Phương pháp chế biến nước mắm bằng vi sinh vật

5.6.3.1. Nguyên lý

Sử dụng hệ enzyme protease trong nấm mốc *Aspergillus oryzae* để thủy phân protein thịt cá thành các acid amin ở điều kiện nhiệt độ và môi trường thích hợp.

5.6.3.2. Phương pháp



Hình 5.3. Sơ đồ qui trình chế biến nước mắm bằng phương pháp vi sinh vật

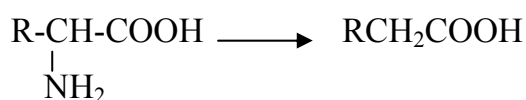
- Xử lý: cá phải rửa sạch bùn, đất, tạp chất, cá to phải cắt nhỏ.
- Thủy phân:
 - + Mốc: yêu cầu tốc độ sinh trưởng và phát triển nhanh, hình thái khuẩn ty to và mập, tốt nhất là sau 2 ngày ở nhiệt độ và độ ẩm thích hợp.
 - + Tỷ lệ giữa mốc và cá từ 3-4% tính theo chế phẩm mốc thô và cá xay nhỏ trộn với mốc.
 - + Nước cho vào 5-10% để vừa đủ ngấm mốc, giúp men hoạt động tốt, nhiệt độ thủy phân 37-41°C, thời gian 10-15 ngày chượp sẽ chín.
 - + Muối: sử dụng muối có tinh thể nhỏ, màu sáng, độ trắng cao, không vón cục, không bị chất, lượng muối cho vào 4-6% so với khối lượng cá
- Lọc: nước lọc và nước rửa bã bằng 30% so với khối lượng cá. Sau đó
 - + Đun sôi: nhỏ lửa có tác dụng khử mùi, vi sinh vật, chất bẩn.
 - + Thêm muối vào để đạt đến độ mặn nước chắm.
 - + Kéo rút dịch này qua bã chượp tốt.
- * *Nhược điểm*
 - Nước mắm không có hương vị vì thời gian sản xuất ngắn.
 - Nước mắm bị chua do tinh bột lên men lactic hoặc do sinh ra acid dễ bay hơi khi cá bị ươn.
 - Đắng do xác vi sinh vật còn tồn tại hoặc do chất lượng của muối kém, có nhiều ion Ca^{2+} , Mg^{2+} .

5.7. Kiểm tra và bảo quản chượp nước mắm

5.7. 1. Những hiện tượng hư hỏng của chượp

a. Chượp chua

- Hiện tượng: chượp bốc mùi chua, màu xám đục mùi tanh hôi khó chịu.
- Nguyên nhân
 - + Chua vì mặn đầu: do lượng muối lúc đầu quá nhiều, lượng muối này ngấm vào lớp thịt cá phía bên ngoài, bên trong và nội tạng chưa kịp ngấm muối làm cho thịt cá bị nhạt muối, xảy ra quá trình phân giải sinh ra nhiều acid bay hơi phức tạp như: glycogen, glucose bị phân giải yếm khí tạo ra acid lactic. Các chất này phân giải hiếu khí tạo acid acetic, acid butyric. Ngoài ra các chất béo bị thủy phân tạo glycerin và acid béo hoặc chất đạm khử amin thành acid béo.



- + Chua vì nhạt đầu: cá nhạt muối không đủ sức kiềm hãm sự phát triển của vi sinh vật, phân giải tạo nhiều acid bay hơi phức tạp làm phát sinh mùi chua, tanh thối nhanh chóng chuyển sang hư thối.
- Cách phòng chữa
 - + Cần phải cho muối đều và đủ.
 - + Náo đảo, phơi nắng và kéo rút qua bã chượp tốt.

+ Dùng rượu chuyển các acid sang dạng ester có mùi thơm hoặc trung hòa bằng NaHCO_3 .

+ Dùng thính để hấp phụ mùi.

+ Chua vì mặn đầu tiên hành cho thêm nước lã vào trong chượp và tiến hành chế biến chượp tiếp theo.

b. Chượp đen

- Hiện tượng: nước bị xám đen, cá nhợt nhạt và ở mức độ cao hơn nữa là cá bị đen.

- Nguyên nhân

+ Do cá có bùn đất tạp chất không những ở mang, nhớt bên ngoài mà ngay ở nội tạng của cá.

+ Do các sắc tố có trong da, thịt và nội tạng của cá như: Lutein, astaxanthin, taraxantin và những dẫn xuất khác như: sepiamelanin có trong mực.

+ Do sự phân hủy của các chất khác.

+ Do trộn muối không đều gây ngưng tụ nhóm amin và nhóm aldehyde.

$-\text{NH}_2 + \text{O}=\text{CH}-\text{R} \longrightarrow -\text{N}=\text{CH}-\text{R}$ (cho màu đen).

+ Sự oxy hóa các chất béo chưa bão hòa.

Những chất gây đen phần lớn có chứa S, khi phân hủy có thể hình thành H_2S , $\text{CH}_3\text{-HS}$ cho màu đen, những chất này tác dụng với ion kim loại cũng cho màu đen.

$\text{HS-CH}_2\text{-COOH} \longrightarrow \text{HS-CH}_3 + \text{CO}_2$

- Cách phòng chữa

Tùy theo nguyên nhân có cách phòng chữa khác nhau.

+ Xử lý nguyên liệu ban đầu cho tốt.

+ Cần chọn lựa nguyên liệu ban đầu cho kỹ, tránh nhiễm bẩn.

+ Cho một ít thính rang kỹ và bã chượp tốt vào trong bã chượp bị đen, tiến hành đánh khuấy và tăng cường phơi nắng.

+ Dùng chất chống oxy hóa KMnO_4 , KClO_3 , H_2O_2 để oxy hóa các chất đen.

+ Khi chượp trở mùi kịp thời cho muối vào để ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật.

+ Đun sôi nước sôi, màu đen sẽ bị phá hủy do bay hơi, vi sinh vật bị tiêu diệt.

c. Chượp thối

- Hiện tượng: chượp thối bao giờ cũng đen và có mùi hôi thối nhưng chượp đen chưa chắc đã thối.

- Nguyên nhân:

Chủ yếu do muối quá nhạt hoặc sau khi cá đòi muối ta không kịp thời cho muối vào. Khi đó các vi sinh vật hoạt động phân hủy các chất có đạm chủ yếu là các acid amin thành các sản vật cấp thấp làm cho chượp bị thối.

Vd: Trptophan $\longrightarrow$ Ildol, skatol

Cystein $\longrightarrow$ NH_3 , H_2S .

- Cách phòng chữa

- + Cần xử lý nguyên liệu cho tốt để tránh nước mưa vào.
- + Dụng cụ chế biến phải sạch sẽ, không để chượp ở nơi ẩm thấp, bẩn thỉu.
- + Cần áp dụng đúng kỹ thuật chế biến, đồng thời cần nắm vững hiện tượng cá đòi muối để cho muối đủ, đúng và kịp thời.
- Nếu chượp bị thối rồi rất khó chữa.
- + Có thể trộn với chượp khác và đem nấu.
- + Chượp bị nước mưa nhiều vào thì có thể múc riêng phần đó ra cho muối vào, tăng cường phơi nắng ráo đảo.

d. Nước mắm thối và cách phòng chữa

- Hiện tượng: nước mắm thối nổi lên những bọt nhỏ và dần dần nước bị đục, cá màu nâu xám đến xanh và xông lên mùi hôi thối.
- Nguyên nhân:
 - + Chượp chưa chín chỉ mới phân giải đến sản vật trung gian dễ bị đóng vón, keo tụ mà ta đem kéo rút.
 - + Do nước mắm lọc không trong (còn lại xác cũ).
 - + Do nước hâm bị nhạt muối hay quá nóng tạo nhiệt độ và môi trường thích hợp cho vi sinh vật phát triển.
 - + Do bể thùng lọc hoặc dụng cụ chứa không sạch sẽ có khi lẫn cả xác chượp sống.
 - + Do nước mắm bị nước mưa hay nước lã đổ vào.
- Cách phòng chữa:
 - + Cần tránh những nguyên nhân trên.
 - + Cách chữa duy nhất hiện nay là dùng nhiệt độ làm bay hơi mùi hôi thối.

5.7.2. Các chỉ tiêu phân loại, kiểm tra chượp nước mắm

a. Phân loại chượp

Chia làm 3 loại

- Chượp loại A: gồm tất cả các loại chượp của cá nổi như: cá cơm, cá nục, cá linh. Chượp tốt loại này dùng để sản xuất nước mắm thượng hạng.
- Chượp loại B: gồm các loại chượp của cá nổi có chất lượng kém hơn và các loại chượp của cá khác có chất lượng tốt. Chượp này dùng để sản xuất nước mắm đặc biệt và loại I.
- Chượp loại C: là chượp của những loại cá đáy có chất lượng xấu như cá phèn, cá mồi...

b. Chỉ tiêu đánh giá chượp chín

** Cảm quan*

- Màu sắc: màu nâu tươi, nâu xám hoặc xám. Riêng nước cốt có màu vàng rom đến cánh gián.
- Mùi thơm đặc trưng, không có mùi chua, mùi lạ.
- Trạng thái

+ Đối với chượp gài nén: cá còn nguyên con, nếu sẽ ra thịt cá tách khỏi xương, nếu khuấy thịt sẽ nát vụn.

+ Đối với chượp đánh khuấy: cá nát nhuyễn, cái chượp sáng, khi đánh khuấy không có hiện tượng sủi bọt.

* *Hóa học*: có 2 yếu tố

Tỉ lệ nitơ amin trên đạm toàn phần của nước cốt.

+ Đối với chượp cá nổi tỉ lệ này > 45%.

+ Đối với chượp cá đáy tỉ lệ này > 40%.

* *Một vài phương pháp khác*

- Phương pháp phơi nắng hoặc sấy ở 50°C, nếu nước mắm đó không có biến đổi gì so với mẫu đối chứng là nước mắm đã chín. Nếu màu từ vàng rom hoặc cánh gián chuyển sang vàng nhạt mất hương vị đặc trưng, vẫn đục thì chượp chưa chín.

- Phương pháp lắng đọng: người ta sử dụng phương pháp cơ học lắc mạnh mẫu nước mắm, lắc 30-40 lần sau đó để yên 20 phút, nếu mẫu nước mắm đó không có biến đổi gì so với mẫu đối chứng đó là chượp đã chín.

c. Tiêu chuẩn của nước mắm thành phẩm

Bảng 5.2. Tiêu chuẩn đánh giá chất lượng nước mắm

Chỉ tiêu	Loại	Đặc biệt (g/l)	Loại 1	Loại 2
Nitơ tổng số		20	15	11
Nitơ amin		8,5	6,5	4
Nitơ amoniac		<5	4	3
Muối		250 - 265	260 - 280	265 - 285
Thời gian bảo quản (ngày)		150	100	70

d. Pha chế nước mắm

Giả sử ta có: Nước mắm cốt A°N

Nước mắm ngang B°N

$$A^{\circ}N > 15 > B^{\circ}N$$

Pha thành nước mắm có 15°N. Tỷ lệ sử dụng

$$\begin{array}{ccc} A^{\circ}N & & (15-B) \text{ lít } A^{\circ}N \\ & \searrow \quad \swarrow & \\ & 15 & \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ B^{\circ}N & & (A-15) \text{ lít } B^{\circ}N \end{array}$$

e. Bảo quản nước mắm

Nhờ muối và hàm lượng đạm cao, tạo áp suất thẩm thấu lớn ức chế hoạt động của vi sinh vật. Hàm lượng đạm cao thời gian bảo quản rất dài từ hàng năm đến hàng chục năm nhưng hương vị kém đi.

Dụng cụ chứa phải vệ sinh sạch sẽ

Chương VI. CÁC DẠNG SẢN PHẨM THỦY SẢN KHÁC

6.1. Sản phẩm cá muối

Muối cá nhằm mục đích tăng thời gian bảo quản đồng thời tạo cho sản phẩm có hương vị thơm ngon.

Muối cá đã có một lịch sử lâu dài và hiện nay chiếm vị trí rất quan trọng trong ngành chế biến thủy sản ở nước ta. Đây là phương pháp có hiệu quả cao, bảo quản kịp thời một khối lượng cá lớn vào mùa khai thác.

6.1.1. Nguyên lý ướp muối để bảo quản

Muối ăn có kích thước và thành phần hóa học khác nhau, đặc biệt thành phần nước thay đổi nhiều: khi độ ẩm không khí trên 75% thì muối hút nhiều nước, khi độ ẩm không khí dưới 15% thì muối khô nhanh. Muối có nhiều Ca^{2+} và Mg^{2+} thì đặc tính hút ẩm cao. CaCl_2 và MgCl_2 có độ hòa tan cao hơn NaCl , nhiệt độ tăng cao thì độ hòa tan của hai chất trên cũng tăng nhanh. Vì vậy nếu hàm lượng các chất trên trong muối ăn nhiều sẽ làm giảm độ hòa tan của NaCl . Ngoài ra Ca^{2+} và Mg^{2+} còn tạo cho sản phẩm có vị đắng chát. Do đó nên dùng loại muối có chất lượng tốt để ướp muối cá giúp cho sản phẩm cá ướp muối có hương vị thơm ngon.

6.1.1.1. Tác dụng của muối ăn

- Kiểm hãm sự tự phân do tác dụng của enzym và vi khuẩn

Nồng độ muối cao gây nên áp suất thẩm thấu lớn có thể làm vỡ màng tế bào vi khuẩn, làm nước thoát ra ngoài vì thế vi khuẩn khó phát triển. Nồng độ muối thông thường sử dụng lớn hơn 10%. Tuy nhiên có một số vi khuẩn chịu muối phát triển được trong môi trường nồng độ muối cao (28%). Ở nồng độ muối 20 – 25% quá trình phân giải cá diễn ra rất chậm.

- Muối NaCl có chứa ion Cl^- có tác dụng gây độc đối với vi khuẩn. Sự thoái rửa của cá chủ yếu là do tác dụng phân giải của enzym và vi khuẩn. Các loại enzym và vi khuẩn này cho hoạt tính mạnh nhất trong môi trường nước muối loãng hoặc không muối nhưng ở nồng độ muối cao chúng sẽ bị kiểm hãm.

