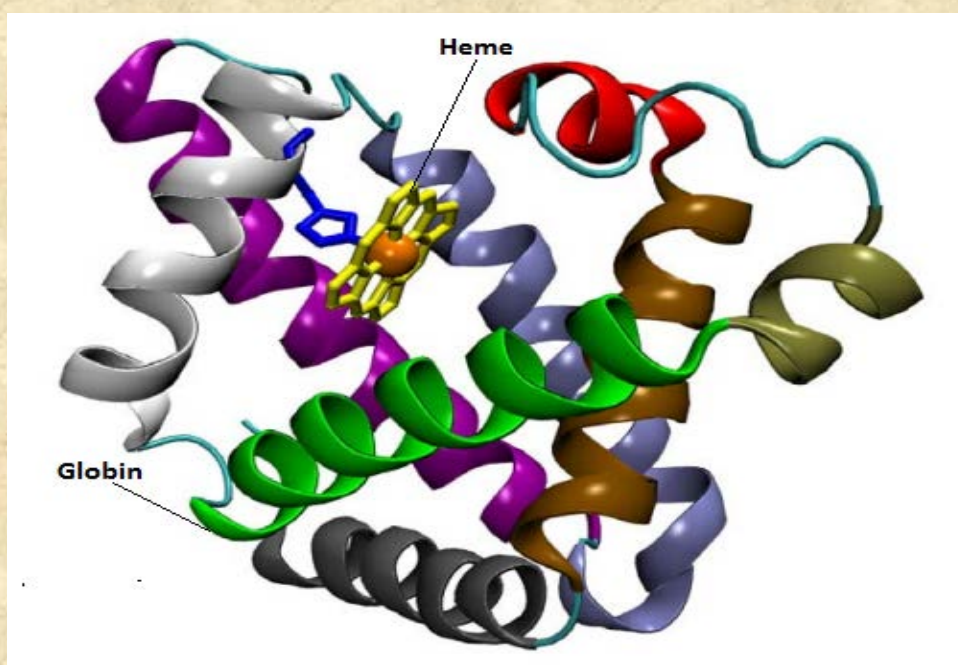


BỘ NÔNG NGHIỆP VÀ PHÁT TRIỂN NÔNG THÔN
TRƯỜNG CAO ĐẲNG LƯƠNG THỰC – THỰC PHẨM

TS. Huỳnh Thị Kim Cúc (chủ biên); ThS. Hồ Thị Duyên Duyên;
ThS. Trần Thị Thanh Mẫn

GIÁO TRÌNH
HÓA HỌC VÀ PHỤ GIA
THỰC PHẨM



Đà Nẵng, 2013

**TS. Huỳnh Thị Kim Cúc (chủ biên); Ths. Hồ Thị Duyên Duyên;
Ths. Trần Thị Thanh Mẫn**

**GIÁO TRÌNH
HÓA HỌC VÀ PHỤ GIA
THỰC PHẨM
(Lưu hành nội bộ)**

LỜI NÓI ĐẦU

Các sản phẩm thực phẩm thường có cấu trúc, trạng thái, màu sắc, hương thơm và tính cảm vị khác nhau. Những kết cấu cùng hương sắc ấy được tạo ra, trong những điều kiện gia công nhất định, nhờ sự tương tác hài hoà của các hợp phần hoá học chứa trong thực phẩm, mỗi hợp phần ấy lại có vai trò khác nhau.

Ngoài những hợp phần có sẵn trong thực phẩm, để tạo nên những đặc tính của thực phẩm như mong muốn, người ta còn bổ sung thêm vào thực phẩm những thành phần nhất định.

Giáo trình *Hóa học và phụ gia thực phẩm*” được biên soạn dựa trên cơ sở những kiến thức cơ bản về vai trò, tính chất chức năng của các thành phần cơ bản của thực phẩm và khái quát về phụ gia dùng trong thực phẩm, nhằm cung cấp những kiến thức cơ bản nhất về hoá học ứng dụng trong công nghệ thực phẩm. Giáo trình này được dùng cho sinh viên ngành Công nghệ thực phẩm, ngành Quản lý chất lượng thực phẩm học tại trường Cao đẳng Lương thực Thực phẩm. Giáo trình cũng là tài liệu chính cho giảng viên tham khảo khi giảng dạy học phần. Đồng thời cũng là tài liệu tham khảo cho sinh viên học các chuyên ngành khác có liên quan và những người có quan tâm đến lĩnh vực này.

Nội dung giáo trình này bao gồm 6 chương, đề cập đến những nội dung khái quát chung về hóa học và phụ gia thực phẩm:

Chương 1. Nước trong thực phẩm

Chương 2. Tính chất chức năng của protein trong thực phẩm

Chương 3. Tính chất chức năng của polysacchrid trong thực phẩm

Chương 4. Tính chất chức năng của lipid trong thực phẩm

Chương 5. Tính chất chức năng của hợp chất phenol trong thực phẩm

Chương 6. Phụ gia thực phẩm

Trong quá trình biên soạn giáo trình, không tránh khỏi thiếu sót. Chúng tôi mong nhận được ý kiến đóng góp của người học, người dạy và bạn đọc, để hoàn chỉnh cho lần biên tập sau được tốt hơn.

NHÓM TÁC GIẢ

MỤC LỤC

Lời nói đầu	5
Mục lục	6
Danh mục chữ và ký hiệu viết tắt.....	13
CHƯƠNG 1. NƯỚC TRONG THỰC PHẨM	14
1. ĐẠI CƯƠNG VỀ NƯỚC TRONG THỰC PHẨM	14
2. HOẠT ĐỘNG CỦA NƯỚC VÀ ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT HẤP THU.....	15
2.1. Khái niệm về hoạt độ nước	15
2.2. Một số yếu tố ảnh hưởng đến hoạt độ nước.....	16
2.3. Đường đẳng nhiệt hấp thụ.....	17
2.4. Hiện tượng trễ hấp thụ	18
2.5. Hoạt độ nước và điều kiện không cân bằng.....	19
2.6. Tác dụng của đường đẳng nhiệt hấp thụ	20
3. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HOẠT ĐỘ NƯỚC.....	21
4. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHỈNH HOẠT ĐỘ NƯỚC	22
4.1. Cho dòng không khí trực tiếp qua thực phẩm.....	22
4.2. Dùng các dung dịch muối bão hòa hữu cơ hoặc vô cơ.....	22
4.3. Sử dụng các chất phụ gia	22
4.4. Phương pháp gia công	22
4.5. Dùng các hợp chất hữu cơ	22
5. ẢNH HƯỞNG CỦA HOẠT ĐỘ NƯỚC ĐẾN CHẤT LƯỢNG CỦA THỰC PHẨM	23
5.1. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến phản ứng oxy hoá chất béo	24
5.2. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến phản ứng sẫm màu phi enzym	24
5.3. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến phản ứng enzyme trong các sản phẩm thực phẩm.....	25
5.4. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến sự phát triển của vi sinh vật.....	26
5.5. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến tính chất lưu biến của thực phẩm.....	26
5.6. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến giá trị dinh dưỡng.....	26
5.7. Ảnh hưởng của nước đến cấu trúc của rau quả tươi.....	27
Câu hỏi ôn tập.....	27
Tài liệu tham khảo	28
CHƯƠNG 2. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA PROTEIN TRONG THỰC PHẨM	29
1. CÁC HỆ THỐNG PROTEIN THỰC PHẨM.....	29
1.1. Hệ thống protein của thịt, cá	29
1.1.1. Protein của chất cơ.....	29
1.1.2. Protein của mô liên kết.....	31
1.1.3. Protein của tơ cơ	32
1.1.4. Protein của cơ cá	34

1.1.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến protein của cơ	34
1.2. Hệ thống protein của trứng	37
1.2.1. Thành phần và cấu trúc của trứng gà	37
1.2.2. Các protein của lòng trắng trứng.....	39
1.2.3. Các protein của lòng đỏ trứng.....	39
1.2.4. Ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ đến protein của trứng.....	40
1.3. Hệ thống protein của sữa	41
1.3.1. Thành phần protein của sữa	41
1.3.2. Cấu trúc của micelle casein	44
1.3.3. Quá trình đông tụ casein.....	45
1.3.4. Ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ đến protein sữa	49
1.4. Hệ thống protein của lúa mì.....	50
1.4.1. Các hợp phần protein của lúa mì.....	50
1.4.2. Vai trò của protein lúa mì trong sản xuất thực phẩm.....	52
1.5. Hệ thống protein của đậu tương.....	53
1.5.1. Cấu trúc và đặc trưng của các đoạn protein ở hạt đậu tương	53
1.5.2. Tính chất của protein đậu tương	54
2. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA PROTEIN TRONG THỰC PHẨM	54
2.1. Tính chất hydrat của protein	55
2.1.1. Các giai đoạn của quá trình hydrat hoá	55
2.2. Khả năng hòa tan của protein	56
2.2.1. Ý nghĩa của việc nghiên cứu khả năng hoà tan của protein	57
2.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ hoà tan của protein	57
2.3. Khả năng tạo nhớt của protein	58
2.3.1. Ý nghĩa của việc nghiên cứu độ nhớt của protein	58
2.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhớt của chất lỏng protein	58
2.4. Khả năng tạo gel của protein	59
2.4.1. Khái quát chung về sự hình thành gel protein	59
2.4.2. Điều kiện tạo gel	60
2.4.3. Cơ chế tạo gel và cấu trúc của gel.....	60
2.4.4. Các giai đoạn của quá trình tạo gel protein	61
2.4.5. Một số yếu tố ảnh hưởng đến độ bền gel.....	62
2.4.6. Khả năng tạo gel của một số protein thực phẩm.....	62
2.5. Khả năng tạo cấu trúc của protein.....	64
2.5.1. Đông tụ nhiệt và sự tạo màng mỏng.....	65
2.5.2. Sự tạo sợi	65
2.5.3. Đùn ép nhiệt dẻo	66
2.6. Khả năng tạo bột nhào của protein.....	68
2.7. Khả năng tạo nhũ tương của protein	70
2.7.1. Sự hình thành và phá huỷ nhũ tương.....	70

2.7.2. Vai trò làm bền nhũ tương của protein	72
2.7.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự nhũ hoá	73
2.8. Khả năng tạo bột của protein.....	73
2.8.1. Khái quát chung về bột thực phẩm	73
2.8.2. Sự hình thành bột	74
2.8.3. Độ bền của bột.....	75
2.8.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến việc hình thành và ổn định bột.....	76
2.8.5. Vai trò của protein trong các thực phẩm có kết cấu bột	77
2.9. Khả năng cố định các chất thơm của protein và việc giữ mùi cho thực phẩm	78
2.9.1. Sự tương tác giữa chất bay hơi và protein	78
2.9.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình cố định chất thơm	79
3. BIẾN HÌNH PROTEIN	79
3.1. Biến hình bằng phương pháp vật lý.....	80
3.1.1. Biến hình bằng gia công cơ học	80
3.1.2. Biến hình bằng xử lý nhiệt	80
3.2. Biến hình bằng phương pháp hóa học	82
3.2.1. Thay đổi độ pH.....	82
3.2.2. Xử lý bằng dung môi	82
3.2.3. Gắn vào protein các nhóm chức	82
3.2.4. Tạo ra cầu đồng hoá trị	82
3.2.5. Thủy phân hạn chế.....	84
3.3. Biến hình protein bằng enzyme.....	84
Câu hỏi ôn tập.....	85
Tài liệu tham khảo	86
CHƯƠNG 3. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA POLYSACCHARIDE TRONG THỰC PHẨM	87
1. HỆ THỐNG TINH BỘT THỰC PHẨM.....	87
1.1. Hệ thống tinh bột của các hạt cốc.....	87
1.1.1. Lúa.....	87
1.1.2. Hạt lúa mì	88
1.1.3. Ngô.....	89
1.2. Hệ thống tinh bột của các hạt họ đậu.....	91
1.2.1. Thành phần hóa học	91
1.2.2. Nguyên tắc tách tinh bột.....	91
1.3. Hệ thống tinh bột của các loại củ	91
1.3.1. Khoai tây	92
1.3.2. Khoai lang	92
1.3.3. Sắn.....	93
1.3.4. Nguyên tắc tinh bột từ nguyên liệu củ	94
1.4. Hình dáng và kích thước của các hệ thống tinh bột	95

1.5. Thành phần hoá học của tinh bột	96
1.5.1. Cấu tạo và tính chất của amilose.....	97
1.5.2. Cấu tạo và tính chất của amilopectin.....	100
1.6. Cấu tạo và tính chất của hạt tinh bột.....	100
1.6.1. Cấu tạo của hạt tinh bột.....	100
1.6.2. Tính chất của tinh bột.....	100
2. CÁC HỆ THỐNG POLYSACCHARIDE THỰC PHẨM KHÁC.....	101
2.1. Agar-agar	101
2.2. Algin-aginat	101
2.3. Caraghenat- caraghinin.....	103
2.4. Guaran.....	104
2.5. Caroban.....	105
3. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA TINH BỘT.....	105
3.1. Khả năng hấp thụ nước và sự hồ hoá của tinh bột.....	105
3.1.1. Quá trình trương nở.....	105
3.1.2. Quá trình hấp thụ nước.....	105
3.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ hồ hoá tinh bột.....	106
3.1.4. Độ trong của hồ tinh bột	107
3.2. Tính chất nhớt dẻo của hồ tinh bột.....	107
3.3. Khả năng tạo gel và thoái hoá của tinh bột	108
3.3.1. Khả năng tạo gel.....	108
3.3.2. Sự thoái hoá	109
3.4. Khả năng tạo hình của tinh bột	110
3.4.1. Khả năng tạo màng.....	110
3.4.2. Khả năng tạo sợi.....	110
3.5. Khả năng tạo màng bao	113
3.6. Khả năng tạo tương tác với các chất khác	113
3.6.1. Khả năng đồng tạo gel với protein	113
3.6.2. Khả năng phòng nở của tinh bột	113
3.7. Tính chất cơ cấu trúc của tinh bột	113
4. CÁC PHƯƠNG PHÁP BIẾN HÌNH TINH BỘT	114
4.1. Biến hình tinh bột bằng phương pháp vật lý	114
4.1.1. Trộn với chất rắn trơ	114
4.1.2. Biến hình bằng hồ hóa sơ bộ	114
4.1.3. Biến hình tinh bột bằng gia nhiệt khô ở nhiệt độ cao	115
4.2. Biến hình tinh bột bằng phương pháp hóa học.....	117
4.2.1. Biến hình bằng acid	117
4.2.2. Biến hình tinh bột bằng kiềm	117
4.2.3. Biến hình tinh bột bằng oxy hóa.....	117
4.2.4. Biến hình tinh bột bằng xử lý tổ hợp để thu nhận tinh bột keo đông	119

4.2.5. Biến hình tinh bột bằng cách gắn thêm nhóm phosphat	119
4.2.6. Biến hình tinh bột bằng cách tạo liên kết ngang	121
4.3. Biến hình tinh bột bằng enzyme	121
Câu hỏi ôn tập.....	122
Bài đọc thêm. XÁC ĐỊNH MỘT SỐ CHỈ TIÊU CƠ BẢN CỦA TINH BỘT.....	123
1. Xác định hàm lượng amilose và amilopectin của tinh bột.....	123
2. Xác định nhiệt độ hồ hóa của tinh bột	124
3. Xác định độ hòa tan và khả năng hydrat hóa của tinh bột.....	125
Tài liệu tham khảo	126
CHƯƠNG 4. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA LIPID TRONG THỰC PHẨM...	127
1. CÁC HỆ THỐNG DẦU MỠ THỰC PHẨM	127
1.1. Dầu thực vật.....	127
1.1.1. Các nhóm nguyên liệu chứa dầu thực vật	127
1.1.2. Giới thiệu một số nguyên liệu chứa dầu phổ biến	128
1.1.3. Các phương pháp thu nhận dầu thực vật.....	132
1.1.4. Đặc tính chung của dầu thực vật.....	134
1.1.5. Giới thiệu một số dầu thực vật thường dùng.....	134
1.2. Mỡ động vật.....	135
1.2.1. Nguyên liệu sản xuất mỡ động vật	135
1.2.2. Phương pháp sản xuất mỡ động vật.....	136
1.2.3. Đặc tính chung của mỡ động vật	139
1.2.4. Giới thiệu một số mỡ động vật thường dùng	139
1.3. Giới thiệu một số loại nguyên liệu chứa chất béo khác	140
1.3.1. Chất béo trong sữa tươi	140
1.3.2. Chất béo trong cá	142
2. THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ CÁC TÍNH CHẤT CƠ BẢN CỦA DẦU MỠ..	143
2.1. Thành phần hóa học của dầu mỡ	143
2.1.1. Glyceride	143
2.1.2. Glycerin	143
2.1.3. Các acid béo	144
2.1.4. Triglyceride	145
2.1.5. Các chất kèm theo	146
2.2. Các tính chất cơ bản của dầu mỡ	149
2.2.1. Tính chất lý học	149
2.2.2. Các tính chất hóa học quan trọng	149
2.3. Những yêu cầu cần thiết đối với các loại dầu mỡ thực phẩm	151
3. BIẾN ĐỔI CỦA LIPID TRONG QUÁ TRÌNH BẢO QUẢN.....	151
3.1. Quá trình thủy phân chất béo	151
3.2. Quá trình oxy hóa chất béo	153
3.2.1. Cơ chế phản ứng oxy hóa chất béo	153

3.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa chất béo	155
4. BIẾN ĐỔI CỦA LIPID TRONG QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN NHIỆT	156
4.1. Biến đổi vật lý	156
4.2. Biến đổi hóa học	157
5. SỰ TƯƠNG TÁC CỦA CHẤT BÉO VỚI CÁC THÀNH PHẦN KHÁC TRONG CHẾ BIẾN THỰC PHẨM	157
5.1. Sự tạo thành 3-MCDP	157
5.2. Sự tạo thành chất béo chuyển hóa.....	157
6. CHỨC NĂNG CỦA LIPID TRONG THỰC PHẨM.....	158
6.1. Sự nhũ hóa của lipid.....	157
6.2. Những chức năng khác của lipid trong chế biến thực phẩm	157
Câu hỏi ôn tập	160
Tài liệu tham khảo.....	161
CHƯƠNG 5. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA HỢP CHẤT PHENOL THỰC VẬT TRONG THỰC PHẨM.....	162
1. CÁC HỢP PHẦN CỦA HỢP CHẤT PHENOL	162
1.1. Phân loại hợp phần các hợp chất phenol	162
1.2. Một số nhóm cơ bản của các hợp chất phenol.....	162
1.2.1. Acid phenolic (acid phenol carboxylic)	162
1.2.2. Stilbene	164
1.2.3. Flavonoid	164
1.2.4. Lignan	175
2. HỢP CHẤT POLYPHENOL TRONG MỘT SỐ NGUYÊN LIỆU, SẢN PHẨM THỰC PHẨM.....	175
2.1. Hợp chất polyphenol trong rau quả.....	175
2.2. Hợp chất polyphenol trong lá chè	176
2.3. Hợp chất polyphenol trong cacao	178
3. CÁC TÍNH CHẤT CHUNG CỦA HỢP CHẤT POLYPHENOL.....	178
3.1. Phản ứng oxy hóa khử	179
3.2. Phản ứng cộng.....	179
3.3. Phản ứng ngưng tụ	179
4. CHỨC NĂNG CỦA CÁC POLYPHENOL TRONG THỰC PHẨM	180
4.1. Sự tạo màu mới của hợp chất polyphenol	180
4.1.1. Cơ chế.....	180
4.1.2. Sự tạo màu	184
4.2. Sự tạo mùi mới của hợp chất polyphenol.....	189
4.2.1. Phản ứng tạo chất thơm với acid amin	188
4.2.2. Các phản ứng tạo chất thơm khác	190
Câu hỏi ôn tập	192
Tài liệu tham khảo.....	193

CHƯƠNG 6. PHỤ GIA THỰC PHẨM	194
1. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHỤ GIA THỰC PHẨM	194
1.1. Thực phẩm	194
1.2. Phụ gia thực phẩm	194
1.3. Chất hỗ trợ chế biến thực phẩm.....	195
1.4. Hướng dẫn sử dụng phụ gia thực phẩm	195
2. CÁC NHÓM CHẤT PHỤ GIA VÀ CHẤT HỖ TRỢ CHẾ BIẾN THỰC PHẨM. 198	
2.1. Các nhóm chất phụ gia.....	198
2.2. Các nhóm chất hỗ trợ chế biến thực phẩm.....	199
3. CHẤT PHỤ GIA DÙNG TRONG CHẾ BIẾN THỰC PHẨM	203
3.1. Chất điều vị.....	203
3.2. Chất làm ẩm.....	206
3.3. Chất tạo xốp.....	206
3.4. Chất chống đông vón	207
3.5. Chất giữ màu	210
3.6. Chất chống oxy hóa	213
3.7. Chất chống tạo bột.....	220
3.8. Chất ngọt tổng hợp.....	221
3.9. Chất làm rắn chắc	225
3.10. Phẩm màu	226
3.11. Chất điều chỉnh độ acid.....	246
3.12. Chất bảo quản	256
3.13. Chất ổn định.....	265
3.14. Chất tạo phức kim loại	268
3.15. Chất xử lý bột	273
3.16. Chất độn	273
3.17. Chất khí đẩy.....	274
3.18. Chế phẩm tinh bột.....	275
3.19. Enzyme.....	277
3.20. Chất làm bóng.....	281
3.21. Chất làm dày.....	282
3.22. Chất nhũ hóa.....	289
3.23. Chất tạo bột.....	298
3.24. Chất tạo mùi.....	299
4. PHỤ GIA THƯỜNG SỬ DỤNG TRONG MỘT SỐ THỰC PHẨM PHỔ BIẾN 303	
4.1. Sử dụng muối nitrat, nitrit trong chế biến thịt.....	303
4.2. Sử dụng acid ascorbic và muối ascorbate trong thịt và sản phẩm thịt	305
4.3. Sử dụng phosphat.....	305
4.4. Sử dụng phụ gia trong bảo quản thủy sản tươi.....	307
4.5. Sử dụng phụ gia cho dầu mỡ và sản phẩm từ dầu mỡ	310

4.6. Sử dụng phụ gia trong đồ hộp thực phẩm	310
4.7. Sử dụng phụ gia trong sản xuất bánh mì, bánh bích quy, bánh ngọt.....	311
Câu hỏi ôn tập	313
Tài liệu tham khảo.....	314

DANH MỤC CHỮ VÀ KÝ HIỆU VIẾT TẮT

TT	CHỮ VIẾT TẮT	NGUYÊN CHỮ
1	EC	European Commission Ủy ban châu Âu
2	Codex	Quy chuẩn kỹ thuật quốc tế
3	JECFA	The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives Tổ chức Y tế thế giới về Phụ gia thực phẩm
4	ADI	Aceptable daily intake Lượng ăn vào hàng ngày có thể chấp nhận được
5	INS	International Numbering System (for Food Additives) Hệ thống mã số quốc tế về phụ gia thực phẩm
6	LD ₅₀	Lethal Dose 50 Liều lượng gây chết 50% động vật thí nghiệm
7	GMP	Good Manufacturing Practices Thực hành sản xuất tốt
8	ML	Maximum use level Mức sử dụng tối đa
9	MTDI	Maximum Tolerable Daily Intake Lượng tối đa ăn vào hàng ngày
10	PTWI	Provisional Tolerable Weekly Intake Lượng ăn vào hàng tuần có thể chấp nhận được tạm thời
11	PGTP	Phụ gia thực phẩm
12	TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam
13	QCVN	Quy chuẩn Việt Nam

CHƯƠNG 1. NƯỚC TRONG THỰC PHẨM

1. ĐẠI CƯƠNG VỀ NƯỚC TRONG THỰC PHẨM

Nước là thành phần chính trong nhiều loại thực phẩm (bảng 1.1), nước có thể là môi trường hỗ trợ cho các phản ứng hóa học xảy ra, hay là chất trực tiếp tham gia vào các phản ứng thủy phân. Vì thế, loại bỏ nước hay liên kết với nước có thể làm chậm nhiều phản ứng cũng như hạn chế sự phát triển của vi sinh vật, nhờ vậy có thể tăng thời hạn sử dụng nhiều loại thực phẩm. Tuy nhiên, nước có vai trò rất lớn trong thực phẩm vì nó có đóng góp quan trọng vào kết cấu của thực phẩm.

Bảng 1.1. Hàm lượng nước trong một số thực phẩm

Thực phẩm	Hàm lượng nước (%)	Thực phẩm	Hàm lượng nước (%)
Thịt	65÷75	Bơ, margarine	16÷18
Sữa	87	Bột ngũ cốc	12÷14
Rau, trái cây	70÷90	Cà phê hạt	5
Bánh mì	35	Sữa bột	4
Mật ong	20	Dầu ăn	0

Chức năng của nước được thể hiện rõ hơn khi chúng tham gia vào cấu trúc của thực phẩm. Hàm lượng nước trong thực phẩm không giống nhau, có thể chia các sản phẩm thực phẩm thành ba nhóm:

- Nhóm có hàm lượng nước cao: lớn hơn 40%.
- Nhóm có hàm lượng nước trung bình: 10÷40%.
- Nhóm có hàm lượng nước thấp: nhỏ hơn 10 %.

Trong các sản phẩm thực phẩm, nước thường tồn tại ở 2 dạng: nước tự do và nước liên kết:

- Nước tự do là chất lỏng giữa các micelle, nước tự do có tất cả tính chất của nước nguyên chất.

- Nước liên kết được hấp thụ bền vững trên bề mặt các micelle và thường tồn tại dưới một áp suất rất đáng kể, do trường lực phân tử quyết định, do đó khó bốc hơi.

Có 3 dạng nước liên kết:

- Nước liên kết hoá học: liên kết chặt chẽ với vật liệu, chỉ có thể tách ra khi có tương tác hoá học hoặc khi xử lý nhiệt tương đối mạnh mẽ.

- Nước liên kết hoá lý: do các chất có hoạt tính bề mặt hấp thụ các phân tử nước, độ bền của liên kết ở mức trung bình, các phân tử nước có thể bảo toàn được tính chất của mình.

- Nước liên kết cơ lý: được hấp thụ bởi các phân tử ở bề mặt mao quản rồi đi vào bên trong ngưng tụ và làm đầy các mao quản, chứa trong các tổ chức mao quản của

nguyên liệu.

Nước có khả năng hòa tan và khuếch tán nhiều chất hóa học, nguyên nhân do tương tác của các cực phân tử nước lên bề mặt các chất nhúng trong nước làm lực giữa các phân tử của chúng giảm đi 80 lần. Nước có hằng số điện môi, tính lưỡng cực cao.

Nước có khả năng phân tán nhiều hợp chất chứa các nhóm không cực để tạo micell, do xu hướng một số lượng lớn các phân tử nước tương tác với nhau nhờ liên kết hydro. Để đưa vào nước một cấu trúc không cực đòi hỏi một năng lượng lớn.

Khi đưa vào nước các chất khác nhau dưới dạng dung dịch hay dạng keo sẽ tạo ra thuộc tính kết hợp, tùy thuộc vào số lượng phân tử có mặt sẽ làm tính chất của nước thay đổi: giảm áp suất hơi bão hòa, tăng điểm sôi, giảm điểm đóng băng, giảm sức căng bề mặt, tăng độ nhớt, tạo ra áp suất thẩm thấu qua màng bán thấm ...

2. HOẠT ĐỘNG CỦA NƯỚC VÀ ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT HẤP THỤ

2.1. Hoạt động của nước

Giá trị của thực phẩm, tính chất cảm quan, cũng như độ bền của các sản phẩm khi bảo quản là do thành phần các chất hữu cơ và vô cơ của chúng quyết định, trong đó nước ảnh hưởng lớn hơn cả.

Khi nghiên cứu các điều kiện bảo quản tối ưu thực phẩm trong môi trường tự nhiên, người ta thấy độ ẩm của sản phẩm thực phẩm không phải là yếu tố quyết định. chẳng hạn như: đường có độ ẩm 0,12%, chè có độ ẩm 8% và pho mát chứa 40% ẩm đều có thể bảo quản được trong độ ẩm tương đối của không khí là 70%.

Như vậy người ta phải xem xét thêm một chỉ số đặc trưng cho mức độ đón nhận thêm nước từ môi trường hoặc thải loại bớt nước ra môi trường khi thực phẩm được bảo quản trong môi trường đó.

Khi đặt thực phẩm vào môi trường, thì bề mặt thoáng bị các phân tử chất hòa tan chiếm giữ, nên số phân tử dung môi thoát ra trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị diện tích sẽ nhỏ hơn so với dung môi nguyên chất. Vì vậy áp suất riêng phần luôn luôn bé hơn so với áp suất riêng phần của hơi nước nguyên chất trong cùng nhiệt độ.

Năm 1952, W.J. Scott đã đưa ra kết luận rằng chất lượng của thực phẩm được bảo quản không phụ thuộc vào hàm lượng nước mà phụ thuộc vào hoạt độ của nước, được biểu diễn bởi công thức (1.1).

$$\boxed{\phantom{a_w = \frac{P}{P_0}}} \quad (1.1)$$

Trong đó: a_w - hoạt độ của nước;

P - áp suất hơi riêng phần của nước trong thực phẩm ở nhiệt độ T ;

P_0 - áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất (nước) ở nhiệt độ T .

Khái niệm: hoạt độ nước là tỷ số giữa áp suất hơi riêng phần của nước trong thực phẩm và áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ở cùng một điều kiện nhiệt độ.

Hoạt độ của nước nguyên chất là 1 đơn vị, nên hoạt độ nước của một dung dịch hay một thực phẩm luôn luôn nhỏ hơn 1.

Ở điều kiện cân bằng có sự bằng nhau giữa hoạt độ nước của một dung dịch hay một thực phẩm và áp suất hơi tương đối (riêng phần) do dung dịch hay thực phẩm đó tạo ra trong khí quyển bao quanh nó. Ở điều kiện cân bằng cũng có sự tương đương giữa độ ẩm tương đối của không khí và hoạt độ nước của thực phẩm đặt trong không khí đó (công thức 1.2).

$$\text{Độ ẩm tương đối (\%)} = a_w \times 100 \quad (1.2)$$

2.2. Một số yếu tố ảnh hưởng đến hoạt độ nước

Hoạt độ của nước là số đo hữu hiệu nồng độ của nước trong thực phẩm, nó phụ thuộc vào độ ẩm hay tổng số nước có trong thực phẩm đó, thành phần hóa học và cấu trúc của sản phẩm thực phẩm, v.v...

Một số yếu tố ảnh hưởng đến hoạt độ nước của thực phẩm bao gồm:

- Hàm ẩm của sản phẩm: sản phẩm nào có hàm ẩm cao thường chứa nhiều nước tự do, do đó hoạt độ nước cao.

- Chất hòa tan hoặc tách nước của sản phẩm: khi thêm các chất hoà tan khác nhau vào sản phẩm, hoặc tách nước từ sản phẩm, thì sẽ làm cho lượng nước liên kết tăng lên, nên hoạt độ nước giảm.

- Lực mao dẫn: hoạt độ nước cũng có thể giảm do lực mao dẫn. Nước bị nhốt trong mao quản là nước tự do, còn lớp nước ở thành mao quản là nước liên kết. Sự giảm hoạt độ nước cũng phụ thuộc vào đường kính của mao quản và cấu trúc của các sản phẩm thực phẩm.

- Độ pH và lực ion: sự thay đổi độ pH và lực ion có ảnh hưởng đến khả năng giữ nước của các thực phẩm chứa protein. Các tương tác tĩnh điện thích đáng giữa các chuỗi protein sẽ tạo ra các gel trương đầy nước, nếu các chuỗi protein hút lẫn nhau thì nước hấp thụ và nước tự do sẽ bị đẩy ra có thể bị chảy và bốc hơi nên hoạt độ nước giảm. Ở pH đẳng điện khả năng giữ nước là cực tiểu. Ở pH khác các chuỗi protein sẽ tích điện cùng dấu và đẩy nhau, thực phẩm có khả năng giữ nước tốt hơn.

- Thành phần hóa học và trạng thái vật lý của thực phẩm:

+ Protein và tinh bột thường giữ một lượng nước nhiều hơn các lipid và các chất kết tinh.

+ Với các thực phẩm có chứa tinh bột, thì khi gia nhiệt cũng làm biến đổi khả năng hấp thụ nước của tinh bột, vì chúng bị hồ hoá làm biến đổi từ mạng lưới tinh thể không thấm nước sang một trạng thái vô định hình (hình 1.1).

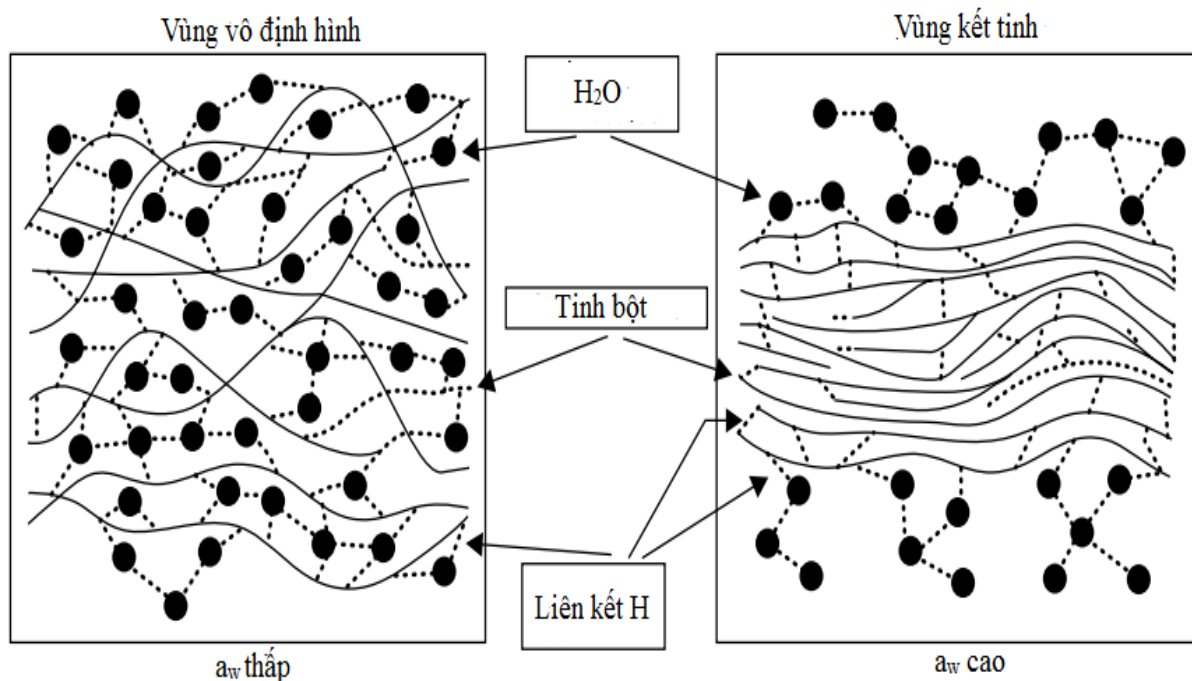
+ Khi đường saccharose chuyển từ trạng thái vô định hình hút ẩm sang trạng thái kết tinh, nếu tới một hàm lượng nước nhất định dạng vô định hình không bền sẽ kết tinh lại và nhả nước ra. Nước giải phóng ra bởi sự biến đổi này có thể hoà tan các phân tử đường saccharose bên ngoài và làm kết tinh các phân tử sâu ở phía bên trong. Trường hợp này thường dẫn đến đóng khối.

+ Việc tạo hạt các vật liệu cũng ảnh hưởng đến khả năng giữ nước.

- Phần lớn các loại hoá chất đều làm giảm hoạt độ nước nhiều hơn khi tính toán

theo lý thuyết vì các lý do sau:

- + Do có sự liên hợp mạnh mẽ giữa phân tử nước và phân tử các chất trong dung dịch.
- + Có sự phân ly của các chất điện ly có mặt.
- + Các lực tác dụng đến cấu trúc của nước.



Hình 1.1. Sơ đồ mô hình cấu trúc tinh bột ở trạng thái vô định hình và kết tinh

2.3. Đường đẳng nhiệt hấp thụ

Đường đẳng nhiệt hấp thụ (hoặc phản hấp thụ) là đường cong để chỉ lượng nước được giữ bởi một thực phẩm nào đó, khi ở điều kiện cân bằng và tại một nhiệt độ xác định, phụ thuộc vào độ ẩm tương đối của khí quyển bao quanh. Hay ngược lại, nó chỉ áp suất hơi gây ra bởi nước của một thực phẩm phụ thuộc vào hàm lượng nước của chính thực phẩm đó.

Đường đẳng nhiệt hấp thụ và phản hấp thụ có thể thu được bằng phương pháp thực nghiệm đối với mỗi sản phẩm và ở mỗi một nhiệt độ nhất định.

Để xây dựng đường đẳng nhiệt hấp thụ, người ta đặt các mẫu của cùng một thực phẩm khô có trọng lượng đã biết trong một dây bình kín có độ ẩm tương đối của không khí tăng dần. Để giữ cho độ ẩm tương đối trong từng bình không thay đổi có thể dùng các dung dịch muối bão hòa hoặc dung dịch H_2SO_4 có nồng độ nhất định.

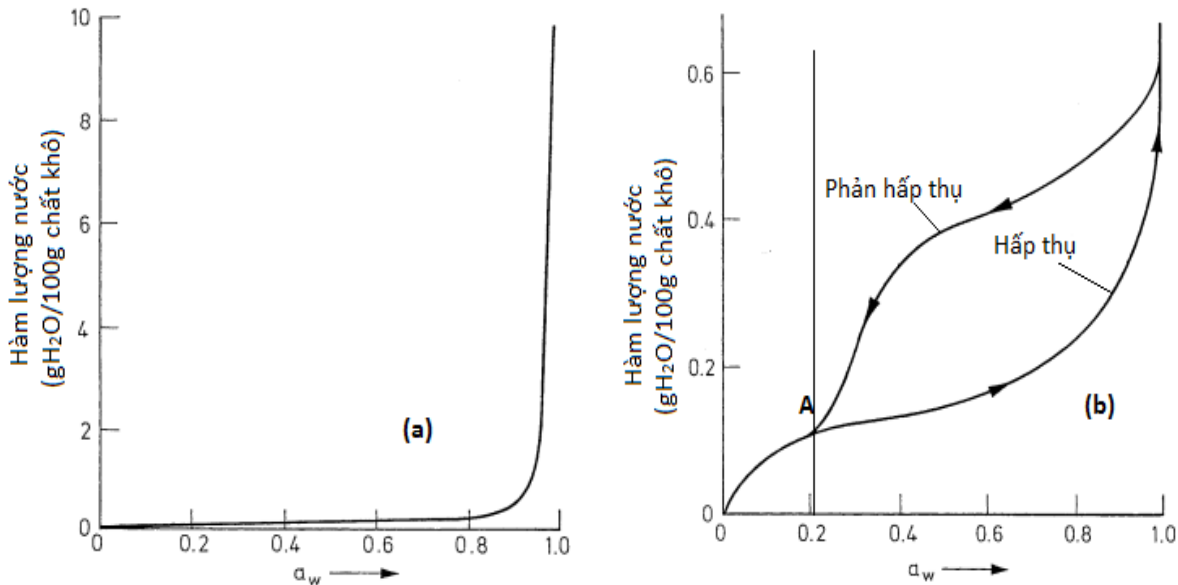
Để xây dựng đường đẳng nhiệt phản hấp thụ thì đặt các mẫu của cùng một thực phẩm ướt có trọng lượng đã biết trong một dây bình có độ ẩm tương đối giảm dần. Khi đạt được cân bằng người ta đo khối lượng nước ở các mẫu.

Từ các số liệu thực nghiệm thu được, vẽ đồ thị đường đẳng nhiệt hấp thụ và phản hấp thụ, thể hiện mối quan hệ giữa hàm lượng nước và hoạt độ nước của một thực phẩm (hình 1.2).

Giữa thực phẩm có hàm lượng nước cao và thực phẩm có hàm lượng nước thấp

có sự khác nhau về đường đẳng nhiệt hấp thụ. Ở thực phẩm có hàm lượng nước thấp (<40%), chỉ có một sự thay đổi nhỏ về hàm lượng nước cũng dẫn đến những biến động rất lớn về hoạt độ nước.

Đường đẳng nhiệt hấp thụ cho biết về các trạng thái của nước trong thực phẩm.



Hình 1.2. Đường đẳng nhiệt hấp thụ và phản hấp thụ

(a) Thực phẩm có hàm lượng nước cao

(b) Thực phẩm có hàm lượng nước thấp

- *Vùng nước liên kết bền*: đoạn OA (hình 1.2b) có hoạt độ nước nằm giữa 0 và 0,2 hoặc 0,3 tương ứng với trạng thái nước liên kết bền. Trong vùng này, nước tạo ra lớp đơn phân trong đó phân tử nước định vị vào các nhóm có cực của một số chất như NH_3^+ và COO^- (của protein), OH^- (của tinh bột). Nước dạng này chiếm khoảng 3÷10g/100g sản phẩm khô (phi chất béo).

- *Vùng nước liên kết yếu và nước tự do*: sau vùng nước đơn phân, đường đẳng nhiệt hấp thụ có thể chia thành hai hoặc ba vùng có mức độ tự do tăng dần. Đầu tiên là nước ở vùng đa tầng, dính với vùng đơn phân qua các cầu trung gian là liên kết hydro, chủ yếu là nước hydrat hóa của các hợp chất hòa tan (protein, muối). Tiếp đến là nước ngưng tụ trong các ống mao quản của thực phẩm. Nước ngưng tụ trong các ống có đường kính càng nhỏ thì càng làm giảm áp suất hơi bão hòa và vì thế làm giảm hoạt độ nước. Thực nghiệm cho thấy, khoảng 3% lượng nước định vị trong ống đường kính 10^{-6}cm ứng với $a_w = 0,9$. Hai dạng nước liên kết yếu và nước tự do không có sự khác nhau rõ rệt và chúng có thể trao đổi với nhau rất nhanh. Nước tự do có chủ yếu trong các thực phẩm tươi hoặc thực phẩm chế biến (không sấy khô). Phần cuối của đường đẳng nhiệt hấp thụ tương ứng với hoạt độ nước gần cực đại và ứng với hàm lượng nước không thấp hơn 50%.

2.4. Hiện tượng trễ hấp thụ

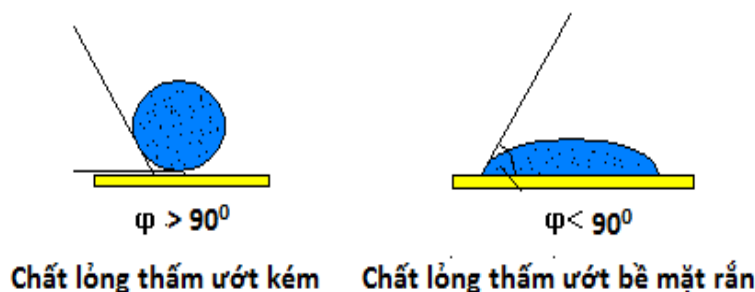
Đường đẳng nhiệt phản hấp thụ của một sản phẩm thực phẩm (ở tại một nhiệt độ xác định) thường không trùng với đường đẳng nhiệt hấp thụ. Sự không trùng nhau này

của hai đường cong gọi là sự trễ hấp thụ. Có nghĩa là hàm ẩm có được ứng với một a_w thực hiện bằng con đường phản hấp thụ từ vật liệu ướt sẽ cao hơn khi thực hiện bằng con đường hấp thụ.

Sự trễ hấp thụ xảy ra chủ yếu trong vùng giữa của đường đẳng nhiệt, nghĩa là vùng mà nước chỉ được liên kết một cách yếu ớt. Nguyên nhân là do sự ngưng tụ nước trong các lỗ của mao quản. Áp suất hơi tương đối của nước phụ thuộc vào đường kính lỗ và góc tiếp xúc lỏng – rắn (phụ thuộc sức căng bề mặt).

Góc tiếp xúc lỏng – rắn khi một chất lỏng đến thấm ướt một bề mặt khô (hấp thụ) thường lớn hơn khi chất lỏng rút đi khỏi bề mặt ướt (phản hấp thụ) (hình 1.3).

Ngoài ra, do có sự khác nhau giữa đường kính của miệng lỗ mao quản ở một số mô thực vật và động vật thường có đường kính nhỏ ở miệng lỗ và đường kính lớn hơn ở sâu phía trong mao quản, nên áp suất hơi ở các chỗ đầy của mao quản sẽ lớn hơn áp suất hơi ở các chỗ rỗng. Khi phản hấp thụ thì mao quản sẽ chỉ dốc hết nước khi áp suất hơi tương đối ở đường kính miệng giảm xuống một giá trị tương ứng.



Hình 1.3. Góc tiếp xúc của chất lỏng thấm ướt

Hiện tượng quá bão hòa của các đường trong dung dịch cũng giải thích phần nào sự trễ hấp thụ ở các sản phẩm rau quả. Hoạt độ nước giảm nhanh khi khử nước vì các đường không kết tủa mà tạo ra dung dịch quá bão hòa. Khi làm ẩm trở lại, các đường chỉ hòa tan khi có một hàm lượng nước xác định.

2.5. Hoạt độ nước và điều kiện không cân bằng

Hoạt độ nước của thực phẩm phải được xác định trong điều kiện cân bằng nghĩa là khi thực phẩm và khí quyển tiếp xúc với nó ở cùng áp suất hơi cân bằng. Các điều kiện đó chỉ tồn tại trong một hệ thống đóng. Một sự thay đổi độ ẩm tương đối của khí quyển xung quanh sẽ dẫn đến một sự thay đổi hoạt độ nước của thực phẩm, do đó các kiểu bao gói là rất quan trọng trong việc quyết định tỷ lệ của những thay đổi đó.

Việc trộn lẫn các cấu tử thực phẩm có hoạt độ nước khác nhau có thể dẫn đến hiện tượng chuyển ẩm, ẩm sẽ chuyển từ thực phẩm có a_w cao tới thực phẩm có a_w thấp.

Độ ẩm cân bằng của sản phẩm là lượng nước của sản phẩm ở điều kiện cân bằng tại một nhiệt độ nhất định.

Khi phân tích độ ẩm cân bằng của các thực phẩm ở các nhiệt độ khác nhau, người ta nhận thấy khi nhiệt độ tăng, độ ẩm cân bằng của sản phẩm giảm. Tuy nhiên, ảnh hưởng của nhiệt độ tới các vùng khác nhau trên đường đẳng nhiệt hấp thụ là khác nhau. Ở vùng hấp thụ đa tầng, độ ẩm cân bằng bị giảm mạnh hơn vùng đơn tầng và vùng ngưng tụ. Ngoài ra, ở cùng một độ ẩm môi trường, khi nhiệt độ tăng sẽ làm tăng hoạt độ nước do đó khả năng hút ẩm và lượng nước bị hấp thụ bởi sản phẩm giảm.

Điều này có thể giải thích như sau:

- Cùng với sự tăng nhiệt độ, đầu tiên tăng áp suất hơi nước cả trên nước nguyên chất cũng như trên sản phẩm, nên tỷ lệ P/P_0 thay đổi không đáng kể và chỉ sau đó do áp suất riêng phần của hơi nước trên sản phẩm thấp hơn áp suất của hơi nước trên nước nguyên chất.

- Ngoài ra, ở cùng một độ ẩm môi trường, khi tăng nhiệt độ thì sẽ làm tăng hoạt độ nước, do đó tính hút ẩm và lượng nước bị hấp thụ bởi sản phẩm từ môi trường xung quanh sẽ bị giảm.

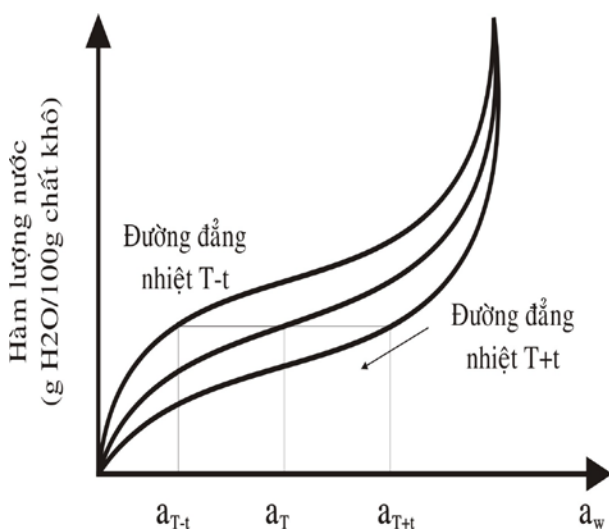
Khi hoạt độ nước tăng cũng làm tăng các phản ứng gây hư hỏng thực phẩm, vì thế nên bảo quản thực phẩm ở nhiệt độ thấp.

2.6. Tác dụng của đường đẳng nhiệt hấp thụ

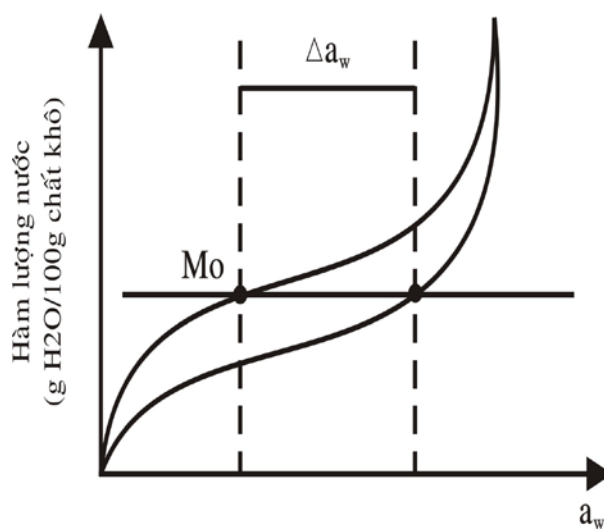
Đường đẳng nhiệt hấp thụ cho phép thấy trước hoạt độ nước của một hỗn hợp các hợp phần có độ ẩm khác nhau cũng như những biến đổi của một thực phẩm khi bảo quản trong các điều kiện khác với điều kiện xem xét.

Ví dụ như khi độ ẩm không khí thay đổi, sản phẩm sẽ hút ẩm khi không có bao bì bảo vệ, trong trường hợp bao bì sử dụng có khả năng cho hơi nước đi qua thì có thể tính được lượng nước hấp thụ và thời gian bảo quản thực phẩm đến mức chất lượng còn tốt. Hay khi tăng từ nhiệt độ T đến nhiệt độ $T + t$ thì sẽ xảy ra sự tách nước theo chiều mũi tên (hình 1.4), sự khử nước sẽ xảy ra mạnh mẽ hơn nếu việc tăng nhiệt độ đi kèm với việc giảm độ ẩm tương đối của không khí.

Hiện tượng trễ hấp thụ trong trường hợp chế biến các loại rau quả giàu đường và muối cũng là vấn đề rất quan tâm. Khi việc khử nước một sản phẩm được tiến hành ngoài điểm tối ưu M_0 thì có thể thấy trước sự tái làm ẩm cho đến hàm lượng nước tương ứng ở M_0 có thể dẫn đến một hoạt độ nước cao có tính nguy hiểm do hiện tượng trễ hấp thụ (hình 1.5).



Hình 1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến đường đẳng nhiệt hấp thụ nước



Hình 1.5. Sự tái hydrat hóa một sản phẩm đã được làm khô

3. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HOẠT ĐỘ NƯỚC

Ở độ ẩm tương đối cân bằng ứng với một nhiệt độ xác định nào đó thì sản phẩm

không thu thêm cũng như không nhả ẩm ra môi trường. Người ta dựa vào đặc tính này để xác định a_w của một sản phẩm nào đó, vì khi đó $a_w = w_{cb}/100$.

Xác định hoạt độ nước: có nhiều phương pháp, nhưng thông dụng hơn cả là phương pháp nội suy (hình 1.6).

- Đặt mẫu vật có khối lượng nhất định vào trong các bình hút ẩm có độ ẩm tương đối khác nhau ở cùng một nhiệt độ xác định

- Sau 2÷4 giờ cân mẫu vật ở các bình đó để xem lượng ẩm hấp thụ vào hay nhả ra (tính ra g/100g chất khô).

- Vẽ đồ thị $y = f(a_w)$, kéo dài đường biểu diễn cắt trục hoành tại một điểm, đó là điểm a_w cần xác định.

Hàm lượng nước, g/100g chất khô

a_w

Độ ẩm tương đối

Hình 1.6. Đồ thị biểu diễn phương pháp xác định hoạt độ nước

Người ta thường dùng các dung dịch muối bão hòa hoặc thông dụng nhất là dung dịch H_2SO_4 có nồng độ nhất định để thu được a_w chuẩn (hoặc độ ẩm tương đối = $a_w \cdot 100$) (bảng 1.2 và bảng 1.3).

Bảng 1.2. Giá trị a_w ở $25^0 C$ của các dung dịch muối bão hòa

Dung dịch muối bão hoà	a_w	Dung dịch muối bão hoà	a_w
LiCl.H ₂ O	0,12	CdCl ₂	0,82
KC ₂ H ₃ O ₂ (Acetate)	0,23	Li ₂ SO ₄	0,85
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,33	K ₂ CrO ₄	0,88
K ₂ CO ₃	0,44	KNO ₃	0,94
Mg(NO ₂).6H ₂ O	0,52	Na ₂ HPO ₄	0,98
NaCl	0,75	K ₂ SO ₄	0,97
(NH ₄)SO ₄	0,79		

Bảng 1.3. Độ ẩm tương đối nhận được từ dung dịch H_2SO_4

Độ ẩm tương đối ($a_w \cdot 100$), %	H_2SO_4 , % khối lượng			
	$0^{\circ}C$	$25^{\circ}C$	$50^{\circ}C$	$75^{\circ}C$
10	63,1	64,8	66,6	68,3
25	54,3	55,9	57,5	59
35	49,4	50,9	52,5	54
50	42,1	43,4	44,8	46,2
65	34,8	36	37,1	38,3
75	29,4	30,4	31,4	32,4
90	17,8	18,5	19,2	20,4

4. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHỈNH HOẠT ĐỘ NƯỚC

4.1. Cho dòng không khí trực tiếp qua thực phẩm

Khi cho dòng không khí trực tiếp đi qua thực phẩm, sẽ điều chỉnh thực phẩm đạt được a_w định trước.

Độ ẩm tương đối mong muốn của dòng khí có thể thu được bằng cách hỗn hợp dòng không khí ẩm và dòng không khí khô qua dung dịch H_2SO_4 có a_w đã biết hoặc qua dung dịch muối bão hòa có a_w đã biết.

4.2. Dùng các dung dịch muối bão hòa hữu cơ hoặc vô cơ

Các dung dịch muối bão hòa hữu cơ hoặc vô cơ, thường dùng trong phòng thí nghiệm để thu được a_w mong muốn. Các dung dịch này có thể điều chỉnh a_w trong dòng khí, làm dung dịch chuẩn để khắc các dụng cụ đo a_w hoặc để làm dung dịch cân bằng cho các mẫu thực phẩm nhỏ.

4.3. Sử dụng các chất phụ gia

Hoạt độ nước của một thực phẩm có thể được điều chỉnh bằng cách thêm các hợp phần hoặc những phụ gia có a_w khác nhau. Chẳng hạn như thêm muối NaCl, v.v...

4.4. Phương pháp gia công

Hoạt độ nước của một thực phẩm có thể thay đổi bằng phương pháp gia công. Với sản phẩm khô có thể đóng bánh để phân phối lại ẩm, hoặc có thể gia nước vào sản phẩm thực phẩm khô bằng cách thăng hoa từ nước đá ở nhiệt độ quá lạnh.

4.5. Dùng các hợp chất hữu cơ

Các hợp chất hữu cơ như: glucose, glyxerin và propylenglycol thường được dùng để hạ thấp a_w trong thực phẩm.

Các đường như fructose, mantose cũng được dùng nhưng hạn chế, đường nghịch đảo là tác nhân làm giảm a_w quan trọng trong một số bánh kẹo. NaCl, glucose là chất làm ẩm được sử dụng rộng rãi và lâu hơn cả. Propylenglycol cũng là chất làm ẩm thực

phẩm rất tốt vì tự nó cũng có tính chất chống vi sinh vật.

Bảng 1.4. Hoạt độ của nước của một số dung dịch khác nhau

a_w	Nồng độ (g/lít H_2O)		
	<i>NaCl</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>Saccharose</i>
0,995	8,8	11,2	93,1
0,990	17,5	23,7	182,8
0,960	70,1	85,5	657,3
0,900	165,4	175,4	1407
0,800	301	286,3	-

5. ẢNH HƯỞNG CỦA HOẠT ĐỘ NƯỚC ĐẾN CHẤT LƯỢNG CỦA THỰC PHẨM

Cường độ hư hỏng của các dạng sản phẩm là do một loạt các yếu tố bên trong và bên ngoài mà trước hết là do hoạt độ của nước quyết định. Sấy hoặc giữ thực phẩm ở nhiệt độ thấp là một trong số những phương pháp lâu đời nhất được sử dụng để bảo quản các loại thực phẩm có độ ẩm cao. Công nghệ thực phẩm hiện đại đã và đang cố gắng để tối ưu hóa các quá trình này. Nói chung, sản phẩm cần được sấy hay làm lạnh đông trong một khoảng thời gian nhất định để đảm bảo tối đa chất lượng và quá trình này cần được tối ưu hóa cho từng sản phẩm cụ thể. Để có thể lựa chọn được các điều kiện bảo quản thích hợp, cần hiểu rõ về ảnh hưởng của nước đến thời hạn sử dụng của thực phẩm.

Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến cường độ của các quá trình gây hư hỏng sản phẩm được thể hiện ở đồ thị trong hình 1.7.

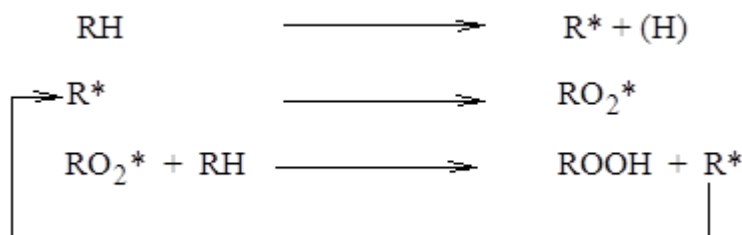
Hình 1.7. Ảnh hưởng của a_w đến các quá trình gây hư hỏng thực phẩm
 (1) quá trình oxy hóa chất béo; (2) phản ứng sẫm màu phi enzyme; (3) phản ứng enzyme; (4) sự phát triển của nấm mốc; (5) sự phát triển của nấm men; (6) sự phát triển của vi khuẩn

Nhìn chung với các sản phẩm có hoạt độ nước cao thì quá trình sinh học chiếm ưu thế. Tuy nhiên trong sản phẩm có hàm lượng lipid nhiều thì ngay cả khi có a_w cao thì quá trình oxy hóa vẫn trội hơn.

Đối với những sản phẩm có hàm ẩm thấp và trung bình thì các quá trình phi sinh học như sự oxy hoá và sự sẫm màu rất thường xảy ra. Tốc độ các quá trình này phụ thuộc rất mạnh vào hoạt độ nước.

5.1. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến phản ứng oxy hoá chất béo

Lipid có trong thành phần các sản phẩm thực phẩm thường kém bền vững nhất là đối với tác dụng của oxy khí quyển. Sản phẩm trung gian quan trọng của quá trình oxy hoá chất béo là hydroperoxyt (ROOH). Từ ROOH sẽ tạo thành những vật phẩm khác nhau làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.



Theo đồ thị hình 1.7 ta thấy khi hoạt độ nước thấp sự oxy hóa chất béo xảy ra mạnh mẽ, sau đó tốc độ phản ứng oxy hóa chất béo giảm dần và thấp nhất ở vùng hoạt độ nước khoảng 0,3 sau đó lại tăng lên cho đến khi a_w khoảng 0,7 thì đạt cực đại, nếu hoạt độ nước tiếp tục tăng thì tốc độ phản ứng oxy hóa lại giảm.

Nguyên nhân do:

- Ở vùng a_w thấp (thực phẩm khô), thực phẩm chứa chất béo dạng khan có cấu trúc ở dạng vật thể keo có lỗ xốp, chất béo ở bề mặt các vi lỗ dễ tiếp xúc với oxy nên quá trình tự oxy hóa xảy ra dễ dàng. Ngoài ra, quá trình sấy thực phẩm còn tạo ra nhiều các gốc tự do có thể thúc đẩy tốc độ oxy hóa diễn ra nhanh hơn.

- Khi a_w tăng lên (từ 0,05÷0,3), tốc độ oxy hóa giảm do xuất hiện một lớp nước hấp thụ bảo vệ trên bề mặt thực phẩm, hạn chế sự xâm nhập của oxy khí quyển. Các hydroperoxide ROOH liên kết với nước qua các cầu hydro nên việc phân hủy chúng thành các gốc tự do bị hạn chế. Bên cạnh đó, nước có thể liên kết phối trí với các ion kim loại hay tạo phức hydroxide kết tủa và loại chúng khỏi dung dịch nên làm giảm ảnh hưởng gây ra bởi kim loại nặng.

- Khi $a_w > 0,3$ các thực phẩm có độ ẩm cao hơn, bên cạnh nước liên kết còn xuất hiện thêm nước tự do, trong trường hợp này cường độ oxy hóa tăng là do tăng sự khuếch tán các ion kim loại và các tiền chất oxy hóa vào vùng phản ứng.

- Khi a_w tiếp tục tăng lên, sự oxy hoá có thể chậm lại là do nồng độ các kim loại bị pha loãng.

5.2. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến phản ứng sẫm màu phi enzyme

Nước có vai trò quyết định trong phản ứng sẫm màu phi enzyme. Sự sẫm màu có thể do phản ứng caramen hoá, phản ứng melanoidin, phản ứng giữa các sản phẩm oxy hoá các lipid với protein, hoặc phản ứng thoái phân các hợp chất cacbonyl có nối kép

đôi luân hợp như vitamin C, các reducton...

Thông thường các sắc tố có màu sẫm sẽ được tạo ra ở trong các sản phẩm có hàm ẩm thấp hoặc trung bình khi $a_w > 0,5$.

Ở a_w thấp, năng lượng hoạt hóa của các phản ứng tăng lên cao nên phản ứng không xảy ra. Khi $a_w > 0,5$ tốc độ phản ứng sẫm màu tăng dần và đạt cực đại trong khoảng $0,65 \div 0,75$. Nguyên nhân do các phân tử nước thiết lập một lớp kép nằm giữa các phân tử như protein, làm lộ ra các nhóm có cực, phân tử protein trở nên linh động hơn, tăng khả năng sắp xếp nội phân tử vì thế tăng khả năng phản ứng. Nước cũng rút ngắn chu kỳ cảm ứng tạo các phản ứng gây sẫm màu do tạo ra các hợp chất trung gian hòa tan được trong nước và sau này sẽ tham gia phản ứng. Tuy nhiên, khi a_w cao, tốc độ các phản ứng giảm do nồng độ các chất phản ứng bị giảm xuống.

Ở các sản phẩm thực vật và quả, phản ứng xảy ra cực đại ở $a_w = 0,65 \div 0,75$, còn ở các sản phẩm thịt là $0,3 \div 0,6$ và các sản phẩm sữa khô không có chất béo là $0,70$.

5.3. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến phản ứng enzyme trong các sản phẩm thực phẩm

Tốc độ của các phản ứng enzyme trong các sản phẩm thực phẩm được quyết định bởi các yếu tố chủ yếu sau:

- Sự phân bố các chất tham gia phản ứng ở trong sản phẩm;
- Độ linh động của cơ chất do trạng thái tập hợp và cấu trúc của sản phẩm quyết định;
- Hoạt độ nước, nhiệt độ nước.

Nước tham gia vào phản ứng thủy phân, làm tăng tính linh động của cơ chất và sản phẩm tạo thành vì thế gia tăng phản ứng enzyme.

Khi a_w nằm dưới vùng đơn tầng, hoạt động của enzyme là cực bé hoặc không có vì không đủ nước tự do để phản ứng xảy ra. Ở vùng a_w có giá trị trung bình, hoạt động của enzyme phụ thuộc vào khả năng hòa tan các chất khô và đưa các chất khô tới tâm hoạt động của enzyme. Nói chung, nước tham gia vào các phản ứng enzyme là nước tự do, trùng với vùng nước ngưng tụ ở mao quản, tại vùng $a_w > 0,45$.

Trong các sản phẩm thực phẩm có hàm ẩm thấp, mà a_w nằm dưới vùng đơn tầng thì hoạt động của enzyme là cực bé coi như không có vì nước tự do chưa đủ để thực hiện phản ứng.

Trong các sản phẩm có hàm ẩm thấp và trung bình thì quá trình thủy phân là chủ yếu và thường xảy ra. Hoạt độ enzyme của quá trình này lại do hoạt độ nước quyết định. Do đó khi đề ra điều kiện bảo quản tối ưu các sản phẩm có độ ẩm thấp và trung bình thì cần phải tính đến hoạt độ nước. Hoạt độ nước phải thấp hơn điểm lên dốc của đường đẳng nhiệt hấp thụ.

Cùng với lý do đó khi xử lý nhiệt các enzyme ở trong sản phẩm có hàm ẩm thấp sẽ bị vô hoạt với mức độ bé hơn là khi ở trong sản phẩm có hàm ẩm cao. Vì ở trong sản phẩm khô, khung protein của enzyme bị biến tính chậm hơn ở trong sản phẩm ướt rất nhiều.

Độ bền của enzyme là chỉ tiêu để xác định liệu các enzyme cho vào để thực hiện một quá trình nào đó trong một thực phẩm có đạt được hiệu quả mong muốn hay

không, hoặc để thay đổi một giai đoạn công nghệ bằng cách vô hoạt enzyme có được hay không:

- Các enzyme ở thực phẩm có thể giữ được hoạt độ lâu dài nếu được để ở pH gần trung tính, ở nhiệt độ vừa phải hoặc thấp và độ ẩm thấp. Trong đa số trường hợp khi $a_w \leq 0,30$ sẽ bảo vệ được hoạt độ ban đầu của enzyme.

- Thông thường để ổn định các chế phẩm dạng lỏng có thể thêm các hợp chất như NaCl, glycerin hoặc propylene glycol là những chất có khả năng lấy nước đi, làm giảm a_w do đó tăng độ bền enzyme.

- Có thể dùng sorbitol (70%) để làm cho α - amylase và protease kiềm tính bền chịu được sự biến tính ở nhiệt độ 80°C. Dung dịch glycerin 70%, glucose 70% và saccharose 70% cũng có tác dụng ngăn chặn được sự vô hoạt bằng nhiệt của protease.

- Các chế phẩm làm mềm thịt dạng lỏng thường chứa papain thì được ổn định bằng cách thêm muối, propylene glycol và glucose. Hoạt độ nước của chế phẩm này là từ 0,6÷0,8. Người ta đã dùng glycerin nồng độ 40÷80 % để ổn định các chế phẩm enzyme protease dạng lỏng.

- Trên quan điểm công nghệ thì độ bền nhiệt của enzyme ở các độ ẩm khác nhau quan trọng hơn độ bền của chế phẩm enzyme có thời gian bảo quản ở nhiệt độ bình thường được dài hơn.

5.4. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến sự phát triển của vi sinh vật

Khả năng phát triển của vi sinh vật phụ thuộc rất nhiều vào hoạt độ nước. Hoạt độ nước tối thiểu để nấm mốc có thể phát triển là 0,8 (riêng nấm mốc ưa khô là 0,65); đối với nấm men có a_w tối thiểu để chúng có thể phát triển được là 0,88; còn đối với vi khuẩn a_w tối thiểu để chúng phát triển được là 0,91 (riêng vi khuẩn ưa mặn là 0,75). Nói chung, nấm men và nấm mốc phát triển trong môi trường acid và khô hơn so với vi khuẩn.

Ngoài ra khả năng phát triển của vi sinh vật còn phụ thuộc vào các điều kiện khác như nhiệt độ, pH, sự có mặt của oxy, các chất kìm hãm, bảo vệ, ... Thực phẩm trong vùng hoạt độ nước từ 0,6÷0,9 (loại thực phẩm có độ ẩm trung bình) nói chung bền với tác động của vi sinh vật.

5.5. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến tính chất lưu biến của thực phẩm

Những tính chất lưu biến của thực phẩm như: độ cứng, độ đàn hồi, độ dai, độ dẻo... Nhiều nghiên cứu đã chứng tỏ rằng điều kiện ẩm của các thực phẩm khô hoặc bán khô có vai trò quan trọng trong việc tạo ra tính lưu biến của chúng. Người ta thấy rằng nếu tăng độ ẩm tương đối cân bằng của các thực phẩm có độ ẩm trung bình gần điểm uốn như vùng đơn tầng (20% ẩm) tới mức 66% sẽ tăng độ cứng, độ dính của hầu hết các sản phẩm thực phẩm.

5.6. Ảnh hưởng của hoạt độ nước đến độ bền của vitamin

Hoạt độ nước cũng có ảnh hưởng rất lớn đến độ bền của một số vitamin nhất là các vitamin hoà tan trong nước

Vitamin C tương đối bền ở a_w thấp, khi tăng a_w thì sự phân huỷ vitamin C càng tăng nhanh. Vì vậy để bảo quản được vitamin C trong các thực phẩm một thời gian dài thì thực phẩm phải được bảo quản ở nhiệt độ thấp và a_w càng thấp càng tốt.

Đối với vitamin B₁: Qua nghiên cứu tổn thất trong bột mì người ta thấy rằng nếu tăng độ ẩm từ 9,2% đến 14,5% thì sẽ làm tăng tổn thất vitamin B₁ lên.

Đối với các vitamin hoà tan trong chất béo thì sự phá huỷ sẽ giảm khi a_w tăng. Chỉ có α - tocoferol sẽ tăng sự mất mát lên khi tăng hàm ẩm.

5.7. Ảnh hưởng của nước đến cấu trúc của rau quả tươi

Rau quả tươi chứa nhiều nước nên thường có độ căng, độ bóng và độ giòn nhất định. Rau quả héo thì teo lại do mất nước.

Trong quá trình phát triển sự tăng kích thước của tế bào động vật và vi sinh vật là do tổng hợp protein, trái lại sự tăng kích thước tế bào thực vật gần như là do sự hấp thụ nước.

Màng tế bào thực vật thường có tính chất thấm đối với nước và không thấm đối với chất thẩm thấu hoà tan trong nước. Khi nước vào tế bào thì các chất hòa tan của tế bào gây nên một áp suất trên vỏ tế bào gọi là áp suất trương và thường tạo ra một độ căng nào đó đối với tế bào, do đó làm tăng kích thước tế bào (hình 1.9)

Màng tế bào

Vỏ tế bào

Các chất có hoạt động thẩm thấu trong dung dịch *Áp suất trương*

Hình 1.9. Áp suất trương làm tăng kích thước tế bào

CÂU HỎI ÔN TẬP

- 1) Trình bày khái niệm hoạt độ nước. Phân tích các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt độ nước.
- 2) Đường đẳng nhiệt hấp thụ và trạng thái của nước trong thực phẩm có mối quan hệ với nhau như thế nào? Nêu ý nghĩa của đường đẳng nhiệt hấp thụ.
- 3) Phân tích ảnh hưởng của hoạt độ nước đến chất lượng thực phẩm.
- 4) Nghiên cứu hoạt độ của nước có ý nghĩa gì trong quá trình bảo quản và chế biến thực phẩm?

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hoàng Kim Anh (2008), *Hóa học thực phẩm*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [2]. Lê Ngọc Tú (2003), *Hóa học thực phẩm*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [3]. Lê Ngọc Tú (2002), *Hóa sinh công nghiệp*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [4]. Hà Duyên Tư (2009), *Phân tích Hóa học thực phẩm*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. H.D. Belitz. W. Grosch P. Schieberle, (2009), *Food chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [6]. M. Shafiur Rahman (2007), *Handbook of food preservation*, Taylor & Francis Group, LLC.

CHƯƠNG 2. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA PROTEIN TRONG THỰC PHẨM

Protein là hợp chất cao phân tử, do các acid amin kết hợp với nhau tạo nên. Protein là hợp chất có phổ biến trong các nguyên liệu và sản phẩm thực phẩm. Trong thực phẩm, protein có thể ở trạng thái dịch thể hoặc ở trạng thái rắn, có thể ở dạng gạn như thuần nhất trong một số sản phẩm này nhưng lại ở dạng hỗn hợp với các hợp phần khác, có thực phẩm protein là hợp phần chính có sẵn trong nguyên liệu, có thực phẩm protein được thêm vào ở dạng chất phụ gia.

Protein sẵn có hoặc đưa vào sản phẩm thực phẩm chủ yếu là để tạo cho thực phẩm có giá trị dinh dưỡng cao. Ngoài ra, protein còn có vai trò cực kỳ quan trọng trong công nghệ sản xuất thực phẩm, với vai trò tạo hình và tạo kết cấu cho nhiều loại sản phẩm thực phẩm.

Do tương tác với nước và dưới tác dụng của nhiệt mà protein có thể thay đổi tính chất, trạng thái để tạo hình, tạo kết cấu cho sản phẩm thực phẩm. Trong những điều kiện công nghệ nhất định, protein có thể tương tác với nhau, tương tác với nước, tương tác với glucid, lipid để tạo ra độ đặc, độ dẻo, độ trong, tạo bọt, tạo độ xốp cho các sản phẩm thực phẩm.

1. CÁC HỆ THỐNG PROTEIN THỰC PHẨM

Các protein thực phẩm rất đa dạng, dựa vào nguồn gốc và tính chất đặc trưng có thể phân các protein thực phẩm thành các nhóm sau:

- Hệ thống protein của thịt, cá;
- Hệ thống protein của trứng;
- Hệ thống protein của sữa;
- Hệ thống protein của lúa mì;
- Hệ thống protein của đậu tương.

1.1. Hệ thống protein của thịt, cá

Thịt gia súc và thịt cá là những cơ trong đó có chứa từ 15÷22% protein, có nghĩa là protein chiếm từ 50÷95% chất hữu cơ của thịt. Có hai loại cơ vân và cơ trơn, cơ vân có ở thành ruột và thành mạch máu, cơ trơn là loại cơ tạo nên tầng cơ rút của một số cơ quan như cơ lớp thành ống tiêu hóa, bàng quang, ... Thịt tương ứng với cơ vân, tính chất và chất lượng của thịt liên quan với protein cơ.

Dựa vào vị trí có thể phân protein cơ thành ba nhóm:

- Protein của chất cơ
- Protein của mô liên kết
- Protein của tơ cơ

1.1.1. Protein của chất cơ

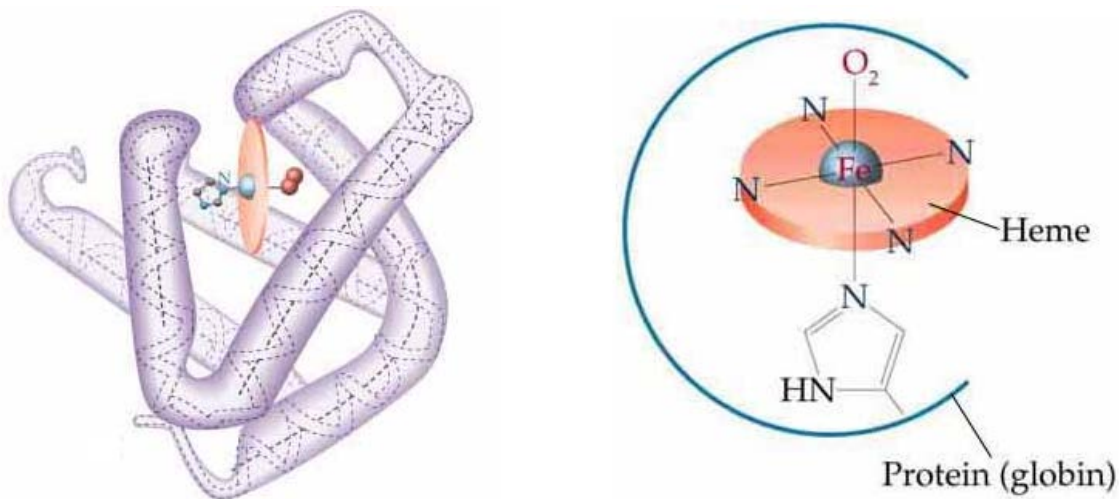
Được tìm thấy trong tế bào cơ, là phần chất lỏng bao bọc lấy protein dạng sợi, cung cấp những chức năng hoá sinh cần thiết cho quá trình sinh tổng hợp protein. Hầu hết chúng là những phần của hệ thống sản xuất năng lượng. Nhóm này có nhiều loại

protein khác nhau nhưng với tỷ lệ rất nhỏ, myoglobin là loại protein điển hình trong nhóm này. Nó có vai trò quan trọng trong quá trình chế biến thịt vì đây là loại protein tạo màu cho thịt.

a) Cấu trúc của myoglobin

Myoglobin là protein hoàn thiện, màu đỏ thẫm, tạo ra màu tự nhiên của mô cơ, quyết định sắc tố của các thịt, thường chiếm 90% tổng lượng các sắc tố của thịt bò.

- Myoglobin (Mb) gồm các protein là globin và phần không phải protein (nhóm ngoại) (hình 2.1);



Hình 2.1. Cấu trúc của myoglobin và nhân heme

- Phân tử globin do 153 gốc acid amin tạo nên;

- Nhóm ngoại của myoglobin là heme (hình 2.1) gắn với globin ở gốc histidine có số thứ tự 93. Trong thành phần heme có Fe, trạng thái oxy hóa của Fe (Fe^{+2} , Fe^{+3}) trong heme cũng như bản chất của các phân tử nối với Fe (O_2 , NO, CO) là nguyên nhân làm thay đổi màu sắc của thịt.

b) Vai trò của myoglobin

Myoglobin có vai trò quan trọng cho việc tạo màu của thịt tươi cũng như các sản phẩm chế biến

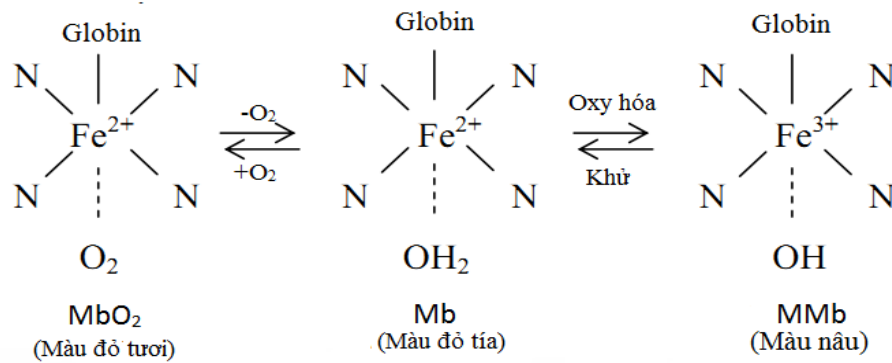
Lượng myoglobin thay đổi tùy theo từng loại mô, từng loài, độ tuổi dẫn đến màu sắc thịt cũng thay đổi theo. Độ tuổi càng cao thì lượng Mb càng nhiều nên thịt của con vật già có màu đậm hơn con vật non.

Desoxymyoglobin là sắc tố bẩm sinh của thịt làm cho thịt có màu đỏ tía, trong đó Fe có hóa trị II.

Myoglobin (Mb) khi mang oxy tạo thành oxymyoglobin (MbO_2) có màu đỏ rực. MbO_2 là chất dự trữ oxy cho cơ, trong đó Fe có hóa trị II. Màu của MbO_2 có thể nhận thấy rõ trên bề mặt thịt tươi.

Mb và MbO_2 khi bị oxy hóa thì Fe^{2+} chuyển thành Fe^{3+} tạo nên metmyoglobin (MMb) có màu nâu. Khi nguyên tử Fe ở trạng thái Fe^{3+} thì phân tử Mb không có khả năng kết hợp với oxy nữa.

Sau khi giết mổ, hàm lượng mô cơ giảm đi rất nhanh, myoglobin sẽ chuyển đổi thành các dạng oxymyoglobin và metmyoglobin như sau (hình 2.2).



Hình 2.2. Sự biến đổi trạng thái và màu của thịt tươi sau khi giết mổ

Màu sắc của thịt tươi là do tỉ lệ của các thành phần MbO₂, Mb, MMb qui định. Khi quan sát ta có thể thấy bên ngoài thịt có màu đỏ tươi (hồng) còn bên trong thì có màu sậm hơn. Đó là do các phân tử Mb bên ngoài thịt tiếp xúc với oxy không khí tạo ra MbO₂. Còn bên trong thì thiếu oxy nên lượng desoxymyoglobin và MMb nhiều hơn, gây nên màu sẫm.

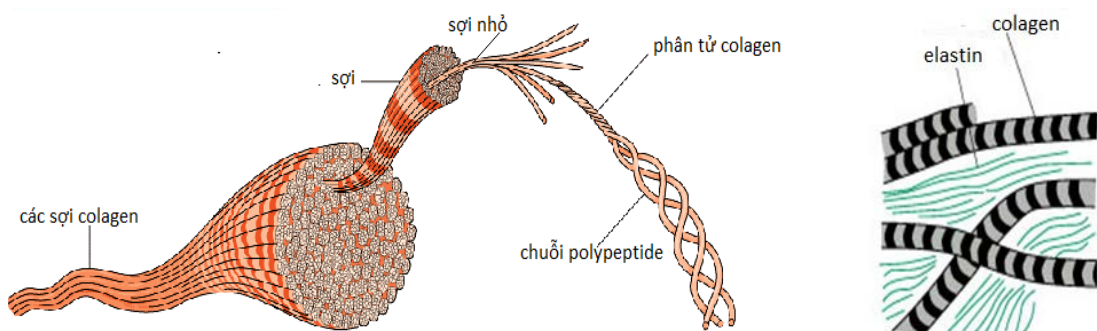
Trong một số trường hợp thịt để lâu ngoài không khí hoặc do có tiếp xúc với chất oxy hóa, phần bên ngoài thịt có lượng MMb nhiều nên có màu đậm hơn. Phản ứng oxy hóa MbO₂ thành MMb và phản ứng khử ngược lại liên tục xảy ra trong cơ và cả sau khi súc vật bị giết một thời gian. Để bảo vệ màu sắc của thịt tươi cần tạo điều kiện để phản ứng khử chiếm ưu thế. Có thể chuyển MMb thành desoxymyoglobin khi có mặt các tác nhân khử như glucose, acid ascorbic hoặc SO₂.

Mặc dù 3 dạng có thể chuyển đổi qua lại nhưng từ dạng MMb khó chuyển qua các dạng còn lại và đòi hỏi phải có những điều kiện phù hợp. Sau khi giết mổ, oxy càng ít nên phản ứng khử oxy tạo thành dạng MMb chiếm ưu thế do vậy thịt có màu đỏ thẫm hay nâu.

1.1.2. Protein của mô liên kết

Protein của mô liên kết là loại protein không hoàn thiện, khó tiêu hóa, nhóm này làm cho bộ xương cử động bằng cách tạo ra sự co giãn ở nhóm protein dạng sợi. Chức năng này đòi hỏi protein mô liên kết phải bền và mạnh.

Protein mô liên kết gồm những protein của mạng, của màng sợi cơ, của màng ty thể và của mô liên kết. Trong đó collagen và elastin là hai protein chiếm trên 50% (hình 2.3).



Hình 2.3. Collagen và elastin

a) Collagen

Collagen có trong xương, da, gân, sụn và trong hệ thống tim mạch. Collagen là protein hình sợi không đàn hồi được do đó bảo vệ cơ chống lại sự kéo căng. Trong quá trình chín của thịt collagen bị biến đổi không nhiều. Trong quá trình xử lý nhiệt trong môi trường ẩm, các sợi collagen co lại, sau đó bị gelatin hóa khi ở nhiệt độ tương đối cao. Trên 80°C collagen bị hoà tan hoặc bị gelatin hoá. Ở trạng thái tự nhiên collagen chỉ bị pepsin và collagenase thuỷ phân. Sau khi biến tính nhiệt mới được trypsin, chymotrypsin và carboxypeptidase thuỷ phân.

b) Elastin

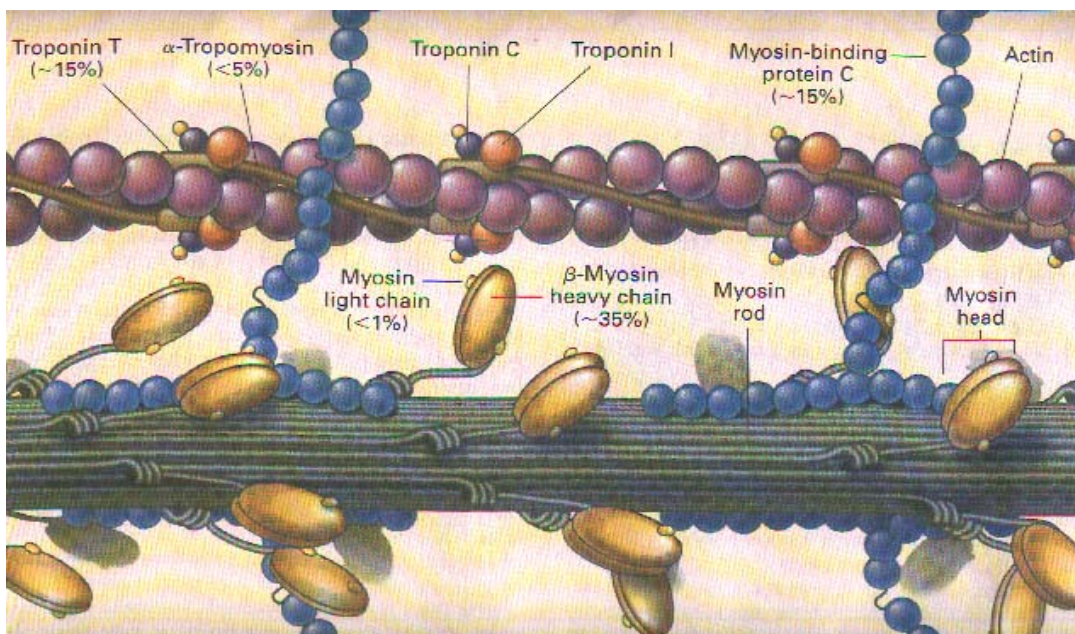
Elastin là protein có màu vàng, có nhiều trong các thành động mạch, trong các dây chằng của động vật có xương sống. Elastin có cấu trúc sợi, khi nấu trong nước elastin chỉ trương nở ra mà không hoà tan. Nó là protein rất bền với acid, base và các protease, chỉ bị thuỷ phân một phần bởi papain.

1.1.3. Protein của cơ

Mỗi sợi cơ thường được tạo nên từ rất nhiều sợi cơ xếp song song với nhau, có đường kính chừng 1µm, được bao bọc trong một bào tương gọi là chất cơ trong đó có chứa các nhân, các ty thể và nhiều hợp chất hòa tan nhất là ATP (adenosin triphosphat), creatin, myoglobin, các enzyme đường phân, glycogen, v.v...