6.1.1.2. Sự thẩm thấu của muối vào cá

Quá trình thẩm thấu có thể chia làm 3 giai đoạn

- Giai đoạn 1: nồng độ muối cao các phân tử muối ngấm vào cá nhanh, nước trong cá thoát ra ngoài (nước thoát ra gấp 3 lần muối ngấm vào). Trong giai đoạn này thịt cá còn màu đỏ, chưa đông đặc.

- Giai đoạn 2: nồng độ muối giảm dần làm cho lượng nước thoát ra ngoài chậm hơn, protein bị biến tính, thịt cá rắn chắc, màu trở nên sậm và đông đặc lại.

- Giai đoạn 3: áp suất thẩm thấu giảm dần đến 0, nồng độ muối trong cá dần bằng nồng độ muối của dung dịch bên ngoài. Thịt cá ở giai đoạn này rắn chắc, có mùi thơm đặc trưng.

6.1.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ ướp muối

- Phương pháp ướp: phương pháp muối ướt nhanh hơn phương pháp muối khô
- Nồng độ: nồng độ cao, tốc độ thẩm thấu nhanh
- Thời gian: tốc độ thẩm thấu của muối vào cá tăng tỷ lệ thuận với thời gian, đến một tốc độ nhất định nào đó thì quá trình thẩm thấu giảm dần và đạt trạng thái cân bằng.
- Thành phần hóa học của muối: các thành phần khác trong muối như Ca^{2+} , Mg^{2+} sẽ làm giảm quá trình thẩm thấu của muối vào cá.
- Nhiệt độ: nhiệt độ tăng, tốc độ thẩm thấu tăng. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao enzym hoạt động mạnh và tác dụng của vi khuẩn tăng lên làm giảm chất lượng của cá.
- Chất lượng: cá tươi tốc độ thẩm thấu mạnh, cá béo tốc độ thẩm thấu bé hơn cá gầy

6.1.1.4. Những biến đổi của cá trong quá trình ướp muối

- Protein của cá giảm do thoát ra ngoài nhiều, lượng nước thoát ra phụ thuộc vào phương pháp muối, nồng độ muối, thời gian muối.
- Hao hụt chất dinh dưỡng: Chất béo hao hụt ít, protein hao hụt nhiều do hàm lượng đậm hòa tan khuếch tán ra dung dịch muối cùng với thời gian và nhiệt độ bảo quản.

6.1.1.5. Quá trình chín của cá ướp muối

Cá sau khi ướp muối một thời gian dưới tác dụng của enzym và vi sinh vật làm cho mùi vị tươi của cá mất đi, tạo ra mùi vị đặc trưng của cá muối, thịt cá săn chắc, có mùi vị thơm ngon của cá muối.

Trong quá trình chín protein bị phân giải tạo thành acid amin và các hợp chất hữu cơ khác làm cho protein trong thịt cá giảm xuống, lượng nitơ phi protein ngấm vào trong nước tăng. Các chất đường và chất béo cũng bị phân giải nhưng chậm hơn tạo cho sản phẩm có mùi vị đặc trưng.

6.1.2. Công nghệ chế biến cá muối tổng quát

Chuẩn bị nguyên liệu



Ướp muối đợt 1



Tách nước



Ướp muối đợt 2



Đóng gói và bảo quản

Hình 6.1. Sơ đồ qui trình chế biến sản phẩm cá muối tổng quát

6.1.2.1. Kỹ thuật chế biến

- Chuẩn bị nguyên liệu: dùng các loại cá tươi tự nhiên, cá ướp lạnh không dùng cá ươn, vỡ bụng, dập nát. Cá khoảng 0,5kg trở lên thì phải mổ bụng bỏ nội tạng và

đầu rồi cắt thành khúc dài 10-12 cm hoặc có thể xẻ đôi, khía dọc 2 thân, rửa sạch để ráo nước.

Ngoài ra cần phải chuẩn bị muối

- Ướp muối đợt 1

Cá có khối lượng < 0,5kg dùng 25 - 27% muối, có thể trộn đều cá với muối rồi cho vào bể... sau đó phủ lên trên một lớp muối mỏng. Cũng có thể muối cá bằng cách cứ một lớp cá lại phủ một lớp muối. Bề dày của mỗi lớp muối sao cho che kín không để hở cá.

Thời gian ướp muối: sau khi ướp muối 48 - 72 giờ đem đi gài nén cho cá chìm xuống trong 48 - 72 giờ nữa

- Tách nước

Sau khi ướp muối đủ thời gian, vớt cá ra cho ráo, nước còn lại có thể sử dụng để làm nước mắm.

- Ướp muối đợt 2

Nhằm kéo dài thời gian bảo quản, lượng muối bằng 15% cá

- Đóng gói - bảo quản

Xếp cá đã muối đợt 2 vào túi polyetylen, bên ngoài dán nhãn. Các lô sản phẩm sản xuất ra xếp riêng theo thứ tự ở nơi khô ráo thoáng mát có mái che mưa nắng. Thời gian bảo quản khoảng 30 ngày

6.1.2.2. Yêu cầu vệ sinh

Nơi chế biến, dụng cụ, thiết bị, người lao động ... phải đảm bảo sạch sẽ theo yêu cầu.

6.1.2.3. Yêu cầu chất lượng

- Thịt chắc, dai, tỉ lệ dập nát < 2%

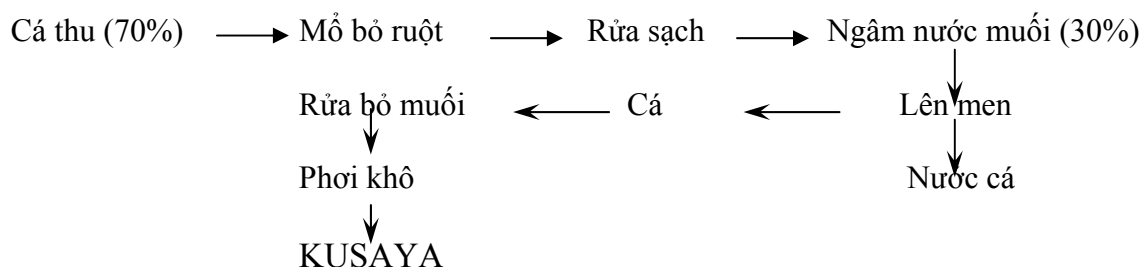
- Cá có mùi thơm đặc trưng, màu sắc đồng đều không có lấm tẩm đỏ và màu khác

- Hàm lượng cá trong muối từ 16 - 20%

Nếu sản xuất cá muối thính hoặc cá hương liệu thì ở giai đoạn ướp muối lần 2 trộn thính và hương liệu xay nhỏ vào muối để ướp. Tỉ lệ thính 3%, ớt bột 2%, đường 0,5 - 2%, muối 11 - 13%, gừng 0,5%, tiêu, đinh hương, vỏ quế...

6.1.3. Các dạng sản phẩm cá muối

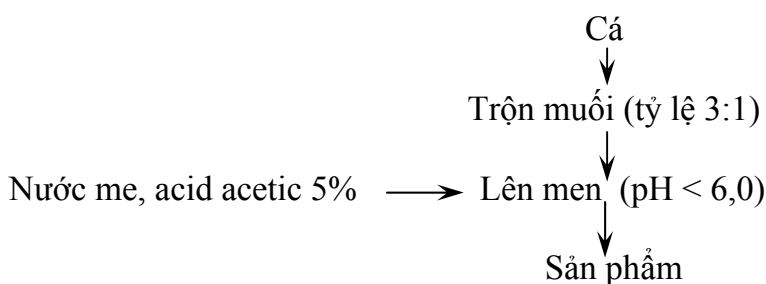
a. *Khô cá thu muối (KUSAYA-Nhật Bản)*



Hình 6.2. Sơ đồ qui trình chế biến sản phẩm KUSAYA

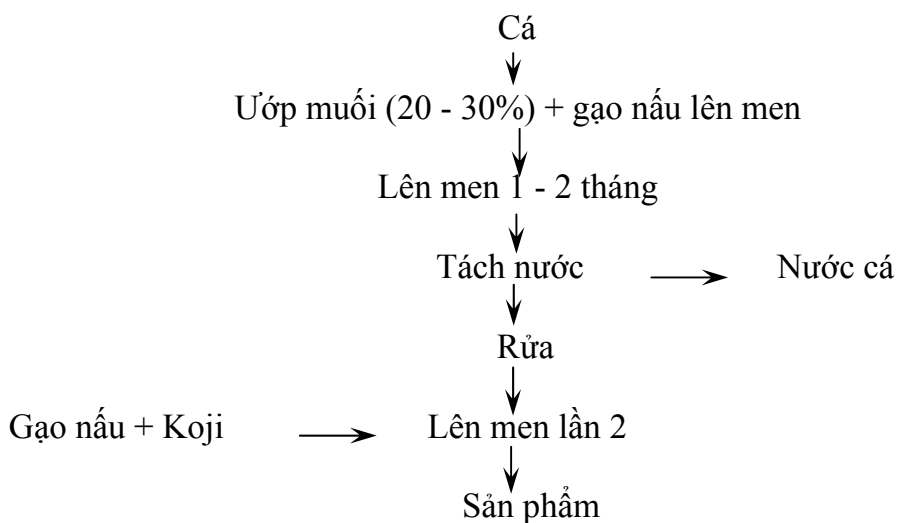
- Đặc tính vật lý, cảm quan: Rắn, màu nâu, mùi thơm đặc trưng của cá được lên men.
- Đặc tính hóa học: pH = 6,5 - 7, độ ẩm 38 %.
- Giá trị dinh dưỡng: Protein = 50%, lipid = 3 %, muối = 3 – 3,5%
Ca = 890 mg, P = 810 mg
Vitamin B₁ = 0,24 mg, vitamin B₂ = 0,4 mg
Niacin = 16 mg (đơn vị tính: mg/100 g sản phẩm)
- Vi sinh vật: *Corynebacterium kusaya*, *Spirillum sp.*, *Chloridium bifermentans*, *Penicillium sp.*

b. Colombo - cured (Nam Ấn Độ)



Hình 6.3. Sơ đồ qui trình chế biến sản phẩm Colombo-cured

c. Sushi (Nhật Bản)



Hình 6.4. Sơ đồ qui trình chế biến sản phẩm Shushi

Quá trình lên men sản phẩm lần 1 và lần 2 đều có sự tham gia của vi khuẩn acid lactic. Vi khuẩn này có vai trò bảo quản là chủ yếu, tuy nhiên sự phân giải protein nhờ vi khuẩn lactic vẫn xảy ra.

6.2. Sản phẩm cá sấy khô

6.2.1. Nguyên lý

Nguyên liệu thủy sản tươi sống chứa hàm lượng nước cao (70 - 80%) là điều kiện thích hợp cho sự phát triển của vi sinh vật. Nếu giảm hàm lượng nước trong sản phẩm xuống 8 - 10% sẽ làm giảm sự phát triển của vi sinh vật.

Phương pháp làm giảm hàm lượng nước trong thực phẩm xuống gọi là phương pháp làm khô. Dựa vào nguồn năng lượng sử dụng mà ta có phương pháp làm khô khác nhau: làm khô tự nhiên hay làm khô nhân tạo

Dựa vào tính chất của sản phẩm có 3 loại khô: khô sống, khô chín và khô mặn

- Khô sống: là sản phẩm chế biến bằng nguyên liệu tươi sống không qua xử lý bằng muối hay nấu chín
- Khô chín: là sản phẩm chế biến bằng nguyên liệu đã nấu chín
- Khô mặn: là sản phẩm chế biến từ nguyên liệu đã qua quá trình ướp muối

6.2.2. Những yếu tố chủ yếu ảnh hưởng đến tốc độ làm khô

- Nhiệt độ không khí: nhiệt độ không khí tăng, tốc độ làm khô nhanh. Tuy nhiên nhiệt độ quá cao làm cho thịt cá bị khét, sản phẩm có màu đen
- Ẩm độ không khí: khi độ ẩm không khí khoảng 80% thì quá trình sấy sẽ ngừng và có sự hút ẩm vào sản phẩm. Độ ẩm càng thấp, tốc độ sấy càng nhanh
- Tốc độ gió: vận tốc nhỏ, thời gian sấy dài và phẩm chất thịt kém. Tốc độ gió lớn, nhiệt độ sấy không đều. Thường vận tốc trung bình khoảng 0,4 - 0,6 m/s, không khí lưu thông song song với bề mặt cá, quá trình làm khô nhanh hơn, không khí lưu thông tạo thành góc 45 độ so với bề mặt cá, tốc độ sấy chậm nhất.
- Ủ ẩm: nhằm xúc tiến sự chuyển động của nước trong thịt cá (thực chất là quá trình sấy khô gián đoạn). Quá trình ủ ẩm rút ngắn được thời gian sấy và nâng cao được hiệu suất
- Nguyên liệu: mức độ to, nhỏ, dày mỏng, da cứng hay mềm, có vảy hay không có vảy, mỡ xẻ hay để cả con ... đều ảnh hưởng đến thời gian sấy

6.2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến thời gian bảo quản sản phẩm sấy khô

Cá sấy khô thường được sử dụng trong ẩm thực truyền thống của tất cả các vùng dân cư trên thế giới. Trong những năm gần đây ảnh hưởng của việc tăng dân số và áp lực của việc đánh bắt cá làm ảnh hưởng đến nguồn nguyên liệu cá cũng như chất lượng sản phẩm. Theo kết quả đầu tiên của nhóm nghiên cứu được trung tâm Úc trợ giúp. Cơ quan phát triển nghiên cứu về nông nghiệp quốc tế và cơ quan nghiên cứu nông nghiệp Indonesia đã thực hiện một cuộc nghiên cứu trong thời gian 3 năm về sự hư hỏng của cá tươi, cá khô, ... do côn trùng, vi khuẩn, nấm mốc gây ra. Báo cáo kết quả nghiên cứu ảnh hưởng thành phần của cá và những yếu tố dẫn đến sự hư hỏng. Kết quả cho rằng sự hư hỏng chủ yếu là do hàm lượng nước và độ hoạt động của nước.

Kết quả việc thay đổi tính chất, chất lượng của cá do các nguyên nhân sau: sự tăng số lượng vi khuẩn trên thịt cá, sự chậm khô trong quá trình sấy hoặc thời gian bảo quản lâu, nấm mốc sẽ phát triển trên sản phẩm, kèm theo đó là ruồi, ấu trùng, bọ...cũng góp phần vào sự phá hoại.