Mỗi sợi cơ có đường kính từ 10÷100µm, dài khoảng 35cm và được bao bằng một màng sợi cơ có khả năng tiếp nhận các tác nhân kích thích thần kinh làm khởi động sự co cơ. Mỗi sợi cơ được bao bọc bằng một mạng giàu calci gọi là mạng chất cơ và thông với màng sợi cơ bằng các đường ống. Các tổ chức này sẽ tham gia vào sự truyền các luồng thần kinh và sự trao đổi ion.

Sợi cơ gồm các thớ sợi thô myosin và sợi mảnh actin nằm xen kẽ và song song với nhau (hình 2.4).



Hình 2.4. Cấu trúc của protein cơ

Protein chứa trong cơ là loại protein chủ yếu hình thành nên cấu trúc và kích

thước của cơ. Những protein này chịu trách nhiệm về khả năng co rút của những cơ sống. Những nguồn thịt sống có giá trị cao thường chứa protein nhóm này cao nhất.

Protein cơ chiếm trên 50% lượng protein của cơ, có thể chia thành 2 nhóm:

- Protein co rút cơ như myosin, actin;
- Protein điều hoà co rút như tropomyosin, troponin, ...

a) Myosin

Phân tử myosin chứa sáu tiểu đơn vị, phân hình trụ có chiều dài gần 120nm đường kính 1,5nm, phần đầu có cấu trúc xoắn ốc dài chừng 15nm và đường kính 4,5nm, 55% chuỗi polypeptide có cấu trúc xoắn α . Dưới tác dụng của trypsin phân tử myosin bị cắt thành hai mảnh:

- Meromyosin nặng ($M = 350.000$) chứa cái đầu của myosin có hoạt tính ATP-ase, có khả năng cố định được actin và không tạo thành dạng sợi;
- Meromyosin nhẹ ($M = 125.000$) không tan được trong nước, gần như toàn bộ có cấu trúc xoắn α , có thể tạo thành sợi, lực tương tác giữa các phân tử và ion.

Myosin có hoạt tính ATP-ase, có khả năng liên kết thuận nghịch với actin thành phức myosin-actin.

b) Actin

Phân tử actin có 374 gốc acid amin. Actin dưới dạng đơn phân chỉ gồm một chuỗi polypeptid có cấu trúc bậc ba: gồm 2 dạng G-actin (dạng hình cầu) và F-actin (dạng hình sợi). Actin dưới dạng đơn phân chỉ gồm một chuỗi polypeptide có cấu trúc bậc 3 (G-actin). Phân tử G-actin có chứa phân tử ATP và có một ion Ca^{2+} . Trong những điều kiện xác định G-actin tự trùng hợp thành F-actin. Các sợi được cuộn lại thành xoắn ốc kép chứa 13 monome (G-actin)/một vòng xoắn/một sợi. Mỗi sợi có từ 340÷380 monome G-actin. Trong quá trình trùng hợp, ATP liên hợp vào G-actin, bị thủy phân thành ADP (adenosin diphosphat) và phosphate vô cơ, ADP nằm lại trên monome.

c) Troponin

Troponin là protein phân bố dọc theo chiều dài của F-actin, cứ 39nm có một troponin. Có ba troponin có khối lượng phân tử khác nhau là troponin T, I và C. Troponin C có bốn chỗ để gắn Ca^{2+} . Việc gắn ion Ca^{2+} vào troponin diễn ra bằng cách dịch chuyển tropomyosin dọc theo cấu trúc xoắn ốc của actin.

d) Tropomyosin

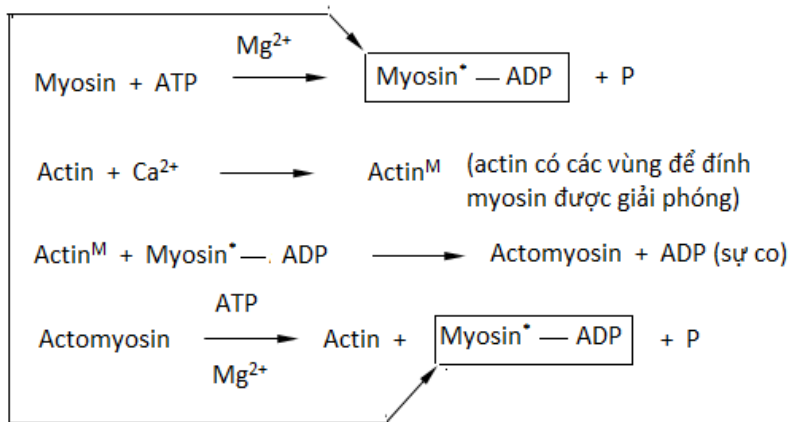
Tropomyosin chứa hai chuỗi peptide có cấu trúc xoắn α với 284 gốc acid amin. Phân tử tropomyosin gắn vào hai sợi F-actin còn bản thân các phân tử tropomyosin thì gắn đôi đầu với nhau bằng liên kết ion. Mỗi phân tử tropomyosin có một vùng để cố định troponin T vào gốc sistein.

e) Sự co của cơ

Sự co cơ diễn ra bằng sự trượt các sợi actin giữa các sợi myosin mà không làm giảm chiều dài của các sợi này. Đầu tiên một đầu của myosin được đính vào vùng để cố định nó trên sợi actin rồi bị biến đổi cấu trúc và trượt đi một khoảng 10nm. Sau đó nhả ra, đầu của myosin lại trở về cấu trúc ban đầu rồi lại đính vào vùng mới trên sợi

actin, lại trượt đi một khoảng nữa. Trong một giây, một cái “đầu” hoàn thành từ 50÷100 cái trượt. Năng lượng cần thiết cho sự co cơ do phản ứng thủy phân ATP cung cấp ($\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 1200 \text{ cal/mol}$).

Sơ đồ phản ứng của sự co cơ được mô tả ở hình 2.5.



Hình 2.5. Sơ đồ phản ứng của sự co cơ

1.1.4. Protein của cơ cá

Cơ thịt cá cũng rất giống cơ thịt động vật máu nóng, chỉ khác ở những điểm sau:

- Hàm lượng mô liên kết trong cơ thịt cá thấp hơn, các protein của chất đệm chỉ chiếm 3÷10% tổng lượng protein.

- Nhiệt độ gelatin hoá của collagen ở cá thấp hơn ở thịt.

- Các sợi cơ ở thịt cá ngắn hơn (vài cm) và được tổ chức thành những lớp mỏng.

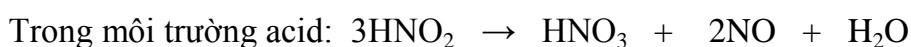
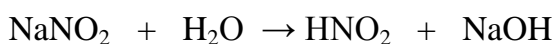
- Myosin chiếm 40% protein tổng số và rất khó tách ra khỏi actin. Protein này rất nhạy với biến tính nhiệt và rất dễ bị thủy phân bởi protease hơn myosin ở động vật máu nóng.

- Hiện tượng cứng và chín của thịt cá diễn ra nhanh hơn. Sau khi cá chết, pH giảm từ 7 xuống 6,5÷6,2 do đó cá rất dễ bị phân huỷ bởi vi sinh vật.

1.1.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến protein của cơ

a) Ảnh hưởng của nitrat, nitrit đến sự biến đổi màu sắc của thịt

Sau khi giết mổ, oxy càng ít nên phản ứng khử oxy tạo thành dạng MMb chiếm ưu thế do vậy thịt có màu đỏ thẫm hay nâu. Thịt càng để lâu, myoglobin càng ít do chuyển sang dạng MMb. Phản ứng tạo màu của muối nitrit tác dụng với myoglobin sẽ cho màu đỏ tươi hơn.

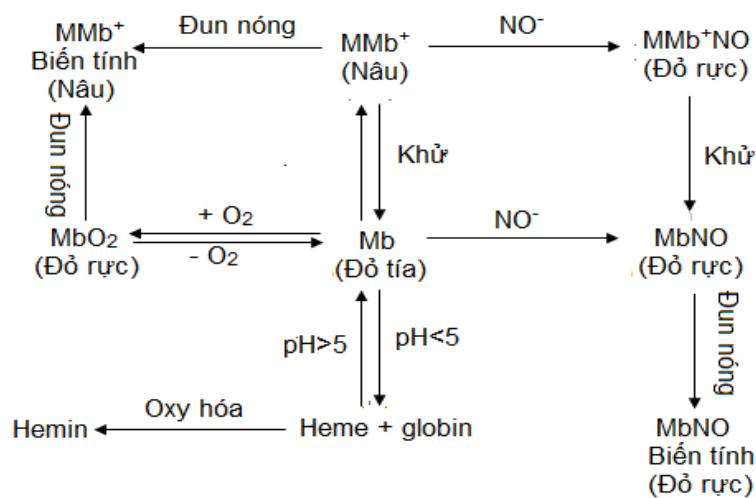


Tuy nhiên, phản ứng xảy ra theo nhiều nhánh và nhiều giai đoạn phức tạp vì NO^{2-} trong phân tử nitrit vừa có tính khử vừa có tính oxy hóa trong dung dịch hòa tan.

Do đó, ngoài tác dụng tích cực tạo màu nitrosomyoglobin NO_2^- oxy hóa Mb và MbO_2 tạo MbO_2 hay MMb . Các dạng trung gian này không phản ứng trực tiếp với oxid nitrit.

Muốn chuyển MMb và MbO_2 (sinh ra do phản ứng trung gian và do thịt kém tươi) thành Mb cần có chất khử NO_2^- hay chất khử khác thêm vào. Hơn nữa phản ứng tạo thành NOMb thường chậm và không hoàn toàn. Vì vậy người ta thường thêm chất khử như: acid ascorbic, muối ascorbate, đường glucose hay saccharose nhằm mục đích chuyển NaNO_2 thành NO nhanh và hoàn toàn, đồng thời chuyển màu nâu của MMb thành màu đỏ myoglobin để có thể liên kết với nitrit tạo NOMb . Như vậy, các chất khử sẽ làm tăng tốc độ các phản ứng tạo màu sản phẩm thịt trong quá trình chế biến và tận dụng tối đa lượng myoglobin trong cơ.

Trong quá trình ướp thịt, nếu dùng nitrit thừa sẽ sinh NO_2 với tốc độ dữ dội. Oxid nitrit có tính oxy hóa mạnh sẽ chuyển Fe^{2+} của hem thành Fe^{3+} mất màu đỏ hay tạo màu xanh thịt. Hơn nữa, lượng nitrit dư sẽ phản ứng với acid amin tạo nitrosamin gây ung thư. Để khắc phục hiện tượng trên, người ta dùng lượng NO_2 ít và thay thế một phần bằng nitrat. Như vậy lượng oxid nitrit do nitrit tạo thành sẽ phản ứng hết với myoglobin, sau đó nitrit mới được sinh ra từ quá trình chuyển nitrat do các chất khử (acid ascorbic). Điều này đảm bảo lượng nitrit phản ứng vừa đủ và tránh dư ở dạng tự do. Mặt khác, lượng nitrat hiện diện trong sản phẩm với sự tham gia của vi khuẩn khử nitrat sẽ tạo thành nitrit và chuyển dạng nâu thành hồng (nitrosomyoglobin) trong quá trình bảo quản sản phẩm thịt ướp. Sự biến đổi màu sắc của thịt được mô tả ở hình 2.6.



Hình 2.6. Các biến đổi chính của myoglobin trong thịt

b) Ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ đến protein của cơ

b1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

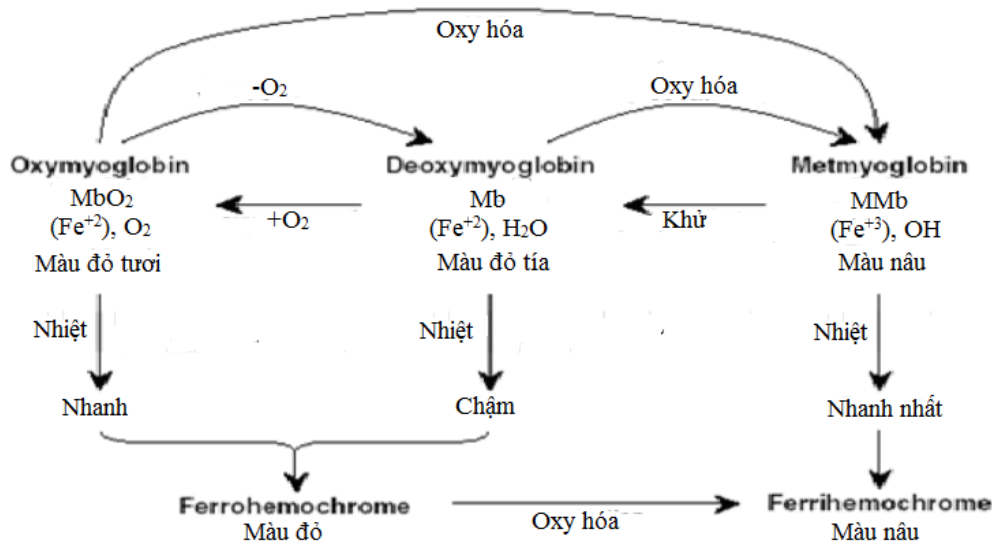
Quá trình chuyển đổi trạng thái, màu sắc và sự biến đổi bởi nhiệt của myoglobin được mô tả ở hình 2.7.

Khi gia nhiệt protein của cơ có những biến đổi chủ yếu là:

* Protein bị biến tính đồng thời màu sắc thịt chuyển dần sang màu nâu xám:

- Sự biến tính của myoglobin và protein bắt đầu xảy ra ở $55\div 65^\circ\text{C}$, hầu hết bị biến tính ở $75\div 80^\circ\text{C}$. Myoglobin bị biến tính khiến cho màu sắc của thịt biến từ đỏ sang nâu xám do tạo ra sắc tố ferrihemochrome. Quá trình biến tính bởi nhiệt của Mb,

MbO₂, MMb không giống nhau (hình 2.7).



Hình 2.7. Sự chuyển đổi trạng thái, màu sắc và sự biến đổi bởi nhiệt của myoglobin (Nicola and Rosemary, 2006)

- Khi nhiệt độ trên 75⁰C thì xảy ra phản ứng khử sunfua tạo ra H₂S, vì vậy làm đen các hộp thịt.

- Collagen trong quá trình gia nhiệt đến 55⁰C phân tử bị co ngắn đi một phần ba. Khi tới gần 61⁰C có gần một nửa số sợi collagen bị co. Khi nhiệt độ gần 100⁰C thì collagen bị hòa tan và tạo ra gelatin. Khi gia nhiệt có áp suất ở 115⁰C hoặc 125⁰C thì collagen hòa tan rất nhanh chóng. Gelatin có đặc điểm là chịu lực kém nhưng khả năng giữ nước rất tốt.

- Elastin gần như không bị biến đổi trong quá trình nấu. Ở nhiệt độ 100⁰C và có nước thì elastin bị trương ra.

* Các protein của cơ sẽ giảm độ hoà tan khi nhiệt độ giữa 40⁰C và 60⁰C, vì lúc này mạch polypeptide bị giãn và bị keo tụ.

* Khả năng giữ nước của cơ giảm khi nấu, khi đó nước được giải phóng ra, một phần đi vào nước dịch, một phần khác bị nhốt trong gelatin.

* Tính chất cảm quan của thịt thay đổi khi nấu, H₂S và hợp chất chứa S tạo ra làm cho thịt có mùi. Phản ứng maillard xuất hiện khi nhiệt độ gần 90⁰C cũng làm cho thịt bị sẫm màu.

b2) Ảnh hưởng của lạnh đông

Lạnh đông là phương pháp bảo quản thịt rất tốt, tuy nhiên cũng làm xấu đi một số tính chất của thịt. Các biến đổi xảy ra khi bảo quản lạnh đông (như mất nước, kết cấu thay đổi) chủ yếu phụ thuộc vào chế độ lạnh đông và nhiệt độ, thời gian bảo quản lạnh đông:

- Khi hạ nhiệt độ xuống -1⁰C thì có 2% nước trong thịt ở dạng đá, khi nhiệt độ -2⁰C thì nước ở dạng đá là 50%. Khi nước trong thịt đông đặc lại làm cho nồng độ các chất hoà tan trong phần nước chưa đông tăng lên, do đó làm cho nhiệt độ đóng băng càng giảm hơn.

- Tại nhiệt độ otecti dung dịch là bão hoà, chất hoà tan và đá cùng đóng rắn. Ở

trên nhiệt độ otecti (-52°C đối với thịt bò) trong thịt tồn tại các vùng trong đó pha lỏng chứa các chất hoà tan rất đậm đặc.

- Ở trên nhiệt độ lạnh đông thông thường (từ -20°C ÷ -35°C), 90% nước đông lại làm cho nồng độ các chất hoà tan trong nước chưa đông tăng lên 10 lần. Trong vùng có mặt dung dịch này protein bị biến tính mạnh mẽ do tăng lực ion và do pH thay đổi.

- Độ trích ly của actomyosin ở thịt đã làm lạnh đông nhanh và được bảo quản ở nhiệt độ -30°C thực tế không có gì thay đổi. Ngược lại trong thịt được bảo quản ở khoảng nhiệt độ $-1,5^{\circ}\text{C}$ đến -20°C actomyosin trở nên khó trích ly hơn

- Lạnh đông cũng có thể làm thiệt hại cấu trúc tế bào. Khi làm lạnh đông chậm thì các tinh thể nước đá lớn sẽ tạo ra trong môi trường ngoại bào. Nước sẽ chuyển từ môi trường nội bào ra môi trường ngoại bào nên tế bào bị tiêu nguyên sinh và các protein bị biến tính. Khi làm lạnh đông nhanh sẽ tạo nhiều tinh thể nước đá nhỏ trong và ngoài tế bào, nên sự dịch chuyển nước giữa môi trường nội và ngoài bào là tối thiểu. Vì vậy sự biến tính protein không lớn.

- Hậu quả chính của sự biến tính protein là khả năng giữ nước bị giảm và sự chảy dịch sẽ xuất hiện ngay khi tan giá. Trong dịch chứa nhiều vitamin, các muối khoáng, các acid amin. Tồn thất về giá trị dinh dưỡng ít, nhưng tồn thất về khối lượng có thể rất lớn. Thịt trở nên khô và xơ.

b3) Ảnh hưởng của sự khử nước

Sự khử nước làm giảm khả năng giữ nước sau khi tái hydrat hóa và làm cứng cấu trúc. Nguyên nhân do tương tác giữa các phân tử actomyosin qua cầu muối làm trung gian. Nếu có mặt đường saccharose thì hiện tượng này sẽ giảm đi.

1.2. Hệ thống protein của trứng

1.2.1. Thành phần và cấu trúc của trứng gà

Khối lượng trung bình của một quả trứng gà là 60g, thành phần của trứng gà được trình bày ở bảng 2.1.

Bảng 2.1. Thành phần của trứng gà

Thành phần	% khối lượng	Chất khô (%)	Protein (%)	Lipid (%)	Glucid (%)	Chất khoáng (%)
Vỏ trứng	10,3	98,4	3,3	0	0	95,1
Lòng trắng	56,9	12,1	10,6	0,03	0,9	0,6
Lòng đỏ	32,8	51,3	16,6	32,6	1,0	1,1

Cấu trúc của trứng gà được mô tả ở hình 2.8.

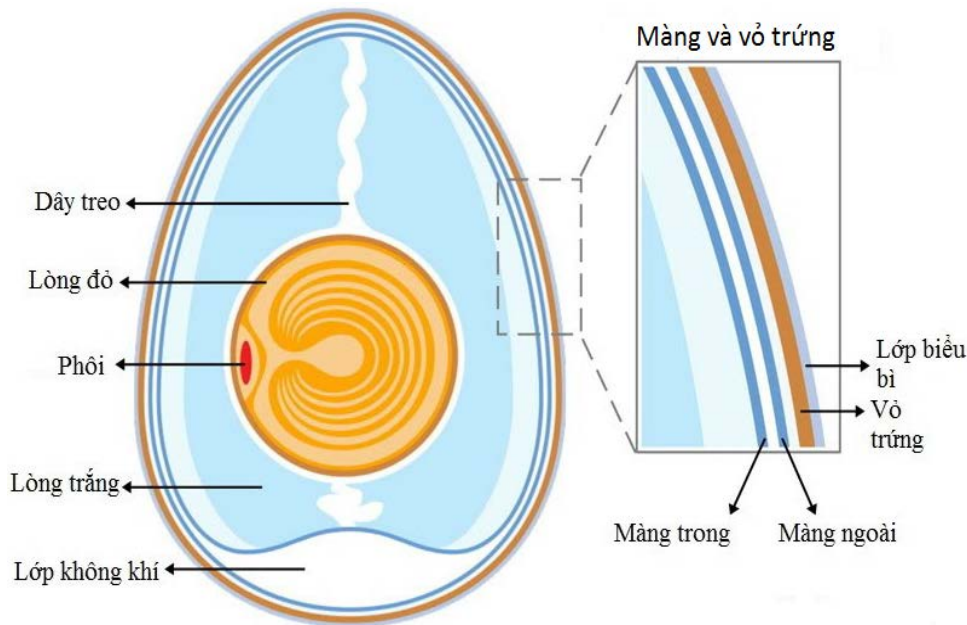
*** Vỏ trứng**

Vỏ trứng là màng bảo vệ chống lại sự xâm nhập của vi sinh vật, ngoài cùng là lớp tiêu bì protein dày $10\div 30\mu\text{m}$. Protein tiêu bì ít tan trong nước, có cấu trúc gần giống collagen. Tiếp đến là lớp calci được tạo nên từ một mạng lưới protein có bám các tinh thể calci carbonat (chiếm 90% khối lượng vỏ), magie carbonat (1%) và calci phosphat (1%). Độ cứng của vỏ trứng phụ thuộc vào cấu trúc của mạng lưới protein và

hàm lượng magie. Có nhiều lỗ hồng (trên 10.000 lỗ/một trứng) xuyên qua mạng lưới protein này.

Vỏ trứng có tính thấm khí, nhờ vậy mới có sự trao đổi khí giữa phôi và khí quyển bên ngoài. Trong thời gian bảo quản trứng, không khí xâm nhập vào làm thể tích buồng khí tăng lên. Nếu chải hoặc rửa trứng thì lớp protein ở ngoài bị mất đi làm cho vi sinh vật xâm nhập vào bên trong trứng dễ dàng. Màu sắc của vỏ trứng là do có mặt các sắc tố như oorodein, ooxianin, ooclorin và ooxantin.

Màng mỏng nội và ngoại đều do các protein tạo nên, có bề dày theo thứ tự là 20 và 50 μ m. Khoảng cách giữa hai màng mỏng này lớn nhất là ở chỗ buồng khí.



Hình 2.8. Cấu trúc của trứng gà

* Lòng trắng trứng

Lòng trắng trứng (albumin) gồm ba lớp: lớp ngoài chiếm 23%, lớp giữa chiếm 57%, lớp trong chiếm 17%. Tỷ lệ này thay đổi phụ thuộc vào giống, tỷ lệ đẻ trứng, thời gian bảo quản v.v... Lớp giữa dày và đặc hơn. Khi trứng bị vỡ ra trên bề mặt phẳng thì chính lớp này bao lấy lòng đỏ

Albumin là dịch thể gồm nhiều protein hình cầu khác nhau: ovalbumin, conalbumin. Ovoglobulin, flavoprotein, ovoglucoprotein, ovomacroglobulin, avidin và một protein hình sợi là ovomuxin. Trong albumin còn chứa 0,5% glucose. Chính đường này là tác nhân tham gia phản ứng maillard trong thời gian bảo quản lòng trắng trứng khô. Có thể loại trừ phản ứng này nhờ enzyme glucooxidase.

Màng dây treo và màng noãn hoàng phân cách lòng trắng với lòng đỏ.

* Lòng đỏ trứng: gồm các hạt phân tán trong một pha lỏng.

- Các hạt phân tán có chứa 60% protein và 34% lipid. Trong hạt có chứa các lipoprotein các phosphoprotein.

- Trong phần dịch chứa các protein hình cầu levitin (11%) và lipoprotein nhẹ, chiếm 66% chất khô lòng đỏ.

- Lòng đỏ chứa toàn bộ lipid của trứng, chủ yếu là triglyceride (60%), phospholipid (28%) và cholesterol (5%).
- Cường độ màu của lòng đỏ phụ thuộc vào hàm lượng carotenoid.
- Lòng đỏ là nguồn dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển của phôi.

1.2.2. Các protein của lòng trắng trứng

* Ovalbumin

Ovalbumin là protein chính trong lòng trắng trứng, là một phosphoglucoprotein, có 3,5% glucid. Phân tử ovalbumin có bốn nhóm SH và hai cầu disulfide. Trong thời gian bảo quản số cầu disulfide sẽ tăng lên do hình thành S-ovalbumin có tính bền nhiệt hơn ban đầu. S-ovalbumin này chỉ chiếm 5% khi trứng mới đẻ. Sẽ tăng lên 40% trong trứng bán ở thị trường và 80% trong trứng bảo quản lạnh 6 tháng. Ovalbumin có khả năng tạo gel tốt, làm cho bột bền khi gia nhiệt. Khi tạo ra S-ovalbumin thì khả năng tạo gel bị giảm. Ovalbumin rất dễ bị biến tính bề mặt do đó cũng có tác dụng ổn định các bọt khí tạo ra khi ở lạnh.

**Conalbumin*: là một glucoprotein, có chứa 0,9% D-manose và 1,7% glucosamin, do hai tiểu đơn vị tạo nên. Conalbumin tạo phức được với các cation kim loại hoá trị 2 và 3 như: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Ở pH = 6 một phân tử conalbumin có thể dính được hai ion kim loại. Phụ thuộc vào bản chất ion kim loại phức sẽ có màu hoặc không (màu đỏ với Fe^{3+} , màu vàng với Cu^{2+}). Dạng phức với kim loại thì bền với nhiệt hơn protein lúc đầu.

**Ovomuxoit*: là một glucoprotein, có hoạt tính antrypsin và có tính chịu nhiệt, trừ khi ở trong môi trường kiềm.

**Ovomuxin*: là một glucoprotein, có cấu trúc thớ và có tính chất nhớt của lớp lòng trắng giữa, có khả năng làm bền bọt ở trạng thái lạnh.

**Avidin*: có khả năng tạo phức với biotin, do đó làm giảm lượng biotin, mà biotin đóng vai trò là coenzyme cần thiết cho tác dụng chuyển hoá CO_2 và khử NH_3 trong quá trình chuyển hoá carbohydrat, lipid, protein trong cơ thể. Nếu cơ thể thiếu biotin thì sẽ kém ăn, buồn nôn, viêm do dạng vảy cá, viêm lưỡi, đau cơ bắp, mất ngủ, giảm hemoglobin, tăng cholesterol trong máu.

Nhìn chung, các protein của lòng trắng trứng có tính kháng khuẩn trực tiếp hoặc gián tiếp, góp phần bảo vệ phôi cũng như khả năng bảo quản của trứng. Khi mới đẻ trứng coi như đã tiệt trùng, nhưng ngoài vỏ thường có rất nhiều vi khuẩn do phân gà mang đến, đặc biệt là *salmonella*. Khi rửa trứng thường làm cho vi khuẩn xâm nhập vào trứng dễ dàng do mất lớp tiêu bì protein bảo vệ cũng như do nước chui vào kéo theo vi khuẩn. Do đó, sau khi rửa, trứng phải được làm khô ngay.

1.2.3. Các protein của lòng đỏ trứng

Gồm các hạt và dịch tương

* *Các hạt*: Có mặt dưới dạng lơ lửng trong lòng đỏ là do ba kiểu protein liên kết với nhau tạo thành một phức, trong đó lipovitelin và phosvitin là hai hợp phần cơ sở. Các lipoprotein nhẹ sẽ dính vào phức qua phosvitin làm cầu nối trung gian.

- Các lipovitelin: là lipoprotein nặng có thể tách ra thành α - và β -lipovitelin. Khi pH < 7 chúng tồn tại dưới dạng dime. Phần lipid của protein này là do 60%

phospholipid và 40% lipid trung tính tạo nên.

- Phosvitin: là một phosphoprotein rất giàu serin. Có khả năng cố định các ion sắt. Các phức tạo ra tan trong nước và là nguồn dự trữ sắt.

* *Dịch tương* : chứa hai kiểu protein là livetin và lipoprotein nhẹ.

- Livetin: là protein hình cầu, có ba loại livetin: α , β , γ với khối lượng phân tử khác nhau.

- Các lipoprotein nhẹ có thể tách ra thành hai phân L_1 (khối lượng phân tử 10 triệu) và L_2 (khối lượng phân tử 3 triệu). Phần lipid trong protein này chiếm tới 86%.

1.2.4. Ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ đến protein của trứng

a. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Sau khi nấu các protein của lòng trắng trở nên tiêu hoá dễ dàng. Có lẽ là do hoạt tính kháng trypsin của ovomucoid cũng như do tính chống chịu đối với enzyme tiêu hoá của một số globulin đã bị biến tính.

Khi nấu trứng (hoặc xử lý nhiệt khác) thì lòng đỏ đặc lại và trở nên khô, đồng thời từ một số protein của lòng trắng giải phóng ra H_2S . Nếu nấu kéo dài hoặc nếu trứng không được làm lạnh sau khi nấu thì H_2S sẽ phản ứng với sắt có mặt trong lòng đỏ để tạo ra sắt sulfua kết tủa đen. Người ta có thể thực hiện phản ứng này để thu được trứng hoàn toàn đen.

Lưu ý khi ăn trứng

Lòng đỏ và lòng trắng trứng có độ đồng hóa khác nhau. Với lòng đỏ, do độ nhũ tương và các thành phần dinh dưỡng phân tán đều nên ăn sống hoặc chín đều rất dễ đồng hóa, hấp thu. Các phương pháp nấu nướng thông thường (trừ quá kỹ) không làm giảm giá trị dinh dưỡng của nó.

Ăn lòng trắng trứng sống dễ gây khó tiêu và đồng hóa kém là do trong lòng trắng trứng còn có men antitrypsin, ức chế các men tiêu hóa của tụy và ruột, khi đun nóng $80^{\circ}C$, men này sẽ bị phá hủy.

b. Ảnh hưởng của lạnh đông

Khi lòng đỏ trứng đã đông và được bảo quản ở $-6^{\circ}C$ thì độ nhớt của sản phẩm sau khi tan giá thường được tăng lên rất nhiều so với trước. Sự biến đổi không thuận nghịch này có được là do sự tập hợp các lipoprotein nhẹ.

Khả năng tạo gel sẽ càng mạnh khi bảo quản ở $-50^{\circ}C$. Nếu thêm các chất làm hạ điểm đóng băng thì càng có hiệu quả (saccharose hoặc muối nồng độ 8÷10%, glycerin nồng độ 5%).

c. Ảnh hưởng của sự khử nước

Trứng nguyên, lòng đỏ hoặc lòng trắng có thể khử nước bằng sấy thăng hoa hoặc sấy phun. Tuy nhiên sẽ làm biến tính một phần protein và làm thay đổi tính chất chức năng của chúng.

d. Ảnh hưởng của chế độ bảo quản

Nói chung các protein của lòng trắng trứng có tính kháng khuẩn trực tiếp hoặc gián tiếp, góp phần bảo vệ phôi cũng như khả năng bảo quản của trứng.

Sự chuyển ovalbumin thành S-ovalbumin, sự phân li phức ovomucin-lizozim kèm theo phá hủy gel ovomucin, là những phản ứng quan trọng xảy ra trong thời gian bảo quản trứng làm giảm tính chất tạo gel, tạo bột cũng như khả năng hoá lỏng của lòng trắng trứng.

Trứng nguyên, lòng đỏ hoặc lòng trắng có thể thêm đường hoặc muối để bảo quản. Lòng trắng trứng đã cô đặc có thêm đường thường chứa 40% saccharose, 1% NaCl và 40% nước có thể bảo quản ở nhiệt độ bình thường trong nhiều tháng. Lòng đỏ mặn có đường chứa 10% NaCl và 10% saccharose có hoạt độ nước là 0,85.

Sự tổn thất CO₂ trong trứng xảy ra thường xuyên bắt đầu ngay sau khi trứng mới đẻ và sẽ gia tăng lên khi nhiệt độ tăng do đó làm tăng giá trị pH của lòng trắng từ 7,6 lên 9,7.

Có thể giữ được chất lượng trứng trong thời gian 6 tháng ở -1⁰C và độ ẩm tương đối là 90%. Có thể bảo quản trứng trong khí quyển chứa 2,5% CO₂.

Các protein của trứng giàu các acid amin cần thiết. Các acid amin của trứng rất ổn định, gần như không phụ thuộc vào giống, thức ăn và phương pháp nuôi động vật.

Ngoài ra có thể làm giảm các lỗ trên vỏ trứng bằng cách nhúng trứng vào dầu khoáng, hoặc bằng cách gia nhiệt nhanh trong nước để làm đông tụ lớp protein dưới vỏ, hoặc cũng có thể bao gói kín. Trong mọi trường hợp đều phải để trứng ở nhiệt độ lạnh.

1.3. Hệ thống protein của sữa

1.3.1. Thành phần protein của sữa

Trong dung dịch sữa có nhiều loại protein, một số có hàm lượng rất nhỏ. Có thể phân loại protein theo chức năng vật lý, hóa học hoặc sinh học. Tuy nhiên thường chia làm hai nhóm protein chính là:

- Protein ở trạng thái keo không bền (casein);
- Protein hòa tan, hay còn gọi là nước sữa (whey protein).

Thành phần của protein trong sữa được trình bày trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Thành phần của protein trong sữa

Thành phần protein	Hàm lượng trong sữa, g/kg	% so với tổng protein, w/w
Casein		
- Casein α_{s1}	10,0	30,6
- Casein α_{s2}	2,6	8,0
- Casein β	10,1	30,8
- Casein κ	3,3	10,1
Tổng casein	16,0	79,5
Whey proteins		

Thành phần protein	Hàm lượng trong sữa, g/kg	% so với tổng protein, w/w
- α -lactalbumin	1,2	3,7
- β -lactoglobulin	3,2	9,8
- Albumin	0,4	1,2
- Immunoglobulins	0,7	2,1
- Thành phần khác	0,8	2,4
Tổng whey proteins	6,3	19,3
Màng mỡ protein	0,4	1,2
Tổng protein	32,7	100

a) Casein

Casein là một những phosphoprotein, trong thành phần của nó có chứa gốc acid phosphoric. Casein có chứa nhiều nhóm chức tự do khác nhau như: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NH-CO-}$, $-\text{HS}$... vì vậy mà casein có khả năng tham gia các phản ứng hóa học. Trong các nhóm trên thì nhóm $-\text{COOH}$ và nhóm $-\text{NH}_2$ có ý nghĩa nhất vì một phần các nhóm này ở trạng thái tự do và quyết định tính chất của casein.

Trong dung dịch casein tạo thành các ion lưỡng tính, tham gia phản ứng vừa như một acid, đồng thời vừa như một base:



Casein được coi như một chất điện li lưỡng tính đa hóa trị, do đó có khả năng tạo ra hàng loạt các hợp chất với các acid, base, kim loại, aldehyt v.v...

Casein dễ dàng tham gia phản ứng với các kim loại kiềm, kiềm thổ như K, Na, Mg để tạo thành các caseinat. Caseinat hòa tan trong nước. Càng có nhiều nguyên tử kim loại liên kết với casein thì độ hòa tan của casein càng lớn.

Trong sữa, casein ở dạng calci caseinat và nó lại kết hợp với calci phosphat tạo thành phức hợp calci phosphat caseinat (các micelle)

Tất cả các casein đều được phosphoryl hóa nhưng với mức độ khác nhau, trong đó casein κ có tỷ lệ P thấp nhất. Casein càng chứa nhiều nhóm phosphat thì càng không bền khi có mặt Ca.

- Casein α_{s1} có 199 gốc acid amin, do sự phân bố các phần tích điện và các phần ưa béo không đồng đều do đó phân tử có tính chất một lưỡng cực (một cực cầu và một cực tích điện).

- Casein α_{s2} có 207 gốc acid amin, là casein háo nước nhất trong họ casein vì trong phân tử chứa nhiều nhóm phosphoryl nhất (10÷30 gốc/mol) và cũng có nhiều gốc cation nhất.

- Casein β có 209 gốc acid amin, là một casein ưa béo nhất.

- Caseinκ có 169 gốc acid amin, nhưng chỉ chứa một gốc phosphoseril do đó liên kết được ít ion Ca^{2+} và độ hòa tan không bị ảnh hưởng bởi ion này. Caseinκ cũng có đặc tính lưỡng cực, đầu cuối N ưa béo trong khi đầu cuối C chứa glucid thì lại rất ưa nước. Caseinκ là protein duy nhất có chứa các glucid, và có tính chất khác với các casein khác ở một số điểm sau :

+ Dung dịch casein ở pH = 7 và nhiệt độ 20⁰C ở trạng thái micelle bền, khi thêm $CaCl_2$ 0,4M thì chỉ có casein α_s và casein β kết tủa còn caseinκ vẫn ở trạng thái hòa tan.

+ Trong các casein chỉ có caseinκ là có chứa glucid (khoảng 5%), điều đó chứng tỏ caseinκ khá háo nước.

+ Caseinκ có khả năng ổn định các casein khác bằng cách ngăn cản sự kết tủa của các casein này bởi ion calci, nhờ tạo ra trong sữa một phức hệ micelle dưới dạng keo bền vững.

+ Khi caseinκ bị thủy phân bởi chymosin ở liên kết peptit Phe105 và Met106 thì sẽ khử bền các micelle của sữa và do đó sữa bị đông tụ.

+ Trong caseinκ, sự có mặt giới hạn các nhóm phosphat (chỉ một gốc ở Ser₁₄₉ so với casein α_s và casein β rất giàu P) không cho phép nó tạo muối calci hòa tan.

Một số tính chất đặc trưng của caseinκ được tóm tắt ở bảng 2.4. Trong đó thể hiện sự khác nhau của biến thể A và B, chính là do trật tự sắp xếp các acid amin trong phân tử. Dưới tác dụng của chymosin, phân cắt caseinκ thành paracaseinκ và caseinoglucopeptid có tính chất khác nhau, đó chính là cơ sở của quá trình đông tụ casein.

Bảng 2.4. Tóm tắt tính chất của caseinκ

		Tích điện ở pH = 6,6
Caseinκ	169 acid amin, 2 biến thể A và B	
Biến thể A	Thay thế Thr cho Ile ở 136 và thay thế Ala ở 148 bằng Asp	-4,3
Biến thể B	Asp ₄ , Asn ₇ , Thr ₁₄ , Ser ₁₂ , SerP ₁ , PyroGlu ₁ , Glu ₁₂ , Glu ₁₄ , Pro ₂₀ , Gly ₂ , Ala ₁₅ , 1/2Cys ₂ , Val ₁₁ , Met ₂ , Ile ₁₃ , Leu ₈ , Tyr ₉ , Phe ₄ , Lys ₉ , His ₃ , Trp ₁ , Arg ₅	-3,3
Tác dụng của chymosin	Cắt liên kết peptit giữa Phe-Met (105-106) tạo thành: - Paracaseinκ (1-105) không hòa tan (là một cation kỵ nước kết tủa dưới dạng sợi) - Caseinoglucopeptide (106-169) hòa tan (không có acid amin vòng, giàu acid amin alcol, chứa tất cả glucid, là một anion, hòa tan tốt trong nước)	
Paracaseinκ (1-105)	- Chứa tất cả acid amin vòng giữa 17 và 105: Trp ₁ , Phe ₄ , Tyr ₉ - Chỉ có duy nhất một phân tử mặc dù có	+4,5 (Cation)

	các biến thể A và B của caseinκ	
Caseinoglucopeptide (106-169)	- Có 17 acid amin alcol (Ser, Thr)/26 trong caseinκ - Chứa tất cả glucid giữa 124 (Thr) và 155 (Ser)	A: -8,8 B: -7,8 (Anion)

b) Protein hoà tan (whey protein)

Whey protein chủ yếu bao gồm α -Lactalbumin và β -Lactoglobulin:

* α -Lactalbumin: có thành phần acid amin tương tự casein. Điểm đẳng điện ở pH = 5,1. Không bị đông tụ bởi men sữa.

* β -Lactoglobulin: có điểm đẳng điện ở pH = 5,3. Khi đun sữa trên 60°C, hàng loạt các phản ứng xảy ra. Cầu disulfide bắt đầu tạo thành giữa các phân tử β -lactoglobulin, giữa phân tử β -lactoglobulin và phân tử caseinκ, giữa β -lactoglobulin và α -lactalbumin. Ở nhiệt độ cao, các hợp chất chứa lưu huỳnh như H₂S lần lượt được giải phóng, tạo thành mùi nấu cho sữa.

β -Lactoglobulin có 162 acid amin, hai cầu disulfide và các nhóm SH tự do, chúng có thể liên hợp tạo thành dime (ở pH = 6,6), octame (ở pH = 5,2÷3,5), ở pH cực trị nó ở dạng đơn phân. Khi bị đun nóng đến 80°C β -lactoglobulin đông tụ một cách dễ dàng. Sự đông tụ này xảy ra theo hai giai đoạn. Giai đoạn 1 ở 65÷70°C kèm theo sự thay đổi cấu hình phân tử protein liên quan đến sự giãn ra của các polypeptide của globulin. Giai đoạn 2 là giai đoạn đông tụ, tạo thành gel. Khi đó xảy ra sự liên hợp tạo thành các liên kết S-S do các nhóm tiol tự do trong cùng một phân tử hoặc giữa các phân tử.

Chymosin không làm đông tụ β -lactoglobulin ở điều kiện thường nhưng β -lactoglobulin bị biến tính do xử lý nhiệt độ cao nên sau đó, khi lên men β -lactoglobulin sẽ chuyển vào quện sữa.

1.3.2. Cấu trúc của micelle casein

* Thành phần của micelle

Casein của sữa tồn tại ở trạng thái keo không bền. Trong sữa các casein có mặt dưới dạng các hạt hình cầu, đó là các micelle có đường kính từ 20÷300nm. Các micelle là tập hợp các dưới đơn vị (các siêu micelle) có đường kính từ 15÷20nm. Thành phần của micelle sữa được trình bày ở bảng 2.3.

Bảng 2.3. Thành phần của các micelle của sữa (g/100g chất khô)

Phần hữu cơ, g%	Casein α_{s1}	Casein β	Casein α_{s2}	Caseinκ	Các loại khác		Casein tổng số
	33	33	11	11	4		92
Phần vô cơ, g%	Phosphat	Ca	Citrat	Mg	Na	K	Tổng số
	4,3	2,9	0,5	0,1	0,1	0,3	8

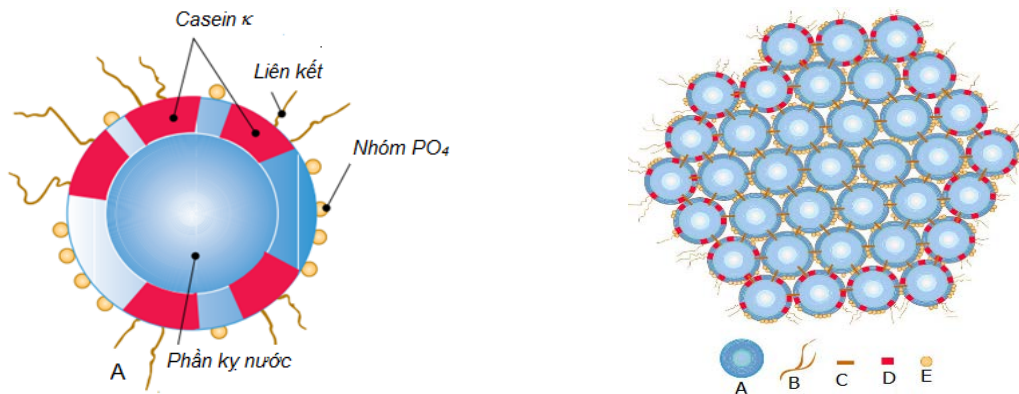
- Thành phần hữu cơ của các micelle chủ yếu bao gồm các casein α_s , casein β ,

casein chiếm tổng số khoảng 92%. Các casein liên kết với nhau để tạo thành phức khi có mặt calci và sẽ kết tủa xuống nếu không có casein.

- Thành phần muối của micelle bao gồm: calci phosphat dưới dạng apatit ở trạng thái keo, calci cũng có mặt dưới dạng citrat và có thể liên kết một phần với casein thông qua nhóm phosphat. Mg cũng có thể tạo ra những muối tương tự muối của calci. Tricalci phosphatid $Ca_3(PO_4)_2$ dưới dạng vô định hình, sự chuyển hóa của dạng này thành hydroxyapatit $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]$ tinh thể thường bị ức chế bởi các protein và nhất là bởi các ion Mg.

** Tổ chức của micelle casein*

- Các siêu micelle được hợp thành từ các casein α_{s1} , α_{s2} , β và κ có đường kính khoảng 20nm và được sắp xếp như thế nào để đầu kỵ nước được gấp vào phía trong, còn các nhóm háo nước của các casein và casein thì phủ ở bề mặt. Cấu trúc của một siêu micelle casein được mô tả trong hình 2.9 (A).



A.Siêu micelle; B.Chuỗi bề mặt; C.Phosphate calci; D.Casein κ; E.Nhóm phosphat

Hình 2.9. Cấu trúc của siêu micelle và micelle

- Nhiều siêu micelle sẽ tập hợp lại thành một micelle (hình 2.9) nhờ calci phosphat dạng keo rất mịn liên kết các casein α_{s1} , α_{s2} , β với nhau thông qua các nhóm phosphat của chúng.

Các siêu micelle nghèo casein κ sẽ nằm ở phía trong, micelle sẽ ngừng lớn khi toàn bộ mặt ngoài được bao phủ bằng casein κ . Như vậy casein κ có vai trò bảo vệ micelle, nhờ hàm lượng phospho bé, giàu glucid nên casein κ rất háo nước và đảm bảo độ bền cho micelle. Micelle càng chứa nhiều casein κ thì kích thước càng bé, càng bền.

1.3.3. Quá trình đông tụ casein

a) Giới thiệu chung

Đông tụ casein trong sữa là quá trình chuyển casein từ trạng thái keo sang khối đông với cấu trúc gel. Đây là một trong những quá trình quan trọng nhất trong quy trình công nghệ sản xuất phomat. Để tiến hành đông tụ casein trong sữa, người ta thường sử dụng một trong hai phương pháp sau:

- Điều chỉnh giá trị pH sữa về điểm đẳng điện của casein: phương pháp này được sử dụng trong công nghệ sản xuất một số loại phomat tươi như Cottage, Quarg...

- Sử dụng enzyme đông tụ sữa: các enzyme được thu nhận và tinh sạch từ nhiều nguồn gốc như động vật (dạ dày bê, cừu,...), thực vật, vi sinh vật.

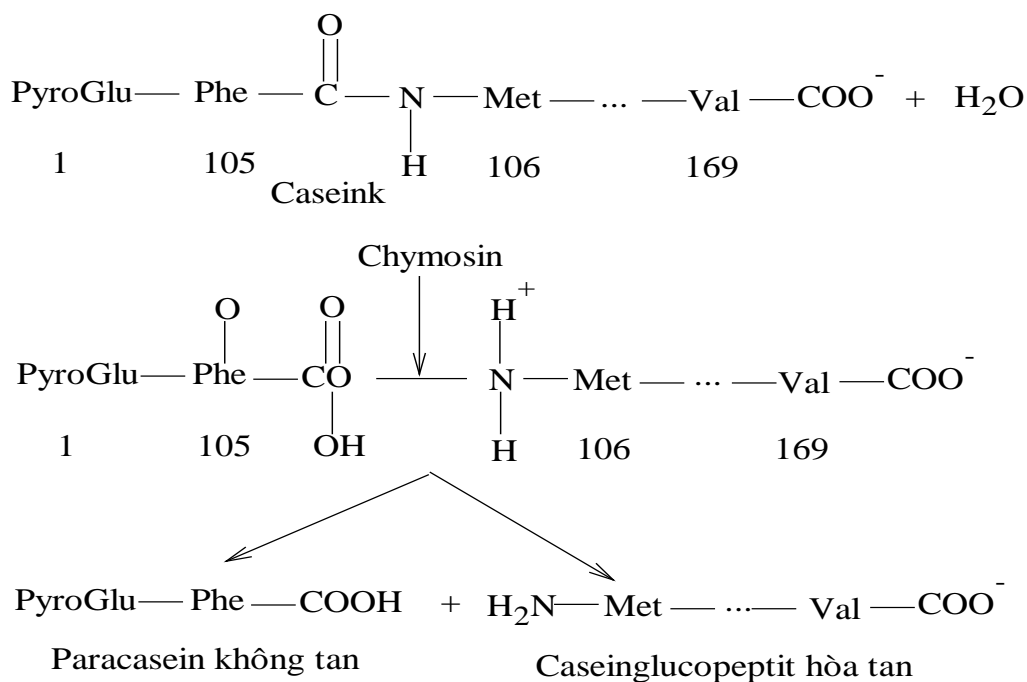
b) Đông tụ casein bằng phương pháp sử dụng điểm đẳng điện

Casein trong sữa tồn tại dưới dạng micelle, chúng có điểm đẳng điện $pI = 4,6$ khi bảo quản sữa tươi ở $4-7^{\circ}C$, các micelle sẽ bị phân ly một phần thành các tiểu micelle, sau 24 giờ có đến 50% casein β tách ra khỏi cấu trúc micelle trong sữa. Khi gia nhiệt trở lại, các phân tử casein β sẽ liên kết một cách chậm chạp với những micelle ban đầu. Như vậy, sữa được bảo quản trong một khoảng thời gian dài ở nhiệt độ thấp sẽ có hàm lượng casein hòa tan tăng cao. Quá trình đông tụ casein hòa tan sẽ khó khăn và kém triệt để hơn so với các casein tồn tại dưới dạng micelle. Nếu đưa pH sữa về giá trị 4,6 sẽ làm tăng lực hút tĩnh điện giữa các phân tử với nhau. Khi đó, casein sẽ chuyển sang trạng thái không tan và sẽ xuất hiện các khối đông tụ trong sữa.

c) Đông tụ casein bằng phương pháp sử dụng enzyme

Quá trình đông tụ casein sữa bằng enzyme có thể được chia thành ba giai đoạn.

* **Giai đoạn 1.** enzyme chymosin xúc tác thủy phân liên kết peptid tại một vị trí đặc hiệu trong phân tử casein κ . Casein κ giữ vai trò quan trọng trong việc ổn định cấu trúc micelle của sữa. Đầu amino của phân tử casein κ (đầu ưa béo) được liên kết với các phân tử casein α_s và β trong micelle luôn hướng về tâm micelle, còn đầu carboxyl (đầu ưa nước) luôn hướng ra ngoài vùng biên micelle. Chymosin sẽ xúc tác thủy phân liên kết peptid tại vị trí giữa acid amin số 105 (*phe*) và acid amin số 106 (*met*) trong phân tử casein κ (hình 2.10).



Hình 2.10. Phản ứng thủy phân casein κ bởi enzyme xúc tác chymosin

Kết quả là đoạn caseinglucopeptid được tách ra khỏi phân tử casein κ và hòa tan vào dung dịch. Riêng phân đoạn paracasein vẫn còn gắn lại trên các gốc micelle và làm cho micelle dễ “tập hợp” lại với nhau chuẩn bị tạo khối đông.

Theo Gratreva (1987), trong giai đoạn thứ nhất, hình như chỉ có các phân tử

casein bị thủy phân bởi chymosin tại vị trí liên kết đặc hiệu nói trên. Các phân tử casein α_s và β gần như không thay đổi. Độ nhớt sữa vào thời điểm đầu của phản ứng thủy phân casein bị giảm nhẹ nhưng sau đó lại tăng dần cho đến khi các khối đông tụ bắt đầu xuất hiện.

* **Giai đoạn 2.** đông tụ casein

Ở giai đoạn này, các micelle sau khi mất đoạn caseinglucopeptid trong phân tử casein bắt đầu liên kết lại với nhau. Đó là hiện tượng giảm sự tích điện bề mặt của micelle, từ đó lực đẩy tĩnh điện giữa các micelle cũng bị giảm. Bề mặt micelle trở nên ưa béo hơn do chỉ chứa các phân đoạn paracasein và chúng có thể liên hợp lại với nhau một cách dễ dàng hơn. Ngoài ra, phần tích điện dương của phân đoạn paracasein có thể tương tác với phần tích điện âm của phân tử casein α_s và β . Cầu calci phosphat sẽ xuất hiện giữa các micelle và góp phần làm tăng kích thước khối đông tụ.

Trong quá trình liên hợp lại với nhau để tạo nên khối đông, các micelle sẽ kéo theo một số phân tử lipid và các hợp chất có trong sữa như lactose, vitamin ... Như vậy, trong cấu trúc gel của khối đông, ngoài casein là thành phần chính, người ta còn tìm thấy lipid, lactose, nước và một số chất khác.

Các nhà nghiên cứu cho rằng sự đông tụ sữa chỉ xảy ra khi có hơn 85% casein trong micelle bị thủy phân bởi enzyme. Khi chúng ta sử dụng chymosin để đông tụ, hàm lượng casein thu được trong khối đông có thể lên đến 95% tổng lượng casein ban đầu có trong sữa. Ngược lại, khi sử dụng các protease từ nấm sợi để đông tụ, hiệu suất thu hồi casein trong khối đông chỉ đạt 40÷45%. Bên cạnh đó, quá trình thủy phân protein diễn ra mạnh mẽ và làm tăng đáng kể hàm lượng nitơ amin trong huyết thanh sữa.

* **Giai đoạn 3.** kết thúc quá trình đông tụ và tách huyết thanh sữa (*whey*)

Khi casein đã đông tụ hoàn toàn, người ta thực hiện giai đoạn tách khối đông ra khỏi huyết thanh sữa. Ở giai đoạn này, nhìn chung sự xúc tác của enzyme chymosin không làm thay đổi đáng kể cấu trúc của khối đông. Hàm lượng nitơ amin trong sữa gần như không thay đổi. Nếu chúng ta sử dụng các protease VSV làm tác nhân đông tụ sữa, độ cứng của khối đông thu được sẽ bị giảm và hàm lượng nitơ amin trong khối đông tiếp tục gia tăng.

d) Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đông tụ và độ bền của micelle

* **Hàm lượng enzyme sử dụng**

Chế phẩm enzyme đông tụ sữa ở dạng lỏng hoặc dạng bột. Hoạt tính của chúng thường được biểu diễn dưới dạng một tỷ lệ. Ví dụ như chymosin có hoạt tính dao động từ 1:10.000÷1:15.000. Điều đó có nghĩa là một phần (khối lượng hoặc thể tích) chymosin có thể làm đông tụ được 10.000÷15.000 phần khối lượng hoặc thể tích sữa trong thời gian 40 phút ở 35°C.

Hàm lượng chymosin sử dụng sẽ ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng thủy phân liên kết peptid đặc hiệu trong phân tử casein. Còn tốc độ quá trình đông tụ sữa lại phụ thuộc vào tần số va chạm của các micelle đã giải phóng được phân đoạn caseinglucopeptide trên bề mặt chúng. Như vậy, hàm lượng chymosin sử dụng sẽ ảnh hưởng gián tiếp đến tốc độ đông tụ sữa và cấu trúc của khối đông.

Hàm lượng chymosin sử dụng càng cao thì tốc độ phản ứng thủy phân casein sẽ càng lớn, số micelle giải phóng được phân đoạn caseinglucopeptide trên bề mặt chúng càng nhiều, tốc độ quá trình đông tụ sẽ nhanh hơn.

Trong thực tế sản xuất, với chymosin có hoạt lực 1:10.000÷1:15.000, người ta thường sử dụng 30ml enzyme cho 100kg sữa tươi. Ta cần hòa lượng enzyme trên trong một thể tích tối thiểu gấp hai lần thể tích enzyme rồi cho vào bồn đông tụ đã chứa sẵn nguyên liệu sữa tươi, sau đó khuấy đều trong khoảng thời gian từ 2÷3 phút. Chúng ta cũng có thể sử dụng đầu phun để phân bố đều dung dịch chymosin lên bề mặt khối sữa trong bồn đông tụ.

*** Độ pH**

Hoạt tính enzyme phụ thuộc pH, giá trị pH tối ưu của chymosin là 6,0. Các kết quả nghiên cứu trước đây khẳng định rằng khi ta giảm pH sữa từ giá trị tự nhiên 6,6÷6,7 về giá trị 6,0; tốc độ đông tụ được cải thiện đáng kể.

Ngoài ra, pH cũng ảnh hưởng đến cấu trúc micelle trong sữa. Khi ta giảm pH, phosphat calci bị tách ra khỏi cấu trúc micelle, làm giảm diện tích micelle, nhờ thời gian đông tụ sữa sẽ được rút ngắn.

Khi đưa pH của các casein đến pI (trung bình 4,6) sẽ khử bèn phần khoáng của micelle, khi đó casein đẳng điện và khử khoáng này sẽ trở nên không tan.

*** Nhiệt độ**

Các kết quả nghiên cứu đã chứng minh rằng khi nhiệt độ nhỏ hơn 15⁰C, quá trình đông tụ sữa bởi chymosin gần như không diễn ra được. Thực tế, ở nhiệt độ thấp (<15⁰C), enzyme chymosin vẫn xúc tác thủy phân liên kết peptide đặc hiệu trong phân tử casein để giải phóng caseinglucopeptide. Tuy nhiên, theo Walstra và Vliet (1986), các phân tử casein β từ vùng trung tâm sẽ nhô ra bề mặt ngoài micelle và làm cho các micelle không tập hợp lại với nhau được, trạng thái keo của micelle trong sữa trở nên ổn định và bền vững.

Khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng hóa sinh sẽ tăng theo. Mặt khác, việc gia tăng nhiệt độ cũng làm tăng tần số va chạm giữa các micelle đã giải phóng được các đoạn caseinglucopeptide trên bề mặt của chúng. Kết quả là tốc độ đông tụ sữa cũng sẽ gia tăng. Thực nghiệm cho thấy nhiệt độ tối ưu cho quá trình đông tụ casein trong sữa khoảng 42,5÷45,0⁰C.

Khi bảo quản sữa ở nhiệt độ thấp (40⁰C đến 70⁰C) các micelle tự phân ly từng phần thành các siêu micelle và sau 24 giờ có thể giải phóng ra tới 50% casein β .

Khi gia nhiệt các casein β sẽ tự liên kết trở lại một cách chậm chạp với các micelle này. Nếu nâng nhiệt độ lên thì casein hoà tan sẽ bị giảm liên tục. Do đó khi sử dụng sữa đã làm lạnh để làm phomat sẽ làm tổn thất casein hoà tan và hiệu suất.

Độ bền của micelle với nhiệt độ sẽ tăng lên khi hàm lượng casein κ tăng hoặc khi hàm lượng calci phosphat keo giảm.

*** Calci**

Theo Law B. A (1999), ion Ca sẽ làm giảm điện tích các casein do chúng tạo liên kết với các nhóm tích điện trong phân tử casein, do đó sẽ làm giảm lực đẩy tĩnh điện giữa các micelle với nhau và giúp cho quá trình đông tụ sữa diễn ra nhanh và dễ dàng

hơn.

Trong sản xuất, người ta thường sử dụng muối CaCl_2 để bổ sung vào sữa trước khi thực hiện quá trình đông tụ. Hàm lượng dùng từ 5÷20g cho 100kg sữa tươi. Việc bổ sung CaCl_2 có thể làm giảm nhẹ pH sữa. Hiện tượng này cũng có lợi cho quá trình đông tụ.

Nếu bổ sung calci với hàm lượng quá cao, khối đông tụ trở nên cứng hơn và có thể gây khó khăn cho việc cắt khối đông và các giai đoạn chế biến tiếp theo trong sản xuất phomat. Đối với những sản phẩm phomat có hàm lượng chất béo thấp, ở một số nước, người ta bổ sung natri phosphat Na_2HPO_4 vào sữa (hàm lượng 10÷20g/kg) trước khi cho CaCl_2 vào. Khi đó, độ dẻo của khối đông được cải thiện đáng kể do sự tạo thành dạng keo $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, chúng có chức năng tạo độ dẻo cho khối đông tương tự như các hạt cầu béo.

* CO_2

CO_2 có thể tìm thấy trong sữa tươi. Việc bổ sung CO_2 vào sữa sẽ làm giảm pH tự nhiên của sữa xuống 0,1÷0,3 đơn vị. Khi đó, thời gian đông tụ sữa được rút ngắn. Theo Bylund Gosta (1995), việc bổ sung CO_2 vào sữa cho phép chúng ta tiết kiệm được một lượng nhỏ enzyme đông tụ sữa cần dùng mà thời gian đông tụ vẫn không thay đổi.

1.3.4. Ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ đến protein sữa

a) Ảnh hưởng của sự gia nhiệt

Khi thanh trùng Pasteur cũng như khi cô đặc sữa (thường nhiệt độ dưới 100°C) thì protein nhất là β -lactoglobulin bị biến tính. Bắt đầu từ 80°C protein trong dung dịch sẽ tự động trùng hợp và có thể tạo ra gel.

Khi nhiệt độ trên 100°C thì phần lớn các protein của lactoserum có thể ở trạng thái liên kết với các micelle casein. Bề mặt của các micelle này bị biến đổi làm cho chúng bền đối với protease. Phức hợp β -lactoglobulin-casein κ được tạo thành có tác dụng làm bền các protein của sữa đối với sự thanh trùng ở nhiệt độ $120\div 140^\circ\text{C}$ sau này cũng như đối với tác dụng đông tụ của enzyme.

Ở nhiệt độ từ $110\div 120^\circ\text{C}$ độ bền của protein sữa phụ thuộc rất mạnh vào pH, người ta phân biệt hai kiểu sữa :

- Sữa kiểu A có độ bền bé nhất ở nhiệt độ 140°C và ở pH = 6,8.
- Sữa kiểu B có độ bền tăng liên tục cùng với pH.

Hiện tượng này bị chi phối do nhiều nhân tố khác nhau như sau:

- Trong quá trình gia nhiệt pH bị giảm nên làm cho sữa nhạy cảm hơn với đông tụ nhiệt. Nguyên nhân do tạo thành các acid hữu cơ từ lactose, sự thủy phân photphat hữu cơ của casein.

- Khi gia nhiệt nghiêm ngặt sẽ làm biến đổi casein. Vì nghèo cấu trúc bậc hai và ba nên các casein không bị biến tính một cách thực thụ mà vẫn ở dạng hoà tan khi ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên bắt đầu từ nhiệt độ 110°C sẽ xảy ra phản ứng thủy phân để giải phóng ra phospho và nitơ phi protein. Phospho bị giải phóng tức là khả năng cố định calci bị giảm.

- Mặc dầu hàm lượng nước cao, việc thanh trùng cũng kéo theo phản ứng

maillard làm cho một phần các gốc lysine bị mất hoạt động do đó sẽ ức chế một giai đoạn phụ của quá trình đông tụ bằng chymosin.

- Nồng độ chất khô của sữa cũng có ảnh hưởng đến độ bền nhiệt. Khi nồng độ tăng sẽ làm giảm đáng kể độ bền nhiệt của sữa và cũng làm tăng nguy cơ tạo gel trong quá trình bảo quản.

b) Ảnh hưởng của sự làm lạnh

Khi bảo quản sữa ở nhiệt độ thấp ($2\div 6^{\circ}\text{C}$) sẽ gây ra hai kiểu biến đổi là khử bền các micelle và thủy phân protein hạn chế.

Nhiệt độ thấp sẽ làm thay đổi cân bằng muối (P và Ca) giữa các micelle và pha hoà tan : hàm lượng Ca, P và casein của serum (nước sữa) đều tăng lên, pH cũng tăng lên một chút. Kết quả có thể làm tăng thời gian đông tụ, làm thay đổi độ cứng và làm giảm hiệu suất của phomat. có thể hồi phục lại tính chất ban đầu của sữa bằng cách thêm một ít CaCl_2 , điều chỉnh về pH ban đầu, hoặc xử lý nhiệt (60°C trong 30 phút) để tái hấp thụ casein β vào trong micelle.

Nhiệt độ thấp cũng làm tăng sự biến đổi của casein β thành casein γ . Tuỳ thuộc nhiệt độ và thời gian bảo quản lạnh người ta nhận thấy hàm lượng casein γ của sữa thay đổi rất lớn ($2\div 10\%$). Quả vậy casein β khi di chuyển vào pha hoà tan thường dễ bị thủy phân bởi các protease bẩm sinh của sữa cũng như bởi các protease của vi khuẩn ưa lạnh. Các casein α_1 và κ cũng có thể bị thủy phân bởi các protease bẩm sinh của sữa để tạo ra casein λ và ϵ .

Các quá trình thủy phân protein hạn chế này thường làm biến đổi thành phần của micelle và do đó làm thay đổi các tính chất lý học và công nghệ của casein.

1.4. Hệ thống protein của lúa mì

1.4.1. Các hợp phần protein của lúa mì

Hạt lúa mì chứa trung bình 13% protein, có loại chứa đến 25%. Dựa vào tính tan, protein được phân thành 4 nhóm:

- Các albumin
- Các globulin
- Các gliadin
- Các glutenin

Tỷ lệ các phần protein trong các hạt ngũ cốc khác nhau, được trình bày trong bảng 2.4.

Bảng 2.4. Thành phần protein của các hạt cốc

<i>Stt</i>	<i>Loại hạt cốc</i>	<i>Albumin</i>	<i>Globulin</i>	<i>Prolamin</i>	<i>Glutelin</i>
1	Lúa mì	9	5	40	46
2	Ngô	4	2	55	39
3	Đại mạch	13	12	52	23

<i>Stt</i>	<i>Loại hạt cốc</i>	<i>Albumin</i>	<i>Globulin</i>	<i>Prolamin</i>	<i>Glutelin</i>
4	Yến mạch	11	56	9	23
5	Lúa	5	10	5	80
6	Lúa miến	6	10	46	38

Trong các ngũ cốc (trừ yến mạch) prolamin và glutelin là hai nhóm protein chiếm 75÷95% tổng lượng protein của hạt.

Ứng với mỗi loại hạt các protein này còn có những tên riêng chẳng hạn:

- Phần prolamin ở ngô có tên là zein, ở kê có tên là penisetin, ở lúa mì có tên là gliadin, ở đại mạch có tên là hocdein, ở mạch đen có tên là secalin

- Phần glutelin ở lúa mì có tên là glutenin, ở đại mạch có tên là hocdenin, ở ngô, mạch đen và thóc thì có tên là glutelin, còn ở yến mạch thì có tên là avenin.

a) Các albumin và globulin

Các albumin tan trong nước và các globulin tan trong các dung dịch muối đều thuộc nhóm các protein chức năng sinh học. Đó là các protein hình cầu có khối lượng phân tử trong khoảng 10.000 đến 100.000, chiếm khoảng 20% tổng protein.

b) Gliadin (prolamin)

Trong lúa mì có hai nhóm prolamin chính:

- Gliadin α , β , γ , có phân tử lượng 30.000÷45.000 dalton

- Gliadin ω có phân tử lượng nằm giữa 60.000 và 80.000

Các gliadin của lúa mì có tính đa hình rất lớn. Ngay cùng một loại cũng có tới 20÷30 gliadin khác nhau.

Các gliadin của lúa mì thường có dạng đơn chuỗi. Các gliadin α , β , γ còn có một số cầu disulfide trong phân tử do đó làm cho cấu trúc bậc ba chặt và bền.

Các gliadin ω có hàm lượng glutamine và prolin rất cao (chiếm 75% tổng lượng acid amin), phần lớn các gốc acid glutamic và acid aspactic đều ở dạng amit. Gliadin ω chứa rất ít hoặc không chứa các acid amin có S do đó trong phân tử không có cầu disulfide.

Khi hình thành mạng lưới gluten, các gliadin sẽ liên kết với nhau bằng cầu hydro giữa các gốc glutamine để tạo ra những sợi có phân tử lượng hàng triệu dalton

c) Glutenin

Các glutenin biểu lộ tính đa hình mạnh mẽ hơn ở gliadin vì xu hướng tự liên kết với nhau bằng liên kết ưa béo, bằng liên kết hydro và bằng cầu disulfide của chúng lớn hơn.

Khối lượng phân tử của các glutenin có thể lên đến 20 triệu dalton. Khi phá huỷ các cầu disulfide giữa các phân tử, người ta thu được 25 "dưới đơn vị" glutenin. Có thể chia các "dưới đơn vị" này thành ba kiểu sau :

- Dưới đơn vị kiểu A: không hoà tan được trong ethanol, có khối lượng phân tử

thấp (10.000÷70.000 dalton) và rất giàu các acid amin có tính base.

- Dưới đơn vị kiểu B: không hoà tan được trong ethanol, nhưng có khối lượng phân tử cao (60.000÷140.000 dalton), giàu các acid amin glycine, prolin và glutaminee, nghèo cysteine.

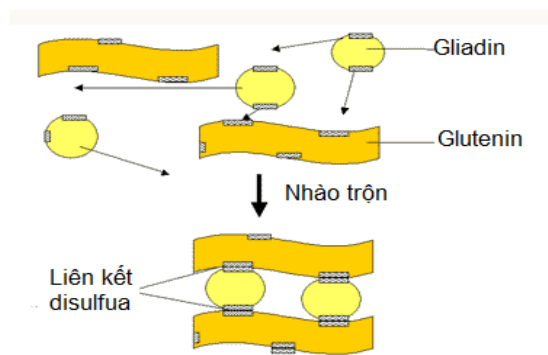
- Dưới đơn vị kiểu C: hoà tan được trong ethanol, có khối lượng phân tử giữa 35.000÷45.000 dalton.

Khi các dưới đơn vị glutenin liên hợp lại có thể tạo thành các sợi. Ở trạng thái ngâm nước các glutenin tạo ra một khuôn hoặc một màng mỏng rất chắc, đàn hồi, có tính cố kết cao và chịu được sự kéo căng. Sở dĩ có được những tính chất này là do cường độ tương tác cũng như số lượng tương tác giữa các chuỗi protein.

1.4.2. Vai trò của protein lúa mì trong sản xuất thực phẩm

Gliadin và glutenin là thành phần chủ yếu của gluten bột mì. Các gliadin và glutenin có hàm lượng glutamine rất lớn (40÷45%) do đó kéo theo cả hàm lượng nitơ. Ở pH gần bằng 7 các protein của gluten ít tích điện do đó các tương tác tĩnh điện không có vai trò quyết định trong việc hình thành mạng lưới protein gluten của bánh. Hàm lượng glutenin cao sẽ hình thành nhiều liên kết hydro giữa các chuỗi peptide với nhau hoặc với các phân tử nước, do đó tạo cho gluten có tính nhớt dẻo cao. Hàm lượng các acid amin ưa béo tương đối cao cho thấy các tương tác ưa béo chẳng những tham gia vào cấu trúc bậc bốn của glutenin mà còn liên kết được với các lipid cũng như tạo được mạng lưới gluten trong bột nhào.

Gliadin và glutenin, có đặc tính không tan trong nước, khi hút nước trương nở tạo thành một khối dẻo đàn hồi khi nhào bột, gọi là gluten (hình 2.11). Gliadin đặc trưng cho độ dẫn, còn glutenin đặc trưng cho độ đàn hồi của bột nhào. Chính nhờ tính chất đàn hồi này của protein mà bột mì mới làm bánh mì được.



Hình 2.11. Gluten của bột mì trong khối bột nhào và khi nướng bánh

Các dưới đơn vị liên hợp với nhau bằng cầu hydro, bằng tương tác ưa béo và bằng cầu disulfide. Các phức hợp glutenin có phân tử lượng rất lớn thường chứa các đơn vị kiểu B và C. Còn các phức hợp glutenin có khối lượng phân tử thấp thì có tỷ lệ các dưới đơn vị kiểu C cao.

Khi các dưới đơn vị glutenin liên hợp lại có thể tạo thành các sợi, ở trạng thái ngâm nước, các glutenin tạo ra một khuôn hoặc một màng mỏng rất chắc, đàn hồi, có tính cố kết cao và chịu được kéo căng. Sở dĩ có được những tính chất này là do cường độ tương tác cũng như số lượng tương tác giữa các chuỗi protein.

Người ta thấy rằng có một tương quan thuận giữa lượng "protein cặn" và lực nở của bánh. Ngược lại có một tương quan nghịch giữa lượng protein hoà tan được trong acid acetic 0,1M và khả năng làm bánh (lúa mì cứng không làm bánh được vì thiếu các dưới đơn vị có khối lượng phân tử 90.000, 132.000 và 134.000 dalton)

Như vậy glutenin có liên quan chặt chẽ tới độ đàn hồi của bột nhào. Với bột yếu có thể thêm một ít tác nhân oxy hoá để làm cho chất lượng bột nhào tăng lên.

Do glutenin có tính ưa béo bề mặt cao và có khả năng liên hợp với các hợp phần lipid nên đã tạo ra những màng mỏng không thấm khí CO₂.

1.5. Hệ thống protein của đậu tương

1.5.1. Cấu trúc và đặc trưng của các đoạn protein ở hạt đậu tương

Trong hạt đậu tương hàm lượng protein trung bình chiếm tới 40÷45%, trong đó lượng protein hoà tan được trong nước chiếm 72÷94% gồm chủ yếu là glycinin (84%), albumin (5,4%) và nitơ phi protein (6%).

Protein đậu tương có giá trị sinh học cao, chỉ đứng sau trứng gà, sữa bò và thịt, cá. Các "thể protein" vẫn giữ được nguyên khi nghiền vừa phải và có thể tách riêng từ bột đã khử béo. Các "thể protein" này chứa phần lớn các protein của hạt:

- Protein dự trữ (globulin) có thể bị thủy phân trong thời gian hạt nảy mầm để làm chất dinh dưỡng cho phôi sinh trưởng.

- Protein cấu trúc hoặc protein chức năng như enzyme và chất kìm hãm enzyme thì thường được định vị trong phần còn lại của tế bào

Bằng phương pháp siêu ly tâm, người ta tách đậu tương thành 4 đoạn tương ứng với các hệ số sa lắng là 2; 7; 11; 15S (hệ số sa lắng: đơn vị Svedberg ở 20⁰C trong nước, 1S = 10⁻¹³ s). Trong đó các protein 7S và 11S (còn gọi là globulin) chiếm gần 70% tổng lượng protein của hạt. Tỷ lệ và các đặc trưng của từng đoạn được trình bày ở bảng 2.3.

Bảng 2.3. Tỷ lệ và đặc trưng của các đoạn protein hoà tan trong nước của đậu tương (theo Wolf và Cowal trong Chichester và cộng sự, 1986)

<i>Đoạn protein</i>	<i>Tỷ lệ, % trọng lượng</i>	<i>Các hợp phần protein</i>	<i>Trọng lượng phân tử</i>
2S	22	Antitrypsin Xytocrom C	8.000÷21.000 12.000
7S	37	Hemagglutinin Lipoxygenase Amylase 7S globulin (β-conglysinin)	110.000 102.000 67.700 180.000÷210.000
11S	31	11S globulin (glysinin)	350.000
15S	11		600.000

Các globulin 7S và 11S chiếm trên 70% tổng lượng protein của hạt. Tùy theo

giống đậu tương, tỷ lệ globulin 11S/globulin 7S nằm giữa 0,5 và 3. Globulin 11S hay glixinin được cấu tạo nên từ 12 “dưới đơn vị” tương đối ưa béo, dễ dàng bị thủy phân thành các “dưới đơn vị” khi gia nhiệt đến 80⁰C, ở lực ion thấp, pH acid hay kiềm hoặc khi có mặt urea, chất tẩy rửa hoặc tác nhân khử. Khi lực ion cao hơn thì cấu trúc bậc bốn lại bền vững có thể là do tăng tính ưa béo bề mặt của các “dưới đơn vị” hoặc là do sự trung hòa các nhóm tích điện bởi các ion muối. Ở pH trung tính và có lực ion bằng 0,1 glycinin tự liên hợp lại nhưng mức độ trùng hợp bé.

Globulin 7S là β -conglysinin, thường chiếm gần 35% trọng lượng protein hạt, là một glucoprotein chứa gần 5% glucid. Phân tử cấu tạo nên từ 3 “dưới đơn vị”, có tính acid. Ở pH giữa 5 và 10, khi lực ion yếu, β -conglysinin tạo thành một dime gồm 6 “dưới đơn vị” (M khoảng 370.000). Ở môi trường acid hay kiềm thì phân tử tự phân ly thành các “dưới đơn vị”.

Trong thực phẩm có pH trung tính và không được gia nhiệt thì các globulin 7S và 11S nói chung đều ở trạng thái hoạt động, không bị biến tính, phân tử ở dạng dime (7S) và oligone (11S) vì lực ion yếu. Cách xử lý nhiệt và thay đổi pH sẽ làm biến tính cấu trúc bậc hai, bậc ba và bậc bốn.

Trong đoạn 7S còn có các hemagglutinin (hay lectin) mà phân tử của chúng có thể tạo thành phức khá bền vững với các hợp chất glucid. Tương tác giữa lectin với glucoprotein có mặt ở trên bề mặt các hồng cầu sẽ làm ngưng kết các tế bào này. Phần lớn các hạt họ đậu đều chứa lectin và một số chất khác thường rất độc với động vật.

Ở đoạn 7S cũng có chất kìm hãm protease như antitrixin Kunits (protein hình cầu gồm một chuỗi với 181 acid amin), antitripxin Bowman – Birk (phân tử gồm một chuỗi với 71 acid amin, có 7 cầu disulfide).

Nói chung, các chất kìm hãm protease cũng như các hemagglutinin có trong sản phẩm từ đậu tương có thể khử hoạt nếu sản phẩm được gia nhiệt đầy đủ trong điều kiện môi trường ẩm.

1.5.2. Tính chất của protein đậu tương

Khi đun nóng dung dịch globulin 7S loãng ở pH = 7÷8, lực ion yếu, đến 100⁰C thì các phân tử của chúng sẽ phân ly thành các “dưới đơn vị” mà không kèm theo hiện tượng tập hợp phân tử.

Khi gia nhiệt đến 100⁰C dung dịch glycinin có nồng độ loãng (<1% P/V), ở pH=7÷7,6 và lực ion 0,2÷0,4 thì các phân tử cũng phân ly thành các “dưới đơn vị” và sau đó tập hợp lại.

Khi đun nóng đến 80⁰C một dung dịch chứa glycinin và globulin 7S có nồng độ loãng (<1% P/V) ở pH = 7÷8, thì các phản ứng phân ly và tập hợp sẽ xảy ra.

Khi đun dung dịch protein đậu tương 1% đến 95⁰C, ở pH = 7, không có các chất khử, với các lực ion khác nhau người ta thấy quá trình tập hợp sẽ thuận lợi khi lực ion (NaCl) tăng từ 0 đến 0,2M. Tốc độ tập hợp sẽ tăng trong khoảng pH từ 4÷6 nhưng sẽ gần bằng không khi pH acid hoặc kiềm.

2. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA PROTEIN TRONG THỰC PHẨM

Protein có thể có mặt trong thực phẩm ở trạng thái rắn hoặc lỏng, dạng thuần nhất hoặc hỗn hợp. Nó là hợp phần có sẵn hoặc đưa vào để tạo giá trị dinh dưỡng, tạo hình, tạo kết cấu đặc trưng cho thực phẩm. Trong điều kiện công nghệ nhất định,

protein có thể tương tác với nhau, tương tác với nước, glucid, lipid để tạo ra độ đặc, độ dẻo, độ trong, tạo bột, tạo độ xốp cho sản phẩm.

Các tính chất chức năng của protein chính là các tính chất hóa lý tạo nên những tính chất đặc trưng và mong muốn của thực phẩm chứa protein. Các tính chất chức năng của protein thực phẩm có thể phân thành ba nhóm chính như sau:

- Các tính chất do tương tác giữa protein và nước (hydrat hóa) như khả năng hấp thụ, giữ nước, trương nở, dẻo dính, phân tán, hòa tan và tạo độ nhớt;
- Các tính chất do tương tác protein – protein như khả năng đông tụ, kết tủa, tạo gel và tạo các cấu trúc khác (tạo sợi, tạo màng, tạo bột nhào...);
- Các tính chất bề mặt liên quan đến sức căng bề mặt như khả năng nhũ hóa, tạo nhũ tương, tạo bọt...

Tuy nhiên những tính chất này không hoàn toàn độc lập. Chẳng hạn như sự tạo gel không những do tương tác protein-protein mà còn do tương tác protein-nước. Độ nhớt và độ hoà tan phụ thuộc các tương tác protein-nước và protein-protein.

Thông thường, người ta rất khó dự đoán các tính chất chức năng của protein dựa vào các đặc tính cấu trúc của nó mà phải xác định bằng thực nghiệm.

Bảng 2.4. Tính chất chức năng của protein và ứng dụng trong thực phẩm

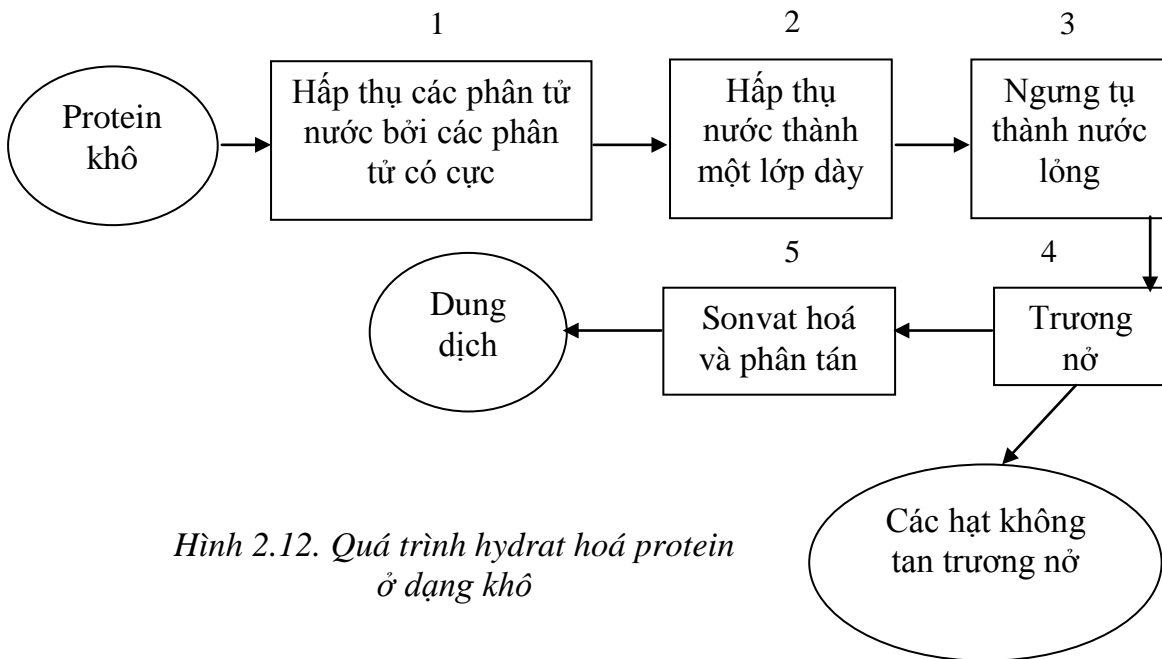
<i>Tính chất</i>	<i>Ứng dụng</i>
Hòa tan	Đồ uống, canh xúp
Hydrat hóa	Bột nhào (bánh), thịt băm
Độ nhớt	Các dạng đồ uống, bột nhào
Tạo gel	Giò chả, đậu hũ, bột nhào, phomai,...
Nhũ hóa	Sữa đồng hóa, bơ, kem, mayonaise, cà phê sữa, xúc xích,...
Tạo bột	Bột bia, kem, bánh xốp,...
Tạo kết cấu	Các sản phẩm thịt giả từ protein thực vật

2.1. Tính chất hydrat của protein

2.1.1. Các giai đoạn của quá trình hydrat hoá

Phần lớn thực phẩm là những hệ rắn hydrat hóa. Các đặc tính hóa lý, lưu biến của protein và các thành phần khác của thực phẩm phụ thuộc không chỉ riêng vào sự có mặt của nước mà còn phụ thuộc vào hoạt tính của nước. Ngoài ra, các chế phẩm protein trích ly từ nguyên liệu (*protein concentrate*), hay protein đông tụ nhiệt hoặc kết tủa đẳng điện (*protein isolate*) dạng khô trước khi sử dụng phải được hydrat hóa. Do đó, các tính chất hydrat hóa và tái hydrat hóa của protein thực phẩm có ý nghĩa thực tiễn to lớn.

Quá trình hydrat hoá của protein ở trạng thái khô có thể được phân chia thành các giai đoạn liên tiếp như hình 2.12.



Hình 2.12. Quá trình hydrat hoá protein ở dạng khô

Bốn giai đoạn đầu của quá trình hydrat hoá có liên quan đến các hiện tượng như hấp thụ nước, trương nở, thấm ướt, giữ nước, cố kết và bám dính. Giai đoạn 5 liên quan đến khả năng phân tán, độ nhớt hoặc độ đặc.

Trạng thái cuối cùng của protein-tan hoặc không tan tức thời có liên quan đến các tính chất chức năng quan trọng như tính tan hoặc tính tan tức thời (giai đoạn 5 xảy ra rất nhanh). Tính tạo gel liên quan đến sự tạo thành khối không tan hydrat hóa tốt, nhưng các phản ứng protein-protein đóng vai trò chính. Cuối cùng, các tính chất bề mặt như nhũ tương hóa và tạo bọt cũng cần protein có khả năng hydrat hóa và phân tán cao hơn các đặc tính khác. Trong quá trình hydrat hóa, protein tương tác với nước qua các nối peptide hoặc các gốc R ở mạch bên nhờ liên kết hydro.

2.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất hydrat hoá

Các yếu tố nồng độ protein, pH, nhiệt độ, thời gian, lực ion và sự có mặt các hợp phần khác là những yếu tố ảnh hưởng đến tương tác protein-protein và protein-nước. Các tính chất chức năng được xác định trong điều kiện cân bằng của các lực này.

- Nước hấp thụ tổng số sẽ tăng khi tăng nồng độ protein.

- Khi thay đổi pH khả năng hydrat hoá của protein sẽ thay đổi, do sự thay đổi mức độ ion hóa và sự tích điện trên bề mặt các phân tử protein, làm thay đổi lực hút và đẩy giữa các phân tử này và khả năng liên kết với nước. Ở điểm đẳng điện pI, các tương tác giữa protein-protein là cực đại, các phân tử protein liên kết với nhau, co lại và khả năng hydrat hoá và trương nở là cực tiểu.

- Khi tăng nhiệt độ sẽ làm giảm khả năng giữ nước của protein, do làm giảm các liên kết hydro. Đồng thời khi đun nóng làm cho protein bị biến tính và tập hợp, làm giảm bề mặt các phân tử protein và các nhóm phân cực có khả năng cố định nước, nên khả năng hấp thụ nước của protein cũng giảm theo. Tuy nhiên, đối với một số ngoại lệ, khi đun nóng trong nước đối với những protein có cấu trúc chặt chẽ cao, sự phân ly và duỗi ra của các phân tử có thể làm lộ ra bề mặt các liên kết peptide và mạch ngoại phân cực mà trước đó bị che dấu, kết quả là làm tăng khả năng cố định nước.

- Bản chất và nồng độ các ion có ảnh hưởng đến lực ion trong môi trường và sự

phân bố điện tích trên bề mặt phân tử protein nên ảnh hưởng đến khả năng hydrat hóa. Người ta nhận thấy có sự cạnh tranh liên kết giữa nước, muối và các nhóm ngoại của protein. Ở nồng độ muối thấp sự hydrat hoá của các protein có thể tăng do sự đính thêm các ion giúp mở rộng mạng lưới protein, nhưng khi nồng độ muối cao thì các tương tác giữa muối và nước trội hơn các tương tác giữa nước và protein, do đó làm giảm tương tác protein-nước vì vậy làm giảm khả năng hydrat hóa của protein.

- Sự hấp thụ và sự giữ nước của protein có vai trò rất lớn đến tính chất và kết cấu của nhiều thực phẩm (như bột nhào để làm bánh, thịt băm...). Khi nước hấp thụ vào làm tẩm ướt protein nhưng không làm cho protein hoà tan thì sẽ làm cho protein trương lên do đó sẽ tạo cho thực phẩm có độ đặc, độ nhớt và bám dính.

- Khi nghiên cứu đối với thịt người ta thấy rằng: khả năng hấp thụ nước và khả năng giữ nước của protein thịt sẽ tăng lên (nhất là khi nấu) khi có mặt NaCl (3 đến 8%, 0,5 đến 1,5M) chính là do sự đính thêm các ion làm mở rộng mạng lưới protein. Khi thêm natri polyphosphat với nồng độ khoảng 0,3% cũng rất có hiệu quả nhất là khi kết hợp với muối NaCl. Khi trộn từ 10 đến 20% isolat protein của đậu tương (dưới dạng proteinat) vào thịt băm sẽ làm cho thịt băm giữ nước tốt hơn và ít phụ thuộc vào pH hơn. Nếu trước khi trộn vào thịt băm proteinat đậu tương được đem hydrat hoá sơ bộ với một dung dịch muối thì khi nấu khả năng giữ nước còn tăng hơn nhiều.

2.2. Khả năng hòa tan của protein

2.2.1. Ý nghĩa của việc nghiên cứu khả năng hoà tan của protein

Thực phẩm ở trạng thái lỏng và giàu protein đòi hỏi protein phải có độ hòa tan cao. Độ hòa tan cao là một chỉ số rất quan trọng đối với protein được sử dụng trong các đồ uống và thực phẩm lỏng (canh, súp, nước chấm...). Hơn nữa người ta muốn protein hoà tan được ở những giá trị pH khác nhau và bền với nhiệt độ.

Khi biết độ hoà tan của protein có thể xác định các điều kiện tối ưu để trích ly, tinh chế cũng như phân đoạn từ các protein có nguồn tự nhiên, đặc biệt là đối với các enzyme. Đồng thời cũng để định hướng sử dụng protein.

2.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ hoà tan của protein

Sự hoà tan của protein phụ thuộc vào pH, lực ion, kiểu dung môi và nhiệt độ:

- Ảnh hưởng của pH: khi pH cao hơn hoặc thấp hơn điểm đẳng điện, protein sẽ tích điện, khi đó các phân tử nước sẽ tương tác với những phân tích điện này, do đó góp phần làm cho protein hoà tan. Ngoài ra do các protein tích điện cùng dấu sẽ đẩy nhau làm tăng độ phân tán, độ dẫn mạch nên độ hoà tan cũng tăng.

Có thể làm tăng độ hoà tan và khả năng tích điện của protein ở pH trung tính hoặc pH kiềm bằng cách tăng khả năng tích điện thuần túy của nó (biến gốc lysine thành nhóm carbonyl để dễ dàng ion hoá; cho protein tương tác với các phân tử lưỡng cực có vùng ưa béo và vùng ion hoá tách biệt khi đó gốc ưa béo trở thành tích điện âm).

- Ảnh hưởng của lực ion: các muối trung tính có nồng độ thấp 0,5÷1M như NaCl, KCl làm tăng tính tan của protein do làm giảm lực hút tĩnh điện giữa các nhóm tích điện ngược dấu đứng cạnh nhau (do ion muối tác dụng với các phân tích điện của protein nên làm giảm lực hút tĩnh điện). Ngoài ra sự solvat hoá phân tử protein nhờ các ion muối cũng làm tăng tính tan của protein. Tuy nhiên ở nồng độ muối cao trên 1M,

các phân tử nước không đủ để solvat hoá protein vì chúng đã liên kết gần hết với muối. Tương tác protein-protein sẽ trội hơn tương tác protein-nước, protein sẽ tập hợp và kết tủa.

- Ảnh hưởng của dung môi: các dung môi hữu cơ như ethanol, methanol, aceton làm giảm hằng số điện môi của môi trường hoà tan, làm giảm lực đẩy tĩnh điện do đó sẽ làm cho protein tập hợp và kết tủa.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ: độ hoà tan của protein tăng đều đặn trong khoảng nhiệt độ thấp $0\div 50^{\circ}\text{C}$. Ở nhiệt độ cao hơn $40\div 50^{\circ}\text{C}$ chuyển động nhiệt của các phân tử protein đủ lớn để phá huỷ các liên kết vốn làm bền các cấu trúc bậc hai và bậc ba do đó protein bị tập hợp lại. Độ hoà tan của đa số protein bị giảm một cách mạnh mẽ và không thuận nghịch trong quá trình đun nóng. Tuy nhiên, trong chế biến thực phẩm, đun nóng luôn cần thiết với các mục đích diệt vi sinh vật, giảm mùi khó chịu, tách bớt nước, ... Ngay cả khi đun nóng nhẹ cũng gây nên sự biến tính nhất định và làm giảm độ hoà tan.

Tuy nhiên không phải protein có độ hoà tan ban đầu cao thì mới có các tính chất chức năng khác tốt. Sự hấp thụ nước của protein đôi khi tốt hơn khi được làm biến tính và làm "bất tan" đến một mức độ thích hợp, chẳng hạn:

- Khả năng tạo gel của protein sẽ có được sau khi làm biến tính và làm "bất tan" một phần.

- Khả năng tạo bọt, tạo nhũ tương cũng liên quan với mức độ giãn mạch, mức độ tập hợp và mức độ "bất tan" nhất định của protein.

- Ngược lại các protein lactoserum và một số protein khác lại cần có độ hoà tan ban đầu khá cao để chúng tạo nhũ tương, tạo bọt và tạo gel tốt.

Như vậy, độ hoà tan ban đầu tạo tiền đề cho các phân tử hoặc các hạt protein khuếch tán được nhanh chóng và trộn vụn, do đó khi gel tạo ra sẽ có một kết cấu mịn và trơn. Đồng thời độ hoà tan ban đầu cao cũng làm cho sự khuếch tán của protein đến bề mặt liên pha không khí/nước và dầu/nước được dễ dàng do đó làm cho hoạt động bề mặt của protein tốt hơn.

2.3. Khả năng tạo nhót của protein

2.3.1. Ý nghĩa của việc nghiên cứu độ nhót của protein

Độ nhót, độ đặc của protein có chức năng quan trọng của các thực phẩm như: đồ uống (bia, chocolate, sữa, sữa đậu nành...), nước chấm, các sản phẩm mềm nhào như bột nhào, khối thịt nghiền, gluten...

Độ nhót là thông số quan trọng khi xem xét tính toán và tối ưu hoá các quá trình vận chuyển, khuấy trộn, đun nóng, làm nguội, làm phân tán khi sấy phun.

Dung dịch protein là dung dịch polyme tự nhiên hoặc gel, là những hệ có khả năng solvat hoá rất mạnh nên độ nhót lớn.

2.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhót của chất lỏng protein

* *Đường kính biểu kiến của phân tử protein*: các yếu tố chính ảnh hưởng đến đặc tính nhót của hệ lỏng protein là đường kính biểu kiến của phân tử protein hoặc các tiểu phân phân tán. Kích thước này phụ thuộc chính vào các thông số sau:

- Các đặc tính của phân tử protein như khối lượng, kích thước, thể tích, cấu trúc,

sự bất đối của phân tử, các điện tích, độ dễ dàng của biến dạng (pH, lực ion, nhiệt độ có thể làm biến đổi các đặc tính này do giản mạch của phân tử)

- Các tương tác protein-protein quyết định kích thước của các tập hợp. Nói chung các hợp phần protein thường được dùng ở nồng độ cao nên tương tác protein-protein sẽ chiếm ưu thế.

- Các tương tác protein dung môi sẽ ảnh hưởng đến sự trương nở, độ hoà tan và cầu hydrat hoá thuỷ động bao quanh phân tử.

* *Nồng độ protein*: độ nhớt của đa phần chất lỏng protein đều tăng theo qui luật hàm số mũ cùng với nồng độ protein là do tương tác protein- protein. Khi các tương tác protein-protein là vừa đủ (trong bột nhào, trong gel protein) thì làm cho protein có tính nhớt-dẻo. Khi chịu tác dụng của ngoại lực (nhào bột, khuấy trộn) đến một giới hạn nào đó có thể phá huỷ tương tác protein- protein làm cho khối nhào yếu.

* *Nhiệt độ, pH, lực ion*: các thay đổi pH, nhiệt độ, lực ion cũng như thêm các ion Ca^{2+} , các tác nhân oxy hoá, các thuốc thử dẫn đến phá huỷ các liên kết hydro hoặc disulfide đều có thể làm thay đổi sâu sắc độ nhớt của dung dịch protein. Các thay đổi đó phụ thuộc vào loại protein, độ nhớt của phần lớn protein tăng trong môi trường kiềm, bởi vì các điện tích (-) làm duỗi các mạch protein đến cực đại. Ứng dụng hiện tượng này, người ta thường thực hiện việc kéo sợi protein đậu nành và một số loại protein khác.

Sự tương hợp giữa độ nhớt và độ hòa tan không đơn giản, nhưng nói chung người ta thấy rằng nhiều protein có mối quan hệ tỷ lệ thuận giữa khả năng hấp thu nước và độ nhớt.

2.4. Khả năng tạo gel của protein

2.4.1. *Khái quát chung về sự hình thành gel protein*

a) *Hiện tượng tạo gel*

Có một số hiện tượng xảy ra tương tự như sự tạo gel, nhưng không phải tạo gel, với cùng một đặc điểm chung là làm giảm mức độ phân tán của dung dịch protein như sự liên hợp, tập hợp, kết tủa, kết tụ và sự đông tụ.

- Các phản ứng liên hợp protein thường có quan hệ với các biến đổi ở mức dưới đơn vị hoặc ở mức phân tử. Các phản ứng tập hợp sẽ tạo thành các phức có kích thước lớn.

- Kết tủa là các phản ứng tập hợp nhưng không kèm theo mất hoàn toàn hoặc một phần khả năng hòa tan.

- Kết tụ là các phản ứng tập hợp không trật tự nhưng protein không bị biến tính. Hiện tượng này xảy ra do các lực đẩy tĩnh điện giữa các mạch polypeptide bị triệt tiêu.

- Đông tụ là phản ứng tập hợp không trật tự xảy ra cũng với sự biến tính protein, các liên kết protein protein chiếm ưu thế so với các liên kết protein-dung môi, tạo thành các khối đông tụ có kích thước lớn.

Hiện tượng tạo gel là sự tập hợp các phân tử protein biến tính và tạo thành một mạng lưới không gian có trật tự.

b) *Vai trò của sự tạo gel protein*

Khả năng tạo gel là một tính chất chức năng rất quan trọng của nhiều hệ thống protein và đóng vai trò chủ yếu trong việc tạo cấu trúc hình thái, do đó là cơ sở để chế biến ra nhiều sản phẩm thực phẩm như : phomat, giò, gel gelatin, đậu khuôn, bột nhào làm bánh mì, thịt giả...

Khả năng tạo gel của protein được sử dụng để tạo độ cứng, độ đàn hồi cho một số thực phẩm, đồng thời còn cải biến khả năng hấp thụ nước, tạo độ dày, tạo lực liên kết giữa các tiểu phần cũng như để làm bền các nhũ tương và bọt.

2.4.2. Điều kiện tạo gel

Trong đa số trường hợp, gia nhiệt rất cần thiết cho quá trình tạo gel. Sau khi gia nhiệt người ta thường làm lạnh để tạo nhiều liên kết hydro cho kết cấu của gel được bền. Thêm muối đặc biệt là ion Ca^{+2} để tăng tốc độ tạo gel hoặc tăng độ cứng cho gel.

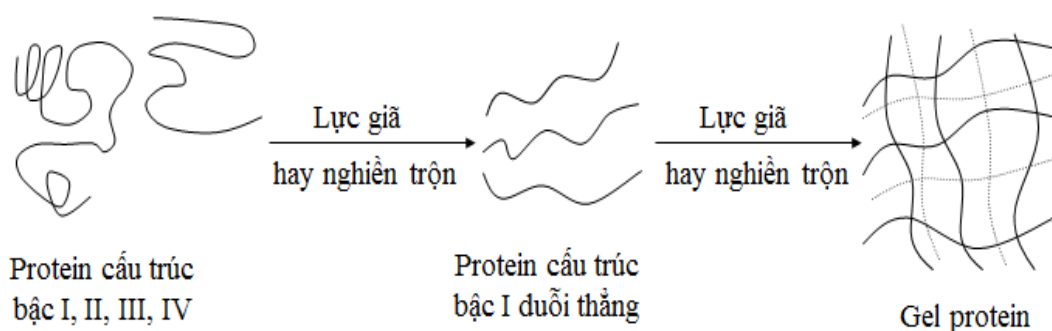
Tuy nhiên, nhiều protein không cần gia nhiệt mà chỉ cần một sự thủy phân enzyme vừa phải, thêm các ion Ca^{+2} , hoặc kiềm hoá kèm theo trung hoà hoặc đưa pH đến điểm đẳng điện (sản xuất đậu phụ) làm cho gel tạo thành chắc hơn.

Nhiều gel cũng có thể tạo ra được từ protein dịch thể (lòng trắng trứng, dịch đậu tương), từ các thể protein không tan hoặc ít tan phân tán trong nước hoặc trong muối (colagen, protein tơ cơ, isolat đậu tương) từng phần hoặc toàn bộ bị biến tính. Như vậy độ hoà tan của protein không phải luôn luôn cần thiết cho sự tạo gel.

2.4.3. Cơ chế tạo gel và cấu trúc của gel

Cơ chế và phản ứng liên quan đến việc hình thành mạng lưới protein ba chiều đặc trưng của các gel hiện vẫn chưa được hiểu biết hoàn toàn. Tuy nhiên, trong mọi trường hợp để tạo gel thì giai đoạn duỗi ra của các mạch polypeptide (biến tính) luôn cần thiết và xảy ra trước giai đoạn tương tác có trật tự giữa protein-protein và tập hợp phân tử protein:

- Khi protein bị biến tính các cấu trúc bậc cao bị phá huỷ, liên kết giữa các phân tử bị đứt, các nhóm bên của acid amin trước đây ẩn ở phía trong thì bây giờ xuất hiện ra ngoài (hình 2.13 mô tả sự tạo gel khi protein bị biến hình bằng cơ học).



Hình 2.13. Sự tạo gel khi protein bị biến hình bằng cơ học

- Các mạch polypeptide bị duỗi ra trở nên gần nhau, tiếp xúc với nhau và liên kết lại với nhau mà mỗi vị trí tiếp xúc là một nút, phần còn lại hình thành mạng lưới không gian ba chiều vô định hình, rắn, trong đó có chứa đầy pha phân tán (H_2O).

- Khi nồng độ tăng thì khả năng gel hoá tăng vì những vị trí tiếp xúc để tạo ra mạng lưới tăng lên. Nồng độ protein càng lớn thì các hạt tiếp xúc trực tiếp không qua

một lớp nào của môi trường phân tán và khối gel càng có tính chất của gel khô. Phân tử càng có nhánh thì gel hoá càng dễ vì ở những vị trí đặc biệt ở đầu nút, những góc cạnh các yếu tố bền dễ bị mất do đó dễ tạo ra nút mạng lưới.

Các nút mạng lưới có thể được tạo ra do tương tác giữa các nhóm ưa béo. Khi các nhóm này gần nhau, tương tác với nhau thì hình thành liên kết ưa béo, nên các phân tử nước bao quanh chúng bị đẩy ra và chúng có khuynh hướng tụ lại. Tương tác ưa béo được tăng cường khi tăng nhiệt độ, làm các mạch polypeptide sát lại với nhau hơn do đó làm cho khối gel cứng hơn.

Các nút mạng lưới cũng có thể được tạo ra do các liên kết hydro giữa các nhóm peptid với nhau, giữa các nhóm - OH của serin, treonin hoặc tyrosine với các nhóm - COOH của glutamic hoặc của aspartic. Nhiệt độ càng thấp thì liên kết hydro càng được tăng cường và củng cố vì càng có điều kiện để tạo ra nhiều cầu hydro. Liên kết hydro là liên kết yếu do đó làm cho gel có một độ dẻo nhất định.

Tham gia tạo nên các cấu trúc gel là các liên kết kỵ nước, liên kết tĩnh điện (như các cầu ion Ca^{2+} và các ion có hóa trị 2 khác), liên kết hydro (tăng theo chiều giảm của nhiệt độ) và các cầu disulfide.

Đối với gel gelatin chủ yếu là do các liên kết hydro, khi gia nhiệt các liên kết hydro bị đứt và gel sẽ nóng chảy, khi để nguội liên kết tái hợp và gel lại hình thành.

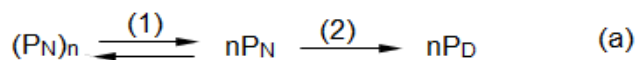
Sự tạo gel có thể xảy ra giữa các protein có bản chất khác nhau khi được đun nóng đồng thời (sự đồng tạo gel).

Các protein cũng có thể tạo gel bằng cách cho tương tác với các chất đồng tạo gel như các polysaccharide, làm cho gel có độ cứng và độ đàn hồi cao hơn. Cũng có thể thêm các chất alginat hay pectinat tích điện âm vào gelatin tích điện dương để tạo ra tương tác ion không đặc hiệu giữa các chuỗi peptid do đó sẽ tạo cho gel có nhiệt độ nóng chảy cao ($80^{\circ}C$). Có thể thêm caraghenat polysulfat (tích điện âm) vào sữa để tạo ra tương tác ion đặc hiệu với vùng tích điện dương của casein. Vì vậy các micelle casein có thể được chứa trong các gel caraghenat.

Khối gel mới tạo thành chứa một lượng lớn nước ở phía trong không gian nút mạng của gel (nước bị nhốt). Lượng nước này khó có thể bị đẩy ra khỏi khối gel.

2.4.4. Các giai đoạn của quá trình tạo gel protein

Từ dung dịch protein, các giai đoạn đầu của quá trình tạo gel bằng nhiệt có thể theo phương trình (a) như sau :



Trong đó: P_N - protein tự nhiên ban đầu;

P_D - protein đã bị biến tính;

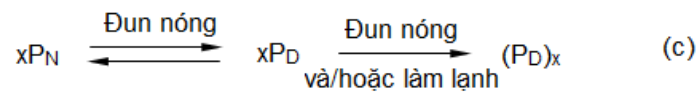
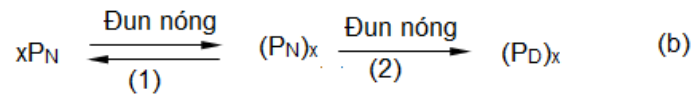
n - số tiểu đơn vị đã biết.

(1) Phân li thuận nghịch cấu trúc bậc bốn thành các dưới đơn vị hoặc monome.

(2) Biến tính không thuận nghịch các cấu trúc bậc hai và ba (sự đứt mạch các protein thường chỉ một phần).

Tuy nhiên trạng thái gel cuối cùng tương ứng với các tập hợp protein từng phần

bị biến tính $(P_D)_x$, ($x < n$) nên có thể là phương trình (b) hoặc (c) :



Trong phương trình (b): phần (1) có thể xem là phản ứng kết tụ; phần (2) là phản ứng đông tụ.

Trong điều kiện thuận lợi cho sự biến tính hơn là cho tập hợp (protein mang điện tích lớn ở pH thấp hoặc cao, lực ion yếu, có mặt một số ion, có mặt một số tác nhân phân ly như urea, guanidin, chất tẩy rửa) thì sự đun nóng sẽ làm xảy ra phản ứng theo phương trình (c).

2.4.5. Một số yếu tố ảnh hưởng đến độ bền gel

Giai đoạn tập hợp càng chậm so với giai đoạn biến tính thì càng có điều kiện để các mạch polypeptide đã được giãn mạch từng phần dễ dàng định hướng lại trước khi tập hợp. Các gel tạo được lúc này sẽ có trật tự, đồng đều, trơn, trương mạnh, rất đàn hồi và trong suốt, gel bền, không bị co và tách dịch. Ngược lại gel được tạo thành từ các tiểu phần protein có tập hợp thô sẽ đục, ít đàn hồi và không bền (gel bị co và dễ chảy dịch)

Sự giãn mạch các phân tử protein sẽ làm xuất hiện các nhóm phản ứng nhất là các nhóm kỵ nước của protein hình cầu. Do đó các tương tác kỵ nước giữa protein-protein sẽ thuận lợi và là nguyên nhân chính của việc tạo tập hợp. Các protein có khối lượng phân tử cao và có tỷ lệ phần trăm acid amin kỵ nước cao sẽ tạo ra gel có mạng lưới chắc. Khi ở nhiệt độ cao các tương tác ưa béo sẽ thuận lợi trong khi đó sự hình thành các liên kết hydro lại dễ dàng khi làm lạnh.

Sự gia nhiệt cũng có thể làm phơi bày các nhóm -SH ở bên trong, do đó xúc tiến việc hình thành hoặc trao đổi các cầu disulfide (-S-S-). Khi có mặt nhiều nhóm -SH và -S-S- sẽ tăng cường hệ thống mạng phân tử và gel tạo ra bền vững với nhiệt. Các cầu calci làm cho gel có độ cứng và độ bền tốt hơn.

Ở xa điểm đẳng điện, các mạch polypeptide chịu tác động của lực đẩy tĩnh điện do các điện tích tại các tâm phân cực của protein rất lớn. Nếu tăng nồng độ protein, số lượng liên kết kỵ nước và disulfide tăng lên, có thể bù trừ lực đẩy tĩnh điện và vẫn có thể xảy ra hiện tượng gel hóa. Ở điểm đẳng điện, do thiếu các lực đẩy tĩnh điện nên gel tạo ra kém phòng, ngậm nước ít và cứng.

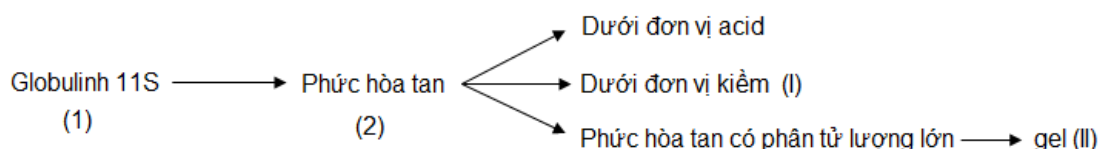
Các protein có tỷ lệ acid amin ưa béo cao (trên 31,5% số phân tử) như hemoglobin, ovalbumin, sẽ có vùng pH tạo gel thay đổi phụ thuộc vào nồng độ protein. Ngược lại các protein có tỷ lệ acid amin ưa béo thấp (21÷31% số phân tử) như gelatin, protein đậu nành... thì lại không thay đổi pH tạo gel khi nồng độ protein thay đổi.

2.4.6. Khả năng tạo gel của một số protein thực phẩm

a) Tạo gel của protein đậu tương

Khả năng tạo gel của protein đậu tương là một tính chất rất quan trọng, được sử dụng rộng rãi trong sản xuất thực phẩm. Gel đậu tương được tạo thành khi dung dịch protein được đun nóng, làm lạnh hoặc khi thẩm tích rồi xử lý bằng kiềm.

Khi gia nhiệt, làm phá vỡ cấu trúc bậc 4 thì globulin 7S và globulin 11S phân ly thành các dưới đơn vị. Chẳng hạn khi đun nóng đến 100°C, pH=7,6, lực ion NaCl 0,4M thì sự thay đổi của globulin 11S có thể khái quát theo sơ đồ sau:



Có thể giải thích sơ đồ trên như sau:

- Khi dung dịch globulin 11S (1) (nồng độ thấp hơn 0,5% và nồng độ cao hơn 5%) được gia nhiệt thì sẽ tạo thành phức hoà tan (2).

- Nếu tiếp tục gia nhiệt thì dung dịch globulin có nồng độ thấp sẽ phân ly thành các dưới đơn vị (I), dung dịch có nồng độ cao sẽ tạo thành gel (II).

- Sự giải phóng các dưới đơn vị acid có thể xảy ra ở giai đoạn (1) hoặc (2)

Khi dung dịch protein đậu tương có nồng độ đậm đặc ($\geq 5\%$) được đun nóng ở pH gần trung tính thì sẽ tạo ra gel. Dung dịch trước tiên qua một trạng thái lỏng có độ nhớt tăng cao, người ta gọi là giai đoạn "tiền gel".

Khi lực ion yếu thì trạng thái này sẽ xảy ra từ lúc 70°C là thời điểm mà β -conglycinin được giãn mạch hoàn toàn.

Khi lực ion cao thì việc tăng độ nhớt chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao hơn. Việc tạo thành gel protein sẽ phụ thuộc vào cân bằng giữa liên kết protein-nước và liên kết protein-protein.

Độ cứng của gel protein đậu tương sẽ giảm cùng với nồng độ NaCl. Độ cứng của gel cũng sẽ giảm khi vượt quá một nhiệt độ nào đó. Các gel protein đậu tương thường không chịu được sự thanh trùng.

Acid hoá dung dịch đậu tương đến pH = 5,5 hoặc thêm ion Ca^{2+} sẽ làm đông tụ protein thành những cục. Các cục này thường không cứng như các gel thu được bằng biện pháp gia nhiệt. Các gel thu được bằng kết tủa calci tương đối đàn hồi có lẽ là do các liên kết ion giữa ion Ca^{2+} và các nhóm carboxyl. Nếu đun nóng các cục đã thu được bằng kết tủa đẳng điện hoặc bằng calci sẽ làm cho các chuỗi polypeptide bị giãn mạch và tạo nên một mạng lưới protein ba chiều có kết cấu của một gel thực thụ. Nồng độ protein tăng cùng với nồng độ protein trong dung dịch.

Để làm đậu hũ thì sữa đậu (có khoảng 4,5% protein) trước tiên phải gia nhiệt ở 100°C trong 3 phút, sau đó cho ion Ca^{2+} vào với nồng độ không quá 0,4M.

Sự tạo gel của protein đậu tương có thể thực hiện bằng kiềm hoá rồi tiếp đó trung hoà.

Cả glycinin lẫn β - conglycinin đều bị biến tính khi tiếp xúc với hỗn hợp nước - ethanol (hoặc izopropanol) có hàm lượng rượu trên 20% (theo thể tích). Rượu càng kỵ nước có nghĩa là mạch carbon càng dài thì sự giãn mạch protein càng nhanh và độ

cứng của gel thu được sẽ càng lớn (với điều kiện giữ nồng độ protein cao hơn 8%).

Khi nồng độ rượu vượt quá 40% thì có hiện tượng đông tụ nhưng không tạo gel, có thể là do giảm hoạt độ nước nên các liên kết protein-nước đã bị thay thế bằng các liên kết protein-protein.

b) Tạo gel của protein của cơ vân

Khả năng tạo gel bởi nhiệt của protein cơ vân (myofibril) ở thịt và cá là cơ sở kết cấu của nhiều sản phẩm thực phẩm. Trong các loại giò, hoặc là làm bần nhũ tương trong xúc xích, làm mịn và đàn hồi trong kamaboko (giò cá). Tính chất lưu biến đặc trưng của các sản phẩm có tính cao cấp này phụ thuộc vào bản chất và độ tươi của nguồn protein, sự có mặt của muối trung tính và điều kiện gia nhiệt để tạo gel.

Để gel tạo ra đẹp thì nên thêm một tỷ lệ nhất định muối ăn (2÷3%) để trích li ra một lượng đủ myosin.

Ngoài ra cũng có thể thêm các hợp phần protein không phải thịt: như protein của đậu phụ để tăng khả năng hấp phụ nước và giữ nước, hoặc natri caseinat để tăng nhũ hoá và làm đặc, hoặc huyết tương máu để tạo cho gel rất cứng khi nấu tuy không làm tăng được độ nhót cho thịt ở xúc xích.

c) Tạo gel của protein sữa

Khả năng đông tụ của các micelle casein được sử dụng trong chế biến các loại phomat và các sản phẩm khác từ sữa. Sự đông tụ thường được khởi đầu bằng tác động proteolitic của chymosin trên casein nhưng nhất thiết phải có ion calci và có một nhiệt độ cao hơn 15⁰C.

Acid hoá sữa ở pH đẳng điện của casein cũng làm cho sữa đông tụ. Khi pH > 6 các micelle casein (và các caseinat) rất bền với nhiệt, nhất là khi được gia nhiệt ở chính trong sữa thì phải tới 20 đến 60 phút ở nhiệt độ 140⁰C mới làm chúng đông tụ được. Phải nói là ít có protein bền nhiệt như thế. Sở dĩ có tính bền này là do tỉ lệ có trật tự của cấu trúc bậc hai hoặc bậc ba của các casein rất thấp. Chỉ sau khi cô đặc tính bền nhiệt này mới bị giảm xuống.

Các protein lactoserum trong dung dịch khi có nồng độ trên 5% sẽ tạo gel tốt ở nhiệt độ 70÷85⁰C. Các gel thu được ít cứng và kém đàn hồi hơn gel từ ovalbumin hoặc từ protein đậu tương. Các gel có tính không thuận nghịch có thể là do tạo ra cầu disulfide giữa các phân tử. Các dịch đậm đặc có hàm lượng lactose và calci thấp, có bị biến tính chút ít (có nghĩa là có độ hoà tan cao và có số nhóm -SH tự do cực đại) thì tạo ra gel rất giống gel từ lòng trứng trắng.

d) Tạo gel của protein của trứng

Các protein của lòng trắng trứng được coi là tác nhân tạo gel hoặc gắn kết tốt nhất. Conalbumin và ovalbumin (pI=4,6) bị biến tính 57÷65⁰C và 72÷84⁰C, khi nồng độ protein trên 5% có thể tạo gel trong một khoảng pH rất rộng (từ 3 đến 11).

2.5. Khả năng tạo cấu trúc của protein

Do có khả năng tạo kết cấu, các protein là cơ sở cấu trúc của nhiều thực phẩm. Như protein cơ tạo ra cấu trúc nguyên sơ cho thịt cá, tạo ra cấu trúc đặc trưng cho giò và kamaboko (giò cá). Gliadin và glutenin tạo ra cấu trúc xốp cho ruột bánh mì. Casein tạo ra cấu trúc cho phomat và gelatin tạo ra màng mỏng.

Từ protein hoà tan của thực vật hoặc của sữa, người ta cũng tạo được kết cấu dạng sợi hoặc dạng có độ nhuyển, có khả năng giữ nước tốt và có thể giữ được các đặc tính này trong quá trình hydrat hoá và gia nhiệt sau này. Các protein đã được kết cấu này thường được dùng để thay thế hoặc pha chế thêm với thịt.

Một số phương pháp tạo kết cấu đã được dùng trong thực tế để tái tạo lại các protein động vật như thịt bò hoặc thịt gia cầm.

Dưới đây là cơ sở hoá lý của một số phương pháp tạo hình:

2.5.1. Đông tụ nhiệt và sự tạo màng mỏng

Các dung dịch đặc của protein (concentrate) đậu tương có thể cho đông tụ bằng nhiệt trên một bề mặt kim loại phẳng kiểu thiết bị sấy trực lăn. Các màng thu được thường mỏng, mịn và ngậm nước, có thể cuộn lại, ép và cắt.

Có thể thu được các màng mỏng lipoprotein tự hình thành trên bề mặt sữa đậu nành để ở 95°C trong vài giờ (tàu hũ ky), là do sự bốc hơi nước và sự đông tụ nhiệt các protein. Các màng mới lại tạo ra khi bóc màng cũ khỏi bề mặt.

2.5.2. Sự tạo sợi

Việc kéo sợi các protein thực vật (đặc biệt là protein đậu tương) và các protein sữa có nhiều điểm tương tự với việc kéo sợi tổng hợp. Để tạo sợi, nhất thiết phải đi từ các isolat có chứa ít nhất 90% protein, thường có từ 4÷5 giai đoạn kế tiếp nhau nhưng cũng có thể thực hiện liên tục như hình 2.14.

(1) Chuẩn bị một dung dịch protein có nồng độ cao (10÷40%) bằng cách đưa pH lên trên 10 (pH như thế có thể làm hỏng giá trị dinh dưỡng). Trong điều kiện đó các lực đẩy tĩnh điện sẽ phân ly toàn bộ phân tử thành các "đơn vị" cũng như sẽ làm cho các chuỗi polipeptide được giãn mạch trọn vẹn. Dịch thu được có độ nhớt cao cần phải bài khí và làm trong để tránh phá huỷ sợi trong quá trình kéo.

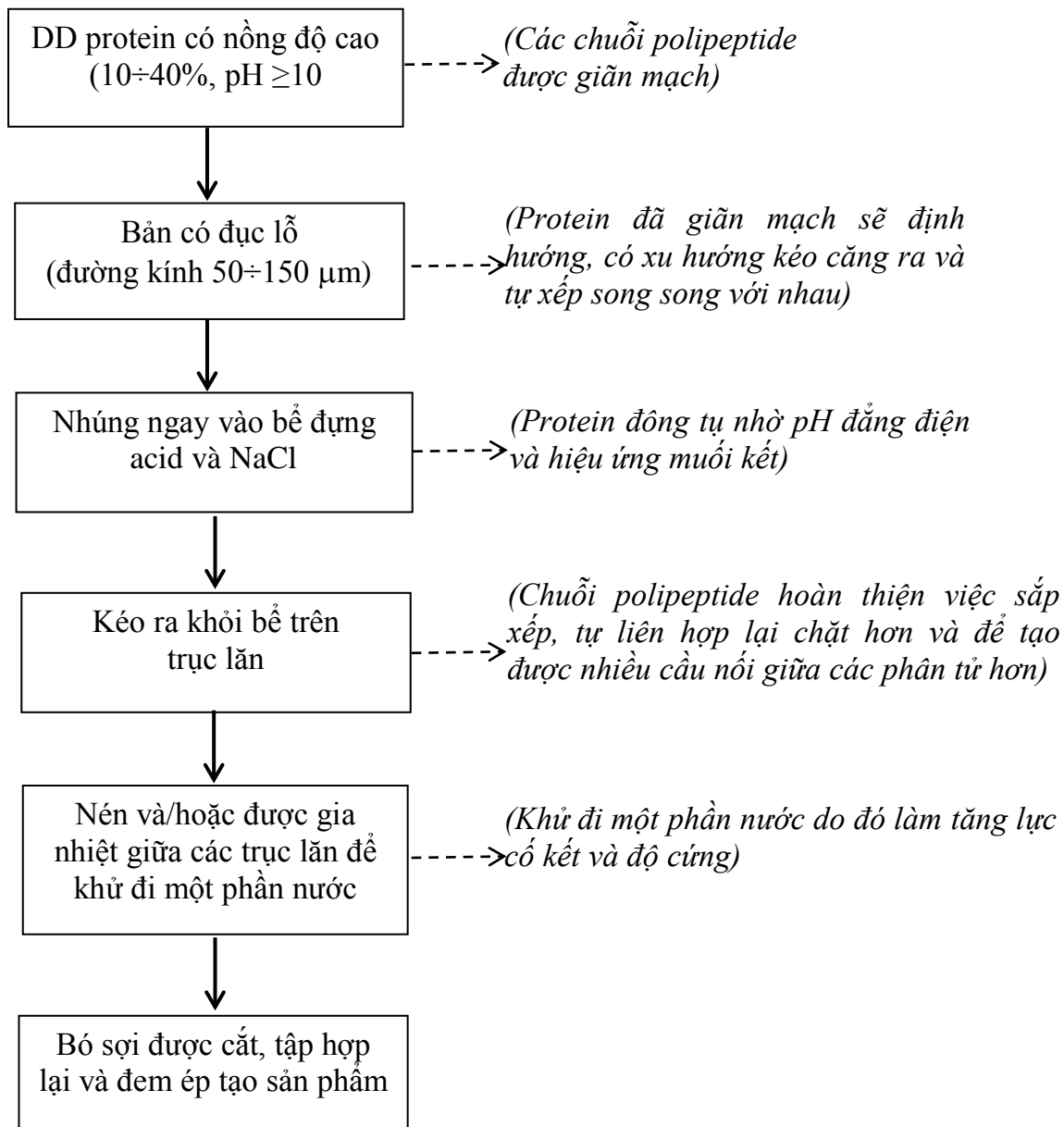
(2) Cho dịch đã chuẩn bị qua một bản có đục lỗ với đường kính lỗ 50÷150µm. Khi các phân tử protein đã giãn mạch đi qua các lỗ này chúng sẽ định hướng theo chiều của dòng chảy. Các phân tử có xu hướng kéo căng ra và tự xếp song song với nhau.

(3) Các sợi đã hình thành, còn ướt và nhão vừa đi ra khỏi khuôn kéo được nhúng ngay vào một bể đựng acid và natri clorua để protein được đông tụ lại nhờ pH đẳng điện và nhờ hiệu ứng muối kết. Vì đã có sự định hướng song song và sự vuốt thẳng mạch, các phân tử protein của từng sợi sẽ tương tác với nhau bằng cầu hydro và cầu disulfide để hình thành một sợi protein ngậm nước.

(4) Các sợi protein đã đông tụ được kéo ra khỏi bể trên trực lăn. Tốc độ quay của trực lăn phải như thế nào để các sợi được vuốt ra và để chuỗi polipeptide hoàn thiện việc sắp xếp, tự liên hợp lại chặt hơn và để tạo được nhiều cầu nối giữa các phân tử hơn. Sự kết tinh từng phần này sẽ làm tăng độ bền cơ học và sự gắn bó các sợi với nhau nhưng cũng có thể làm giảm khả năng giữ nước của chúng.

(5) Các sợi tiếp đó được nén và/hoặc được gia nhiệt giữa các trục lăn để khử đi một phần nước do đó làm tăng lực cố kết và độ cứng. Các tác nhân nối kết như gelatin, lòng trắng trứng, gluten hoặc các polysaccharide tạo gel có thể được thêm vào trước khi gia nhiệt. Cũng có thể thêm các phụ gia thực phẩm khác như chất thơm hoặc lipid. Các bó sợi được cắt, tập hợp lại và đem ép sẽ cho ta những sản phẩm tương tự dăm

bông gần giống với thịt gia cầm hoặc thịt cá.



Hình 2.14. Sơ đồ quy trình kỹ thuật tạo sợi protein

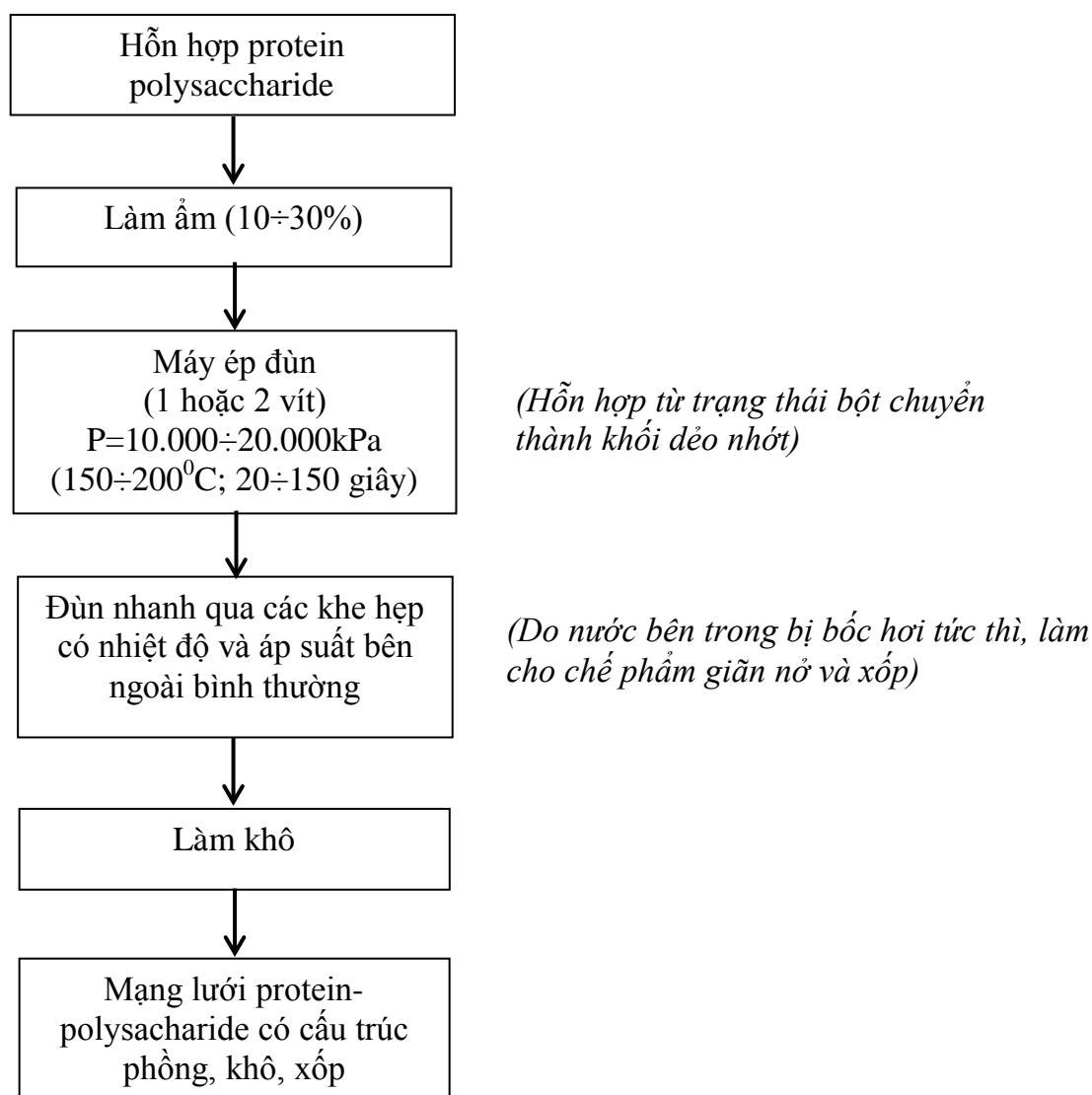
2.5.3. Đùn ép nhiệt dẻo

Hiện nay kỹ thuật hay dùng nhất để tạo hình các thực vật là đùn nhiệt dẻo. Phương pháp này tạo ra các hạt hoặc các mảnh khô có dạng sợi và có lỗ xốp.

Sau khi tái hydrat hoá sản phẩm sẽ có một kết cấu nhuyễn-mịn. Với phương pháp này không cần phải dùng một isolat protein làm nguyên liệu cơ sở mà có thể sử dụng các bột hoặc các dịch đặc protein của đậu phụ (có 45÷75% protein) sẽ rẻ hơn nhiều.

Các casein, gluten có thể được thêm vào hoặc được tạo hình kiểu như thế. Có thể thêm một lượng nhỏ tinh bột hoặc amilose để cải biến kết cấu cuối cùng. Nhưng nếu thêm vào một lượng chất béo lớn hơn 5÷10% thì sẽ gây nhiều bất lợi. Nếu thêm 3% NaCl hoặc CaCl₂ đều có tác dụng làm cứng thêm cấu trúc.

Quy trình kỹ thuật có thể được mô tả trong sơ đồ hình 2.15.



Hình 2.15. Quy trình kỹ thuật đùn nhiệt dẻo

Hỗn hợp protein và polysaccharide đã hydrat hoá đến 10÷30% nước, nhờ một vít vô tận đưa vào xilanh, và cùng một lúc hỗn hợp phải chịu một áp suất cao (10.000÷20.000 KP), ở nhiệt độ cao và cường độ lực cắt lớn. Trong thời gian từ 20 đến 150s được đưa lên 150÷200⁰C và đi qua từ trạng thái bụi đến thể đặc nhão.

Sau khi đùn nhanh qua một khuôn kéo hẹp thì trở lại áp suất khí quyển, nước bên trong lúc này bị bốc hơi tức thời tạo ra các bọt hơi, rồi các bọt này tự giãn nở ra. Sau khi làm lạnh và rắn lại khung protein-polysaccharide có cấu trúc khô và rất phồng. Quan sát dưới kính hiển vi người ta thấy sản phẩm có kết cấu bọt và các sợi được định hướng theo phương của dòng chảy. Sau khi tái hydrat hoá trong nước khoảng 60⁰C, sản phẩm xốp này sẽ hấp thụ một lượng nước bằng 2÷4 lần trọng lượng và cho một cấu trúc sợi xốp, hơi đàn hồi và có độ nhuyễn khá giống với thịt. Cấu trúc này bền khi thanh trùng.

Để tạo được kết cấu tốt, bằng phương pháp đùn nhiệt dẻo. Các protein phải có độ hoà tan ban đầu khá, có khối lượng phân tử cao để trong quá trình đi qua khuôn kéo chúng thu được những tính chất lưu biến thích hợp.

Cũng có thể tạo hình bằng cách cho đông tụ nhiệt trong một máy đùn với protein

có hàm lượng nước trên 60÷80%. Trong điều kiện này các mạng hoặc các gel được tạo ra sẽ ngậm nước nhưng không phồng. Người ta có thể thêm các tác nhân tạo màng lưới như glutaraldehyde để làm tăng độ cứng cho sản phẩm. Kỹ thuật này có thể dùng để tạo hình máu, thịt, cá (đã rút xương bằng phương pháp cơ học) cũng như các thứ phẩm động vật khác.

2.6. Khả năng tạo bột nhào của protein

Tính chất chức năng duy nhất và đặc biệt của protein từ bột mì là khả năng tạo thành một bột nhào có tính cố kết và tính nhớt dẻo sau khi được nhào trộn với nước ở nhiệt độ bình thường. Chính đây là cơ sở của sự biến đổi bột mì thành bột nhào rồi tiếp đó lên men và nướng, để bột nhào chuyển thành bánh mì. Ngoài protein của của gluten, trong bột mì còn chứa tinh bột, pentosane, chất béo phân cực và không phân cực, những protein hòa tan khác... và chúng cũng góp phần tạo nên mạng lưới trong bột nhào và cấu trúc cuối cùng của bánh mì.

Thành phần và kích thước phân tử lớn của gliadin và glutenin giải thích phần lớn đặc tính của gluten. Chúng chứa ít acid amin ion hóa nên ít tan trong nước trung tính. Chúng chứa nhiều glutamine (>33% khối lượng) và nhiều acid amin có chứa gốc OH nên có xu hướng tạo các liên kết hydro và do đó có khả năng hấp thụ nước lớn và tạo ra khối dẻo dính của gluten. Khả năng tạo khối dẻo dính của gluten cũng do trong protein có tỷ lệ các acid amin không phân cực lớn và các phản ứng kỵ nước góp phần tập hợp protein, cố định lipid và glucolipid. Cuối cùng, do chứa nhiều cầu disulfide nên khả năng tập hợp các phân tử và hình thành mạng lưới protein được gia tăng.

Những đặc tính trên của gluten không có ở protein của các loại hạt và thực vật khác, nên từ các loại bột khác không thể tạo được bột nhào cũng như nhận được bánh có cấu trúc rỗng, xốp và bền như từ bột mì.

Trong các thành phần của gluten: glutenin là hợp phần tạo ra độ đàn hồi, lực cố kết và mức độ chịu nhào trộn. Còn gliadin lại làm cho bột nhào có tính chảy, tính kéo dãn và khả năng trương nở làm tăng thể tích của bánh.

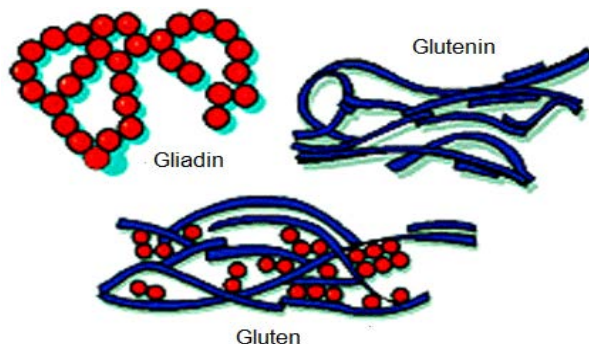
Bột nhào để làm bánh mì thường có thành phần như bảng 2.5.

Bảng 2.5. Thành phần bột nhào làm bánh mì

<i>Thành phần</i>	<i>Số lượng (theo khối lượng bột mì)</i>	<i>Vai trò</i>
Bột mì	100	Nguồn gluten, tinh bột, lipid
Nước	50÷65	Tác nhân hoá dẻo
Natri clorua	2	Tạo vị, làm cứng gluten
Nấm men	2	Lên men để tạo CO ₂
Đường	6	Tạo vị, màu, tác dụng đệm pH
Lipid	4	Cải biến kết cấu
Calci propionat	0,2	Tác nhân chống VSV, bánh mềm
Vitamin	Vết	Tăng giá trị dinh dưỡng

Cơ chế tạo thành bột nhào xảy ra như sau:

- Khi bột mì được thêm nước, natri clorua và nhào trộn, các protein của gluten sẽ hấp thụ nước, định hướng, sắp xếp lại thành hàng và giãn mạch từng phần, nên sẽ phát sinh các tương tác ưa béo và hình thành các cầu disulfide mới (qua phản ứng trao đổi -SH/-S-S-). Một mạng protein ba chiều có tính nhớt đàn hồi được thiết lập dần dần những tiểu phần gluten ban đầu biến thành những màng mỏng bao lấy xung quanh các hạt tinh bột và những hợp phần khác có trong bột mì (hình 2.16). Khối bột trở thành đàn hồi và dễ chảy gọi là bột nhào.



Hình 2.16 . Mạng lưới gluten trong bột nhào sản xuất bánh mì

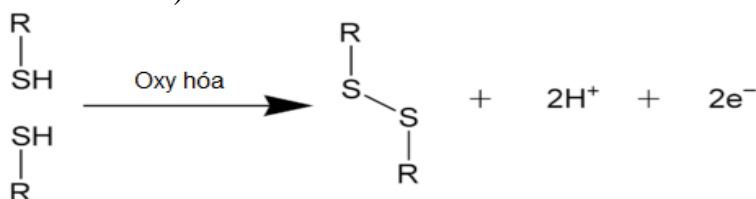
- Glutenin tạo cấu trúc dẻo, đàn hồi, dính chắc và có thể ngăn cản sự giãn nở của bột nhào trong quá trình lên men và do đó giảm độ xốp của bánh sau khi nướng. Gliadin dễ chảy lỏng, giãn nở, làm tăng dung tích của bánh mì, nhưng độ bền cơ học thấp. Do đó, sự cân bằng về hàm lượng glutenin và gliadin trong gluten của bột mì là yếu tố cần thiết để tạo độ nở xốp thích hợp cho bánh.

- Thường loại bột "mạnh", cần phải có thời gian nhào trộn dài để bột nhào thu được có tính cố kết cao. Với loại bột "yếu" nếu cường độ và thời gian nhào quá một mức nào đó, sẽ làm phá huỷ các cầu disulfide và bột nhào sẽ chảy.

- Sau khi trộn nấm men và để trong 2÷3 giờ. Khí CO₂ tạo ra làm cho bột nhào phồng lên dưới dạng những túi khí được bao bằng màng mỏng gluten. Mạng lưới protein đặc trưng này có những tính chất sau:

- + Tính dễ kéo dãn, làm cho màng có thể thay đổi được hình dạng.
- + Tính không thấm khí, làm cho màng giữ lại được các khí CO₂ tạo ra khi lên men và màng trương phồng được.
- + Tính đàn hồi cũng góp phần giữ khí CO₂ và hình thành một cấu trúc xốp cho sản phẩm.
- + Khả năng giữ nước cao do đó làm cho sản phẩm có độ mềm sau khi nướng.

Khi thêm các chất khử sẽ phá huỷ các cầu disulfide do đó làm cho lực cố kết của bột nhào bị giảm xuống. Ngược lại nếu thêm các tác nhân oxy hoá sẽ làm tăng độ cứng và đàn hồi. Đây cũng là chất phụ gia để cải thiện tính chất của bột nhào, đặc biệt là đối với bột yếu (nhiều liên kết -S-H).



Các lipid trung tính và có cực của bột hoặc được thêm vào bột nhào sẽ tương tác với gliadin và glutenin do đó có thể làm yếu hoặc tăng cường mạng gluten. Khi nướng (20÷40 phút trong lò có nhiệt độ 230÷260⁰C) hình như không gây thêm những biến tính quan trọng cho các protein của gluten.

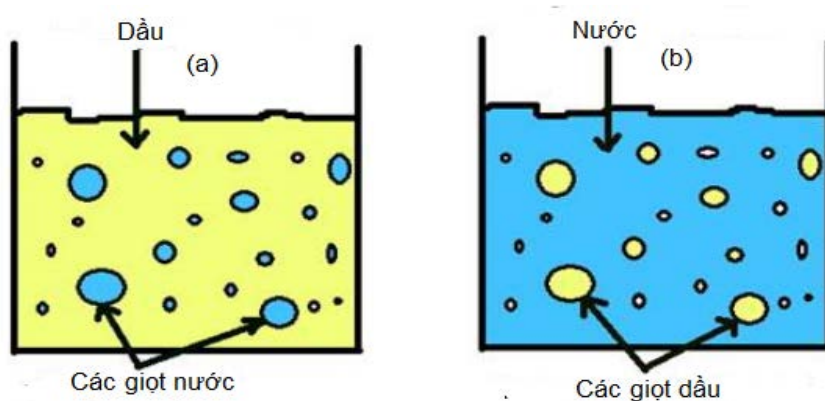
Tuy nhiên protein của gluten có vai trò quan trọng trong quá trình nướng, chúng có khả năng giữ lại nước do đó làm cho ruột bánh có độ mềm (40÷50% nước). Trong thời gian nướng, các protein hoà tan của bột mì (albumin, globulin) đều được biến tính và tập hợp lại, chính sự tạo gel này cũng góp phần hình thành ruột bánh.

2.7. Khả năng tạo nhũ tương của protein

2.7.1. Sự hình thành và phá huỷ nhũ tương

Các nhũ tương là những hệ phân tán của hai chất lỏng không trộn lẫn nhau, mà một trong hai có mặt dưới dạng những giọt nhỏ của pha bị phân tán, còn chất lỏng kia dưới dạng pha phân tán liên tục.

Phần lớn các nhũ tương thực phẩm đều là kiểu dầu trong nước (D/N) hoặc nước trong dầu (N/D) (hình 2.17).



(a) Nhũ tương N/D (Nước trong dầu); (b) Nhũ tương D/N (Dầu trong nước)

Hình 2.17. Một số dạng nhũ tương

Nhiều nhũ tương thực phẩm cũng chứa cả các bọt khí và/hoặc những chất rắn bị phân tán. Một số nhũ tương thực phẩm điển hình như bảng 2.6.

Bảng 2.6. Một số nhũ tương thực phẩm điển hình

Thực phẩm	Kiểu nhũ tương	Tỷ lệ		Chất nhũ hoá và liều lượng
		Dầu Nước	Không khí Dầu + Nước	
Sữa đã đồng hoá (3,5% chất béo)	D/N	0,04	0	Không cần thêm chất nhũ hoá tổng hợp vì đã có protein và phospholipid trong sữa
Mayone (sốt dầu lòng đỏ trứng)	D/N	5,3	0	Lecithin của trứng, đôi khi thêm glyxerylmonostearat là chất làm

Thực phẩm	Kiểu nhũ tương	Tỷ lệ		Chất nhũ hoá và liều lượng
		$\frac{\text{Dầu}}{\text{Nước}}$	Không khí Dầu + Nước	
chứa 80% chất béo)				bền ưa nước với lượng rất ít
Macgarin (80% chất béo)	N/D	#5	0	Lecithin, protein, glyxerylmonostearat, với lượng khoảng 1%
Bơ (50% chất béo)	N/D	#5	Rất ít	Không cần thêm chất nhũ hoá
Kem đá	D/N	0,2	1	Protein, glyceryl, monostearat, tác nhân tạo gel với lượng khoảng 1%

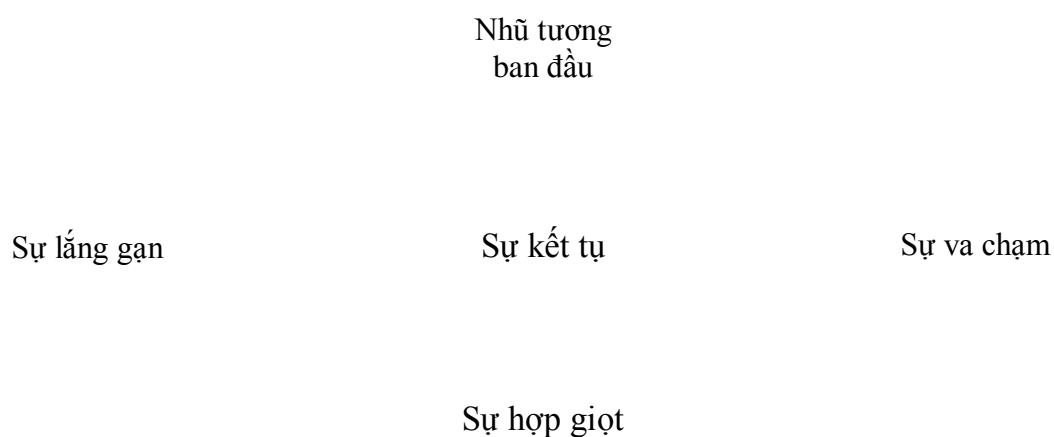
Đường kính của giọt chất lỏng bị phân tán là $0,1 \div 50 \mu\text{m}$. Phần trăm thể tích của pha bị phân tán thay đổi trong khoảng khá rộng. Thể tích cực đại của bị pha phân tán với các giọt hình cầu có kích thước đồng đều và tiếp xúc sít với nhau bằng 74,1% thể tích toàn bộ. Tỷ lệ này cao hơn nếu các giọt có cùng kích thước nhưng không phải hình cầu mà bị biến dạng do chèn ép nhau.

Mọi chất lỏng bị phân chia đều có xu hướng giảm càng nhiều càng tốt bề mặt tiếp xúc của nó với không khí hoặc với một chất lỏng khác không trộn lẫn được nên việc tạo ra một bề mặt liên pha quan trọng sẽ đòi hỏi cung cấp một năng lượng ΔE_s tỷ lệ với diện tích ΔA và sức căng bề mặt liên pha γ

$$\Delta E_s = \Delta A \cdot \gamma$$

Để cung cấp năng lượng này người ta thường dùng các thiết bị trộn nhanh, máy đồng hoá hoặc các hệ thống siêu âm.

* Các hệ nhũ tương là hệ không bền nhiệt động (hình 2.18) do các hiện tượng chủ yếu như sau :



Hình 2.18. Hiện tượng không bền của nhũ tương

- Sự nổi lên hoặc lắng xuống của các giọt lỏng do lực trọng trường (lắng chậm khi kích thước giọt nhỏ, hệ số trọng lượng riêng hai pha bé, độ nhớt pha phân tán cao). Hiện tượng này sẽ giảm khi đường kính các giọt nhỏ và độ nhớt pha liên tục cao.

- Sự kết tụ các giọt lỏng do sự giảm đột xuất các điện tích nên kéo theo làm giảm các lực đẩy tĩnh điện giữa các giọt, thường xảy ra khi thay đổi pH và/hoặc lực ion. Các giọt dính nhau không trật tự, nhưng giữa chúng vẫn có sự phân cách bởi một lớp mỏng pha liên tục. Sự kết tụ làm tăng kích thước biểu kiến của các giọt do đó làm tăng tốc độ lắng.

- Sự hợp giọt hay sự chảy của một giọt lỏng này vào giọt lỏng khác, một cách tự phát sẽ làm tăng dần kích thước của các giọt, và cuối cùng dẫn đến phân chia hai pha thành hai lớp ngăn cách nhau bằng một bề mặt phân chia phẳng và diện tích sẽ cực tiểu. Sự sa lắng, sự kết tụ và các va chạm do chuyển động Brown, hoặc chuyển động khuấy khác sẽ làm cho các giọt gần lại nhau và thường đến trước sự hợp giọt.

** Các phương pháp làm bền nhũ tương*

- Tạo hệ các giọt lỏng phân tán có kích thước các giọt nhỏ và đồng đều, bằng cách khuấy mạnh, hoặc đồng hoá (trường hợp các cầu béo của sữa, khi qua lỗ hẹp dưới áp suất $150 \div 250 \text{ KG/cm}^2$ bị giảm kích thước đi 1/5), và có một lượng thích hợp tác nhân hoạt động bề mặt, sẽ làm cho đường kính các giọt nhỏ

- Tạo độ nhớt của các pha liên tục cao, thì sẽ làm chậm sự lắng gạn, chống lại sự kết tụ.

- Tạo các điện tích cùng dấu trên bề mặt các giọt phân tán (do hiện tượng ion hóa hoặc hấp phụ các ion), các lực đẩy tĩnh điện sẽ chống lại lực hút giữa các giọt lỏng.

- Tạo một lớp bề mặt liên pha bền có khả năng chống lại một cách cơ học sự hợp giọt (chẳng hạn màng protein).

- Làm giảm sức căng bề mặt liên pha, bằng cách thêm vào hệ các tác nhân hoạt động bề mặt.

** Các tác nhân nhũ hoá thường được dùng để làm bền nhũ tương :*

- Các chất điện ly vô cơ để cung cấp điện tích cho các giọt.

- Các phân tử chất hoạt động bề mặt có cấu trúc lưỡng cực.

- Các chất cao phân tử hoà tan được trong pha liên tục hoặc để làm tăng độ nhớt của pha này (như các polysaccharide có tác dụng làm đặc) hoặc để được hấp thụ vào bề mặt liên pha (như protein).

- Các chất không hoà tan có mức độ phân chia rất nhỏ, khi được hấp thụ vào bề mặt liên pha sẽ tạo ra vật chắn chống lại hiện tượng hợp giọt.

2.7.2. Vai trò làm bền nhũ tương của protein

Nhiều sản phẩm thực phẩm là những nhũ tương như sữa, kem, kem đá, bơ, phomat nóng chảy, lòng đỏ trứng, thịt băm nhỏ để làm xúc xích. Trong đó các hợp phần protein của chúng thường có tác dụng làm bền hệ thống keo này.

Đối với sữa, màng của các cầu béo đóng vai trò chất nhũ hoá tự nhiên và bảo vệ các cầu béo chống lại sự hợp giọt. Màng này được cấu tạo từ các lớp triglixerit, phospholipid, lipoprotein không tan và protein hoà tan được hấp thụ kế tiếp nhau.

Trong sữa tươi lớp protein hoà tan là immunoglobulin. Nếu sữa chưa được đồng hoá thì sẽ xảy ra sự lắng gạn các cầu béo và sẽ hình thành kem. Khi đồng hoá độ bền của nhũ tương tăng lên do làm giảm kích thước của cầu béo và cũng do các siêu micelle casein được tân tạo ra sẽ thay chỗ các immunoglobulin và được hấp thụ vào trên các cầu béo.

Các protein được hấp thụ vào bề mặt liên pha giữa các giọt dầu bị phân tán và pha nước liên tục, sẽ tạo những tính chất cơ lý như độ dày, độ đàn hồi, độ cứng, có tác dụng chống lại sự hợp giọt.

Sự ion hoá các acid amin mạch bên của protein cũng sẽ tạo ra lực đẩy tĩnh điện làm cho độ bền của nhũ tương tăng lên.

Protein là những chất làm bền của nhũ tương dầu/nước. Có thể do bản chất háo nước của đa số protein nên khi được hấp thụ thì phần lớn nhất của phân tử sẽ nằm về phía "nước" của liên pha. Tuy nhiên, protein ít có khả năng làm bền hệ nhũ tương nước/dầu, nguyên nhân có thể do phần lớn protein có bản chất ưa nước và do đó chúng bị hấp phụ ở pha nước gần bề mặt phân chia.

Đặc tính quan trọng nhất của protein hòa tan đối với tính chất nhũ hóa của nó là khả năng protein khuếch tán đến bề mặt phân chia dầu nước và bị hấp phụ ở đó. Khả năng này phụ thuộc vào nhiệt độ, khối lượng của phân tử protein.

2.7.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự nhũ hoá

Độ hoà tan của protein: Các protein có độ hoà tan tốt thường có khả năng nhũ hoá cao, độ bền của nhũ tương tốt. Các protein không hoà tan chỉ góp phần rất nhỏ vào quá trình nhũ hoá. Các tiểu phần protein rắn có thể đóng vai trò chất ổn định các nhũ tương đã được tạo thành (do tăng độ nhớt của pha phân tán).

Độ pH có ảnh hưởng đến tính chất nhũ hoá của protein. Một số protein ở điểm đẳng điện ít hoà tan do đó sẽ làm giảm khả năng làm bền nhũ tương của chúng.

Sự gia nhiệt bình thường sẽ làm giảm độ nhớt và độ cứng của màng protein đã được hấp thụ ở bề mặt liên pha do đó làm giảm độ bền của nhũ tương. Tuy nhiên, gia nhiệt cũng giúp tạo cấu trúc gel của một màng protein ở bề mặt liên pha làm cho nước được giữ tốt, lại làm tăng độ nhớt bề mặt và độ cứng của chúng, vì thế sẽ làm bền nhũ tương. Thực tế, sự tạo gel của protein miofibrin sẽ góp phần làm cho các nhũ tương thịt kiểu xúc xích bền với nhiệt, là do khả năng giữ nước, giữ béo và lực cố kết lớn hơn.

Khi thêm chất hoạt động bề mặt có kích thước phân tử thấp sẽ không có lợi cho độ bền của nhũ tương vốn đã được làm bền bởi protein. Vì các chất hoạt động bề mặt kiểu này sẽ làm giảm độ cứng của màng protein và làm giảm các lực đang giữ protein ở bề mặt liên pha.

Tốc độ khuếch tán của một số protein từ trong lòng pha nước đến bề mặt liên pha có thể bị yếu đi là do nồng độ của chúng trong pha nước đã bị giảm thấp (do protein bị hấp thụ vào trên giọt dầu). Vì vậy để tạo được một màng có bề dày và có các tính chất lưu biến mong muốn thì nồng độ protein ban đầu phải cao. Thực tế, người ta thấy nồng độ protein phải từ 0,5÷5% để nồng độ của nó ở bề mặt liên pha có từ 0,5÷20 mg/m².

2.8. Khả năng tạo bọt của protein

2.8.1. Khái quát chung về bọt thực phẩm

Các bọt thực phẩm là những hệ phân tán của các bọt khí trong một pha liên tục là lỏng hoặc bán rắn có chứa một chất hoạt động bề mặt hoà tan. Trong nhiều trường hợp

khí là không khí (thường là khí carbonic) và pha liên tục là một dung dịch hoặc một huyền phù nước chứa protein.

Các loại bánh bông, một số bánh ngọt, lòng trắng trứng đánh dậy bột, kem đá, bột bia và ruột bánh mì là những loại bột thực phẩm với kết cấu rất khác nhau. Một số bột thực phẩm là những hệ thống keo rất phức tạp. Chẳng hạn như kem đá thường chứa một nhũ tương, một huyền phù các tinh thể đá phân tán, một gel polysaccharide, một dung dịch đường và protein đậm đặc và các bọt không khí.

Các bọt khí thường chứa khí mà áp suất lớn hơn áp suất ngoài nhưng ép sát vào nhau nên các bọt bóng có hình đa diện. Màng lỏng bao quanh bọt rất mỏng, chỉ dày khoảng chiều dài λ của ánh sáng nhìn thấy. Bề mặt liên pha khí lỏng có thể đạt đến 1m^2 cho 1 ml chất lỏng. Để tạo ra được bề mặt liên pha này, đòi hỏi phải có năng lượng cơ học. Vì hệ có năng lượng dư bề mặt nên các bọt bóng tác động lẫn nhau có thể gây nên những chỗ nứt vỡ cục bộ.

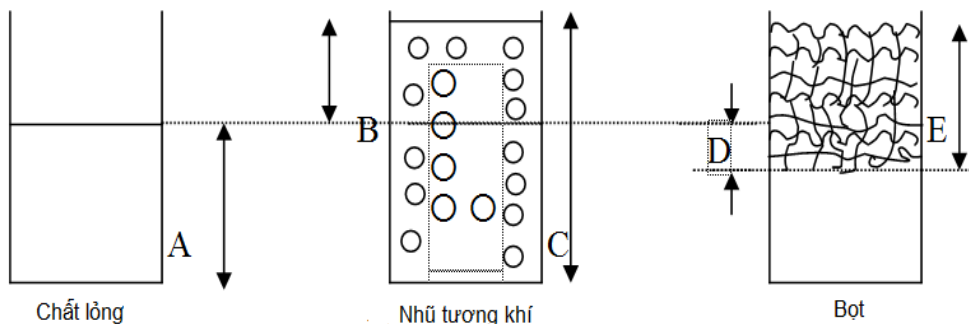
Muốn tạo bọt bền nghĩa là muốn cho bề mặt liên pha chống lại được hiện tượng hợp bọt, người ta phải đưa vào hệ những chất bảo vệ gọi là những chất sinh bọt. Những chất này có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt liên pha và tạo nên một vật chắn bảo vệ có tính đàn hồi giữa các bọt khí.

Một số protein có khả năng tạo ra một màng mỏng bảo vệ khi được hấp thụ vào bề mặt liên pha khí/lỏng. Trong trường hợp này, vách giữa hai bọt kề nhau được cấu tạo từ hai màng mỏng protein ngăn cách nhau bằng một lớp chất lỏng.

Kích thước các bóng bọt của một bột thực phẩm có thể có đường kính từ $1\mu\text{m}$ đến hàng cm phụ thuộc vào sức căng bề mặt, độ nhớt của chất lỏng, sự cung cấp thêm năng lượng v.v...

2.8.2. Sự hình thành bọt

* Có thể tạo bọt bằng cách chuyển các bọt của một khí qua một vật rắn có lỗ vào trong một dung dịch nước của protein có nồng độ khoảng 0,01 - 2% P/V (hình 2.19).



Hình 2.19. Sơ đồ biểu diễn sự hình thành bọt

Ghi chú :

A - Thể tích chất lỏng; B - Thể tích của khí tham gia; C - Tổng thể tích của hệ phân tán; D - Thể tích chất lỏng trong bọt ($D = E - B$); E - Thể tích của bọt.

Thể tích của bọt được định nghĩa bằng : $100 \times E/A$.

Khả năng giãn nở được tính : $100 \times (B/A) = 100 \times (C - A)/A$

Năng suất bọt được tính : $100 \times (B/D)$

Thể tích của phân khí trong bọt được tính : $100 \times (B/E)$

Các "nhũ tương khí" đầu tiên sẽ bị phá huỷ rồi tiếp đến một lớp bọt thực ở trên cùng tự tách ra. Lớp này là thể tích lớn của pha bị phân tán, gồm các bóng bọt bị biến dạng thành những cấu trúc đa diện do sức nén. Nếu đưa vào một lượng khí rất lớn thì chất lỏng có thể hoàn toàn chuyển thành bọt. Có thể thu được một thể tích bọt rất lớn ngay cả khi đi từ dung dịch protein loãng.

* Cũng có thể tạo ra bọt bằng cách khuấy mạnh một dung dịch nước của protein khi có mặt một lượng khí rất nhiều. Sự khuấy mạnh trong nhiều trường hợp là phương pháp thích hợp để tạo bọt cho các sản phẩm thực phẩm. So với phương pháp sục bọt thì khuấy mạnh sử dụng lực cơ học (nhất là lực cắt) mạnh hơn nên sự phân tán bọt đồng đều hơn. Các lực cơ học tác động đồng thời đến sự hợp giọt và sự tạo ra bóng bọt và cũng ngăn cản sự hấp thụ của protein vào bề mặt liên pha do đó nhu cầu protein lớn hơn (nồng độ từ 1 đến 40% P/V) ở phương pháp này thể tích không khí trộn vào là tối đa do đó sự tăng thể tích là từ 300 đến 2000%.

* Có thể tạo bọt bằng cách hạ thấp bất thành linh áp suất của một dung dịch đã được nén thích hợp. Chẳng hạn khi làm kem đánh dầy bọt, khí được cấp từ một bơm sục khí.

Để hình thành bọt bao gồm sự khuếch tán các protein hoà tan đến bề mặt liên pha (không khí/nước), chúng phải tự giãn mạch tự tập trung và tự trải ra một cách nhanh chóng để làm giảm sức căng bề mặt liên pha.

2.8.3. Độ bền của bọt

** Các hiện tượng làm cho bọt không bền*

- Sự rút chất lỏng (hay sự chảy chất lỏng) của vách (màng lỏng) do trọng lực, do hiệu số áp suất và (hoặc) do sự bốc hơi. Trong các hệ bọt mật độ thấp, các bọt khí có xu hướng ép mạnh lẫn nhau làm tăng sự chảy của màng chất lỏng. Sự chảy sẽ giảm khi pha lỏng có độ nhớt cao và độ nhớt của màng protein bị hấp phụ tăng. Độ nhớt này phụ thuộc vào cường độ của các phản ứng protein-protein và protein-nước.

- Sự khuếch tán khí từ các bọt khí có kích thước nhỏ sang các bọt khí có kích thước lớn hơn. Sự khuếch tán xảy ra do sự hòa tan khí trong pha nước.

- Sự phá huỷ của vách lỏng ngăn cách các bọt khí, đưa đến sự hợp nhất, làm tăng kích thước của bọt khí và dẫn đến phá vỡ hệ bọt. Thường thì có một sự phụ thuộc lẫn nhau giữa sự rút chất lỏng và sự phá huỷ vì sẽ làm tăng và sẽ làm giảm độ dày và độ bền của vách lỏng. Nếu các màng mỏng protein được hấp thụ có độ dày và độ đàn hồi thì sẽ chịu được sự phá huỷ.

** Ba nhân tố quan trọng nhất có tác dụng làm cho bọt bền là :*

- Có sức căng bề mặt liên pha yếu;
- Có độ nhớt của pha lỏng cao;
- Có màng mỏng protein được hấp thụ bền và đàn hồi.

Để có một bọt bền thì màng protein tạo thành xung quanh mỗi bọt khí phải dày, cố kết, đàn hồi, liên tục và không thấm khí. Các protein hình cầu có khối lượng phân tử cao và khó bị giãn mạch ở bề mặt sẽ tạo được những màng hấp thụ dày do đó làm cho bọt rất bền. Có thể tạo ra được các màng mỏng bền như thế thì nhiều lớp protein đã bị giãn mạch từng phần trước tiên phải tự liên hợp lại với nhau ở bề mặt liên pha bằng các tương tác ưa béo và có thể bằng cả liên kết hydro và liên kết tĩnh điện.

Để các protein làm bền được bột tốt, thì các protein phải có khả năng di chuyển từ vùng có sức căng bề mặt liên pha yếu đến vùng có sức căng bề mặt cao, kéo theo các phân tử nước và tái thiết lập được độ dày ban đầu của vách.

2.8.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến việc hình thành và ổn định bột

Độ hoà tan của protein: protein có độ hoà tan cao sẽ cho năng suất tạo bột tốt và độ bền của bột cao, song các tiểu phần protein không hoà tan (như các protein của tơ cơ, các micelle và các protein khác ở điểm đẳng nhiệt) dường như cũng có tác dụng làm bền bột do khả năng làm tăng độ nhớt bề mặt của chúng.

Độ pH: ở pH đẳng điện của protein độ giãn nở không cao lắm nhưng độ bền của bột lại khá tốt (đó là trường hợp của globin ở pH=5÷6, của gluten ở pH=6,5÷7,5) là do ở pI các lực hút tĩnh điện giữa các phân tử sẽ làm tăng độ dày và độ cứng của màng mỏng protein ở bề mặt liên pha không khí/nước. Song với một số protein độ bền của bột tăng lên khi pH cực đại có lẽ là do sự tăng độ nhớt. Lòng trắng trứng có khả năng tạo bột tốt ở pH tự nhiên (pH=8÷9) cũng như ở pH đẳng nhiệt của nó (pH=4÷5). Phần lớn các bột thực phẩm được tạo ra ở những pH khác với pI của các hợp phần protein của chúng.

Các muối: cũng có thể ảnh hưởng đến độ hoà tan, độ nhớt, độ giãn mạch, và khả năng tập hợp của protein do đó mà làm thay đổi tính chất tạo bột, NaCl thường làm tăng độ giãn nở và làm giảm độ bền của bột, có lẽ là do nó làm giảm độ nhớt của dung dịch protein. Các ion Ca^{2+} cũng làm tăng độ bền do chúng có khả năng tạo ra các cầu nối giữa các nhóm carboxyl của protein.

Các đường: saccharose và các đường khác thường làm giảm giãn nở của bột, nhưng lại làm bột có độ bền tốt hơn vì chúng có khả năng làm tăng độ nhớt chung của bột (khi làm các thực phẩm có bột người ta thường thêm đường vào giai đoạn cuối khi sự giãn nở của bột đã xảy ra xong). Các glucoprotein của lòng trắng trứng (ovomucin, ovalbumin) cũng có tác dụng làm bền bột vì chúng có khả năng hấp thụ và giữ nước trong các vách. Lipid bị nhiễm vào dù ở nồng độ nhỏ (gần 0,1%) cũng sẽ làm xấu nghiêm trọng các tính chất tạo bột của protein.

Nồng độ protein: khi tăng nồng độ protein trong một khoảng rộng (đến 10%) người ta nhận thấy bột tăng độ bền nhiều hơn là tăng thể tích, và có thể đạt tới sự giãn nở cực đại khi nồng độ protein trong pha lỏng ban đầu là vào khoảng từ 2÷8% (P/V). Ở nồng độ này sẽ có một độ nhớt thích hợp và chiều dày của màng mỏng được hấp thụ cũng thích hợp. Sự "lão hoá" các dung dịch protein trước khi tạo bột thường rất có lợi cho độ bền của bột, có thể là do sự gia tăng các tương tác protein-protein nên các màng mỏng protein tạo thành sẽ dày hơn.

Thời gian và cường độ khuấy: để tạo được bột vừa ý, thì thời gian và cường độ khuấy có tác dụng đến độ giãn mạch và độ hấp thụ thích hợp của protein. Song khi khuấy mạnh quá sẽ làm giảm sự giãn nở và độ bền của bột. Đặc biệt với lòng trắng trứng thường nhạy với sự khuấy quá thừa. Nếu thời gian khuấy lòng trắng trứng hoặc ovalbumin dài quá 6÷8 phút sẽ gây ra hiện tượng tập hợp và đông tụ protein từng phần ở bề mặt liên pha không khí/nước. Các phân protein không được hoà tan này sẽ không được hấp thụ trực tiếp vào do đó độ nhớt của vách lỏng không đủ để tạo cho bột một độ bền tốt.

Xử lý nhiệt: nếu xử lý nhiệt vừa phải trước khi hình thành bột sẽ cải tiến các tính chất tạo bột của protein đậu tương (gia nhiệt 70÷80°C), protein lactoserum (40÷60°C),

lòng trắng trứng. Các xử lý nhiệt này sẽ làm tăng độ giãn nở nhưng có thể làm giảm độ bền. Nếu gia nhiệt cao quá sẽ làm xấu khả năng tạo bọt của protein. Khi đun nóng bọt sẽ làm không khí trương nở, giảm độ nhớt, phá hủy các bóng bọt và chọc vỡ mạng lưới, trừ khi do khả năng tạo gel của protein đã thiết lập được một màng cứng đủ để làm bền bọt. Các bọt tạo ra từ lòng trắng trứng thường giữ được cấu trúc của chúng trong quá trình gia nhiệt, trong khi đó các bọt từ lactoserum lại ít bền với nhiệt hơn.

2.8.5. Vai trò của protein trong các thực phẩm có kết cấu bọt

Protein là chất tạo bọt và làm bền bọt. Sự hình thành hệ bọt liên quan đến sự khuếch tán các protein đến bề mặt phân chia pha không khí/nước. Ở đó chúng cần duỗi ra, tập trung lại và trải dài ra một cách tức thời để làm giảm sức căng bề mặt phân chia. Các phân tử có khối lượng thấp, nghèo cấu trúc bậc 2, 3 sẽ tác dụng một cách hiệu quả như một chất hoạt động bề mặt. Sự hấp phụ của protein lên bọt được thực hiện qua các vùng kỵ nước.

Để bọt protein bền, màng tạo thành xung quanh mỗi bọt khí phải dày, có độ dính, dẻo, đàn hồi, liên tục và không thấm khí. Trong trường hợp này, không phải các phân đoạn protein nhỏ linh động mà ngược lại dường như các protein hình cầu có khối lượng phân tử lớn và khó duỗi mạch lại có khả năng này.

Trong thực tế, để tạo thành các màng bền thì nhiều lớp mỏng protein đã bị duỗi mạch từng phần trước tiên phải tự liên kết lại với nhau qua các liên kết kỵ nước, liên kết hydro và liên kết tĩnh điện. Mặt khác, protein cần được hấp phụ mạnh ở bề mặt phân chia không khí/nước bằng các mối liên kết trung gian kỵ nước để tránh hiện tượng “giải hấp phụ” và làm mất lớp chất lỏng do chảy. Tính mềm dẻo và linh động đầy đủ của phân tử protein là cần thiết để chống lại các lực làm biến dạng, làm nở bề mặt phân chia pha, làm mỏng các màng mỏng. Làm nở rộng bề mặt phân chia gây nên sự giảm nồng độ các phân tử bị hấp phụ và làm tăng sức căng bề mặt.

Protein đối với hệ bọt có độ bền tốt cần có khả năng dịch chuyển từ vùng có sức căng bề mặt phân chia thấp đến vùng có sức căng bề mặt phân chia cao và kéo theo cùng với chúng là các phân tử nước nắm sát cạnh và tái tạo lại chiều dày ban đầu của các màng mỏng. Cuối cùng, các góc ngoại phân cực của màng protein sẽ cố định nước của các màng mỏng và hạn chế hiện tượng chảy.

Các protein có khả năng tạo bọt tốt là lòng trắng trứng, globin và hemoglobin, gelatin, các protein của lactoserum, các micelle casein, casein β , các protein của lúa mì, các protein của đậu tương và một số dịch thủy phân của protein.

Trong các thực phẩm có kết cấu bọt việc làm bền các bọt là do protein. Chẳng hạn, ở lòng trắng trứng đánh dậy bọt, các bọt được ổn định là nhờ pha liên tục bị đông tụ:

- Các protein của lòng trắng trứng được hấp thụ vào bề mặt liên pha khí/nước bị đông tụ do "đánh khuấy" hoặc do gia nhiệt sẽ tạo ra màng cứng làm cho bọt được bền. Ở bánh mì, khi nướng các protein của gluten bị đông tụ tạo thành chắc do đó bảo vệ được bọt.

- Trong kem đá là một hệ thống vừa nhũ tương vừa bọt, thành phần thường có sữa, kem, đường, chất thơm và một lượng chất làm bền không quá 1%. Hỗn hợp được thanh trùng trong 25÷30 phút ở nhiệt độ 65÷82⁰C, để vài giờ ở nhiệt độ 4⁰C. Khi đó các chất béo đóng rắn làm cho kem có kết cấu khô, tác nhân làm bền sẽ tạo gel với pha

nước làm tăng độ nhớt của hỗn hợp do đó sẽ ngăn cản hoặc làm giảm sự tạo thành các tinh thể đường và tinh thể đá. Đánh khuấy thêm để tránh tạo ra tinh thể đá to. Làm lạnh nhanh đến nhiệt độ -6°C . Đánh khuấy với không khí để tạo bọt, tạo độ giãn nở và tăng thể tích, sau đó để kem ở nhiệt độ không quá -18°C . Trong trường hợp này bọt bền là do màng protein tạo gel và đông lại.

Hiện tượng kem bị "vỡ" rất nhanh khi tan chảy là do màng protein bao quanh mỗi bọt khí quá mềm nên không khí từ các bọt thoát ra.

Protein đậu tương được coi là một trong số các chất tạo bọt thực phẩm, khả năng tạo bọt của protein đậu tương rất khác nhau, và tăng đáng kể khi có sự thủy phân hạn chế, độ bền của bọt protein chưa biến tính cao hơn độ bền bọt của concentrat protein và isolat protein.

2.9. Khả năng cố định các chất thơm của protein và việc giữ mùi cho thực phẩm

Một số chế phẩm protein cũng như một số thực phẩm giàu protein tuy có giá trị dinh dưỡng và giá trị thực phẩm cao, song vẫn có những mùi không hấp dẫn. Thường các hợp chất aldehyd, ceton rượu, phenol, acid béo bị oxy hoá có thể tạo ra mùi khét, mùi đậu cũng như các vị đắng, vị thô.

Các hợp chất này thường liên kết với protein và những hợp phần khác của thực phẩm. Chúng chỉ được giải phóng ra mà ta có thể cảm thụ được sau khi nấu hoặc nhai nhuyễn. Một số được liên kết vững đến nỗi khi trích ly bằng hơi nóng hoặc bằng dung môi cũng không thể loại bỏ được. Người ta ứng dụng tính chất này của protein để làm vai trò của chất định hương.

2.9.1. Sự tương tác giữa chất bay hơi và protein

Mùi thơm của một thực phẩm thường do các hợp chất bay hơi có nồng độ rất thấp nằm ở gần bề mặt. Việc cố định hương thơm có thể gồm sự hấp phụ ở bề mặt thực phẩm hoặc xâm nhập vào bên trong thực phẩm bằng khuếch tán. Có hai kiểu hấp phụ trên chất rắn:

- Hấp phụ lý học có tính thuận nghịch do các tương tác Vander Waals.
- Hấp phụ hoá học do liên kết đồng hoá trị hoặc liên kết tĩnh điện.

Việc cố định chất thơm bằng hấp thụ ngoài các kiểu tương tác trên còn có các tương tác hydro và tương tác ưa béo tham gia. Các hợp chất có cực như các rượu thì được liên kết bằng cầu hydro còn các hợp chất bay hơi có khối lượng phân tử thấp thì tương tác kỵ nước với các gốc acid amin không cực của protein.

Trong một số trường hợp, các hợp chất bay hơi sẽ dính vào protein bằng các liên kết đồng hoá trị và quá trình là bất thuận nghịch.

Ví dụ như: Gắn aldehyd và ceton vào nhóm amin, hoặc gắn nhóm amin vào nhóm carboxyl.

Việc gắn bất thuận nghịch sẽ dễ dàng hơn trong trường hợp chất bay hơi có khối lượng phân tử cao. Chẳng hạn như: protein của đậu tương có thể cố định bất thuận nghịch được 10% octanol và 50% 2-dodecanol khi cả hai chất có cùng nồng độ. Kiểu cố định bất thuận nghịch như thế thường có thể làm mất mùi thơm của các hợp chất bay hơi ban đầu.