Nhiều kết quả nghiên cứu cho rằng giảm độ hoạt động của nước sẽ đem lại kết quả là giảm được sự hoạt động của vi khuẩn.

Mục đích của việc tạo nên sản phẩm cá sấy khô nhằm giảm độ hoạt động của nước đến mức thấp có thể chấp nhận được, lượng muối cho vào trong quá trình chế biến cá sấy khô được sử dụng ở mức cho phép. Lượng muối và độ ẩm mong muốn có thể điều chỉnh được độ hoạt động của nước.

6.2.3.1. Hàm lượng nước

Hàm lượng nước trong cá tươi chiếm khoảng 80%. Khi giảm độ ẩm của cá xuống còn khoảng 25% giúp ngăn chặn sự phát triển vi khuẩn gây hư hỏng và dưới 15% ngăn chặn sự phát triển của nấm mốc. Giá trị này được tính toán dựa trên căn bản ướt, hàm lượng nước được định nghĩa:

$$M_w = \frac{\text{Khối lượng nước trong sản phẩm}}{\text{Tổng khối lượng sản phẩm}} \times 100\%$$

Hàm lượng nước cũng có thể được tính toán dựa trên căn bản khô, được định nghĩa:

$$M_d = \frac{\text{Khối lượng nước trong sản phẩm}}{\text{Tổng khối lượng sản phẩm dựa trên hàm lượng chất khô}} \times 100\%$$

Mối liên hệ giữa 2 dạng trên diễn tả là:

$$M_d = \frac{100 M_w}{100 - M_w} \quad \text{hay} \quad M_w = \frac{100 M_d}{100 - M_d}$$

Ví dụ: Khi 10 kg cá có độ ẩm 80% được sấy khô đến độ ẩm 25% (dựa trên căn bản ướt), lượng nước cần tách ra được tính toán như sau:

Cá chứa 80% ẩm:

10 kg cá = 8 kg nước + 2 kg chất khô

Ở 25% ẩm, 2 kg chất khô được diễn tả: $100 - 25 = 75\%$ khối lượng

Vì vậy tổng khối lượng cá ở 25% ẩm là:

$2 \times 100 / 75 = 2,67 \text{ kg}$ bao gồm 0,67 kg nước và 2 kg chất khô

Vì vậy lượng nước cần để tách ra là:

$$8 - 0,67 = 7,33 \text{ kg}$$

6.2.3.2. Độ hoạt động của nước

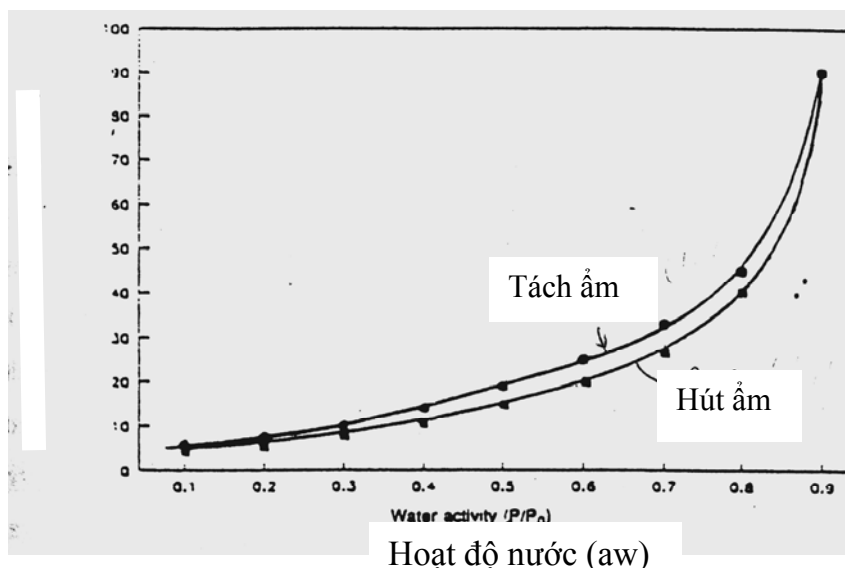
Loại bỏ phần lớn hàm lượng nước (85 - 90%) cũng chưa ngăn chặn được sự phát triển của vi khuẩn. Vì vậy, hàm lượng nước trong sản phẩm chưa phải là môi trường thuận lợi nhất giúp vi khuẩn phát triển. Độ hoạt động của nước liên quan trực tiếp đến hàm lượng chất hòa tan trong hệ thống.

6.2.3.3. Mối quan hệ giữa hàm lượng nước và độ hoạt động của nước

Mối quan hệ giữa hàm lượng nước (dựa trên căn bản khô) và độ hoạt động của nước được diễn tả dưới dạng đường đẳng nhiệt hấp thu (sorption isotherm).

Nếu cá được sấy khô hoàn toàn và sau đó bị hút ẩm trở lại, đường đẳng nhiệt hấp thu không đi theo lại đường tách ẩm cũ của sản phẩm sấy khô. Sự biến đổi này được gọi là hiện tượng “hysteresis”. Trong khi sấy cá, protein đông tụ và biến tính trong suốt tiến trình chế biến và trở nên không liên kết với cùng một lượng nước như dạng protein của cá tươi.

Hàm lượng nước
(% căn bản khô)



Hình 6.5. Mối quan hệ giữa hàm lượng nước và độ hoạt động của nước

6.2.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ, pH và độ hoạt động của nước

Trong suốt quá trình làm khô và khi cá được bảo quản trong môi trường có độ ẩm tương đối lớn thì ảnh hưởng của việc giảm độ hoạt động của nước trở nên quan trọng, ảnh hưởng đến tính ổn định của sản phẩm. Có mối quan hệ giữa độ hoạt động của nước đến sự phát triển của nấm mốc, vi khuẩn. Thường nấm mốc phát triển ở độ hoạt động của nước từ 0,75 – 0,9. Đồng thời sự phát triển của *Clostridium botulinum* (Troller và Christian, 1978) được trình bày ở bảng 6.1

Bảng 6.1. Tương quan giữa sự phát triển của *Clostridium botulinum* ở nhiệt độ và độ hoạt động của nước khác nhau

Nhiệt độ (°C)	pH	Độ hoạt động của nước (a_w)			
		0,997	0,98	0,97	0,96
20	6	1/4	1/9		
30	6	1/2	1/3	1/9	
40	6	1/1	1/2	1/3	
20	7	1/2	1/4	1/9	
30	7	1/1	1/2	1/3	1/9
40	7	1/1	1/1	1/2	1/3

Kết quả bảng trên cho thấy khi pH = 6, tỉ lệ phát triển của *Clostridium botulinum* giảm đi một nửa bằng cách giảm nhiệt độ từ 40°C xuống 30°C hoặc giảm độ hoạt động của nước từ 0,997 đến 0,98. Kết quả tương tự ở pH = 7, sự phát triển của *Clostridium botulinum* giảm khi giảm độ hoạt động của nước và giảm nhiệt độ từ 30°C xuống 20°C.

6.2.3.5. Độ hoạt động của nước và những biến đổi hóa học

Tốc độ phản ứng oxy hóa lipid và phản ứng hóa nâu Maillard xảy ra mạnh nhất ở độ hoạt động của nước từ 0,6 – 0,9. Độ hoạt động của nước được xác định ở giai đoạn sau khi muối cá và phụ thuộc vào phương pháp bảo quản cá muối.

6.2.3.6. Ảnh hưởng của côn trùng

Ngoài ảnh hưởng của nhiệt độ, độ hoạt động của nước và muối, côn trùng cũng ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm cá phơi khô. Sự phát triển của ấu trùng trên cá thích hợp ở nhiệt độ 28 – 30°C, điều kiện ẩm và hàm lượng muối tối ưu từ 11 – 15%. Bộ cánh cứng thường xuất hiện ở cá có nồng độ muối thấp hơn, ruồi xanh và muỗi tìm thấy ở nhiệt độ và độ ẩm cao hơn.

Cá khô bị hư hại liên quan trực tiếp đến độ ẩm trong quá trình phơi khô và bảo quản, những hư hỏng ban đầu do bởi nhóm Diptera như ruồi, muỗi và bọ cleris trong quá trình phơi khô và bảo quản.

6.2.4. Phương pháp sấy khô

6.2.4.1. Sấy khô tự nhiên (sử dụng năng lượng mặt trời)

Năng lượng mặt trời là một dạng năng lượng cơ bản và quan trọng nhất trong số các nguồn năng lượng có thể thay thế. Việt nam rất giàu năng lượng mặt trời. Sấy bằng năng lượng mặt trời là một phương pháp phổ biến và rất rẻ tiền. Nhiệt của mặt trời và sự chuyển động của không khí làm tách ẩm để thủy sản trở nên khô

Quá trình làm khô cá bằng năng lượng mặt trời gọi là sấy khô tự nhiên. Theo phương pháp này nguyên liệu được phơi ngoài ánh nắng có nhiệt độ khoảng 37 – 40°C.

Tiện lợi của phương pháp sấy khô bằng năng lượng mặt trời là giá rẻ, lý tưởng cho các sản phẩm ít hoặc không cần tăng giá trị và sản phẩm thường phơi gần nhà.

Tuy nhiên, việc sử dụng nó còn rất hạn chế

- + Thời gian sấy dài, có thể làm cho sản phẩm bị hư hỏng
- + Không chủ động, phụ thuộc vào thời tiết
- + Cần đảo trộn sản phẩm nhiều lần trong ngày
- + Sản phẩm dễ bị bẩn do bụi

Khi sấy khô bằng phương pháp tự nhiên cần lưu ý chọn vị trí sân phơi để nguyên liệu nhận được nhiều năng lượng mặt trời nhất. Sân phơi phải khô ráo, thoáng mát. Tốt nhất là phơi trên giàn cao 0,8 - 1 m vừa nhanh khô, vừa đảm bảo vệ sinh đồng thời thao tác dễ dàng.

Phơi khô cá là phương pháp cổ truyền dùng trong dân gian, nhưng không thích hợp cho công nghiệp chế biến

6.2.4.2. Sấy khô nhân tạo

Quá trình làm khô cá bằng năng lượng nhân tạo gọi là phương pháp sấy khô nhân tạo. Theo phương pháp này cá được làm khô trong các thiết bị sấy. Thiết bị sấy là một phòng kín, không khí trong phòng được đốt nóng do bộ phận cung cấp nhiệt đặt phía dưới, bên trên có lá chắn kim loại, nhiên liệu đốt nóng là than đá hoặc năng lượng điện, ... Cá được xếp trên các sọt thưa đặt trên giàn, có nhiều lớp và mỗi lớp cách nhau 0,3 – 0,4m.

Nguyên tắc làm việc

Không khí đi từ ngoài vào qua bộ phận cung cấp nhiệt được đốt nóng rồi đi vào phòng sấy làm nóng nguyên liệu, nước từ nguyên liệu bốc hơi, không khí trong phòng sấy được lưu thông nhờ chênh lệch nhiệt độ và đi từ dưới lên kéo theo hơi nước qua ống khói đi ra ngoài. Nhiệt độ sấy không được quá 65°C

Ưu điểm

- Thời gian sấy ngắn hơn
- Sấy suốt năm và xuất khẩu đều đặn
- Sản phẩm ổn định về chất lượng và độ ẩm
- Ngăn ngừa ruồi và côn trùng gây bẩn sản phẩm
- Sử dụng nguồn năng lượng tại chỗ, tận dụng mặt bằng sản xuất

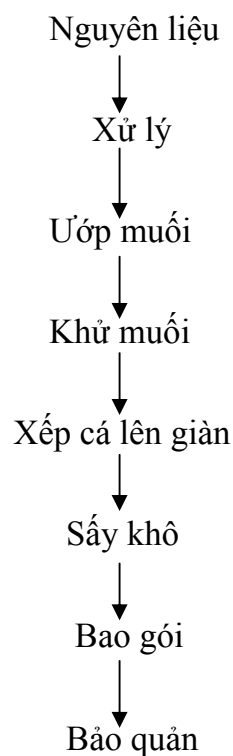
Nhằm tăng chất lượng sản phẩm cá khô, có thể dùng các cách sau:

- Trước khi phơi, sấy cần phải mổ bụng, lấy hết nội tạng, cắt bỏ đầu, vẩy và xẻ cá theo chiều dọc xương sống.
- Phi lê riêng thịt cá và phơi, sấy nhằm làm tăng giá trị dinh dưỡng của sản phẩm
- Trước khi phơi, sấy có thể ướp muối theo phương pháp muối khô, nếu tốc độ phơi, sấy nhanh có thể không cần ướp muối.

6.2.5. Sự biến đổi của cá khi làm khô

Khi làm khô cá để bảo quản, cá bị giảm thể tích và trọng lượng do sự bốc hơi nước, đồng thời màu sắc cá cũng thay đổi do hàm lượng chất khô tăng lên và do sự oxy hóa các sắc tố, thịt cá trở nên dai, chắc

6.2.6. Công nghệ chế biến sản phẩm cá sấy khô



Hình 6.6. Sơ đồ quy trình chế biến sản phẩm cá sấy

6.2.6.1. Kỹ thuật sấy khô

- Xử lý nguyên liệu

Cá sau khi thu nhận cần được phân loại theo khối lượng và chất lượng. Cá có trọng lượng trên 5kg/con thì chặt đầu, loại bỏ vây, cắt vây, mổ bụng, loại bỏ nội tạng, cắt thành khúc 15cm. Cá dày mình thì phi lê lấy phần thịt 2 bên, loại bỏ xương sống. Cá có trọng lượng trên 0,5kg/con thì mổ lưng dọc theo xương sống, bỏ nội tạng. Cá mình dẹp như cá chim thì mổ một đường dọc xương sống, bỏ nội tạng. Sau khi xử lý thì rửa sạch để ráo, có thể khử mùi tanh của cá: dùng dung dịch nước 40%, dấm ăn 0,3%, nước gừng 1%.

- Ướp muối

Với cá khô mặn tỉ lệ muối từ 20 - 22% trọng lượng cá tươi ban đầu, thời gian ướp khoảng 1 giờ. Nếu ướp khô thì dùng muối trộn vào cá sau đó xếp vào dụng cụ cứ một lớp cá một lớp muối, càng lên trên lớp muối càng dày hơn. Trên cùng phủ một lớp muối mỏng và gài vĩ nén đá cho cá chìm xuống. Nếu ướp ướt thì pha muối thành dung dịch bão hòa là 16kg muối khô cho 100kg cá. Gài vĩ nén chặt, ướp khoảng 1-2 giờ.

- Khử muối: Trước khi phơi cần khử muối để giảm độ mặn của cá

Để khử muối thường ngâm cá vào nước lã (tỉ lệ nước khoảng 50 - 60% so với cá, ngâm trong thời gian 10 - 15 phút), vớt ra để ráo

- Xếp cá lên giàn: trước khi phơi cần dùng khăn sạch chà vào vết mổ cho mặt cắt mịn, nhẵn. Lúc đầu úp bụng xuống, sau đó lật lại. Sau 2 - 3 ngày sấy, ú một ngày rồi lại sấy tiếp 2 - 3 ngày nữa.

- Sấy khô: tùy thuộc vào kích thước nguyên liệu có thời gian sấy khác nhau, nhiệt độ sấy cũng khác nhau. Trong quá trình sấy phải luôn đảo trộn.

- Bao gói - bảo quản:

Sản phẩm cá sấy khô, để nguội, phân loại và cho vào bao PE hàn kín. Trọng lượng bao gói tùy thuộc vào mục đích sử dụng, thông thường mỗi mỗi túi nặng 10-15kg, sau đó xếp vào sọt, mỗi sọt 30kg. Sản phẩm được bảo quản ở nơi khô ráo thoáng mát.

Gầm kho và 4 góc kho rắc vôi khô để chống ẩm, những ngày nắng to mở cửa kho cho thoáng khí và thường xuyên kiểm tra để quyết định thời gian bảo quản. Nếu đảm bảo được điều kiện trên thời gian bảo quản khoảng 75 ngày.

6.2.6.2. Yêu cầu chất lượng cảm quan

- Màu tự nhiên

- Mùi thơm không khét

- Vị ngọt không đắng chát

- Trạng thái: thịt dai, không nát

Nếu muốn sản xuất cá khô nhạt (cá cơm ...) không qua giai đoạn ướp muối, khử muối.

Nếu muốn sản xuất cá khô ướp gia vị thì ướp muối 10%, sau đó rửa lại bằng dung dịch gừng rồi ướp gia vị với tỉ lệ như sau: muối 0,3%, ớt 0,2%, nước mắm 0,2%, tỏi khô 0,5%, đường 0,5%, rượu trắng 1%.

Thời gian ướp 2-3 giờ, thời gian phơi 2-3 ngày, tiếp đó sấy ở nhiệt độ 45-50°C.

6.3. Sản phẩm cá xông khói

6.3.1. Mục đích của xông khói

Nhằm phát triển mùi cho sản phẩm, kéo dài thời gian bảo quản và tạo ra dạng sản phẩm mới. Một trong những mục đích chính của quá trình xông khói là tiêu diệt các vi sinh vật trên bề mặt. Ngoài ra xông khói còn làm giảm độ ẩm của sản phẩm vì thế cũng ức chế sự hoạt động của vi sinh vật trên bề mặt sản phẩm, kéo dài thời gian bảo quản sản phẩm.

6.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xông khói

6.3.2.1. Nguồn nhiên liệu

a. Nhiên liệu dùng để xông khói

Nhiên liệu xông khói thường dùng là gỗ, khi đốt sinh ra khói để xông và tỏa nhiệt. Nhiên liệu xông khói quyết định thành phần của khói, vì vậy việc lựa chọn nhiên liệu là vấn đề quan trọng. Không nên dùng gỗ có nhiều nhựa như thông vì trong khói có nhiều bồ hóng làm cho sản phẩm cá màu sậm, vị đắng, làm giảm giá trị cảm quan của sản phẩm. Các loại nhiên liệu được dùng để xông khói là sồi, mít, dẻ,... có thể sử dụng dưới dạng gỗ, dăm bào hoặc mùn cưa. Để có được lượng khói cần thiết cần phải khống chế nhiên liệu trong điều kiện cháy không hoàn toàn, độ ẩm nhiên liệu thích hợp khoảng 25 – 30%.

b. Thành phần của khói

Thành phần của khói là yếu tố quan trọng trong khi xông khói, vì nó có quan hệ mật thiết đến chất lượng và tính bảo quản sản phẩm trong quá trình xông khói. Có khoảng 300 hợp chất khác nhau trong thành phần của khói, các hợp chất thông thường là phenol, acid hữu cơ, carbonyl, hydro carbon và một số thành phần khí khác như CO₂, CO, O₂, N₂ ...

- Các hợp chất phenol: Có khoảng 20 hợp chất phenol khác nhau trong thành phần của khói. Hợp chất phenol có tác dụng chống lại các quá trình oxy hóa, tạo màu, mùi cho sản phẩm và tiêu diệt các vi sinh vật nhiễm vào thực phẩm.

- Hợp chất alcohol: Nhiều hợp chất rượu khác nhau tìm thấy trong khói. Rượu không đóng vai trò quan trọng trong việc tạo mùi cho sản phẩm xông khói. Tuy nhiên nó có tác dụng nhỏ trong việc tiêu diệt vi sinh vật.

- Các acid hữu cơ: Các acid hữu cơ đơn giản trong khói có mạch cacbon dao động từ 1 - 10 nguyên tử cacbon, trong đó các acid hữu cơ có mạch cacbon từ 1 - 4 là nhiều nhất

VD. Acid formic, acid acetic, acid propionic, acid butyric, acid izobutyric ... các acid hữu cơ hầu như không tạo mùi cho sản phẩm nhưng chúng có tác dụng bảo quản (làm cho pH bề mặt sản phẩm hạ xuống), đồng thời có tác dụng đông tụ protein.

- Các chất cacbonyl: Các mạch cacbon ngắn đóng vai trò quan trọng trong việc tạo màu, mùi cho sản phẩm

- Các hợp chất hydro cacbon: Không đóng vai trò quan trọng trong việc bảo quản và chúng được tách ra trong những pha xông khói đặc biệt.

6.3.2.2. Tác dụng của khói đến sản phẩm

* Sự lắng đọng của khói lên bề mặt sản phẩm: lắng đọng đó là bước đầu tiên của tác dụng xông khói. Khi đốt nhiên liệu, khói bay lên và bám vào sản phẩm. Lượng khói bám vào nhiều hay ít có liên quan đến quá trình xông khói.

Nhân tố chính ảnh hưởng đến sự lắng đọng của khói: Nhân tố ảnh hưởng đến sự lắng đọng của khói trên sản phẩm có 3 mặt:

- Hệ thống khói hun càng không ổn định thì tác dụng lắng đọng của nó càng lớn.

- Quan trọng hơn cả là ảnh hưởng của các loại lực của hạt khói như chuyển động Brown, tác dụng của nhiệt điện di, tác dụng của trọng lực, trạng thái lưu thông của không khí.

- Ảnh hưởng tính chất mặt ngoài của sản phẩm nghĩa là cấu tạo của bề mặt sản phẩm như thế nào (nhẵn, nhám) đều có ảnh hưởng đến sự lắng đọng của khói. Lượng nước trong sản phẩm có ảnh hưởng rõ rệt, nghĩa là cá càng khô tác dụng lắng đọng càng kém, độ ẩm của khói hun càng cao và tốc độ chuyển động lớn thì tác dụng lắng đọng càng lớn.

* Sự thẩm thấu của khói hun vào sản phẩm

- Sự thẩm thấu của khói: Sau khi khói hun lắng đọng trên bề mặt sản phẩm thì nó bắt đầu ngấm dần vào sản phẩm. Khi hạt khói bám lên sản phẩm, những thành phần trong khói sẽ thẩm thấu vào nhất là những chất có tính tan trong nước, hệ thống khói hun ở trạng thái thể lỏng dễ thẩm tích hơn ở trạng thái thể đặc. Đây là quá trình ngấm dần từ ngoài vào trong, lực thúc đẩy chủ yếu của nó là sự cân bằng, nồng độ của các thành phần trong khói hun, ngoài ra nó cũng chịu ảnh hưởng của tác dụng nhiệt di.

- Nhân tố chính ảnh hưởng đến sự thẩm thấu của khói

- + Thành phần, nhiệt độ, độ ẩm và nồng độ của khói

- + Bản thân nguyên liệu: Cá có nhiều hay ít vây, lượng mỡ, lượng nước,

- + Phương pháp và thời gian xông khói

6.3.2.3. Tác dụng phòng thối và sát trùng của khói

Qua nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới cho thấy rằng khói có tác dụng phòng thối và sát trùng, nhưng tác dụng phòng thối của khói mạnh hơn, hai điểm này có liên quan mật thiết với nhau.

* Tác dụng sát trùng mặt ngoài của sản phẩm

Theo nghiên cứu của Shewan theo dõi tác dụng sát trùng của khói hun ở mặt ngoài sản phẩm cá trích cho thấy cá không qua xử lý, được xông khói ở nhiệt độ 20 – 30°C trong 3 -5 giờ thì lượng vi khuẩn ở mặt ngoài sản phẩm giảm 35%, nếu đem ướp muối trước thì lượng vi khuẩn giảm xuống 59%.

Tác dụng của thành phần khói trong sản phẩm trong và sau quá trình xông khói: thành phần của khói ngấm vào sản phẩm và lượng vi khuẩn giảm dần xuống.

* Khả năng sát trùng của thành phần khói hun: các thành phần trong khói hun như các hợp chất acid, phenol, aldehyde, ... đều có tác dụng sát trùng. Ngày nay người ta dùng hệ số phenol để biểu thị khả năng sát trùng của chúng. Phenol là chất có khả năng sát trùng mạnh, đặc biệt là phenol có phân tử lượng lớn, tồn tại trong dầu

nhựa gỗ. Loại phenol có nhiều gốc methyl và mạch carbua càng dài thì khả năng sát trùng càng mạnh.

* Tác dụng chống oxy hóa của khói

Sản phẩm xông khói có tác dụng chống oxy hóa rõ rệt, đó là tính chất quan trọng của khói hun. Đối với chất béo của động vật thủy sản, xông khói cũng có tác dụng chống oxy hóa rất tốt. Người ta đã thí nghiệm xông khói chất béo của cá trích, để ra ngoài trời nhiệt độ 40°C, thì thấy có không bị oxy hóa. Các thành phần phenol, hydroquinol, guaialcol có khả năng chống oxy hóa tương đối cao.

6.3.2.4. Ảnh hưởng của thành phần khói đến sản phẩm

a. Ảnh hưởng đến màu sắc và mùi vị sản phẩm

Sự hình thành màu sắc và mùi vị của sản phẩm là do tác dụng tổng hợp phức tạp của nhiều chất để lại cho giác quan. Cho đến nay người ta đã tìm thấy trong khói có hơn 300 hợp chất khác nhau. Do đó việc nghiên cứu màu sắc, mùi vị của từng chất chưa được xác định, người ta chỉ cắt riêng từng nhóm như phenol, aldehyde, ... và xác định màu sắc, mùi vị của chúng.

b. Ảnh hưởng đến sức khỏe con người

Từ xưa đến nay chưa có phát hiện nào về sự ngộ độc cá xông khói. Tuy nhiên chúng ta cũng nhận thấy rằng có một số chất thuộc nhóm phenol và aldehyde gây độc. Nguyên nhân không gây độc là do:

- Lượng của nó rất ít trong sản phẩm. Ví dụ qui định của vệ sinh thực phẩm là lượng formaldehyde không vượt quá 20mg%, thực tế thì lượng formaldehyde trong sản phẩm chỉ khoảng 5 - 13mg%. Như vậy không thể gây độc.

- Khi ăn các chất đó vào ruột qua tác dụng hóa học và sinh hóa đã làm giảm nhẹ hoặc tiêu mất độc tính của nó.

VD: formaldehyde khi kết hợp với protein thì sinh ra hợp chất có gốc methylen không độc. Còn phenol khi vào cơ thể thì bị oxy hóa, bị cơ thể giải độc.

Thành phần khói ngấm vào cá sau khi xông khói gồm:

- Các hợp chất phenol: 1 - 34 mg%
- Các loại acid có tính bay hơi: 5 -13 mg%
- Formaldehyde: 5 - 13 mg%
- Hợp chất ceton: 0,2 - 2 mg%

6.3.3. Công nghệ chế biến sản phẩm cá xông khói

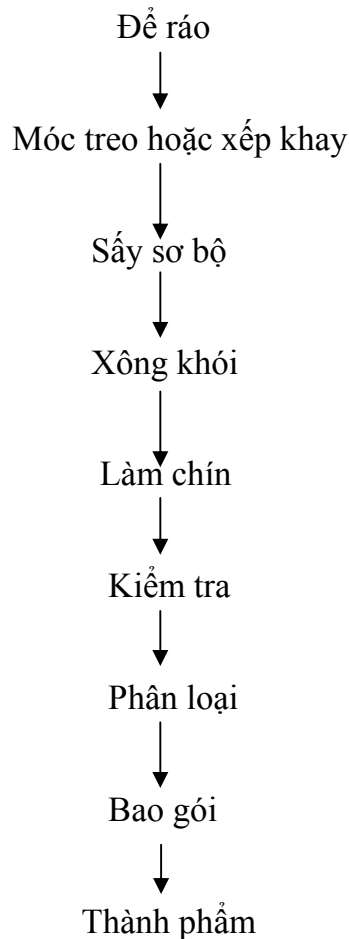
Nguyên liệu

↓
Xử lý

↓
Ướp muối

↓
Khử muối

↓



Hình 6.7. Sơ đồ quy trình chế biến sản phẩm cá xông khói

6.3.3.1. Kỹ thuật xông khói

- Chuẩn bị nguyên liệu: cá dùng để xông khói gồm cá hồng, cá thu, cá ngừ, cá chép ... Sau khi xử lý, bỏ đầu, vây, vảy, nội tạng, rửa sạch. Nếu cá lớn phi lê lấy 2 lườn, cá nhỏ để cá nguyên con.

- Ướp muối: tùy theo nguyên liệu to nhỏ khác nhau mà quyết định tỉ lệ ướp sao cho khi ướp cá phải đạt độ mặn 1,5 - 2%

- Xông khói: treo cá lên các móc treo trong phòng, cá nhỏ xếp vào khay cách đều đặn để khói bám đều.

Nhiệt độ xông khói khoảng 40 – 60°C đối với xông khói nguội và 120 – 140°C đối với xông khói nóng.