Quá trình cố định các hợp chất bay hơi bởi protein chỉ có thể xảy ra khi các

"vùng dễ cố định" đều "sẵn sàng" nghĩa là khi các vùng này chưa tham gia các tương tác protein - protein hoặc các tương tác khác.

2.9.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình cố định chất thơm

Nước thường làm tăng sự cố định các hợp chất bay hơi phân cực, do tăng độ linh động của các hợp chất này và tạo cho chúng khả năng tiếp xúc với các trung tâm hấp phụ dễ dàng hơn. Tuy nhiên, nước gần như không ảnh hưởng đến sự cố định các hợp chất bay hơi không phân cực.

Trong môi trường hydrat hóa mạnh hoặc trong các dung dịch, khả năng các gốc acid amin phân cực hay không phân cực cố định các chất bay hơi bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố. Casein cố định các hợp chất carbonyl, alcohol, ester ở pH trung tính và kiềm tốt hơn ở pH acid. Các ion Cl^- , SO_4^{2-} ở nồng độ thấp làm bền cấu trúc tự nhiên của protein hình cầu, nhưng nồng độ cao có thể làm thay đổi cấu trúc của nước, làm yếu các liên kết kỵ nước do đó gây duỗi mạch protein, kết quả là làm cho sự liên kết của hợp chất carbonyl với protein được tốt hơn.

Các hoá chất có xu hướng phân ly protein hoặc khử các cầu disulfide đều làm cho quá trình cố định các hợp chất bay hơi tốt hơn.

Thủy phân mạnh protein làm giảm khả năng cố định các hợp chất bay hơi. Chẳng hạn như 1kg protein đậu tương có thể cố định được 6,7 mg 1-hexanal, sau khi bị thủy phân bởi protease acid tính nguồn vi khuẩn, lượng hexanal mà protein có thể liên kết được chỉ là 1mg. Vậy sự thủy phân protein có thể có ích để làm giảm mùi đậu của protein đậu tương. Việc biến đổi 1-hexanal đã được liên kết thành acid caproic bởi một aldehyd dehydrogenase cũng có tác dụng làm giảm mùi "xấu" này.

Khi biến tính protein bởi nhiệt và ngược lại, sẽ làm tăng sự cố định các hợp chất bay hơi. Chẳng hạn, một dung dịch nước chứa 10% isolat protein đậu tương được gia nhiệt đến 90°C trong thời gian 1 giờ và 24 giờ với sự có mặt của 1-hexanal, sau đó đem sấy thăng hoa. Kết quả là lượng 1-hexanal được liên kết tăng lên 3 và 6 lần so với dung dịch protein không được gia nhiệt.

Các phương pháp khử nước như sấy thăng hoa thường làm giải phóng hơn 50% các chất thơm vốn ban đầu đã liên kết với một protein kiểu như casein. Khả năng giữ các chất thơm bay hơi sẽ tốt nhất khi áp suất hơi của chúng thấp và khi chúng có nồng độ thấp.

Khi có mặt lipid sẽ có tác dụng tốt đối với việc cố định và giữ các hợp chất bay hơi chứa nhóm carbonyl, kể cả những chất mùi sinh ra do sự oxy hoá chất béo.

3. BIẾN HÌNH PROTEIN

Biến hình protein là dùng các biện pháp lý học, hoá học hay enzyme tác động lên protein để thay đổi một phần cấu trúc phân tử do đó các tính chất của nó cũng thay đổi theo, nghĩa là xảy ra sự sắp xếp lại các nhóm mạch bên trong nội tại phân tử protein, các cấu trúc bậc cao bị thay đổi do các liên kết thứ cấp, chủ yếu là liên kết hydro bị phá vỡ, từ đó làm cho protein bị biến đổi tính chất.

Biến hình protein chưa phải là những phương pháp thông dụng trong chế biến thực phẩm, tuy nhiên chúng có vai trò quan trọng bởi:

- Protein thể hiện rất nhiều tính chất chức năng trong thực phẩm, trong đó một số tính chất sẽ được cải thiện tốt hơn nhờ biến tính;

- Sự thiếu hụt về dinh dưỡng tại nhiều nơi trên thế giới đòi hỏi con người phải sử dụng nhiều loại protein mới. Quá trình biến tính sẽ giúp tạo ra nhiều nguồn nguyên liệu mới, đáp ứng những đòi hỏi khắt khe về an toàn thực phẩm, đạt được những yêu cầu về chất lượng cảm quan cũng như giá trị sinh học.

Sự thay đổi các tính chất protein có thể đạt được bằng cách thay đổi thành phần các acid amin, kích thước của phân tử protein, loại bỏ hoặc gắn thêm các gốc chức năng khác,... Biến tính protein bằng phương pháp vật lý hoặc hóa học với mức độ nhẹ thường chỉ làm thay đổi cấu hình (cấu trúc bậc 2, 3 hoặc 4). Nhưng với điều kiện khắc nghiệt hơn như nhiệt độ cao, sử dụng các tác nhân hóa học có nồng độ lớn, có mặt enzyme xúc tác,... cấu trúc bậc 1 của protein có thể bị biến đổi.

Trên quan điểm chế biến thực phẩm, quá trình biến tính protein nhằm đạt được các mục tiêu:

- Hạn chế những phản ứng gây hư hỏng thực phẩm như phản ứng maillard;
- Cải thiện một số tính chất vật lý của protein như cấu trúc, khả năng làm bền bọt, độ hòa tan, tạo bột nhào,...;
- Tăng cường giá trị dinh dưỡng như tăng độ tiêu hóa, vô hoạt các độc tố hoặc các chất phản dinh dưỡng, gắn thêm vào các acid amin thiết yếu;
- Tạo sản phẩm mới, làm cho thực phẩm hợp khẩu vị và hấp dẫn người tiêu dùng.

Dựa vào bản chất của các biện pháp gia công kỹ thuật, người ta có thể phân chia các biện pháp làm biến hình protein như sau:

- Các biện pháp vật lý;
- Các biện pháp hóa học;
- Các biện pháp enzyme.

3.1. Biến hình bằng phương pháp vật lý

3.1.1. Biến hình bằng gia công cơ học

Biện pháp này có tác dụng làm biến đổi các tính chất chức năng của protein

- Các loại bột hay dịch cô đặc protein khi nghiền sẽ tạo ra bề mặt lớn để tăng khả năng hydrat hóa, khả năng hòa tan, khả năng hấp thụ chất béo, khả năng tạo bọt.

- Các huyền phù hay dung dịch protein khi đồng hóa sẽ tăng cường độ phân tán, tăng khả năng nhũ hóa, khuấy trộn vừa phải làm tăng khả năng tạo bọt.

- Dùng lực cơ học để tạo hình như tạo bột nhào (bánh mì, biscuits...) ép đùn, cán, cắt, dập, đúc viên, đóng bánh, có vai trò quan trọng trong việc tạo hình protein. Khi đó sẽ làm cho các phân tử protein sắp xếp lại, trao đổi các cầu disulfide và tân tạo ra mạng lưới protein. Các động tác kéo vuốt, nhào trộn lặp đi lặp lại nhiều lần thường có tác dụng làm cho mạng protein dễ dàng bị phá hủy.

3.1.2. Biến hình bằng xử lý nhiệt

Đây là biện pháp phổ biến và quan trọng bởi vì nhiệt có thể làm biến đổi cấu trúc protein, thủy phân liên kết peptide, thay đổi acid amin mạch bên, ngưng tụ protein. Các biến đổi này phụ thuộc vào cường độ, thời gian xử lý nhiệt, hoạt độ nước, pH môi trường, hàm lượng muối, bản chất và nồng độ các chất khác.

** Khi làm biến hình protein bằng xử lý nhiệt có ảnh hưởng không tốt đến thực phẩm như:*

- Các biến đổi của acid amin mạch bên do phản ứng ngưng tụ protein với các phân tử khác đều có hại cho giá trị dinh dưỡng

- Các biến đổi về cấu trúc và thủy phân hạn chế các liên kết peptide do xử lý nhiệt vừa phải không ảnh hưởng đến giá trị dinh dưỡng nhưng có thể ảnh hưởng đến tính chất chức năng của protein.

- Phản ứng biến tính protein là phản ứng thường xảy ra trước nhất ngay khi nhiệt độ thấp, vì vậy độ hoà tan giảm (do xuất hiện trên bề mặt các nhóm kỵ nước, do các phân tử bị giãn mạch được tập hợp lại).

- Phần lớn các phân tử protein chỉ giữ được tính chất sinh học và tính chất chức năng trong phạm vi nhiệt độ thấp.

- Khi nhiệt độ vừa phải protein vẫn giữ nguyên được cấu trúc bậc 1. Khi tiệt trùng ở nhiệt độ lớn hơn 115°C làm phá huỷ một phần các gốc amin như cystein, tạo H_2S , dimethylsulfide và acid cysteic (xảy ra trong thịt, cá, sữa) tạo mùi đặc trưng cho thực phẩm khi gia nhiệt.

- Khi nhiệt độ lớn hơn 100°C xảy ra phản ứng khử amin, phản ứng này không ảnh hưởng đến giá trị dinh dưỡng, làm xuất hiện các nhóm carboxyl.

- Khi nhiệt độ lớn hơn 200°C hoặc gia nhiệt trong môi trường kiềm xảy ra sự thủy phân liên kết peptide gây đồng phân hoá các gốc amin. Tuy nhiên các xử lý kiềm ở nhiệt độ vừa phải thường được dùng trong công nghiệp thực phẩm.

- Protein khi gia nhiệt ở pH đẳng điện sẽ bị tập hợp nhanh hơn. Dung dịch protein đậm đặc khi đun nóng ở pH gần điểm đẳng điện có khả năng tạo gel.

** Khi làm biến hình protein bằng xử lý nhiệt cũng đem đến một số điều có lợi cho thực phẩm như:*

- Chần hay nấu (hấp, luộc, hầm) làm vô hoạt enzyme vốn có tác dụng không có lợi (enzyme tạo ra mùi vị, màu sắc xấu, làm biến đổi kết cấu, làm giảm hàm lượng vitamin). Đồng thời cũng làm biến tính hay vô hoạt các độc tố hay các chất phản dinh dưỡng của thực phẩm (vốn có hay do nhiễm hoá chất, nhiễm vi sinh vật gây độc).

- Khi gia nhiệt vừa phải sẽ làm tăng độ tiêu hoá của glycinin đậu tương, collagen của thịt cá, ovalbumin của trứng, làm tăng độ kết tủa protein góp phần tạo gel.

- Khi tiệt trùng ở nhiệt độ $>100^{\circ}\text{C}$ sẽ tạo ra các phản ứng trong nhiều hệ thống protein gây nên các mùi đặc trưng (mùi đồ hộp), phổ biến nhất là phản ứng khử amin.

- Khi làm lạnh đông sẽ làm biến tính và biến đổi tính chất chức năng của protein, chẳng hạn protein của trứng và nước sẽ tập hợp và kết tủa ở nhiệt độ lạnh đông, actomyosin của cá bị cứng và giảm khả năng giữ nước, micelle casein sữa bị kết tủa, lòng đỏ trứng bị đặc và tạo gel hoặc trưng chảy dịch của một số gel lạnh đông khi làm tan giá là do sự giảm liên kết hydro, sự tăng liên kết ở các protein ở điều kiện lạnh đông.

- Khi làm khô (phơi, sấy) sẽ có ảnh hưởng đến kích thước, độ xốp, hoạt động bề mặt của các hạt do đó ảnh hưởng đến tính chất hút ẩm, hút nước, phân tán và hoà tan của protein. Nếu khử nước với tốc độ cao thì thường thu được chế phẩm protein có độ

xốp cao.

3.2. Biến hình bằng phương pháp hóa học

3.2.1. Thay đổi độ pH

Khi đưa pH đến acid hoặc kiềm thường làm cho protein có khả năng cố định được các anion và cation một cách dễ dàng do đó có ảnh hưởng đến tính chất hoà tan của protein. Chẳng hạn khi gắn thêm ion calci thì nhiều protein sẽ bị giảm tính hòa tan tại pH trung tính hay kiềm. Còn với NaCl thì lại làm tăng độ hoà tan của các protein ở điểm đẳng điện và làm giảm khi ở pH kiềm.

Khi đưa pH đến kiềm yếu, chẳng hạn như khi chuẩn bị các proteinat do lực đẩy tĩnh điện của các nhóm carboxyl đã ion hoá mà các protein thấp phân tử sẽ bị hoà tan. Bằng cách như thế các natri caseinat, kali caseinat, hoặc các proteinat tương ứng của đậu phụ sau khi được làm khô bằng sấy phun sẽ có độ hoà tan cao, tính hấp phụ nước và tính chất bề mặt tốt. Riêng đối với các protein của đậu tương nếu kiềm hoá đến pH=10÷12 rồi tiếp đến trung hòa để tạo cho protein có độ giãn mạch sâu sắc, sau đó làm khô bằng sấy phun thì protein thu được có khả năng tạo gel ngay khi được tái hydrat hóa ở nhiệt độ bình thường. Khả năng nhũ hóa và khả năng dễ bị kết tủa bởi ion Ca^{2+} của các globulin 7S và 11S sẽ tăng lên mạnh mẽ bằng cách xử lý tương tự.

Khi đưa protein đến pH thích hợp nếu có mặt các ion đa hoá trị hoặc một số chất đa điện ly thì sẽ làm tăng khả năng tạo các cầu nối ion giữa các phân tử protein. Chẳng hạn khi ở pH trung tính hoặc kiềm các ion calci sẽ tạo ra cầu nối giữa các nhóm carboxyl hoặc phosphoseryl giữa các phân tử protein. Các calci proteinat tạo ra trong trường hợp này đều tan và dễ tạo gel khi đun nóng. Các calci proteinat không tan có thể trở thành hoà tan khi thêm vào tác nhân tạo phức của ion Ca^{2+} như citrat, phosphat hoặc bằng cách kiềm hoá. Lúc này do bị phân ly và giãn mạch nên khả năng hấp thụ nước, khả năng trương nở và các tính chất bề mặt của proteinat được cải tiến lên nhiều.

Trong sản xuất phomat nóng chảy việc thêm 3% phụ gia polyphosphat sẽ làm giảm kích thước các micelle casein (do lấy Ca^{2+}) và làm bền nhũ tương do làm tăng các tương tác kỵ nước giữa các siêu micelle với các hợp phần lipid. Các phản ứng này sẽ xảy ra rất thuận lợi khi nhiệt độ 75÷105°C.

Thịt muối bằng polyphosphat có khả năng giữ nước tốt có thể là do kết quả của sự phân ly các protein và sự tạo phức với ion Ca^{2+} . NaCl cũng có tác dụng làm tăng khả năng giữ nước của cơ do đó còn làm tăng hiệu quả của polyphosphat .

Đưa pH của protein đến điểm đẳng điện để gây cho protein tập hợp thuận nghịch nhưng không làm giãn mạch bất thuận nghịch protein là cách làm đơn giản để tách và làm sạch protein. Song đối với casein là trường hợp riêng vì khi tập hợp và kết tủa đẳng điện sẽ đi đôi với sự phá huỷ cấu trúc micelle bậc bốn. Các nhóm carboxyl lúc này được proton hoá, làm cho các liên kết COOH-Ca-COOH sẽ bị yếu hoặc bị đứt, làm giải phóng calci phosphat và làm tăng lực hút tĩnh điện giữa các micelle casein. Casein đẳng điện bền đối với chymosin và không bị ảnh hưởng bởi Ca^{2+} trái ngược với micelle casein.

3.2.2. Xử lý bằng dung môi

Các protein có thể bị biến hình khi xử lý bằng các dung môi có độ phân cực khác nhau, làm cho protein tập hợp và kết tủa thuận nghịch.

Quá trình kết tủa protein bởi dung môi có thể dùng để tạo gel, chẳng hạn dung dịch 8% protein của đậu nành có thể tạo gel với ethanol nồng độ 20%. Nếu nồng độ ethanol cao hơn 40% sẽ gây kết tủa protein vì khi đó các tương tác protein-protein sẽ chiếm ưu thế so với tương tác protein-nước.

Một số dung môi như cloro-2-ethanol thường làm tăng tỷ lệ xoắn α . Chẳng hạn như ovalbumin có 31% xoắn α trong môi trường nước và 85% trong cloro-2-ethanol.

Các hợp chất như urea và các muối của guanidin khi ở dung dịch đậm đặc (4÷8M) có tác dụng phá huỷ liên kết hydro do đó làm cho protein bị biến hình.

3.2.3. Gắn vào protein các nhóm chức

Nếu làm thay đổi các nhóm bên của protein có thể làm thay đổi độ có cực hoặc làm thay đổi sự tích điện của nó. Phân tử protein có thể cuộn lại, giãn ra hoặc tập hợp với những phân tử protein khác.

Có thể gắn vào protein các nhóm carboxyl ion hoá được, nhờ đó mà tính hoà tan và (hoặc) độ phân tán của protein sẽ bị biến đổi ngay cả ở pH đẳng điện. Điều này có lợi khi trích ly các protein từ vi sinh vật hoặc từ thực vật cũng như khi tách chúng khỏi acid nucleic và những hợp phần khác. Người ta cũng nhận thấy rằng khi đưa các nhóm ion này vào sẽ làm cho khả năng hấp thụ nước và độ bền nhiệt của protein tốt hơn và đặc biệt làm tăng độ nhạy của protein khi kết tủa bởi ion Ca^{2+} . Với protein của cá, đậu tương, gluten... thì việc xử lý như thế rất có hiệu quả.

Khi đưa các nhóm phosphat hoặc sulfat vào gluten sẽ làm tăng khả năng hấp thụ nước, khả năng tạo gel và khả năng tạo màng một cách đáng kể.

Các tác nhân hoạt động bề mặt như natri dodecylsulfat khi được gắn vào protein sẽ có tác dụng như những chất đệm giữa vùng kỵ nước của protein và môi trường háo nước do đó sẽ phá huỷ các tương tác kỵ nước, nên sẽ làm giãn mạch và biến hình protein.

3.2.4. Tạo ra cầu đồng hoá trị

Khi gắn bằng đồng hoá trị các poliol vào protein sẽ làm tăng độ có cực và độ hoà tan, đồng thời protein không bị kết tủa khi gia nhiệt vì hiện tượng tập hợp kỵ nước tiếp sau hiệu ứng giãn mạch do nhiệt, đã bị ngăn chặn hoặc bị giảm đi.

Có thể làm cho protein kỵ nước bằng cách đưa vào protein các nhóm không cực. Chẳng hạn gắn nhóm carboxyl của một acid béo tự do vào nhóm $\epsilon\text{-NH}_2$ của protein.

Mức độ kỵ nước của protein thu được sẽ phụ thuộc vào bản chất của acid amin hoặc của acid béo sử dụng và tỷ lệ phản ứng. Chẳng hạn sự acetyl hoá sẽ cải thiện tính chất nhũ hoá của protein sữa song lại làm giảm tính chất hấp thụ nước của protein đậu nành. Có thể là do khi protein có mức độ kỵ nước cao sẽ làm tăng các tương tác kỵ nước trong nội phân tử và ở giữa các phân tử và làm dễ dàng cho sự xếp mạch và sự tập hợp của protein.

Khi được acetyl hoá protein luôn luôn cho tính chất nhũ hoá tốt hơn, có thể là do phân tử trở nên lưỡng cực hơn. Tính chất nhũ hoá và tạo bọt của glixin đậu nành sẽ rất tốt khi được gắn vào phân tử từ 5 đến 11 gốc acid palmitic.

Có thể tạo ra các cầu disulfide bằng phản ứng oxy hoá vừa phải các nhóm tiol khi có mặt không khí, bromat hoặc enzyme oxy hoá. Các phản ứng được dùng trong công

nghệ bánh mì để cải thiện tính chất nhớt dẻo của gluten.

Cũng có thể gắn bằng đồng hoá trị các acid amin nhất là các acid amin không thay thế vào protein để làm tăng giá trị dinh dưỡng của protein. Chẳng hạn gắn metionin vào protein đậu nành, so với việc bổ sung metionin tự do thì có một số ưu điểm sau:

- Không có mùi của metionin;
- Metionin không bị mất do khuếch tán hoặc bị mất trong quá trình tạo sợi;
- Methionin không bị phân huỷ trong dạ cỏ của động vật nhai lại;
- Bảo vệ được các nhóm ϵ -NH₂ và α -NH₂ dính líu vào phản ứng maillard.

3.2.5. Thủy phân hạn chế

Thủy phân hạn chế các liên kết peptide, chẳng hạn đun nóng protein thực vật trong HCl có nồng độ 1÷3M, ở 100⁰C trong thời gian 10÷15h để làm tăng lượng nitơ phi protein lên ba lần, có thể làm tăng độ hoà tan lên rất nhiều do đó làm tăng các tính chất bề mặt của gluten lên.

Thủy phân bằng acid, nói chung sẽ làm biến đổi các mạch bên của protein. Thường qua nhiều phản ứng phức tạp để rồi tạo thành các sắc tố và các dẫn xuất có mùi thơm của thịt. Một số dịch thủy phân của protein thực vật này được trung hòa bằng xút, lọc và được sử dụng làm tác nhân tạo hương.

Sự thủy phân hạn chế các liên kết peptide cũng có thể thu được bằng cách đun nóng các protein trong môi trường kiềm, chẳng hạn đun nóng protein trong NaOH có pH=11÷12,5 ở nhiệt độ 70÷95⁰C, trong thời gian từ 20 phút đến vài giờ. Phương pháp này dùng để hòa tan và trích ly các protein ít hoà tan của thực vật, vi sinh vật và của cá.

Sự thủy phân từng phần các protein của sữa bằng kiềm là một phương pháp tốt để cải biến các tính chất tạo bột và do đó đã được sử dụng để chế hoá các tác nhân trương nở, kết quả tạo ra được những peptid lưỡng cực có mạch bên kỵ nước và có nhóm carboxyl có cực ở tận cùng.

3.3. Biến hình protein bằng enzym

* Dùng các protease để thủy phân hạn chế protein, chẳng hạn như:

- Dùng papain để làm mềm thịt
- Dùng chymosin hoặc protease của nấm men để kết tủa các casein của sữa.
- Dùng protease của vi khuẩn hoặc của nấm để tạo kết cấu cho phomat.
- Dùng papain hoặc protease của vi sinh vật để ngăn ngừa sự vẩn đục trong bia.
- Dùng protease để tạo các hydrolyzat hòa tan từ protein thực vật hoặc protein cá.

* Biện pháp thủy phân hạn chế có những tác dụng khác nhau như:

- Thủy phân hạn chế và đặc hiệu thường có tác dụng làm đông tụ protein
- Thủy phân hạn chế để hoà tan các protein. Với mục đích này người ta hay dùng papain, bromelin, pepsin hoặc các protease của *Aspergillus*, *Baccillus* và của *Streptomyces* để làm hoà tan các protein của cá, protein thực vật, protein bị biến tính nhiệt, hoặc bị biến tính bằng dung môi.

- Sự thủy phân từng phần cũng được dùng để cải biến các tính chất nhũ hoá và tạo bột của các protein đã bị biến tính nhiệt.

- Sự thủy phân có thúc đẩy thường giải phóng ra các peptide kỵ nước có dính các gốc leucine hoặc phenylalanine ở cuối, nên có vị đắng.

- Sự thủy phân thường làm giảm kích thước phân tử của protein do đó làm suy giảm khả năng tạo gel và tính nhớt dẻo của protein. Tuy nhiên khi thủy phân hạn chế các protein của gluten thì lại có tác dụng làm tăng lực nở của bánh mì và làm tăng độ giòn của bánh biscuits.

CÂU HỎI ÔN TẬP

- 1) Thành phần protein nào quyết định sắc tố của thịt? cấu trúc của thành phần protein đó?
- 2) Nitrat và nitrit có ảnh hưởng như thế nào đến sự biến đổi màu sắc của thịt?
- 3) Để giữ được màu sắc của thịt tươi cần tạo điều kiện cho quá trình biến đổi nào xảy ra? Để tạo sản phẩm thịt chế biến có màu đỏ rực, bền thì phải tạo điều kiện cho quá trình nào xảy ra?
- 4) Khi xử lý nhiệt, protein của cơ bị biến tính và biến đổi màu sắc như thế nào?
- 5) Vì sao ta không nên ăn trứng sống? Nhiệt độ có ảnh hưởng như thế nào đến protein của trứng? Vì sao trong thời gian bảo quản trứng khả năng tạo gel, tạo bột của lòng trắng trứng giảm?
- 6) Mô tả tổ chức của các siêu micelle và micelle sữa. Casein có những đặc tính và vai trò gì đối với micelle sữa?
- 7) Hãy mô tả quá trình đông tụ của protein sữa.
- 8) Vì sao khi sử dụng sữa đã làm lạnh để làm phomat thì sẽ giảm hiệu suất? Vì sao khi tiệt trùng sữa ở điều kiện nhiệt độ cao protein sữa vẫn giữ được trạng thái bền?
- 9) Thành phần protein nào của lúa mì có vai trò quan trọng trong chế biến thực phẩm? Hãy mô tả quá trình tạo bột nhào. Mạng lưới protein của bột nhào có những tính chất nào?
- 10) Độ pH có ảnh hưởng như thế nào đến khả năng hydrat hóa của protein?
- 11) Vì sao khi tăng nhiệt độ sẽ làm giảm khả năng giữ nước của protein? Những có một số trường hợp khả năng giữ nước của protein lại tăng.
- 12) Sự hydrat hóa của protein biến đổi như thế nào trong môi trường có nồng độ muối cao và nồng độ muối thấp?
- 13) Mô tả cơ chế tạo gel. Phân tích các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền gel.
- 14) Hãy nêu các hiện tượng không bền của nhũ tương và các phương pháp làm cho nhũ tương bền. Các tác nhân nhũ hoá nào được dùng để làm bền nhũ tương? Protein có vai trò như thế nào đến độ bền của nhũ tương?
- 15) Hãy nêu các hiện tượng làm cho bột không bền và các yếu tố có tác dụng làm bền bột. Để tạo được hệ bột bền thì protein phải có đặc tính như thế nào?
- 16) Hãy nêu vai trò của biến hình protein trong chế biến thực phẩm. Trình bày các nguyên tắc của các phương pháp biến hình protein.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hoàng Kim Anh (2008), *Hóa học thực phẩm*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [2]. Huỳnh Thị Kim Cúc (Chủ biên), Hồ Thị Duyên Duyên (2005), *Hóa học thực phẩm (Giáo trình lưu hành nội bộ)*, Trường Cao đẳng Lương thực – Thực phẩm.
- [3]. PSG.TS. Trần Thị Luyến (2006), *Các phản ứng cơ bản và biến đổi của thực phẩm trong quá trình công nghệ*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [4]. Lê Ngọc Tú (2000), *Biến hình sinh học các sản phẩm từ hạt*. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật.
- [5]. Lê Ngọc Tú (2002), *Hóa sinh công nghiệp*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [6]. Lê Ngọc Tú (2003), *Hóa học thực phẩm*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [7]. H.D. Belitz. W. Grosch P. Schieberle, (2009), *Food chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [8]. P. Fellows (1988), *Food processing technology*, Ellis Horwood Ltd.
- [9]. Gunter Heinz Peter Hautzinger (2007), *Meat processing technology for small – to medium-scale producers*, food and agriculture organization of the united nations regional office for asia and pacific, Bangkok.
- [10]. Susan Brewer (2004), Irradiation effects on meat color – a review, *Meat Science* – Volume 68, Issue 1, pages 1 – 17.
- [11]. http://simplyhealthylifemagazine.blogspot.com/2012_02_01_archive.html (14/7/2012)

CHƯƠNG 3. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA POLYSACCHARIDE TRONG THỰC PHẨM

Một trong những polysaccharide có vai trò rất lớn trong công nghiệp thực phẩm phải nói đến tinh bột. Tinh bột chủ yếu có trong hạt, củ, thân cây và lá cây. Một lượng tinh bột đáng kể có trong các loại quả như chuối và nhiều loại rau trong đó xảy ra sự biến đổi thuận nghịch từ tinh bột thành đường glucose phụ thuộc vào quá trình chín và chuyển hóa sau thu hoạch. Tinh bột có vai trò dinh dưỡng đặc biệt lớn vì trong quá trình tiêu hóa chúng bị thủy phân thành đường glucose là chất tạo nên nguồn năng lượng chính của thực phẩm cho con người.

Tinh bột giữ vai trò quan trọng trong công nghiệp thực phẩm do những tính chất lý hóa của chúng. Tinh bột thường được dùng làm chất tạo độ nhớt, độ sánh cho thực phẩm dạng lỏng, là tác nhân làm bền cho thực phẩm dạng keo tạo yếu tố kết dính và làm đặc tạo độ cứng và độ đàn hồi cho nhiều thực phẩm. Trong công nghiệp, ứng dụng tinh bột để xử lý nước thải, tạo màng bao bọc kỹ nước trong sản xuất thuốc nổ nhũ tương, thành phần chất kết dính trong công nghệ sơn. Các tính chất “sẵn có” của tinh bột có thể thay đổi nếu chúng bị biến hình (hóa học hoặc sinh học) để thu được những tính chất mới, thậm chí hoàn toàn mới lạ.

Ngoài tinh bột, trong hệ thống polysaccharide thực phẩm khác như: agar-agar, algin-aginát, caraghenat-caraghinin... cũng đóng vai trò quan trọng trong công nghiệp thực phẩm.

Nội dung của chương này được trình bày những vấn đề sau:

- Hệ thống tinh bột thực phẩm.
- Các hệ thống polysaccharide khác của thực phẩm.
- Tính chất chức năng của tinh bột.
- Các phương pháp biến hình tinh bột.

1. HỆ THỐNG TINH BỘT THỰC PHẨM

Tinh bột có nhiều trong các loại lương thực do đó chúng được xem là nguyên liệu chủ yếu để sản xuất tinh bột. Hình dáng, thành phần hóa học và những tính chất của tinh bột phụ thuộc vào giống cây, điều kiện trồng trọt, quá trình sinh trưởng của cây...

Một cách tổng quát, có thể chia tinh bột thực phẩm thành 3 hệ thống:

- Hệ thống tinh bột của các hạt cốc;
- Hệ thống tinh bột của các hạt họ đậu;
- Hệ thống tinh bột của các củ.

1.1. Hệ thống tinh bột của các hạt cốc

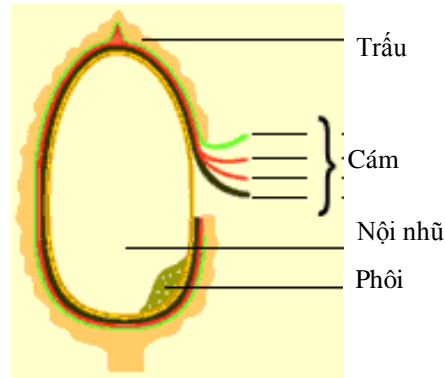
Lúa, ngô, kê, lúa mì, đại mạch, kiều mạch, yến mạch, lúa mạch đen là những hạt cốc. Hàm lượng tinh bột trong các hạt cốc thường chiếm 50÷70 % chất khô của hạt.

1.1.1. Lúa

Cấu tạo của hạt lúa

Hạt lúa thường gồm các bộ phận chủ yếu sau:

- Vỏ trấu chiếm 19÷21% khối lượng hạt
- Vỏ quả chiếm 5÷6 % khối lượng hạt
- Vỏ hạt chiếm 1÷2,5% khối lượng hạt
- Lớp alorông chiếm 6÷12% khối lượng hạt
- Nội nhũ, trong đó tinh bột chiếm 80%
- Phôi (mầm) hạt chiếm 2,25% khối lượng hạt.



Hình 3.1. Cấu tạo giải phẫu của hạt lúa

Trong đó phần nội nhũ là phần được sử dụng lớn nhất của hạt lúa, gồm các tế bào lớn có thành mỏng, chứa đầy các hạt tinh bột, protein, một ít cellulose, chất béo, tro và đường. Trong nội nhũ tinh bột chiếm tới 80%. Tùy theo giống, điều kiện canh tác và phát triển, nội nhũ có thể trắng trong hay đục. Nếu nội nhũ có độ trắng trong cao thì trong quá trình xay xát gạo ít nát và cho tỷ lệ thành phẩm cao, ngược lại nội nhũ có độ trắng đục cao thì hạt qua chế biến bị gãy nát nhiều.

Nguyên tắc tách tinh bột gạo

Hạt tinh bột gạo có kích thước nhỏ (3÷8 μ m) được bao bởi một lớp vỏ protein cứng, chặt và không hoà tan trong nước, nên để tách được tinh bột cần phải xử lý hoá học để tách protein ra khỏi tinh bột.

Có thể ngâm gạo xay trong dung dịch kiềm loãng (0,25%÷0,35%) trong một thời gian dài để làm mềm hạt. Tách hết kiềm, rửa bằng nước, sau đó gạo được nghiền để phá vỡ tế bào và giải phóng các hạt tinh bột. Tiếp đó khối nghiền được khuấy đều với một lượng dư dung dịch kiềm loãng.

Phần lớn protein sẽ bị hoà tan và chuyển vào lớp trên của dung dịch kiềm nên có thể tách ra bằng cách gạn. Khuếch tán khối tinh bột vào nước để tạo ra dịch sữa tinh bột rồi cho qua rây có kích thước nhất định để loại bỏ các tạp chất. Tinh bột được rửa và lắng gạn, lặp đi lặp lại nhiều lần sẽ thu được tinh bột tinh sạch.

Có thể ngâm gạo xay trong dung dịch SO₂ ở một nhiệt độ và thời gian nhất định (50⁰C, 72 giờ) để làm cho khung protein bị trương lên và bị khuếch tán vào dung dịch dễ dàng. Tiếp đó gạo được nghiền trong cối nghiền. Khối nghiền cho qua sàng quay và sàng rung để tách vỏ và xơ.

Sau đó khuấy đều với dung dịch NaOH để tạo ra huyền phù rồi cho vào ly tâm để tách ra làm 2 lớp: lớp chất lỏng ở phía trong (quanh tâm của máy ly tâm) chứa nhiều protein và lớp đặc có khối lượng riêng lớn thì ở vòng ngoài chứa chủ yếu là tinh bột có lẫn ít protein. Ly tâm nhiều lần dịch sữa tinh bột trong kiềm, rồi trong nước sẽ thu được tinh bột tinh sạch.

1.1.2. Hạt lúa mì

Cấu tạo của hạt lúa mì

Hạt lúa mì gồm các phần chính sau:

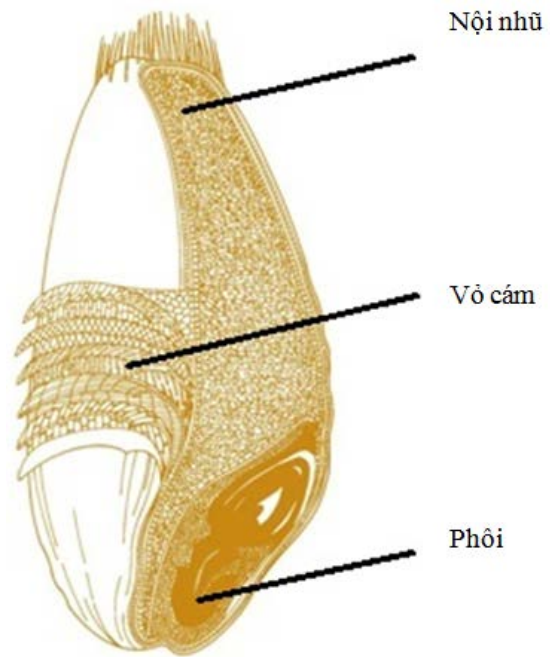
- Vỏ quả chiếm 4÷6% khối lượng hạt.

- Vỏ hạt chiếm 2÷2,5 % khối lượng hạt.

- Lớp alorông.

- Phôi chiếm 3% khối lượng hạt.

- Nội nhũ chiếm 82% khối lượng hạt: là nguồn sản xuất ra bột mì. Nội nhũ được tạo nên từ các tế bào lớn có thành rất mỏng (gần như không thể phân biệt được bằng kính hiển vi) chứa đầy tinh bột và các chất protein. Nội nhũ có màu trắng hoặc vàng nhạt phụ thuộc vào mức độ chứa đầy protein của tế bào, mức độ liên kết của protein với các hạt tinh bột cũng như kích thước và hình dạng của các hạt tinh bột mà màu nội nhũ có thể trắng trong, trắng đục hoặc trắng trong từng phần.



Hình 3.2. Cấu tạo giải phẫu của hạt lúa mì

Hạt hoàn toàn trắng trong khi tất cả các tế bào của nội nhũ chứa đầy không còn không gian rỗng chứa không khí. Nếu tế bào nội nhũ xốp có nghĩa là còn các lỗ và các khe chứa không khí thì ánh sáng tới lại bị khúc xạ nhiều lần nên hạt không trong suốt và có màu trắng đục. Hạt trắng trong khác hạt trắng đục là hàm lượng protein cao hơn, hạt chắc và cứng hơn.

Phần lớn tinh bột tập trung ở nội nhũ (78÷82%). Ngoài ra, nội nhũ còn có đường saccharose (2%), đường khử (0,1÷0,3%), protein (13÷15%), tro (0,3÷0,5%), chất béo (0,5÷0,8%), cellulose (0,7÷0,12%).

Bột mì tách từ nội nhũ thì trắng đẹp. Bột tách từ nội nhũ và một phần lớn lớp alorông có màu trắng ngà, có nhiều chất dinh dưỡng nhưng khó bảo quản.

Nguyên tắc tách tinh bột

Có thể thu tinh bột từ hạt nguyên hay từ bột mì, thường có 5 giai đoạn chủ yếu sau:

- Trộn bột mì với nước theo một tỉ lệ nhất định để thu được khối bột nhuyễn và dẻo;

- Rửa tinh bột từ khối bột nhuyễn đó bằng nước kết hợp với biện pháp cơ học, khi đó tinh bột hoàn toàn trôi đi còn lại khối gluten;

- Tách gluten ra khỏi tinh bột bằng cách cho qua rây;

- Làm sạch tinh bột và gluten;

- Làm khô tinh bột và gluten bằng phương pháp thông thường.

1.1.3. Ngô

Cấu tạo của hạt ngô

Ngô có các loại: ngô răng ngựa, ngô đá, ngô bột. Hạt ngô có màu vàng hoặc trắng. Ngô vàng do trong nội nhũ có carotenoid, xantofil, zeaxantin. Ở hạt ngô đỏ

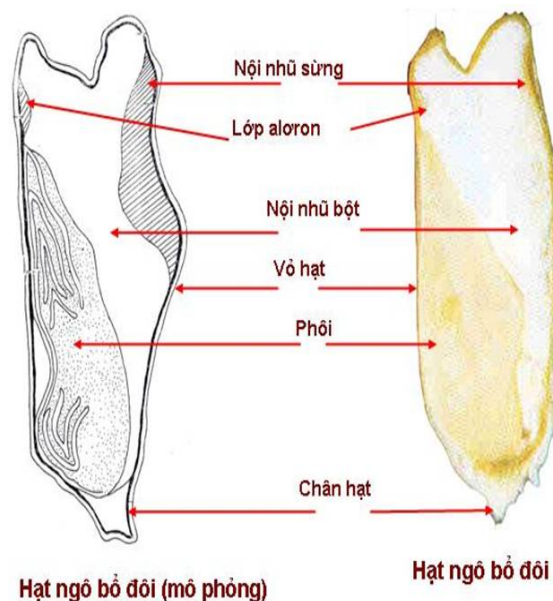
hoặc hồng có chứa sắc tố anthocyanin.

Hạt ngô thường có các phần chủ yếu sau đây:

- Lớp vỏ quả ở ngoài cùng gồm 12÷14 dãy tế bào, chiếm 5÷7% khối lượng hạt.
- Lớp vỏ hạt mỏng chiếm 2 % khối lượng hạt.
- Lớp alorông chiếm 6÷8% khối lượng hạt.
- Cuống (chân hạt) là phần dưới cùng chiếm 1,5% khối lượng hạt (dính hạt với cùi). Trong cuống rất giàu cellulose, lignin và hemicellulose.

- Phôi ngô chiếm 10÷11% khối lượng hạt.

- Nội nhũ chiếm 72÷75% khối lượng hạt (chứa 77÷84% tinh bột). Nội nhũ có thể đục, trong, trắng hoặc màu vàng. Ở ngô răng ngựa nội nhũ trắng đục (nội nhũ bột hay nội nhũ mềm) chiếm 34%, còn nội nhũ trắng trong (hay nội nhũ rắn) chiếm 66%.



Hình 3.3. Cấu tạo giải phẫu hạt ngô

Tỷ lệ này sẽ phụ thuộc vào hàm lượng protein trong hạt và loại ngô. Loại ngô bột chứa rất ít hoặc hoàn toàn không chứa nội nhũ trắng trong.

Đường phân chia nội nhũ đục và trắng trong về hình thái rất khó phân biệt. Vùng trắng đục gồm những tế bào có kích thước lớn, có chứa các hạt tinh bột tròn, to và có khung protein tương đối mỏng nên dễ bị rách trong thời gian sấy khô để tạo ra các khe rỗng. Chính do các khe rỗng này mà làm cho phần mềm của nội nhũ có dạng bột trắng. Còn ở vùng nội nhũ trắng trong, tế bào có chứa các hạt tinh bột rất nhỏ và có khung protein dày nên không bị rách khi làm khô. Vùng nội nhũ trắng đục thường nằm ở giữa hạt nơi tiếp giáp với phôi.

Nội nhũ trắng trong có hàm lượng protein lớn hơn ở nội nhũ trắng đục từ 1,5÷2%. Ở ngô đá nội nhũ trắng trong phân bố trên toàn bề mặt hạt.

Trong nội nhũ của ngô thường có 77÷84% tinh bột, 7÷10% protein, 1% chất béo, 0,3÷8% tro, 1% đường và 0,5% cellulose. Ở ngô vàng còn chứa 9mg caroten trong 1kg ngô.

Nguyên tắc tách tinh bột

Tinh bột có thể tách ra từ nội nhũ bột (nội nhũ trắng đục) một cách dễ dàng bằng cách nghiền ngô sau khi đã ngâm trong nước. Còn để thu được lượng tinh bột tối đa từ nội nhũ trắng trong thì cần phải dùng những tác nhân làm mềm đặc hiệu.

Để sản xuất tinh bột từ ngô, đầu tiên người ta thường ngâm ngô hạt trong nước ấm (50°C) có chứa SO₂ ở nồng độ nhất định (0,1÷0,2 %) trong một thời gian dài (30÷50 giờ) để làm mềm hạt ngô, làm dễ dàng cho việc tách phôi một cách nguyên vẹn và tách tinh bột sau này. SO₂ là tác nhân vừa có tác dụng ngăn ngừa sự phát triển

của vi sinh vật gây thối, vừa có tác dụng làm cho màng protein bị trương lên, bị phân rã và khuếch tán dễ dàng vào dung dịch. Có thể do SO₂ có khả năng làm đứt được các liên kết disulfide nối các chuỗi protein lại với nhau.

Hạt qua ngâm hấp phụ được khoảng 45% nước, 0,2÷0,4g SO₂/1 kg hạt và mất đi 6÷6,5% chất khô do hoà tan vào dung dịch ngâm. Tiếp đó ngô được nghiền thô với nước trong thiết bị nghiền thích hợp để tách phôi. Đại bộ phận phôi được tách khỏi hạt trong giai đoạn này, được làm khô rồi đem ép hoặc trích ly để lấy dầu. Sau khi tách hết phôi, ngô được nghiền mịn và tinh bột được giải phóng khỏi tế bào.

Tinh bột cùng với protein (gluten) sau khi qua rây có kích thước lỗ thích hợp, được tách khỏi bã rồi đi vào thiết bị ly tâm. Ở đây gluten nhẹ (có màu vàng) tạo thành lớp ở phía trên, còn tinh bột thì lắng xuống dưới. Tinh bột qua ly tâm lần thứ hai được thu lại và rửa sạch, làm khô.

1.2. Hệ thống tinh bột của các hạt họ đậu

1.2.1. Thành phần hóa học

Các hạt thuộc họ đậu như đậu Hà lan, đậu xanh, đậu trắng, đậu đen và đậu ván (trừ đậu tương) cũng là nguồn giàu tinh bột (50÷60%).

Thành phần hóa học của họ đậu:

- Protein: các hạt họ đậu có hàm lượng protein cao, đặc biệt là tính chất và thành phần của protein khác nhiều so với hạt cốc. Đậu Hà lan, đậu đỗ có hàm lượng protein từ 28÷32%, đậu tương là 40%.

- Tinh bột: trong đậu Hà lan, đậu đỗ và đậu ván có thể chiếm đến 50÷60%, đậu tương hầu như không có tinh bột.

- Chất béo: hạt họ đậu ít chất béo, chỉ có đậu tương chiếm hàm lượng chất béo chiếm gần 20%.

Thành phần hóa học của một số hạt họ đậu được trình bày ở bảng 3.1.

Bảng 3.1. Thành phần hóa học của một số hạt họ đậu

Các loại đậu	Hàm lượng % so với chất khô					
	Tro	Cellulose	Các đường	Tinh bột	Protein	Chất béo
Đậu Hà lan	3,0	6,5	4	50	28	2,0
Đậu đỗ	4,1	5,2	3	55	28	2,4
Đậu ván	3,2	4,4	4	56	29	2,0
Đậu tương	4,0	3,7	19	-	42	20,0

1.2.2. Nguyên tắc tách tinh bột.

Công nghệ để thu tinh bột từ hạt đậu cũng tương tự như từ hạt ngô. Ngâm hạt, nghiền vỡ sơ bộ 40 giờ trong nước ấm 50⁰C có chứa 0,2% SO₂. Sau khi tách vỏ, hạt vỡ được nghiền ướt để giải phóng tinh bột. Sữa tinh bột được ly tâm để tách protein ra khỏi tinh bột.

1.3. Hệ thống tinh bột của các củ

Các loại củ khoai tây, khoai lang, sắn, dong riềng, củ mài, sắn dây... cũng là những nguồn để thu tinh bột rất quan trọng.

1.3.1. Khoai tây

Cấu tạo của củ khoai tây gồm các phần chính sau:

- Vỏ ngoài: gồm các tế bào hình nút, sít, có chứa chất huyền tương khô, có tác dụng giữ cho củ ít bị mất nước.

- Kế trong là lớp tế bào mỏng, chứa nguyên sinh chất có tác dụng giữ cho hoạt động sống của củ được bình thường. Cả hai lớp tế bào này đều không có tinh bột.

- Tiếp nữa là tế bào nhu mô, ngoài cùng chứa nguyên sinh chất và một lượng ít tinh bột có kích thước hạt nhỏ. Những dãy tế bào kế tiếp càng bên trong càng chứa nhiều tinh bột hơn.

- Hàm lượng tinh bột trong củ phân bố không đều. Các lớp tế bào nằm ở giữa lớp tế bào thành mỏng và trung tâm của củ thường chứa nhiều tinh bột nhất. Ở giữa củ (trung tâm) có lượng tinh bột thấp.

Thành phần hóa học của củ khoai tây như bảng 3.2.

Bảng 3.2. Thành phần hóa học của củ khoai tây

Số TT	Thành phần	Hàm lượng (%)
1	Nước	75,0
2	Tinh bột	18,5
3	Hợp chất nitơ (Nx6,25)	2,1
4	Cellulose	1,1
5	Chất béo	0,2
6	Tro	0,9
7	Các chất khác	2,2

Hàm lượng tinh bột trong khoai tây dao động từ 8÷30%. Kích thước hạt tinh bột khoai tây khoảng 30÷150µm. Những củ có độ lớn trung bình (50÷100g) chứa hàm lượng tinh bột cao hơn những củ to và nhỏ. Hàm lượng tinh bột còn phụ thuộc vào giống, đất trồng, kỹ thuật chăm bón, loại phân, thời gian trồng và thu hoạch, v.v... Củ khoai to già thì hạt tinh bột lớn, khoai non thì hạt tinh bột nhỏ.

1.3.2. Khoai lang

Cấu tạo củ khoai lang gồm 3 phần:

- Vỏ bao chiếm 1% khối lượng củ, chủ yếu cấu tạo từ cellulose có tác dụng giữ cho củ khỏi bị tác dụng bên ngoài và chậm mất nước.

- Vỏ cùi chiếm 5÷12% khối lượng củ gồm những tế bào thành mỏng chứa tinh bột, nguyên sinh chất và dịch thể (mủ khoai). Trong dịch thể thường có các chất tanin, sắc tố, enzyme. Hàm lượng tinh bột ở các tế bào này ít hơn các tế bào thịt củ.

- Thịt củ gồm các tế bào nhu mô chứa tinh bột, các hợp chất nitơ và một số nguyên tố vi lượng. Giữa các lớp tế bào nhu mô đôi khi còn có các tế bào thành dày, cấu tạo từ cellulose, chạy dọc theo củ. Tinh bột của khoai lang chủ yếu tập trung ở phần thịt củ. Mủ khoai không những có nhiều ở lớp vỏ cùi mà còn có nhiều trong lớp

thịt.

Thành phần hóa học của củ khoai lang như bảng 3.3.

Bảng 3.3. Thành phần hóa học của củ khoai lang

<i>Số TT</i>	<i>Thành phần</i>	<i>Hàm lượng (%)</i>
1	Nước	68,1
2	Glucid	27,1
3	Protein	1,6
4	Cellulose	0,9
5	Chất béo	0,5
6	Tro	1,0

Lượng tinh bột trong khoai lang thường dao động từ 15÷31%, kích thước hạt tinh bột từ 15÷80 μm . Khoai lang còn chứa một lượng đường từ 5÷10%.

1.3.3. Sắn

Củ sắn gồm 4 phần chính:

- Vỏ gỗ chiếm 0,5÷3% khối lượng củ, hầu như không có tinh bột. Nó có tác dụng bảo vệ củ khỏi bị ảnh hưởng của ngoại cảnh.

- Vỏ cùi (hay vỏ thịt) chiếm 8÷10% khối lượng củ, thường có 5÷8% tinh bột. Trong các vỏ cùi thường chứa các sắc tố, độc tố, enzyme.

- Thịt sắn là phần chủ yếu của củ sắn, bao gồm các tế bào nhu mô thành mỏng. Thành phần vỏ tế bào nhu mô là cellulose, pentose, bên trong là các hạt tinh bột và nguyên sinh chất. Lượng tinh bột trong thịt sắn phân bố không đều nhiều nhất ở lớp ngoài rồi giảm dần vào trong. Kích thước hạt tinh bột sắn khoảng 15÷80 μm .

Ngoài các tế bào nhu mô còn có các tế bào thành cứng không chứa tinh bột, cấu tạo từ cellulose nên cứng như gỗ. Loại tế bào này có nhiều ở đầu cuống và ở các củ sắn lưu niên.

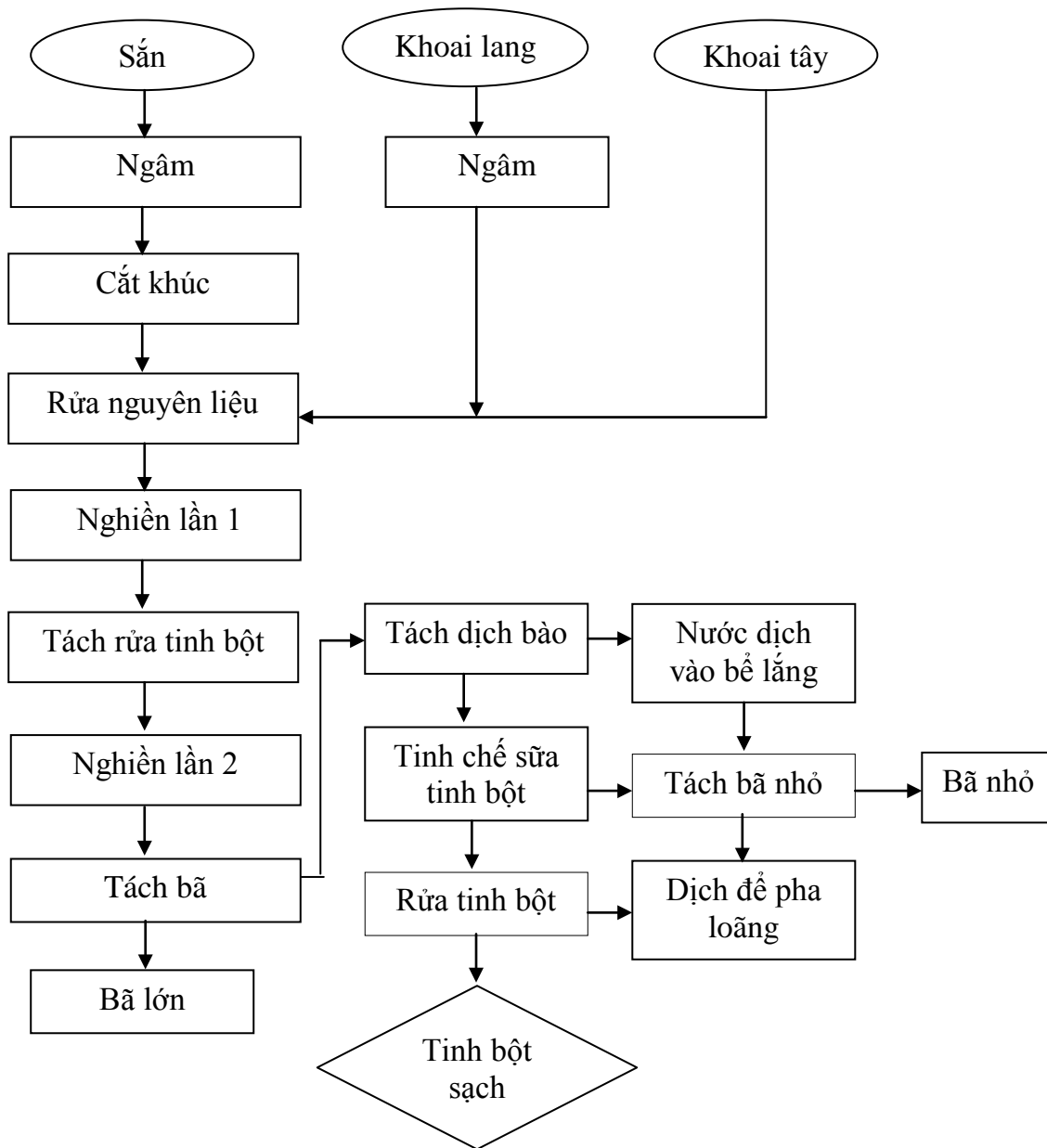
Thành phần hóa học của củ sắn như bảng 3.4.

Bảng 3.4. Thành phần hóa học của củ sắn

<i>Số TT</i>	<i>Thành phần</i>	<i>Hàm lượng (%)</i>
1	Nước	70,25
2	Tinh bột	21,45
3	Protein	1,12
4	Đường	1,10
5	Chất béo	0,40
6	Tro	0,54

1.3.4. Nguyên tắc tách tinh bột từ nguyên liệu củ

Sơ đồ quy trình tách tinh bột từ nguyên liệu củ được mô tả ở hình 3.4



Hình 3.4. Sơ đồ quy trình tách tinh bột từ nguyên liệu củ

Quy trình tách tinh bột từ nguyên liệu củ như sau:

Ngâm củ để hòa tan bớt dịch bào, làm mềm củ và để rửa sơ bộ các tạp chất. Cắt khúc để dễ rửa và dễ vận chuyển. Rửa nguyên liệu để tách các tạp chất: đá, cát, đất và một phần vỏ. Nghiền để phá vỡ tế bào, giải phóng tinh bột. Tách rửa tinh bột bằng rây để loại bỏ các phần tử lớn và dịch bào nhằm đảm bảo chất lượng tinh bột.

Tách bã lớn, chủ yếu là cellulose và rửa tách tinh bột lần với bã. Tách dịch bào khỏi sữa tinh bột bằng ly tâm. Tinh chế sữa tinh bột và tách bã nhỏ. Rửa tinh bột để tách các tạp chất hoà tan và không hoà tan lần cuối bằng xyclon nước, bằng bể rửa, máng rửa hay bằng máy ly tâm. Trong sản xuất tinh bột từ củ, để phá vỡ tế bào người ta dùng máy mài xát hoặc kết hợp máy xay để xay lại lần thứ hai. Cả máy mài và xay gọi chung là nghiền.

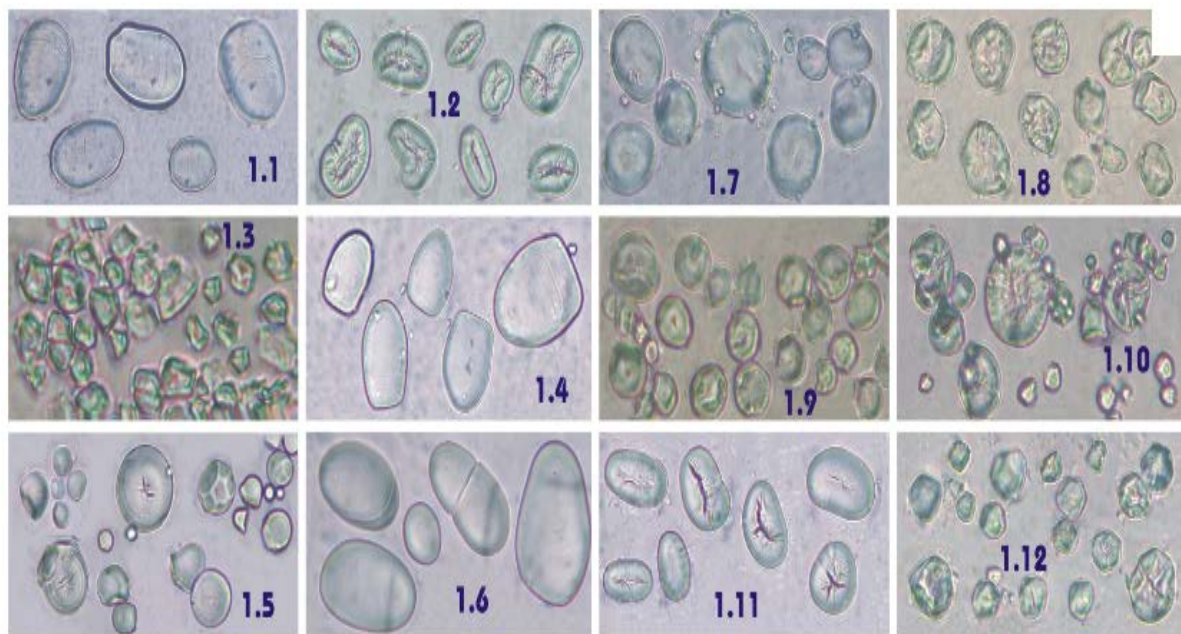
Cần chú ý là dịch bào vô khi thoát khỏi tế bào, tiếp xúc với oxy của không khí, thường nhanh chóng bị oxy hoá tạo thành những chất màu có tên gọi là melanin.

Tinh bột rất dễ dàng hấp thụ màu của dịch bào, trở nên không trắng và rất khó tẩy rửa hoàn toàn chất màu khỏi tinh bột bằng nước. Để đảm bảo tinh bột có màu trắng tự nhiên thì quá trình công nghệ phải ngắn và tách dịch bào càng sớm càng tốt.

1.4. Hình dáng và kích thước của các hệ thống tinh bột

Hạt tinh bột của tất cả hệ thống nêu trên hoặc có dạng hình tròn, hình bầu dục, hay hình đa giác. Hạt tinh bột khoai tây có kích thước lớn nhất và bé nhất là hạt tinh bột thóc. Hình dạng, cấu tạo, kích thước của hạt tinh bột phụ thuộc vào giống cây, điều kiện trồng trọt và quá trình sinh trưởng của cây.

Cùng một hệ thống tinh bột hình dáng và kích thước của các hạt cũng không giống nhau. Chẳng hạn như tinh bột lúa mì có loại hạt hình bầu dục, có loại hạt hình tròn, có loại hạt kích thước lớn đến $20\div 30\mu\text{m}$, có loại hạt nhỏ kích thước $2\div 10\mu\text{m}$ và có một lượng nhỏ loại hạt có kích thước trung bình (hình 3.5).



Hình 3.5. Hình dáng các loại hạt tinh bột

(1.1.Hạt tinh bột dong riềng; 1.2.Hạt tinh bột đậu xanh; 1.3.Hạt tinh bột gạo; 1.4.Hạt tinh bột hoài sơn; 1.5.Hạt tinh bột khoai lang; 1.6.Hạt tinh bột khoai tây; 1.7.Hạt tinh bột mì; 1.8.Hạt tinh bột ngô; 1.9.Hạt tinh bột sắn 1.10.Hạt tinh bột sắn dây; 1.11. Hạt tinh bột sen; 1.12. Hạt tinh bột ý dĩ).

Kích thước các hạt khác nhau dẫn đến những tính chất cơ lý khác nhau như nhiệt độ hồ hoá, khả năng hấp thụ xanh metylen, khả năng hoà tan, khả năng hấp thụ nước và hấp thụ các chất khác...

Hạt nhỏ thường có cấu tạo chặt chẽ, hạt lớn có cấu tạo xốp. Có thể dùng phương pháp lắng để phân chia một hệ thống tinh bột ra các đoạn có kích thước đồng đều để nghiên cứu.

Đặc điểm (kích thước, hình dáng, nhiệt độ hồ hóa) của một số loại tinh bột được thể hiện ở bảng 3.5.

Bảng 3.5. Đặc điểm của một số hệ thống tinh bột

TT	Nguồn	Kích thước hạt (nm)	Hình dáng
1	Hạt ngô	10÷30	Đa giác hoặc tròn
2	Lúa mì	5÷50	Tròn
3	Lúa mạch đen	5÷50	Tròn dài
4	Đại mạch	5÷40	Bầu dục
5	Yến mạch	5÷12	Đa giác
6	Lúa	2÷10	Đa giác
7	Đậu đỗ	30÷50	Tròn
8	Kiêu mạch	5÷15	Tròn dẹp
9	Chuối	5÷60	Tròn
10	Khoai tây	1÷120	Bầu dục
11	Khoai lang	5÷50	Bầu dục
12	Sắn	5÷35	Tròn
13	Dong riềng	10÷130	Bầu dục

1.5. Thành phần hoá học của tinh bột

Tinh bột không phải một hợp chất đồng thể mà gồm hai polysaccharide khác nhau: amilose (Am) và amilopectin (Ap). Tỷ lệ amilose/amilopectin xấp xỉ 1/4. Trong tinh bột loại nếp (gạo nếp hoặc ngô nếp) gần như 100% là amilopectin. Trong tinh bột đậu xanh, dong riềng hàm lượng amilose chiếm trên dưới 50%. Hàm lượng amilose và amilopectin trong một số nguyên liệu được thể hiện ở bảng 3.6.

Bảng 3.6. Hàm lượng amilose và amilopectin trong một số nguyên liệu

TT	Tinh bột	Amilose (%)	Amilopectin (%)
1	Gạo nếp	Rất ít	100
2	Gạo tẻ	17	83
3	Khoai mì	17	83
4	Khoai tây	19÷22	78÷81
5	Ngô	21÷23	77÷79
6	Đại mạch	20÷25	75÷80
7	Lúa mì	22÷24	76÷78
8	Chuối	25÷55	45÷75
9	Đậu	75	25

Hầu hết, các loại tinh bột đều chứa hai loại polyme khác nhau về khối lượng phân tử và cấu trúc hóa học:

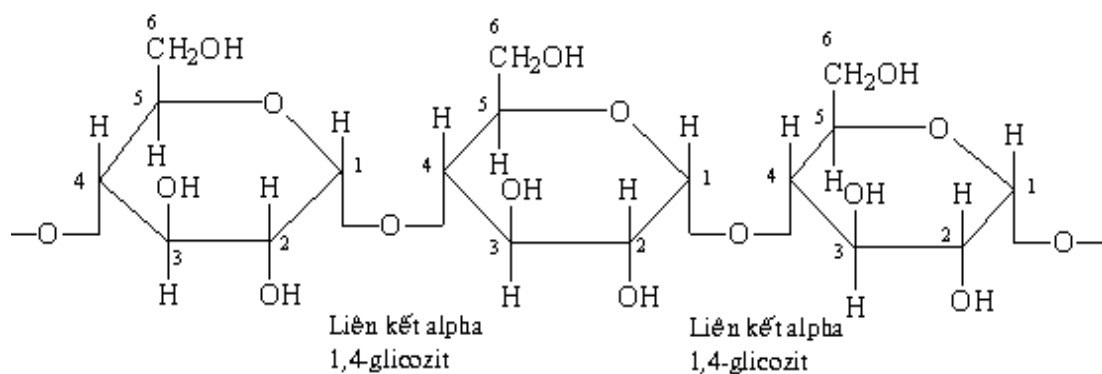
1.5.1. Cấu tạo và tính chất của amilose

Cấu tạo của amilose

Amilose là loại mạch thẳng, bao gồm một chuỗi xếp song song nhau. Amilose ở dạng tinh thể có cấu trúc xoắn ốc, mỗi vòng xoắn ốc gồm 6 đơn vị glucose. Trong hạt tinh bột, trong dung dịch hoặc ở trạng thái thoái hóa, amilose thường có cấu hình mạch giãn, khi thêm tác nhân kết tủa vào, amilose mới chuyển thành dạng xoắn ốc.

Đường kính của xoắn ốc là $12,97A^0$, chiều cao của vòng xoắn là $7,91A^0$. Amilose có một đầu khử và một đầu không khử. Trong đó, đầu khử có nhóm -OH glucozit, các nhóm hydroxyl của các gốc glucose được bố trí ở phía ngoài xoắn ốc, bên trong là các nhóm C-H. Amilose là một chuỗi dài khoảng $500 \div 2.000$ đơn vị glucose, liên kết nhau bởi liên kết α -1,4 glucozit, phân tử lượng trung bình từ 10.000 đến 3.000.000.

Amilose mạch thẳng có thể tạo màng, sợi với độ bền và độ mềm dẻo cao. Trong khi đó amilopectin phân nhánh nhiều nên không thể tạo dạng sợi nhiều như amilose và tạo ra thì lại giòn. Cấu tạo của amilose như hình 3.6.



Hình 3.6. Cấu tạo của phân tử amilose

Tính chất của amilose

- Tính hòa tan

Amilose mới tách ra từ hạt tinh bột thường có độ hòa tan cao, song cũng không bền và nhanh chóng bị thoái hóa. Amilose được tách ra dưới dạng phức với butanol là bột xốp khô, có thể hòa tan hoàn toàn trong nước sôi khi nồng độ đạt đến 15%.

Có thể pha chế được dung dịch nước amilose khi đun ở nhiệt độ cao và dưới áp suất. Khi ở 150^0C thì sự khuếch tán xảy ra nhanh và hoàn toàn.

Trong đa số trường hợp amilose rất nhanh chóng tạo ra keo thậm chí ngay cả khi ở nhiệt độ cao. Tốc độ tạo keo là hàm số của thời gian, nhiệt độ, pH, nồng độ và phương pháp hòa tan amilose.

Dung dịch amilose sẽ bền và giữ được độ chảy trong thời gian dài khi thêm formaldehyde.

Amilose thường hòa tan trong các dung môi sau: clorallhydrat, formamit, acid dicloacetic, acid formic, urea...

Do amilose có khối lượng phân tử lớn và có mạch thẳng nên nồng độ trong đa số các dung môi này đều có độ nhớt cao. Dung môi tốt nhất của amilose là dimetyl sulfo oxy, nếu dung môi khan thì có thể hòa tan được 50% khối lượng amilose có độ ẩm từ

7÷10%, sau đó nếu thêm nước vào thì amilose lại kết tủa.

- Tính lưu biến

Các phân tử amilose có khuynh hướng liên kết lại với nhau để tạo ra các tinh thể. Khi sự liên hợp xảy ra với tốc độ tối thiểu thì amilose sẽ tạo ra khối không tan của các hạt đã thoái hóa, khi tốc độ liên hợp cực đại thì dung dịch chuyển thành thể keo.

Amilose đã thoái hóa không tan trong nước lạnh, nhưng lại có khả năng hấp thụ được một lượng nước lớn. Một số amilose có thể hấp thụ một lượng nước lớn gấp 4 lần trọng lượng của chúng. Vì vậy có thể chuẩn bị được huyền phù amilose có độ nhớt rất lớn.

Ở nhiệt độ thường, keo amilose thường là một khối trắng đục không thuận nghịch, không thấy có hiện tượng co.

Như vậy sự khác nhau giữa tạo keo và thoái hóa chỉ về mức độ định hướng. Độ bền của keo amilose do nồng độ và thời gian quyết định. Khi khô keo trở nên cứng, giòn và không thể quay trở về trạng thái ban đầu trong nước.

- Phản ứng với iod

Khi tương tác với iod, amilose sẽ cho phức màu xanh đặc trưng. Vì vậy, iod có thể coi là thuốc thử đặc trưng để xác định hàm lượng amilose trong tinh bột bằng phương pháp trắc quang. Tác nhân hoạt động là HI hoặc I₂. Iod tinh khiết không cho màu xanh khi thêm vào tinh bột hoặc amilose. Acid và một số muối như KI, Na₂SO₄ tăng cường độ phản ứng.

Để phản ứng được với iod thì các phân tử amilose phải có dạng xoắn ốc để hình thành đường xoắn ốc đơn của amilose bao quanh phân tử iod. Các dextrin có ít hơn 6 gốc glucose không cho phản ứng với iod vì không tạo được một vòng xoắn ốc hoàn chỉnh.

Amilose với cấu hình xoắn ốc hấp thụ được 20% khối lượng iod, tương ứng với một vòng xoắn một phân tử iod.

Phản ứng xảy ra dễ dàng khi amilose khô với hơi iod. Nước không phải là yếu tố cần thiết để amilose đã có cấu hình không gian thích hợp để tạo phức. Như vậy vai trò của nước là để cho các phân tử amilose và iod được chuyển động tự do và để tạo điều kiện để hình thành cấu hình xoắn ốc. Trong phức, trục của mạch polyiod trùng với trục của xoắn ốc, phức Am-I₂ bền được là do tương tác của các ngẫu cực cảm ứng vốn có được tạo ra nhờ các đơn vị glucose trong xoắn ốc và mạch polyiod.

Phức Am-I₂ là nguồn của iod có khả năng phản ứng và dễ đồng hóa, đồng thời cũng là nguồn giàu iod hoạt động. Nếu đun nóng, liên kết hydro bị cắt đứt, chuỗi amilose duỗi thẳng do đó iod bị tách ra khỏi amilose nên dung dịch mất màu xanh.

- Khả năng tạo phức

Amilose còn có khả năng tạo phức với nhiều chất hữu cơ có cực cũng như không cực như: các rượu no, các rượu vòng, các phenol, các ceton phân tử lượng thấp, các acid béo, các ester mạch thẳng và mạch vòng, các dẫn xuất benzen có nhóm aldehyde, các nitroparafin.

Phức của amilose với các chất tạo phức không tan trong nước thường bị kết tủa hoặc bị kết tinh khi để yên dung dịch.

Phức của vitamin A với amilose thường bền và ít bị oxy hóa. Do đó người ta thường bảo vệ vitamin A trong thuốc cũng như trong thức ăn gia súc bằng cách cho nó tạo phức với amilose.

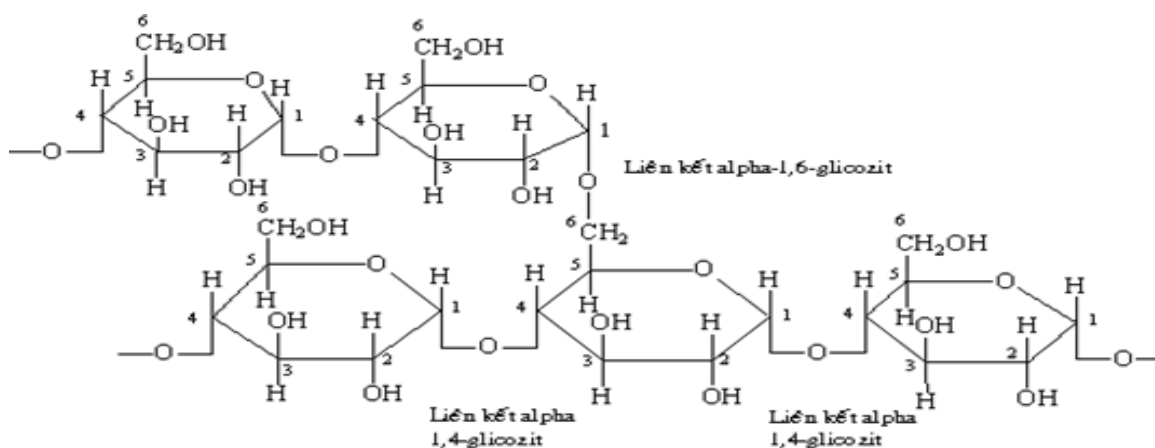
1.5.2. Cấu tạo và tính chất của amilopectin

Cấu tạo của amilopectin

Trong phân tử amilopectin, các gốc glucose gắn với nhau không chỉ nhờ liên kết α -1,4 glucozit mà còn liên kết α -1,6 glucozit, vì vậy amilopectin có cấu trúc nhánh. Phân tử amilopectin chỉ có đầu khử duy nhất.

Mỗi liên kết nhánh này làm cho phân tử rộng hơn, cấu trúc của amilopectin bao gồm một nhánh trung tâm (chứa liên kết α -1,4 glucozit), từ nhánh này phát ra các nhánh phụ có chiều dài khoảng 25÷30 đơn vị glucose. Phân tử lượng của amilopectin vào khoảng $5 \cdot 10^5 \div 10^6$. Amilopectin được phân bố ở bề mặt ngoài của hạt tinh bột.

Cấu tạo của amilopectin như hình 3.7.



Hình 3.7. Cấu tạo của amilopectin

Tính chất của amilopectin

- Độ hòa tan

Amilopectin chỉ hòa tan khi đun nóng và tạo nên dung dịch có độ nhớt cao. Khi đun nóng làm thay đổi sâu sắc và không thuận nghịch cấu trúc phân tử amilopectin gây ra trạng thái hồ hóa tinh bột.

- Phản ứng với iod

Amilopectin tương tác với iod cho màu nâu tím. Về bản chất phản ứng màu với iod là hình thành nên hợp chất hấp thụ.

- Phản ứng với lectin

Đây là phản ứng đặc trưng với amilopectin. Liên kết giữa lectin với với monosaccharide chủ yếu là liên kết hydro. Các nhóm OH ở C₂, C₄, C₆ của gốc monosaccharide phải không bị thay thế thì mới có thể liên kết được với lectin. Nghĩa là muốn kết tủa được với lectin thì các phân tử polysaccharide bắt buộc phải ở dạng mạch nhánh.

Trong tinh bột ngoài amilose và amilopectin còn có một lượng polypeptide liên kết hóa học với tinh bột. Khi thủy phân polypeptide này có chứa các acid amin:

arginine, leucine, histidine, prolin, oxyprolin. Có lẽ polypeptide này là chất khơi mào sự sinh tổng hợp của tinh bột

1.6. Cấu tạo và tính chất của hạt tinh bột

1.6.1. Cấu tạo của hạt tinh bột

Cấu tạo bên trong của vi hạt tinh bột khá phức tạp. Vi hạt tinh bột có cấu tạo lớp, trong mỗi lớp đều có lẫn lộn các amilose dạng tinh thể và amilopectin sắp xếp theo phương hướng tâm.

Trong tinh bột của các hạt ngũ cốc, các phân tử có chiều dài từ $0,35 \div 0,7 \mu\text{m}$; trong khi đó chiều dày của một lớp ở hạt tinh bột là $0,1 \mu\text{m}$. Hơn nữa, các phân tử lại sắp xếp theo hướng tâm nên các mạch glucozit của các polysaccharide phải ở dạng gấp khúc nhiều lần.

Các mạch polysaccharide sắp xếp hướng tâm tạo ra độ tinh thể: các mạch bên của một phân tử amilopectin này nằm xen kẽ giữa các mạch bên của phân tử kia. Ngoài cách sắp xếp bên trong như vậy, mỗi hạt tinh bột còn có vỏ bao phía ngoài.

Đa số các nhà nghiên cứu cho rằng vỏ hạt tinh bột khác với tinh bột bên trong, chứa ít ẩm hơn và bền đối với các tác động bên ngoài. Trong hạt tinh bột có lỗ xốp nhưng không đều. Vỏ hạt tinh bột cũng có lỗ nhỏ do đó các chất hòa tan có thể xâm nhập vào bên trong bằng con đường khuếch tán.

1.6.2. Tính chất của tinh bột

- Sự thủy phân của tinh bột

Một tính chất quan trọng của tinh bột là quá trình thủy phân liên kết giữa các đơn vị glucose bằng acid hoặc bằng enzyme. Acid có thể thủy phân tinh bột ở dạng hạt ban đầu hoặc ở dạng hồ hóa hay dạng past, còn enzyme chỉ thủy phân hiệu quả ở dạng hồ hóa. Một số enzyme thường dùng là α -amilase, β -amilase. Acid và enzyme giống nhau là đều thủy phân các phân tử tinh bột bằng cách thủy phân liên kết α -D (1,4) glycozit. Đặc trưng của phản ứng này là sự giảm nhanh độ nhớt và sinh ra đường.

Các nhóm hydroxyl trong tinh bột có thể bị oxy hóa tạo thành aldehyde, ceton và tạo thành các nhóm carboxyl. Quá trình oxy hóa thay đổi tùy thuộc vào tác nhân oxy hóa và điều kiện tiến hành phản ứng. Quá trình oxy hóa tinh bột trong môi trường kiềm bằng hypoclorit là một trong những phản ứng hay dùng, tạo ra nhóm carboxyl trên tinh bột và một số lượng nhóm carbonyl. Quá trình này còn làm giảm chiều dài mạch tinh bột và tăng khả năng hòa tan trong nước, đặc biệt trong môi trường loãng.

Các nhóm hydroxyl trong tinh bột có thể tiến hành eter hóa, ester hóa. Một số monome vinyl đã được dùng để ghép lên tinh bột. Quá trình ghép được thực hiện khi các gốc tự do tấn công lên tinh bột và tạo ra các gốc tự do trên tinh bột ở các nhóm hydroxyl. Những nhóm hydroxyl trong tinh bột có khả năng phản ứng với aldehyde trong môi trường acid. Khi đó xảy ra phản ứng ngưng tụ tạo liên kết ngang giữa các phân tử tinh bột gần nhau. Sản phẩm tạo thành không có khả năng tan trong nước.

- Tính hấp thụ của tinh bột

Hạt tinh bột có cấu tạo lỗ xốp nên khi tương tác với các chất bị hấp thụ thì bề mặt trong và ngoài của tinh bột đều tham dự. Vì vậy trong quá trình bảo quản, sấy và chế biến cần phải hết sức quan tâm đến tính chất này. Các ion liên kết với tinh bột thường ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ của tinh bột. Khả năng hấp thụ của các loại tinh bột

phụ thuộc cấu trúc bên trong của hạt và khả năng trương nở của chúng.

2. CÁC HỆ THỐNG POLYSACCHARIDE THỰC PHẨM KHÁC

2.1. Agar-agar

Agar hay thạch là một sulfat polysaccharide được tách ra bằng nước sôi từ các loài tảo đỏ (*Gelidium sp*, *Gracilaria*).

Agar (hay galactan sulfat) chứa ít nhất 2 cấu tử: agarose và agaropectin, chúng có thể dễ dàng tách riêng sau khi acetyl hóa.

- Agarose do β -D-galactopiranosơ và 3,6-anhydro- α -L-galactopiranosơ luân phiên tạo nên bằng liên kết α -1,3.

- Agaropectin có lẽ do các gốc D-galacto 2-sulfat và D-galacto-2,6-disulfat tạo nên.

Tính chất và ứng dụng của agar:

- Agar hòa tan trong nước sôi, hấp thụ rất nhiều nước tạo ra gel khi ở nồng độ rất thấp khoảng 0,04%. Dung dịch agar sẽ đông lại khi làm nguội đến $40\div 50^{\circ}\text{C}$, và nóng chảy khi nhiệt độ gần $80\div 85^{\circ}\text{C}$.

- Gel agar có tính thuận nghịch nhiệt và đàn hồi. Cũng như những gel polysaccharide khác, liên kết chủ yếu tham gia vào tạo gel là liên kết hydro. Kích thước của lỗ gel sẽ khác nhau, phụ thuộc vào nồng độ agar. Nồng độ agar càng cao thì bán kính lỗ càng nhỏ. Lỗ gel càng lớn thì hiệu quả rây lọc càng bé. Khi làm khô gel sẽ tạo ra một màng trong suốt, bền cơ học và có thể bảo quản lâu dài mà không bị hỏng.

- Agar có chứa một số gốc tích điện âm (gốc sulfat và gốc carboxyl) nên gel agar cũng có một số tính chất trao đổi ion. Song khả năng này rất thấp vì nồng độ agar sử dụng thường chỉ vào khoảng 1%. Vì thế trong điện di người ta dùng agarose làm chất mang tốt hơn agar, vì agarose chứa rất ít gốc sulfat.

Có thể khử các nhóm sulfat khỏi agarose (thậm chí với cả agar) bằng cách xử lý với NaBH_4 trong môi trường kiềm nhẹ (khi đó gốc sulfat bị thủy phân), sau đó rửa bằng nước cất.

- Agar đôi khi được dùng để thay thế pectin trong sản xuất mứt đông của quả hoặc rau và thay thế gelatin trong một số sản phẩm từ thịt hoặc cá. Agar dùng làm môi trường rắn trong nuôi cấy vi sinh vật.

2.2. Algin-aginat

Algin hay acid alginic được Standford phát hiện ra năm 1881, là acid hữu cơ có trong tảo nâu, có trọng lượng phân tử từ 32.000 đến 200.000, do acid manuronic và acid L-guluronic liên kết với nhau bằng liên kết 1-4 glucozit tạo ra.

Tỷ lệ các acid này trong mạch phụ thuộc vào loài, mùa, vị trí thu hái và từng bộ phận trong tảo. Tỷ lệ của acid manuronic: acid L-guluronic của các loài tảo nâu là 1:0,5 đến 1:3.

Acid alginic được tách ra khỏi tảo nâu dưới dạng muối natri alginat:

Để thu được alginat, đầu tiên ngâm tảo nâu trong acid sulfuric rất loãng để chuyển alginat thành acid alginic và cũng để loại bỏ tạp chất như fucoidin, laminarin, manitol, muối vô cơ và một số chất màu.

Sau khi rửa, nghiền nhỏ với kiềm hoặc muối kiềm để trung hòa acid alginic. Các thành phần không tan như cellulose, protein được loại bỏ bằng cách gạn, lọc hoặc vớt bọt nổi bên trên.

Dung dịch alginat thu được, đem tẩy trắng bằng cách xử lý với acid sulfuaric (hoặc calci clorua) để kết tủa acid alginic (hay calci alginat). Sau đó trung hòa bằng kiềm hoặc các base khác nhau để tạo ra những alginat tương ứng mà ta muốn có: natri alginat, amon alginat, calci alginat hoặc trietanolamin alginat.

Tính chất

- Bột alginat rất dễ bị giảm độ nhớt nếu không được bảo quản ở nhiệt độ thấp. Độ nhớt của dung dịch alginat 5% sẽ bị giảm đi một nửa ngay cả khi bảo quản ở 28÷32⁰C, trong 5÷10 ngày.

- Ngoài ra, để bảo quản được lâu dài, phải cho thêm 0,1÷0,2% các chất diệt vi sinh vật như acid benzoic, acid sorbic, acid dehydroacetic..., nếu dùng cho thực phẩm. Còn nếu alginat dùng cho kỹ thuật thì có thể cho thêm formaldehyde hoặc pentaclorophenol.

- Khác với agar, khi giảm nhiệt độ thì dung dịch alginat cũng không đông lại ngay cả khi làm lạnh đông cũng như khi làm tan giá thì độ nhớt và bề ngoài đều không thay đổi.

- Các alginat có khả năng tạo gel khi có mặt các ion calci (kể cả calci phosphat, calci cacbonat, calci tetrat hoặc calci citrat) khi ở nhiệt độ phòng và ở trong vùng pH = 4÷10. Tham gia tạo gel trong trường hợp này, các tương tác tĩnh điện (qua cầu calci) có vai trò quan trọng. Có lẽ vì thế các gel này không thuận nghịch với nhiệt và ít đàn hồi.

- Các alginat cũng có khả năng tạo màng rất tốt, các màng alginat rất đàn hồi, bền, chịu dầu và không dính bết. Có thể tạo màng alginat bằng các phương pháp sau:

+ Cho bốc hơi một lớp dung dịch alginat hòa tan trên một bề mặt phẳng;

+ Dùng chất kết tủa thích hợp để xử lý màng từ alginat hòa tan;

+ Tách amoniac ra khỏi màng của dung dịch kẽm alginat, nhôm alginat, đồng alginat hoặc bạc alginat hòa tan trong amoniac dư.

- Các alginat tích điện âm nên có thể tạo keo tụ với các chất tích điện dương. Ví dụ: nhôm alginat và nhôm sulfat tạo ra những băng nổi dùng trong xử lý nước.

- Ester hydroxypropilic của algin đặc biệt rất hòa tan trong môi trường acid.

Ứng dụng

- Các alginat có ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm. Thường natri alginat được sử dụng nhiều nhất.

- Natri alginat là hợp phần tạo kết cấu cho nhiều thực phẩm. Trước hết natri alginat là chất làm “đặc”, làm “dày” để ổn định các bọt cũng như để tạo cho nước quả đục những “thể” đặc biệt.

- Natri alginat cũng được dùng làm chất bảo vệ các kem đá với những tác dụng sau:

+ Ngăn ngừa tạo ra các tinh thể đá thô;

- + Ức chế hoàn toàn sự tạo tinh thể của lactose;
- + Nhũ hóa các cầu béo;
- + Làm bền bọt;
- + Tạo ra độ nhớt cao;
- + Tạo ra gel có khả năng giữ nước tốt;
- + Làm cho kem không bị tan chảy.

- Với những thực phẩm có độ acid cao không thể dùng natri alginat được thì propylenglycolalginat là chất thay thế rất tốt vì nó bền được cả trong vùng pH = 0÷3.

- Một hợp chất của acid alginic có tên là lamizell là một alginat kép của natri và calci với một tỷ lệ nhất định. Lamizell tạo ra được một độ nhớt đặc biệt và cho khả năng ăn ngon miệng do đó rất được quan tâm trong sản xuất thực phẩm.

- Aginat cũng được dùng trong một số thực phẩm hạn chế tăng trọng vì 1g alginat chỉ cung cấp 1,4kcal.

- Trong công nghiệp dệt alginat được dùng để hồ vải và dùng trong in hoa.

- Alginate là thành phần không thể thiếu được của thuốc hàn răng. Hiện nay, người ta dùng trietanolamin alginat cho hiệu quả rất tốt.

- Đặc biệt alginate được sử dụng làm chất mang rất tốt trong kỹ thuật cố định tế bào.

Trộn đều dung dịch natri alginate 4% với dung dịch tế bào vi sinh vật (10÷30g trọng lượng khô của tế bào trong 100ml). Dùng pipet có đường kính mũi ra 3mm, từ độ cao 20cm, nhỏ giọt hỗn hợp này vào dung dịch CaCl₂ 0,2M. Cứ 100ml hỗn hợp cần 1lít dung dịch CaCl₂. Sau đó để yên các hạt calci alginate có chứa tế bào trong dung dịch CaCl₂ trong 20 phút để tạo ra sự phân bố đều.

2.3. Caraghenat- caraghinin

Nó là hợp chất rất gần gũi với agar, được chiết ra từ tảo đỏ Chondrus và Gigartana.

Caraghenat do các gốc D-galactose và 3,6-anhydro-D-galactose kết hợp với nhau bằng liên kết β-1,4 và α-1,3 luân phiên nhau. Khác với agarose, ở đây chỉ có các gốc D-galactose là được sulfat hóa với tỷ lệ cao. Caraghenat kapa, caraghenat iota và caraghenat lamda là 3 caraghenat đã được nghiên cứu kỹ, có cấu trúc bậc nhất.

Mạch polysaccharide của các caraghenat có cấu trúc xoắn kép. Mỗi vòng của xoắn đơn do 3 gốc disaccharid tạo nên.

Trong dung dịch các xoắn kép có thể liên hợp lại với nhau để tạo ra cấu trúc bậc 4. Cấu trúc 3 chiều như thế là cơ sở để tạo ra gel khi làm nguội dung dịch nước của caraghenat.

Tỷ lệ các nhóm sulfat ở caraghenat khá cao nên làm cho polyme dạng anion này phản ứng được với các phân tử protein tích điện dương do đó làm cho độ nhớt của dung dịch protein tăng lên.

Khi có mặt ion kali, các caraghenat sẽ tạo ra gel giống như gel của agar.

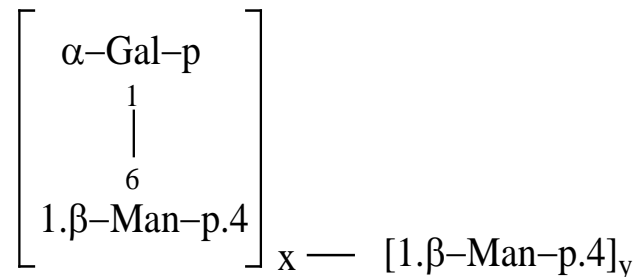
Người ta thường sử dụng caraghenat trong các đồ uống có socola (chocolate) và

sữa. Caraghenat cũng dùng trong các thực phẩm hạn chế tăng trọng.

2.4. Guarán

Guaran là một galactomanan có trong thành phần nội nhũ của hạt thuộc cây họ đậu với lượng gần 35%.

Phân tử của các galactomanan gồm có một mạch chính do các gốc manose kết hợp với nhau bằng liên kết β -1,4 và các gốc galactose nối vào các gốc manose của mạch chính bằng liên kết α -1,6. Công thức cấu tạo của galactomanan như sau:



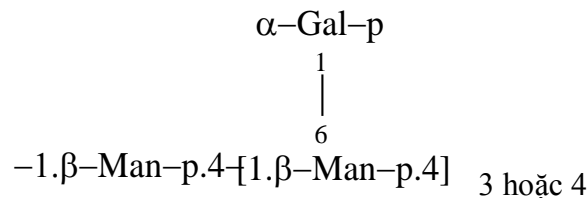
(trong đó: p – piranose)

Ở guaran $x = y = 1$; Có nghĩa là tỷ lệ galactose : manose = 1:2

2.5. Caroban

Caroban cũng là một galactomanan có trong hạt cây họ đậu với lượng gần 35%. Tỷ lệ galactose : manose = 27:73 đến 14:86. Khối lượng phân tử của caroban là 310.000.

Cấu tạo của caroban tương tự như guaran, nhưng ở đây các gốc (nhánh) galactose bé hơn:



Nói chung, các galactomanan có cấu trúc tuyến tính nên dung dịch của chúng sẽ có độ nhớt cao ngay cả khi có nồng độ thấp. Độ nhớt này đặc biệt bền vì các nhánh bên có khuynh hướng chống lại mọi sự kết tinh do tương tác giữa các phân tử. Mặt khác do không có các nhóm ion hóa nên dung dịch của chúng cũng kém nhạy đối với sự biến đổi của pH. Các gôm này tự hydrat hóa được khi ở lạnh.

Các galactomanan có khả năng tương tác với các caraghenat và các polysaccharide khác. Phản ứng này có ý nghĩa thực tế rất lớn. Người ta thấy khi thêm một lượng guaran hoặc caroban dù rất nhỏ vào các gel polysaccharide (như agar, caraghenat) thì sẽ làm tăng tính chất kỹ thuật của gel. Một lượng phụ gia nhỏ của các galactomanan sẽ gây ra một hiệu ứng bằng nồng độ gấp đôi của caraghenat hoặc của agar. Các galactomanan rẻ hơn caraghenat và agar rất nhiều nên càng có ý nghĩa.

Ở phần trên ta đã thấy caraghenat có cấu trúc bậc ba dưới dạng xoắn kép và khi tạo gel thì sẽ hình thành ra cấu trúc bậc bốn. Cấu trúc bậc ba của caraghenat có thể liên hợp với các phần mạch không có nhánh galactose của galactomanan. Sự liên hợp như thế làm dễ dàng cho sự tạo gel và do đó làm cho chất lượng của gel tăng lên.

Người ta thường dùng galactomanan trong các sốt mayone, trong kem đá và để làm chậm hiện tượng “co gel” do gel agar hoặc gel caraghenat gây ra.

3. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA TINH BỘT

Tính chất chức năng của tinh bột là tất cả những tính chất hóa lý đã góp phần tạo ra những tính chất đặc trưng và mong muốn của thực phẩm có chứa polysaccharide này. Các tính chất như độ dai, độ đàn hồi, độ dẻo, độ trong, độ nở, độ đặc, độ xốp là những tính chất đặc trưng của tinh bột và gần như có mặt thường xuyên trong thực phẩm.

Căn cứ vào kiểu tương tác, có thể phân loại các tính chất chức năng của tinh bột thành các nhóm sau:

- Tương tác giữa tinh bột và nước;
- Tương tác giữa các phân tử tinh bột với nhau;
- Tương tác giữa các phân tử tinh bột với phân tử các chất khác.

3.1. Khả năng hấp thụ nước và sự hồ hoá của tinh bột

3.1.1. Quá trình trương nở

Khi hòa tinh bột vào nước, đầu tiên các phân tử nước sẽ thâm nhập vào giữa các phân tử tinh bột có kích thước lớn và tương tác với các nhóm hoạt động của tinh bột, tạo ra lớp vỏ nước và làm cho mắt xích nào đó của phân tử tinh bột yếu đi. Kết quả, phân tử tinh bột bị xê dịch, “rã” ra rồi trương lên.

Quá trình trương nở xảy ra không hạn chế sẽ làm bung các phân tử tinh bột và hệ chuyển thành dạng dung dịch. Quá trình trương nở luôn đến trước quá trình hòa tan và đây là một quá trình phụ thuộc điều kiện nhiệt độ bên ngoài.

3.1.2. Sự hồ hóa của tinh bột

Quá trình hydrat hoá tinh bột gồm các giai đoạn sau (hình 3.8).

Hình 3.8. Các giai đoạn hydrat hóa của tinh bột

Tinh bột nói chung không tan trong nước lạnh, nhưng khi chịu tác động của nhiệt, hạt tinh bột hút nước trương nở, hoà tan thành hệ keo (dịch hồ tinh bột). Hạt tinh bột có thể hút một lượng nước từ 60÷100 lần so với khối tinh bột để tạo thành trạng thái trương nở cực đại.

Sự phá huỷ hạt có thể xem như giới hạn tự nhiên giữa hai trạng thái khác nhau của tinh bột: Tinh bột ban đầu với mức độ hydrat hoá khác nhau và dung dịch keo của tinh bột.

Nhiệt độ để phá vỡ hạt chuyển tinh bột từ trạng thái đầu có mức độ hydrat hoá khác nhau thành dung dịch keo gọi là nhiệt độ hồ hoá.

Các hạt tinh bột có kích thước khác nhau, từ nguồn khác nhau sẽ khác nhau về nhiệt độ chuyển trạng thái. Hạt lớn bị hồ hoá đầu tiên, hạt bé nhất sẽ hồ hoá sau cùng.

Quá trình hồ hóa ở tất cả các loại tinh bột đều giống nhau: ban đầu độ nhớt của hồ tinh bột tăng dần lên sau đó qua một cực đại rồi giảm xuống.

Nhiệt độ hồ hoá không phải là một điểm mà là một khoảng nhiệt độ (nhiệt độ hồ hóa thấp nhất là nhiệt độ mà tại đó các hạt tinh bột đầu tiên bị hòa tan; nhiệt độ hồ hóa cao nhất là nhiệt độ mà tại đó còn khoảng 10% hạt tinh bột chưa hòa tan).

Ở hạt tinh bột bé có cấu tạo chặt các phân tử liên kết với nhau rất bền do đó việc phá vỡ hạt khi hồ hóa ở hạt lớn và hạt nhỏ xảy ra ở nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt độ hồ hóa của một số loại nguyên liệu như sau (bảng 3.7):

Bảng 3.7. Nhiệt độ hồ hóa của một số loại nguyên liệu

<i>TT</i>	<i>Nguồn</i>	<i>Nhiệt độ ban đầu (°C)</i>	<i>Nhiệt độ trung bình (°C)</i>	<i>Nhiệt độ cuối (°C)</i>
1	Ngô	62	66	70
2	Ngô nếp	63	68	72
3	Ngô giàu Am (>55%)	67	80	>100
4	Thóc	68	74,5	78
5	Lúa mì	59,5	62,5	64
6	Sắn	52	59	64
7	Khoai tây	58	62	66

3.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ hồ hoá tinh bột

Nhiệt độ hồ hóa phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- Kích thước hạt tinh bột, hạt lớn bị hồ hoá đầu tiên, hạt bé nhất sẽ hồ hoá sau cùng.

- Thành phần amilose và amilopectin. Amilose sắp xếp thành chùm song song được định hướng chặt chẽ hơn amilopectin vốn có xu hướng cuộn lại thành hình cầu, nên khó cho nước đi qua.

Ví dụ: Tinh bột sắn có khả năng hấp thụ nước và khả năng hòa tan cao nhất. Đó là do tinh bột có cấu tạo lỗ xốp và cấu trúc khác nhau nên khả năng thâm nhập của các phân tử nước bằng con đường khuếch tán qua vỏ khác nhau. Điều này liên quan đến kích thước hạt và hàm lượng amilose. Tinh bột huỳnh tinh có kích thước hạt lớn nhất, nước xâm nhập dễ dàng song hàm lượng amilose khá cao, số mạch thẳng nhiều nên

cấu trúc chặt chẽ hơn làm cho phân tử nước khó đi qua.

- Các ion được liên kết với tinh bột cũng có ảnh hưởng đến độ bền của các liên kết hydro giữa các yếu tố cấu trúc bên trong của hạt. Khi giữa các phần của các chuỗi có chứa các ion mang điện tích cùng dấu thì sẽ đẩy nhau do đó làm lung lay cấu trúc bên trong của hạt kết quả là làm thay đổi nhiệt độ hồ hóa.

- Các muối vô cơ khi ở nồng độ thấp sẽ phá huỷ liên kết hydro nên làm tăng độ hoà tan của tinh bột. Ngược lại nồng độ muối càng cao sẽ làm giảm sự hydrat hoá phân tử tinh bột và làm kết tủa chúng.

- Môi trường kiềm làm giảm nhiệt độ hồ hoá, vì kiềm làm ion hoá từng phần do đó làm cho sự hydrat hoá phân tử tinh bột tốt hơn.

- Các chất không điện ly như đường, rượu làm cho nhiệt độ hồ hoá tăng lên. Ảnh hưởng của dung dịch 20% các đường khác nhau đến nhiệt độ hồ hoá theo trật tự sau:

+ Với đường : saccharose > glucose > sorbose > maltose

+ Với rượu : glycerin > izopropanol > ethanol > propanol

3.1.4. Độ trong của hồ tinh bột

Độ trong của tinh bột đã hồ hóa có ý nghĩa quan trọng đối với nhiều sản phẩm thực phẩm

- Tinh bột đã hồ hoá thường có một độ trong suốt nhất định, làm tăng giá trị cảm quan của thực phẩm.

- Tinh bột các hạt cốc loại nếp, củ, rễ thường cho hồ trong suốt hơn tinh bột các loại hạt cốc tẻ.

- Các đường thường làm tăng đáng kể độ trong suốt của hồ tinh bột từ các loại hạt cốc.

- Các chất nhũ hoá như glycerinmonosterat làm hồ mất trong. Các chất hoạt động bề mặt như natri laurilsulfat dễ tạo phức với amilose cũng làm tăng độ trong của hồ tinh bột.

Amilose có khuynh hướng thoái hoá dễ dàng hơn amilopectin tạo nên những chùm kết tụ từ dung dịch loãng và những “gel” không thuận nghịch từ dung dịch cô đặc

3.2. Tính chất nhớt dẻo của hồ tinh bột

Một trong những tính chất quan trọng của tinh bột có ảnh hưởng đến chất lượng và kết cấu của nhiều sản phẩm thực phẩm đó là độ nhớt và độ dẻo.

Phân tử tinh bột chứa nhiều nhóm hydroxyl có khả năng liên kết được với nhau làm cho phân tử tinh bột tập hợp lại đờ sộ hơn, giữ nhiều nước hơn khiến cho dung dịch có độ đặc, độ dính, độ dẻo và độ nhớt cao hơn, do đó các phân tử di chuyển khó khăn hơn. Tính chất này thể hiện mạnh mẽ hơn ở những tinh bột loại nếp (giàu amilopectin)

Yếu tố chính ảnh hưởng đến độ nhớt của dung dịch tinh bột là:

- Đường kính biểu kiến của phân tử hoặc của các hạt phân tán. Đường kính này sẽ phụ thuộc vào các yếu tố sau:

+ Đặc tính bên trong của phân tử như khối lượng, thể tích, cấu trúc và sự bất đối xứng của phân tử.

+ Tương tác của tinh bột với dung môi gây ảnh hưởng đến sự trương nở, sự hòa tan và cầu hydrat hóa bao quanh phân tử.

+ Tương tác của các phân tử tinh bột với nhau quyết định kích thước tập hợp.

- Nồng độ tinh bột, pH, nhiệt độ, các ion Ca^{2+} , tác nhân oxy hoá, các thuốc thử phá hủy cầu hydro đều làm cho tương tác giữa các phân tử tinh bột thay đổi do đó làm cho độ nhớt thay đổi theo.

- Độ nhớt của tinh bột tăng lên trong môi trường kiềm vì kiềm gây ion hoá các phân tử tinh bột khiến cho chúng hydrat hoá tốt hơn.

- Các muối khi ở nồng độ thấp ảnh hưởng không đáng kể đến độ nhớt của hồ tinh bột. Nhưng khi ở nồng độ cao sẽ làm tăng độ nhớt vì khi đó muối sẽ chiếm lấy các phân tử nước.

- Khi thêm đường saccarose vào hồ tinh bột ngô 5% sẽ làm tăng giá trị cực đại của độ nhớt. Độ bền của hệ keo hồ tinh bột sẽ bị giảm cùng với sự tăng lượng saccharose.

- Khi độ pH thay đổi trong giới hạn 4÷7 thì độ nhớt của hồ tinh bột thay đổi không đáng kể. Nếu sử dụng đệm citrat thì sẽ ảnh hưởng đến độ nhớt nhiều hơn.

- Thực phẩm có pH thấp, có thể dùng tinh bột đặc biệt có chứa các liên kết ngang để ngăn ngừa tác dụng thủy phân của acid. Tuy nhiên nếu sản phẩm có chứa nhiều đường sẽ kìm hãm sự trương nở của hạt tinh bột nên coi như không chịu sự ảnh hưởng của acid.

- Các acid béo thường làm tăng độ nhớt nhưng sự tăng không như nhau đối với các tinh bột khác nhau.

- Đa số các chất hoạt động bề mặt thường làm tăng nhiệt độ để hồ có được độ nhớt cực đại. Người ta thường dùng monoglyceride để làm tăng các cấu trúc của khoai tây sấy khô dạng hạt cũng như dạng vảy. Các chất này cũng có tác dụng ngăn ngừa sự tạo keo trong sản phẩm có chứa tinh bột.

Nói chung đa số các chất hoạt động bề mặt dùng trong sản phẩm thực phẩm đều tạo phức với amilose.

3.3. Khả năng tạo gel và thoái hoá của tinh bột

3.3.1. Khả năng tạo gel

Dung dịch tinh bột khi để nguội thì các phân tử sẽ tương tác với nhau và sắp xếp lại một cách có trật tự để tạo gel (hình 3.9).

Để tạo được gel thì dung dịch tinh bột phải có độ đậm đặc vừa phải, phải được hồ hoá để chuyển tinh bột thành trạng thái hoà tan và sau đó được để nguội ở trạng thái yên tĩnh.

Gel tinh bột khác với gel protein là trong gel chỉ có duy nhất các liên kết hydro tham gia.

Vì tinh bột chứa cả amilose và amilopectin nên trong gel tinh bột có vùng kết tinh và vùng vô định hình. Vùng kết tinh được hình thành do các phân tử amilose và

các đoạn mạch amilopectin kết dính với nhau. Còn vùng vô định hình do các đại phân tử nhiều nhánh amilopectin tạo nên.

Gel tạo ra từ amilose thường cứng và đàn hồi kém (tính chất kết tinh), còn gel tạo ra từ amilopectin (tinh bột loại nếp) thì dẻo dai hơn (tính chất vô định hình).

Tinh bột có thể đồng tạo gel với protein, nhờ tương tác này mà khả năng giữ nước, độ cứng và độ đàn hồi của gel protein được tốt hơn. Đây là cơ sở để hồ tinh bột làm chất phụ gia tạo gel với protein trong các sản phẩm giò chả.

Hình 3.9. Mô hình tạo gel tinh bột

Vi dụ:

Công nghiệp thực phẩm sử dụng rộng rãi gelatin để tạo gel, làm đặc và tăng độ bền. Gelatin ở dạng lỏng trong quá trình sản xuất và trở thành dạng rắn trong sản phẩm cuối cùng và dẫn đến cảm giác chung là ngon miệng.

Hà Lan đã sản xuất được tinh bột khoai tây mới có hàm lượng amilopectin cao, có các tính chất hầu như đồng nhất với gelatin. Loại tinh bột mới này có khả năng tạo thành và giải phóng các gel một cách thuận nghịch tùy thuộc vào nhiệt độ, trong khi tinh bột thông thường không thể tạo được gel một cách thuận nghịch theo nhiệt độ như vậy

3.3.2. Sự thoái hoá

Gel tinh bột nếu để yên trong một thời gian dài và hạ nhiệt độ từ từ chúng sẽ co lại, một lượng dịch thể sẽ tách ra, khối gel trở nên cứng lại, giòn và có thể biến dạng nứt, gãy vỡ bề mặt. Quá trình đó gọi là sự thoái hoá. Quá trình này càng tăng mạnh nếu gel để lạnh đông rồi sau đó cho tan giá.

Nguyên nhân của sự thoái hóa là do sự hình thành nhiều cầu hydro giữa các phân tử tinh bột (làm cho chúng định hướng, tự kết tinh với nhau mà không cần phân tử nước). Do amilose có mạch thẳng nên định hướng với nhau dễ dàng và tự do hơn các phân tử amilopectin, vì thế hiện tượng thoái hoá gần như chỉ xảy ra với amilose.

Sự thoái hoá gồm 3 giai đoạn:

- Đầu tiên các mạch được uốn thẳng lại;
- Tiếp đến vỏ hydrat hoá bị mất và các mạch được định hướng;
- Các cầu hydro được tạo thành giữa các nhóm OH.

Tốc độ thoái hoá tăng khi giảm nhiệt độ, đạt cực đại ở pH=7, ở pH > 10 sẽ không có thoái hoá, pH < 2 tốc độ thoái hoá rất nhỏ, MgSO₄ làm tăng tốc độ thoái hoá.

Gel amilopectin đã thoái hoá có thể trở lại gel ban đầu khi đun nóng từ 50÷60⁰C, nhưng sự thoái hoá amilose thì không thể khắc phục được, ngay cả khi đun nóng ở áp suất. Sự khác biệt này có thể là do vùng kết tinh khá lớn được tạo ra bởi amilose.

Những tinh bột của ngô nếp, thóc nếp trong các thực phẩm dạng lỏng khi bảo quản ở nhiệt độ thấp vẫn bền không bị phân lớp và không bị thoái hóa. Tinh bột loại này có độ trong suốt cao và khả năng liên kết với nước rất lớn.

Sự thoái hoá thường kèm theo tách nước và đặc lại của sản phẩm dạng nửa lỏng cũng như gây cứng lại của các sản phẩm như: bánh mì, cơm, bánh chưng, bánh tét.

Khi tinh bột đã bị thoái hoá thì enzyme amilase tác dụng rất hạn chế, vì thế trong công nghệ sản xuất rượu etylic từ tinh bột, hoặc sản xuất mật tinh bột, người ta cố gắng ngăn ngừa hiện tượng thoái hóa tinh bột để nâng cao hiệu suất thu hồi, bằng cách dịch hoá khối nấu bằng acid, enzyme, làm nguội nhanh khối nấu.

3.4. Khả năng tạo hình của tinh bột

3.4.1. Khả năng tạo màng

Để tạo màng các phân tử tinh bột sẽ dàn phẳng ra, sắp xếp lại và tương tác trực tiếp với nhau bằng liên kết hydro hoặc gián tiếp qua phân tử nước. Đây có thể gọi là “gel 2 chiều” của tinh bột.

Để thu được màng tinh bột cần phải đi từ dịch hồ tinh bột có nồng độ thích hợp đã được hồ hóa sơ bộ.

Bề mặt tạo màng có thể có nhiều kiểu:

- Kiểu tráng bánh: rất phổ biến là nghề cổ truyền của nhiều làng nghề Việt Nam được nghiên cứu cơ giới hoá và tự động hoá.

- Kiểu gia công nhiệt ẩm trên bề mặt kim loại phẳng và nhẵn bằng cách rót dịch tinh bột thành lớp mỏng rồi gia nhiệt thích hợp. Để màng khỏi bị dính sau khi khô, có thể phết một ít parafin để trơn bề mặt kim loại.

Việc hình thành màng có thể xảy ra 3 giai đoạn:

- Giai đoạn 1: nước bốc hơi trên bề mặt nồng độ tinh bột tăng lên, các hạt tinh bột dịch lại gần nhau, hướng từ biên vào tâm dưới tác dụng của dòng môi trường, phân tán sắp xếp lại thành lớp “đơn hạt” đặc.

- Giai đoạn 2: nước nằm giữa các hạt tiếp tục bốc hơi. Các hạt tiếp xúc nhiều hơn và bị biến dạng. Sức căng bề mặt có vai trò rất lớn, khuynh hướng làm co bề mặt của hệ thống. Mức độ biến dạng của các hạt phụ thuộc vào modun và độ nhớt của chúng. Có thể cho thêm vào các chất dẻo để tạo cho màng có độ đồng thể hơn.

- Giai đoạn 3: khi tiếp xúc với nhau các hạt bắt đầu thể hiện lực cố kết. Các tính chất cơ lý của màng sẽ phụ thuộc vào các hiện tượng xảy ra trong giai đoạn này.

Khi khô thể tích của màng bị giảm dần đến sự co ngót màng càng lớn khi nồng độ tinh bột càng nhỏ và sự hydrat hoá càng cao. Do đó người ta thường thêm các chất pha loãng để giảm sự hydrat hoá và do đó giảm sự co ngót.

Quá trình bốc hơi nước từ màng xảy ra theo 5 giai đoạn sau:

- Giai đoạn 1: sự bốc hơi nước xảy ra từ bề mặt tự do của chất lỏng
- Giai đoạn 2: trên bề mặt tạo màng tạo ra lớp thể gel nhớt do đó nước phải thắng trở lực của lớp này.
- Giai đoạn 3: hình thành cấu trúc.
- Giai đoạn 4: bốc hơi của nước solvat hóa là nước liên kết bền vững hơn với tinh bột. Ngoài ra nước phải thắng trở lực của lớp màng đã tạo thành.
- Giai đoạn 5: do kết quả của bốc hơi màng được tạo ra.

Để thu được màng tinh bột có tính đàn hồi cao người ta thêm các chất hoá dẻo để làm tăng khoảng cách giữa các phân tử. Chất hóa dẻo thường có cùng bản chất hóa học nhưng có trọng lượng phân tử bé hơn. Với màng tinh bột thực phẩm người ta thường dùng glycerin làm chất hóa dẻo. Cũng có thể thu được màng tinh bột từ dung dịch tinh bột hòa tan trong kiềm sau đó tái sinh lại.

Màng tinh bột trong suốt và đàn tính cao cũng có thể thu được bằng phương pháp nhúng. Chuẩn bị dung dịch tinh bột cũng giống như phương pháp tráng trên bản kim loại ở trên. Dung dịch tinh bột phải có độ nhớt thích hợp, để phủ kín đều bề mặt bản phim. Sau đó được gia nhiệt ở nhiệt độ thích hợp để làm chín tinh bột.

Cũng cần lưu ý đôi khi màng thu được giòn, dễ bị rách là do khi tạo màng đã đồng thời xảy ra hai quá trình sau:

- Sự giảm dần dần thể tích của chất tạo màng (tinh bột) do nước bị bốc hơi.
- Sự hình thành dần dần và sự vững chắc hoá cấu trúc cục bộ dẫn tới làm mất độ chảy và làm xuất hiện một độ bền nào đó ở trong màng còn chưa được hoàn chỉnh.

Ta đều biết bề mặt kim loại cũng như bề mặt bản phim là những bề mặt rắn không có khả năng thay đổi kích thước chiều dài của mình, do đó trong màng sẽ phát sinh ra ứng suất nội. Nếu ứng suất này bé hơn độ bền của cấu trúc đã hình thành lúc đó, thì khi co ngót không làm rách màng. Nếu ứng suất này lớn hơn độ bền của cấu trúc màng lúc đó thì màng bị rách. Có thể khắc phục các hiện tượng trên bằng cách tăng nhiệt độ tạo màng lên một ít để tăng chuyển động nhiệt của các hạt tinh bột do đó sẽ phá vỡ cấu trúc mới tạo ra. Hoặc bằng cách tăng sự tạo cấu trúc để màng vừa tạo thành bền và đàn hồi để không bị đứt khi co ngót (thường thêm chất hoá dẻo).

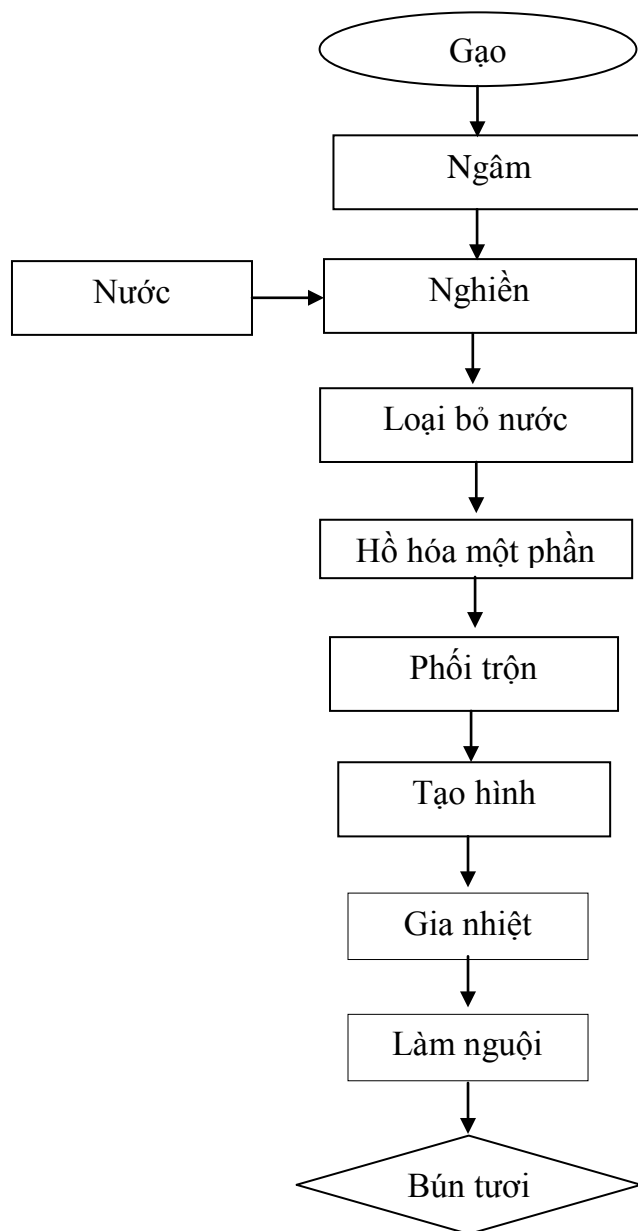
3.4.2. Khả năng tạo sợi

Tinh bột có khả năng tạo sợi, chính nhờ khả năng này mà người ta sản xuất miến, bún. Sơ đồ quy trình sản xuất bún tươi được mô tả ở hình 3.10.

Quá trình sản xuất miến, bún nhờ phương pháp ép đùn nước nhiệt qua các giai đoạn sau:

- Cho tinh bột đã chuẩn bị qua một bản có đục lỗ với đường kính thích hợp (>1mm). Các phân tử tinh bột sẽ tự định hướng theo chiều của dòng chảy. Các phân tử tinh bột có xu hướng kéo căng ra và tự sắp xếp song song với nhau theo phương của

trọng lực.



Hình 3.10. Quy trình sản xuất bún tươi từ gạo

- Các sợi đã hình thành vừa ra khỏi khuôn kéo còn ướt được nhúng ngay vào bể đựng nước để định hình nhờ tác dụng của nhiệt. Các phân tử đã được định hướng từng sợi sẽ tương tác với nhau và với nước bằng cầu hydro để hình thành sợi miến.

- Các sợi đã hình thành được kéo ra khỏi bể nước rồi nhúng tiếp vào bể chứa nước lạnh để các phân tử liên hợp lại với nhau được chặt chẽ và tạo nhiều cầu hydro giữa các phân tử. Sự kết tinh từng phần sẽ làm tăng độ bền cơ học và sự gắn bó các sợi với nhau.

- Các sợi tiếp tục gia nhiệt để khử nước cũng như để làm tăng lực cố kết và độ cứng.

Các sợi được tạo thành từ những tinh bột giàu amilose (tinh bột đậu xanh, dong riềng...) thường dai hơn, bền hơn những sợi làm từ bột thông thường (tinh bột gạo, tinh bột ngô).

Cũng có thể thu được sợi amilose bằng cách hòa tan amilose trong dung dịch nước 10% formaldehyde, 120⁰C, pH = 3. Sau đó ép đùn dung dịch qua bề đồng tụ có chứa hydrat amon hoặc hydrazin và muối vô cơ natri phosphat.

3.5. Khả năng tạo màng bao

Màng tinh bột giàu amilose có tính chất đặc biệt như không thấm đối với oxy và chất béo nên được dùng để bao thuốc viên, làm túi để đựng chất béo lỏng.

Amilose đã sấy phun có thể bao thuốc bằng phương pháp ép trực tiếp thay cho phương pháp tạo hạt ẩm. Nhiều thuốc không thể ép trực tiếp mà cần phải đưa thêm một số tá dược để đạt được một số tính chất nào đó. Với amilose có thể tạo ra được mức độ rắn bất kỳ vì khi vào dịch dạ dày màng này sẽ bị phân hủy. Khả năng tương tác với amilose với thuốc không đáng kể.

3.6. Tương tác với các chất khác

3.6.1. Khả năng đồng tạo gel với protein

Tinh bột có thể tương tác với protein làm cho sản phẩm có tính chất cơ lý nhất định như: độ đàn hồi, độ cứng cũng như khả năng giữ nước của protein tăng lên. Khi đó cả tinh bột và protein sắp xếp lại phân tử tạo thành gel và tương tác với nhau đó gọi là khả năng đồng tạo gel của tinh bột với protein.

Chính nhờ khả năng này của tinh bột mà các gel protein trong các sản phẩm như: giò, chả ... có được những tính chất lưu biến cũng như những tính chất cảm quan hấp dẫn hơn.

3.6.2. Khả năng phòng nở của tinh bột

Khi tinh bột tương tác với chất béo có nhiệt độ thì thể tích khối tinh bột sẽ tăng lên rất lớn và trở nên rỗng xốp. Đồng thời nhiệt làm tinh bột hồ hoá và chín nhưng không khí cũng như các khí có trong khối tinh bột không thấm qua lớp màng tinh bột đã tẩm béo do đó sẽ giãn nở và làm tinh bột phòng nở.

Các tinh bột amilopectin (tinh bột nếp) có cấu trúc chặt chẽ và khả năng không thấm khí lớn do đó có khả năng phòng nở lớn.

Với các tinh bột oxy hóa thì khả năng này lại càng mạnh, nhất là khi sản phẩm chứa tinh bột có kết cấu rất chặt. Đó là cơ sở để sản xuất các sản phẩm như bánh phòng tôm, phòng nấm.

3.7. Tính chất cơ cấu trúc của tinh bột

Hồ tinh bột có những tính chất cơ cấu trúc nhất định như độ bền, độ dẻo, độ đàn hồi... Các tính chất này chịu nhiều ảnh hưởng của nhiều yếu tố khác nhau. Khi tác động cơ học thì các cấu trúc đã bị phá hủy sẽ không được phục hồi theo thời gian. Khi lão hóa thường xảy ra sự tăng bền mạng cấu trúc của hệ thống tức là tăng tính chất cứng và giảm tính chất co giãn.

Các chất đa điện ly có ảnh hưởng đến sự tạo cấu trúc và độ bền của hồ tinh bột. Các chất polyacrylamit, natri alginat, carboxyl metyl cellulose khi thêm vào khung cấu trúc của hồ tinh bột 2% sẽ giảm độ bền cấu trúc và độ nhớt của hồ nhưng lại làm tăng tính đàn hồi và tính dẻo cũng như khả năng dính.

Khi bảo quản, nồng độ chất khô càng lớn thì quá trình tạo cấu trúc trong gel sẽ xảy ra càng nhanh.

Tính chất cơ cấu trúc của hồ tinh bột sẽ thay đổi khi thêm một lượng nhỏ các cation Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ .

4. CÁC PHƯƠNG PHÁP BIẾN HÌNH TINH BỘT

Trong thực tế sản xuất, ứng với mỗi một sản phẩm thực phẩm thường đòi hỏi một dạng tinh bột hoặc một dẫn suất tinh bột nhất định.

Có sản phẩm yêu cầu tinh bột giàu amilose lại có sản phẩm yêu cầu tinh bột thuần nhất amilopectin. Có sản phẩm cần dạng tinh bột có độ hòa tan tốt, có dạng cần tinh bột bền không bị thoái hóa ở nhiệt độ thấp. Có loại cần độ dẻo độ trong, có loại không mong muốn những tính chất đó. Vì vậy, để có được những loại hình tinh bột phù hợp người ta phải biến hình tinh bột.

Mục đích của biến hình tinh bột nhằm:

- Cải biến các tính chất của sản phẩm;
- Tăng giá trị cảm quan;
- Tạo mặt hàng mới.

Dựa vào bản chất của phương pháp có thể phân loại các phương pháp như sau:

- Phương pháp biến hình vật lý;
- Phương pháp biến hình hóa học;
- Phương pháp biến hình bằng enzyme.

4.1. Phương pháp biến hình vật lý

4.1.1. Trộn với chất rắn trơ

Tinh bột có ái lực với nước nhưng nếu hòa trực tiếp vào nước thì sẽ bị vón cục.

Có thể làm cho tinh bột phân tán tốt vào nước nếu đầu tiên đem trộn tinh bột với chất rắn trơ. Khi trộn đồng đều sẽ làm cho các hạt tinh bột cách biệt nhau về vật lý do đó sẽ cho phép chúng hydrat hóa một cách độc lập và không kết thành cục.

Lúc đó, tinh bột có những tính chất như mong muốn.

4.1.2. Biến hình bằng hồ hóa sơ bộ

Tinh bột ban đầu được hồ hóa trong một lượng thừa nước, sau đó sấy phun hoặc sấy thùng quay. Dưới tác dụng nhiệt ẩm làm đứt các liên kết giữa các phân tử, làm phá vỡ cấu trúc của các hạt tinh bột khi hồ hóa, cũng như sẽ tái liên hợp một phần nào đó các phân tử khi sấy sau này.

Tinh bột hồ hóa sơ bộ có những tính chất sau:

- Trùng nhanh trong nước;
- Biến đổi chậm các tính chất khi bảo quản;
- Bền khi ở nhiệt độ thấp;
- Có độ đặc và khả năng giữ nước, giữ khí tốt.

Do đó người ta thường dùng tinh bột hồ hóa sơ bộ này trong mọi trường hợp khi cần độ đặc, giữ nước mà không cần nấu. Tinh bột loại này nếu đi từ tinh bột amilopectin thì sẽ làm tăng độ “tươi” cho sản phẩm, tăng độ trong suốt, độ đàn hồi

cũng như làm bền độ nhớt.

Dùng tinh bột hồ hóa sơ bộ còn tránh tổn thất các chất bay hơi trong bánh ngọt, giữ được chất béo và bảo vệ chất béo khỏi bị oxy hóa khi sấy khô, liên kết ẩm và ổn định ẩm trong các sản phẩm thịt.

Tinh bột hồ hóa sơ bộ cũng được dùng để huyền phù hóa các tinh bột, tinh bột thô cũng như các chất không hòa tan tương tự khác. Eter oxyt của tinh bột dưới dạng hồ hóa sơ bộ được sử dụng trong sản xuất kem rất có hiệu quả.

Amilose hoặc tinh bột giàu amilose (trên 60% amilose) nếu khuếch tán vào nước dưới áp suất cao hơn áp suất khí quyển rồi sau đó sấy khô thì không bị thoái hóa. Người ta thường thêm tinh bột hồ hóa sơ bộ vào các dung dịch khoan (khi khoan các giếng dầu mỏ) nhằm giữ cho dung dịch khoan một lượng nước cần thiết.

4.1.3. Biến hình tinh bột bằng gia nhiệt khô ở nhiệt độ cao

Dextrin là sản phẩm phân giải nữa vơi của tinh bột. Về bản chất, dextrin là những mảnh phân tử tinh bột có dạng mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng.

Dựa vào phương pháp thu nhận dextrin, có thể phân ra 4 nhóm:

- Dextrin thu được bằng tác dụng của enzyme amilase trên tinh bột.
- Dextrin thu được bằng tác dụng của vi khuẩn *Bacillus macerans* trên tinh bột.
- Dextrin thu được bằng tác dụng thủy phân của acid trong môi trường nước.
- Dextrin thu được bằng gia nhiệt khi có mặt một ít acid hoặc gia nhiệt khô gọi là pirodextrin.

Thực tế pirodextrin thu được khi gia nhiệt tinh bột khô ở nhiệt độ $175\div 195^{\circ}\text{C}$ trong thời gian $7\div 18$ giờ.

Phương pháp chế tạo pirodextrin như sau: phun acid (với lượng $0,05\div 0,15\%$ trọng lượng tinh bột) vào tinh bột có độ ẩm khoảng 5%. Có thể dùng AlCl_3 làm chất xúc tác. Cũng có thể cho thêm các tác nhân kiềm tính như calci phosphat, natri bicacbonat hoặc tritanolamin làm chất đệm (để làm giảm bớt độ acid khi ở nhiệt độ cao). Sau khi sấy nhẹ tinh bột đến độ ẩm từ $1\div 5\%$ thì tiến hành dextrin hóa trong thiết bị trộn có gia nhiệt bằng hơi, bằng dầu hoặc đốt nóng trực tiếp. Dextrin hóa xong thì làm nguội.

Khi dextrin hóa thường xảy ra 2 phản ứng sau:

- Phân giải tinh bột thành sản phẩm có khối lượng phân tử thấp hơn;
- Phản ứng tái trùng hợp các sản phẩm vừa mới tạo thành ở trên chủ yếu bằng liên kết 1-6 tạo cấu trúc có độ phân nhánh cao.

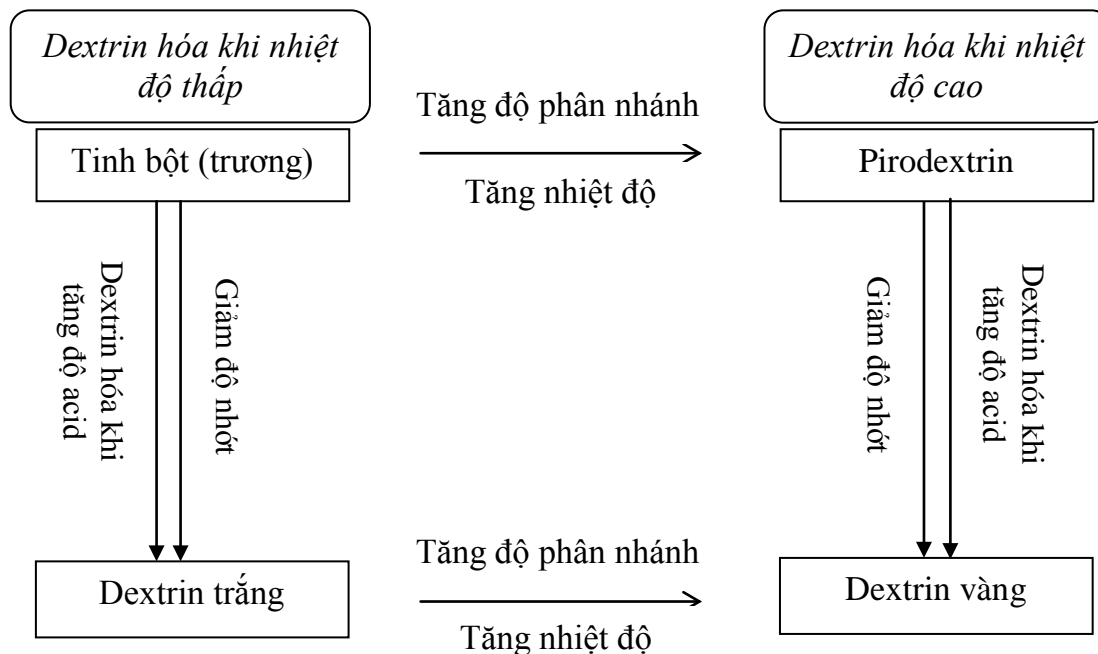
Ở giai đoạn đầu phản ứng thủy phân là chủ yếu, nên độ nhớt của tinh bột lúc này bị giảm rất mạnh. Khi tăng nhiệt độ lên thì phản ứng tái trùng hợp mới trở thành phản ứng chính. Ngoài ra ở nhiệt độ cao còn xảy ra phản ứng chuyển glucozit: các liên kết 1-4 glucozit không bền trong amilose lúc này sẽ chuyển thành liên kết 1-6 bền hơn.

Dưới tác dụng của nhiệt độ, tinh bột đã bị biến hình một cách sâu sắc, do đó nhiều tính chất cũng bị thay đổi theo, độ hòa tan tăng, hàm lượng dextrin tăng, đường khử tăng rồi giảm, độ nhớt giảm, màu sắc thay đổi.

Phụ thuộc vào nhiệt độ ta sẽ thu được dextrin trắng ($95\div 120^{\circ}\text{C}$), dextrin vàng

(120÷180⁰C), pirodextrin (170÷195⁰C). Dextrin trắng có độ hòa tan cao trong nước lạnh thay đổi từ 0% đến 90% và có mức độ phân nhánh trung bình xấp xỉ 3%. Dextrin vàng thường có màu từ vàng nhạt đến nâu sẫm và có độ hòa tan rất đáng kể, có mức độ phân nhánh trung bình trên 20%. Pirodextrin có mức độ phân nhánh từ 20÷25% và có khối lượng phân tử lớn hơn dextrin vàng do đó dung dịch cũng bền hơn.

Mức độ tương quan giữa các dextrin theo sơ đồ hình 3.11.



Hình 3.11. Sơ đồ tương quan giữa các dextrin

Tác dụng của dextrin:

- Dung dịch dextrin có khả năng tạo màng, dính kết các bề mặt đồng nhất và không đồng nhất. Thường dùng dextrin làm chất liên kết và chất keo dính để pha sơn. Do dextrin có độ nhớt thấp nên có thể dùng ở nhiệt độ cao mà vẫn bền. Độ hòa tan trong nước lạnh của dextrin cao hơn tinh bột.

- Thường dùng dextrin trắng, dextrin vàng, pirodextrin để pha keo dán phong bì, dán nhãn chai, băng dính, thùng carton....

- Keo dextrin có thêm các phụ gia để làm biến đổi tính chất các dung dịch và của màng dextrin. Natri tetraborat là một trong những phụ gia được dùng rộng rãi cùng với dextrin. Có thể thêm borat đến 20% khối lượng của keo. Thêm borat sẽ làm tăng độ nhớt của dung dịch dextrin, tăng độ bền và khả năng dính của nó.

- Đường, mật ri, glycerin và các hợp chất polyhydroxyt thêm vào keo dextrin để tăng tính dẻo của màng và giảm độ giòn khi độ ẩm thấp. Các dextrin được dùng để hồ sợi.

- Pirodextrin còn được dùng để làm chất làm đặc cho các thuốc nhộm sợi, dùng làm dung môi và chất mang các chất màu.

- Trong công nghiệp dược dextrin trắng được dùng làm được dùng làm nguồn thức ăn carbon đồng hóa chậm thay cho glucose khi điều chế một số kháng sinh bằng phương pháp lên men.

4.2. Biến hình tinh bột bằng phương pháp hóa học

4.2.1. Biến hình bằng acid

Dưới tác dụng của acid một phần các liên kết giữa các phân tử và trong phân tử tinh bột bị đứt. Do đó làm cho kích thước phân tử giảm đi và tinh bột thu được những tính chất mới. Trong sản xuất công nghiệp, người ta cho khuếch tán tinh bột (huyền phù tinh bột $12 \div 15^{0}\text{Be}$) trong dung dịch acid vô cơ có nồng độ $1 \div 3\%$, rồi khuấy đều ở nhiệt độ $50 \div 55^{\circ}\text{C}$ trong $12 \div 14$ giờ. Sau đó trung hòa, lọc rửa và sấy khô.

Cũng có thể thêm một lượng nhỏ muối Cr^{6+} vào huyền phù tinh bột đã acid hóa như thường lệ. Giữ huyền phù tinh bột ở nhiệt độ trên cho đến khi khử hoàn toàn Cr^{6+} , kiểm hóa đến $\text{pH} = 8 \div 9$, acid hóa nhẹ nhàng đến $\text{pH} = 6$. Lọc, rửa tinh bột và sấy khô.

Tinh bột biến tính bằng acid, so với tinh bột ban đầu có những tính chất sau:

- Giảm ái lực với iod;
- Độ nhớt đặc trưng bé hơn;
- Áp suất thẩm thấu cao hơn do khối lượng phân tử trung bình bé hơn;
- Khi hồ hóa trong nước nóng hạt trương nở kém hơn;
- Trong nước ấm có nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ hồ hóa thì độ hòa tan cao hơn;
- Nhiệt độ hồ hóa cao hơn;
- Chỉ số kiểm cao hơn.

Tinh bột biến hình loại này thường được dùng trong các lĩnh vực:

- Vì có độ nhớt thấp nên được dùng trong công nghiệp dệt để hồ sợi;
- Sản xuất kẹo đông,
- Trong sản xuất giấy, làm bóng giấy để tăng chất lượng in và tăng độ bền đối với sự mài mòn.

4.2.2. Biến hình tinh bột bằng kiềm

Trong môi trường kiềm, tinh bột hòa tan rất dễ vì kiềm làm ion hóa từng phần và do đó làm cho sự hydrat hóa tốt hơn.

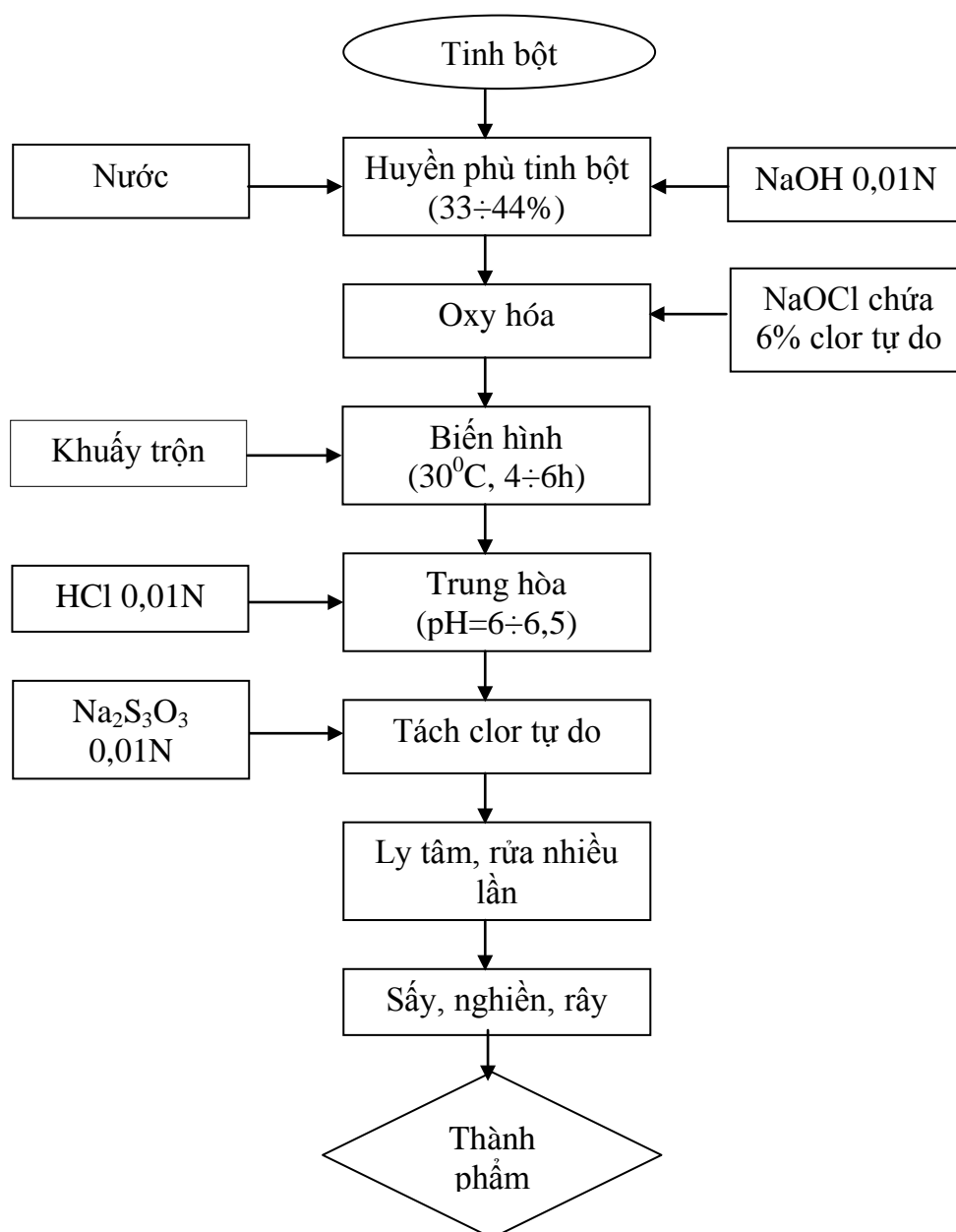
Kiềm có thể phá hủy tinh bột từ đầu nhóm cuối khử thông qua dạng enol để cuối cùng tạo ra những hợp chất có màu kiểu humic. Sự phá hủy kiềm cũng có thể xảy ra ngẫu nhiên ở giữa mạch nhất là khi có mặt oxy và có gia nhiệt.

Sản phẩm bánh tro là kết quả của sự biến hình tinh bột bằng kiềm dựa trên nguyên lý đó. Trong thực tế người ta thường xử lý hạt gạo nếp bằng một hỗn hợp các oxyt kim loại của nước tro có tính kiềm vừa phải và hài hòa (trong thành phần của nước tro thường có các oxyt như K_2O , Na_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 ..., sau đó gói lại và nấu.

Sản phẩm thu được chẳng những có trạng thái đồng thể, nhuyễn, mịn, dai, dẻo mà có màu nâu đẹp, được bổ sung thêm những nguyên tố có trong tro, do đó giá trị dinh dưỡng tăng lên.

4.2.3. Biến hình tinh bột bằng oxy hóa

Thông thường tinh bột được oxy hóa bằng hypoclorit. Quy trình biến hình tinh bột theo phương pháp oxy hóa với tác nhân oxy hóa là NaOCl chứa 6% clor tự do (hình 3.12).



Hình 3.12. Quy trình biến hình tinh bột theo phương pháp oxy hóa

Cho dung dịch natrihypoclorit có chứa 5÷10% clor tự do (hoặc nước javel) vào huyền phù tinh bột có nồng độ 20÷24⁰Be và có pH= 8÷10 (bằng cách thêm NaOH loãng, nếu pH cao hơn thì mức độ oxy hóa bị giảm), khuấy đều ở nhiệt độ 21⁰C÷38⁰C.

Sau khi đạt được mức độ oxy hóa cần thiết (thường 4÷6 giờ) trung hòa huyền phù dịch tinh bột đến pH = 6÷6,5. Tách clor tự do bằng dung dịch natribisulfit. Rửa tinh bột bằng nước, lọc rồi sấy đến độ ẩm 10÷12%.

Nét đặc trưng của tinh bột đã được oxy hóa là độ trắng, tinh bột càng trắng thì mức độ oxy hóa càng cao. Trong phân tử của tinh bột oxy hóa tạo ra các nhóm carboxyl và carbonyl, đồng thời xảy ra phân ly một số liên kết D-glucozit, do đó làm giảm kích thước phân tử.

Đối với tinh bột loại này, sự hồ hóa xảy ra nhanh hơn ở nhiệt độ thấp hơn, còn độ nhớt của hồ thì tăng chậm hơn ở tinh bột chưa biến tính. Dịch hồ tinh bột đã làm nguội có độ chảy và độ trong suốt lớn hơn ở tinh bột ban đầu. Nếu mức độ oxy hóa khá cao thì hạt trong quá trình hồ hóa bị phá hủy hoàn toàn và tạo ra dung dịch trong suốt. Nếu

đưa lên bằng kính lúp hồ rất mỏng của tinh bột oxy hóa rồi để khô thì thu được màng mềm, rất trong và rất dễ hòa tan.

Tinh bột oxy hóa được sử dụng để hồ bề mặt trong công nghiệp sản xuất giấy, để hồ sợi bông, sợi pha và tơ nhân tạo trong công nghiệp dệt, chất làm đặc trong công nghiệp thực phẩm.

Hiện nay tác nhân được dùng phổ biến hơn vẫn là hypoclorit. Dùng dung dịch Natri hypoclorit có chứa 5÷10% clor tự do hoặc dùng nước javel có chứa 6% clo tự do.

Tinh bột khô khuấy trộn trong nước và NaOH 0,01N thành huyền phù tinh bột có nồng độ 33÷34% và có pH=8÷10. Để biến hình cho dung dịch NaOCl có chứa 5÷10% clor tự do, khuấy đều ở nhiệt độ 21÷38⁰C cho đến khi đạt mức độ oxy hóa cần thiết (4÷6 giờ). Sau đó tiến hành trung hòa hỗn hợp bằng HCl 0,01N đến pH=6÷6,5.

Để tách clor tự do còn lại dùng natrithiosunfat 0,1N, để kiểm tra quá trình tách clo hoàn toàn tiến hành thử bằng dung dịch KI 0,1N. Nếu còn clor tự do sẽ đẩy I⁻ tạo thành I₂ làm cho hồ tinh bột chuyển sang màu xanh.

Tiếp tục cho Na₂S₂O₃ cho đến khi không còn clor tự do. Tiến hành rửa lại bằng nước và ly tâm nhiều lần cho đến khi thử các chất hòa tan trong nước không còn nữa. Để thử xem còn muối lưu huỳnh không dùng H₂SO₄ và đun nhẹ. Nếu có kết tủa lưu huỳnh màu vàng xuất hiện, sau khi tách hết các chất hòa tan, tiến hành sấy 35⁰C đến độ ẩm 10÷12%, nghiền nhỏ, sàng và bảo quản.

4.2.4. Biến hình tinh bột bằng xử lý tổ hợp để thu nhận tinh bột keo đông

Cho vào huyền dịch tinh bột có nồng độ 24÷25⁰Be và có nhiệt độ 42÷45⁰C (Pha tinh bột với nước ấm có t⁰= 50⁰C) dung dịch HCl 10% với lượng 1÷15% so với huyền dịch. Khuấy đều liên tục huyền dịch tinh bột rồi cho dung dịch kali permanganat 5% (0,15÷1,25 % so với khối lượng khô của tinh bột) và cất giữ ở nhiệt độ trên cho đến khi mất màu thường không quá 20 phút. Sau đó gạn và rửa tinh bột bằng nước cho đến khi nước rửa không còn phản ứng acid.

Khi tổ hợp như vậy sẽ xảy ra quá trình oxy hóa tinh bột bằng oxy và có thể bằng ozone thoát ra trong phản ứng. Ngoài ra còn xảy ra phản ứng thủy phân từng phần tinh bột dưới tác dụng của acid.

Kết quả cùng với sự tăng mức độ biến hình thì khối lượng phân tử tinh bột, độ nhớt và nhiệt độ hồ hóa sẽ giảm.

Tinh bột biến hình này có khả năng keo đông cao, không còn mùi đặc biệt và có độ trắng cao. Dùng tinh bột keo đông làm chất ổn định trong sản xuất kem, dùng thay thế agar-agar và agaroit.

4.2.5. Biến hình tinh bột bằng cách gắn thêm nhóm phosphat

Có thể biến hình tinh bột thành tinh bột phosphat để tinh bột thu được những tính chất mới. Khi một nhóm chức của H₃PO₄ được ester hóa với nhóm -OH của tinh bột thì được tinh bột phosphatmono ester hay tinh bột dihydro (dinatri) phosphat. Nếu hai nhóm chức H₃PO₄ được ester hóa thì tạo ra phosphat hai tinh bột hoặc hai tinh bột một hydro (mononatri) phosphat.

Tinh bột dihydro phosphat

Đun nóng hỗn hợp tinh bột và muối phosphat hòa tan trong nước, sẽ thu được tinh bột dihydro phosphat.

Khi tăng liên kết ngang thì khả năng hồ hóa của tinh bột sẽ bị giảm dần và có thể đến mức nào đó tinh bột trở nên không tan trong nước sôi. Do đó tinh bột ở mức độ này được dùng để pha chế bột sát trùng trong phẫu thuật vì không sợ bị trương lên khi thanh trùng bằng hơi nóng.

Tinh bột phosphat liên kết ngang rất bền đối với đun nóng, đối với khuấy trộn và tác động của acid cho nên rất thích hợp cho những bánh có nhân quả, thức ăn trẻ em... Tuy nhiên đối với tinh bột amilopectin thường có xu hướng phá hủy hồ khi nhiệt độ cao hoặc tốc độ khuấy cao và sẽ tăng lên mạnh mẽ khi có mặt acid.

Đối với tinh bột dùng cho bánh có nhân quả, phải có những tính chất sau:

- Duy trì được độ sệt của nhân trong khi làm lạnh, không bị phá hủy trong môi trường acid, nhiệt độ cao và khuấy trộn.
- Không tạo thành gel khi để yên ở nhiệt độ phòng, không chảy ra khi cắt bánh.
- Ở dạng lỏng phải trong suốt, trơn và có mùi dễ chịu.
- Có độ bền khi làm lạnh và tan giá.
- Không được co lại khi để yên.

4.2.6. Biến hình tinh bột bằng cách tạo liên kết ngang

Tinh bột sẽ thu được tính chất mới khi cho tác dụng với acid boric. Khi đó 4 nhóm -OH của 2 mạch tinh bột nằm gần nhau sẽ tạo thành phức với acid boric. Nói cách khác khi đó giữa các mạch polyglucosid sẽ tạo ra các liên kết ngang. Tinh bột thu được sẽ dai hơn, giòn và cứng hơn. Nói chung phân tử bất kỳ nào có khả năng phản ứng với hai (hay nhiều hơn) nhóm hydroxyl đều tạo ra được liên kết ngang giữa các mạch tinh bột.

Tinh bột loại này thường được dùng trong các lĩnh vực:

- Trong y học dùng để rắc lên mặt trong các găng tay phẫu thuật bằng cao su khi tiệt trùng không bị dính.
- Dùng làm nhựa trao đổi cation.
- Là thành phần của dung dịch sét để khoan dầu mỏ, thành phần của sơn, gốm, làm chất kết dính cho các viên than, làm chất mang, các chất điện ly trong pin khô.

4.3. Biến hình tinh bột bằng enzyme

Dưới tác dụng của từng enzyme amilase phân tử tinh bột hoặc bị phân cắt ngẫu nhiên thành từng dextrin phân tử thấp hoặc bị cắt ngắn dần từng 2 đơn vị glucose một, do đó tính chất của dung dịch cũng thay đổi theo.

Enzyme α -amilase tác dụng trên tinh bột nghĩa là tác dụng trên cả amilose và amilopectin thì enzyme sẽ thủy phân liên kết α -1,4 trên nhiều mạch và tại nhiều vị trí của cùng một mạch, một cách ngẫu nhiên giải phóng ra glucose và các oligosaccharide có từ 2÷7 đơn vị glucose có nhánh hoặc không có nhánh.

Enzyme β -amilase, làm biến tính tinh bột một cách chậm hơn nhưng lại sâu sắc hơn so với α -amilase. Enzyme β -amilase phân cắt từ từ từng đơn phân maltose từ đầu không khử của mạch tinh bột và sẽ dừng lại cách điểm phân nhánh 1-2-3 đơn vị glucose. Sản phẩm cuối cùng của sự thủy phân là β -maltose và β -dextrin (hay dextrin giới hạn vì polysaccharide này không bị β -amilase phân giải nữa).

Vậy là với enzyme β -amilase, amilose thường bị thủy phân hoàn toàn trong khi đó, trong cùng điều kiện thì chỉ có 55% amilopectin được chuyển thành β -maltose. Phần còn lại của sự thủy phân amilopectin là một β -dextrin giới hạn có phân tử lượng cao và có chứa tất cả các liên kết α -1,6 của phân tử ban đầu.

Với enzyme α -amilase sẽ làm cho kích thước của phân tử tinh bột giảm dần theo thời gian tác dụng của nó. Dưới tác dụng của enzyme α -amilase, kết quả là làm cho dung dịch tinh bột bị loãng, độ nhớt giảm xuống. Do đó, nó được sử dụng trong công nghệ dệt để rũ hồ vải.

CÂU HỎI ÔN TẬP

- 1) Nêu các hệ thống tinh bột thực phẩm. Cấu tạo và tính chất của amilose, amilopectin.
- 2) Tại sao nhiệt độ hồ hóa của tinh bột không phải là một điểm mà là một khoảng nhiệt độ? Nhiệt độ hồ hóa phụ thuộc vào những yếu tố nào?
- 3) Trong quá trình hồ hóa độ nhớt của hồ tinh bột biến đổi như thế nào? Các muối vô cơ có ảnh hưởng gì đến tính nhớt dẻo của hồ tinh bột?
- 4) Sự tạo gel tinh bột xảy ra như thế nào? Để tạo được gel tinh bột cần có những yêu cầu gì? Gel tinh bột có những đặc điểm gì?
- 5) Hiện tượng thoái hóa của gel tinh bột là gì? Vì sao hiện tượng thoái hóa gel tinh bột gần như chỉ xảy ra với amilose?
- 6) Sự thoái hoá của tinh bột xảy ra theo các giai đoạn nào? Chúng có ảnh hưởng như thế nào đến các sản phẩm thực phẩm?
- 7) Làm thế nào để thu được màng tinh bột có tính chất đàn hồi cao? Nguyên nhân nào làm cho màng tinh bột giòn, dễ bị rách?
- 8) Vì sao khi tạo sợi từ tinh bột giàu amilose sẽ dai và bền hơn tinh bột giàu amilopectin? Hãy giải thích tại sao sau khi tạo sợi người ta phải nhúng ngay vào nước nóng, sau đó lại nhúng vào nước lạnh?
- 9) Phân tích nguyên tắc của các phương pháp biến hình tinh bột và ứng dụng trong chế biến thực phẩm.
- 10) Phân tích những chức năng của tinh bột trong chế biến một số sản phẩm thực phẩm: phở khô, bánh tráng, miến dong, v.v...

Bài đọc thêm. XÁC ĐỊNH MỘT SỐ CHỈ TIÊU CƠ BẢN CỦA TINH BỘT

1. Xác định hàm lượng amilose và amilopectin của tinh bột

Hovencamp Hermelink đưa ra phương pháp so màu nhanh, nguyên tắc là dựa vào đặc điểm của amilose và amilopectin cho màu đặc trưng với dung dịch lugol và dung dịch màu lại có khả năng hấp thụ khác nhau với ánh sáng.

Khả năng hấp thụ ánh sáng phụ thuộc vào nồng độ của amilose và amilopectin có trong dung dịch.

Amilose hấp thụ ánh sáng mạnh ở bước sóng 618 nm còn amilopectin hấp thụ ở bước sóng 550nm. Cho nên dùng phương pháp đo quang để xác định hàm lượng amilose và amilopectin trong tinh bột trong máy so màu.

Dựa vào phương pháp trên, trình tự xác định thành phần amilose và amilopectin được tiến hành như sau:

a) Tách amilose và amilopectin:

Để xác định amilose và amilopectin trong tinh bột thì phải có amilose và amilopectin chuẩn của tinh bột đó, nên phải tách amilose và amilopectin trong tinh bột đó.

- Tách amilose từ tinh bột: dùng phương pháp Manfred Richter và cộng sự, qui trình theo thứ tự:

Bước 1: Kết tủa chọn lọc amilose nhờ xyclohexanol.

Bước 2: Làm sạch amilose bằng phương pháp kết tủa với butanol tinh khiết.

Bước 3: Tách amilose khỏi các dung môi hữu cơ và sấy khô kết tủa thu được.

- Tách amilopectin từ tinh bột:

Tốt nhất tách từ tinh bột nếp vì nó chiếm gần như 100%. Tách amilopectin từ tinh bột nếp bằng dung dịch NaOH 0,1%

b) Xây dựng đồ thị đường chuẩn

Đồ thị đường chuẩn là đồ thị gồm các đường thẳng biểu hiện mật độ quang của dung dịch amilose và amilopectin tinh khiết ở các giá trị nồng độ khác nhau của các bước sóng 550 và 618 nm.

Để xác định đồ thị đường chuẩn tiến hành như sau: hòa tan 25mg amilose hoặc amilopectin trong 10 ml dung dịch HClO₄ 45%, định mức thành 100ml, sau đó pha loãng dung dịch thành các dung dịch có nồng độ 1,25; 2,5; 5; 10 mg/100 ml. Lấy 4 ml của mỗi loại cho vào cốc thủy tinh, thêm vào mỗi cốc 5 ml dung dịch lugol, lắc đều cho vào cuvet và đo trên máy so màu lần lượt các bước sóng 550 và 618 nm.

Từ các đồ thị đường chuẩn, xác định hệ số hấp thụ a của amilose và amilopectin trên các bước sóng. Đó chính là hệ số góc (a) của các đường biểu diễn

c) Xác định hàm lượng amilose và amilopectin trong bột

Tiến hành thí nghiệm xác định mật độ quang của dung dịch tinh bột ở các nồng độ khác nhau lần lượt tại các bước sóng giống như phần xác định đường chuẩn.

Sau đó tính giá trị R (R là tỉ số mật độ quang của dung dịch tinh bột ở các bước sóng 618 và 550nm). Từ đó tính được hàm lượng amilose và Ap có trong tinh bột.

Hàm lượng amilose được tính theo công thức:

$$P = ap_{618} - R \cdot ap_{550} / (am_{550} - am_{618}) - am_{618} + ap_{618}$$

Trong đó:

R: giá trị của tỉ số mật độ quang giữa 2 bước sóng 618 và 550 nm của tinh bột

am₅₅₀: Hệ số hấp thụ của amilose ở bước sóng 550 nm

ap₅₅₀: Hệ số hấp thụ của amilopectin ở bước sóng 550 nm

am₆₁₈: Hệ số hấp thụ của amilose ở bước sóng 618 nm

ap₆₁₈: Hệ số hấp thụ của amilopectin ở bước sóng 618 nm

2. Xác định nhiệt độ hồ hóa của tinh bột (phương pháp phân tích nhiệt vi sai)

Nhiệt độ hồ hóa là nhiệt độ để phá vỡ hạt, chuyển tinh bột từ trạng thái đầu có độ hydrat hóa khác nhau thành dung dịch keo, nhiều tính chất chức năng và tính chất cơ cấu trúc của tinh bột chỉ được thể hiện rõ sau khi đã được hồ hóa (tính nhớt, dẻo, dai, bền, độ trong suốt, khả năng tạo gel, tạo độ đặc, tạo màng...).

Trong công nghiệp dệt, giấy thì nhiệt độ hồ hóa là một thông số rất cần thiết. Trong công nghiệp biến hình thì nhiệt độ hồ hóa là mốc quan trọng để điều chỉnh các thông số công nghệ.

Có nhiều phương pháp xác định nhiệt độ hồ hóa. Theo dõi độ nhớt của dung dịch tinh bột theo nhiệt độ bằng nhiều loại nhớt kế khác nhau, bằng kính hiển vi, cộng hưởng từ hạt nhân. Tuy nhiên, phương pháp phân tích nhiệt vi sai tiến hành nhanh chóng, chính xác, xác định được điểm nhiệt độ hồ hóa.

Xác định nhiệt độ hồ hóa bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai, kỹ thuật DSC đã được Poonam và Dollimore áp dụng năm 1998.

Nguyên tắc của phương pháp này là dò tìm sự khác nhau về nhiệt độ giữa mẫu trắng là nước cất và tinh bột nguyên chất trong quá trình nâng nhiệt từ 30 đến trên 90°C ở môi trường xác định. Đường cong biểu diễn sự thay đổi nhiệt độ này được gọi là đường cong của giản đồ DSC. Sự thay đổi trạng thái của tinh bột từ dạng dung dịch sang dạng hồ sẽ làm cho đường cong DSC có điểm uốn.

Lấy đạo hàm của đường cong này, chúng ta sẽ có đường cong DTA. Thí nghiệm được tiến hành trên thiết bị TA, dòng không khí được sử dụng có tốc độ 100ml/phút. Chén đựng mẫu thí nghiệm bằng bạch kim. Cân 1mg tinh bột trộn với 9ml nước cất rồi cho vào chén bạch kim, đưa vào máy cùng lúc với mẫu trắng, và tiến hành phân tích nhiệt. Nhiệt độ nâng trong khoảng từ 30 đến trên 90°C, tốc độ đốt nóng khoảng 10°C/phút. Nhiệt độ hồ hóa được xác định là nhiệt độ cao nhất (T_p) của đường cong DTA. Nhiệt độ hồ hóa của tinh bột được đo bằng kỹ thuật DSC trên TA được xác định trên 3 loại tinh bột có kết quả cụ thể như sau:

Loại tinh bột	Nhiệt độ hồ hóa (°C)
Tinh bột sắn	57,30
Tinh bột sắn dây	60,03
Tinh bột huỳnh tinh	61,81

Nhiệt độ hồ hóa của huỳnh tinh cao nhất. Vì tỉ lệ amilose cao tức là số lượng

mạch thẳng nhiều có khả năng liên kết chặt bên trong cấu trúc hạt, amilose xếp thành hình song song được định hướng chặt chẽ nên phá vỡ được hạt để chuyển thành dung dịch keo phải cần nhiệt độ cao hơn.

3. Xác định độ hòa tan và khả năng hydrat hóa của tinh bột

Độ hòa tan và khả năng hydrat hóa của tinh bột được đo bởi phương pháp của Manfred Richter và cộng sự.

a) Nguyên tắc

Nguyên tắc của phương pháp này là đun tinh bột trong 1 lượng nước dư và khuấy trộn liên tục trong nồi cách thủy ở nhiệt độ khác nhau từ $40\div 80^{\circ}\text{C}$. Sau đó ly tâm với tốc độ 2.500 vòng/phút trong 10 phút. Lượng tinh bột tan trong dung dịch sau khi ly tâm chính là lượng tinh bột hòa tan. Từ đó có thể tính được khả năng hòa tan và khả năng hydrat hóa của tinh bột.

b) Cách tiến hành

Cho một lượng tinh bột vào 70ml nước, liên tục khuấy trong nồi cách thủy ở nhiệt độ khác nhau từ $40\div 80^{\circ}\text{C}$ trong 30 phút. Thêm nước vào hỗn hợp cho đến 80g và đem ly tâm với tốc độ 2500 vòng/phút trong 10 phút. Phần nước của dịch ly tâm chất ra và lấy 50ml cho bốc hơi khô đến khối lượng không đổi và cân.

Lượng tinh bột nằm trong pha nước sau khi ly tâm chính là lượng tinh bột hòa tan. Lượng nước và tinh bột nằm trong phần lắng đem cân, sau đó sấy khô tinh bột lắng này đến khối lượng không đổi và cân lại để xác định khả năng hấp thụ nước của tinh bột

c) Công thức tính kết quả

- Hàm lượng nước liên kết với tinh bột được tính theo công thức:

$$w = (r - a)$$

Trong đó:

r: khối lượng tinh bột lắng sau khi ly tâm (g)

a: khối lượng tinh bột lắng sau ly tâm đem sấy khô (g)

- Khả năng hòa tan được tính theo công thức:

$$L = m.b.100/A.V$$

Trong đó:

m: Khối lượng dung dịch sau khi hồ hóa (g)

b: Khối lượng tinh bột còn lại trong dung dịch sau khi ly tâm được xác định theo phương pháp sấy khô (g)

A: Khối lượng tinh bột ban đầu (g)

V: Thể tích dung dịch đem sấy khô (ml)

- Khả năng hydrat hóa của tinh bột (hấp thụ nước)

$$W = w.100/A(100 - L)$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hoàng Kim Anh (2008), *Hóa học thực phẩm*, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật.
- [2]. Huỳnh Thị Kim Cúc (Chủ biên), Hồ Thị Duyên Duyên (2005), *Giáo trình hóa học thực phẩm* (lưu hành nội bộ), Trường Cao đẳng Lương thực – Thực phẩm.
- [3]. PGS.TS. Trần Thị Luyến (2006), *Các phản ứng cơ bản và biến đổi của thực phẩm trong quá trình công nghệ*, Nhà xuất bản nông nghiệp.
- [4]. Lê Ngọc Tú (Chủ biên) (1997), *Hoá sinh học công nghiệp*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. Lê Ngọc Tú (Chủ biên) (2001), *Hoá học thực phẩm*, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
- [6]. H.D. Belitz. W. Grosch P. Schieberle, (2009), *Food chemistry*, Springer; 4th ed. Edition.

CHƯƠNG 4. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA LIPID TRONG THỰC PHẨM

Lipid có vai trò rất lớn trong sự sống của con người. Chúng là nguồn dự trữ năng lượng cho cơ thể, tham gia xây dựng tế bào, chúng còn là dung môi hòa tan các vitamin cần thiết cho cơ thể như vitamin A, D, E và K... Ngoài ra, lipid đóng vai trò quan trọng trong chế biến thực phẩm. Chúng có khả năng tạo nhũ tương cho thực phẩm, giữ mùi thơm của thực phẩm, tạo cấu trúc mới cho thực phẩm. Trong chế biến thực phẩm, lipid làm tăng thêm mùi vị và màu sắc cho các món ăn, tăng cảm giác ngon miệng hay nói cách khác chúng có khả năng tăng giá trị cảm quan của thực phẩm. Lipid có trong thực vật (hạt có dầu như đậu tương, đậu phộng, mè, dừa...) hoặc động vật (mỡ lợn, mỡ bò, mỡ cừu...).

Nội dung của chương này được trình bày những vấn đề sau:

- Các hệ thống dầu mỡ trong thực phẩm.
- Thành phần hóa học và các tính chất cơ bản của dầu mỡ.
- Biến đổi của lipid trong quá trình bảo quản.
- Biến đổi vật lý và sự tương tác của chất béo với thành phần khác trong thực phẩm.
- Chức năng chất béo trong thực phẩm.

1. CÁC HỆ THỐNG DẦU MỠ THỰC PHẨM

1.1. Dầu thực vật

1.1.1. Các nhóm nguyên liệu chứa dầu thực vật

Nguyên liệu chính để sản xuất dầu thực vật là hạt có dầu. Trong công nghiệp sản xuất dầu thực vật, người ta thường dùng những loại hạt có hàm lượng dầu khoảng 15÷20% làm nguyên liệu.

Người ta thường chia nguyên liệu sản xuất dầu thành 3 nhóm:

- Nhóm nguyên liệu có hàm lượng dầu cao, từ 40% trở lên;
- Nhóm nguyên liệu có hàm lượng dầu trung bình, từ 30÷40%;
- Nhóm nguyên liệu có hàm lượng dầu thấp, từ 15÷30%.

Nguyên liệu còn được phân chia theo thời vụ thu hoạch và kỹ thuật trồng trọt. Theo cách phân chia này thì nguyên liệu để sản xuất dầu được phân thành 2 nhóm:

- Nhóm cây hàng năm như: lạc, vừng, đậu tương..., thuộc về nhóm này còn có phụ phẩm của sản xuất công nghiệp như: cám gạo, phôi ngô, hạt bông, hạt cao su, hạt dẻ...

- Nhóm cây lâu năm như: dừa, trâu, lai, sỏ, dẻ, bời lời...

Nói chung các loại hạt có dầu đều có các thành phần chủ yếu sau: nước, chất béo, protein, glucid, chất màu, enzyme.... Cấu tạo của hạt có dầu thường có 2 phần:

- Phần bên ngoài (màng, vỏ...) có hàm lượng dầu không đáng kể nên trong sản xuất thường loại bỏ phần này.

- Phần bên trong là nhân, được tạo thành bởi các mô mềm bao gồm các tế bào là

nơi chứa dầu. Dầu chứa trong tế bào của nhân hạt thường ở dạng nhũ tương cùng với nhiều chất như protein, glucid, chất keo...

1.1.2. Giới thiệu một số nguyên liệu chứa dầu phổ biến

1.1.2.1. Dừa

Tên khoa học: *Cocosnucifera*, L hoặc *Cocosbutyracca*, L.

Dừa là một đặc sản nhiệt đới. Dừa thuộc cây sinh trưởng lâu năm, thường sau khi trồng 5 năm, cây bắt đầu cho quả. Mỗi cây hàng năm, sau vụ đầu, có thể cho trên 50 quả.

Bộ phận cung cấp dầu chủ yếu là cùi dừa (còn gọi là cơm dừa). Thành phần hóa học của cùi dừa được trình bày ở bảng 4.1.

Bảng 4.1. Thành phần hóa học của cùi dừa

Số TT	Thành phần	Hàm lượng (% trọng lượng)	
		Cùi tươi	Cùi khô
1	Nước	46,6	2,5÷3,6
2	Chất béo	35,9	65÷72
3	Protein	5,5	7,3
4	Cellulose	2,9	5,9
5	Chất hòa tan không chứa nitơ	8,1	14,0
6	Tro	1,0	2,4

Bình quân dầu dừa có trong cùi dừa khoảng 30÷40% phụ thuộc vào giống. Nhiều nước trên thế giới đem cùi dừa tươi phơi khô hoặc sấy bằng thùng quay rồi xuất khẩu dưới dạng cùi dừa khô gọi là “Coprah”.

Đa số dầu dừa hiện nay trên thế giới sản xuất bằng phương pháp ép cùi dừa hoặc trích ly bằng etxang hoặc hexang.

Bảo quản cùi dừa làm nguyên liệu sản xuất dầu tốt nhất là phơi khô hoặc sấy.

Dầu dừa là nguyên liệu quý trong kỹ nghệ sản xuất xà phòng rắn, trong công nghiệp thực phẩm sản xuất bơ nhân tạo, chế biến bánh kẹo.

1.1.2.2. Cọ

Tên khoa học: *Elalisguineensis*,L.

Cọ dầu trồng nhiều ở châu Phi, Ấn độ, Nam Mỹ, Ở nước ta cũng có ở Phú Thọ, Tuyên Quang nhưng rất ít.

Dầu cọ chứa nhiều trong lớp thịt và nhân. Hàm lượng dầu trong hạt có thể đạt đến 40÷65%, tùy thuộc vào giống, tuy nhiên cũng có giống chỉ đạt đến 20%.

Quả cọ gồm 3 lớp: vỏ ngoài, thịt cọ và hạt. Hạt phía ngoài có vỏ cứng, trong là nhân.

Từ quả cọ lấy ra được 2 loại dầu: dầu thịt cọ và dầu nhân cọ. Dầu thịt cọ thường chứa nhiều acid béo no có phân tử lượng lớn hơn dầu nhân cọ.

Dầu cọ được dùng sản xuất xà phòng rắn, dùng trong công nghiệp thực phẩm, dùng sản xuất acid panmilic và sáp.



Hình 4.1. Quả cọ

1.1.2.3. Lạc

Tên khoa học: *Arachis hypogen*.

Lạc thuộc họ đậu thân bò và thẳng, mọc thành bụi. Hoa sau khi nở chui xuống đất kết quả và thành củ. Lạc sinh trưởng nhiều ở vùng đất nhiệt đới và một số vùng ôn đới. Trên thế giới, nơi nhiều lạc nhất là các nước Châu phi, Ấn Độ...

Ở Việt Nam, lạc trồng nhiều ở khu vực sông Hồng, sông Mã, sông Lam, một số huyện thuộc Hà Bắc. Nghệ An và Hà Bắc hiện được coi là hai trung tâm trồng lạc ở miền Bắc nước ta.

Nguyên liệu để sản xuất dầu lạc người ta dùng lạc vỏ hay lạc nhân.

Thành phần lạc vỏ như sau:

- Tỷ lệ nhân $70 \div 76$ (theo % trọng lượng hạt)
- Vỏ màng của nhân $2,5 \div 4$ (theo % trọng lượng nhân)

Thành phần lạc nhân như sau: (theo % trọng lượng nhân)

- Chất béo $40 \div 55$
- Protein (Nx6,25) $20 \div 37,2$
- Cellulose $1,2 \div 4,9$
- Chất hòa tan không chứa nito $6,0 \div 24,5$
- Tro $1,8 \div 4,6$

Dầu lạc có rất nhiều công dụng, được dùng chủ yếu làm dầu thực phẩm, sản xuất bơ nhân tạo, dầu cứng... Ngoài ra còn được dùng để sản xuất xà phòng, sản xuất acid oleic.

1.1.2.4. Đậu tương

Tên khoa học: *Glycine hispida*, Maxim.

Đậu tương còn gọi là đậu nành, được trồng ở nhiều nước trên thế giới, nhiều nhất ở vùng Đông bắc Trung Quốc. Ở Việt Nam trồng nhiều ở Cao bằng, Bắc cạn.

Thành phần hóa học của đậu tương như sau:(theo %)

- Chất béo	18÷22
- Protein (Nx6,25)	29÷50,3
- Cellulose	2,8÷6,8
- Chất hòa tan không chứa nitơ	2,7÷12
- Tro	3,3÷6,4

Dầu đậu tương thô có mùi thoảng tanh cá, nhưng qua tinh chế là loại dầu thực phẩm có giá trị sinh lý tốt (có nhiều loại vitamin tan trong dầu). Có thể dùng dầu đậu tương để sản xuất xà phòng mềm.

1.1.2.5. Vừng

Tên khoa học: *Sesamum indicum*, L.

Vừng (còn gọi là mè) được trồng nhiều nơi thuộc châu Á, châu phi và châu Mỹ. Ở Việt Nam, vừng có hầu hết các địa phương nhưng sản lượng còn thấp.

Thành phần hóa học chủ yếu của hạt vừng như sau:(theo % trọng lượng)

- Chất béo	45÷55
- Protein (Nx6,25)	13÷25

Dầu vừng có mùi thơm, tính chất khá ổn định, thường dùng làm dầu thực phẩm và dùng trong chế biến thực phẩm. Dầu vừng còn được dùng trong y tế, chế một số loại cao.

1.1.2.6. Hướng dương

Tên khoa học: *Helianthus annuus*, L.

Hình 4.2. Hoa và hạt hướng dương

Hạt hướng dương được phân bố đều theo từng ô ở hoa. Mỗi hoa có vài chục đến trăm hạt. Những hạt ở giữa hoa thường già trước, mẩy và nhiều dầu.

Hàm lượng dầu của hạt từ 35÷55%, tùy thuộc vào giống và vùng địa lý cây trồng. Mỗi cây cho 5÷7 hoa.

Dầu hướng dương là nguồn thực phẩm quý, dùng phổ biến làm dầu ăn, đồ hộp, bơ nhân tạo..., khô hướng dương dùng sản xuất bột trộn với bột mì làm bánh nướng, kẹo và chế biến thành thức ăn kiêng.

1.1.2.8. Cải dầu

Tên khoa học: *Brassica campestris*, L.

Cải dầu được trồng nhiều ở Đông bắc Trung Quốc, vùng Đông Á của Liên xô, ở Nhật Bản, Triều Tiên.

Bộ phận chứa nhiều dầu là hạt cải. Hàm lượng dầu trung bình khoảng 35÷40%.

Dầu cải ở thể lỏng, màu vàng hoặc sẫm, mùi hăng cải, acid béo chủ yếu là acid erucic.

Dầu cải có thể dùng làm sản xuất dầu cứng, bơ nhân tạo và một số ngành công nghiệp khác. Khô dầu hạt cải được dùng làm mù tạc là loại tương gia vị của người châu Âu ưa thích và quen dùng.

Hình 4.3. Cây cải dầu

1.1.2.9. Sở

Tên khoa học: *Thea sinensis*, L.
Thea sasanqua.

Sở là loại cây lâu năm thân gỗ, có nhiều ở Trung Quốc, Ấn Độ và Nhật Bản. Ở Việt Nam trồng ở Phú Thọ, Thanh Hóa, Hòa Bình và một số nơi khác.

Hạt sở là nguồn nguyên liệu có dầu, vỏ cứng. Hàm lượng dầu trong hạt khoảng 40÷45%, nếu tính theo nhân (bỏ vỏ cứng) đến 65%.

Dầu sở được chế biến làm dầu thực phẩm. Khô dầu sở được dùng sản xuất chất nhũ hóa cho thuốc trừ sâu.

Hình 4.4. Cây và quả sở

1.1.2.10. Ôliu

Tên khoa học: *Olea europaea savila, L.*

Ôliu xuất hiện đầu tiên ở vùng Tây Á, sau đó được gầy trồng nhiều nước trên thế giới.

Bộ phận lấy dầu chủ yếu là quả, hạt. Hàm lượng dầu của quả chiếm đến 40÷70%. Trong số các loại dầu thực vật, dầu ôliu chứa tỷ lệ acid oleic cao nhất.