Thời gian xông khói nguội khoảng 3 - 4 ngày, xông khói nóng khoảng 2 - 4 giờ

Đối với phương pháp xông khói nguội, thường người ta áp dụng phương pháp gián đoạn (ban ngày xông khói, ban đêm ủ ẩm, sáng hôm sau mở cửa phòng xông khói cho hơi nước thoát ra ngoài)

6.3.3.2. Yêu cầu sản phẩm

- Xông khói nguội có hàm lượng nước 45 - 52%, nồng độ muối 6 - 12%

- Xông khói nóng có hàm lượng nước 65 - 70%, nồng độ muối 2 - 4%

Tóm lại: khi xông khói nóng protein bị đông tụ làm cho màng ngoài sản phẩm cứng lại, nước thoát ra ngoài ít, khói bám ít, sản phẩm ngon, màu sắc đẹp, mùi thơm ngon nhưng thời gian bảo quản ngắn.

6.4. Sản phẩm cá đóng hộp

Cá hộp là một trong các dạng thực phẩm đóng hộp. Ở nước ta có vùng biển rộng lớn, có nhiều loại cá thích hợp cho việc sản xuất cá hộp như cá trích, cá ngừ, cá thu, tôm, ... Trước đây nhân dân ta chỉ bảo quản cá theo tập quán truyền thống như sấy khô, làm mắm,... Công nghệ sản xuất đồ hộp phát triển vừa kéo dài thời gian bảo quản, vừa làm tăng giá trị thương mại của cá.

Nguyên lý của quá trình xử lý nhiệt đồ hộp nhằm phá hủy hay vô hoạt enzym và vi khuẩn, tránh sự lây nhiễm trở lại từ môi trường bên ngoài.

Việc xử lý nhiệt còn có tác dụng khác là sản phẩm cá vẫn giữ được chất lượng tốt mà không cần bảo quản lạnh.

6.4.1. Chọn lựa tiến trình chế biến nhiệt

Sản phẩm đồ hộp thực phẩm được phân chia ra làm 3 nhóm tùy thuộc vào pH

- Sản phẩm có độ acid cao ($\text{pH} < 4,5$)

Cá sauce và các loại sản phẩm ngâm trong dung dịch acid acetic, acid citric hoặc acid lactic sẽ ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật sinh bào tử, vi sinh vật gây bệnh. Các loại vi sinh vật này bị phá hủy khi xử lý nhiệt trong môi trường acid.

- Sản phẩm có độ acid trung bình ($\text{pH} = 4,5 - 5,3$)

Nhiều sản phẩm đồ hộp cá sauce cả nằm trong khoảng pH này và tiến trình tiệt trùng nhiệt đòi hỏi phải kiểm soát cẩn thận (thường dựa trên sự phá hủy bào tử *Clostridium botulinum*).

- Sản phẩm có độ acid thấp ($\text{pH} > 5,3$)

Trừ các loại sản phẩm nêu trên, hầu hết các sản phẩm đồ hộp cá có pH gần trung tính và đòi hỏi tiến trình tiệt trùng nhiệt phải đầy đủ như nhóm acid trung bình. Cộng thêm vào đó, cần thiết phải tính đến khả năng một số loại vi sinh vật ưa nhiệt hình thành bào tử kháng nhiệt có thể sống sót lại trong quá trình chế biến. Ví dụ vi khuẩn chịu nhiệt *Bacillus stearothermophilus* gây hư hỏng đồ hộp thực phẩm ở đáy hộp. Tuy nhiên, nếu tiến trình chế biến nhiệt yêu cầu tiêu diệt được hết vi sinh vật sinh bào tử thì cá sẽ bị quá nhiệt. Vì vậy cách tốt nhất nên tránh sử dụng thêm các nguyên liệu thô chưa qua xử lý như các loại gia vị, mà chúng có thể chứa vi sinh vật hoặc sau tiến trình chế biến bào tử có thể hình thành.

VD. Sản phẩm đồ hộp có đường kính lớn, nếu làm nguội tự nhiên không dùng nước lạnh hoặc khí nén để làm nguội, có thể kéo dài hơn một ngày để làm nguội tâm sản phẩm và vi sinh vật có thể phát triển thông qua khoảng nhiệt độ này. Khi đó vi khuẩn ưa nhiệt hình thành bào tử phát triển và gây hư hỏng sản phẩm.

6.4.2. Quá trình chế biến nhiệt

6.4.2.1. Quá trình truyền nhiệt trong sản phẩm đồ hộp cá

Ở cá, quá trình truyền nhiệt bằng dẫn nhiệt chiếm ưu thế. Vì vậy thời gian tối ưu để nhiệt truyền vào tâm sản phẩm hay điểm nguội nhất của sản phẩm từ 20 - 120 phút, khi hộp có đường kính 14,5 mm, cao 168 mm. Nếu so sánh với quá trình chế biến nhiệt bằng đối lưu nhiệt, khi gia nhiệt cùng một nhiệt độ, thời gian để đạt được nhiệt độ tâm ít hơn 20 phút.

Để tránh cá bị quá nhiệt ở điểm gần vách hộp và để gia tăng tốc độ truyền nhiệt đến điểm nguội nhất, sauce, dầu hoặc nước muối được bổ sung thêm vào trong hộp. Quá trình truyền nhiệt bằng đối lưu nhiệt được gia tăng khi hộp được khuấy đảo trong thiết bị thanh trùng. Roto quay dạng lật ngược hộp có hiệu quả hơn roto quay dạng xoắn.

Gia nhiệt bằng bức xạ nhiệt không được thực hiện trong thiết bị thanh trùng nhưng cả 2 quá trình gia nhiệt bằng điện trở và microwave được ứng dụng để làm chín và khử trùng cá trước khi cho vào hộp.

Trong hầu hết các loại sản phẩm cá đóng gói, sản phẩm dạng chất rắn huyền phù hoặc chất lỏng, quá trình chế biến nhiệt kết hợp cả hai quá trình truyền nhiệt bằng dẫn nhiệt và đối lưu nhiệt xuyên qua sản phẩm bên trong hộp. Vị trí của điểm nguội nhất không đơn giản là nằm ở tâm hình học của bao bì mà nằm ở tâm hình học của miếng cá dày nhất trong bao gói. Vì vậy điểm nguội nhất có thể nằm ở vị trí bất kỳ. Quá trình truyền nhiệt bằng dẫn nhiệt xảy ra chậm hơn truyền nhiệt bằng đối lưu nhiệt.

6.4.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ chế biến

Trong quá trình chế biến, nhiệt độ làm cho cá bị mềm và mất những chất dễ bay hơi. Quá trình thanh trùng nhiệt gắn liền với thời gian bảo quản đồ hộp. Trong công nghệ chế biến đồ hộp, cần quan tâm để giảm thiểu quá trình xử lý nhiệt quá mức bằng cách tăng tốc độ truyền nhiệt đến những điểm nguội nhất.

Đồ hộp bị hư hỏng ảnh hưởng đến giá trị dinh dưỡng của sản phẩm, liên quan đến hàm lượng protein. Một số protein ở trong xương cá hồi và cá mòi qua quá trình chế biến thì trở thành dạng ăn được. Sự biến tính protein ở nhiệt độ cao làm mất 9-28% nước tùy thuộc vào mức độ chế biến, loại cá, giá trị pH và những yếu tố sinh lý khác. Cần giới hạn sự mất nước trong đồ hộp. Những quá trình chế biến như đóng hộp, giã dầm, xông khói và nấu làm mất protein hòa tan.

Khi xử lý nhiệt các vitamin nhóm B như B₁, B₂, B₁₂, acid forlic, acid nicotinic bị mất nhiều. Lượng vitamin này còn lại ở cá hộp rất ít so với cá tươi.

Sự thay đổi mùi vị xảy ra trong suốt thời gian chế biến có thể chấp nhận được nếu quá trình xử lý nhiệt có giới hạn. Sự thay đổi mùi vị của cá khó phát hiện được khi trong quá trình chế biến có sử dụng thêm nước sốt và gia vị.

Sự biến đổi cấu trúc cũng xảy ra trong suốt quá trình chế biến, biến đổi này xảy ra có lợi nếu quá trình chế biến được kiểm soát. Sự biến tính protein đi kèm theo sự mất nước là nguyên nhân gây nên sự biến đổi cấu trúc của cá. Những loài cá có hàm lượng chất béo cao thì sự biến đổi cấu trúc diễn ra ít hơn nhờ ảnh hưởng hạn chế của chất béo đối với nước. Việc lựa chọn nguyên liệu ban đầu để chế biến cũng có ý nghĩa rất quan trọng đối với sự thay đổi cấu trúc của cá. Cá kém tươi sẽ bị mất nước nhiều hơn và cấu trúc bị biến đổi nhiều hơn sau quá trình chế biến.

Sự biến đổi màu sắc của cá cũng xảy ra khi sử dụng nguyên liệu kém chất lượng. Sự xuất hiện màu xanh ở đồ hộp cá ngừ là do sự đông tụ trimethylamin, myoglobin, cystein tạo nên trong quá trình nấu. Có thể giảm sự biến đổi màu ở cá ngừ bằng cách thêm vào những chất chống oxy hóa. Nagakao (1971) đưa ra phương pháp xác định sự kết hợp TMAO và TMA trong nguyên liệu để cho biết sự xanh hóa có thể xảy ra trong quá trình xử lý nhiệt.

Màu sắc của cá hồi đóng hộp rất quan trọng, nó ảnh hưởng đến giá trị cảm quan của sản phẩm. Cá hồi màu đỏ tươi có giá trị cao hơn cá hồi màu đỏ nhạt, cá hồi màu hồng có giá trị thấp hơn hai loại trên. Mỗi loài cá có nhân tố điều khiển màu khác nhau. Sử dụng cá kém chất lượng hoặc qua trình thanh trùng không thích hợp là yếu tố ảnh hưởng đến sự biến đổi màu.

Sự hóa nâu trong cá hộp liên quan đến lượng đường khử robose. Sự hóa nâu là một dạng hư hỏng của đồ hộp. Sự hóa nâu tăng lên là do sự tác động của riboside hydrolase lên acid ribonucleic (ARN). Tuy nhiên, với ribose hòa tan thì quá trình chần hoặc gạn chắt có thể tránh được sự hóa nâu của cá. Các nghiên cứu khác cũng cho rằng vi khuẩn *Lactobacillus pentoaceticus* sẽ phân hủy hết ribose ở nhiệt độ 0°C trong 2 ngày. Một sự hóa nâu khác xảy ra trong quá trình ngâm dấm cá với hành, có thể là do các acid amin phản ứng với 2,5 diketogluconic acid do sự tác động của vi khuẩn lên hành. Những phản ứng hóa nâu của cá hộp là những phản ứng hóa nâu không enzym.

Sự biến đổi màu sắc của sò và cua trong quá trình chế biến thường liên quan đến những ion kim loại. Sự xuất hiện màu xanh ở cua liên quan đến đồng, còn sự xuất hiện màu đen ở tôm là do sắt. Lươn và các loài cá ngừ cũng chịu sự thay đổi màu sắc trong quá trình chế biến là do trong bản thân nó có chứa hàm lượng sắt cao. Nếu nguyên liệu trước khi đem chế biến được bảo quản trong kho lạnh thì sự thay đổi màu sắc sẽ tăng lên vì khi bảo quản trong kho lạnh sẽ làm tăng lượng sunfua tự do trong nguyên liệu, sắt và sunfua tác dụng với nhau tạo ra kết tủa sắt sunfit ($\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$) có màu đen bám trên thành hộp, ở trên bề mặt cá và ngay cả trong phần chất lỏng.

Những tinh thể “thủy tinh” đôi khi được tìm thấy trong đồ hộp cá thu, cá ngừ, cá hồi, tôm và giáp xác qua quá trình chế biến nhiệt. Những tinh thể này bị người tiêu dùng hiểu nhầm là tinh thể thủy tinh. Tuy nhiên, đó lại là những tinh thể canxi hoặc tinh thể magiê amoni phosphate. Khách hàng không cho phép có các tinh thể này trong sản phẩm. Tốt nhất là nên đề phòng để chúng không xảy ra. Sử dụng natri hexameta phosphate hay acid citric để ngăn cản sự hình thành canxi và magiê tự do hoặc tạo pH thấp để tránh sự lắng cặn của tinh thể này.

6.4.2.3. Chế độ xử lý nhiệt

Trong quá trình thanh trùng nhiệt có nhiều biến đổi xảy ra. Có rất nhiều phát minh về công nghệ sản xuất đồ hộp nhưng chủ yếu là tập trung vào việc nâng cao chất lượng của đồ hộp bằng cách giảm bớt đi thời gian xử lý nhiệt quá lâu mà vẫn đảm bảo được chất lượng theo yêu cầu. Chọn được chế độ xử lý nhiệt thích hợp vừa đảm bảo chất lượng của sản phẩm, vừa đạt được những yêu cầu đề ra.

6.4.3. Các giai đoạn chế biến sản phẩm cá hộp

6.4.3.1. Quá trình chế biến sơ bộ

Trong quá trình chế biến sản phẩm cá đóng hộp cũng như các loại thực phẩm đóng hộp khác đều mong muốn thành phần bên trong hộp không bị biến đổi. Để đạt được sự mong đợi đó thì nguyên liệu cần thiết phải qua quá trình chế biến sơ bộ để sản phẩm cuối cùng đạt được những yêu cầu đề ra.

Cá tươi xử lý trước khi đem đóng hộp cần tuân theo nguyên tắc GMP “Good Manufacturing Practice”.

Cá lạnh đông cần phải được tan giá nhanh (nhưng ở nhiệt độ thích hợp). Tiến trình tan giá cần phải điều khiển thông số nhiệt độ và thời gian.

a. Làm sạch và phi lê

Cá được cắt bỏ đầu, tách nội tạng. Việc cắt bỏ đầu và tách nội tạng được thực hiện cùng một bước.

Một vài loại cá lớn cần phải phi lê và cắt ra thành từng khúc tùy theo sản phẩm và qui trình chế biến. Nhiều loại cá dùng để đóng hộp như cá hồi, cá trích không cần phi lê vì xương của chúng sau khi qua quá trình thanh trùng đã đủ mềm và ăn được. Tuy nhiên, có những loại cần phi lê vì xương của chúng rất cứng và không ăn được. Thịt cá ở dạng phi lê có cấu trúc yếu và có thể vỡ ra khi thanh trùng. Việc tách nước ở giai đoạn xử lý nhiệt sơ bộ được ứng dụng nhằm làm cho thịt cá cứng hơn, ít bị vỡ và dễ dàng rót vào hộp. Cá thu trước khi phi lê ra làm hai phần nên hấp ở nhiệt độ 90°C để thịt cá không bị vỡ ra.

b. Tách da

Da cá là phần ăn được, nhưng nhiều loại cá da được tách ra nhằm mục đích cảm quan, đặc biệt là cá thu và cá ngừ. Tiến trình tách da bằng hóa chất được sử dụng bằng cách ngâm cá vào dung dịch NaOH ở nhiệt độ 70 – 80°C với pH từ 11 - 14. Sau vài phút vớt cá ra, dùng vòi nước mạnh phun vào cá nhằm để tách bỏ phần da và sau đó ngâm vào dung dịch HCl, có pH từ 1 - 4 để trung hòa lượng kiềm dư còn lại trong cá.

c. Rửa

Luôn phải rửa cá trong nước có xử lý với chất khử trùng sau khi tách nội tạng vì giai đoạn tách nội tạng là nguồn lây nhiễm rất nghiêm trọng. Bên cạnh đó, rửa còn để loại bớt nhớt và máu. Phi lê xong thường sẽ không rửa lại.

d. Ngâm muối

Mục đích của quá trình ướp muối là làm tăng hương vị cho sản phẩm. Thường đây là một quá trình moi ruột, cắt đầu và các quá trình chế biến sơ bộ khác. Cá được ngâm vào dung dịch nước muối một thời gian, sự biến tính protein không đáng kể. Tuy nhiên, các protein hòa tan sẽ di chuyển ra bề mặt cá và khuếch tán vào nước muối. Muối ngấm vào thịt cá và có ảnh hưởng trực tiếp đến mùi vị của sản phẩm. Hàm lượng muối thường được chấp nhận ở mức 1 - 2%. Muối sử dụng là dạng muối tinh khiết và không chứa bất kỳ lượng nhỏ muối $MgCl_2$ nào.

Trong suốt quá trình ngâm muối có một ít lượng nước tách ra từ cá. Để ngăn chặn sự lây nhiễm, nước muối cần được thay mới thường xuyên. Thời gian ngâm muối các loại cá khác nhau là khác nhau và được xác định bằng thực nghiệm. Trong quá trình ngâm muối nên ngâm ở nhiệt độ thấp và nhiệt độ cần được cố định là hằng số.

e. Muối khô

Trong quá trình ướp muối khô lượng nước di chuyển ra ngoài nhanh hơn so với muối trong dung dịch, nhưng lượng muối ngấm vào cá nên giới hạn sau cho vị vẫn còn chấp nhận. Cá lớn dạng cắt khúc đóng hộp nên muối khô.

f. Ngâm dấm

Thường được ứng dụng như một tiến trình chế biến chính để bảo quản cho các sản phẩm hải sản. Thịt sò, thịt cua được ngâm dấm và đựng trong lọ thủy tinh trước khi thanh trùng hay tiệt trùng.

g. Xông khói

Quá trình xông khói nhằm làm tăng mùi vị của cá trước khi đóng hộp. Khi xông khói sản phẩm bị mất nước và trở nên khô. Có 2 phương xông khói là xông khói nóng và xông khói nguội. Khi xông khói nóng protein của cá đông tụ do biến tính, hạn chế sự mất dịch trong suốt quá trình chế biến.

Chất lượng nguyên liệu ban đầu của cá sử dụng cho xông khói và đóng hộp có ảnh hưởng lớn đến chất lượng sản phẩm cuối cùng. Cá có hàm lượng chất béo thấp thì mất nước nhiều trong quá trình xông khói, điều làm cho cá cứng chắc và dễ xếp vào hộp, cấu trúc rắn chắc này vẫn còn sau quá trình thanh trùng nhiệt. Cá có hàm lượng chất béo cao thì mất nước ít do đó cá dễ bị vỡ khi xếp hộp và sản phẩm cuối cùng quá mềm.

6.4.3.2. Làm chín sơ bộ

Gia nhiệt làm bốc hơi một lượng nước, lượng nước bốc hơi tùy theo loài. Nếu lượng nước còn lại trong hộp, nó sẽ pha loãng các thành phần sauce bổ sung và làm giảm giá trị cảm quan của cá (VD: dầu bị tách ra và nổi trên bề mặt sản phẩm).

Mục đích của quá trình làm chín sơ bộ là:

- Loại bớt một lượng nước trong thịt cá và ngăn chặn sự thoát dịch
- Tách phần nhớt, máu ảnh hưởng đến màu sắc, mùi vị sản phẩm
- Giúp đông tụ protein
- Tách phần thịt ra từ xương
- Phát triển mùi vị của sản phẩm

Làm chín sơ bộ là tiến trình rất quan trọng. Cá cần được xử lý nhiệt đủ để ngăn chặn sự mất nước trong suốt quá trình đóng hộp, nhưng không nên xử lý nhiệt quá lâu, khi đó cá sẽ bị khô và giảm chất lượng sản phẩm.

Có thể xử lý nhiệt bằng 3 cách: chiên (rán), sấy, chần hấp. Tùy theo yêu cầu khẩu vị và thị hiếu người tiêu dùng có thể sử dụng một trong 3 phương pháp trên.

a. Quá trình chần, hấp

Trong quá trình chế biến sản phẩm cá hộp có nhiều loại nguyên liệu cần phải qua chần, hấp. Người ta nhúng nguyên liệu vào trong nước hay dung dịch hoặc xử lý nguyên liệu bằng hơi nước ở nhiệt độ 75 – 100°C. Quá trình hấp tổn thất chất dinh dưỡng ít hơn nhưng thực tế sản xuất thường chần vì thao tác gọn nhẹ, thiết bị đơn giản, truyền nhiệt tốt hơn khi hấp.

Sau khi chần, hấp xong cần làm nguội nhanh. Trong chế biến cá hộp chần, hấp làm cho thịt cá cứng chắc hơn nhằm mục đích: dễ xếp vào hộp, làm giảm lượng vi sinh vật bám trên bề mặt cá, làm giảm sự hư hỏng thịt cá trong suốt quá trình chế biến.

b. Chiên (rán)

Thông thường dùng dầu để rán cá. Trước khi rán, cá có thể được tẩm bột nhằm làm cho cá sau khi rán vàng, thơm ngon và hình thức hấp dẫn. Sau khi tẩm bột để cá khoảng 3-5 phút rồi cho vào chảo chiên.

Cá sau khi rán làm nguội đến 40°C. Cá rán nhằm làm tăng giá trị cảm quan và giá trị dinh dưỡng. Lượng vi sinh vật cũng bị tiêu diệt nhiều do nhiệt độ rán cao.

c. Sấy

Cá sau khi ướp muối, xếp lên lưới để ráo khoảng 10 phút rồi đem sấy với chế độ sấy như sau:

- Sấy 40-50°C khoảng 15-30 phút tùy theo kích thước của cá
- Nâng nhiệt lên 90°C, thời gian nâng nhiệt khoảng 5-10 phút và tiến hành sấy tiếp khoảng 45-60 phút.
- Làm nguội đến nhiệt độ 40°C

6.4.3.3. Cho vào hộp – bài khí

Cá được xếp vào hộp; dầu ăn, nước hay nước sauce được bổ sung thêm vào theo tỷ lệ đã được tính toán. Có thể cho vào hộp bằng tay hoặc bằng máy. Khi rót hộp phải đảm bảo các yêu cầu sau:

- Đảm bảo khối lượng tịnh và thành phần của hộp theo qui định
- Có hình thức trình bày đẹp
- Đảm bảo hệ số truyền nhiệt
- Không lẫn các tạp chất

Bài khí ra khỏi hộp trước khi ghép nắp là công đoạn rất cần thiết nhằm:

- Ngăn chặn sự gia tăng áp suất trong suốt quá trình tiệt trùng ở nhiệt độ cao do sự giãn nở của khí ở khoảng trống trong hộp.
- Giảm sự oxy hóa sản phẩm thực phẩm bên trong hộp và giảm hiện tượng ăn mòn hộp

Khí sinh ra trong hộp do sự ăn mòn hộp (sinh khí H₂), hoặc do sự hoạt động của vi sinh vật sinh khí, hoặc do không khí xâm nhập vào hộp qua khe hở.

Sự không cân bằng giữa áp suất bên trong và bên ngoài hộp thiếc trong suốt tiến trình chế biến gây biến dạng ở những mối ghép, là nguyên nhân dẫn đến mối ghép bị hở.

Đồ hộp không kín dễ bị hư hỏng do vi sinh vật. nếu kiểm tra hộp không kỹ thì rất nguy hại, ảnh hưởng đến giá trị của đồ hộp khi tiêu thụ. Với sự chênh lệch áp suất lớn hoặc đường kính hộp lớn, áp suất bên trong lớn hơn áp suất bên ngoài gây phồng hộp, điều này được gọi là “peaking”. Khi áp suất bên ngoài lớn hơn áp suất bên trong làm cho hộp bị móp méo, gọi là “panelling”.

Áp suất bên trong quá lớn có thể làm bật nắp hộp hoặc làm cho mối ghép lỏng lẻo. Do đó cần tạo áp suất đối kháng trong thiết bị chế biến.

Những hộp có kích thước nhỏ, vững chắc thì có thể chống lại sự biến dạng do chênh lệch áp suất giữa trong và ngoài hộp. Những hộp nhỏ không cần khoảng không cho khí giãn nở, cá, dầu, nước sốt được rót đầy hộp. Để ngăn chặn sự gia tăng áp suất vượt quá giới hạn bên trong hộp trong suốt quá trình gia nhiệt, cần đuổi khí và tạo

khoảng không trong hộp trước khi đem ghép mí. Có 3 phương pháp bài khí: phương pháp nhiệt, phương pháp phun hơi và phương pháp hút chân không

a. Phương pháp nhiệt

Cho cá và dầu hoặc nước sôi vào hộp khi còn nóng, hơi nước bốc lên sẽ đẩy không khí ở phía trên ra ngoài, sau đó ghép mí ngay lập tức và làm nguội để không khí không xâm nhập trở lại.

Nếu độ chân không nhỏ hơn 5mmHg thì sẽ làm cho hộp bị biến dạng.

b. Phương pháp phun hơi

Hộp đi qua băng chuyền, hơi nước phun vào hộp, hơi nước sẽ chiếm chỗ của không khí trong hộp và đẩy không khí ra ngoài, sau đó ghép hộp ngay lập tức. Hơi nước trong hộp sẽ ngưng tụ và tạo chân không. Quá trình này được thực hiện trong phòng bài khí.

c. Phương pháp hút chân không

Đây là phương pháp phổ biến nhất để tạo độ chân không trong đồ hộp. Phương pháp này được thực hiện trong phòng hút chân không, dùng bơm chân không để hút không khí trong hộp ra.

6.4.3.4. Ghép nắp

Nhân tố quan trọng quyết định sự thành công của công nghệ sản xuất đồ hộp là khả năng làm kín hộp hoặc lọ thủy tinh. Bước này rất quan trọng ảnh hưởng đến mức độ an toàn và thời gian bảo quản.

Kiểm tra độ kín của mối ghép là vấn đề quan trọng nhất. Sau khi ghép mí, hộp được đưa qua chậu nước rửa để loại bỏ phần nguyên liệu còn bám trên hộp. Nếu không rửa lại, phần nguyên liệu này sẽ bị đóng cứng lại trong suốt quá trình xử lý nhiệt và không thể tách ra được sau đó.

6.4.3.5. Bao bì cá hộp

Bao bì cá hộp có thể là thủy tinh hoặc kim loại nhưng hiện nay phổ biến nhất là bao bì sắt tây và bao bì nhôm

Bao bì phải đảm bảo các yêu cầu sau:

- Vệ sinh sạch sẽ, không chứa các tạp chất lạ
- Không gây độc cho thực phẩm, không làm thực phẩm biến đổi chất lượng, không gây mùi vị lạ và không làm biến màu cho thực phẩm
- Bền đối với tác dụng của thực phẩm
- Chịu được nhiệt độ và áp suất cao
- Truyền nhiệt tốt, chắc chắn, gọn nhẹ
- Dễ gia công, giá rẻ
- Hình thức hấp dẫn
- Sử dụng, vận chuyển, bảo quản tiện lợi

6.4.3.6. Thanh trùng

Quá trình chế biến nhiệt giúp tiêu diệt vi sinh vật. Thông thường sử dụng hơi để thanh trùng nhiệt. Tác dụng có hiệu quả nhất của quá trình chế biến nhiệt là ở nhiệt độ lớn hơn 100°C.

Khi xử lý nhiệt sản phẩm, nhiệt độ bên trong hộp tăng chậm hơn nhiệt độ trong thiết bị thanh trùng. Vì vậy số liệu tính toán và các số liệu thực nghiệm cần phải được kiểm tra để đạt được nhiệt độ /thời gian xử lý nhiệt thích hợp. Sao cho ở tâm sản phẩm phải đảm bảo đủ nhiệt để tiêu diệt tất cả các vi sinh vật, kể cả dạng bào tử.

Trong thực tế, để chế biến đồ hộp cá sauce cà với dạng hộp hình oval 400g đòi hỏi thời gian xử lý nhiệt là 75 phút ở nhiệt độ 115°C để đảm bảo mức độ an toàn về mặt vi sinh và tránh các hiện tượng hư hỏng khác xảy ra.

Vấn đề rất quan trọng cần lưu ý là một tiến trình xử lý nhiệt ở điều kiện này thích hợp nhưng ở điều kiện khác có thể không thích hợp.

6.4.3.7. Dán nhãn và đóng thùng

Để dây chuyền công nghệ thực hiện, sản phẩm đồ hộp sau khi tiệt trùng được đem đi bảo ôn khoảng 14 ngày trước khi phân phối. Nếu có bất kỳ sự cố nào xảy ra trong suốt quá trình chế biến như mối ghép không kín, lớp tráng mặt trong của hộp không tốt hay một số lỗi khác, hộp sẽ trương phồng lên. Sự trương phồng của hộp xảy ra do vi sinh vật hoạt động sinh khí hoặc do phản ứng của sản phẩm lên thành hộp sinh khí H₂.

Tồn trữ trước khi dán nhãn còn có tác dụng giúp cho sản phẩm ổn định và giúp cho nước sauce ngấm vào cá.