Pháp và một số nước lân cận hàng năm sản xuất dầu ôliu thực phẩm nhiều nhất. Dầu ôliu còn được dùng trong kỹ nghệ dược liệu, hóa trang.

Hình 4.5. Cây và quả ôliu

1.1.3. Các phương pháp thu nhận dầu thực vật

Có nhiều phương pháp thu nhận dầu thực vật, nhưng phổ biến có 2 phương pháp là phương pháp ép và phương pháp trích ly.

Phương pháp ép

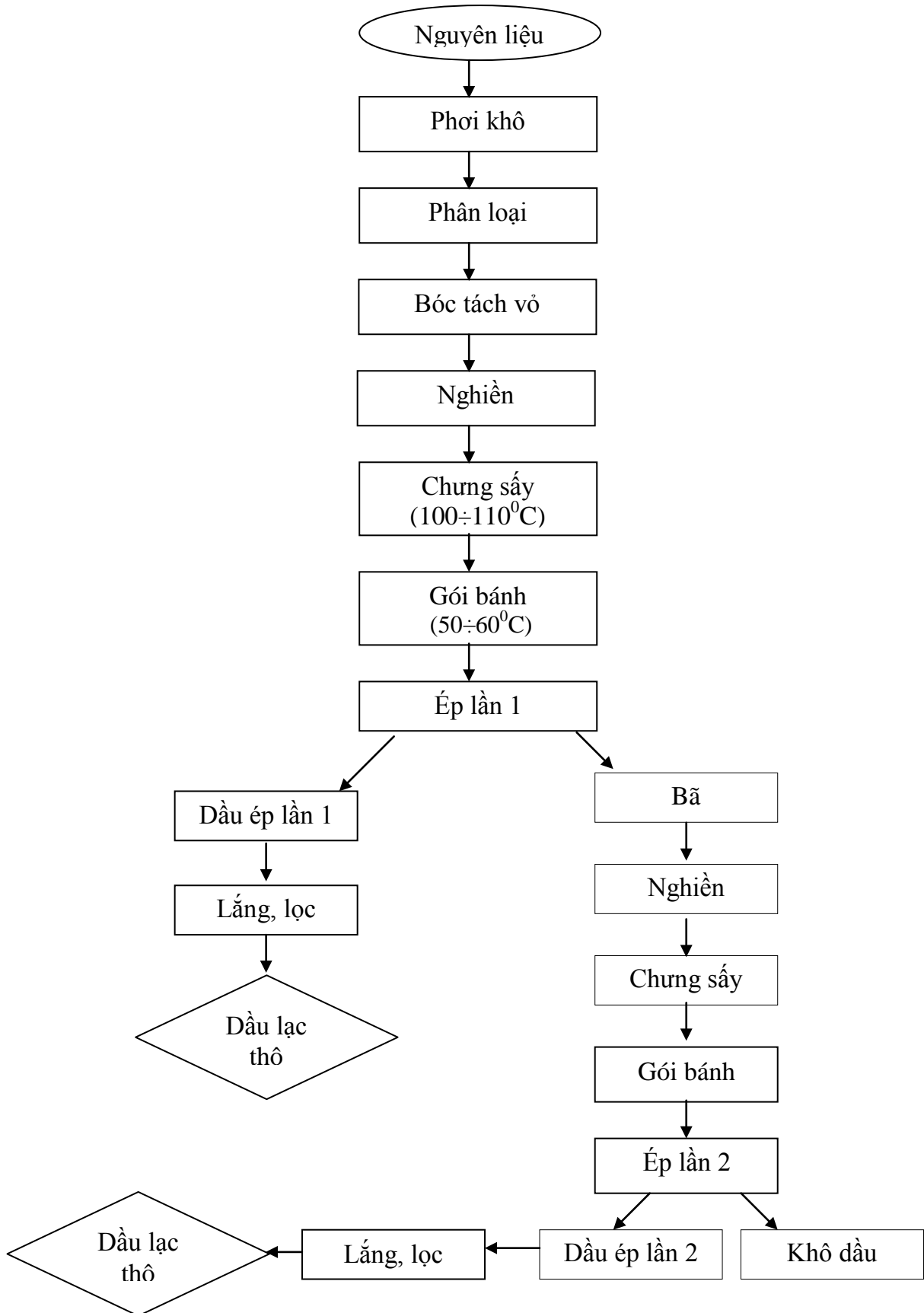
Phương pháp ép là phương pháp dùng các loại thiết bị ép có cơ cấu khác nhau để ép cho dầu ở trong các tế bào thực vật của nguyên liệu thoát ra ngoài. Phương pháp ép đơn giản nhưng có nhược điểm như hiệu suất thu hồi dầu thấp, giá thành khá cao, chất lượng dầu ép ra không ổn định, hàm lượng dầu còn lại trong khô dầu khá cao (từ 4÷10% tùy thuộc vào kỹ thuật ép), nhất là đối với những nguyên liệu có hàm lượng dầu không nhiều như đậu tương, cám gạo thì hiệu quả kinh tế thấp.

Phương pháp trích ly

Phương pháp trích ly là phương pháp dùng các dung môi hữu cơ để hòa tan dầu chứa trong các tế bào của các nguyên liệu, sau đó làm bay hơi dung môi hữu cơ, phần còn lại là dầu. Phương pháp trích ly có nhiều ưu điểm như hiệu quả kinh tế lớn hơn phương pháp ép, hiệu suất thu hồi dầu cao, ít tạp chất lẫn vào dầu, màu sắc của dầu sáng hơn, hàm lượng còn lại trong khô dầu ít (khoảng 1%), có khả năng lấy được dầu đối với nguyên liệu ít dầu. Nhưng nhược điểm nổi bật của phương pháp này là dầu sản xuất ra còn lẫn một ít dung môi hữu cơ nên phải tiến hành tinh chế loại bỏ hoàn toàn những dung môi này thì dầu mới dùng làm thực phẩm được.

Xu hướng trên thế giới hiện nay là kết hợp cả 2 phương pháp ép và trích ly. Giai đoạn đầu dùng phương pháp ép để lấy khoảng 60÷70% tổng lượng dầu có chứa trong nguyên liệu. Sau đó dùng phương pháp trích ly để lấy hết lượng dầu còn lại trong nguyên liệu. Kết hợp cả 2 phương pháp ép và trích ly sẽ mang lại hiệu quả kinh tế cao nhất. Ở nước ta hiện nay sản xuất dầu thực vật theo phương pháp ép là chủ yếu, sử dụng nhiều loại máy ép như loại máy ép vít quay tay hoặc máy ép vít liên hoàn chuyên dụng. Nhiều nơi áp dụng phương pháp ép 2 lần để tăng hiệu suất thu hồi dầu, lần đầu ép bằng máy ép vít quay tay, lần 2 ép bằng máy ép vít tự động.

Sơ đồ quy trình sản xuất dầu lạc bằng phương pháp ép được mô tả ở hình 4.6.



Hình 4.6. Quy trình sản xuất dầu lạc

Giới thiệu quy trình sản xuất dầu lạc bằng phương pháp ép như sau: nguyên liệu được phơi khô, phân loại, bóc tách vỏ, sau đó được đưa qua máy nghiền (kích thước bột nghiền khoảng 1mm). Bột nghiền được đưa vào chung thường là bằng hơi nước

trực tiếp (nhiệt độ 100÷110°C), nếu ép thủ công thì người ta đem hấp. Sau khi chung đạt yêu cầu (có mùi thơm), bột nghiền được đem sấy (ép thủ công thì không sấy). Sau đó bột nghiền được đóng bánh và đem ép, phần dầu được qua lắng, lọc được dầu thô. Phần bã đem nghiền, chung sấy, đóng bánh và ép lần 2 ta được khô dầu và dầu thô.

Dầu thô nếu qua tinh luyện được dầu tinh luyện, để tinh luyện dầu thực vật thường dùng các phương pháp: cơ học, hóa học, hóa lý. Dầu thô đem tinh luyện thường qua các công đoạn: Lắng, lọc, ly tâm để tách các cặn cơ học, tiếp theo được làm lạnh để tách sáp, thủy hóa để tách các giọt nước còn lại trong dầu, dầu thu được qua trung hòa để tách các acid béo tự do trong dầu, sau đó đem tẩy màu bằng than hoạt tính và khử mùi bằng hơi nước quá nhiệt ta được dầu tinh luyện.

1.1.4. Đặc tính chung của dầu thực vật

Dầu thực vật nói chung có các đặc tính chung: trạng thái lỏng trong thiên nhiên, nhiệt độ nóng chảy thấp nên tiêu hóa nhanh hơn so với mỡ động vật. Trong dầu thực vật có chứa nhiều acid béo chưa no có số nối đôi lớn (từ 2, 3 đến 4 nối đôi) như acid linoleic, acid linolenic, acid arachidonic.

Tỷ lệ của các chất kèm theo trong dầu thực vật cũng cao hơn so với mỡ động vật. Về mặt sinh lý, dầu thực vật có giá trị sinh lý cao, dễ được cơ thể hấp thu. Trong bảo quản dầu thực vật có khả năng bị oxy hóa cao, nhưng đồng thời chúng lại có khả năng tự chống oxy hóa. Vì vậy trong quá trình bảo quản, dầu thực vật bị hư hỏng nhanh chóng phụ thuộc vào mức độ tinh chế. Dầu thực vật đã tinh chế thì khả năng tự chống oxy hóa kém hơn dầu chưa tinh chế nên sự oxy hóa dầu tinh chế dễ xảy ra hơn. Trong thực tế để kéo dài thời gian bảo quản của dầu tinh chế, thì sau khi dầu tinh chế được loại bỏ tạp chất, người ta phải bổ sung thêm chất chống oxy hóa.

1.1.5. Giới thiệu đặc tính của một số dầu thực vật thường dùng

1.1.5.1. Chỉ tiêu lý hóa của một số loại dầu thực vật

Chỉ số lý hóa của một số loại dầu thực vật được thể hiện ở bảng 4.2.

Bảng 4.2. Chỉ số lý hóa của một số loại dầu thực vật

TT	Loại dầu	Chỉ số xà phòng	Chỉ số iod	Điểm đông đặc acid béo	Tỷ trọng 15°C	Chỉ số khúc xạ 20°C
1	Dầu lạc	186÷196	86÷105	27÷32	0,910÷0,929	1,463÷1,472
2	Dầu dừa	240÷268	7÷10	23÷28	0,920÷0,938	1,445÷1,448
3	Dầu sỏ	190÷195	85÷105	22÷29	0,9202	1,4691
4	Dầu hương dương	185÷194	119÷144	12÷16	0,920÷0,927	1,4736÷1,4762
5	Dầu ôliu	188÷196	80÷88	17÷26	0,914÷0,929	1,467÷1,471
6	Dầu vừng	187÷194	103÷116	20÷24	0,917÷0,922	1,473÷1,474
7	Dầu ngô	189÷193	111÷130	14÷20	0,920÷0,928	1,4745
8	Dầu đậu nành	180÷196	105÷130	20÷25	0,918÷0,924	1,475÷1,476

1.1.5.2. Thành phần acid béo của một số loại dầu thực vật

Thành phần acid béo của một số loại dầu thực vật được thể hiện ở bảng 4.3.

Bảng 4.3. Thành phần acid béo của một số loại dầu thực vật

1. Dầu lạc		2. Dầu dừa	
- Acid oleic: 51÷81		- Các acid không no (chủ yếu là oleic): <10	
- Acid linoleic: 13÷22		- Acid lauric: 45÷51	
- Các acid béo no (panmitic, stearic, arachidonic): 7÷26		- Acid myristic: 16÷20	
		- Acid palmitic: 4÷8	
		- Các acid béo có tính bốc hơi (C6-C10): 19÷23	
3. Dầu sỏ		4. Dầu hướng dương	
- Các acid không no (chủ yếu là oleic): 90÷92		- Acid oleic: 25÷35	
- Các acid béo no (chủ yếu là palmitic): 8÷10		- Acid linoleic: <65	
		- Các acid béo no (chủ yếu là palmitic): 8÷12	
5. Dầu ôliu		6. Dầu vừng	
- Acid oleic: 64÷85		- Các acid không no (chủ yếu là oleic và linoleic): 75÷78	
- Acid linoleic: 4÷12		- Các acid béo no (chủ yếu là palmitic): 12÷15	
- Các acid béo no (chủ yếu là palmitic): 9÷18			
7. Dầu ngô		8. Dầu đậu nành	
- Acid oleic: 42÷45		Các acid không no (oleic và linoleic, linolenic): 85÷90	
- Acid linoleic: 40÷50		Các acid béo no (chủ yếu là palmitic): 10÷12	
- Các acid béo no (chủ yếu là palmitic): 10			

1.2. Mỡ động vật

1.2.1. Nguyên liệu sản xuất mỡ động vật

Mỡ động vật được sản xuất từ các mô mỡ của động vật, thường sản xuất từ các mỡ lợn, mỡ bò, mỡ cừu và một số loại mỡ của các gia súc và gia cầm khác. Chất lượng của các loại mô mỡ ảnh hưởng rõ rệt đến chất lượng của mỡ sản xuất ra.

Chất lượng của mô mỡ phụ thuộc vào nhiều yếu tố, như loại giống động vật, vị trí các mô mỡ trong cơ thể con vật, tuổi, mức độ gầy béo của con vật, điều kiện chăn nuôi, kỹ thuật giết mổ và bảo quản mô mỡ trước khi sản xuất mỡ.

Ở mỗi loại động vật, thành phần và cấu tạo của glyceride và của các acid béo khác nhau, chẳng hạn mỡ cừu chứa nhiều acid béo no hơn mỡ lợn nên nhiệt độ nóng chảy của mỡ cừu cao hơn mỡ lợn, hoặc mỡ ngỗng có nhiều acid béo không no nhiều hơn mỡ lợn nên chỉ số iod của mỡ ngỗng cao hơn mỡ lợn.

Ở ngay trong một con vật, mô mỡ ở những vị trí khác nhau cũng có những tính chất khác nhau. Chẳng hạn, trong cùng một con lợn mô mỡ dưới da có nhiều acid béo chưa no hơn mô mỡ bao quanh ruột.

Mức độ nông sâu của mô mỡ cũng ảnh hưởng đến tính chất của mỡ, chẳng hạn, cùng mỡ dưới da, nhưng lớp mỡ gần sát da có nhiều acid béo chưa no hơn là lớp mỡ ở sâu bên trong.

Điều kiện sống của động vật cũng ảnh hưởng đến tính chất của mỡ. Chẳng hạn, mỡ của động vật sống trong rừng có nhiều acid béo chưa no hơn là mỡ của động vật nuôi trong chuồng.

Để sản xuất ra mỡ có chất lượng tốt, người ta thường dùng mô mỡ còn tươi của những con vật khỏe mạnh, béo tốt, không mắc bệnh. Hạn chế dùng những mô mỡ đã bảo quản một thời gian hoặc các mô mỡ đã bảo quản lạnh.

Trong thành phần của mô mỡ, ngoài chất béo còn có nhiều chất khác như nước, protein,... những hợp chất này chiếm tỷ lệ khoảng 10%, chúng là môi trường rất tốt cho vi sinh vật phát triển phân hủy mô mỡ, làm ảnh hưởng đến chất lượng của mỡ sản xuất ra.

Vì vậy, ngay sau khi giết mổ, cần tiến hành sản xuất mỡ ngay, càng nhanh càng tốt, để mô mỡ không bị biến đổi chất lượng trước khi sản xuất mỡ.

1.2.2. Phương pháp sản xuất mỡ động vật

Sau khi giết mổ con vật, tiến hành lấy các mô mỡ và phân loại mỡ sống, phân loại theo vị trí của mô mỡ trong cơ thể con vật, như mỡ dưới da, mỡ lá, mỡ bao quanh ruột...

Trường hợp chưa tiến hành chế biến ngay thì nên làm lạnh càng nhanh càng tốt để hạn chế quá trình phân hủy làm ảnh hưởng đến chất lượng thành phẩm của mỡ.

Khi giết mổ con vật, nếu không đảm bảo kỹ thuật, mô mỡ có thể còn dính máu, dính lông, phân hoặc các chất bẩn khác. Vì vậy, khi tách mô mỡ sống khỏi các bộ phận con vật, cần phải rửa sạch ngay bằng nước lạnh, tốt nhất nên rửa sạch ở dòng nước chảy.

Sau khi rửa sạch, nếu không chế biến kịp, thường ngâm mô mỡ trong nước lạnh, nhằm làm cho chất bẩn được tách ra. Trường hợp thời tiết nóng bức, phải thường xuyên thay nước ngâm (khoảng 20÷30 phút 1 lần), thời gian ngâm mô mỡ không nên kéo dài (khoảng 3÷4 giờ là nhiều).

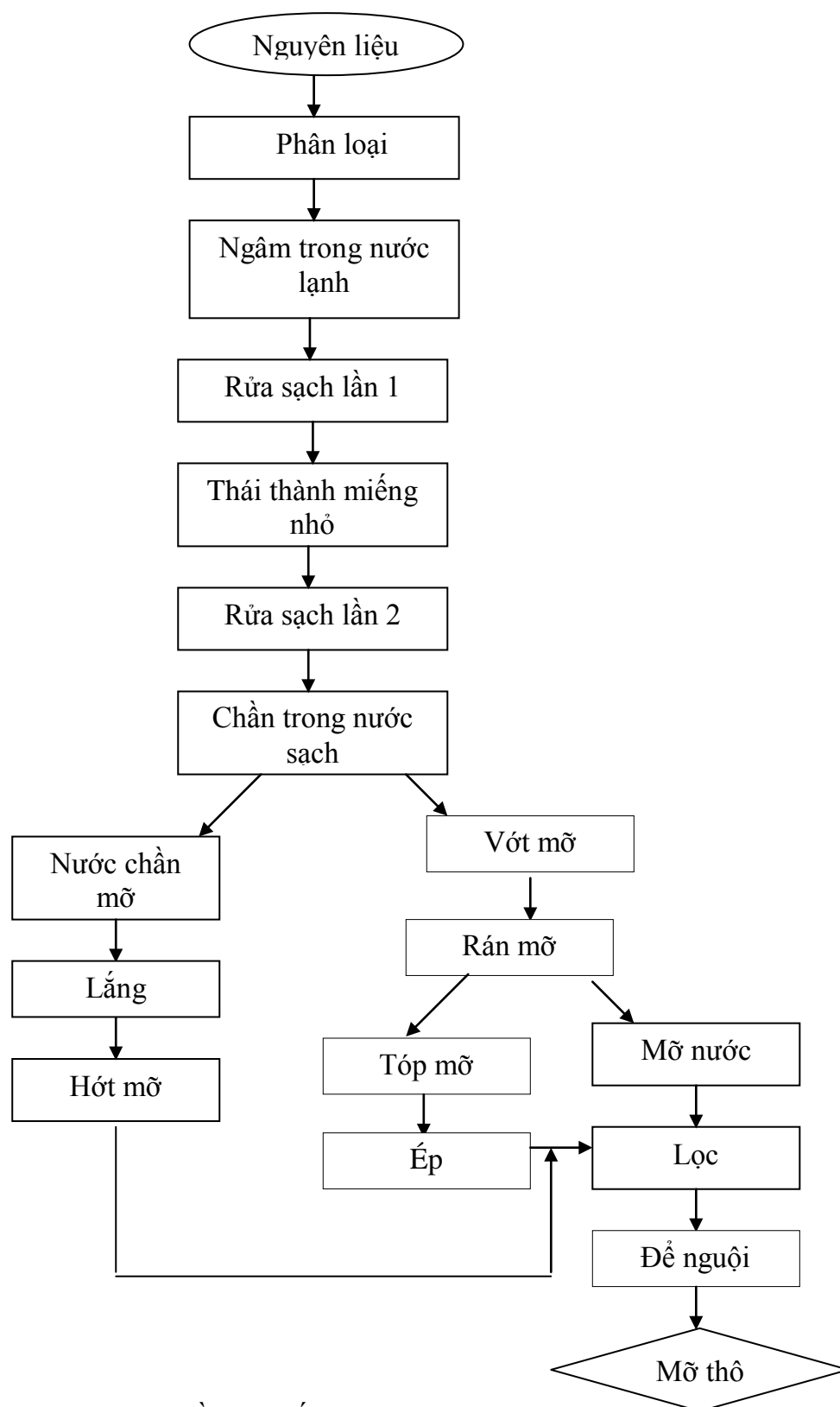
Sau khi ngâm phải rửa lại mô mỡ cho sạch rồi mới thái thành những miếng nhỏ đồng đều về kích thước. Trong khi thái, phải loại bỏ những thành phần không phải là mô mỡ, như thịt nạc, da, lông, các tuyến hạch, các phần mỡ bị đọng máu...

Các miếng mỡ sau khi thái được nấu chảy, mục đích của việc nấu chảy mỡ là để tách riêng phần mỡ ra khỏi tế bào mỡ và các mô mỡ. Có nhiều phương pháp nấu chảy mỡ, phổ biến là phương pháp khô và phương pháp ướt.

Phương pháp khô:

Nấu chảy mỡ trong các chảo hay nồi, khi đun nóng đến nhiệt độ nhất định, mỡ trong tế bào sẽ trương nở, màng tế bào căng dần và rách, mỡ sẽ chảy ra ngoài. Phần bã còn lại gọi là tóp mỡ. Quy trình sản xuất mỡ lợn theo phương pháp khô được mô tả ở

hình 4.7.



Hình 4.7. Sơ đồ sản xuất mỡ lợn theo phương pháp khô

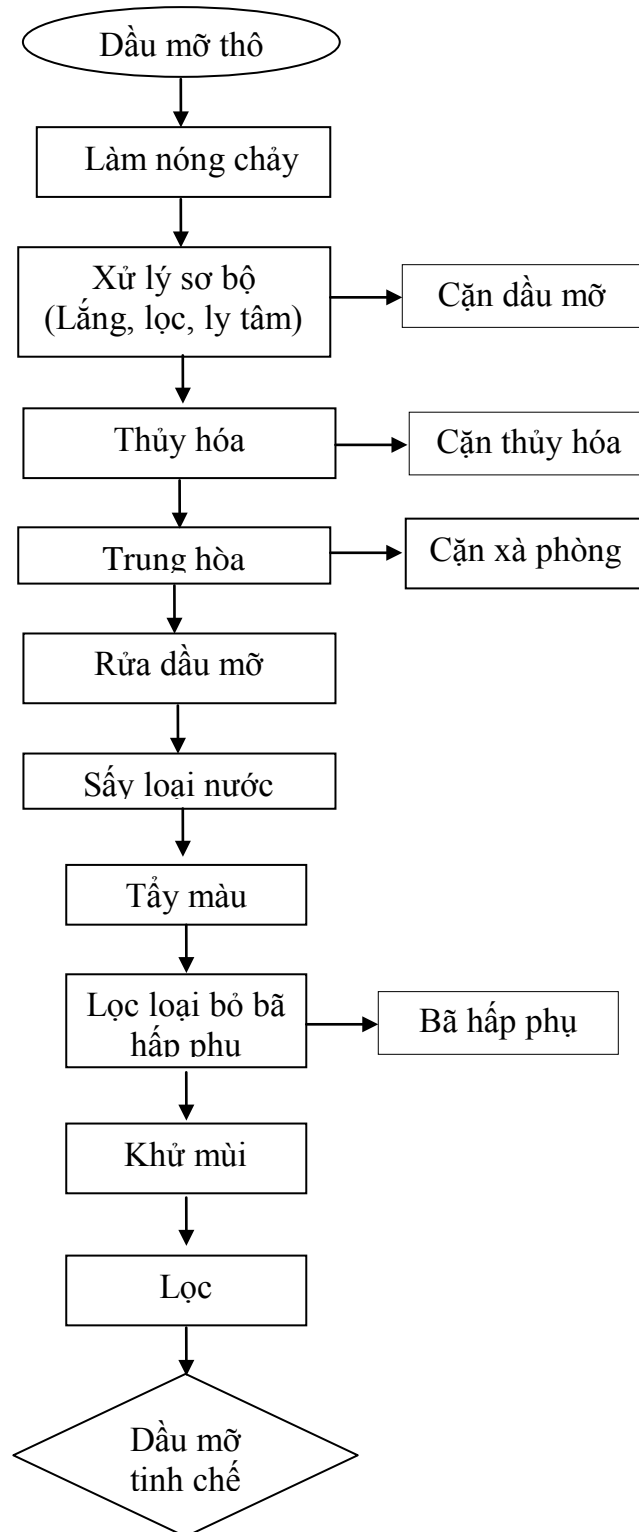
Sản xuất theo phương pháp khô tương đối đơn giản, có thể áp dụng ở mọi nơi, mọi lúc theo những quy mô lớn nhỏ khác nhau.

Nhược điểm chính của phương pháp này là do việc điều chỉnh không chế nhiệt độ của phương pháp này rất khó khăn, nên tóp mỡ dễ bị cháy làm ảnh hưởng đến chất lượng của mỡ.

Mặt khác, phương pháp này do đun nóng trực tiếp, nên nguyên liệu dễ bị cháy, mỡ sản xuất ra có màu sẫm, nếu quá lửa thì mỡ sẽ có mùi khét, vị đắng, màu tối (vàng nâu).

Do nhược điểm trên nên người ta đun gián tiếp do đó hạn chế được hiện tượng cháy, chất lượng mỡ được nâng cao hơn (màu sắc sáng hơn, mùi vị thuần khiết hơn).

Phương pháp vớt (sơ đồ hình 4.8)



Hình 4.8. Sơ đồ tinh chế dầu mỡ

Dùng nước nóng hoặc hơi nước cho tiếp xúc với nguyên liệu, các tế bào mỡ nở trương dầu, màng tế bào bị rách, mỡ sẽ chảy ra. Do mỡ nhẹ hơn nước nên mỡ được tách ra sẽ nổi lên trên mặt nước, người ta gạn riêng phần mỡ.

Ưu điểm của phương pháp này là hiệu suất thu hồi cao, mỡ thành phẩm có màu vàng sáng, không có mùi ôi khét.

Nhược điểm của phương pháp này là trong quá trình nước nóng và hơi nước nóng tiếp xúc với mô mỡ, một phần chất keo (không phải là mỡ) ở trong màng tế bào của mô mỡ cũng tan vào nước và lẫn với mỡ, chất keo này làm cho mỡ thành phẩm dễ bị biến đổi chất lượng, kém bền vững trong quá trình bảo quản, dễ làm cho mỡ bị chua hỏng, có khi không dùng làm thực phẩm được.

Các loại mỡ thô ngoài hợp chất glyceride, còn có một số tạp chất khác ảnh hưởng đến chất lượng của sản phẩm gây khó khăn trong quá trình bảo quản. Vì vậy mỡ thô cần phải được tinh chế để loại bỏ các tạp chất đảm bảo chất lượng của dầu mỡ.

1.2.3. Đặc tính chung của mỡ động vật

Mỡ động vật nói chung có đặc tính: ở nhiệt độ bình thường ($20\div 30^{\circ}\text{C}$) mỡ có dạng từ rắn đến đặc sệt. Độ đặc của mỡ động vật phụ thuộc vào tỷ lệ acid béo no có trong mỡ. Trong mỡ động vật tỷ lệ acid béo chưa no cao hơn acid béo no, nhưng so với dầu thực vật thì tỷ lệ acid béo chưa no thấp hơn acid béo no.

Acid béo chưa no có trong mỡ chủ yếu là acid oleic, acid linoleic rất ít, acid linolenic hầu như không có. Acid béo no có trong mỡ chủ yếu là acid béo no phân tử lượng cao như palmitic, stearic.

Ngoài ra, ở một số loại mỡ như mỡ bò, mỡ cừu có chứa acid béo no phân tử lượng thấp như butiric, caproic, capric, miristic... Như vậy, mỡ của các loài giống khác nhau có tỷ lệ và thành phần acid béo khác nhau. Điều này đã ảnh hưởng đến nhiệt độ nóng chảy, nhiệt đông đặc, trạng thái tồn tại và khả năng đồng hóa của từng loại mỡ.

1.2.4. Giới thiệu một số mỡ động vật thường dùng

1.2.4.1. Mỡ lợn

Mỡ lợn được sản xuất từ các mô mỡ của lợn. Ở nước ta mỡ lợn được coi là loại thực phẩm để cung cấp chất béo cho cơ thể. Ngoài việc dùng để ăn trực tiếp, mỡ lợn còn được dùng trong nhiều ngành công nghiệp thực phẩm khác như sản xuất bánh kẹo, sản xuất bơ nhân tạo...

Tùy theo phương pháp sản xuất khác nhau mà màu sắc và mùi vị của mỡ lợn cũng khác nhau. Thông thường mỡ lợn có màu trắng đến màu vàng ngà và có mùi vị đặc trưng.

Các glyceride của mỡ lợn được cấu tạo bởi các acid chưa no (khoảng 60%) và acid béo no (khoảng 40%), chủ yếu là acid oleic, acid palmitic, acid stearic...

1.2.4.2. Mỡ bò

Mỡ bò được sản xuất từ các mô mỡ của bò.

Mỡ bò dùng làm thức ăn trực tiếp và dùng làm nguyên liệu trong nhiều ngành công nghiệp thực phẩm khác như sản xuất bánh kẹo, sản xuất bơ nhân tạo...

Tùy theo phương pháp sản xuất khác nhau mà màu sắc và mùi vị của mỡ bò cũng khác nhau. Thông thường mỡ bò có màu trắng đến màu vàng ngà và có mùi vị đặc trưng.

Chỉ số lý hóa và thành phần acid béo của mỡ lợn, mỡ bò được thể hiện ở bảng 4.5. bảng và 4.6.

Bảng 4.5. Chỉ số lý hóa của mỡ lợn, mỡ bò

Số TT	Chỉ số lý hóa	Mỡ lợn	Mỡ bò
1	Chỉ số xà phòng	193÷200	192÷200
2	Chỉ số iod	50÷77	35÷59
3	Điểm nóng chảy (°C)	36÷46	42÷52
4	Điểm đông đặc (°C)	26÷32	27÷38
5	Tỷ trọng 15°C	0,931÷0,938	0,937÷0,953
6	Chỉ số khúc xạ 20°C	1,459÷1,4610	1,454÷1,4587

Bảng 4.6. Thành phần acid béo của mỡ lợn, mỡ bò

Mỡ lợn	Mỡ bò
- Acid oleic: 60	- Các acid béo không no (chủ yếu là acid oleic và một ít isooleic) 40÷50
- Acid stearic: 8÷10	
- Acid palmitic: 30÷32	- Các acid béo không no (chủ yếu là acid stearic, acid palmitic) 50÷60

1.3. Giới thiệu một số loại nguyên liệu chứa chất béo khác

1.3.1. Chất béo trong sữa tươi

Chất béo là một trong những thành phần quan trọng của sữa. Chất béo của sữa ở dưới dạng hạt hình cầu rất nhỏ, đường kính dao động khoảng 0,1÷20µm. Trong 1ml sữa có chứa 10÷15 tỷ hạt cầu béo. Do đó có thể xem sữa là một hệ nhũ tương dầu trong nước.

Kích thước của những hạt chất béo phụ thuộc vào các yếu tố như: loài giống, tùy từng con vật, thời gian khác nhau trong thời kỳ tiết sữa, thành phần thức ăn chăn nuôi.

Các hạt chất béo kích thước lớn thì dễ tách ra khỏi sữa hơn là những hạt chất béo kích thước nhỏ. Khi để sữa yên lặn một thời gian, các hạt chất béo của sữa sẽ nổi lên trên mặt thành một lớp váng mỏng, gọi là váng sữa, dùng để chế biến thành bơ và một số sản phẩm khác.

Hàm lượng chất béo của sữa thay đổi trong một phạm vi khá rộng. Có loại sữa ít béo, khoảng 3g trong 100ml sữa, có loại sữa nhiều chất béo khoảng 5÷6g trong 100ml sữa. Riêng đối với sữa trâu chứa chất béo khoảng 9÷10g trong 100ml sữa.

Hàm lượng chất béo trong sữa cao hay thấp phụ thuộc vào các yếu tố như: loài giống, chu kỳ tiết sữa, thành phần thức ăn và sức khỏe con vật. Trong đó thành phần và chất lượng thức ăn có ảnh hưởng rõ rệt đến thành phần và tỷ lệ chất béo của sữa. Nếu con vật được ăn loại thức ăn chứa nhiều chất béo như khô lạc, khô đậu tương thì hàm lượng chất béo của sữa tăng và sữa có chứa nhiều acid linoleic hơn so với con vật chỉ ăn toàn cỏ.

Thành phần chất béo của sữa bao gồm: lipid đơn giản và lipid phức tạp. Lipid đơn giản là hỗn hợp các mono, di và triglyceride nhưng chủ yếu là triglyceride. Trong thành phần chất béo của sữa có tới 20 loại acid béo khác nhau, trong đó 2/3 là acid béo no và còn lại là acid béo chưa no. Trong số những acid béo trong sữa có khá nhiều acid béo dễ hòa tan trong nước (ví dụ acid caproic).

Chất béo của sữa cũng dễ xảy ra những quá trình phân hủy làm thay đổi thành phần và tính chất như quá trình thủy phân, quá trình oxy hóa,... làm giảm dần chất lượng của sữa và nhiều khi làm hỏng sữa.

Ngoài chất béo thuộc nhóm lipid đơn giản của sữa còn có lipid phức tạp như: phosphatid, sterol và một số chất khác nhưng hàm lượng không nhiều, phosphatid có khoảng 0,5÷0,7g trong một lít sữa, trong đó chủ yếu là lecitin. Phosphatid là chất cao phân tử có tác dụng ổn định nhũ tương.

Các chỉ số lý hóa của sữa tươi:

- Chỉ số xà phòng	224÷235
- Chỉ số iod	24÷40
- Điểm đông đặc (°C)	18÷23
- Điểm nóng chảy (°C)	27÷34
- Tỷ trọng 20°C	0,918÷0,925
- Chỉ số khúc xạ 20°C	1,475÷1,476

Thành phần acid béo (%):

- Các acid không no	
+ Acid oleic	18,63÷37,62
+ Acid linolenic	0,01÷3,19
+ Acid linoleic	0,35÷5,24
+ Acid arachidonic	0,21÷0,358
+ Acid palmitoleic	1,54÷5,55
+ Acid miristoleic	1,49÷3,53
- Các acid béo no	
+ Acid butiric	0,82÷3,75
+ Acid caproic	1,16÷2,14
+ Acid caprilic	0,43÷1,38
+ Acid capric	1,81÷2,86

+ Acid lauric	0,34÷3,19
+ Acid miristic	0,33÷11,94
+ Acid palmitic	19,94÷34,0
+ Acid stearic	9,94÷13,65
+ Acid arichinic	0,34÷1,81

1.3.2. *Chất béo trong cá*

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, ...

Hàm lượng chất béo (%) của một số loại cá như sau:

- Cá tuyết	0,1÷0,9
- Cá bơn	0,5÷9,6
- Cá sao	1,1÷3,6
- Cá trích	0,4÷30
- Cá thu	1÷35

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.

Dạng tự nhiên của chất béo

Lipid trong các loài cá xương được chia thành 2 nhóm chính: phospholipid và triglyceride.

Phospholipid tạo nên cấu trúc của màng tế bào, vì vậy chúng được gọi là lipid cấu trúc. Triglyceride là lipid dự trữ năng lượng có trong các nơi dự trữ chất béo, thường ở trong các tế bào mỡ đặc biệt được bao quanh bằng một màng phospholipid và mạng lưới collagen mỏng hơn. Triglyceride thường được gọi là lipid dự trữ. Một số loài cá có chứa các ester 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 carbon, 4÷6 nối đôi). Hàm lượng acid 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, aceton, scatol tạo thành chất độc đối với cơ thể.

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 acid béo không no cao, đặc biệt là: acid

eicosapentaenoic (EPA 20:5) và acid docosaheptaenoic (DHA 22:6).

Dầu cá biển thường chứa các acid béo thiết yếu thuộc nhóm omega 3 với hàm lượng cao trong khi các loại dầu thực vật như dầu đậu nành, dầu cọ, ... lại chứa nhiều acid béo thiết yếu thuộc nhóm omega 6. Nếu thiếu acid béo omega-3 sẽ ảnh hưởng đến khả năng nhận thức, khả năng nhìn...

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.

2. THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ CÁC TÍNH CHẤT CƠ BẢN CỦA DẦU MỠ

2.1. Thành phần hóa học của dầu mỡ

Mỗi loại dầu mỡ ăn khác nhau về tính chất, mùi vị, màu sắc, nhiệt độ nóng chảy là do thành phần hóa học của nó quyết định. Nhưng tất cả dầu mỡ ăn thuộc nguồn gốc động vật hay thực vật, lỏng hay đặc cũng được cấu tạo từ 2 thành phần gồm hỗn hợp các glyceride và các hợp chất kèm theo.

Thành phần glyceride gồm có mono, di, triglyceride và các chất kèm theo bao gồm: phosphatid, sterol, vitamin, sắc tố,... Tùy theo nguồn gốc nguyên liệu, phương pháp sản xuất, mức độ tinh chế và mục đích sử dụng mà hàm lượng của 2 thành phần đó trong từng loại dầu mỡ có khác nhau.

Tuy nhiên, trong dầu mỡ, thành phần glyceride chiếm chủ yếu, dầu mỡ càng tinh khiết lượng glyceride càng cao. Ngược lại lượng các chất kèm theo chiếm tỷ lệ nhỏ, ở những dầu mỡ tinh chế kỹ, lượng các chất kèm theo hầu như không đáng kể.

2.1.1. Glyceride

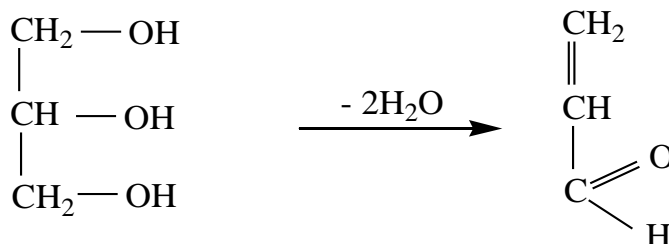
Glyceride là ester của glycerin và acid béo. Glyceride trong dầu mỡ gồm có mono, di và triglyceride, trong đó triglyceride chiếm chủ yếu. Cấu tạo phân tử của triglyceride gồm gốc glycerin và 3 phân tử acid béo. Các acid béo chiếm 90% khối lượng phân tử, gốc glycerin chỉ chiếm 10%. Vì vậy, trong phân tử triglyceride và các tính chất của nó là do acid béo mang lại, còn glycerin không ảnh hưởng lớn lắm đối với glyceride.

Các loại dầu mỡ ăn được phân biệt với nhau về đặc điểm lý hóa học là do chúng khác nhau về thành phần và tỷ lệ các acid béo cấu tạo nên mỗi loại dầu mỡ.

2.1.2. Glycerin

Trong dầu mỡ ăn, glycerin tồn tại chủ yếu dưới dạng hợp chất với acid béo (glyceride) hoặc với acid phosphoric (phosphatid). Glycerin rất háo nước, có thể hòa tan trong nước theo bất cứ tỷ lệ nào, hòa tan được trong rượu và acetol, nhưng không hòa tan được trong eter etylic và clorofom.

Về mặt hóa học, khi tác dụng với chất khử nước, glycerin bị mất 2 phân tử nước và tạo thành aldehyde acrolein:



Acrolein là chất lỏng không màu, có mùi khó chịu. Mùi của dầu mỡ bị cháy khét cũng do sự có mặt của acrolein.

2.1.3. Các acid béo

Các acid béo cấu tạo nên dầu mỡ là thành phần cơ bản, quyết định các tính chất lý hóa học của dầu mỡ. Người ta đã tìm thấy hơn 170 loại acid béo có trong dầu mỡ. Đặc điểm chung của chúng đều là những acid chỉ có một nhóm định chức: nhóm carboxylic (-COOH) và có cấu tạo mạch thẳng với số carbon chẵn trong phân tử.

Các acid béo của dầu mỡ gồm 2 loại chính là acid béo no và acid béo chưa no. Trong đó đôi khi có gặp loại oxyacid của chúng.

Acid béo no

Trong dầu mỡ ăn, tỷ lệ acid béo no khác nhau phụ thuộc vào nguồn gốc nguyên liệu. Mỡ của động vật trên cạn có tỷ lệ acid béo no cao hơn so với dầu thực vật.

Acid béo no có 2 loại: acid béo no phân tử lượng thấp và acid béo no phân tử lượng cao. Ảnh hưởng của acid béo no đến tính chất của triglyceride được thể hiện qua nhiệt độ nóng chảy và mùi vị tự nhiên của dầu mỡ ăn.

Acid béo no phân tử lượng thấp thường có mùi khó chịu và nhiệt độ nóng chảy thấp. Ngược lại, acid béo no phân tử lượng cao thường không mùi và nhiệt độ nóng chảy cao. Chẳng hạn, mỡ bò, mỡ cừu ở nhiệt độ phòng có dạng rắn do chứa nhiều acid béo no phân tử lượng cao. Bơ có mùi khó chịu và mềm hơn do bơ chứa nhiều acid béo no phân tử lượng thấp.

Ngoài ra, khả năng hòa tan và tỷ trọng của acid béo no khác nhau phụ thuộc vào phân tử lượng. Acid béo no phân tử lượng thấp có thể hòa tan trong nước nhiều hay ít tùy thuộc vào điều kiện môi trường, còn acid béo no phân tử lượng cao không hòa tan trong nước. Tỷ trọng của acid béo no tăng khi khối lượng phân tử giảm. Do vậy, dầu mỡ khi bị hư hỏng chứa acid béo no phân tử lượng thấp có tỷ trọng lớn hơn so với dầu mỡ còn tốt.

Về mặt khoa học, nói chung các acid béo no thường có hoạt tính hóa học yếu hơn acid béo chưa no. Acid béo no có khả năng tham gia phản ứng oxy hóa, xà phòng hóa.

Một số acid béo no thường gặp:

- Acid butyric: C_3H_7COOH
- Acid caproic: $C_5H_{11}COOH$
- Acid caprilic: $C_7H_{15}COOH$
- Acid capric: $C_9H_{19}COOH$
- Acid lauric: $C_{11}H_{23}COOH$
- Acid miristic: $C_{13}H_{27}COOH$
- Acid palmitic: $C_{15}H_{31}COOH$
- Acid stearic: $C_{17}H_{35}COOH$
- Acid arachidic: $C_{19}H_{39}COOH$
- Acid linoceric: $C_{23}H_{47}COOH$

Acid béo chưa no

Acid béo chưa no có mặt trong tất cả các loại dầu mỡ. Trong dầu mỡ, hàm lượng acid béo chưa no phụ thuộc vào nguồn gốc. Dầu thực vật và dầu cá có hàm lượng acid béo chưa no cao hơn so với các loại dầu mỡ khác. Vì vậy mà dầu thực vật thường có dạng lỏng.

Đặc điểm của acid béo chưa no có trong dầu mỡ là chỉ gặp acid béo chưa no cao phân tử và có số carbon chẵn. Trong dầu mỡ ăn thường chứa nhiều acid béo chưa no có 1,2 hoặc 3 nối đôi. Cá biệt trong một số dầu thực vật và dầu cá có chứa những acid béo chưa no có chứa 4, 5 nối đôi trong phân tử.

Phân tử lượng càng lớn, số nối đôi càng nhiều thì nhiệt độ nóng chảy càng thấp. Về mặt hóa học, acid béo chưa no có khả năng hoạt hóa mạnh hơn, do trong phân tử có chứa những hóa trị kém bền.

Các acid béo chưa no có thể tham gia phản ứng cộng, oxy hóa, xà phòng hóa..., trong đó quan trọng phản ứng cộng được ứng dụng nhiều trong thực tế, còn phản ứng oxy hóa có ảnh hưởng xấu đến công tác bảo quản dầu mỡ.

Đối với cơ thể người, các acid béo chưa no có ý nghĩa sinh lý quan trọng, đáng chú ý nhất là các acid linolenic, linoleic và arachidonic.

Một số acid béo chưa no thường gặp:

- Acid oleic: $C_{17}H_{33}COOH$
- Acid linoleic: $C_{17}H_{31}COOH$
- Acid linolenic: $C_{17}H_{29}COOH$
- Acid arachidonic: $C_{19}H_{31}COOH$
- Acid clupanodonic: $C_{21}H_{33}COOH$

Ngoài các acid béo chưa no trên, người ta còn gặp một số oxyacid chưa no, điển hình có acid ricinoleic. Loại acid này có nhiều trong dầu ve.

2.1.4. Triglyceride

Dầu mỡ ăn là hỗn hợp của các triglyceride. Trong một chừng mực nào đó, ở dầu mỡ vẫn còn lẫn những sản phẩm của quá trình ester hóa không hoàn toàn như di và mono glyceride. Dầu mỡ ăn có chất lượng tốt, tinh khiết phải có hàm lượng triglyceride cao, gần như tuyệt đối.

Trong thực tế, hàm lượng triglyceride của các loại dầu mỡ khác nhau phụ thuộc vào nhiều yếu tố: nguyên liệu, kỹ thuật sản xuất, phương pháp tinh chế,... Nếu dầu mỡ sản xuất từ nguyên liệu xấu, còn non hoặc bị sâu bệnh sẽ có hàm lượng triglyceride thấp, khi bảo quản nhanh bị hư hỏng.

Triglyceride có 2 loại, triglyceride đơn giản (được cấu tạo từ một loại acid béo) và triglyceride phức tạp (được cấu tạo từ hai hay ba loại acid béo). Trong dầu mỡ ăn thường chứa nhiều triglyceride đơn giản, còn triglyceride phức tạp có tỷ lệ nhỏ. Các tính chất lý hóa học của triglyceride cũng giống như tính chất của các acid béo.

Nhiệt độ nóng chảy của triglyceride phụ thuộc vào loại acid, tỷ lệ của chúng trong phân tử triglyceride. Nếu triglyceride chứa nhiều acid béo chưa no hoặc nhiều acid béo no phân tử lượng thấp thì có nhiệt độ nóng chảy thấp, tồn tại ở dạng lỏng trong thiên nhiên (dầu thực vật, dầu cá). Ngược lại, triglyceride chứa nhiều acid béo no

phân tử lượng cao thì có nhiệt độ nóng chảy cao, tồn tại dạng rắn trong thiên nhiên (mỡ bò, mỡ cừu...). Những triglyceride đơn giản có nhiệt độ nóng chảy cao hơn nhiệt độ nóng chảy của các acid béo cấu tạo nên nó.

Sự có mặt của nhóm hydroxyl trong phân tử sẽ làm tăng nhiệt độ nóng chảy của triglyceride. Người ta ứng dụng đặc điểm này để xác định sự có mặt của nhóm hydroxyl và mức độ oxy hóa của dầu mỡ. Nhiệt độ nóng chảy của triglyceride quyết định nhiệt độ nóng chảy của dầu mỡ và có liên quan đến khả năng đông hóa của dầu mỡ trong cơ thể. Những dầu mỡ chứa nhiều triglyceride có nhiệt độ nóng chảy thấp, được cơ thể dễ hấp thụ. Khả năng đông hóa cao. Bơ và các loại dầu thực vật nằm trong loại dầu mỡ này.

Các triglyceride cũng tham gia phản ứng thủy phân, phản ứng xà phòng làm hao hụt dầu mỡ trong bảo quản và sản xuất. Triglyceride cũng dễ bị oxy hóa. Khả năng oxy hóa mạnh hay yếu phụ thuộc vào mức độ chưa no của acid béo.

Sự oxy hóa làm chất lượng dầu mỡ bị giảm nhanh chóng. Triglyceride còn có thể tham gia phản ứng cộng hợp vào các nối đôi. Sự cộng hợp với halogen (Br, I, Cl) được ứng dụng rộng rãi trong kiểm nghiệm. Sự hydro hóa các triglyceride của các acid béo chưa no có ý nghĩa quan trọng trong công nghệ chế biến dầu mỡ lỏng thành dầu mỡ đặc, thuận lợi cho việc vận chuyển và bảo quản.

2.1.5. Các chất kèm theo

Trong dầu mỡ ăn tự nhiên, ngoài các glyceride ra còn có các thành phần phụ như sterol, phosphatid, sáp, sắc tố, vitamin, nước, enzyme, acid béo tự do...

Về mặt sinh lý, những chất đi kèm theo phân lớn có giá trị sinh lý cao đối với cơ thể. Nhưng chúng lại làm giảm độ tinh khiết và độ bền bảo quản của dầu mỡ. Dầu thực vật có chứa các chất kèm theo cao hơn, vì vậy dầu thực vật sau khi sản xuất thường phải qua khâu tinh chế.

Sterol

Sterol là loại rượu vòng đơn chức phân tử lượng lớn. Nó có phổ biến trong dầu mỡ tự nhiên, nhưng hàm lượng không đáng kể. Hàm lượng sterol trong một số loại dầu mỡ (tính theo %) như sau:

Dầu lạc:	0,25
Dầu vừng:	0,55
Mỡ bò:	0,07
Mỡ cừu:	0,03
Mỡ lợn:	0,07÷0,12

Trong dầu mỡ, sterol có thể tồn tại ở dạng tự do hoặc dạng kết hợp với acid béo tạo thành sterid. Tùy theo nguồn gốc tồn tại, sterol được phân thành 2 loại: zoosterol có trong mỡ động vật và phytosterol có trong dầu thực vật. Cơ thể người chỉ đông hóa được zoosterol mà không đông hóa được phytosterol.

Các sterol có giá trị sinh lý cao. Dưới tác dụng của tia tử ngoại chúng biến thành vitamin nhóm D. Trong nhóm zoosterol phổ biến nhất là cholesterol. Khi chiếu tử ngoại, cholesterol biến thành vitamin D₃. Cholesterol có khả năng tạo nhũ tương tốt và là chất ổn định nhũ tương.

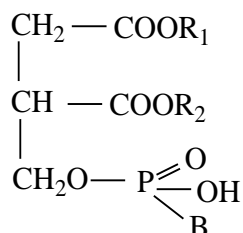
Sterol trung gian giữa mỡ động vật và dầu thực vật là ergosterol. Nó có cả trong mỡ động vật và dầu thực vật, dưới tác dụng của tia tử ngoại, ergosterol biến thành vitamin D₂.

Cholesterol và phytosterol đều có phản ứng màu đặc trưng. Tính chất này được ứng dụng để tìm hiểu bản chất của dầu mỡ và để phân biệt các tạp chất.

Phosphatid

Phosphatid thuộc loại lipid phức tạp. Trong phân tử phosphatid, ngoài acid béo, acid phosphoric, còn có chất chứa nitơ.

Công thức tổng quát của phosphatid:



Trong đó: R₁ và R₂ có thể giống hoặc khác nhau; B là chất base nitơ.

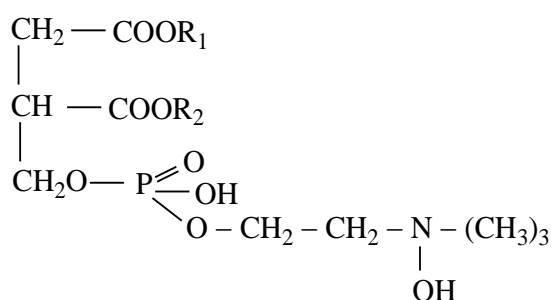
Căn cứ vào bản chất của chất chứa nitơ người ta chia phosphatid ra làm nhiều loại khác nhau.

Phosphatid có phổ biến trong dầu mỡ nhưng hàm lượng không cao lắm. Hàm lượng phosphatid (tính theo %) của một số loại dầu mỡ như sau:

- Mỡ lợn: 0,16
- Mỡ bò: 0,025 ÷ 0,05
- Dầu thực vật: 0,5

Phosphatid là những chất có giá trị sinh lý cao đối với cơ thể. Chúng không hòa tan trong nước, nhưng hòa tan tốt trong dầu mỡ. Đặc biệt có khả năng tạo thành nhũ tương và cũng là chất ổn định nhũ tương tốt. Dầu mỡ ăn có tỷ lệ phosphatid thích hợp sẽ làm tăng khả năng đồng hóa trong cơ thể. Nhu cầu phosphatid trong 1 ngày cho 1 người là 5g. phosphatid còn là chống oxy hóa thiên nhiên. Nhiều thực phẩm có chứa phosphatid như đậu nành, dầu hướng dương, dầu ngô, dầu mầm lúa mì, lòng đỏ trứng gà, mỡ bò, mỡ lợn... Trong các loại chất phosphatid, quan trọng hơn cả là lecitin và cefalin.

Lecitin: có nhiều trong mỡ động vật hơn dầu thực vật. Nó đóng vai trò quan trọng trong quá trình đồng hóa chất béo ở cơ thể. Trong phân tử của lecitin có chứa lượng lớn acid béo chưa no. Chất base nitơ của lecitin là cholin. Công thức cấu tạo của lecitin:



Lecitin là chất chống oxy hóa rất tốt.

Cefalin: Thành phần base nitơ của cefalin là colanin. Các chất chứa nitơ của lecitin và cefalin khi bị biến đổi sẽ sinh ra chất độc và có mùi có khó chịu, do đó làm giảm chất lượng dầu mỡ khi bảo quản.

Sắc tố

Màu sắc tự nhiên của các loại dầu mỡ là do nhiều sắc tố hòa tan trong chúng. Các sắc tố nói chung chỉ được tổng hợp từ thực vật, còn ở động vật các sắc tố được lấy từ thức ăn thực vật. Dầu thực vật có tỷ lệ sắc tố cao hơn mỡ động vật. Sắc tố phổ biến nhất trong dầu mỡ clorophin, nhóm carotenoit, gossipol.

Clorophin (còn gọi là diệp lục tố): Loại sắc tố này làm cho dầu mỡ có màu xanh. Clorophin thường gặp trong dầu bông, dầu gai, dầu oliu...

Nhóm carotenoit: Nhóm sắc tố này có phổ biến trong các loại mỡ động vật và dầu thực vật. Thuộc nhóm này gồm có: caroten ($C_{40}H_{56}O_2$) màu vàng da cam, licopen màu đỏ và xantophil ($C_{40}H_{56}(OH)_2$) màu vàng. Tùy theo tỷ lệ của từng sắc tố trên mà màu của dầu mỡ chứa sắc tố này sẽ đậm nhạt khác nhau, từ xanh vàng đến da cam thẫm.

Các sắc tố này có đặc điểm trong phân tử có chứa các nối đôi nên rất dễ oxy hóa. Chúng là chất chống oxy hóa rất tốt. Đặc biệt caroten còn có giá trị sinh lý đáng kể đối với cơ thể. Dưới tác dụng của enzyme carotinase, caroten biến thành vitamin A. Caroten là tiền vitamin A.

Sắc tố carotenoit thường có phổ biến trong dầu lạc, dầu đậu tương, mỡ bò, mỡ cừu, mỡ sữa.

Gossipol: Loại sắc tố này có nhiều trong dầu lạc, dầu bông, dầu dọc. Nó làm cho dầu mỡ thường có màu vàng sẫm đến màu đen. Gossipol còn là chất độc đối với cơ thể, vì vậy những loại dầu mỡ có chứa loại sắc tố này không thể ăn trực tiếp, phải qua tinh chế.

Trong công nghiệp thực phẩm, các dầu mỡ cần loại trừ hết màu sắc, đảm bảo các yêu cầu về màu sắc cũng như loại trừ một số hợp chất không có lợi. Tùy thuộc vào cấu tạo và tính chất của các chất gây màu của từng loại dầu mỡ mà người ta áp dụng các biện pháp tẩy màu khác nhau.

Vitamin

Các vitamin có trong dầu mỡ đều thuộc nhóm vitamin hòa tan trong chất béo, gồm vitamin nhóm D, vitamin A, E, K, F... Dầu mỡ là nguồn cung cấp các vitamin hòa tan trong chất béo cho cơ thể, hay nói cách khác, các vitamin này đã làm tăng giá trị sinh lý cho dầu mỡ.

Vitamin A có nhiều trong dầu cá và bơ. Trong dầu thực vật vitamin A tồn tại dưới dạng tiền vitamin A. Trong quá trình oxy hóa, vitamin A sẽ giảm đi nhanh chóng do tác dụng của peroxide.

Nhóm vitamin D gồm D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , D_5 . Các vitamin này chỉ có trong dầu mỡ động vật, ở dầu thực vật cũng tồn tại dạng tiền vitamin D. Nhóm vitamin D có nhiều trong dầu cá và bơ. Nó tương đối bền vững đối với không khí và nhiệt độ.

Vitamin E có nhiều trong dầu thực vật, còn trong mỡ động vật có rất ít, dầu cá

hoàn toàn không có vitamin E. Vitamin E rất bền ở nhiệt độ cao, nhưng rất dễ bị oxy hóa và là chất chống oxy hóa tự nhiên. Vitamin E có phổ biến trong dầu vừng, ngô, đậu tương.

Vitamin K có rất ít trong dầu thực vật và mỡ động vật.

Vitamin F là hỗn hợp các acid béo chưa no cao phân tử linoleic, linolenic và arachidonic. Vitamin F có rất phổ biến trong các loại dầu mỡ, nhưng ở dầu mỡ thực vật tỷ lệ cao hơn. Vitamin F có giá trị sinh lý cao đối với cơ thể. Chúng có tác dụng chống bệnh xơ cứng động mạch, làm cho người trẻ lâu, thiếu vitamin F cơ thể sẽ bị mắc bệnh nghiêm trọng.

Ngoài các thành phần trên, trong chất kèm theo người ta còn gặp nước, các enzyme, acid béo tự do... Các thành phần này có nhiều trong dầu thực vật chưa tinh chế và chúng không có lợi trong quá trình bảo quản.

2.2. Các tính chất cơ bản của dầu mỡ

2.2.1. Tính chất lý học

Dầu mỡ thường nhẹ hơn nước, tỷ trọng vào khoảng $0,91 \div 0,976$, mức độ không no của dầu mỡ càng lớn thì tỷ trọng càng lớn. Chỉ số khúc xạ vào khoảng $1,448 \div 1,474$ nếu mức độ không no của dầu càng lớn thì chỉ số khúc xạ càng cao.

Các loại dầu mỡ đều có tính nhớt, ở nhiệt độ càng cao, độ nhớt càng giảm, những dầu mỡ chứa oxy acid đều có độ nhớt cao như dầu thầu dầu.

Thông thường dầu mỡ không tan trong nước, còn lạnh nhưng tan nhiều trong dung môi hữu cơ như: eter, acetol, benzen, etxang, CS_2 , CCl_4 , hỗn hợp cloroform và alcol,...

Điểm nóng chảy của các dầu mỡ thiên nhiên thể hiện không rõ ràng, cho nên khó xác định. Còn đối với điểm đông đặc của dầu mỡ thì người ta tiến hành xác định điểm đông đặc của hỗn hợp acid béo được tách ra từ dầu mỡ. Điểm đông đặc của dầu mỡ càng cao chứng tỏ có nhiều các acid béo no và ngược lại, nếu acid béo có phân tử lượng càng thấp điểm đông đặc sẽ càng thấp, mỗi một loại dầu thường có một khoảng điểm đông đặc riêng.

2.2.2. Các tính chất hóa học quan trọng

2.2.2.1. Tác dụng xà phòng hóa

Trong những điều kiện thích hợp (nhiệt độ, áp suất, xúc tác) dầu mỡ có thể thủy phân. Phản ứng có thể biểu thị tổng quát như sau:



Phản ứng qua các quá trình trung gian tạo thành các diglyceride và monoglyceride.

Nếu trong quá trình thủy phân có mặt các loại kiềm hydroxyd (KOH, NaOH) thì sau khi xảy ra quá trình thủy phân, acid béo sẽ tác dụng với kiềm tạo thành muối kiềm của acid béo tức là xà phòng:



Từ hai phương trình phản ứng trên có thể viết tổng quát:

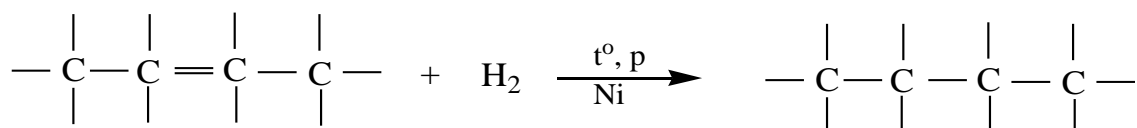


Đó là phản ứng cơ bản trong quá trình sản xuất xà phòng và glyceride đi từ dầu mỡ.

2.2.2.2. Tác dụng cộng hợp

Trong điều kiện thích hợp, các acid béo không no có trong các loại dầu mỡ có thực hiện phản ứng cộng hợp với một số hợp chất khác.

Một trong những phản ứng quan trọng nhất của cộng hợp là phản ứng hydro hóa, phản ứng tiến hành trong điều kiện nhiệt độ, áp suất và có mặt của chất xúc tác (Niken). Quá trình có thể biểu thị sơ lược như sau:



Phản ứng này có nghĩa thực tiễn rất quan trọng, người ta có thể chuyển các dầu mỡ thể lỏng thành các dầu mỡ thể rắn thay thế mỡ động vật trong nhiều lĩnh vực sử dụng. Người ta ứng dụng phản ứng này để sản xuất dầu hydro hóa.

Trong nhiều điều kiện thích hợp dầu mỡ có chứa các acid béo không no có thể cộng hợp với các halogen. Người ta ứng dụng một số phản ứng cộng hợp vào phân tích kiểm nghiệm dầu mỡ. Dầu mỡ có thể bị acid sulfuric đậm đặc tiến hành sulfo hóa tạo thành các sản phẩm có tính tan trong nước.

2.2.2.3. Tác dụng ester hóa trao đổi (rượu phân)

Các triglyceride trong điều kiện có mặt của các xúc tác acid vô cơ như (H₂SO₄, HCl) có thể tiến hành ester hóa trao đổi với các rượu bậc một (etylic, metylic) tạo thành ester của các acid béo và rượu đơn chức. Ví dụ: phản ứng ester trao đổi với rượu etylic



2.2.2.4. Tác dụng oxy hóa

Những dầu mỡ có chứa nhiều các loại acid béo không no dễ bị oxy hóa. Đa số trường hợp phản ứng xảy ra ở những nối đôi trong mạch carbon. Tùy thuộc vào bản chất của chất oxy hóa và điều kiện phản ứng mà tạo ra các sản phẩm oxy hóa không hoàn toàn (như peroxide, aceton, aldehyde...) hoặc các sản phẩm đứt mạch có phân tử lượng bé. Do đó, trên thực tế các chất tạo thành của phản ứng là một hỗn hợp phức tạp.

Dầu mỡ khi tiếp xúc với oxy không khí xảy ra quá trình oxy hóa chất béo làm biến chất dầu mỡ.

2.2.2.5. Tác dụng trùng hợp

Những dầu mỡ có chứa nhiều acid béo không no cũng dễ phát sinh phản ứng trùng hợp. Quá trình trùng hợp có thể là trùng hợp tự nhiên do nối đôi hoặc trùng hợp qua các sản phẩm oxy hóa, cuối cùng hình thành các hợp chất cao phân tử.

Những dầu chứa nhiều các loại acid béo có nhiều nối đôi càng dễ xảy ra phản ứng trùng hợp.

2.2.2.6. Tác dụng ôi chua của dầu mỡ

Dầu mỡ trong quá trình bảo quản thường phát sinh những biến đổi làm ảnh hưởng đến mùi vị, màu sắc gọi là sự ôi chua của dầu mỡ. Những nguyên nhân của quá

trình này có thể là do ảnh hưởng của những tạp chất có trong dầu như nước, vi sinh vật, các enzyme thủy phân (lipase), muối kim loại nặng (sắt) hoặc do điều kiện ngoại cảnh như nhiệt độ, ánh sáng, không khí...

Việc tìm những biện pháp để chống lại sự ôi chua của dầu mỡ hiện nay vẫn còn là vấn đề nan giải trong công tác bảo quản dầu mỡ.

2.3. Những yêu cầu cần thiết đối với các loại dầu mỡ thực phẩm

Dầu mỡ thực phẩm dù sử dụng dưới hình thức nào, cuối cùng phải được đồng hóa trong cơ thể. Do đó, các dầu mỡ thực phẩm cần phải đảm bảo các yêu cầu sau đây:

- Không độc đối với người và gia súc;
- Có hệ số đồng hóa cao và giá trị dinh dưỡng cao;
- Có mùi vị thơm ngon khi dùng riêng biệt hoặc dùng vào chế biến các loại thực phẩm;
- Có tính ổn định cao, ít biến đổi trong quá trình chế biến, bảo quản;
- Các tạp chất không có giá trị dinh dưỡng càng ít càng tốt.

Từ những yêu cầu trên, dựa vào những nguồn dầu mỡ đã quen biết qua thực tế sử dụng, người ta có thể đưa ra một số yêu cầu cụ thể đối với dầu mỡ thực phẩm như sau:

- Về màu sắc: không màu hoặc vàng nhạt hoặc xanh nhạt, sáng trong.
- Về mùi, vị: không mùi hoặc có mùi thơm nhẹ đặc trưng, phù hợp với thức ăn, khi ăn không gây cảm giác khó chịu.
- Về thành phần: không chứa các acid béo tự do, các chất nhựa, chất sáp, các độc tố hoặc các chất gây rối loạn sinh lý. Nói chung dầu mỡ càng nhiều triglyceride càng tốt.

Các acid béo kết hợp trong glyceride, nói chung càng nhiều acid béo không no, chủ yếu là acid oleic, acid linolic càng tốt, nhưng nếu nhiều những loại acid béo không no cao thì sẽ gặp khó khăn về mặt bảo quản vì chúng dễ biến chất gây ra mùi khó chịu. Những dầu mỡ chứa nhiều acid béo no thì có ưu điểm là dễ bảo quản, ít bị biến chất nhưng hệ số đồng hóa thấp (khó tiêu hóa).

Tóm lại, dầu mỡ thực phẩm có những yêu cầu chỉ tiêu chất lượng cao, song đại đa số dầu mỡ thiên nhiên ít thỏa mãn được. Muốn đạt được các yêu cầu trên, dầu mỡ thực phẩm phải luôn luôn coi trọng 3 biện pháp: chọn loại dầu mỡ, tinh luyện dầu mỡ, bảo quản dầu mỡ. Nhờ những tiến triển to lớn về mặt kỹ thuật tinh luyện, người ta có thể tạo thêm nhiều nguồn dầu mỡ ít có giá trị, chế biến thành các loại dầu mỡ đạt yêu cầu của thực phẩm.

3. BIẾN ĐỔI CỦA LIPID TRONG QUÁ TRÌNH BẢO QUẢN

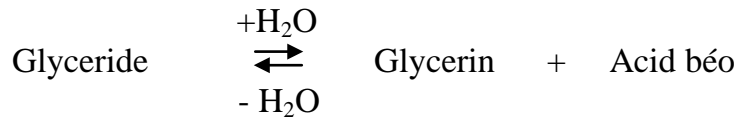
Dầu mỡ ăn thiên nhiên có chứa các thành phần không bền vững như các acid béo chưa no, enzyme... do đó trong quá trình bảo quản chúng làm cho chất lượng dầu mỡ bị giảm nhanh chóng. Mức độ biến đổi chất lượng dầu mỡ phụ thuộc vào các yếu tố như: ánh sáng, nhiệt độ, độ ẩm, tạp chất ...

Những quá trình làm thay đổi chất lượng dầu mỡ bao gồm quá trình thủy phân và quá trình oxy hóa.

3.1. Quá trình thủy phân chất béo

Sự thủy phân dầu mỡ được xảy ra do tác dụng của enzyme lipase với sự có mặt của nước. Sự thủy phân dầu mỡ và sự oxy hóa chất béo là phản ứng thuận nghịch:

Phản ứng tổng quát:



Các chất tham gia trong quá trình thủy phân dầu mỡ là các glyceride, phosphatid, stearid... , trong đó, chất tham gia đóng vai trò quan trọng là các triglyceride. Mỗi cơ chất khi bị thủy phân sẽ chịu tác dụng của một loại enzyme riêng. Glyceride bị thủy phân bởi enzyme lipase, còn các phosphatid bị thủy phân bởi enzyme phosphatase.

Enzyme xúc tác cho quá trình thủy phân có thể có sẵn trong dầu mỡ hoặc do vi sinh vật tiết ra. Căn cứ vào nguồn gốc tồn tại của enzyme, người ta chia hiện tượng thủy phân ra thành hai kiểu: tự thủy phân và thủy phân do vi sinh vật.

Ở dầu mỡ có nguồn gốc thực vật, sự tự thủy phân xảy ra mạnh hơn so với dầu mỡ có nguồn gốc động vật. Trong cùng một loại dầu thực vật, loại dầu nào được tinh chế càng kỹ mức độ tự thủy phân xảy ra càng yếu.

Đối với kiểu thủy phân do vi sinh vật, mức độ xảy ra nhanh hay yếu phụ thuộc vào sự nhiễm vi sinh vật trong quá trình sản xuất, vận chuyển và bảo quản dầu mỡ. Những loại vi khuẩn và nấm mốc có khả năng sản sinh ra nhiều enzyme lipase như: *Achromobacter butiric*, *Micrococcus cremoides*, *Bac. Subtilis*, *Chromobacterium*, *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*...

Khi sự thủy phân triglyceride xảy ra hoàn toàn, sản phẩm thu được là glycerin và acid béo tự do. Nếu sự thủy phân xảy ra không hoàn toàn, sản phẩm thu được còn có di và monoglyceride.

Sự thủy phân các phosphatid dưới tác dụng của enzyme phosphatase cho sản phẩm là glycerin, acid béo, acid phosphoric và hợp chất base nitơ. Trong điều kiện thích hợp, chất base nitơ sẽ bị thủy phân tiếp theo thành những chất đơn giản hơn nhưng lại độc đối với cơ thể. Ví dụ: Khi thủy phân lecitin cho chất base nitơ là cholin, từ cholin sẽ tạo thành norin là chất độc.

Quá trình thủy phân dầu mỡ là điều không mong muốn trong khi bảo quản, nó sẽ là tiền đề cho sự hư hỏng dầu mỡ một cách sâu sắc hơn. Nhưng trong quá trình tiêu hóa, dầu mỡ ăn không thể ngấm qua thành ruột được. Trước hết, nó phải được thủy phân thành các chất đơn giản hơn, rồi từ đó chúng mới được cơ thể đồng hóa dần. Vì vậy, trong cơ thể quá trình thủy phân dầu mỡ có ý nghĩa quan trọng.

Quá trình thủy phân dầu mỡ làm thay đổi các chỉ tiêu ưa chuộng của dầu mỡ như làm chỉ số ester, làm tăng chỉ số acid và chỉ số xà phòng. Mức độ tăng chỉ số acid và chỉ số xà phòng có khác nhau: chỉ số acid tăng mạnh, tỷ lệ thuận với sự tăng của tốc độ thủy phân; chỉ số xà phòng tăng ít hơn và gắn liền với sự phân ly các acid béo no phân tử lượng cao thành acid béo no phân tử lượng thấp.

Quá trình thủy phân còn làm giảm nhiệt độ nóng chảy và làm mất mùi vị tự nhiên của dầu mỡ. Mùi vị tự nhiên của dầu mỡ sẽ bị thay đổi phụ thuộc vào sự có mặt của các acid béo no phân tử lượng thấp (butyric, caproic...).

Tốc độ của quá trình thủy phân xảy ra nhanh hay chậm thường bị ảnh hưởng bởi

các yếu tố như: độ ẩm, nhiệt độ, độ pH của môi trường, kim loại, acid, enzyme, vi sinh vật...

Nói chung, ảnh hưởng các yếu tố trên không ngoài ý nghĩa thích ứng hay không thích ứng với khả năng hoạt động của enzyme lipase và các vi sinh vật. Dầu mỡ chứa nhiều nước sẽ tạo điều kiện cho vi sinh vật hoạt động.

Tốc độ thủy phân dầu mỡ còn bị ảnh hưởng đáng kể vào sự phân tán của các phân tử nước. Sự thủy phân chỉ xảy ra ở chỗ tiếp xúc giữa nước và dầu mỡ. Dầu có hàm lượng nước ít nhưng mức độ nhũ hóa cao thì tốc độ thủy phân sẽ lớn hơn ở dầu có hàm lượng nước cao nhưng mức độ nhũ hóa kém.

Sự có mặt của enzyme lipase trong dầu mỡ tạo điều kiện cho quá trình thủy phân xảy ra. Nhưng khả năng hoạt động của lipase mạnh hay yếu phụ thuộc nhiều vào điều kiện của môi trường như: nhiệt độ, độ pH, v.v... Enzyme lipase hoạt động mạnh trong môi trường có pH thích hợp từ 7÷8.

Nếu trong dầu mỡ có mặt của acid mạnh dễ phân ly sẽ làm yếu khả năng hoạt động của lipase. Nhiệt độ thích hợp cho enzyme hoạt động giới hạn từ 35÷40⁰C. Nhiệt độ lớn hơn hay nhỏ hơn đều hạn chế hoạt của enzyme lipase. Trong bảo quản, người ta đã sử dụng nhiệt độ thấp để ngăn ngừa quá trình thủy phân.

Các kim loại có ảnh hưởng không giống nhau đến hoạt tính của enzyme lipase, Mn, Ca và muối của nó có khả năng hoạt hóa enzyme lipase. Ngược lại, muối đồng có tác dụng ức chế hoạt tính của lipase.

Sự nhiễm vi sinh vật của dầu mỡ có ảnh hưởng lớn đến tốc độ thủy phân. Khi quá trình thủy phân xảy ra, vai trò của lipase có sẵn trong dầu mỡ không phải là chủ yếu vì hoạt tính của nó đã bị khử trong sản xuất. Tác nhân chủ yếu ở đây là do vi sinh vật tiết ra. Do đó, giữ gìn mức độ vệ sinh cao trong quá trình sản xuất, vận chuyển, bảo quản dầu mỡ hết sức có ý nghĩa quan trọng đối với sự hạn chế tốc độ thủy phân.

3.2. Quá trình oxy hóa chất béo

Oxy hóa dầu mỡ là một quá trình phân hủy đặc trưng nhất đối với vấn đề bảo quản. Khi bị oxy hóa, chất lượng dầu mỡ bị biến đổi nhanh chóng qua sự thay đổi của các chỉ tiêu cảm quan và lý hóa. So với sự phân hủy do thủy phân, sự phân hủy dầu mỡ do oxy hóa xảy ra ở mức độ sâu sắc hơn nhiều. Dầu mỡ bị oxy hóa biểu hiện rõ rệt nhất là mùi ôi khét, vị đắng, đôi khi kèm theo sự biến đổi màu sắc.

Sự oxy hóa chất béo không no được khởi tạo bằng việc tạo thành các gốc tự do dưới tác dụng của ánh sáng, nhiệt độ, ion kim loại và oxy. Thông thường phản ứng xảy ra trên nhóm metylen kề cận với nối đôi của C = C.

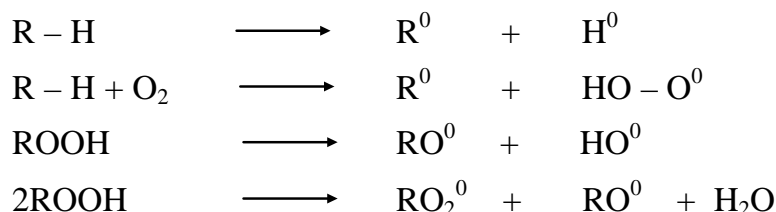
3.2.1. Cơ chế phản ứng oxy hóa chất béo

Cơ chế phản ứng oxy hóa chất béo rất phức tạp, có thể chia thành 3 giai đoạn: khởi tạo, lan truyền tạo các sản phẩm trung gian và kết thúc phản ứng.

Giai đoạn khởi tạo

Đây là giai đoạn mở đầu cho quá trình oxy hóa dầu mỡ. Đặc trưng của giai đoạn này là sự hình thành gốc tự do ban đầu. Gốc tự do có thể tạo ra từ một cơ chất ban đầu hoặc do 2 hay 3 phân tử tương tác với nhau. Trong giai đoạn này, cơ chất tham gia là các acid béo ở dạng tự do hay dạng kết hợp với glycerin.

Trong điều kiện nhất định (nhiệt độ, có đủ năng lượng hoạt hóa), gốc acid béo sẽ mang một điện tử và nguyên tử hydro cũng mang một điện tử để hình thành nên các gốc tự do ban đầu theo phản ứng:



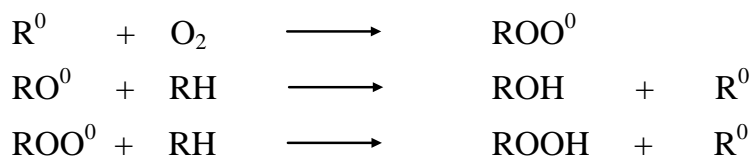
Trong đó: R^{\cdot} : gốc alkyl; RO^{\cdot} : gốc alcoxyl; RO_2^{\cdot} : gốc peroxide.

Các acid béo tự do có khả năng tách nguyên tử hydro dễ dàng hơn acid béo ở dạng kết hợp, ở acid béo chưa no dễ dàng hơn acid béo no.

Tóm lại, dầu mỡ khi bị oxy hóa, ở giai đoạn khởi tạo sẽ tích tụ một lượng lớn gốc tự do có khả năng oxy hóa mạnh làm thúc đẩy thêm quá trình tự oxy hóa.

Giai đoạn lan truyền tạo các sản phẩm trung gian

Trong giai đoạn này, các gốc tự do ban đầu có khả năng hoạt hóa mạnh mẽ sẽ tương tác với phân tử cơ chất mới hoặc để tạo thành các gốc tự do mới không bền vững.

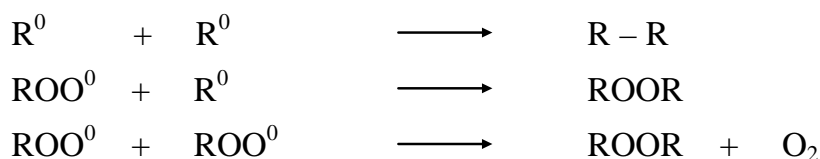


Các phản ứng ứng lặp đi lặp lại, hình thành chuỗi dây chuyền phản ứng xảy ra liên tiếp đạt tới hàng ngàn mạch khác nhau, do đó gốc tự do được hình thành càng nhiều, cơ chất oxy hóa bị phá vỡ liên tục. Trong giai đoạn này, sự tác dụng tương hỗ của gốc R với phân tử oxy xảy ra đặc biệt nhanh chóng, thực tế không cần đến cả năng lượng hoạt hóa.

Kết quả đã hình thành nhiều gốc peroxide, gốc peroxide rất không bền vững có khả năng hoạt hóa mạnh nên nó nhanh chóng tác dụng với cơ chất RH để hình thành nên sản phẩm phân tử đầu tiên hydroperoxide (ROOH). Ở đây, sự biến đổi của gốc peroxide, đặc biệt là hydroperoxide, do tính chất không bền vững của chúng đã dẫn đến sự tạo thành và tích tụ các hợp chất aldehyde, aceton... , chính những hợp chất này làm cho dầu có mùi ôi khét.

Giai đoạn kết thúc phản ứng

Phản ứng đặc trưng trong giai đoạn này là sự tác dụng tương hỗ của các gốc tự do và hình thành nên những phân tử bền vững.



Các phản ứng này xảy ra làm gián đoạn dây chuyền oxy hóa dầu mỡ, khi chúng xảy ra ở mức độ cao thì sự oxy hóa dầu mỡ sẽ bị ngừng.

3.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa chất béo

Tốc độ quá trình tự oxy hóa dầu mỡ phụ thuộc vào nhiều các yếu tố tác dụng lên nó. Trong các yếu tố ảnh hưởng, có những yếu tố mang tính chất xúc tác, ngược lại cũng có các yếu tố mang tính ức chế sự oxy hóa xảy ra. Những yếu tố ảnh hưởng gồm: ánh sáng, nhiệt độ, ion kim loại, nước, chất chống oxy hóa...

3.2.2.1. Ánh sáng

Ánh sáng có tác dụng làm tăng nhanh quá trình oxy hóa dầu mỡ, ánh sáng cung cấp năng lượng hoạt hóa cho cơ chất oxy hóa. Dưới tác dụng của năng lượng ánh sáng, đặc biệt dưới tác dụng của tia ngoại tím và tia cực ngắn, sự hình thành gốc tự do ban đầu của RH và hydroperoxide được dễ dàng hơn. Để hạn chế tác dụng của ánh sáng, người ta thường chứa đựng và bảo quản dầu mỡ trong điều kiện kín, trong bình màu nâu để tránh tác dụng trực tiếp của ánh sáng.

3.2.2.2. Oxy

Oxy là thành phần tham gia trực tiếp trong quá trình oxy hóa dầu mỡ, vì vậy sự có mặt oxy trong môi trường xung quanh có ảnh hưởng mạnh mẽ đến tốc độ oxy hóa.

Sự ảnh hưởng đó lớn hay nhỏ trước hết phụ thuộc vào nồng độ oxy trong môi trường bảo quản; tiếp đó phụ thuộc vào khả năng hòa tan và khuếch tán của oxy trong dầu mỡ. Để hạn chế tiếp xúc với oxy người ta thường đựng dầu mỡ trong bình có miệng nhỏ và phải chứa đầy bình.

3.2.2.3. Nhiệt độ

Về ảnh hưởng của nhiệt độ rất rõ rệt đối với quá trình tự oxy hóa chất béo. Khi tăng nhiệt độ của cơ chất, tốc độ phản ứng oxy hóa chất béo tăng theo, đặc biệt ở nhiệt độ từ 40÷45⁰C, tốc độ phân hủy hydroperoxide tăng lên rất mạnh. Vì vậy người ta thường bảo quản chất béo ở nhiệt độ thấp.

3.2.2.4. Kim loại

Ảnh hưởng của kim loại đối với quá trình tự oxy hóa chất béo đã có nhiều công trình nghiên cứu đáng kể.

Các ion của những kim loại có hóa trị thay đổi (nguyên tố giao chuyển) và những hợp chất của chúng có tác dụng xúc tác đối với sự tự oxy hóa chất béo.

Chúng bao gồm các nguyên tố như: Mn, Ni, Cu, Fe..., trong đó Cu có tác dụng mạnh mẽ nhất, rồi đến Fe, Mn, Ni.

Khả năng xúc tác của Cu, Fe còn phụ thuộc ở mức độ đáng kể vào pH của môi trường. Các ion kim loại thường bị nhiễm vào dầu mỡ trong quá trình sản xuất.

3.2.2.5. Chất chống oxy hóa

Chất chống oxy hóa có nhiều loại, chúng phân biệt nhau bởi bởi đặc tính ức chế đối với từng giai đoạn đối với từng quá trình tự oxy hóa chất béo.

Chất chống oxy hóa có tác dụng ngăn ngừa sự hình thành gốc tự do ban đầu là vitamin E, carotenoid, các steroid. Chúng được xem là chất chống oxy hóa thiên nhiên. Những chất này có khả năng hoạt hóa mạnh hơn acid béo, do đó nó làm giảm khả năng

hoạt hóa của acid béo. Dầu mỡ tinh chế kỹ sẽ bị giảm khả năng tự chống oxy hóa do loại trừ các chống oxy hóa thiên nhiên.

Các hợp chất phenol là chất chống oxy hóa có khả năng tương tác với gốc peroxide. Khi có mặt của hợp chất phenol, nồng độ peroxide trong dầu mỡ bị oxy hóa sẽ giảm đi rõ rệt. Các hợp chất chứa lưu huỳnh, phospho có tác dụng ngăn cản sự phát sinh mạch nhánh thoái hóa của hydroperoxide. Dưới tác dụng của chất chống oxy hóa loại này, tốc độ của quá trình oxy hóa dầu mỡ bị giảm đi rõ rệt.

Một số chất chống oxy hóa khác không có tác dụng ức chế trực tiếp lên các giai đoạn của sự oxy hóa, mà có tác dụng làm tăng cường khả năng ức chế cho các chống oxy hóa hoặc làm giảm khả năng xúc tác của các kim loại. Những chất đó được gọi là chất hiệp trợ. Các chất hiệp trợ đặc trưng là các acid hữu cơ như: acid citric, acid oxalic, acid sorbic...

Tóm lại

Quá trình oxy hóa chất béo là một quá trình phân hủy phức tạp và sâu sắc. Chất béo khi bị oxy hóa, các tính chất tự nhiên ban đầu sẽ thay đổi và có thể còn gây độc cho cơ thể. Sự thay đổi chất lượng của chất béo được biểu thị qua sự thay đổi mùi vị và các chỉ số lý hóa.

Mùi vị tự nhiên của dầu mỡ bị giảm, dầu mỡ có mùi ôi khét, vị đắng; chỉ số iod giảm, chỉ số peroxide tăng, nhiệt độ nóng chảy giảm nên khi đun nấu bằng dầu mỡ đã bị oxy hóa rất dễ bị cháy. Các peroxide làm mất hoạt tính của vitamin hòa tan, đặc biệt là vitamin E. Các aldehyde và aceton có tác dụng kích thích màng nhầy của cơ quan tiêu hóa và có thể gây nên bệnh viêm loét dạ dày, viêm niêm mạc ruột. Vì vậy, trong quá trình bảo quản dầu mỡ phải hết sức hạn chế sự oxy hóa xảy ra.

4. BIẾN ĐỔI CỦA CHẤT BÉO TRONG CHẾ BIẾN NHIỆT

4.1. Biến đổi vật lý

Tính chất và mức độ của sự biến đổi chất béo trong quá trình chế biến thực phẩm phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: nhiệt độ, thời gian đun nóng, diện tích tiếp xúc bề mặt chất béo với nước và sự có mặt của các chất có khả năng tác dụng tương hỗ hóa học với chất béo.

4.1.1. Sự biến đổi khi nấu

Trong quá trình nấu các sản phẩm động vật, chất béo chứa trong chúng sẽ bị nóng chảy. Mức độ nóng chảy phụ thuộc vào nhiệt độ nóng chảy của từng loại mỡ.

Khi nấu chất béo chuyển dần từng phần nhỏ từ sản phẩm vào nước theo mức độ nóng chảy của nó.

Lượng mỡ sau khi tách từ sản phẩm đem nấu vào nước, phần lớn tập hợp lại trên bề mặt nước và chỉ có một phần nhỏ bị nhũ tương hóa, nghĩa là mỡ bị phân tán trong nước dưới những dạng hình cầu rất nhỏ.

Kết quả của sự nhũ tương hóa là bề mặt tiếp xúc của chất béo với nước sôi sẽ tăng mạnh, tạo điều kiện thuận lợi hơn cho sự phân giải mỡ. Qua sự phân giải này, các acid béo được hình thành chủ yếu là acid stearic và acid panmitic.

4.1.2. Sự biến đổi khi rán

Chất béo dùng để rán có thể dùng mỡ động vật hay dầu thực vật, nhiệt độ rán cao

hay thấp chủ yếu phụ thuộc vào loại chất béo sử dụng, loại sản phẩm đem rán... Nói chung, nhiệt độ rán duy trì trong khoảng 140÷150⁰C.

Ở nhiệt độ rán cao hơn bình thường, chất béo dễ bị phân hủy, biểu hiện đầu tiên của sự phân hủy mạnh chất béo là sự sinh khói.