Ngày nay, nhãn giấy dán trên hộp được thay thế bằng mực in trên hộp. Nhãn được dán trên thùng carton. Các thùng này phải có độ bền tốt để bảo vệ hộp tránh gây hư hỏng mối ghép hay con dấu xuất kho.

6.4.3.8. Bảo quản đồ hộp cá

Với những sản phẩm cá hộp có thể bảo quản lâu dài. Trong quá trình bảo quản sẽ làm tăng mùi vị đặc trưng của sản phẩm. Tuy nhiên, không thể kiểm soát được các phản ứng vật lý và hoá học ảnh hưởng đến bao bì và những thành phần bên trong nó. Sản phẩm sau khi bảo quản một thời gian dài thường gặp các trường hợp như thay đổi màu sắc, sự ăn mòn hộp, sự tạo thành tinh thể, sự đóng vón nước sốt và sự mất mùi vị.

Nhiệt độ bảo quản khoảng 35°C ngăn cản được sự phát triển của các bào tử vi sinh vật sống sót sau quá trình thanh trùng. Durand và Thibaud (1980) cho rằng sự ăn mòn bề mặt trong của đồ hộp sắt tây chứa cá mòi và cá thu ngâm dấm hay rót nước sốt sẽ xảy ra sau 2 năm nếu bảo quản ở 37°C.

6.4.4. Một số qui trình sản xuất cá hộp

6.4.4.1. Sản phẩm cá ngâm dầu

Sản phẩm cá ngâm dầu là một loại sản phẩm mới, có chất lượng và giá trị sinh năng lượng cao.

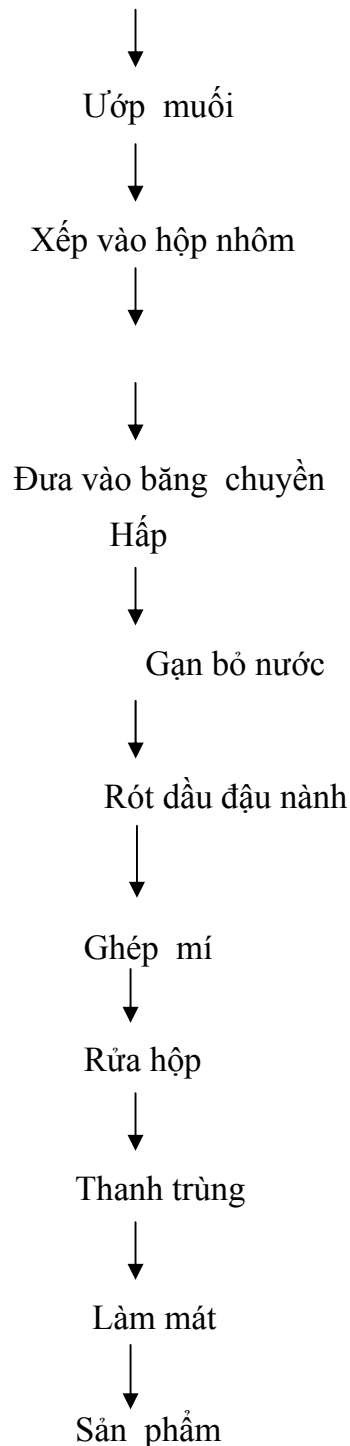
Nguyên liệu



Phân loại



Cắt đầu



Hình 6.8. Sơ đồ qui trình chế biến sản phẩm cá ngậm dầu

- Nguyên liệu: Cá đem chế biến có hàm lượng béo lớn hơn 4%. Không đưa vào sản xuất những loại cá không chắc thịt, không đủ lượng béo. Có thể sử dụng cá tươi, cá đông lạnh, tốt nhất là dùng cá bảo quản ở nhiệt độ 1-5°C trong 10-20 giờ, không dùng cá mất đỏ, mỡ đã bị oxy hóa.

- Ướp muối trong 4 phút với dung dịch muối có nồng độ 18-22 Bé. Sau khi ướp muối cho cá vào rổ để ráo rồi đem đi rót hộp bằng tay.

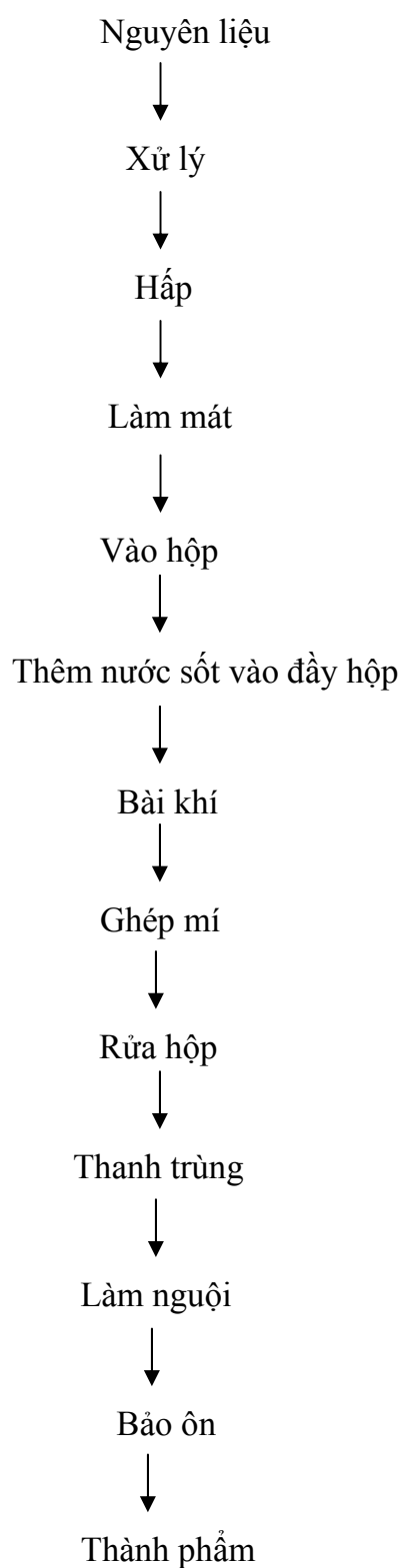
- Có thể hấp bằng hơi nước ở nhiệt độ 90-100°C trong 10 phút.

- Thanh trùng theo chế độ

15 – (60-65) -15

— 112°C —

6.4.4.2. Sản phẩm cá sốt cà chua



Hình 6.9. Sơ đồ qui trình chế biến sản phẩm cá sốt cà

6.5. Sản phẩm surimi

6.5.1 . Giới thiệu sơ lược về surimi

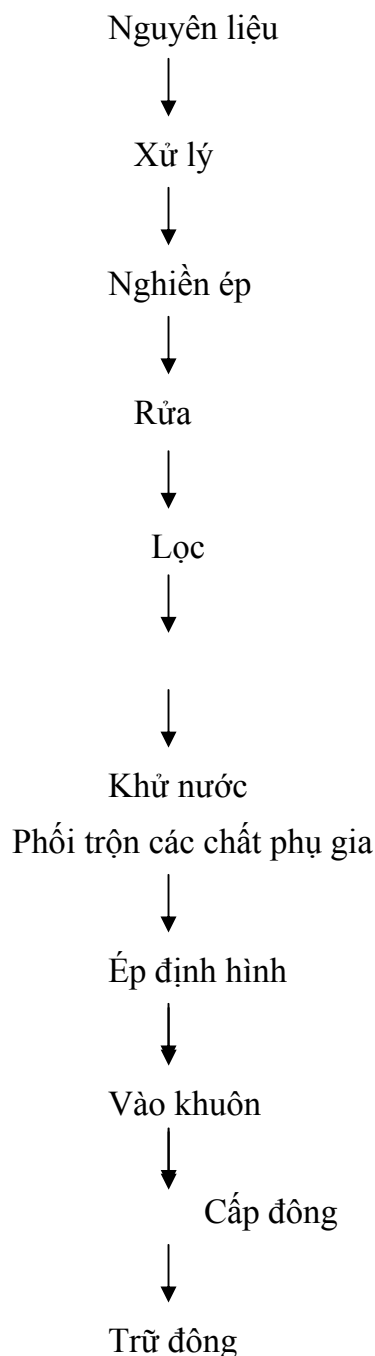
Thuật ngữ surimi của Nhật Bản là một cách nói thông dụng được dùng để gọi tắt tên của các sản phẩm giả cua hoặc các sản phẩm đặc biệt khác. Surimi còn được

gọi là chả cá, là một loại protein trung tính, được chế biến qua nhiều công đoạn rửa, nghiền và định hình lại cấu trúc. Các protein đã được làm sạch trộn với chất tạo đông và sau đó đem đi cấp đông, nó sẽ hình thành thể gel cứng và đàn hồi. Tính tạo gel, tính giữ nước và tạo nhũ tương tạo nên cấu trúc để làm nguyên liệu cho việc sản xuất Kamaboko.

Surimi được xuất khẩu và bán với số lượng lớn trên khắp các thị trường Châu Âu. Từ những năm 80, các nước Tây Âu, Mỹ, Canada, ... cũng đã sản xuất được surimi nhằm cung cấp nhu cầu tại chỗ và khắc phục vấn đề quản lý nguồn cá trên thế giới, tránh được hiện tượng nguồn cá ngày một cạn kiệt ở Nhật Bản. Ở Việt nam cũng có nhiều nhà máy sản xuất surimi nhưng chủ yếu phục vụ cho nhu cầu xuất khẩu.

6.5.2. Công nghệ sản xuất surimi

6.5.2.1. Quy trình sản xuất Surimi



Hình 6.10. Sơ đồ quy trình chế biến sản phẩm surimi

6.5.2.2. Thuyết minh qui trình

a. Nguyên liệu

Độ tươi của nguyên liệu cá rất quan trọng để đạt được hiệu quả chế biến cao nhất. Ở Nhật, sản phẩm Surimi trong các nhà máy có giá trị rất cao. Mỗi loài phải được xử lý dựa trên giá trị của nó. Chất lượng nguyên liệu có ảnh hưởng rất lớn đến giá trị cảm quan và tính chất hóa học của sản phẩm. Cá tươi chế biến thích hợp hơn, tạo ra sản phẩm ít màu và các liên kết của mô cơ hình thành gel tốt hơn. Khi cá có hàm lượng nước thấp và protein cao nghĩa là chu kỳ rửa ít. pH thấp có xu hướng tạo gel bền hơn nhưng nước dễ dàng tách ra trong quá trình chế biến. Cá sau giai đoạn tê cứng, pH bắt đầu tăng cao, khả năng giữ nước tốt và gel trở nên mềm.

b. Xử lý

Cá tươi được đem đi cắt đầu, bỏ nội tạng, rửa. Với sản phẩm surimi được chuẩn bị từ thịt cá đã được phi lê sẵn sẽ cho sản phẩm có chất lượng ổn định hơn. Tuy nhiên, trong quá trình chuẩn bị thịt phi lê, hiệu suất thu hồi thịt sẽ giảm do một phần thịt còn dính lại ở các phần xương. Việc sử dụng thịt cá còn nguyên xương sẽ làm cho sản phẩm surimi có chất lượng kém hơn. Bởi vì trong quá trình ép lấy thịt cá dịch lỏng trong các tế bào thần kinh, tủy và các thành phần còn sót lại trên xương như lá lách, thận, ruột, dạ dày ... rất giàu enzym gây biến tính protein, mặc dù quá trình rửa có thể loại các enzym này nhưng không triệt để. Bù lại hiệu suất thu hồi thịt trong trường hợp này cao hơn.

Bảng 6.2. Tỷ lệ các phần thu được so với cá nguyên con

Tỷ lệ so với cá nguyên con (%)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Các phần của cá	40	11	30	11	7
Phần thịt đã bỏ xương	32	10	17	6	3
Phần thịt đã được rửa 3 lần và được ép khô	22	8	10	4	1

(a): Thịt philê ở bên

(b): Thịt philê (phần được gọi là “J” cut)

(c): Đầu

(d): Xương giữa (phần phía sau)

(e): Xương giữa (phần phía trước)

c. Nghiền ép

Mục đích nghiền ép là tách xương, vảy, da bằng phương pháp cơ học. Phần thịt được ép xuyên qua các lỗ của trống nghiền có đường kính từ 3 - 4 mm. Nguyên lý hoạt động của máy nhờ vào lực ép của rulo trợ lực, lực căng của các dây cao su ép, dây cao su sát vào trống nghiền. Cá đi vào giữa dây cao su và trống nghiền bị ép mạnh, thịt cá xuyên qua lỗ trống đi vào trong, còn xương, vảy, da không xuyên qua lỗ trống được cuốn ra ngoài bị thanh gạt gạt rớt xuống. Đối với thịt phi lê đem đi nghiền, hiệu suất làm việc của máy rất cao. Trong quá trình nghiền có các biến đổi vật lý và hóa học xảy ra: cấu trúc thịt cá bị phá vỡ hoàn toàn, nhiệt độ gia tăng trong quá trình nghiền làm cho protein bị biến tính một phần.

d. Tiến trình rửa

Chu kỳ rửa của cá với nước là giai đoạn quan trọng của tiến trình sản xuất surimi. Rửa cá nhằm loại bỏ:

- Sự hòa tan của mô cơ protein sarcoplasmic (protein chất cơ) vào trong nước mà những chất đó ngăn cản quá trình hình thành gel.

- Enzym (protease)

- Chất mùi, màu

- Lipid

- Chất mang oxy trong hồng cầu gây nên sự oxy hóa chất béo làm biến đổi tính chất của protein.

- Khử tanh

Rửa sẽ làm cho nồng độ actin và myosin tăng, giúp gel hình thành tốt

Mỗi lần rửa phải được thực hiện nhanh trong khoảng 5 - 10 phút, tỉ lệ nước rửa với cá khoảng 3:1 hoặc 4:1 sẽ cho kết quả cao, nhiệt độ nước rửa thường khoảng 0-5°C để ngăn chặn sự biến tính của protein. Quá trình rửa được lặp lại 2 - 3 lần.

Đối với cá nạc vẫn đề màu, mùi có thể bị giảm nhẹ nhưng không đáng kể bởi vì các thao tác rửa được thực hiện rất nhanh. Trong cá khoảng 2/3 chất khô của thịt được cấu thành từ những sợi tơ cơ có tính chất, chức năng rất tốt. Phần còn lại chứa các thành phần máu, lipid và các protein chất cơ khác là thành phần bất lợi đối với quá trình sản xuất surimi, các thành phần này cũng được loại ra khỏi cá một ít. Chính những đặc điểm này cá nạc có thể rửa 1 - 2 lần là được.