Trong quá trình đun nóng, do nhiệt độ của chất béo được nâng cao nên làm cho độ nhớt giảm đi nhiều. Độ nhớt giảm làm cho chất béo ngấm vào sản phẩm đun rán dễ dàng hơn.

4.2. Biến đổi hóa học

Ở nhiệt độ không quá 102⁰C, lipit (dầu, mỡ) không có biến đổi đáng kể ngoài hóa lỏng. Khi đun lâu ở nhiệt độ cao các acid béo không no sẽ bị oxy hóa làm mất tác dụng có ích với cơ thể của các acid này, đồng thời các liên kết kép trong cấu trúc của chúng bị bẻ gãy tạo thành các sản phẩm trung gian như là peroxide, aldehyde có hại đối với cơ thể.

Khi nướng thức ăn trên bếp lửa, mỡ chảy ra rơi xuống tạo mùi thơm nhưng thực chất đó là các carbua hydro thơm vòng không tốt cho cơ thể và đó chính là một trong các tác nhân gây ung thư.

5. SỰ TƯƠNG TÁC CỦA CHẤT BÉO VỚI CÁC THÀNH PHẦN KHÁC TRONG CHẾ BIẾN THỰC PHẨM

5.1. Sự tạo thành 3-MCPD

3-MCPD (tên hóa học: 3-monochloropropane-1,2-diol hoặc 3-chloro-1,2-propandiol) là một chất hóa học thuộc nhóm chloropropanols tức các hợp chất phát sinh do dùng acid HCl đậm đặc thủy phân thực vật giàu protein trong quy trình sản xuất thực phẩm. Chất glycerin (C₃H₅(OH)₃) trong chất béo khi tác dụng với acid chlohydric (HCl) thì tạo thành 3-MCPD và 3 dẫn xuất khác (1,3-DCP; 2,3-DCP; và 2-MCPD). 3-MCPD được tạo thành do sự phản ứng giữa chất clor và chất béo trong quá trình chế biến thực phẩm. Phản ứng được thúc đẩy nhanh hơn khi xảy ra ở nhiệt độ cao (gia nhiệt).

3-MCPD có thể tìm thấy ở tất cả những loại thực phẩm mà quá trình chế biến chúng có sự kết hợp giữa chất béo, acid chlohydric và gia nhiệt. Đặc biệt là ở xì dầu (trương) vì là một loại thực phẩm được sản xuất từ quá trình lên men và chuyển hoá đậu tương (đậu nành) bởi vi sinh vật (*Aspergillus oryzae* hoặc *A. sojae*), tuy nhiên trong công nghệ sản xuất hiện nay người ta thường sử dụng nguyên liệu là khô đậu tương (đã tách dầu) rồi thủy phân bằng acid chlohydric (HCl).

Đậu tương là một loại đậu giàu protein và chất béo, vì vậy việc thủy phân protein đậu tương bằng acid HCl và những bước tiếp theo trong quá trình chế biến tương đã thúc đẩy quá trình tạo ra chất 3-MCPD. Đặc tính giàu protein và chất béo đã làm cho tương sản xuất theo phương pháp này trở thành một nguồn 3-MCPD cao nhất so với những thực phẩm khác.

5.2. Sự tạo thành chất béo chuyển hóa (chất béo trans)

Chất béo chuyển hóa (tên tiếng Anh: trans fat hay trans fatty acid) là chất béo có chứa các acid béo dạng trans (hay acid béo đồng phân nhân tạo) thường được hình thành khi hydro hóa dầu ăn vốn dĩ nhằm làm cho thực phẩm được bảo quản lâu hơn, bắt mắt và hấp dẫn người tiêu dùng hơn.

Chất béo độc hại này thường có trong các loại thực phẩm chế biến sẵn như bánh bích quy, khoai tây chiên, quẩy nóng, gà rán, thịt rán... Chất béo chuyển hóa tồn tại trong nhiều loại thực phẩm tự nhiên, và cả trong thực phẩm công nghiệp. Từ thịt đến bánh ngọt, bánh quy, bánh nướng. Hàm lượng các acid béo chuyển hóa tương đối thấp trong thịt, nhưng cao hơn nhiều trong bánh ngọt công nghiệp và đồ ăn nhẹ.

Chất béo chuyển hóa có tính chất hóa học đặc thù. Ở góc độ sinh hóa, đặc trưng của acid béo chuyển hóa không sai khác nhiều so với acid béo thông thường: acid béo chuyển hóa là acid béo không bão hòa có một liên kết đôi giữa hai nguyên tử carbon với hai nguyên tử hydro ở vị trí “trans” nằm ở hai phía so với nối đôi (khác với vị trí “cis”). Tính chất này dẫn đến một cấu trúc không gian cứng nhắc không linh động, do đó acid béo dạng trans có đặc tính hóa sinh rất không chuẩn xác.

Theo nghiên cứu của các nhà khoa học Mỹ và Tổ chức Y tế thế giới, chất béo dạng trans hay trans fat, giống như chất béo bão hòa (saturated fat), thường làm tăng cao mức lipoprotein và triglyceride, làm tăng hàm lượng cholesterol xấu (LDL-C) và làm giảm lượng cholesterol tốt (HDL) trong máu, gây nguy cơ mắc bệnh xơ vữa động mạch. Ngoài ra, chất béo này khi xâm nhập và đông đặc trong máu, tạo ra những mảng tiểu cầu dạng mỡ bám vào thành mạch máu, dần dần bịt kín mạch máu, hậu quả làm cho máu không lưu thông được, gây tắc nghẽn và dẫn đến nguy cơ đột quỵ. Một quá trình làm cho các động mạch vành bị tắc nghẽn, giảm lưu lượng máu nuôi tim, dẫn đến tình trạng xảy ra các cơn đau thắt ngực, đột quỵ, nhồi máu cơ tim, và các bệnh mãn tính khác như tiểu đường, v.v.

Chất béo chuyển hóa thực sự là yếu tố gây hại cho những người hay dùng thực phẩm chế biến sẵn.

6. CHỨC NĂNG CỦA LIPID TRONG CHẾ BIẾN THỰC PHẨM

6.1. Sự nhũ hóa của lipid

Lipid tạo nên hệ nhũ tương trong các loại thực phẩm như mayonnaise, sữa, và nước thịt. Nếu trong môi trường có lipid và nước, đồng thời có một trong những tác nhân sau: nhiệt độ, kiềm, lực cơ học khuấy đảo, v.v... sẽ làm cho hiện tượng nhũ hóa lipid xảy ra.

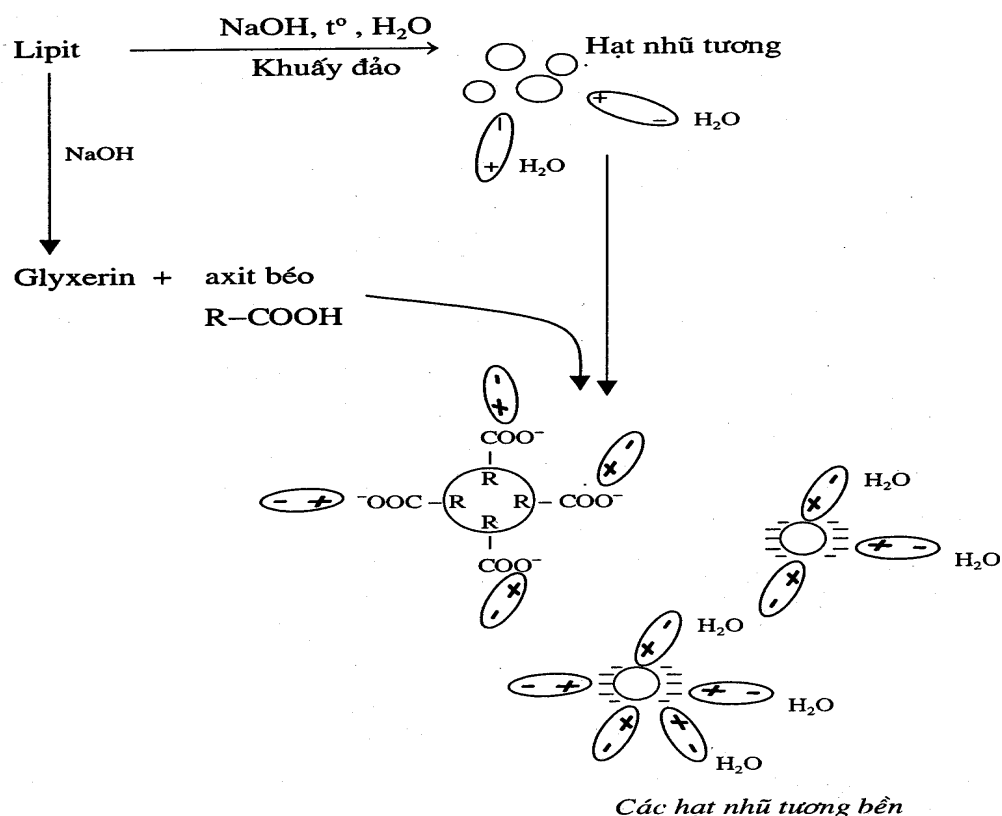
Đặc biệt trong môi trường kiềm hạt nhũ tương sẽ bền do các phân tử acid béo hấp phụ trên bề mặt của nhũ tương làm cho bề mặt hạt nhũ tương tích điện âm sẽ hòa tan lâu trong nước.

Khi có tích điện tích âm, các hạt nhũ thân nước và được các phân tử nước liên kết kéo vào lòng khối chất lỏng ở dạng lơ lửng không thể phân pha nổi lên được. Hiện tượng này thường xảy ra trong quá trình chế biến dầu cá hay dầu thực vật gây khó khăn cho quá trình phân ly dầu ra khỏi nước và tạp chất hòa tan trong nước. Do vậy cần có biện pháp kỹ thuật tương ứng như khuấy đảo nhẹ, điều chỉnh nhiệt độ hoặc bổ sung thêm HCl vào môi trường thủy phân để hạn chế hiện tượng nhũ hóa của lipid. Hoặc muốn phân ly tách dầu, người ta rửa dầu trong dung dịch NaCl hoặc nước nóng.

Sự tạo nhũ tương bền của lipid được thể hiện ở hình 4.9.

Một số quá trình công nghệ lại cần thiết tăng cường sự nhũ hóa của lipid, chẳng hạn trong sản xuất sữa chua cần tăng cường đồng hóa để làm nhỏ các cầu mỡ và tạo nhũ tương bền của lipid để tăng cường độ quện mịn của sữa chua sau này, hoặc trong quá trình chế biến các loại thực phẩm pasta, nước sốt cũng vậy.

Cơ chế quá trình khử mỡ trong khi rửa chén bát, dụng cụ dính mỡ bằng xà phòng cũng được giải thích theo hiện tượng nhũ tương như đã trình bày ở trên.



Hình 4.9. Sự tạo nhũ tương bền của lipid trong môi trường kiềm

6.2. Những chức năng khác của lipid trong chế biến thực phẩm

Lipid là thành phần không thể thiếu để tạo cấu trúc, vị ngon và hương thơm của thực phẩm nên lipid đóng vai trò làm tăng chất lượng cảm quan của thực phẩm, bên cạnh lipid còn là một chất dinh dưỡng cần thiết cho cơ thể.

Ngoài ra, lipid là dung môi hòa tan các cấu tử thơm và một số vitamin (A, D, E, K) của thực phẩm, vì vậy trong thực phẩm chất béo đóng vai trò giữ hương thơm và cố định một số vitamin (A, D, E, K) của thực phẩm.

Lipid có trong bánh là thành phần rất quan trọng để tạo nên cấu trúc của các loại bánh làm từ bột mì. Sự có mặt của lipid làm giảm độ nhớt của khối bột nhào, tạo điều kiện cho quá trình khuấy trộn dễ dàng hơn. Lipid giúp cho sự tăng cường tính đàn hồi của gluten trong quá trình nhào trộn, nhờ vào sự hấp thụ lipid lên bề mặt của gluten mà tạo nên những màng mỏng gluten đàn hồi, không thấm khí và nhờ vậy mà màng gluten được căng phồng khi nướng bánh. Các lipid góp phần tạo nên hệ bọt trong bánh dưới dạng các bong bóng nhỏ được phân bố trên toàn khối bột nhào, vì vậy rút ngắn được thời gian nướng bánh và tạo nên cấu trúc xốp của bánh, lipid cũng tạo nên cấu trúc bọt của thực phẩm như kem đánh.

Lipid góp phần chống lại sự kết tinh đường trong các sản phẩm thực phẩm chẳng hạn như các loại kẹo mềm.

Lipid trong sữa là những hạt cầu béo được bao bọc bởi màng lipo-protein tích điện âm, các màng này có vai trò làm bền nhũ tương trong sữa.

Lipid tương tác với amilose trong chuỗi xoắn ốc, tạo ra màng không thấm khí. Ngoài ra lipid tương tác với tinh bột dưới sự tác dụng của nhiệt độ khối tinh bột sẽ tăng thể tích rất lớn và trương nở, tỷ trọng sẽ giảm và trở nên rỗng xốp.

Trong quá trình chiên, chất béo đóng vai trò như các trung tâm truyền nhiệt và tương tác với protein, carbohydrate và các thành phần của thực phẩm, tạo nên hương vị độc đáo và mùi thơm cho thực phẩm, điều này đáp ứng được thị hiếu của người tiêu dùng.

CÂU HỎI ÔN TẬP

1. So sánh các chỉ số lý hóa của dầu thực vật và mỡ động vật, từ đó giải thích các tính chất khác nhau của dầu thực vật và mỡ động vật.
2. Nêu thành phần hóa học của dầu mỡ. Cấu tạo và tính chất của glyceride.
3. Nêu tính chất và vai trò của các chất kèm theo trong dầu mỡ. Vì sao carotenoit thường là chất chống oxy hóa tự nhiên của dầu mỡ.
4. Nêu các tính chất lý học và hóa học của dầu mỡ. Ứng dụng của phản ứng cộng hợp trong sản xuất dầu mỡ.
5. Sự thủy phân của chất béo trong quá trình bảo quản. Ảnh hưởng của quá trình thủy phân chất béo đến chất lượng thực phẩm trong quá trình bảo quản.
6. Cơ chế phản ứng oxy hóa của chất béo. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa chất béo trong quá trình bảo quản.
7. Trình bày sự biến đổi của lipid trong chế biến nhiệt.
8. Lipid có những chức năng gì trong thực phẩm?
9. Mô tả quá trình chế biến một loại sản phẩm dầu thực vật (hoặc mỡ động vật), và giải thích cơ sở của việc ứng dụng những chức năng của sản phẩm đó trong chế biến thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hoàng Kim Anh (2008), *Hóa học thực phẩm*, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật.
- [2]. Huỳnh Thị Kim Cúc (Chủ biên), Hồ Thị Duyên Duyên (2005), *Giáo trình hóa học thực phẩm* (lưu hành nội bộ), Trường Cao đẳng Lương thực – Thực phẩm.
- [3]. PGS.TS. Trần Thị Luyên (2006), *Các phản ứng cơ bản và biến đổi của thực phẩm trong quá trình công nghệ*, NXB Nông nghiệp, chi nhánh TP. Hồ Chí Minh.
- [4]. Lê Ngọc Tú (Chủ biên) (1997), *Hoá sinh học công nghiệp*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. Lê Ngọc Tú (Chủ biên) (1999), *Hoá học thực phẩm*, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
- [6]. H.D. Belitz. W. Grosch P. Schieberle, (2009), *Food chemistry*, Springer; 4th ed. Edition.
- [7]. Zdzislaw E.sikorski, (2002), *Chemical and Functional Properties of Food Components Second Edition*, Gdan' sk University of Technology, Poland.
- [8]. Casimir C. Akoh, David B.Min (2002), *Food lipid*, Marcel Dekker, Inc, Newyork.

CHƯƠNG 5. TÍNH CHẤT CHỨC NĂNG CỦA HỢP CHẤT PHENOL THỰC VẬT TRONG THỰC PHẨM

Hợp chất phenol là những hợp chất vòng hữu cơ có chứa một vài hoặc nhiều nhóm hydroxyl trong nhân benzen. Chúng được tìm thấy trong khắp các bộ phận của cây và đóng vai trò tạo nên màu sắc đa dạng của thực vật cũng như có tác dụng bảo vệ cho cây. Các hợp chất phenol thực vật thường tồn tại ở 2 dạng: monome - gọi là các polyhydroxyphenol (trong phân tử có nhiều nhóm hydroxyl đính trực tiếp với nhân benzen) và polyme - gọi là các polyphenol (nhiều monome gắn với nhau). Các hợp chất phenol thực vật ở dạng monome thường kết hợp với các loại đường tạo thành các glucosid.

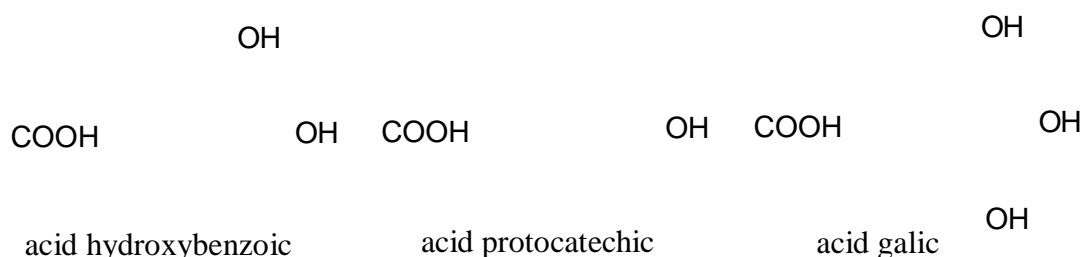
Các hợp chất phenol, đặc biệt là các polyphenol, có đặc tính oxy hóa rất mạnh nên được ứng dụng nhiều trong các ngành y dược, thực phẩm và mỹ phẩm.

1. CÁC HỢP PHẦN CỦA HỢP CHẤT PHENOL

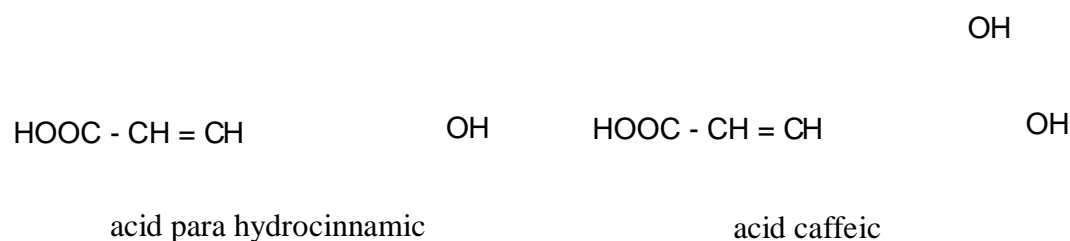
1.1. Phân loại hợp phần các hợp chất phenol

Dựa vào bộ khung carbon, các hợp chất phenol tự nhiên có thể chia ra làm 3 nhóm chính:

- Nhóm hợp chất $C_6 - C_1$ bao gồm các acid hydroxybenzoic, protocatechic, acid galic.



- Nhóm hợp chất $C_6 - C_3$ bao gồm các acid hydrocinnamic, acid caffeic.



- Nhóm hợp chất $C_6 - C_3 - C_6$ bao gồm các catechin, leucoanthocyanin, anthocyanin, flavanon, flavon và flavonon là những hợp chất nguyên thủy có màu. Catechin, leucoanthocyanin là những hợp chất không màu, dễ dàng bị oxy hóa để cho sản phẩm có màu khác nhau.

1.2. Một số nhóm cơ bản của các hợp chất phenol

Các nhóm cơ bản của các polyphenol: acid phenolic, stilbene, flavonoid, lignan và một số chất khác.

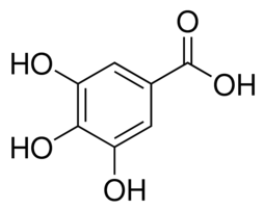
1.2.1. Acid phenolic (acid phenol carboxylic)

Các acid phenolic có nhiều trong thực vật và thường tích tụ nhiều nhất ở hạt và vỏ trái

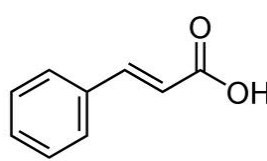
cây hoặc ở lá của các loại rau. Có rất nhiều acid phenolic khác nhau được tìm thấy trong tự nhiên và chúng có thể được chia thành hai loại: dẫn xuất của acid benzoic, chẳng hạn như acid galic và dẫn xuất của acid cinnamic, bao gồm cả acid caffeic và acid ferulic. Các acid cinnamic phổ biến hơn.

Acid galic được tìm thấy trong trà và hạt quả nho. Cà phê có chứa acid caffeic và acid chlorogenic. Quả việt quất, kiwi, mận, anh đào và táo có chứa một lượng lớn acid caffeic. Rượu vang đỏ và các loại trái cây họ cam quýt có chứa acid cinnamic. Acid ferulic được tìm thấy trong lớp vỏ của hạt ngũ cốc, trong bột ngô, lúa mì nguyên hạt, gạo và bột yến mạch.

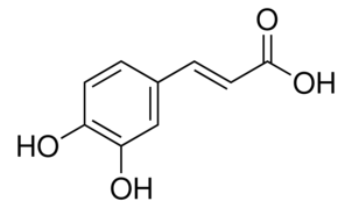
Công thức hóa học của một số acid phenolic:



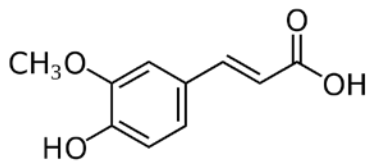
acid galic



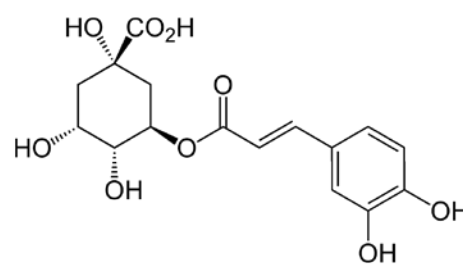
acid cinnamic



acid caffeic



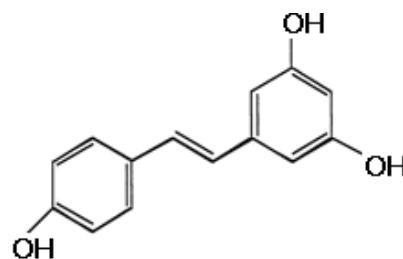
acid ferulic



acid chlorogenic

1.2.2. Stilbene

Các hợp chất stilbene thường chỉ tìm thấy trong gỗ và rễ cây mà không có trong các tế bào khác của cây. Chất đại diện của nhóm chất này là resveratrol. Resveratrol được tìm thấy nhiều nhất trong quả nho đỏ và có trong một số thực vật khác như mâm xôi, dâu tằm, mận, đậu, việt quất.



resveratrol (trans-3,4',5-trihydroxystilbene)

1.2.3. Flavonoid

Flavonoid là nhóm các hợp chất tạo màu cho hoa quả cũng như cành và lá cây. Chúng có thể tạo ra các màu vàng, đỏ và xanh cho thực vật.

Khác với các hợp chất carotenoid cũng cho màu vàng và màu đỏ ở chỗ, các

glycosid của flavonoid tan được trong nước.

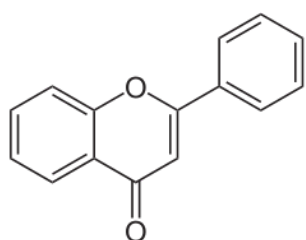
Trong nhóm chất flavonoid, hợp chất catechin, anthocyanidin và leucoanthocyanidin thuộc dẫn xuất của croman, còn các hợp chất flavon, flavanon, flavonol và các hợp chất khác thuộc dẫn xuất của cromon. Tất cả các chất flavonoid này đều là sản phẩm của sự ngưng tụ của croman hoặc cromon với các phenol.

Phần lớn các chất flavonoid có màu vàng (flavonoid do từ flavus có nghĩa là màu vàng). Tuy nhiên một số có màu xanh, tím, đỏ, một số khác lại không có màu cũng thuộc nhóm flavonoid. Trong thực vật cũng có một số nhóm hợp chất khác không thuộc flavonoid nhưng lại có màu vàng như carotenoid, antranoid, xanthon.

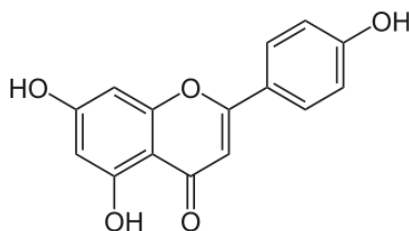
a) Flavon

Flavon và các dẫn chất flavon rất phổ biến trong thực vật, là chất kết tinh không màu đến màu vàng nhạt. Flavon đơn giản nhất không có nhóm thế đã được phân lập từ cây anh thảo (primula).

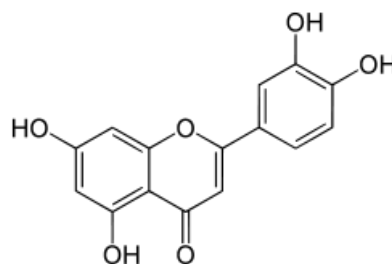
Flavon chủ yếu có trong các loại ngũ cốc, thảo dược và rau quả. Hai flavon hay gặp nhất trong cây là apigenin và luteolin.



flavon



apigenin



luteolin

Một số flavon khác có trong các loài cây như: chrysin trong lõi gỗ cây thông, baicalein và wogonin trong rễ hoàng cầm, oroxylin A trong vỏ cây núc nác, pedalitin trong lá cây mè, tangeritin trong vỏ quýt, nobiletin trong vỏ cam, thân và lá cây ớt lộn...

Các dẫn chất flavon nhiều nhất ở dạng glycosid có trên 460 chất, một số chất ở dạng este (acetat, benzoat), khoảng trên 45 dẫn chất flavon ở dạng sulfat đã được phân lập. Các flavon sulfat thường được phân lập dưới dạng muối kali.

Flavon đóng vai trò quan trọng trong việc tạo màu sắc của mô cây và hình thành hương vị cho số phần ăn được của cây. Các flavon như nobiletine, sinesetine và tangeretine tạo vị đắng cho các loại trái cây họ cam quýt.

Hàm lượng flavon trong một số thực phẩm được thể hiện ở bảng 5.1.

Bảng 5.1. Hàm lượng flavon trong một số thực phẩm

Thực phẩm	Flavon (mg/100g thực phẩm)
Rau mùi tây (Parsley)	24-185
Rau cần tây (Celery)	2-14
Cây, quả ớt (Capsicum pepper)	0,5-1

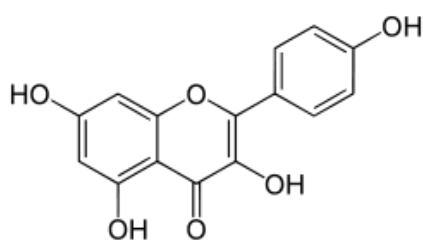
(Nguồn: Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C. & Jiménez, L. 2004.

b) Flavonol (=flavon-3-ol)

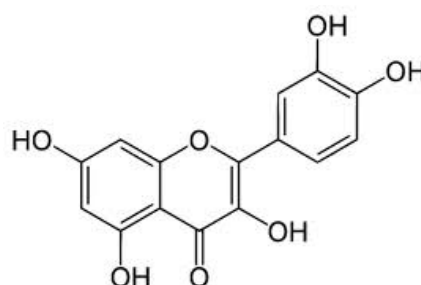
Flavonol có nhiều trong thực vật hạt kín. Flavonol kết tinh màu vàng nhạt đến vàng, những dẫn chất flavonol cũng gặp rất phổ biến trong thực vật. Hai chất flavonol hay gặp trong cây là kempferol, quercetin, thứ đến là myricetin. Flavonol có thể ở dạng glycosid, một số flavonol glycosid có mạch đường được acyl hóa. Hiện nay gần 900 flavonol glycosid đã được biết đến.

Quercetin thường hiện diện trong lá và quả của cây trồng. Kempferol cũng rất phổ biến trong trái cây, rễ cây, rau lá xanh, gia vị và cây họ đậu. Isoarmentin được tìm thấy trong đậu Hà Lan và hành tây, miricetine được tìm thấy trong ngô, quả và chè. Các flavonol chủ yếu tập trung ở vỏ trái cây.

Cũng như trường hợp flavon, flavonol cũng có những dẫn chất sulfat.



kempferol



quercetin

Hàm lượng flavonol trong một số thực phẩm được thể hiện ở bảng 5.2.

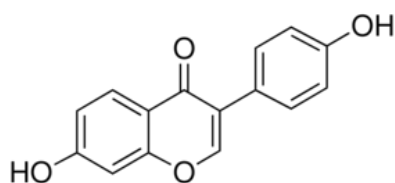
Bảng 5.2. Hàm lượng flavonol trong một số thực phẩm

<i>Thực phẩm</i>	<i>Flavonol (mg/100g thực phẩm)</i>
Hành vàng (Yellow onion)	35÷120
Cải xoăn (Curly kale)	30÷60
Tỏi tây (Leek)	3÷22,5
Cà chua cherry (Cherry tomato)	1,5÷20
Bông cải (Broccoli)	4÷10
Cà chua (Tomato)	0,2÷1,5
Táo (Apple)	2÷4
Nước pha chè đen (Black tea infusion)	3÷4,5
Nước pha chè xanh (Green tea infusion)	2÷3,5
Nho đen (Black grape)	1,5÷4
Việt quất (Blueberry)	3÷16

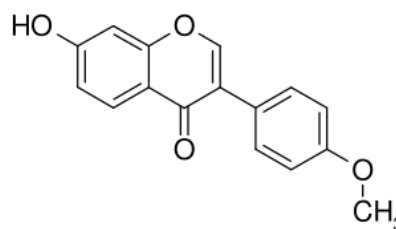
(Nguồn: Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C. & Jiménez, L. 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. Am J Clin Nutr 79, 727-47)

c) Izoflavon

Các isoflavon có nhiều giá trị về tác dụng chữa bệnh, phổ biến nhất là daidzein, genistein, biochanin A và formononetin.



daidzein



formononetin

Isoflavon hầu như chỉ tìm thấy trong cây họ đậu. Đậu nành và các sản phẩm đậu nành là nguồn quan trọng nhất của isoflavon nhưng chúng cũng có mặt trong đậu Hà Lan khô, đậu xanh, và hạt hướng dương. Daidzein có trong cát căn, formonometin có trong cam thảo. Hàm lượng izoflavon trong một số sản phẩm chế biến từ đậu nành được thể hiện ở bảng 5.3.

Bảng 5.3. Hàm lượng Isoflavon trong một số sản phẩm chế biến từ đậu nành

<i>Sản phẩm chế biến từ đậu nành</i>	<i>Isoflavon (mg/100g)</i>
Pho mát đậu nành các loại	6,4÷31,3
Bột đậu nành chất béo thấp	131,2
Bột đậu nành không tách chất béo	177,9
Đậu nành hạt	59,8÷145
Đậu phụ tươi (mềm hoặc cứng)	22,6÷31,1
Đậu phụ chiên	48,4

(Nguồn: Chang, S. K. C. 2002. Isoflavones from soybeans and soy foods)

d) Anthocyanin

Anthocyanin là hợp chất gồm có gốc aglycon có màu (được gọi là anthocyanidin hay anthocyanidol) kết hợp với các glucoside có gốc đường glucose, galactose, rhamnose... Anthocyanins hoà tan trong nước còn anthocyanidin thì không. Anthocyanins tham gia vào việc tạo nên đa sắc màu cho hoa quả. Đồng thời cùng với chất tạo màu khác như chlorophyl, carotenoid để tạo cho hoa quả có cường độ màu khác nhau tùy thuộc vào hàm lượng và số đồng phân của chúng. Gốc aglycon có cấu trúc cơ bản được mô tả ở hình 5.1.

Hình 5.1. Cấu trúc cơ bản của gốc aglycon của anthocyanin

Các gốc đường có thể được gắn vào vị trí OH-3,5,7 nhưng thường được gắn vào vị trí 3 và 5 còn gắn vào vị trí 7 rất ít. Phân tử anthocyanin có gắn đường vào vị trí 3 gọi là monoglucoside, còn gắn đường vào cả vị trí 3 và 5 gọi là diglucoside. Aglycon được coi là phần trung tâm của hợp chất màu anthocyanin, trong công thức chứa các liên kết đôi liên hợp - là tác nhân chính gây ra hiệu ứng màu đặc trưng, chúng thường là dạng thế penta (3, 5, 7, 3', 4',) hoặc hexa (3, 5, 7, 3', 4', 5') của phenylbenzopyrylium.

Các aglycon của anthocyanin khác nhau chính là do các nhóm thế R1, R2 và R3 (R1, R3 có thể là H⁺, OH⁻ hoặc OCH₃⁻ còn R2 là OH⁻) không giống nhau nên sẽ hấp thụ ở các bước sóng khác nhau (bảng 5.4)

Bảng 5.4. Cấu trúc và λ_{max} của một số anthocyanidin

Anthocyanidin	R1	R2	R3	λ_{max} (trong methanol, 0,01% HCl)	
				C ₃ là H	C ₃ là glucoside
Pelargonidin	H	OH	H	520	506
Cyanidin	OH	OH	H	535	525
Peonidin	OCH ₃	OH	H	532	523
Delphinidin	OH	OH	OH	544	535
Petunidin	OCH ₃	OH	OH	543	535
Malvidin	OCH ₃	OH	OCH ₃	542	535

(λ_{max} là bước sóng hấp thụ cực đại)

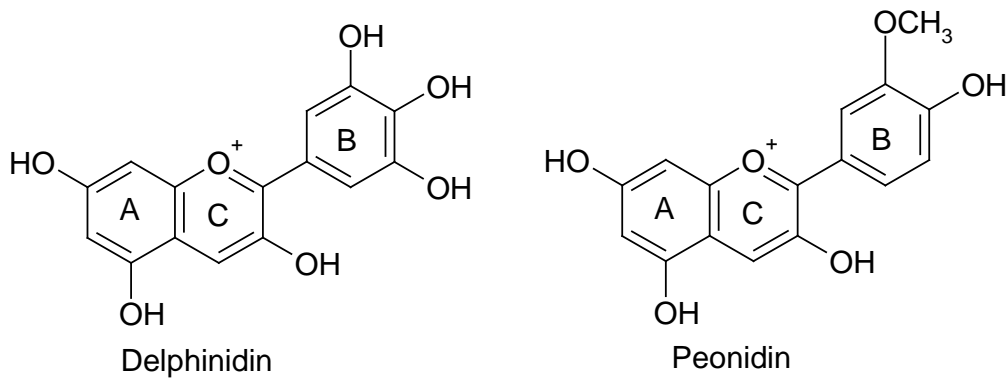
Do có sự thay thế một số nguyên tử hydro ở nhân A, B, C bởi các nhóm hydroxyl hay methoxyl khác nhau nên tạo ra nhiều loại anthocyanidin khác nhau. Thường chỉ có 6 loại là phổ biến trong rau quả thực phẩm bao gồm: pelargonidin, malvidin, delphinidin, peonidin, petunidin, cyanidin, chúng có công thức như hình 5.2.

Anthocyanin có thể được acyl hoá bởi các acid hữu cơ phân tử lượng thấp bằng liên kết este với nhóm OH⁻ của phần glucoside hoặc của phần aglycon. Các acid tạo gốc acyl có thể là acid phenolic như acid p-coumaric, ferulic, cinnamic và caffeic hoặc các acid béo, ví dụ acid malonic, acid acetic. Sự acyl hoá dẫn đến thay đổi màu sắc và tăng độ bền của anthocyanin. Anthocyanin có tính tan tốt hơn và bền hơn anthocyanidin là nhờ được gắn thêm một hoặc nhiều gốc đường, thường hay gặp là rhamnose, galactose, arabinose, xylose hoặc acid glucuronic. Vị trí liên kết của glucoside vào aglycon thông thường nhất là tại các vị trí 3-OH, 5-OH hoặc 7-OH.

Sự thay đổi của pH làm cho cấu trúc của anthocyanins thay đổi kéo theo sự đổi màu. Khi tăng số nhóm OH⁻ màu của anthocyanins ngả theo hướng sắc màu xanh (pelargonidin → cyanidin → delphinidin). Sự hình thành glucoside sẽ đổi theo hướng tạo màu đỏ (pelargonidin → pelargonidin-3-glucoside; cyanidin → peonidin).

Ở pH thấp anthocyanin tồn tại ở dạng cation flavylium ổn định và có màu đỏ. Khi pH tăng đến 4÷5 chuyển về dạng base cacinol hay base chalcon không màu. Ở

pH từ 6÷7 tạo thành base quinonic có màu tím và tiếp tục chuyển thành dạng base quinoidal anhydro có màu xanh đậm ở pH=7÷8, khi pH=8÷9 thì chuyển thành màu vàng chalcon. Ở pH cao hơn anthocyanins sẽ kết hợp với các ion kim loại đa hoá trị (Al_3^+ , Fe_3^+) tạo thành phức có màu xanh đậm.



Hình 5.2. Các anthocyanidin phổ biến trong rau quả

Anthocyanins chủ yếu có trong các loại quả, quả mọng, bắp cải đỏ và hoa. Hàm lượng trong mỗi loại cũng khác nhau (bảng 5.5)

Bảng 5.5. Hàm lượng anthocyanins có trong một số thực phẩm

<i>Thực phẩm</i>	<i>Anthocyanins (mg/100g thực phẩm)</i>
Cà tím (Aubergine)	750
Mâm xôi đen (Blackberry)	100÷400
Phúc bồn đen (Black currant)	130÷400
Việt quất (Blueberry)	25÷500
Nho đen (Black grape)	30÷750

<i>Thực phẩm</i>	<i>Anthocyanins (mg/100g thực phẩm)</i>
Anh đào (Cherry)	35÷450
Cây đại hoàng (Rhubarb)	200
Dâu tây (Strawberry)	15÷75
Rượu vang đỏ (Red wine)	20÷35
Bắp cải đỏ (Red cabbage)	25
Mận (Plum)	2÷25

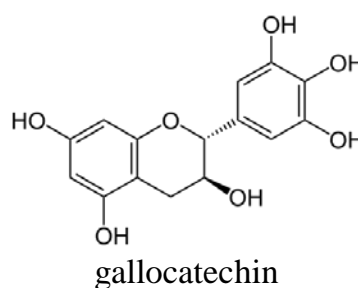
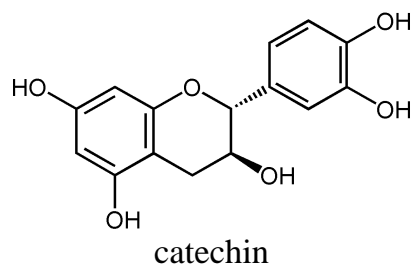
(Nguồn: Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C. & Jiménez, L. 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am J Clin Nutr* 79, 727-47)

e) Flavanol

Flavanol bao gồm các monome là các catechin, tanin và một số chất khác.

** Catechin*

Catechin và những đồng phân của nó cũng như galocatechin và những đồng phân của chất này là những dẫn chất flavanol-3 gặp tương đối phổ biến trong thực vật, ví dụ như trong lá chè. Các chất catechin và galocatechin có công thức như sau:



Catechin có nhiều trong chè, chocolate, rượu vang đỏ, táo và các loại quả mọng.

Bảng 5.6. Hàm lượng Catechin có trong một số thực phẩm

<i>Thực phẩm</i>	<i>Catechin (mg/100g thực phẩm)</i>
Chocolat (Chocolate)	46-61
Các loại đậu (Beans)	35÷55
Quả Mơ (Apricot)	10÷25
Quả Anh đào (Cherry)	5÷22
Quả Nho (Grape)	3÷17.5
Quả Đào (Peach)	5÷14
Quả Táo (Apple)	10÷43
Quả Mâm xôi đỏ (Red raspberry)	2÷48
Quả dâu tây (Strawberry)	2÷50
Quả mâm xôi đen (Blackberry)	9÷11
Chè xanh (Green tea)	10÷80

<i>Thực phẩm</i>	<i>Catechin (mg/100g thực phẩm)</i>
Chè đen (Black tea)	6÷50
Rượu vang đỏ (Red wine)	8÷30
Rượu táo (Cider)	4

(Nguồn: Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C. & Jiménez, L. 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. Am J Clin Nutr 79, 727-47)

** Tanin*

Một số dẫn chất flavanol-3 ở dạng glycosid. Trong cây còn gặp những dẫn chất flavanol-3 ở dạng dime, trime, tetrame, pentame và được gọi là proanthocyanidin hay như người ta thường gọi là tanin ngưng tụ. Trong quả và lá cây ô môi có nhiều dẫn chất flavanol-3 dime, trong lá một loài đại hoàng nhiều dẫn chất trime đã được tìm thấy.

Tanin là những hợp chất polyphenol hòa tan trong nước có vị chát, làm kết tủa protein và alcaloid từ dung dịch loãng.

Tanin thiên nhiên đều là hỗn hợp của acid gallic và acid digallic ở dạng tự do cũng như dạng kết hợp với glucose. Tanin rất phổ biến trong cơ thể thực vật. Tanin gặp chủ yếu trong thực vật bậc cao ở những cây hai lá mầm. Các họ hay gặp nhất là: sim, hoa hồng, đậu. Đặc biệt một số tanin lại được tạo thành do bệnh lý khi một vài loại sâu chích vào cây để đẻ trứng tạo nên là “Ngũ bội tử”. Một số loại ngũ bội tử chứa đến 50-70% tanin.

Người ta phân loại tanin thực vật thành 2 nhóm chất: tanin thủy phân và tanin ngưng tụ.

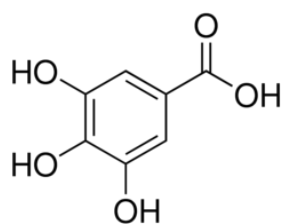
- *Tanin thủy phân: (tanin pyrogalic)*

Tanin thủy phân gồm:

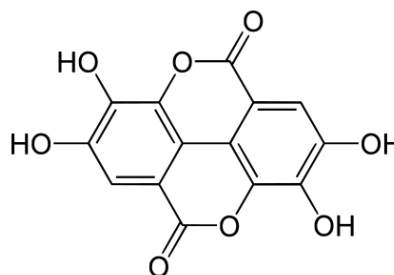
- + Galotanin là este của acid galic và các đường
- + Ellagotanin là este của acid ellagic và các đường
- + Este phi sacarit của các acid phenol carboxylic

Tanin thủy phân chính là este phức tạp của các đường và acid phenol carboxylic.

Dưới tác dụng của các tác nhân thủy phân, đặc biệt dưới tác dụng của acid và các enzyme, cũng như của các kiềm, chúng sẽ bị phân giải thành các thành phần ban đầu: galotanin khi thủy phân sẽ tạo thành acid galic, ellagotanin khi thủy phân sẽ tạo thành acid ellagic.



acid galic

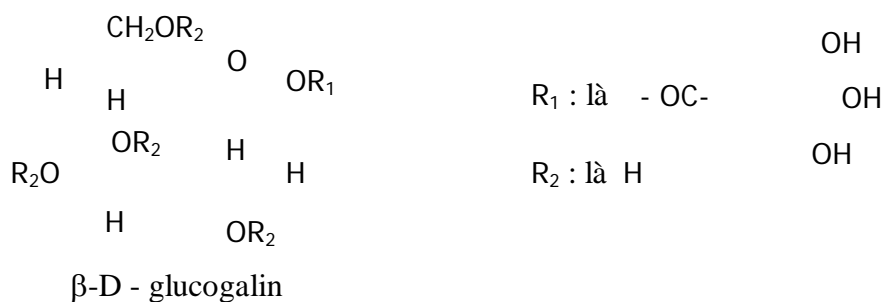


acid ellagic

Những saccarit được tách ra từ nguyên liệu chứa tanin là: arabinose, xilose, fructose, glucose, galactose, ramanose và saccarose.

Galotanin là este của acid galic, chúng là những chất quan trọng nhất trong nhóm tanin thủy phân. Vì vậy khi nghiên cứu cấu tạo hoá học của tanin, chúng được chú ý đến nhiều nhất. Trong tự nhiên thường gặp các este mono-, di-, tri-, tetra-, penta- và cả polygaloyl.

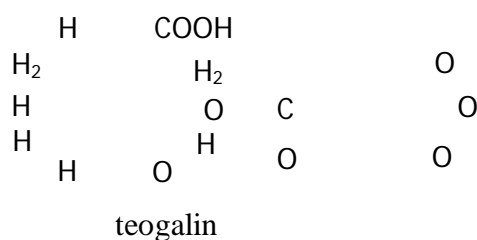
Chất β -D- glucogalin (β -1-o-galoyl-D-glucose) là chất tiêu biểu của các este monogaloyl tách ra được từ rễ cây đại hoàng và nhờ sắc ký trên giấy đã tìm thấy nó có trong các dịch chiết tanin khác.



Các este digaloyl, trigaloyl có thể được tách ra từ rễ cây hay dịch chiết trái cây của một số loài cây. Các tetragaloyl, pentagaloyl được tách ra từ loại tanin Trung Quốc, cây muối và 1 số cây khác.

Ngoài các este của acid galic với các saccarit, người ta còn tách ra và xác định được các este của acid galic với các acid quinic, hydroxyl xiamic và với các chất flavan khác.

Từ dịch chiết tanin bằng rượu của 1 loại cây người ta đã tìm thấy teogalin (dẫn xuất monogalyl của acid quinic) và tách được dẫn xuất pyrogaloyl của acid quinic - chất taratanin.



Các este của acid quinic, a.[n - cumaryl quinic], a.clorogenic, a.sikimic, a.hydroxylxiamic và a.caffeic có phổ biến trong giới thực vật. Các este của a.hydroxylxiamic và acid galic có liên quan mật thiết với các galotanin và giữ vị trí quan trọng trong số các este phức tạp của các phenol thực vật.

Một số thực vật có chứa tanin thủy phân như đại hoàng, đinh hương, cánh hoa hồng đỏ, vỏ quả và vỏ cây lựu, lá cây bạch đàn.

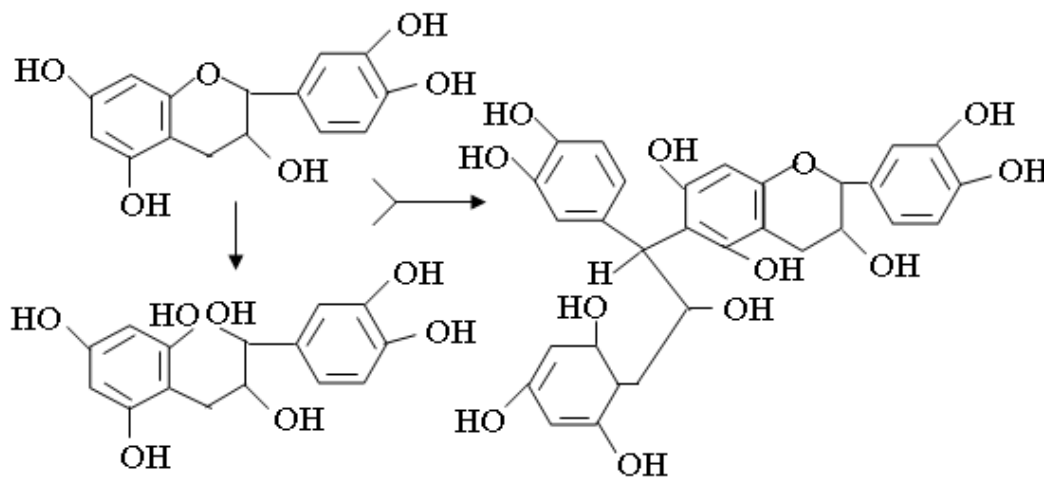
- *Tanin ngưng tụ: (tanin pyrocatechic = tanin catechin)*

Tanin ngưng tụ gồm:

+ Các dẫn xuất của flavanol-3

- + Các dẫn xuất của flavandi-3,4
- + Các dẫn xuất của hydroxy stilben, v.v...

Tanin ngưng tụ là hợp chất do các catechin (catechin, galocatechin, flavandi-3,4) ngưng tụ với nhau tạo thành dưới tác dụng xúc tác của acid hoặc bằng sự oxy hoá bởi enzyme.



Sự ngưng tụ của catechin

Các chất phenol thuộc nhóm tanin ngưng tụ dưới tác dụng của acid hoặc enzyme dễ tạo thành chất màu nâu đỏ của sự ngưng tụ, gọi là các hợp chất flobaphen. Flobaphen rất ít tan trong nước là sản phẩm của sự trùng hợp hóa kèm theo oxy hóa, do đó tanin pyrocatechic, còn được gọi là flobatanin.

Một số thực vật chứa tanin ngưng tụ như cây keo, cây sồi, mận, anh đào, chè, cau, dương xỉ, chanh, sơn tra,...

Ngoài hai nhóm tanin trên còn có loại tanin đặc biệt, những chất tanin này có sự kết hợp giữa tanin ngưng tụ và tanin thủy phân. Đây là những gallo và ellagiflavanon, ví dụ: stenophynin A (8 catechin), guvacin A (8 catechin), guvacin B (8 galocatechin), cameliatanin A (8 epicatechin), cameliatanin B (6-epicatechin).

g) Leucoanthocyanidin (flavandi-3,4)

Các dẫn chất flavandi-3,4 đều không màu, có tính quang hoạt, khi đun với acid thì dễ chuyển thành anthocyanidin có màu đỏ. Vì dễ bị oxy hóa và trùng hợp hóa nên việc phân lập chất tinh khiết gặp khó khăn. Phần lớn các flavandi-3,4 cũng ở dạng dimer và cũng được gọi là protoanthocyanidin. Chưa gặp flavandi-3,4 ở dạng glycosid. Leucoanthocyanidin có mặt trong vỏ cây và gỗ.

h) Flavanon

Flavanon khác flavon ở chỗ không có nối đôi ở vị trí 2-3, có carbon bất đối ở C₂ nên có tính quang hoạt. Flavanon tiêu biểu là naringin, prunin, hesperidin.

Flavanon là những chất không màu nhưng khi làm phản ứng cyanidin thì cho màu rõ hơn flavon, ngoài ra flavanon có điểm chảy thấp hơn flavon tương ứng, dựa vào đây có thể sơ bộ nhận biết. Vòng dihydropyron của flavanon kém bền nên dễ bị mở vòng bởi kiềm hoặc acid để chuyển thành chalcon có màu vàng đậm. Trong cây người ta thường gặp chalcone bên cạnh flavanon tương ứng ví dụ liquiritin và

isoliquiritin trong cam thảo.

Hesperidin, naringin là những flavanon gặp trong một số vỏ cây thuộc họ citrus. Naringin có vị đắng bằng 1/5 quinin, tuy nhiên aglycon thì không đắng ngoài ra nếu thay đường neohesperidose bằng đường rutinose thì lại mất vị đắng. Nếu mở vòng C của naringin để tạo thành chalcone rồi hydrogen hóa tạo thành dihydro chalcone thì dẫn xuất này có vị ngọt bằng saccharin.

Flavanon chủ yếu có trong trái cây họ cam quýt.

Bảng 5.7. Hàm lượng flavanon có trong một số thực phẩm

Thực phẩm	Flavanon (mg/100g thực phẩm)
Nước cam	21,5÷68,5
Nước bưởi	10÷65
Nước chanh	5÷30

(Nguồn: Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C. & Jiménez, L. 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. Am J Clin Nutr 79, 727-47)

i) Flavanonol (hydroxyflavanon, dihydroflavonol)

Có cấu trúc giống flavonol nhưng không có nối đôi ở C₂ và C₃. Chất phổ biến là 7-hydroxydihydro flavonol.

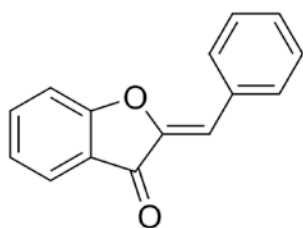
Flavanonol có 2 carbon bất đối ở C₂ và C₃. phần lớn các chất flavanonol ở dạng aglycon, cũng có một số ở dạng glycosid. Flavanonol khó phân lập vì kém bền, dễ bị oxy hóa. Tuy nhiên flavanonol phân bố tương đối rộng từ dương xỉ đến thực vật hạt trần và hạt kín. Một số chất flavanonol như: dihydrokaempferol (=aromadendrin), dihydroquercetin (=taxifolin), dihydromyricetin (=ampeloptin). Những dẫn chất của taxifolin hay gặp nhất. Đặc biệt chất taxifolin 3-rhamnosid với đồng phân (2S,3S) (=neoastilbin) có vị ngọt còn các đồng phân còn lại không có vị ngọt.

k) Neoflavanoid

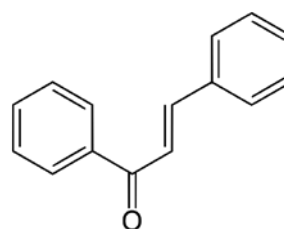
Neoflavanoid chỉ có giới hạn trong một số loài thực vật. Brasilin (4-arylcroman) có trong cây tô mộc (*Caesalpinia sappan*), calophyloid (4-arylcoumarin) có trong hạt cây mù u (*Calophyllum inophyllum*).

l) Aurone và Chalcone

Các hợp chất aurone có trong các loại cây thuộc họ chua me đất. Aurone và chalcone còn có trong loại cây họ cúc. Cả 2 nhóm chất này còn gọi là các chất màu antoclo, vì chúng tạo ra màu vàng, đồng thời trong hơi amoniac chúng chuyển thành màu da cam.



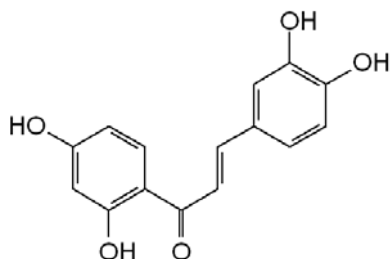
aurone



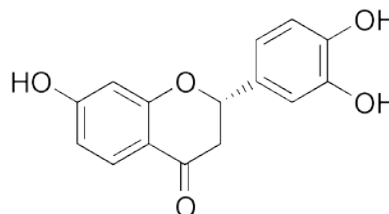
chalcone

Trong số các chất aurone quan trọng nhất là sulfuretin, aureuzidin, leptozidin và maritimetin.

Một trong các chất tiêu biểu của nhóm hợp chất chalcone là chất butein có trong cây họ cúc, butein dễ bị đồng phân hoá chuyển thành hợp chất flavanon-butin.



butein (chalcone)



butin (flavanon)

1.2.4. Lignan

Các hợp chất lignan hợp thành 1 nhóm chất đặc biệt, chúng là những nhựa phenolic thiên nhiên, một số trong nhóm chất này thuộc về họ phenol. Lignan có trong gỗ cây cũng như trong lá cây của loài cây lá nhọn. Hợp chất lignan đóng vai trò chủ yếu tạo nên lignin là coniferin, glycosid của coniferyl alcol. Sesamin trong vùng là một dẫn xuất của lignan.

Các hợp chất lignan phổ biến nhất của dạng phenol là conidendrin, pinorezinol và xiringarezinol.

2. HỢP CHẤT POLYPHENOL TRONG MỘT SỐ NGUYÊN LIỆU, SẢN PHẨM THỰC PHẨM

2.1. Hợp chất polyphenol trong rau quả

Các hợp chất polyphenol có trong hầu hết các loại rau , củ, quả..., tùy theo loại nguyên liệu mà hàm lượng sẽ khác nhau . Hàm lượng các hợp chất phenol trong rau quả không cao (0,1 - 0,2%) nhưng chúng ảnh hưởng đến hương vị, màu sắc của sản phẩm rất lớn, đồng thời ảnh hưởng đến cả quá trình công nghệ chế biến các loại rau quả. Có thể nêu lên 1 số ví dụ sau đây:

- Chúng tạo vị chất đắng khác nhau, tạo màu đen xám hoặc nâu đỏ làm mất màu tự nhiên của sản phẩm. Trong khoai tây là pirocatechol và dẫn xuất tạo từ tyrosin bị oxy hóa thành dopaquinon gây sẫm màu khoai tây.

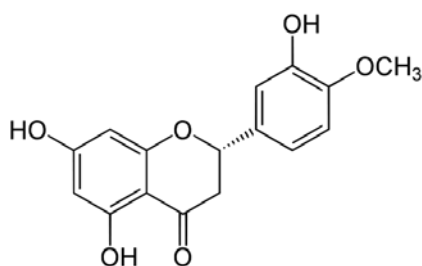
- Trong sản xuất nước quả và rượu vang quả thường gặp hiện tượng tanin kết hợp với protein và cùng với các chất có tính keo khác có tác dụng làm trong dung dịch. Trong quá trình tàng trữ rượu vang quả, nhờ có tanin bị oxy hoá thành các chất quinon và sau đó, chính các chất quinon này là những chất rất hoạt động tác dụng với một hoạt chất khác có tính khử để tạo nên hương thơm độc đáo cho sản phẩm.

- Do tanin thực vật còn có khả năng tạo màu với một số kim loại như sắt, kẽm, đồng, nhôm, chì..., làm mất màu tự nhiên của sản phẩm và ăn mòn dụng cụ, thiết bị làm bằng kim loại. Cho nên, trong công nghệ chế biến rau quả phải chú ý tránh sử dụng dụng cụ, thiết bị làm bằng các kim loại kể trên hoặc tránh để sản phẩm tiếp xúc với các kim loại đó, hơn nữa phải xử lý nước dùng trong chế biến các loại rau quả.

- Các flavonoid chiết xuất từ vỏ quả nho trong quá trình chế biến rượu vang làm hình thành nên màu sắc của rượu vang, trong rượu vang đỏ chiếm đến 90% các hợp chất polyphenol là các flavonoid, đặc biệt là anthocyanin; trong rượu vang trắng hàm lượng flavonoid chiếm tỉ lệ ít hơn.

- Phần lớn các polyphenol trong rau quả thuộc nhóm chất flavanon ở dạng glucozit. Chính dạng glucozit này của các chất phenol tạo ra vị đắng. Ngoài ra trong rau quả còn có một số chất thuộc nhóm anthocyanin, flavon và flavanol cũng ở dạng glucozit.

- Trong họ cam chanh đã tìm thấy loại glucozit mà phần đường của nó là L - rhamnoza và D - glucose còn aglucon của nó là 5,7,3' - trihydroxyl - 4 - metoxyflavon, có tên gọi là hesperetin.



hesperetin

Phần đường ở đây có dạng disaccarit (đường rhamnoza kết hợp với đường glucose) và liên kết với aglucon ở vị trí 7.

Trong cam, ngoài hesperetin còn tìm thấy dạng đồng phân của nó là glucozit neohesperetin.

2.2. Hợp chất polyphenol trong lá chè

Chè tươi và chè sản phẩm là nguồn nguyên liệu tiêu biểu nhất trong số các nguyên liệu và sản phẩm thực phẩm có nguồn gốc thực vật không những về thành phần các hợp chất polyphenol mà cả về hàm lượng rất cao của nhóm hợp chất này. Sự chuyển hoá các chất polyphenol trong quá trình trồng trọt và chế biến chè, trong việc tạo ra hương vị, màu sắc đặc trưng cho các sản phẩm chè đóng vai trò, ý nghĩa quan trọng trong công nghệ chế biến chè nói riêng và trong công nghệ thực phẩm nói chung.

Về thành phần tổ hợp của tanin chè đã xác định được các nhóm chất sau đây

- Nhóm chất catechin, chiếm khoảng trên 70% tổng lượng tanin chè. Các catechin chủ yếu trong đó là: epigallocatechin 3-gallate (EGCG), epigallocatechin (EGC), epicatechin (EC), epicatechin 3-gallate (ECG), và catechin (C). Quan trọng nhất trong đó là EGCG, chiếm tới 50% khối lượng tổng phenol chè và cũng là chất được cho rằng có ích lợi nhất cho sức khỏe. Ngoài ra người ta còn tìm thấy các chất khác như epiafzelechin, gallate của nó, cũng như các catechin acetyl hóa.

- Nhóm chất flavanol, chiếm khoảng 1-2% chất khô và gồm các chất: kaempferol và các dẫn xuất glucozit của nó; quercetin và các dẫn xuất glucozit của nó; myricetin và các dẫn xuất glucozit của nó. Các flavanol ít bị biến đổi trong quá trình lên men. Chúng là các thành phần trong chè có lợi cho sức khỏe mà không có độc tính.

- Các chất thuộc nhóm anthocyanidin và các glucozit của nó, bên cạnh các chất

anthocyanidin, trong lá chè còn thấy có nhóm chất leucoanthocyanidin và các dẫn xuất glucozit của chúng.

- Các nhóm chất polyphenol khác trong chè: trong thành phần tổ hợp của tanin chè còn có mặt của nhiều chất phenol thuộc nhóm acid phenolic như acid galic, metadigalic, ellagic, caffeic, clorogenic...

Đặc biệt trong chè sản phẩm, nhất là trong chè đen chứa các hợp chất polyphenol (tanin ngưng tụ) trong đó có chất teaflavin và teaflavingalat tạo màu vàng sáng, còn nhóm tearubigin tạo màu đỏ, các hợp chất bisflavanol không màu.

Về hàm lượng các hợp chất polyphenol trong lá chè, phụ thuộc vào giống chè, thời vụ thu hái, điều kiện canh tác, thổ nhưỡng và nhất là độ trưởng thành của lá chè (tuổi lá), v.v... mà thay đổi khác nhau, đồng thời phụ thuộc vào phương pháp chế biến chè mà hàm lượng của chúng trong chè thành phẩm cũng khác nhau.

Ví dụ, hàm lượng tanin trong nguyên liệu (búp một tôm 2,3 lá non) chiếm 20-30% chất khô, sau khi chế biến thành chè xanh hàm lượng của chúng giảm đi 1-2% chất khô hay khoảng 5-10% tổng lượng ban đầu, cũng nguyên liệu đó nếu đem chế biến thành chè đen thì lượng tanin trong sản phẩm giảm đi 30-50% hàm lượng ban đầu hay là 10-15% so với chất khô.

Enzyme là nhân tố quan trọng trong quá trình sinh trưởng và chế biến chè, đặc biệt trong chế biến chè đen. Enzyme có vai trò quyết định chiều hướng biến đổi các phản ứng sinh hóa trong giai đoạn làm héo, vò, lên men. Trong búp chè có 2 loại enzyme chủ yếu là:

- Nhóm enzyme thủy phân: amilase, protease, glucosidase, ...
- Nhóm enzyme oxy hóa - khử : peroxydase, polyphenoloxydase, ...

Enzyme peroxydase, polyphenoloxydase đóng vai trò quan trọng nhất và có tác dụng khác nhau trong quá trình lên men chè đen. Các enzyme này đều hoạt động mạnh ở 45°C, đến 70°C thì hoạt động yếu hẳn đi và ở nhiệt độ cao hơn sẽ bị vô hoạt hoàn toàn. Trong chế biến chè xanh, không cần tạo nên những biến đổi sinh hóa cho tanin, nên enzyme không có ích cho quá trình chế biến. Vì vậy ngay từ giai đoạn đầu của quá trình chế biến chè xanh người ta phải dùng nhiệt độ cao để vô hoạt enzyme bằng cách chần hoặc sao.

Thành phần hóa học của lá chè tươi được thể hiện ở bảng 5.8.

Bảng 5.8. Thành phần hóa học của lá chè tươi

<i>Thành phần</i>	<i>Hàm lượng (%)</i>
Nước	75÷80
Catechin:	
(-) Epigallocatechin gallate (EGCG)	8÷12
(-) Epicatechin gallate (ECG)	3÷6
(-) Epigalo catechin (EGC)	3÷6
(-) Epicatechin (EC)	1÷3
(+) Catechin (C)	1÷2
(+) Gallocatechin (GC)	3÷4
Caffein	3÷4

<i>Thành phần</i>	<i>Hàm lượng (%)</i>
Acid hữu cơ (citric, malic, oxalic,...)	0,5÷0,6
Đường (glucose, fructose, saccharose, raffinose, stachyose)	4÷5
Xơ (cellulose, hemicellulose, lignin)	4÷7
Protein và acid amin	14÷17
Lipid	3÷5
Khoáng	5÷6
Chất màu (carotenoid, chlorophyl)	0,5÷0,6
Enzyme	

2.3. Hợp chất polyphenol trong cacao

Cacao giàu các hợp chất polyphenol. Polyphenol chiếm khoảng 2% khối lượng của hạt cacao tươi chưa lên men, chúng chủ yếu được tìm thấy trong dịch và bột cacao. Hàm lượng polyphenol tổng số trong bột cacao, ước tính bằng thuốc thử Folin, là 5624mg/100g. Các polyphenol chính là flavanol, trong đó bao gồm monome (catechin) và polyme (proanthocyanidin). Acid phenolic, flavonol, một số stilbene, phenol đơn giản và isocoumarin cũng có mặt với số lượng nhỏ. Anthocyanins chỉ tìm thấy trong hạt tươi chưa qua chế biến. Proanthocyanidin là hợp chất polyphenol có nhiều nhất trong cacao. Chúng ảnh hưởng đến mùi vị của chocolate.

Hàm lượng polyphenol cao trong cacao thường được kết hợp với vị đắng và chát.

Nguồn gốc của hạt cacao cũng đóng một vai trò quan trọng trong sự thay đổi của hàm lượng polyphenol trong sản phẩm cacao.

Quá trình lên men hạt cacao có tác động lớn đến hàm lượng polyphenol, một số flavonoid bị mất đi, anthocyanin của hạt có màu tím chuyển sang màu nâu đặc trưng do tạo thành hợp chất quinonic. Khoảng 20% (theo khối lượng) polyphenol còn lại ở cuối quá trình lên men. Quá trình lên men và sấy khô càng dài thì lượng polyphenol mất đi càng nhiều. Hàm lượng polyphenol còn lại trong các sản phẩm cacao nhiều hay ít phụ thuộc vào điều kiện và quá trình chế biến hạt cacao thành các sản phẩm khác nhau.

3. CÁC TÍNH CHẤT CHUNG CỦA HỢP CHẤT POLYPHENOL

Các hợp chất polyphenol thực vật là những chất mang nhiều màu sắc khác nhau, một số chất không mang màu nhưng dễ bị oxy hóa bởi các enzyme oxy hóa hoặc dưới tác dụng của một số điều kiện thích hợp lại cho những hợp chất có màu sắc rất khác nhau tạo nên sự đặc trưng cho từng loại sản phẩm thực phẩm.

Nhóm hydroxyl trong hợp chất phenol có khả năng phản ứng cao. Tính chất vật lý, hóa học và các hoạt tính sinh học của các hợp chất phenol thay đổi phụ thuộc vào vị trí và số lượng của các nhóm hydroxyl có trong phân tử của các hợp chất phenol. Các polyphenol có nhóm hydroxyl ở vị trí metha (hai nhóm hydroxyl cách nhau một nguyên tử cacbon) có khả năng hình thành liên kết este với các chất khác nhưng rất trơ trong các phản ứng oxy hóa khử; trong khi đó các polyphenol có nhóm hydroxyl ở vị trí ortho (các nhóm hydroxyl được đính và nguyên tử cacbon cạnh nhau) có thể dễ dàng bị oxy hóa khi có sự tham gia của các enzyme oxy hóa khử (ví dụ như

polyphenoloxydase).

Các hợp chất polyphenol hòa tan nhanh trong các dung môi phân cực như nước, methanol, ethanol, aceton và etc. Một số các polyphenol liên kết với glucid tạo thành các glucosid dễ tan trong nước.

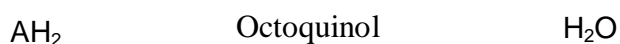
Polyphenol có chứa gốc pyrocatechin hoặc pyrogallic nên chúng có thể tham gia phản ứng oxy hóa khử, phản ứng cộng và phản ứng ngưng tụ.

3.1. Phản ứng oxy hóa khử

Dưới tác dụng của enzyme polyphenoloxydase các polyphenol bị oxy hóa để tạo thành các quinon. Sơ đồ phản ứng sau:

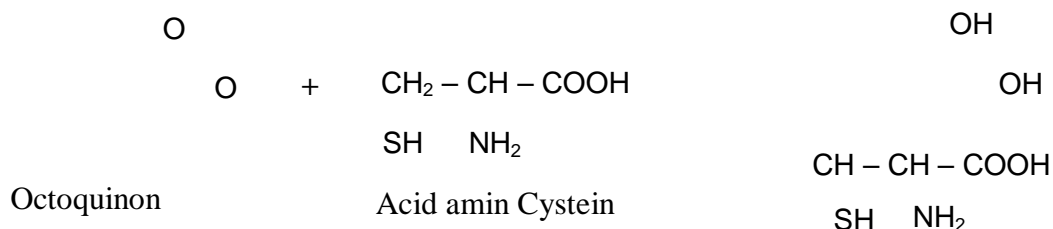


Bản chất các octoquinon cũng là những chất oxy hóa. Nếu có các chất khử như vitamin C, glucose chúng sẽ ngưng tụ với nhau và sẽ oxy hóa các chất đó, theo sơ đồ phản ứng.



3.2. Phản ứng cộng

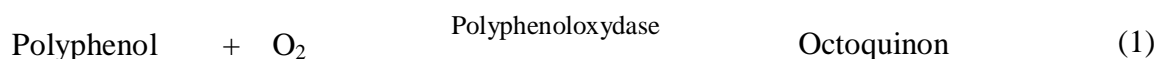
Khi có mặt các acid amin thì các octoquinon được tạo thành sẽ tiến hành phản ứng cộng hợp với acid amin.



Các sản phẩm được tạo thành của phản ứng cộng lại có thể bị oxy hóa tạo nên các octoquinon tương ứng.

3.3. Phản ứng ngưng tụ

Các octoquinon cũng dễ dàng ngưng tụ với nhau để tạo nên các sản phẩm có màu gọi là flobafen.



Trong điều kiện hô hấp bình thường thì phản ứng (1) và (2) chiếm ưu thế. Trái lại trong điều kiện sản xuất thì phản ứng (1) và (3) chiếm ưu thế.

4. CHỨC NĂNG CỦA CÁC POLYPHENOL TRONG THỰC PHẨM

Hợp chất polyphenol thực vật là những chất có khả năng chống oxy hóa mạnh do bản thân chúng rất dễ bị oxy hóa trong các điều kiện khác nhau. Hơn nữa, trong bản thân thực vật có chứa các enzyme có khả năng oxy hóa các hợp chất phenol thành các chất khác nhau. Chính đặc tính này làm cho các polyphenol thực vật có chức năng tạo màu, tạo mùi, tạo vị cho các sản phẩm thực phẩm chế biến từ nguyên liệu có nguồn gốc thực vật.

Trong quá trình chế biến thực phẩm, thành phần và hàm lượng các polyphenol bị biến đổi dưới tác dụng của nhiệt cũng như dưới tác dụng của enzyme oxy hoá khử. Các polyphenol tham gia vào các phản ứng tạo hương thơm, sự thay đổi vị chất, đắng thành các vị đặc trưng cho sản phẩm, tham gia các phản ứng tạo màu và đặc biệt là điều kiện và sự chuyển hoá các hợp chất polyphenol thành các chất màu đặc trưng cho các sản phẩm thực phẩm có nguồn gốc thực vật.

Ngoài ra, nhiều polyphenol có hoạt tính sinh tố PP, nghĩa là có khả năng làm tăng độ đàn hồi và tính thấm của vi ti huyết quản. Trong số đó, các catechin có hoạt tính vitamin PP cao hơn cả.

4.1. Sự tạo màu mới của hợp chất polyphenol

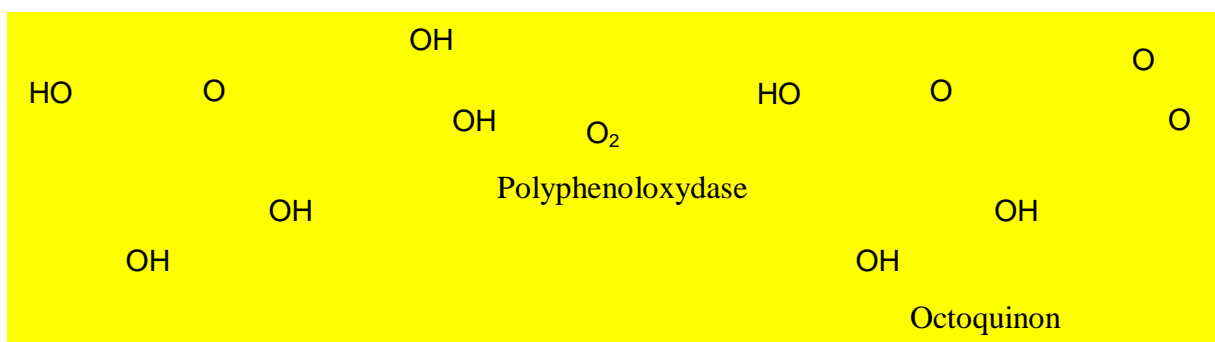
4.1.1. Cơ chế

a) Cơ chế của phản ứng tạo màu do oxy hóa khử các polyphenol

Phản ứng tạo màu mới do sự biến đổi các polyphenol có thể được khái quát như sau:

* Oxy hóa

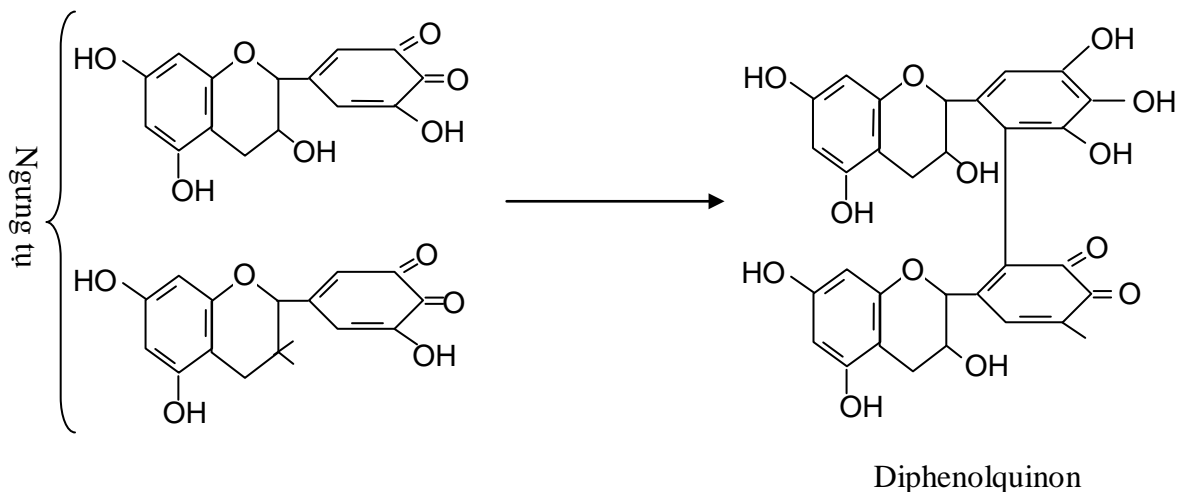
Hợp chất polyphenol thực vật dễ bị oxy hoá dưới sự tác động của các điều kiện khác nhau như: nhiệt độ bình thường trong không khí ẩm, nhiệt độ cao, môi trường kiềm tính, dưới tác dụng của enzyme oxy hoá với sự có mặt của oxy không khí hoặc có mặt các oxy nguyên tử được giải phóng ra từ các peroxyt. Sản phẩm oxy hoá đầu tiên của các polyphenol đều là các chất octoquinon tương ứng.



* Ngưng tụ tạo thành dime

Các octoquinon tạo thành là những chất rất hoạt động, chúng có thể gây ra hàng loạt các phản ứng quan trọng hoặc là tự ngưng tụ với nhau để tạo thành các sản phẩm có màu và không có màu, tan và không tan trong nước hoặc kết hợp với các protein để tạo thành các chất kết tủa có màu hoặc không màu, chúng còn có khả năng phân giải nhiều hợp chất hữu cơ khác nhau có mặt trong hệ thống phản ứng.

Theo Robert các octoquinon dễ dàng ngưng tụ tạo thành diphenolquinon.

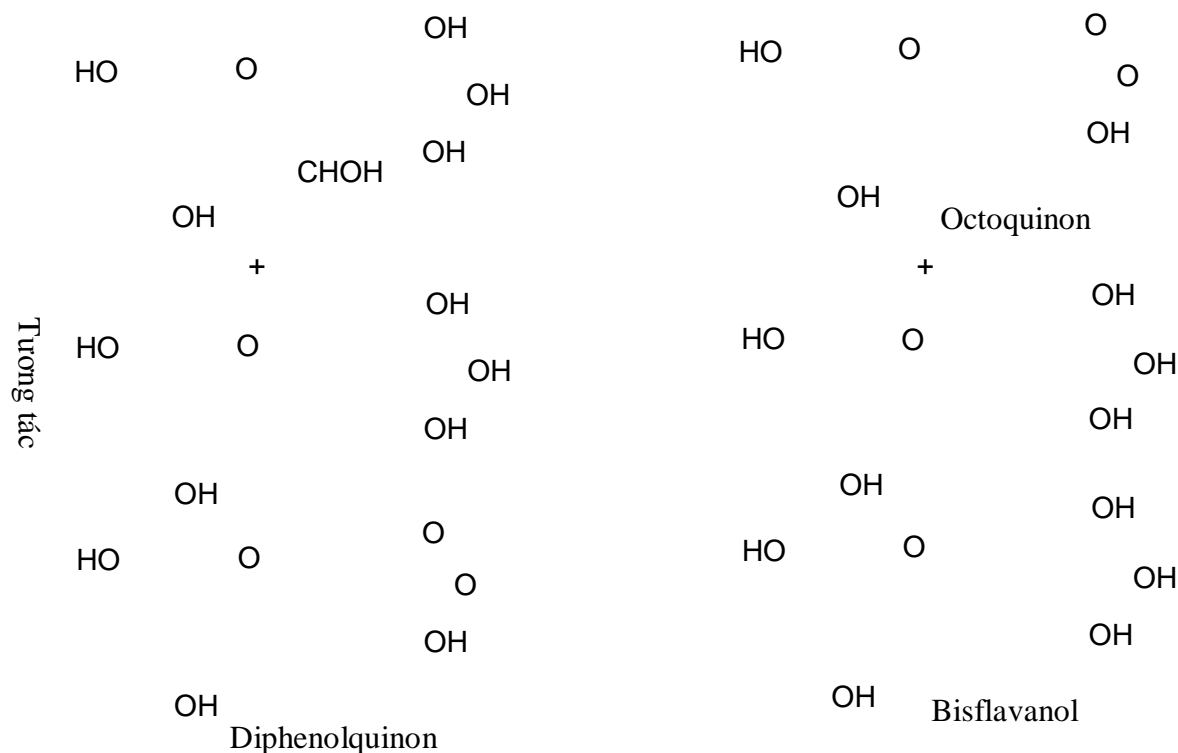


Các dime thường vẫn giữ hoạt tính sinh tố PP của monome ban đầu. Các dime thường có màu, chẳng hạn nếu xuất phát từ catechin thì dime tạo được sẽ có vị chát nhẹ và màu đỏ tươi.

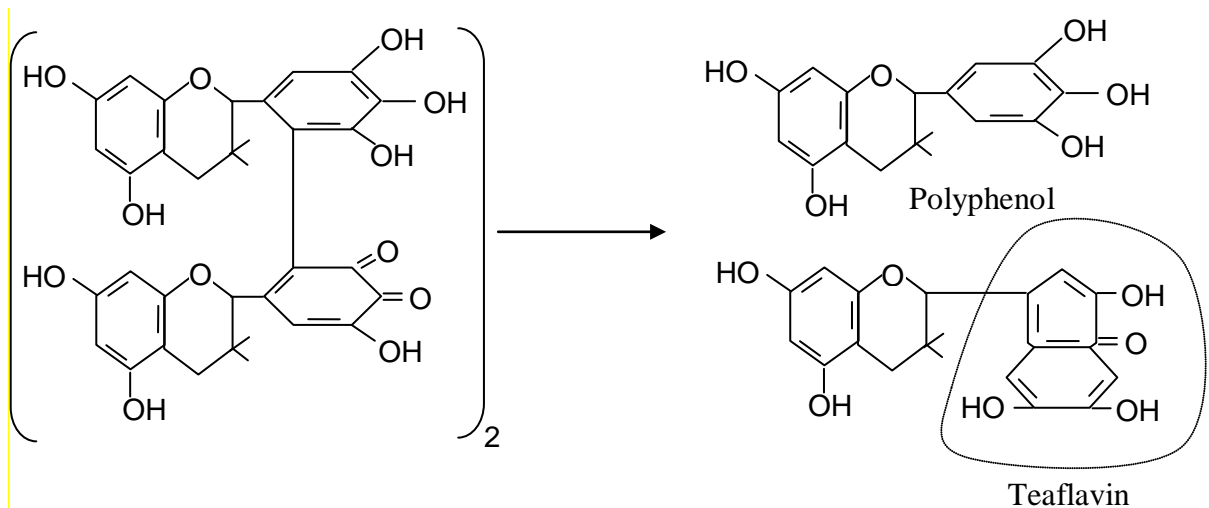
** Sự tạo thành bisflavanol và teaflavin*

Diphenolquinon tạo thành tiếp tục tham gia hai phản ứng theo hai hướng khác nhau để tạo ra bisflavanol không màu hoặc teaflavin có màu vàng sáng.

Khi phân tử diphenolquinon tương tác với một phân tử polyphenol thì phân tử diphenolquinon sẽ bị khử tạo thành bisflavanol.



Hai phân tử diphenolquinon cũng có thể tương tác với nhau qua phản ứng oxy hóa khử để tạo thành teaflavin và polyphenol.



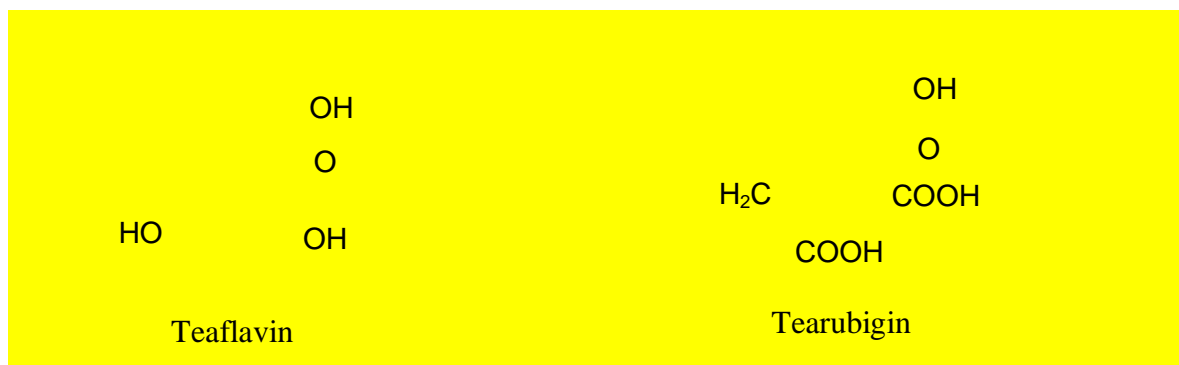
Phần trong vòng chấm gọi là chất tạo thành màu benzotropolon. Theo Roberts, nếu oxy hóa đồng thời epigallocatechin và epigallocatechingalat đều dẫn tới tạo nên teaflavin. Còn nếu chỉ oxy hóa một mình epigallocatechingalat thì chỉ tạo nên teaflavingalat.

** Phản ứng tạo thành tearubigin*

Theo Roberts thì tearubigin là sản phẩm chuyển hóa oxy hóa của teaflavin và bisflavanol.

Tearubigin là hợp chất có tính acid do có nhóm carboxyl được tạo nên khi mở vòng pirogallol trong gốc benzotropolon của teaflavin. Theo Roberts, để tạo nên được tearubigin trong môi trường phản ứng bắt buộc phải có mặt của catechin có nhân pirocatechin.

Sự oxy hóa teaflavin thành tearubigin xảy ra như sau:



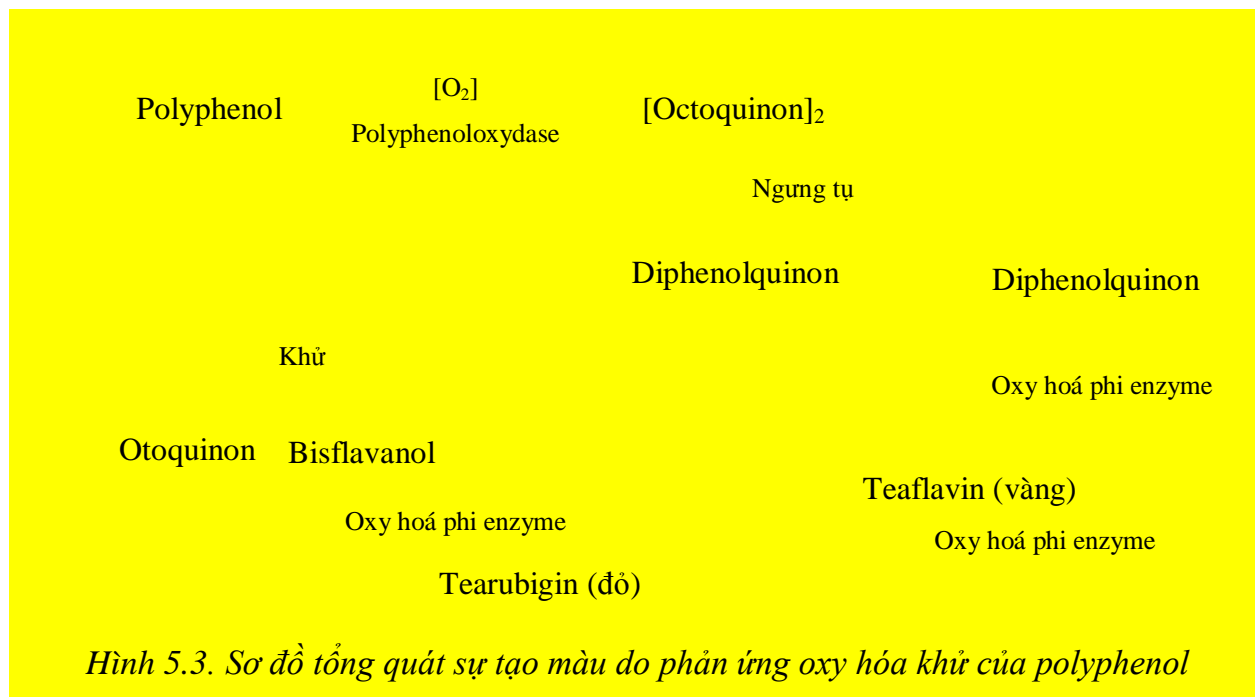
Vì tearubigin là sản phẩm oxy hóa của teaflavin và bisflavanol, cho nên tearubigin không phải là một đơn chất mà là một hỗn hợp các chất có màu đỏ, chúng tồn tại ở hai dạng: dạng tự do hay dạng acid và dạng muối. Tearubigin ở trạng thái tự do có màu hồng nhạt. Khi dính với Na có màu nâu nhạt, với K và Ca có màu đỏ tươi.

Có thể tóm tắt sơ đồ tổng quát về sự tạo màu do phản ứng oxy hóa khử enzyme và phi enzyme của polyphenol theo sơ đồ ở hình 5.3.