Đối với các loại cá có chứa nhiều lipid, trong quá trình rửa lipid dễ bị thủy phân. Chất béo của cá đa số là chất béo chưa bão hòa dễ bị oxy hóa tạo nên màu và mùi khó chịu, cần phải loại ra trong quá trình sản xuất. Ở lần rửa thứ nhất người ta dùng nước rửa là dung dịch NaHCO_3 0,5% nhằm tẩy màu và mùi thịt cá. Ở lần rửa sau cùng dùng nước muối nồng độ 0,1 - 0,3% để rửa nhằm dễ dàng cho việc ép khô nước sau này.

Chất lượng nước rửa rất quan trọng như khi pH cao sẽ làm tăng khả năng giữ nước. Nước cứng với sự hiện diện của ion Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} sẽ ảnh hưởng đến cấu trúc và màu sắc của sản phẩm.

e. Lọc

Tiến trình này có thể thực hiện trước hoặc sau khi khử nước. Việc chọn lựa phương pháp lọc dựa vào số lượng nước chứa trong cá sau khi khử nước. Khi lượng nước trong cá thấp quá trình lọc diễn ra chậm và khó khăn. Mục đích của quá trình lọc là loại bỏ xương, da và những phần mô cơ màu đen gây ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

f. Khử nước (ép tách nước)

Việc khử nước làm giảm hàm lượng nước của thịt cá còn khoảng 80 - 85% so với trọng lượng ướt. Phương pháp cổ truyền là dùng máy ép trục vít. Ngoài ra, người ta còn sử dụng máy ly tâm quay với tốc độ cao để tách nước. Trong quá trình ép tách nước một phần những chất có khả năng hòa tan trong nước (protein, khoáng...) sẽ bị thất thoát.

Việc khử nước và lọc là giai đoạn kết thúc của tiến trình sản xuất surimi truyền thống.

g. Phối trộn phụ gia

Thêm các chất phụ gia như đường, sorbitol, polyphosphate để nâng cao chất lượng cảm quan cho sản phẩm, tạo sự đồng nhất giữa thịt cá và gia vị để chuẩn bị cho giai đoạn định hình.

Tùy theo yêu cầu của khách hàng mà có những công thức phối trộn khác nhau

VD. 100 kg thịt cá bỏ sung:

2 kg sorbitol

5,5 kg đường

0,3 kg polyphosphate

Trong quá trình phối trộn có sự gia tăng nhiệt độ. Vì vậy cần phải bỏ sung nước đá xay nhuyễn hoặc nước lạnh vào nhằm làm giảm nhiệt độ sản phẩm. Nhiệt độ thấp làm cho cấu trúc thịt cá co lại và sản phẩm dai hơn.

h. Cấp đông

Nhằm mục đích kéo dài thời gian bảo quản từ 6 - 12 tháng. Nhiệt độ cấp đông khoảng - 40°C, sau cho tâm sản phẩm đạt nhiệt độ - 15°C trong khoảng thời gian 4 - 5 giờ. Quá trình bảo quản và vận chuyển surimi phải được duy trì ở trạng thái lạnh, nhiệt độ khoảng -25°C.

6.5.3. Đặc tính, chức năng của protein surimi

Đặc tính chức năng của protein surimi được chia làm 3 nhóm lớn:

6.5.3.1. Tính hấp thu và giữ nước

Tính hấp thu và giữ nước của protein surimi bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố. Một vài yếu tố như nồng độ, pH (pH thay đổi dẫn đến làm giảm lực liên kết giữa các protein), nhiệt độ (nhiệt độ cao làm giảm sự cố định nước), thời gian, lực ion....có ảnh hưởng đến sự hấp thu nước của protein. Đó là chỉ tiêu cho phép đo lường sự biến tính của protein.

Tính hoạt động bề mặt

a. Tính tạo nhũ tương

Nhũ tương là sự phân tán của hai pha lỏng không hòa tan vào nhau, một trong hai pha là pha liên tục, pha kia là pha phân tán. Đa số các hệ nhũ tương thực phẩm thường ở dạng nước trong dầu hoặc dầu trong nước. Sự tạo nhũ tương từ cá cũng chứa những bọt rắn phân tán.

b. Tính tạo bọt

Các yếu tố có liên quan đến tính tạo bọt của protein surimi

- Muối có thể ảnh hưởng đến tính tan, độ nhớt, tính làm gấp nếp protein. Điều này có thể làm hư hỏng tính tạo bọt

- Đường saccharose và các đường khác thường làm giảm sự nở của bọt, nhưng nó cải thiện được độ bền của bọt bởi vì nó làm tăng độ nhớt của bọt.

- Hàm lượng lipid thấp làm biến tính tính tạo bọt của protein

- Khi tăng hàm lượng protein, tính tan của bọt tăng, do đó thể tích của bọt không tăng.

c. Tính tạo gel

Quá trình tạo gel là một tổ chức dưới dạng mạng protein có thứ tự của tất cả các protein bị biến tính. Đa số các trường hợp, việc xử lý nhiệt thích hợp để tạo gel. Sự có mặt của muối, nhất là Ca^{2+} rất cần thiết làm tăng tốc độ tạo gel hoặc làm tăng độ cứng của gel. Sự hình thành mạng protein cũng được xem như cân bằng giữa các liên kết protein-protein, protein-dung môi, lực hút giữa các chuỗi polypeptid bên cạnh. Các giai đoạn tạo gel là:

- Sự phân ly thuận nghịch cấu trúc bậc 4 của protein
- Sự biến tính không thuận nghịch cấu trúc bậc 3 và bậc 2
- Sự hư hỏng một phần của các protein bị biến tính, giai đoạn hư hỏng diễn ra nhanh hay chậm phụ thuộc giai đoạn biến tính. Dễ thấy nhất là các chuỗi polypeptid có khuynh hướng duỗi thẳng ra. Điều này thuận lợi cho việc hình thành gel có trật tự, đồng nhất và tạo khả năng đàn hồi tốt.

6.5.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chuẩn bị surimi

Nguồn nguyên liệu là yếu tố ảnh hưởng chủ yếu đến quá trình chuẩn bị surimi. Cá nạc sẽ cho surimi có chất lượng hơn cá béo, cũng như qui trình chuẩn bị surimi từ cá nạc đơn giản hơn cá béo. Các yếu tố hạn chế việc dùng cá béo so với cá nạc trong quá trình chuẩn bị surimi

6.5.4.1. Tỷ lệ cơ thịt sẫm

Cơ thịt sẫm rất giàu myoglobin, ty thể, chất béo và collagen.... Đây là những thành phần bất lợi trong quá trình chuẩn bị surimi. Các thành phần này ảnh hưởng đến màu sắc, mùi vị của sản phẩm, cần phải được loại ra trong quá trình chuẩn bị surimi. Ngược lại cá có tỷ lệ cơ thịt trắng thấp, có chứa hàm lượng myoglobin, ty thể, chất béo, ... thấp. Do đó hàm lượng chung của các chất này trong cá béo cao hơn cá nạc, qui trình sản xuất cá nạc ít bị ảnh hưởng bởi các yếu tố này.

6.5.4.2. Hàm lượng chất béo cao

Các thành phần của cá cũng như hàm lượng chất béo có trong cá thay đổi tùy theo mùa. Với loài cá trích hàm lượng chất béo thấp nhất vào tháng 3 (1-5%), cao nhất vào tháng 11 (15-20%). Chất béo trong cá phần lớn là chất béo chưa bão hòa, cho nên nó rất dễ bị thủy phân và oxy hóa cho ra các chất có mùi lạ và màu thịt cá trở nên sẫm tối. Do đó các chất béo cần phải được loại ra trong quá trình rửa.

6.5.4.3. Hàm lượng nitơ phi protein và các protein tương cơ cao

Hàm lượng protein tương cơ trong cơ thịt sẫm của cá trích chiếm khoảng 35% tổng hàm lượng protein, trong khi ở cơ thịt trắng các protein này chỉ chiếm 29% . Ở cá trích tỷ lệ cơ thịt sẫm cao hơn cơ thịt trắng, do đó hàm lượng protein tương cơ trong cá trích rất cao. Các protein này tan được trong nước nhờ lực liên kết ion yếu. Sự có mặt các protein tương cơ cùng các chất nitơ phi protein (urê, creatin, ...) với tỷ lệ cao là yếu tố hạn chế trong quá trình sản xuất surimi. Các protein tương cơ và nitơ phi protein ảnh hưởng chính đến việc tạo màu, mùi vị của sản phẩm. Chính vì thế trong quá trình sản xuất surimi cần phải loại bỏ các thành phần này ra khỏi cơ thịt cá để cải thiện màu sắc, mùi vị của sản phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bảo, Huỳnh Nguyễn Duy; Tâm, Huỳnh Lê; Else Marie Andersen. 2002. *Hướng dẫn xử lý và bảo quản tôm sú nguyên liệu*. Nhà xuất bản Nông Nghiệp.
 2. Cần, Nguyễn Trọng. *Công nghệ chế biến thực phẩm thủy sản (tập 1 và 2)*. Nhà xuất bản Thủy sản
 3. Đồng, Lương Hữu. *Một số sản phẩm chế biến từ cá và hải sản khác*. Nhà xuất bản Nông Nghiệp
 4. Đồng, Lương Hữu. *Kỹ thuật sản xuất nước mắm*. Nhà xuất bản Nông Nghiệp.
 5. Vinh, Phạm Văn. *Nghề mắm gia truyền và chế biến một số hải sản*. Nhà xuất bản tổng hợp Phú Khánh.
 6. Aitken, A. 1982. *Fish handling and processing*. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food.
 7. Burt, J.R. *Fish smoking and drying*. Elsevier applied science London and New York.
 8. Hall, G.M. 1992. *Fish processing technology*. Published in North America by VCH Publishers, Inc.
 9. Huss, H.H.. 1994. *Quality and quality changes of fresh fish*. Food and agriculture organization of the United Nations.
 10. Johnston, W.A., et al. 1994. *Freezing and refrigerated storage in fisheries*. FAO Fisheries Technical.
 11. Aitken, A., et al. 1983. *Fish handling and processing*. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food Torry research Station.
- <http://collections.icgc.ca/peifisheries/methods/oysters.as>
- <http://www.fistenet.gov.vn/thongtin.asp?lvl=1&dp=4>

MỤC LỤC

Mục lục	i
Mở đầu	1
Chương I. Thành phần hóa học và tính chất của động vật thủy sản	2
1.1. Thành phần hóa học của thủy sản và ảnh hưởng của thành phần hóa học đến chất lượng	2
1.1.1. Thành phần hóa học của thủy sản	2
1.1.2. Ảnh hưởng của thành phần hóa học đến chất lượng	3
1.2. Tính chất của động vật thủy sản	9
1.2.1. Tính chất vật lý	9
1.2.2. Tính chất hóa học của động vật thủy sản	10
Chương II. Các biến đổi của động vật thủy sản sau khi chết	12
2.1. Các biến đổi cảm quan	12
2.1.1. Những biến đổi ở cá tươi nguyên liệu	12
2.1.2. Những biến đổi chất lượng	14
2.2. Các biến đổi tự phân giải	16
2.2.1. Sự phân giải glycogen	16
2.2.2. Sự phân hủy ATP	18
2.2.3. Sự phân giải protein	20
2.2.4. Sự phân cắt TMAO	21
2.3. Biến đổi do vi sinh vật	22
2.3.1. Hệ vi khuẩn có ở cá mới vừa đánh bắt	22
2.3.2. Sự xâm nhập của vi sinh vật	24
2.3.3. Biến đổi của vi sinh vật trong quá trình bảo quản và ươn hỏng	24
2.3.4. Vi sinh vật gây hư hỏng cá	25
2.3.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phát triển của vi sinh vật	26
2.4. Sự oxy hóa chất béo	30
2.4.1. Sự oxy hóa hóa học	30
2.4.2. Sự tạo thành gốc tự do do hoạt động của enzyme	31
Chương III. Kỹ thuật lạnh thủy sản	32
3.1. Làm lạnh	32

3.1.1. Làm lạnh bằng nước đá	32
3.1.2. Thời hạn sử dụng của cá bảo quản lạnh	41
3.2. Lạnh đông	44
3.2.1. Mục đích của quá trình lạnh đông	44
3.2.2. Tiến trình lạnh đông	44
3.2.3. Các dạng thiết bị lạnh đông	46
3.2.4. Xử lý sản phẩm cá sau lạnh đông	51
3.2.5. Bảo quản lạnh đông	53
3.2.6. Tan giá	54
Chương IV. Các biện pháp bảo quản sản phẩm thủy sản	59
4.1 Bảo quản tươi nguyên liệu thủy sản	59
4.1.1. Lưu giữ và vận chuyển cá sống	59
4.1.2. Giữ ở nhiệt độ thấp	61
4.1.3. Dùng hóa chất	61
4.1.4. Bảo quản trong bao gói có điều khiển khí quyển	61
4.2 Bảo quản sản phẩm thủy sản	64
4.2.1. Bảo quản bằng muối ăn	64
4.2.2. Sấy khô	67
4.2.3. Xông khói	74
Chương V. Các sản phẩm chế biến từ động vật thủy sản	78
5.1. Nước mắm	78
5.1.1. Nguyên lý chế biến nước mắm	78
5.1.2. Quá trình thủy phân của cá	79
5.1.3. Nhân tố ảnh hưởng đến quá trình chế biến nước mắm	81
5.1.4. Sử dụng enzyme nhân tạo trong chế biến nước mắm	82
5.1.5. Các phương pháp chế biến nước mắm	83
5.1.6. Kiểm tra và bảo quản chượp nước mắm	87
5.2. Sản phẩm cá đóng hộp	91
5.2.1. Chọn lựa tiến trình chế biến nhiệt	91
5.2.2. Quá trình chế biến nhiệt	92
5.2.3. Các giai đoạn chế biến sản phẩm cá đóng hộp	94
5.2.4. Một số qui trình sản xuất cá hộp	99

5.3. Surimi	102
5.3.1. Giới thiệu sơ lược về sản phẩm surimi	102
5.3.2. Công nghệ sản xuất surimi	102
5.3.3. Đặc tính, chức năng của protein surimi	105
5.3.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chuẩn bị surimi	106
Tài liệu tham khảo	