Như vậy quá trình tạo màu do sự oxy hóa các polyphenol là quá trình có enzyme và không có enzyme. Giai đoạn đầu là quá trình enzyme còn giai đoạn sau là quá trình phi enzyme.

Các biện pháp kỹ thuật tương ứng trong sản xuất đồ hộp rau quả hay trong sản

xuất chè đều nhằm mục đích tăng cường hay kìm hãm hoạt động của enzyme polyphenoloxydase. Chẳng hạn, biện pháp chần (blanch) trong quy trình sản xuất các mặt hàng về quả là nhằm mục đích vô hoạt toàn bộ enzyme polyphenoloxydase để bảo vệ màu sắc tự nhiên của thành phẩm. Biện pháp hấp trong quy trình sản xuất chè xanh cũng là làm vô hoạt toàn bộ enzyme polyphenoloxydase, giữ lại toàn bộ lượng tanin (polyphenol) có trong lá chè. Ngược lại trong sản xuất chè đen và chè đỏ người ta lại tạo ra điều kiện thuận lợi như vò chè trước khi cho lên men... để enzyme này hoạt động đến mức tối đa, nghĩa là để cho phản ứng tạo màu tiến hành đến cùng.



b) Cơ chế của phản ứng tạo màu do phản ứng quinonamin

Các sản phẩm có màu mới không những do phản ứng oxy hóa và ngưng tụ các polyphenol mà còn do phản ứng ngưng tụ octoquinon và acid amin. Do đó người ta thường gọi là phản ứng polyphenolamin hay là phản ứng quinonamin. Phản ứng ngưng tụ quinon và acid amin có thể xảy ra theo 2 giai đoạn:

** Giai đoạn 1*

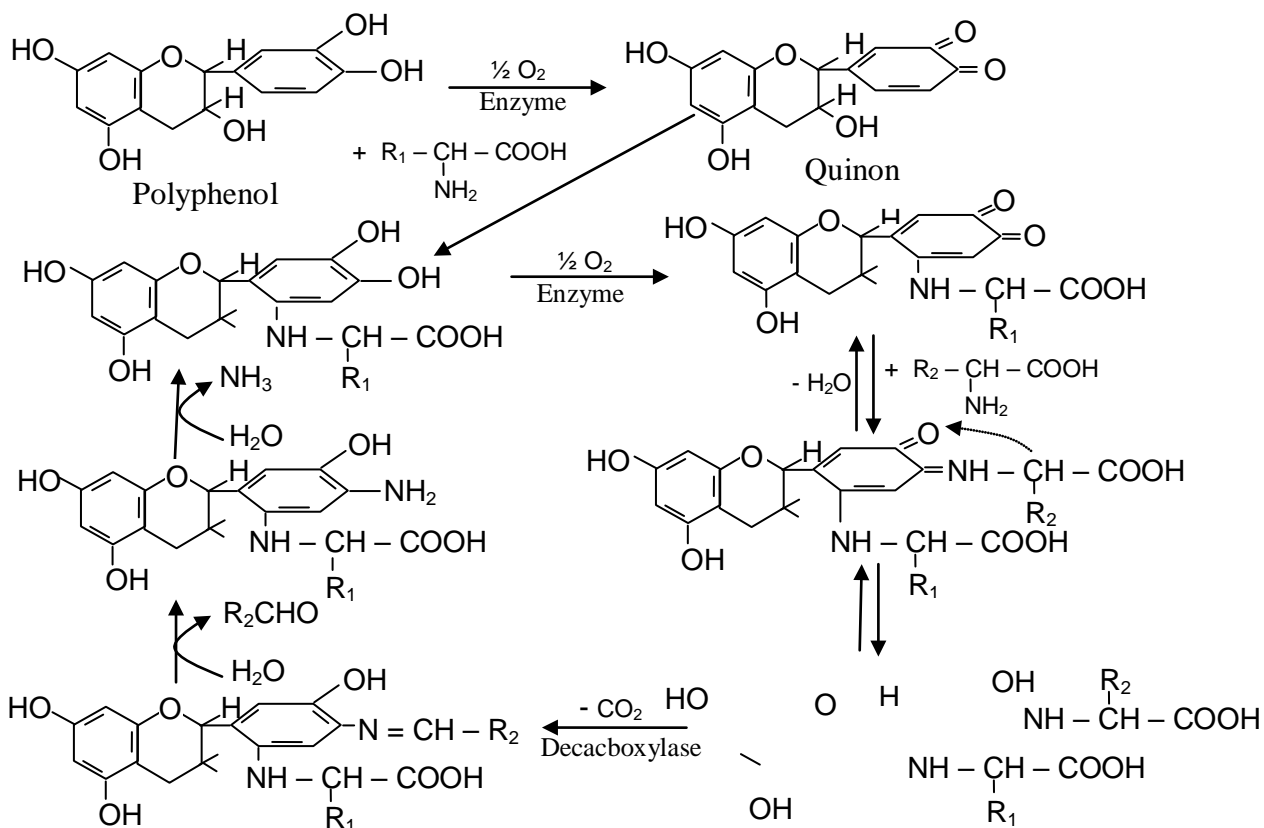
Các octodiphenol bị oxy hóa dưới tác dụng của polyphenoloxydase và sự có mặt oxy tạo thành parahydroxyoctobenzoquinon.

** Giai đoạn 2*

Parahydroxyoctobenzoquinon tiếp tục ngưng tụ với acid amin tạo thành polyphenolamin. Sau đó các chất trung gian này biến đổi tiếp tục, kết quả tạo thành các aldehyt có gốc R của acid amin có mùi thơm và các sản phẩm quinonamin ngưng tụ cho màu từ vàng da cam đến đỏ tùy theo acid tham gia.

Sơ đồ tổng quát của phản ứng quinonamin được trình bày trên hình 5.4.

Nhiều thí nghiệm đã chứng tỏ rằng màu đỏ tạo thành một cách mạnh mẽ chỉ khi hợp chất azot (N) tham gia và phức có chứa amin bậc II (prolin). Hợp chất có nhóm enzyme bậc I, thì phức tạo thành có màu đỏ da cam. Các quinon cũng có thể tác dụng với polypeptide và protein để tạo thành chất có màu, ví dụ như màu nâu của lá thuốc lá khi sấy.



Hình 5.4. Sơ đồ phản ứng quinonamin

4.1.2. Sự tạo màu

Phản ứng tạo màu do oxy hóa các polyphenol có enzyme và không có enzyme tham dự tạo thành các chất màu. Khả năng tạo màu mạnh hay yếu phụ thuộc vào cấu trúc của phenol cũng như vào nguồn enzyme xúc tác phản ứng oxy hóa này.

Tùy thuộc vào tính chất công nghệ và sản phẩm màu có khả năng tạo thành mà người ta có thể dùng các biện pháp ngăn cản sự tạo màu hoặc tạo điều kiện để tạo ra các chất màu khác nhau đặc trưng cho các sản phẩm thực phẩm.

a) Các enzyme xúc tác phản ứng oxy hóa polyphenol

Trong nguyên liệu thực vật tươi chứa các enzyme oxy hoá khác nhau và chúng tạo ra sự chuyển hoá các hợp chất phenol cũng khác nhau. Người ta thường chú ý đến vai trò của các enzyme catalase, peroxydase và polyphenoloxydase.

- Catalase: thường có mặt trong nguyên liệu thực vật ở cả 2 trạng thái tự do và liên kết, cả 2 dạng này của catalase đều rất hoạt động khi tiếp xúc với cơ chất. Tuy nhiên, catalase không trực tiếp tham gia vào sự oxy hoá các hợp chất phenol, chúng có khả năng phân giải mạnh H_2O_2 trong các tế bào thực vật để giải phóng oxy góp phần thúc đẩy sự oxy hoá các hợp chất phenol dưới tác dụng của enzyme peroxydase và cả của enzyme polyphenoloxydase.

- Polyphenoloxydase: xúc tác cho sự oxy hoá ngưng tụ các hợp chất phenol với sự tham gia của oxy phân tử từ không khí. Trong thực vật, polyphenoloxydase tồn tại ở cả 2 dạng tự do và liên kết rất hoạt động, trong đó chủ yếu ở dạng liên kết. Do đó, muốn phát huy tác dụng của nó phải phá vỡ các tế bào để enzyme này tiếp xúc tốt với

cơ chất, đồng thời để oxy của không khí xâm nhập sâu vào trong dịch chiết tế bào. Polyphenoloxidase có ý nghĩa đặc biệt quan trọng trong quá trình lên men chè đen để tạo ra các màu sắc đặc trưng cho sản phẩm. Trong lá chè tươi, enzyme này hầu như tồn tại ở dạng liên kết: trong lá chè non chiếm trên 80%, trong lá chè già khoảng 100%.

- Peroxydase: xúc tác cho sự oxy hoá ngưng tụ các hợp chất phenol thực vật nhưng không sử dụng trực tiếp được oxy phân tử của không khí mà phải dựa vào sự phân giải H_2O_2 để sử dụng oxy nguyên tử sơ sinh. Enzyme này cũng tồn tại ở cả 2 trạng thái trong tế bào thực vật. Ví dụ, ở lá chè non, trạng thái tự do của nó chiếm khoảng 50%, nhưng trong lá chè già chỉ còn lại khoảng 20%

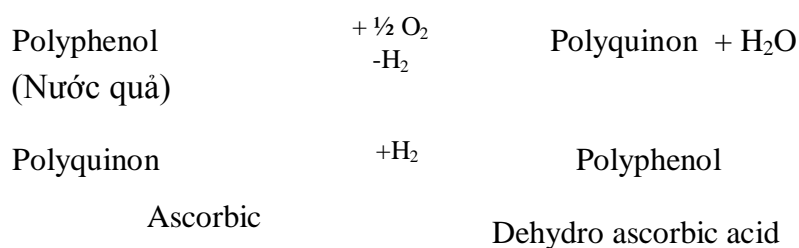
Hai enzyme polyphenoloxidase và peroxydase tuy cùng xúc tác quá trình oxy hoá ngưng tụ của các hợp chất phenol thực vật, nhưng chúng có chức năng khác nhau trong sự chuyển hoá các hợp chất đó cả về mức độ ngưng tụ và đặc tính của các sản phẩm ngưng tụ.

b) Sự tạo màu và biện pháp ngăn cản sự tạo màu

Tế bào thực vật chứa nhiều hợp chất phenol, dưới tác động của các enzyme (polyphenoloxidase, peroxydase) và có mặt của oxy, các hợp chất phenol thực vật bị oxy hoá dễ dàng thành các octoquinon như đã nêu trên; chất sản phẩm oxy hoá trung gian này rất hoạt động và luôn có xu hướng thực hiện quá trình ngưng tụ với nhau để tạo thành các chất màu tương ứng. Hiện tượng này có phổ biến trong quá trình chế biến, gia công kỹ thuật (gọt vỏ, cắt, mài, nghiền, đập, vò cơ học, chà...) và bảo quản các sản phẩm thực phẩm có chứa các hợp chất phenol. Đây là nguyên nhân làm mất màu tự nhiên của các loại nước ép quả, rau khô và làm tối màu nước pha của các loại chè bảo quản lâu ở nơi không thuận lợi.

Tuy nhiên khi có mặt acid ascorbic (vitamin C) hoặc các chất khử hoạt động khác, các sản phẩm trung gian kiểu quinon có thể làm tăng phản ứng nghịch, do đó sẽ kìm hãm sự làm thâm màu các bán sản phẩm.

Vitamin C có khả năng oxy hóa nhường H_2 cho các polyquinon và peroxyd, nên vitamin C có vai trò chống sự thâm màu của nước quả và bảo vệ vitamin A.



Các polyquinon là những chất tiền sắc tố, chúng có thể ngưng tụ tạo thành màu sắc thâm nâu, đen... Khi môi trường có vitamin C, các polyquinon được chuyển về polyphenol. Sau đó các phân tử dehydro ascorbic acid được chuyển về dạng ascorbic bởi glutation.

Như vậy mối liên quan tương hỗ và cân bằng động giữa các hợp chất polyphenol khác nhau, hoạt độ enzyme, sự có mặt của oxy và các chất khử linh động... là những nhân tố quan trọng để bảo quản màu sắc của quả và rau trong khi chế biến.

Các phản ứng tạo các chất màu không mong muốn thường xảy ra trong quá trình chế biến rau quả như dopaquinon trong khoai tây, dopamin trong chuối là các sản

phẩm tạo thành do quá trình oxy hóa các hợp chất phenol có trong chúng vốn là nguyên nhân làm cho các sản phẩm này bị sẫm màu. Acid clorogenic có trong táo, khoai tây và lê là chất có khả năng tạo ra chất màu xanh đen khi phản ứng với sắt; người ta có thể dùng các chất tạo phức được với sắt như phosphat để ngăn cản phản ứng tạo chất màu này.

Để kiểm soát hoặc ngăn ngừa phản ứng sẫm màu hóa nâu do enzyme xúc tác có thể thực hiện theo ba cách: ức chế sự hoạt động của enzyme polyphenoloxylase, ngăn cản sự tạo thành các hợp chất quinon và hạn chế sự có mặt của oxy.

- Ức chế sự hoạt động của enzyme polyphenoloxylase

Các polyphenoloxylase là các metalloenzyme có chứa khoảng 0,2% đồng, hoạt động như một coenzyme. Chúng hoạt động ở khoảng pH từ 5 đến 7. Để ức chế các enzyme này có thể thực hiện bằng cách acid hóa môi trường, xử lý nhiệt hoặc sử dụng các chất phụ gia.

Thông thường, người ta có thể giảm pH môi trường xuống 3 (dùng acid citric...) hoặc xử lý ở nhiệt độ 70÷90°C (cần, thanh trùng...) trong thời gian ngắn đủ để vô hoạt một phần hoặc toàn bộ enzyme. Cũng có thể sử dụng các chất phụ gia để hạn chế sự hoạt động của enzyme, những phụ gia chủ yếu là hợp chất làm mất sự ổn định các ion Cu^{2+} của polyphenoloxylase như NaCl, CaCl_2 hoặc sử dụng các chất ức chế cạnh tranh như các acid hữu cơ vòng thơm: acid benzoic và acid cinnamic. Sulfit cũng là chất ức chế mạnh enzyme hóa nâu, tuy nhiên việc sử dụng sulfit phải tuân thủ theo liều lượng qui định.

Ngoài ra, việc tránh làm giập các loại rau quả gây tổn hại các mô, để enzyme không có điều kiện tiếp xúc với cơ chất tạo màu cũng là biện pháp thường được dùng trong chế biến rau quả.

- Ngăn cản sự tạo thành các hợp chất quinon

Có thể sử dụng các hợp chất phản ứng với các quinon như: acid ascorbic, cystein, sulfite... các chất này làm giảm các quinon và phenol do đó làm chậm phản ứng hóa nâu. Trong chế biến nước quả hoặc quả cắt lát người ta hay cho vào một ít vitamin C để ngăn cản sự sẫm màu.

- Hạn chế sự có mặt của oxy

Enzyme hóa nâu cần có oxy để thực hiện phản ứng oxy hóa. Vì vậy có thể giảm phản ứng tạo màu do enzyme bằng cách duy trì thực phẩm trong môi trường không có hoặc rất nghèo oxy. Việc tạo nên lớp phủ bề mặt hoặc chất đông thực phẩm đôi khi cũng có ích để làm chậm sự hóa nâu do enzyme. Nhúng ngập quả sau khi cắt lát hoặc sau khi gọt vỏ vào trong dung dịch muối nhạt, dung dịch saccarose hoặc glucose để hạn chế oxy xâm nhập vào quả.

Đối với các phản ứng sẫm màu có sự tham gia của các chất xúc tác kim loại thường người ta dùng các chất có khả năng tạo phức với kim loại để loại bỏ khả năng xúc tác của các kim loại này, nhờ đó ngăn cản được phản ứng tạo chất màu.

c) Phản ứng tạo màu của các sản phẩm cacao, chè

Một số phản ứng tạo chất màu là tiền đề để tạo nhiều loại sản phẩm khác nhau như tạo màu cho chocolate, cho sản phẩm chè.

Trong chế biến chocolate, anthocyanins trong hạt cacao tạo nên màu tím của hạt

chưa lên men; trong quá trình lên men và sấy, anthocyanin bị thủy phân cho ra cyanidin và hai đường khử là những chất không màu, sau đó tiếp tục bị oxy hóa chuyển thành hợp chất quinonic tạo nên màu nâu đặc trưng cho hạt cacao.

Trong công nghệ sản xuất chè, người ta dùng biện pháp kỹ thuật để điều khiển các phản ứng oxy hóa – khử và từ đó thu được sản phẩm chè có màu sắc khác nhau trên cùng một nguyên liệu chè.

Sơ đồ công nghệ sản xuất các loại chè xanh, chè đen, chè đỏ, chè vàng được thể hiện ở hình 5.5.

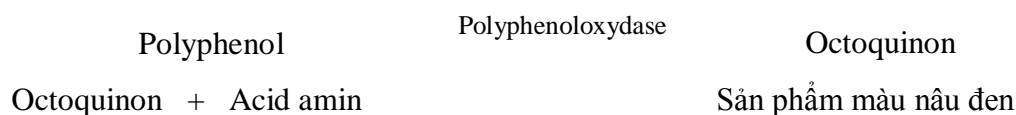
Nguyên liệu	Nguyên liệu	Nguyên liệu	Nguyên liệu
Diệt enzyme	Làm héo	Làm héo	Làm héo (vò sơ bộ)
Vò	Vò nghiền	Diệt enzyme	Lên men
Làm khô	Lên men (ủ)	Vò	Diệt enzyme
Phân loại	Sấy khô	Sấy khô sơ bộ	Vò lần 2
Sản phẩm chè xanh	Phân loại	Ủ nóng	Sấy khô
	Sản phẩm chè đen	Sấy khô	Ủ nóng
		Ủ nóng	Phân loại
		Phân loại	Sản phẩm chè đỏ
		Sản phẩm chè vàng	

Hình 5.5. Sơ đồ công nghệ sản xuất các loại chè

Trong lá chè chứa nhiều hệ enzyme polyphenoloxydase, các enzyme này xúc tiến cho việc hình thành các octoquinon từ các polyphenol.

Các octoquinon hình thành là yếu tố mở đầu cho các phản ứng oxy hóa khử tiếp theo để tạo ra màu sắc và hương vị của chè khác nhau tùy theo điều kiện kỹ thuật của từng công nghệ.

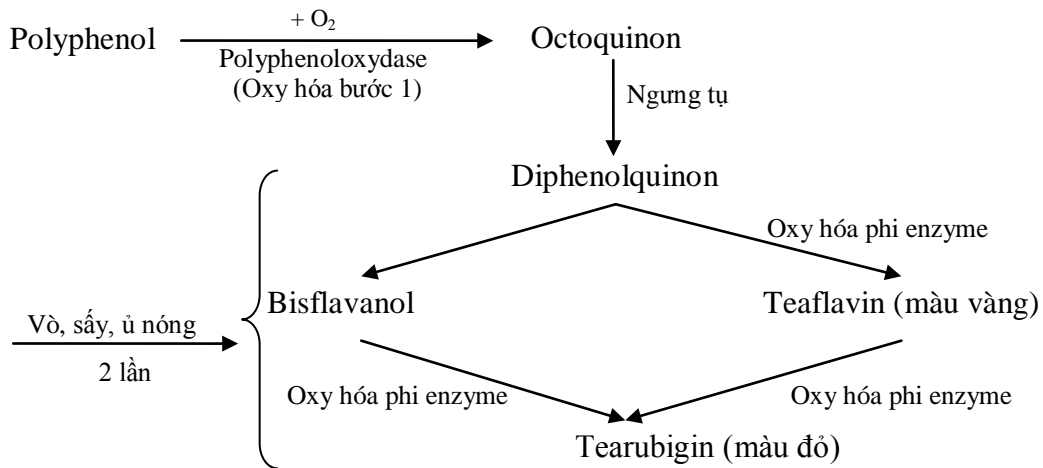
Cơ chế tổng quát của phản ứng oxy hóa khử trong sản xuất chè đen như sau:



Quá trình tạo màu cho chè đen chủ yếu do L-epigallocatechin (EGC) và L-epigallocatechingalat (EGCG) bị oxy hóa dưới tác dụng của enzyme polyphenoloxydase tạo ra các chất màu vàng (teaflavin và teaflavingalat).

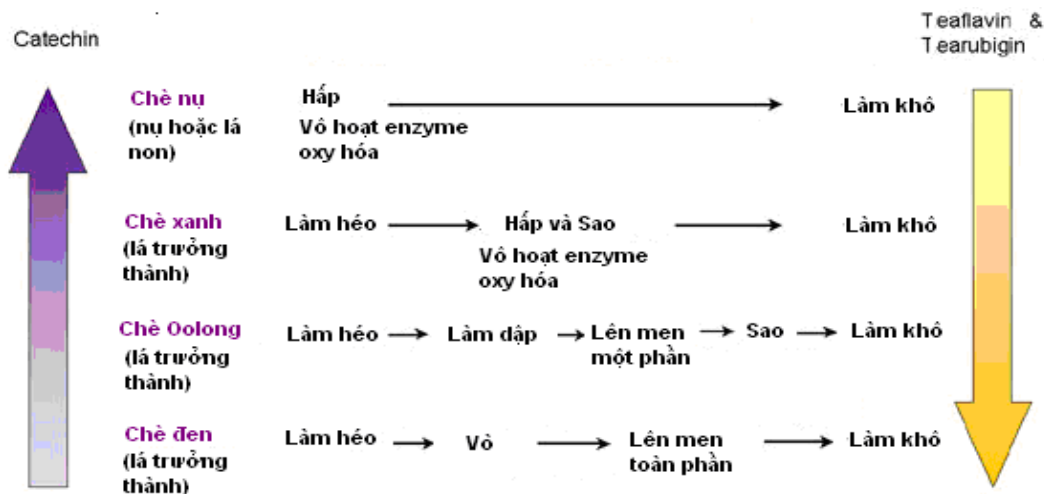
Cơ chế tạo màu vàng teaflavin trong chè đen được thể hiện ở hình 5.6.

- Phản ứng oxy hóa khử diễn ra trong sản xuất chè đỏ thể hiện ở hình 5.8.



Hình 5.8. Cơ chế tạo màu trong sản xuất chè đỏ

Tỉ lệ hàm lượng teaflavin/tearubigin liên quan nhiều đến màu sắc nước chè và phương pháp lên men chè. Hàm lượng teaflavin và tearubigin tạo ra trong các loại chè là khác nhau được thể hiện ở hình 5.9.



Hình 5.9. Ảnh hưởng của quá trình chế biến đến hàm lượng polyphenol chè

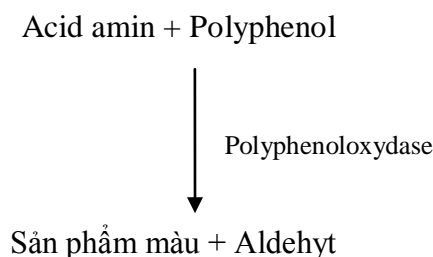
4.2. Sự tạo mùi mới của hợp chất polyphenol

4.2.1. Phản ứng tạo chất thơm với acid amin

Trong quá trình chế biến thực phẩm có nguồn gốc thực vật, dưới tác dụng của nhiệt độ cao ở các giai đoạn sao, nướng, sấy hoặc chưng cất... đặc biệt dưới tác dụng của enzyme oxy hoá ở các giai đoạn lên men, các hợp chất phenol đều bị oxy hoá và chuyển thành các octoquinon tương ứng. Trong trường hợp này, nếu trong hệ thống phản ứng có mặt các acid amin, các octoquinon sẽ thực hiện phản ứng cộng với các acid amin đó. Sau đó, các sản phẩm của phản ứng cộng, một lần nữa, lại bị oxy hoá thành các octoquinon tương ứng. Chính dạng octoquinon này tiếp tục tác dụng với những acid amin còn lại để tiến hành các quá trình deamin hoá, khử CO_2 và giải phóng ra các aldehyt bay hơi có mùi thơm tương ứng.

Ví dụ: Khi phản ứng với acid amin phenylalanin cho mùi thơm của hoa hồng hoặc mật ong, với leucin cho mùi thơm dễ chịu của hoa tươi.

Phản ứng quinonamin chính là nguồn tạo ra các aldehyt.



Trong sản xuất chè, phản ứng quinonamin xảy ra rất mạnh, ngay cả khi vò dập chè, không cần gia nhiệt bởi vì enzyme polyphenoloxydase hoạt động mạnh trong môi trường giàu polyphenol, acid amin.

Trong thực tế khi chế biến nhiệt chè, người ta nhận thấy trong các bán thành phẩm chè chưa được lên men hàm lượng các acid amin như alanin, phenylalanin, valin, leucin, isoleucin bị giảm đi; trong khi đó hàm lượng các aldehyt: acetaldehyt, phenylaxetaldehyt, aldehyt butyric và aldehyt valerianic tăng lên một cách tương ứng. Trong điều kiện không gia nhiệt, nhưng có sự xúc tác của enzyme oxy hoá, phản ứng này cũng xảy ra một cách dễ dàng. Đó là trường hợp khi lên men các lá chè đã qua giai đoạn vò.

Trong sản xuất chè thì phản ứng giữa hợp chất phenol và acid amin khi có sự xúc tác của enzyme oxy hoá hay trong điều kiện nhiệt độ cao là đặc biệt quan trọng. Người ta thấy rằng mùi thơm có thể được tân tạo nên ở trong giai đoạn làm héo và ủ (lên men). Nhưng mùi thơm đặc trưng của các sản phẩm chè thì được tân tạo ở trong giai đoạn sấy. Chẳng hạn, trong sản phẩm chè người ta đã tìm thấy 34 cấu tử thơm khác nhau trong đó có aldehyt phenylaxetic, aldehyt izovalerianic, aldehyt geraniol, rượu benzylic...

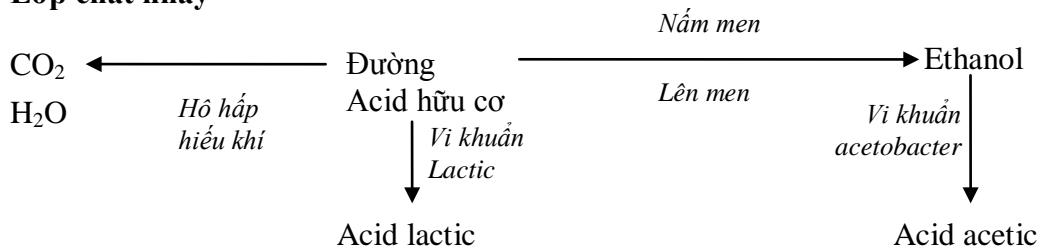
4.2.2. Các phản ứng tạo chất thơm khác

Khi đốt gỗ có chứa các hợp chất phenol (nhiệt phân lignin) để thực hiện quá trình xông khói, hơi phenol sẽ xâm nhập vào thịt, cá tạo hương thơm cho các sản phẩm thịt, cá xông khói.

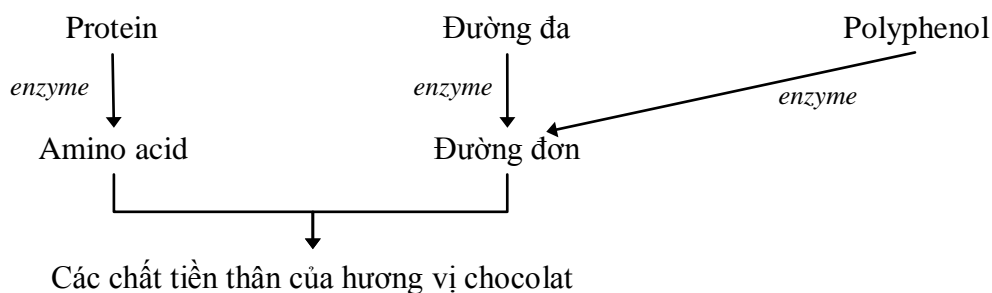
Trong quá trình chế biến cacao, sự lên men của lớp cơm nhầy tạo môi trường thuận lợi cho vi khuẩn lactic, vi khuẩn acetic phân giải các chất tạo thành acid acetic và acid lactic, các acid này khuếch tán vào nội nhũ gây hiện tượng vỡ các thành tế bào.

Trong nội nhũ hạt có 2 loại tế bào chính là tế bào chứa các sắc tố polyphenol (tế bào màu tím) và tế bào chứa lipid và protein (tế bào trắng), khi thành các tế bào bị phá vỡ thì các hợp chất bên trong (anthocyanin, flavanol, phenol và các protein dự trữ) có điều kiện tiếp xúc với nhau, trong quá trình lên men dưới tác dụng của enzyme (protease, polyphenoloxydase) xảy ra các phản ứng sinh hóa giữa đường khử, acid amin và hợp chất polyphenol tạo nên hương vị đặc trưng của chocolate thông qua các phản ứng Maillard, phản ứng este hóa, phản ứng oxy hóa... Ngoài ra, hợp chất polyphenol trong hạt còn chịu những biến đổi hóa học khác làm giảm vị đắng và chất cho sản phẩm sau này. Hương vị chocolate được hình thành qua hai giai đoạn: lên men tạo thành chất tiền hương vị chocolate và sau đó qua quá trình rang tạo hương vị chocolate. Quá trình biến đổi sinh hóa tạo hương vị cho chocolate được thể hiện ở hình 5.10.

Lớp chất nhầy

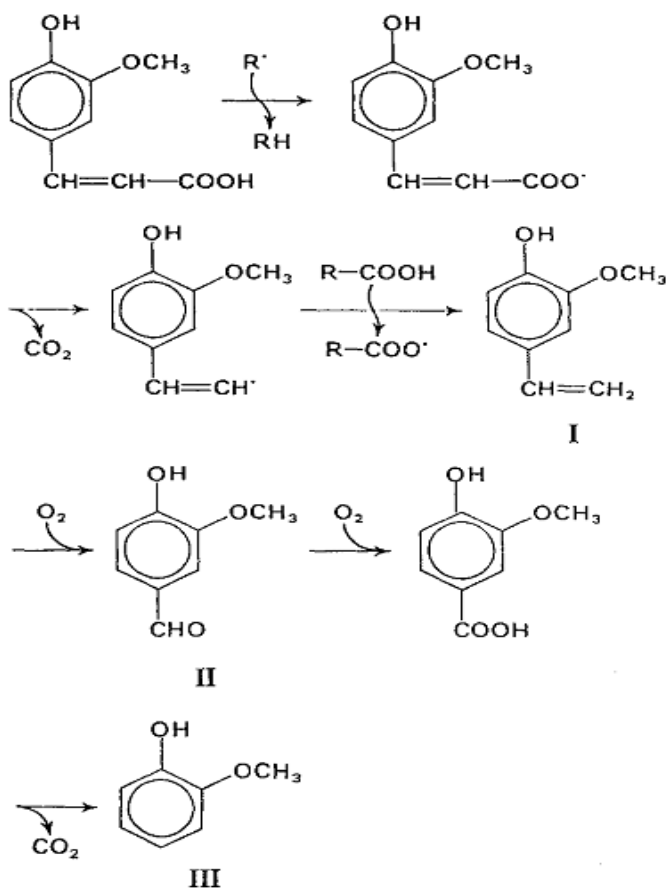


Nội nhũ



Hình 5.10. Biến đổi sinh hóa tạo hương vị cho chocolate

Trong quá trình rang cà phê hoặc sấy malt, dưới tác dụng của nhiệt, acid ferulic bị phân hủy tạo ra các hợp chất thơm như 4-vinyl guaiacol, vanillin và guaiacol (hình 5.11). Trong thanh trùng nước cam p-vinyl-guaiacol cũng có thể được hình thành từ acid ferulic tạo ra vị ôi khi đạt nồng độ 1mg/kg.



4-Vinyl-guaiacol (I); vanillin (II); guaiacol (III) (Theo Tressl, 1976)

Hình 5.11. Sự phân hủy acid ferulic dưới tác dụng của nhiệt tạo các chất thơm

CÂU HỎI ÔN TẬP

1. Trong quá trình chế biến một số thực phẩm có nguồn gốc thực vật (có chứa hợp chất phenol) có thể tạo ra sản phẩm có mùi thơm đặc trưng là do nguyên nhân gì ?
2. Để ngăn cản sự oxy hóa các hợp chất phenol tạo các hợp chất màu cần có những biện pháp gì ?
3. Phản ứng tạo chất màu từ hợp chất phenol thực vật được tạo ra như thế nào? những lợi ích và hạn chế của chúng trong quá trình chế biến thực phẩm.
4. Vì sao sản phẩm chè có thể được chế biến thành nhiều loại với màu sắc khác nhau?
5. Các enzyme oxy hóa các hợp chất phenol gồm những enzyme nào? Tác dụng của chúng ra sao trong sự tạo màu sắc và hương thơm cho các sản phẩm thực phẩm có chứa hợp chất phenol?
6. Hợp chất phenol có tác dụng ra sao trong quá trình sản xuất rượu vang quả ?

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A.K.Namethicov, Nguyễn Văn Thoa, Lưu Duẩn và các công sự dịch, Lê Văn Nhung hiệu đính (1977), *Hóa học trong công nghiệp thực phẩm*, NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
- [2]. Đái Duy Ban (2008), *Các hợp chất thiên nhiên có hoạt tính sinh học phòng chống một số bệnh cho người và vật nuôi*, NXB Khoa học tự nhiên và công nghệ.
- [3]. GS.TS Nguyễn Văn Đán, DS. Ngô Ngọc Khuyên (1999), *Hợp chất thiên nhiên dùng làm thuốc*, NXB Y học, Hà Nội.
- [4].GS. Nguyễn Văn Đán, DS. Nguyễn Việt Tựu (1985), *Phương pháp nghiên cứu hóa học cây thuốc*, NXB Y học, chi nhánh TP. Hồ Chí Minh.
- [5]. PGS.TS. Trần Thị Luyến (2006), *Các phản ứng cơ bản và biến đổi của thực phẩm trong quá trình công nghệ*, NXB Nông nghiệp, chi nhánh TP. Hồ Chí Minh.
- [6]. Lê Ngọc Tú (Chủ biên) (2001), *Hoá học thực phẩm*, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
- [7]. Lê Ngọc Tú (Chủ biên) (2004), *Hoá sinh học công nghiệp*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [8]. Tuyết Lan (2011), *Các flavonoid từ lá chè xanh mang lại nhiều lợi ích cho sức khỏe con người*, Viện Khoa học và công nghệ Việt Nam.
- [9]. H.D. Belitz. W. Grosch P. Schieberle, (2009), *Food chemistry*, Springer; 4th ed. Edition.
- [10]. Ellen McCrady (1991), *The Nature of lignin*, Alkaline paper advocate, volume 4, number 4.
- [11]. Bộ môn dược liệu (2012), *Dược liệu học*, <http://www.duoclieu.org/2012/01/muc-luc-duoc-lieu-hoc.html>, truy cập 03/05/2012
- [12]. Azaquar (2011), *Food chemicals changes*, <http://www.azaquar.com/en/doc/food-chemicals-changes>, 03/05/2012.
- [13]. Jane Higdon, PhD. LPI Research Associate (2002), *Tea and Chronic Disease Prevention*, <http://lpi.oregonstate.edu/f-w02/tea.html>, truy cập 03/06/2012.
- [14]. Naturlife (2009), Flavonoids, http://www.naturlife.hu/?page_id=25&lang=en, truy cập 03/05/2012.
- [15]. Similja Lambert, Mars, Inc. (2012), *Cocoa fermentation-general aspects*, http://www.canacacao.org/uploads/smartsection/19_cocoa_fermentation_general_aspects , truy cập 10/10/2012.

CHƯƠNG 6. PHỤ GIA THỰC PHẨM

Trong bất kỳ thời đại nào việc tìm kiếm ra các phương cách bảo quản các thực phẩm tươi sống hoặc chế biến chúng ra nhiều loại sản phẩm thực phẩm khác nhau để phục vụ cho đời sống hằng ngày là một nhu cầu cần thiết. Từ ngàn xưa người ta chưa có khái niệm gì về phụ gia thực phẩm nhưng đã biết sử dụng đèn dầu hỏa để làm chuổi mau chín, mặc dù chưa biết trong quá trình đốt cháy dầu hoả đã sinh ra hai tác nhân làm mau chín hoa quả là etylen và propylen. Một số thực vật như lá dứa, lá gai, quả gấc... đã được sử dụng để tạo ra màu sắc đặc trưng cho sản phẩm.

Đến đầu thế kỷ 19, khi bắt đầu có ngành công nghiệp hoá học, một số chất màu và chất mùi có trong tự nhiên đã được tổng hợp và sử dụng thành công trong công nghiệp thực phẩm. Từ đó đến nay các chất phụ gia thực phẩm ngày càng được nghiên cứu kỹ càng hơn tạo thành một hệ thống nhiều chất với các tính chất, chức năng khác nhau góp phần không nhỏ làm tăng thời gian sống của sản phẩm thực phẩm và làm cho thực phẩm ngày càng đa dạng hơn.

Trong những năm gần đây, sự phát triển về khoa học và kỹ thuật thực phẩm cũng như những thay đổi về lối sống và nhu cầu người tiêu dùng đã làm gia tăng việc sử dụng chất phụ gia thực phẩm. Việc dùng các chất phụ gia thực phẩm kết hợp với công nghệ mới đã tạo khả năng sản xuất một số lượng lớn các thực phẩm khác nhau với giá cả hợp lý, chất lượng tốt và đồng đều.

1. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHỤ GIA THỰC PHẨM

1.1. Thực phẩm

Hiện nay thực phẩm được hiểu theo nhiều cách khác nhau:

- Thực phẩm là vật phẩm tự nhiên ở dạng thô, đơn lẻ hoặc qua chế biến, phức hợp; ăn được và thoả mãn các nhu cầu của người sử dụng như: cung cấp các chất dinh dưỡng, an toàn cho sức khoẻ, tạo cảm giác ngon thú vị, phù hợp với thói quen, truyền thống...

- Thực phẩm là nguồn cung cấp dinh dưỡng hàng ngày cho cơ thể, giúp cơ thể khỏe mạnh, chống lại các nguy cơ của bệnh tật đang có mặt ở khắp nơi trong môi trường; giúp người ta hoạt động và làm việc.

- Thực phẩm là những sản phẩm rắn hoặc lỏng mà con người dùng để ăn, uống dưới dạng tươi, sống hoặc đã qua sơ chế, chế biến với mục đích dinh dưỡng và thị hiếu, ngoài những sản phẩm mang mục đích chữa bệnh.

Theo luật an toàn thực phẩm 2010: thực phẩm là sản phẩm mà con người ăn, uống ở dạng tươi sống hoặc đã qua sơ chế, chế biến, bảo quản. Thực phẩm không bao gồm mỹ phẩm, thuốc lá và các chất sử dụng như dược phẩm.

Dựa vào tính chất và mục đích của từng loại sản phẩm thực phẩm người ta có thể phân ra thành các loại khác nhau như: thực phẩm tươi sống, thực phẩm tăng cường vi chất dinh dưỡng, thực phẩm chức năng, thực phẩm biến đổi gen,

1.2. Phụ gia thực phẩm

Theo TCVN 5660:2010: Chất phụ gia thực phẩm (PGTP) là tất cả các chất mà bản thân nó không được dùng theo cách thông thường như một loại thực phẩm hoặc

không được dùng như một thành phần đặc trưng của thực phẩm, cho dù phụ gia này có hoặc không có giá trị dinh dưỡng. Các chất này được chủ định bổ sung vào thực phẩm vì mục đích công nghệ (kể cả để cải thiện tính chất cảm quan) trong quá trình sản xuất, chế biến, xử lý, bao gói, vận chuyển hoặc bảo quản (trực tiếp hoặc gián tiếp) để tạo ra kết quả mong muốn cho thực phẩm hay các sản phẩm phụ và chúng sẽ trở thành một thành phần của thực phẩm hoặc tác động đến những đặc tính nhất định của thực phẩm đó.

Các chất nhiễm bẩn hoặc chất được thêm vào thực phẩm để duy trì hay cải thiện chất lượng dinh dưỡng của thực phẩm không được gọi là những phụ gia thực phẩm.

Theo Luật An toàn thực phẩm (2010): Phụ gia thực phẩm là chất được chủ định đưa vào thực phẩm trong quá trình sản xuất, có hoặc không có giá trị dinh dưỡng, nhằm giữ hoặc cải thiện đặc tính của thực phẩm.

1.3. Chất hỗ trợ chế biến thực phẩm (chất hỗ trợ kỹ thuật)

Theo sổ tay Codex: Chất hỗ trợ chế biến là tất cả các chất hoặc nguyên liệu, không bao gồm thiết bị hay dụng cụ và bản thân nó không được sử dụng làm một thành phần của thực phẩm, được sử dụng có chủ đích trong chế biến nguyên liệu, thực phẩm hoặc các thành phần để thực hiện một mục đích công nghệ nhất định trong xử lý hoặc chế biến và có thể dẫn đến sự có mặt không thể tránh khỏi nhưng không có chủ đích của dư lượng hoặc dẫn xuất của chất đó trong sản phẩm cuối cùng.

Theo Luật An toàn thực phẩm (2010): Chất hỗ trợ chế biến thực phẩm là chất được chủ định sử dụng trong quá trình chế biến nguyên liệu thực phẩm hay các thành phần của thực phẩm nhằm thực hiện mục đích công nghệ, có thể được tách ra hoặc còn lại trong thực phẩm.

Chất hỗ trợ chế biến thực phẩm được phân làm 2 loại:

- Các chất hỗ trợ chế biến được phép sử dụng trong sản xuất và chế biến thực phẩm không phải là phụ gia thực phẩm.

- Các chất hỗ trợ chế biến được dùng làm phụ gia thực phẩm.

1.4. Hướng dẫn sử dụng phụ gia thực phẩm

1.4.1. Vai trò và lợi ích của phụ gia thực phẩm

Phụ gia thực phẩm đóng vai trò rất quan trọng cũng như lợi ích to lớn của chúng mang lại trong quá trình sản xuất chế biến thực phẩm.

a) An toàn hơn, đảm bảo dinh dưỡng hơn

- Khi sử dụng các chất chống vi sinh vật, sẽ cho phép ta bảo quản thực phẩm tránh khỏi sự hoạt động phá hoại của vi sinh vật, do đó thực phẩm trở nên an toàn hơn. Các chất chống oxy hóa sẽ làm giảm sự nguy hại do các chất độc được tạo thành từ các quá trình tự oxy hóa của thực phẩm.

- Nếu cho vào thực phẩm những chất dinh dưỡng sẽ làm tăng giá trị dinh dưỡng của thực phẩm.

b) Khả năng chọn lựa các loại thực phẩm sẽ cao hơn

Hiện nay chúng ta có thể lựa chọn nhiều chủng loại thực phẩm khác nhau, ví dụ từ một loại chè đen túi lọc là Lipton được sản xuất từ chè đen CTC, nhưng khi chỉ cho

thêm các loại phụ gia tạo mùi khác nhau như mùi hương dâu, đào, dứa, mơ, soài... chúng ta đã thu được các loại chè dạng Dilmah đó là chè hương dâu, hương đào, hương dứa, hương mơ, soài.

Như vậy việc sử dụng các chất phụ gia đã cho phép đa dạng hóa sản phẩm, tạo ra rất nhiều chủng loại thực phẩm khác nhau, đáp ứng nhu cầu thị hiếu của người tiêu dùng. Hiện nay đã tạo ra rất nhiều loại thực phẩm khác nhau như thực phẩm ăn liền, thực phẩm nghèo năng lượng, thực phẩm ăn kiêng...

c) Giá cả thực phẩm sẽ rẻ hơn

Trong rất nhiều trường hợp, một số thực phẩm khi được cho thêm phụ gia vào sẽ làm giảm giá thành sản phẩm thực phẩm. Một số trường hợp khác giá thành lại tăng lên. Tuy nhiên phần lớn là làm giảm giá thành sản phẩm.

1.4.2. Một số nguyên tắc chọn và sử dụng phụ gia thực phẩm

a) Lựa chọn

- Phụ gia thực phẩm đó phải nằm trong danh mục cho phép của Bộ Y tế. Nên nhớ rằng mỗi nước, mỗi vùng có một loại danh mục khác nhau, danh mục này lại thay đổi theo thời gian. Chính vì vậy trước khi xuất một sản phẩm ra thị trường phải tham khảo trước danh mục các phụ gia thực phẩm được lưu hành trên thị trường đó với nồng độ là bao nhiêu, để đảm bảo sản phẩm của chúng ta không bị trả về.

- Phụ gia thực phẩm phải đạt tiêu chuẩn tinh khiết nhất định, kèm theo đó là địa chỉ của nhà sản xuất. Tất nhiên là nhà sản xuất này phải được phép sản xuất các phụ gia thực phẩm mà ta định mua.

b) Sử dụng

- Phải tuân theo đúng các hướng dẫn về: Đối tượng thực phẩm của phụ gia, liều lượng phụ gia cũng như kỹ thuật sử dụng chúng cho phù hợp với thị trường tiêu thụ. Nên phối hợp nhiều loại phụ gia trong cùng một nhóm.

- Ghi rõ loại phụ gia được sử dụng trên bao bì.

1.4.3. Những rủi ro khi sử dụng phụ gia thực phẩm

Sử dụng phụ gia thực phẩm là nhằm kéo dài thời gian bảo quản thực phẩm, tăng thêm giá trị cảm quan cũng như dinh dưỡng của thực phẩm. Nhưng nếu sử dụng không đúng cách có thể gây nên ngộ độc cho người tiêu dùng. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy mức độ rủi ro khi cho chất phụ gia vào thực phẩm không phải là nhỏ, biểu hiện của những rủi ro đó như sau:

- Khi sử dụng chất phụ gia không rõ nguồn gốc xuất xứ có thể gây ngộ độc.

- Sử dụng chất phụ gia trong danh mục qui định, nhưng với liều lượng quá mức cho phép cũng có thể gây ngộ độc.

- Sự rủi ro gián tiếp thông qua sự tác động của phụ gia lên thực phẩm, làm tăng sự thay đổi một số thành phần của thực phẩm, từ đó dẫn tới thực phẩm có thể thay đổi xấu ở giai đoạn ngắn hoặc giai đoạn dài. Sự rủi ro gián tiếp có thể gây ra do sự tạo thành các độc tố từ các phản ứng với nhiều cơ chế khác nhau. Tác động của các độc tố này không phải ngày một ngày hai mà ta tìm ra được. Ví dụ: cho hàn the vào bột mì, bảo quản rượu vang bằng SO₂ sẽ làm mất vitamin.

- Chất phụ gia có thể tạo ra độc tố từ các phản ứng trong cơ thể. Ví dụ dùng nitrit trong chế biến bảo quản thịt, cá, nitrit kết hợp với hemoglobin trong máu làm giảm khả năng cố định và vận chuyển oxy của hồng cầu. Trong dạ dày nitrit kết hợp với acid amin tạo thành nitrosamin có khả năng gây ung thư.

Việc sử dụng phụ gia thực phẩm trong quá trình chế biến bảo quản thực phẩm là một việc rất cần thiết. Tuy nhiên ngay cả với những phụ gia thực phẩm trong danh mục được phép sử dụng, bên cạnh các tác dụng có lợi, nếu sử dụng quá mức qui định cũng có thể có nguy cơ gây ngộ độc và bệnh tật cũng như ung thư.

1.4.4. Một số điểm cần chú ý khi sử dụng chất phụ gia

- Khi sử dụng chất PGTP người sản xuất phải ghi rõ tên phụ gia được phép sử dụng, giới hạn sử dụng trong hồ sơ đăng ký và được phép của cơ quan y tế có thẩm quyền.

- Khi dùng phối hợp hai hay nhiều chất bảo quản hay nhiều chất chống ôxy hoá, tổng lượng dùng phải tương ứng với lượng tối đa cho phép của riêng một chất nếu dùng một mình.

- Đối với chất bảo quản giới hạn dùng tối đa của các benzoat được tính theo acid benzoic, của sorbat tính theo acid sorbic và của các sunphit tính theo SO₂.

- Hệ thống mã số quốc tế về phụ gia thực phẩm (INS) đã được uỷ ban tiêu chuẩn thực phẩm duyệt năm 1989 và cho phép dùng mã số này thay cho tên của chất phụ gia tương ứng khi ghi thành phần trên nhãn của sản phẩm thực phẩm. Ở Liên minh Châu Âu, trước số INS còn có chữ “E” (Europe) để chỉ ra rằng phụ gia đã được kiểm soát về độ an toàn sử dụng trong thực phẩm của uỷ ban an toàn thực phẩm châu Âu.

- Chỉ số LD₅₀ (Lethal Dose 50): Liều lượng gây chết 50% động vật thí nghiệm.

- Lượng ăn vào hàng ngày có thể chấp nhận được (ADI: Acceptable Daily Intake): Là lượng phụ gia thực phẩm có thể được hấp thu hàng ngày trong suốt cuộc đời mà không có nguy cơ đáng kể đến sức khỏe, được biểu thị theo khối lượng cơ thể con người (mg/kg khối lượng cơ thể/ ngày).

ADI có thể được biểu diễn dưới dạng :

+ Giá trị xác định

+ Chưa qui định (CQĐ)

+ Chưa xác định (CXĐ)

- Lượng ăn vào hàng ngày có thể chấp nhận được “không xác định” (NS: Acceptable daily intake “Not Specified”): thuật ngữ này có thể áp dụng cho những chất có mặt trong thực phẩm có độc tính rất thấp dựa trên cơ sở dữ liệu sẵn có (về hóa học, hóa sinh, độc tố học và các yếu tố khác), tổng lượng ăn vào hàng ngày do sử dụng chúng ở các mức cần thiết để đạt được hiệu quả mong muốn và ở các mức có thể chấp nhận được trong thực phẩm mà không gây ra mối nguy đến sức khỏe.

Một loại phụ gia thực phẩm đáp ứng được các tiêu chí trên phải được sử dụng trong phạm vi thực hành sản xuất tốt (GMP) theo quy định, không được biểu thị dưới dạng chữ số.

- Mức sử dụng tối đa (ML: Maximum use level): là hàm lượng cao nhất của phụ gia thực phẩm được xác định là có hiệu quả theo chức năng sử dụng đối với một loại

thực phẩm hoặc nhóm thực phẩm và đã được Ủy ban Codex công nhận là an toàn. Mức sử dụng tối đa thường được biểu thị theo miligam phụ gia trên kilogam thực phẩm.

- Lượng tối đa ăn vào hàng ngày (Maximum Tolerable Daily Intake - MTDI): là lượng tối đa các chất mà cơ thể nhận được thông qua thực phẩm hoặc nước uống hàng ngày. MTDI được tính theo mg/người/ngày.

- “Giới hạn GMP” (Good Manufacturing Practices: thực hành sản xuất tốt) có nghĩa là: Lượng chất phụ gia sử dụng trong chế biến sản xuất thực phẩm vừa đủ để đạt được yêu cầu về công nghệ, về cảm quan, hay những lý do khác mà vì những lý do đó chất phụ gia mới được phép cho thêm vào thực phẩm, do vậy không qui định giới hạn. Tất cả các phụ gia thực phẩm phải được sử dụng dưới các điều kiện thực hành sản xuất tốt, trong đó bao gồm:

+ Lượng phụ gia được bổ sung vào thực phẩm phải được giới hạn đến mức thấp nhất cần thiết để có được hiệu quả mong muốn.

+ Lượng phụ gia thực phẩm trở thành một thành phần của thực phẩm do kết quả của việc sử dụng chúng trong quá trình sản xuất, chế biến hoặc bao gói thực phẩm mà không phải để đạt được các hiệu quả vật lý hoặc công nghệ khác trong chính loại thực phẩm đó, thì được giảm đến mức có thể.

+ Phụ gia thực phẩm có chất lượng thích hợp để dùng cho thực phẩm, được chế biến và xử lý như một thành phần thực phẩm.

2. CÁC NHÓM CHẤT PHỤ GIA VÀ CHẤT HỖ TRỢ CHẾ BIẾN THỰC PHẨM

2.1. Các nhóm chất phụ gia

Mỗi chất phụ gia có thể có một chức năng nhưng cũng có thể có nhiều chức năng, vì vậy việc chia nhóm cũng chỉ mang tính chất tương đối, một số chất phụ gia ở một nhóm này nhưng lại có những chức năng của nhóm khác.

Hiện nay theo Bộ Qui chuẩn quốc gia về phụ gia thực phẩm (2010), chất phụ gia được chia làm 24 nhóm chức năng, như trong bảng 6.1.

Trong phần này chủ yếu trình bày các phụ gia thực phẩm có trong danh mục các chất phụ gia được phép sử dụng trong thực phẩm của Bộ Y tế Việt Nam.

Bảng 6.1. Các nhóm chất phụ gia thực phẩm và chức năng của chúng

<i>TT</i>	<i>Tên nhóm chất phụ gia</i>	<i>Chức năng công dụng</i>
1	Chất điều vị	Làm tăng hương vị của các sản phẩm thực phẩm.
2	Chất làm ẩm	Ngăn ngừa sự mất nước của các sản phẩm thực phẩm.
3	Chất tạo xốp	Để giải phóng khí, làm tăng thể tích của bột nhào thực phẩm.
4	Chất chống đông vón	giảm sự kết dính giữa các thành phần của thực phẩm.
5	Chất giữ màu	để ổn định, duy trì hoặc làm tăng màu vốn có trong các sản phẩm thực phẩm.

<i>TT</i>	<i>Tên nhóm chất phụ gia</i>	<i>Chức năng công dụng</i>
6	Chất chống oxy hoá	Chống lại sự hư hỏng của thực phẩm do bị oxy hóa
7	Chất chống tạo bọt	Ngăn ngừa và giảm thiểu sự tạo bọt cho các sản phẩm thực phẩm.
8	Chất ngọt tổng hợp	Tạo vị ngọt cho thực phẩm
9	Chất làm rắn chắc	Làm tăng tính rắn chắc tránh sự vỡ nát của thực phẩm
10	Phẩm màu - Phẩm màu tự nhiên - Phẩm màu tổng hợp	Tăng cường hoặc khôi phục màu cho sản phẩm thực phẩm.
11	Chất điều chỉnh độ acid	Thay đổi hoặc kiểm soát tính acid hoặc tính kiềm của thực phẩm.
12	Chất bảo quản	Kéo dài thời hạn sử dụng của sản phẩm bằng cách ngăn chặn sự hư hỏng do ô nhiễm vi sinh vật.
13	Chất ổn định	Duy trì sự phân tán của hai hay nhiều thành phần nhằm tạo nên sự đồng nhất cho sản phẩm
14	Chất tạo phức kim loại	Kiểm soát lượng cation khả dụng trong thực phẩm.
15	Chất xử lý bột	Nhằm cải thiện chất lượng nướng hoặc màu cho thực phẩm.
16	Chất độn	Bổ sung vào thành phần chính của thực phẩm với giá trị năng lượng không đáng kể.
17	Chất khí đẩy	Phụ gia thực phẩm dạng khí được cho vào thực phẩm
18	Chế phẩm tinh bột	Làm tăng độ dày, độ đông đặc, độ ổn định và tăng khối lượng của thực phẩm
19	Enzyme	Xúc tác quá trình chuyển hoá trong chế biến thực phẩm
20	Chất làm bóng	Tạo độ bóng hoặc tạo lớp bảo vệ.
21	Chất làm dày	Làm tăng độ nhớt của thực phẩm.
22	Chất nhũ hoá	Tạo ra hoặc duy trì dạng nhũ tương đồng nhất của hai hay nhiều thành phần của thực phẩm.
23	Chất tạo bọt	Tạo ra hoặc duy trì sự phân tán đồng nhất của pha khí trong thực phẩm dạng lỏng hoặc dạng rắn.
24	Chất tạo mùi	Tạo mùi thơm cho thực phẩm (kể cả một số gia vị đặc biệt)

2.2. Các nhóm chất hỗ trợ chế biến thực phẩm

Theo Quy định giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hóa học trong thực phẩm của

Bộ Y tế, danh mục các chất hỗ trợ chế biến được phép sử dụng trong sản xuất và chế biến thực phẩm được thể hiện ở bảng 6.2 và 6.3.

Bảng 6.2. Danh mục các chất hỗ trợ chế biến được phép sử dụng trong sản xuất và chế biến thực phẩm không phải là phụ gia thực phẩm

<i>Nhóm</i>	<i>Tên nhóm</i>	<i>Chất hỗ trợ chế biến không phải là phụ gia thực phẩm</i>
1.	Tác nhân chống tạo bọt	- Sản xuất nước quả: Sản phẩm alkylen oxyd, copolyme etylenoxyd - propylen oxyd, ete glycol - ancol béo, dung dịch alpha metyl glycosid,..... - Bia, dầu và mỡ: dimethylpolysiloxan - Sản xuất bánh kẹo: dầu dừa đã hydro hóa
2.	Các chất xúc tác	- Dầu thực phẩm được hydro hóa: nhôm, crôm, đồng, mangan, molipden, niken... - Dầu thực phẩm este hóa: kali kim loại, kali metylat, kali etylat, natri amid,... - Đường, rượu: niken
3.	Các tác nhân làm trong/chất trợ lọc	- Thủy phân tinh bột: bentonit, đất sét hoạt tính, perlite, than hoạt tính, than không có hoạt tính, .. - Chế biến tinh bột: nhựa divinylbenzen chlorometyl hóa và amin hóa - Đường; dầu thực vật: đất sét hấp phụ, albumin, asbestos - Sản xuất nước quả: diatomit - Thực phẩm dạng lỏng (trừ nước có ga): copolyme divinylbenzen- etylvinylbenzen - Xử lý đường: acid polymaleic và natri polymaleat, tanin
4.	Tác nhân làm lạnh và làm mát	Thực phẩm đông lạnh: dichlorofluorometan
5.	Tác nhân làm khô/ tác nhân chống đóng bánh	nhôm stearat, calci stearat, magnesi stearat, octadecylammoni acetat (trong amoni clorua), kali nhôm silicat, natri calci silicoaluminat
6.	Chất tẩy rửa (tác nhân làm ẩm)	- Nước quả tươi: dioctyl sodium sulfosuccinat - Mỡ và dầu thực phẩm: natri lauryl sunfat, natri xylen sunfonat
7.	Các tác nhân cố định enzyme và chất mang	polyetylenimin, glutaraldehyd, diethylaminoethyl cellulose
8.	Chế phẩm enzyme (kể cả các enzyme đã được cố định trên chất mang)	

Nhóm	Tên nhóm	Chất hỗ trợ chế biến không phải là phụ gia thực phẩm
	<p>- Chế phẩm enzyme có nguồn gốc từ động vật</p> <p>- Chế phẩm enzyme có nguồn gốc từ thực vật</p>	<p>- Sữa vón cục trong phomat và các sản phẩm sữa khác: chymosin A, chymosin B</p> <p>- Bơ, phomat: lysozim</p> <p>- Sản xuất bánh: phospholipase</p> <p>....</p> <p>- Sản xuất bánh: liposydase, beta-xylosidase</p> <p>- Chế biến rau quả, nước quả, bánh nướng, bia, tinh bột, dịch chiết (cà phê, chè, gia vị): cellulase, dextranase, hemicellulase</p> <p>- Bia: endo-beta glucanase</p> <p>- Thủy phân tinh bột: glucoamylase hay amyloglucosidase, protease, pullulanase</p> <p>- Xirô gluco đồng phân hóa: glucose isomerase</p> <p>- Sản phẩm sữa: lactase</p> <p>.....</p>
9.	Các tác nhân keo tụ	<p>- Đường: nhựa acrylamid biến tính, acid polyacrylic, polyacrylamid, natri polyacrylat</p> <p>- Sản xuất, chế biến đường: nhựa acrylat – acrylamid, copolyme dimethylamin- epiclohydrin</p> <p>- Nước uống: phức của muối nhôm hòa tan và phosphoric acid</p> <p>.....</p>
10.	Nhựa trao đổi ion, màng và rây phân tử	<p>- Chất mang để thủy phân tinh bột: copolyme của metyl acrylat và divinylbenzen bị thủy phân hoàn toàn</p> <p>- Đường, dịch cát: polystyren và divinylbenzen cầu hóa bằng các nhóm trimetylammoni</p> <p>.....</p>
11.	Chất bôi trơn, các tác nhân loại bỏ và chống kẹt cứng, trợ khuôn	dimethylpolysiloxan
12.	Tác nhân kiểm soát vi sinh vật	<p>- Bột: chlorine dioxyd</p> <p>- Dầu thực phẩm: hypochlorit, iodophors, hợp chất amoni bậc 4</p> <p>- Thủy phân tinh bột ngô xay: muối của acid sunfuro</p> <p>.....</p>
13.	Tác nhân đẩy hơi và các khí bao gói	Không khí, argon, carbon dioxyd, chloropentafluoroetan, dichlorodifluorometan,

Nhóm	Tên nhóm	Chất hỗ trợ chế biến không phải là phụ gia thực phẩm
		octafluorocyclobutan, heli, hydro, nitơ oxyd, propan, trichlorofluorometan
14.	Các dung môi, quá trình chiết và chế biến	- <i>Hương liệu, màu</i> : acetone, amyl acetat, butan-1,3-diol, butan-1-ol, butanol-2-ol, benzyl alcol, toluen, glycerol tributyrat, isobutan, ... - <i>Dầu thực phẩm</i> : butan, cyclohexan, pentan, ete dầu hỏa, 1,1,2- trichloroetylen, hexan, metylen clorua ... - <i>Acid citric</i> : n-octyl alcohol, tridodecylamin, hydrocacbon từ isoparafinic dầu mỡ
15.	Tác nhân tẩy rửa và bóc vỏ	- <i>Rau quả, Đồ hộp quả và rau</i> : amoni orthophosphat $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, diamoni orthophosphat (5% trong dung dịch nước), kali bromua, natri hypoclorit - <i>Củ cải đường</i> : etylen diclorua, ete etylen glycol monobutyl, hydro peroxyd (H_2O_2) , monoetanolamin, tetra kali pyrophosphat, tetra natri etylendiamintetra acetat, trietanolamin
16.	Các chất hỗ trợ chế biến khác	nhôm oxyd, calci tartrat, acid erythorbic, etyl parahydroxybenzoat, acid giberelic, magnesi tartrat, kali giberelat, natri, natri silicat

Bảng 6.3. Danh mục các chất hỗ trợ chế biến được phép sử dụng trong sản xuất và chế biến thực phẩm được dùng làm phụ gia thực phẩm

Nhóm	Tên nhóm	Chất hỗ trợ chế biến được dùng làm phụ gia thực phẩm
1.	Tác nhân chống tạo bọt	hydroxianisol butyl hóa, hydroxytoluen butyl hóa (chất chống oxy hóa trong thiết bị loại bọt), acid béo, lecitin hydroxyl hóa, margarin, mono – và diglycerid của các acid béo, acid oleic từ các acid béo của dầu nặng, sáp dầu mỡ, sáp dầu mỡ (tổng hợp), petrolatum, polyetylen glycol, polypropylen glycol, polysorbate 60, polysorbate 65, polysorbate 80, propylen glycol alginat, silicon dioxyde, acid béo của dầu đỗ tương.
2.	Các chất xúc tác	amoniac, amonibisulfít, sắt (II) sulfat, sulfur dioxyd
3.	Các tác nhân làm trong/chất trợ lọc	acacia, carrageenan/furcelleran, casein, gelatin (ăn được)
4.	Nhựa trao đổi ion	acid phosphoric, dioxyd silic vô định hình – silica

<i>Nhóm</i>	<i>Tên nhóm</i>	<i>Chất hỗ trợ chế biến được dùng làm phụ gia thực phẩm</i>
		hydrogel, silica sol bền vững trong nước, acid tanic, bột gỗ/ than mùn
5.	Các chất ổn định màu	dextrose, acid pyrophosphat natri
6.	Tác nhân làm lạnh và làm mát	nước muối
7.	Tác nhân làm khô/ tác nhân chống đông tụ	silic dioxyd vô định hình – silicagel, tricalci diorthophosphat
8.	Dung môi (chiết và chế biến)	benzyl benzoat, etanol, diethyl tartrat, ethyl lactat, isopropyl alcohol, metanol, acid nitric, trichlorofluorometan, nước, ...
9.	Các chất điều chỉnh tính thể chất béo biến tính	este polyglycerin của acid béo, natri dodecylbenzen sulfonat, natri lauryl sulfat, sorbitan monostearat, sorbitan tristearat
10.	Các tác nhân keo tụ	nhựa acrylamit, acid citric, silica
11.	Các chất bôi trơn, các tác nhân tẩy rửa và chống dính, trợ khuôn	sáp ong, sáp carnauba, dầu thầu dầu, dầu cá nhà táng hydro hóa, lecitin
12.	Các tác nhân kiểm soát vi sinh vật	dinatri etylen bis dithiocarbamat, natri clorua, etylenediamin, propylen oxyd
13.	Tác nhân tách đáy và các khí đóng gói	oxy
14.	Các tác nhân rửa và bóc vỏ	oleic acid
15.	Chất dinh dưỡng cho nấm men	amoni clorua, amoni sulfat, amoni phosphat, vitamin B tổng hợp, biotin, đồng sulfat
16.	Các chất hỗ trợ chế biến khác	BHA, BHT, calci phosphat, dinatri hydro phosphat, acid fumaric, polyphosphat, xylose

3. CHẤT PHỤ GIA DÙNG TRONG CHẾ BIẾN THỰC PHẨM

3.1. Chất điều vị (Flavour enhancer)

Các chất điều vị là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích tăng hương vị của các sản phẩm thực phẩm.

Các chất điều vị thuộc nhóm này có thể kể đến là mì chính (glutamat natri), có vị

ngọt lợ và vị ngon của nước thịt hay còn gọi là vị ngọt thịt (gọi là vị umami); các nucleotid ngoài vị umami tương tự như mì chính nhưng mạnh hơn còn kèm theo tạo mùi thơm cho sản phẩm; maltol có vị ngọt đường.

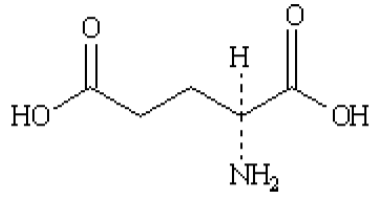
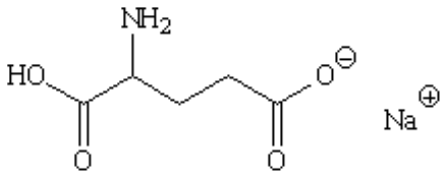
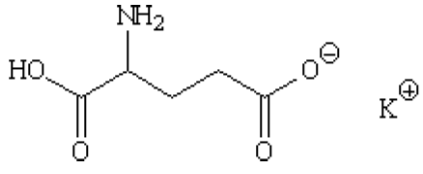
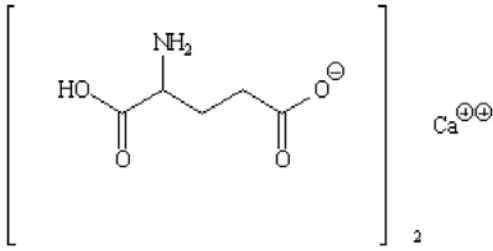
Chính vì tác dụng tạo vị trên, các chất này được dùng để điều chỉnh vị trong một số sản phẩm thịt, cá, rau...

3.1.1. Acid L- glutamic và các muối glutamat

Acid L-glutamic còn có tên gọi là L-glutamic acid, glutamic acid. Các muối của nó được dùng làm phụ gia thực phẩm gồm: mononatri L-glutamat, monokali L-glutamat, calci di-L-glutamat.

Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của acid L-glutamic và các muối của nó được trình bày trong bảng 6.4.

Bảng 6.4. Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của acid L-glutamic và các muối của nó

Số INS	Phụ gia	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	ADI
620	Acid L-glutamic	$C_5H_9NO_4$		không giới hạn
621	Mononatri L-glutamat	$C_5H_8NNaO_4 \cdot H_2O$		không giới hạn
622	Monokali L-glutamat	$C_5H_8NKO_4 \cdot H_2O$		không giới hạn
623	Calci di-L-glutamat	$C_{10}H_{16}CaN_2O_8 \cdot xH_2O$ (x = 0, 1, 2, 6 hoặc 4)		không giới hạn

Ngoài chức năng điều vị, do có vị mặn nên các chất này có thể dùng thay thế muối.

Acid L-glutamic và các muối của nó thường có dạng tinh thể hoặc bột tinh thể màu trắng, không mùi. Acid L-glutamic ít tan trong nước, không tan trong etanol và ete còn các muối của nó lại dễ tan trong nước, ít tan trong etanol.

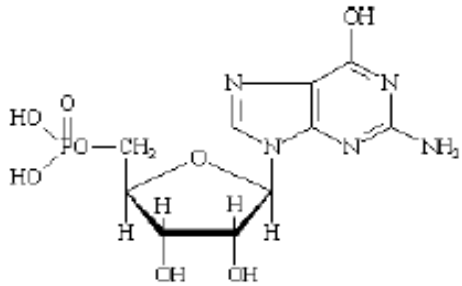
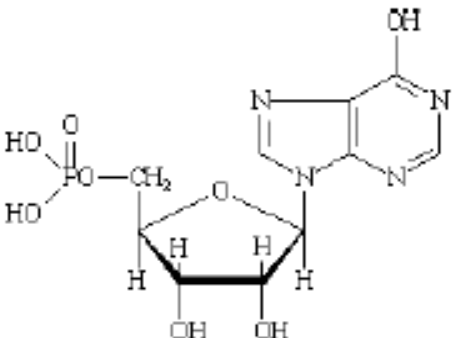
Mononatri L-glutamat hay còn gọi là monosodium L-glutamate (MSG), tên thông dụng là mì chính hay bột ngọt. Mononatri L-glutamat khi hòa tan trong nước có vị ngọt dịu gần giống như vị của thịt, là chất điều vị được dùng nhiều trong chế biến thực phẩm, làm gia vị cho các món ăn như: cháo, mì ăn liền, thịt nhân tạo, các loại đồ hộp thịt cá,...nhờ đó mà sản phẩm trở nên hấp dẫn hơn. Mì chính sử dụng thích hợp với các sản phẩm có pH = 5-6,5, không nên sử dụng đối với các sản phẩm có pH ≤ 4 do không cảm nhận được vị.

3.1.2. Các nucleotides

Acid 5'-guanylic (GMP) và acid 5'-inosinic (IMP) là các nucleic acid, ở dạng tinh thể hoặc bột tinh thể trắng hoặc không màu, không mùi. Acid 5'-guanylic ít tan trong nước, không tan trong etanol; acid 5'-inosinic dễ tan trong nước, ít tan trong etanol.

Acid 5'-guanylic, acid 5'-inosinic và các muối của chúng như: calci 5'-guanylat, calci 5'-inosinat, dikali 5'-guanylat, dinatri 5'-guanylat, dinatri 5'-inosinat... đã được sử dụng làm phụ gia thực phẩm từ năm 1999. Các chất này có vị umami tương tự như mì chính nhưng mạnh hơn gấp 10-20 lần; ở nồng độ 75-500 ppm cải thiện được mùi vị của các sản phẩm thực phẩm (ví dụ: súp, sốt, thịt hộp, nước cà chua đóng hộp).

Bảng 6.5. Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của acid 5'-guanylic và acid 5'-inosinic

Số INS	Phụ gia	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	ADI
626	Acid 5'-guanylic (GMP)	$C_{10}H_{14}N_5O_8P$		không giới hạn
630	Acid 5'-inosinic (IMP)	$C_{10}H_{13}N_4O_8P$		không giới hạn

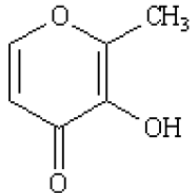
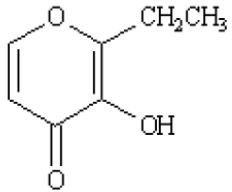
3.1.3. Maltol và ethyl maltol

Maltol và ethyl maltol đều thu được bằng cách tổng hợp hóa học. Maltol có dạng bột tinh thể trắng có mùi caramel bơ ngào đường; ethyl maltol có dạng bột tinh thể trắng có mùi kẹo bông.

Maltol và ethyl maltol, cả hai đều ít tan trong nước nhưng tan được trong etanol và propylen glycol.

Maltol có thể làm tăng độ ngọt của những thực phẩm giàu đường, đặc biệt đường saccharose, (nước quả, mứt đông); khi bổ sung maltol có liều lượng 5-75 ppm cho phép giảm 15% lượng đường saccharose sử dụng để tạo ra sản phẩm có cùng độ ngọt.

Bảng 6.6. Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của maltol và ethyl maltol

Số INS	Phụ gia	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	ADI
636	Maltol (3-hydroxy-2-methyl-4-pyron)	$C_6H_6O_3$		0 - 1 mg/kg thể trọng
637	Ethyl maltol (2-ethyl-3-hydroxy-4-pyron)	$C_7H_8O_3$		0 - 2 mg/kg thể trọng

Ngoài chức năng điều vị maltol và ethyl maltol còn có chức năng làm chất trợ hương hoặc hương liệu.

3.2. Chất làm ẩm (Humectant)

Các chất làm ẩm là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích ngăn ngừa sự mất nước của các sản phẩm thực phẩm.

Trong quá trình bảo quản, các sản phẩm thực phẩm bị bay hơi nước trên bề mặt gây nên sự nứt vỡ bề mặt, đôi khi còn làm biến màu bề mặt sản phẩm làm giảm tính cảm quan, dinh dưỡng của sản phẩm. Khi có mặt các chất làm ẩm sẽ hạn chế được sự mất nước, giữ được sự căng bóng của sản phẩm thực phẩm.

Các phụ gia làm ẩm được sử dụng như các phosphat, glycerin...

Chất làm ẩm điển hình là calci dihydro diphosphat.

- Tên hóa học: monoc calci dihydro diphosphat, monoc calci dihydro pyrophosphat.

- Công thức hóa học: $CaH_2P_2O_7$

- Số INS: 450vii

- MTDI = 70mg/kg thể trọng tính cho phospho từ các nguồn thực phẩm.

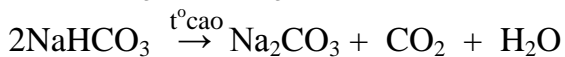
Calci dihydro diphosphat ở dạng tinh thể trắng hoặc bột trắng, hàm lượng $CaH_2P_2O_7$ cho phép khi đưa vào làm chất phụ gia làm ẩm không được quá 64,0% quy ra P_2O_5 tính theo chế phẩm khô.

Calci dihydro diphosphat có chức năng là chất làm ẩm, ổn định, bột nổi, chất nhũ hóa, chất dinh dưỡng.

3.3. Chất tạo xốp (Raising agents)

Chất tạo xốp là phụ gia thực phẩm được sử dụng để giải phóng khí, làm tăng thể tích của bột nhào thực phẩm.

Các chất tạo xốp thường là các muối carbonat, dễ dàng hòa tan vào nước bột nhào. Khi gặp nhiệt độ cao chúng sẽ bị phân hủy giải phóng các chất khí tương ứng hoặc khi có mặt các acid thực phẩm sẽ xảy ra phản ứng giữa ion hydro với ion carbonat giải phóng CO₂ làm nở khối bột.



Các chất tạo xốp thường dùng: natri carbonat, amoni carbonat

Natri carbonat là tinh thể không màu hoặc màu trắng, dạng hạt hoặc dạng bột tinh thể; dạng khan dễ hút nước; dạng ngậm nước thường gặp là monohydrat và decahydrat. Natri carbonat dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

Amoni carbonat là từ dùng chung để chỉ hỗn hợp các muối carbonat gồm: amoni carbonat, amoni carbamat, amoni hydrocarbonat với các tỉ lệ khác nhau. Về mặt cảm quan amoni carbonat có dạng bột hoặc dạng rắn màu trắng, khối tinh thể màu trắng hoặc trong có mùi amoniac. Khi để ngoài không khí sẽ bị đục dần và chuyển thành dạng cục xốp hoặc dạng bột (amoni bicarbonat) do bị mất amoni và carbon dioxyd. Amoni carbonat tan được trong nước.

Bảng 6.7. Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của natri carbonat, amoni carbonat

Số INS	Phụ gia	Công thức hóa học	ADI
500i	Natri carbonat (Natri carbonat; tro soda)	Dạng khan: Na ₂ CO ₃ Dạng ngậm nước: Na ₂ CO ₃ .xH ₂ O	Không giới hạn
503i	Amoni carbonat: bao gồm - Amoni carbonat, - Amoni carbamat, - Amoni hydrocarbonat với các tỉ lệ khác nhau	NH ₂ COONH ₄ (NH ₄) ₂ CO ₃ NH ₄ HCO ₃	Không xác định

Natri carbonat muốn đưa vào làm chất phụ gia thực phẩm phải có hàm lượng Na₂CO₃ không được thấp hơn 99% tính theo chế phẩm khô; đối với amoni carbonat hàm lượng NH₃ không được thấp hơn 30% và không được quá 34% NH₃.

Natri carbonat còn có chức năng là chất kiềm hóa; amoni carbonat còn là chất điều chỉnh độ acid.

Natri carbonat chủ yếu được sử dụng trong các sản phẩm thực phẩm như: whey và sản phẩm whey dạng khô (không bao gồm whey pho mát), bơ. Chất này tương đối an toàn, mức tối đa sử dụng được tính theo GMP.

3.4. Chất chống đông vón (Anticaking agents)

Chất chống đông vón là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích giảm sự

kết dính giữa các thành phần của thực phẩm.

Cơ chế tác dụng của các chất chống đông vón là các chất này thường bao bên ngoài các hạt bột, làm giảm bề mặt tiếp xúc, ngăn cản sự hấp thụ ẩm trên bề mặt tinh bột; do đó chống sự vón cục, làm cho các sản phẩm dạng bột linh động hơn.

Chất chống đông vón thường được dùng trong công nghiệp sản xuất các thực phẩm dạng bột như: muối, bột gia vị, bột giải khát, bột súp...

Ngoài cơ chế trên, chất đông vón cũng có thể là các chất có khả năng hấp phụ nước cao hoặc ngăn cản được sự hấp phụ của nước vào thực phẩm, do đó giữ được sản phẩm thực phẩm ở trạng thái khô, không vón cục.

Các chất phụ gia thuộc nhóm này gồm: muối của các acid béo, oxyt maginesi, các muối ferrocyanua, silicat...

3.4.1. Muối của các acid béo

Muối của các acid béo là các sản phẩm chứa muối calci, kali và natri của các acid myristic, oleic, palmitic, stearic hoặc hỗn hợp các acid này thu được từ mỡ và dầu ăn.

Muối của các acid béo có số INS 470, ADI giới hạn tùy thuộc vào từng loại muối. Về mặt cảm quan ở dạng tinh thể rắn hoặc bán rắn, bóng, màu trắng hoặc vàng nhạt, hoặc bột màu trắng hoặc trắng vàng. Các muối kali và natri tan trong nước và etanol, các muối calci không tan trong nước, etanol và ete.

Ngoài chức năng chống đông vón chúng còn là chất nhũ hóa.

3.4.2. Oxyd maginesi

Oxyd maginesi có số INS 530, ADI không giới hạn.

Oxyd maginesi có dạng bột trắng, bông, thường gọi là maginesi oxyd nhẹ hoặc dạng bột trắng tương đối chặt, thường gọi là maginesi oxyd nặng. 5g maginesi oxyd nhẹ chiếm thể tích từ 40 đến 50 ml, trong khi 5 g maginesi oxyd nặng chiếm thể tích từ 10 đến 20 ml. Oxyd maginesi không tan trong nước và etanol.

Oxyd maginesi sử dụng chủ yếu làm chất chống đông vón trong các sản phẩm whey và sản phẩm whey dạng khô (không gồm whey pho mát) với mức tối đa 10.000mg/kg thực phẩm. Riêng đối với muối sử dụng theo GMP.

3.4.3. Các muối natri, kali, calci ferrocyanua

Các muối natri, kali, calci ferrocyanua còn có các tên khác là: potash, soda; natri, calci, kali hexacyanoferrat. Có dạng tinh thể hoặc bột tinh thể màu vàng.

Các muối natri, kali, calci ferrocyanua sử dụng chủ yếu cho sản phẩm gia vị, muối và các chất thay thế muối. Liều lượng sử dụng mức tối đa 20mg/kg thực phẩm tính theo natri ferrocyanua khan.

Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của các muối ferrocyanua được trình bày trong bảng 6.8.

Bảng 6.8. Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của các muối ferrocyanua

<i>Số INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Công thức hóa học</i>	<i>Độ tan</i>	<i>ADI</i>
---------------	----------------	--------------------------	---------------	------------

<i>Số INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Công thức hóa học</i>	<i>Độ tan</i>	<i>ADI</i>
535	Natri ferrocyanua	$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Tan trong nước, không tan trong etanol.	0 - 0,025 mg/kg thể trọng
536	Kali ferrocyanua	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Tan trong nước, không tan trong etanol.	
538	Calci ferrocyanua	$\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Tan trong nước	

3.4.4. Dioxyd silic vô định hình

Dioxyd silic vô định hình còn có tên khác là: silicon dioxyd, silica. Đây là tên gọi chung cho các chế phẩm bao gồm: silica dạng aerogel (silic dioxyd kết tủa); silicagel dehydrat. Chế phẩm thương mại còn được phân loại dựa trên chỉ tiêu giảm khối lượng khi làm khô và các muối có thể ion hóa.

Chỉ số INS 551; ADI không giới hạn.

Công thức hóa học: $(\text{SiO}_2)_x$

Về cảm quan:

- Silica dạng aerogel: silica cấu trúc siêu mịn dạng bột hay hạt nhỏ.
- Silica hydrat hóa: là silic dioxyd kết tủa, hydrat hóa dạng bột vô định hình, hoặc hạt.

Độ tan: Không tan trong nước và etanol; tan trong acid hydrofloric và trong kiềm ($80^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$).

Liều lượng sử dụng mức tối đa của chất này tương tự oxyd mangesi 10.000mg/kg thực phẩm cho các sản phẩm whey. Đối với đường bột và dextrose bột liều sử dụng có thể cao hơn, 15.000mg/kg thực phẩm với điều kiện không có mặt của tinh bột.

3.4.5. Các muối silicat

Các muối silicat dùng làm chất phụ gia chống đông vón gồm: calci silicat, nhôm silicat, calci nhôm silicat, natri nhôm silicat

Bảng 6.9. Tính chất và giới hạn sử dụng của các muối silicat

<i>Số INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Cảm quan</i>	<i>Độ tan</i>	<i>ADI/PTWI</i>
552	Calci silicat	Bột rất mịn màu trắng hoặc trắng nhò với dung trọng thấp và hấp thụ nước cao.	Không tan trong nước và etanol	ADI không giới hạn
554	Natri nhôm silicat (natri alumino silicat)	Bột vô định hình hoặc hạt nhỏ màu trắng, không mùi	Không tan trong nước và etanol, ít tan trong acid mạnh và hydroxyd kiềm.	ADI không giới hạn

Số INS	Phụ gia	Cảm quan	Độ tan	ADI/PTWI
556	Calci nhôm silicat (calci alumino silicat)	Bột mịn màu trắng, trơn chảy.	Không tan trong nước và etanol.	PTWI = 1 mg/kg thể trọng
559	Nhôm silicat (alumino silicat)	Bột mềm, hơi trắng, không có sạn, không mùi.	Không tan trong nước, etanol và các acid khoáng.	PTWI = 1 mg/kg thể trọng

Ghi chú: PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake): Lượng ăn vào hàng tuần có thể chấp nhận được tạm thời (đơn vị tính: mg/kg thể trọng)

Calci silicat hoặc polysilicat được sản xuất bằng hàng loạt các phản ứng giữa các hợp chất chứa silic (như đất diatomit và các hợp chất calci tự nhiên; như vôi, vôi thành phần gồm các nguyên tố khác như magnesi...). Dựa trên các yếu tố về hàm lượng calci, silic dioxyd và một số yếu tố khác mà người ta phân loại thành các chế phẩm thương mại khác nhau. Natri nhôm silicat, gồm các dạng của natri nhôm silicat hydrat.

Nhôm silicat, tên khác: Cao lanh (nhẹ hoặc nặng), là nhôm silicat hydrat hóa có trong tự nhiên, đã loại phần lớn các tạp chất bằng cách gạn rửa và sấy khô. Khi trộn đều 8g mẫu thử và 5ml nước, hỗn hợp nhôm silicat có tính dẻo.

Liều lượng sử dụng mức tối đa trong thực phẩm của các chất thuộc nhóm này tương tự như với dioxyd silic vô định hình.

3.5. Chất giữ màu (Colour retention agent)

Các chất giữ màu là phụ gia thực phẩm được sử dụng để ổn định, duy trì hoặc làm tăng màu vốn có trong các sản phẩm thực phẩm.

Các chất giữ màu thuộc nhóm này là hỗn hợp các muối nitrat, nitrit.

Cơ chế giữ màu của nhóm chất này do có nhóm NO, trong quá trình chế biến các sản phẩm thịt, sẽ tác dụng với các sắc tố của thịt như: miogloblin, metmiogloblin,..tạo nên màu đỏ tươi của thịt. Màu này bền khi gia nhiệt do đó có thể duy trì hoặc làm tăng màu sắc của các sản phẩm thịt.

Các chất nitrat, nitrit là nhóm có độc tính cao, có khả năng tạo thành nitrosamine là tác nhân gây ung thư; do đó cần cẩn thận trong khi sử dụng.

Trên thị trường hiện nay, một số phụ gia nitrat, nitrit được bán dưới dạng hỗn hợp giữa các muối này với muối thường NaCl với những tỉ lệ phối trộn khác nhau.

3.5.1. Các muối nitrat, nitrit

Các chất giữ màu trong nhóm phụ gia này là các muối nitrit; nitrat như: kali nitrit, natri nitrit, natri nitrat, kali nitrat.

Bảng 6.10. Tính chất, cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của các muối nitrit, nitrat

Số INS	Phụ gia	Công thức hóa học	Cảm quan	Độ tan	ADI
249	Kali nitrit	KNO ₂	Dạng hạt hoặc hình que nhỏ, trắng hoặc hơi vàng.	Tan tốt trong nước, ít tan trong cồn.	0 - 0,06

Độ tinh khiết của các muối nitrit, nitrat được quy định theo Quy chuẩn Việt Nam: QCVN 4-5:2010/BYT như sau:

Bảng 6.11. Độ tinh khiết của các muối nitrit, nitrat

<i>Tên phụ gia</i> <i>Chỉ tiêu</i>	<i>Kali nitrit</i>	<i>Natri nitrit</i>	<i>Natri nitrat</i>	<i>Kali nitrat</i>
Chì	không được quá 2mg/kg	không được quá 2mg/kg	không được quá 2mg/kg	không được quá 2mg/kg
Nitrit			không được quá 30mg/kg	không được quá 20mg/kg

b) Liều lượng sử dụng

Do có độc tính cao nên liều lượng sử dụng các chất nitrat, nitrit cần phải được kiểm soát chặt chẽ.

Liều lượng sử dụng muối nitrat, nitrit trong sản phẩm thịt được thể hiện ở bảng 6.12 và 6.13.

Bảng 6.12. Liều lượng sử dụng muối nitrit, nitrat trong sản phẩm thịt

<i>INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Thực phẩm</i>	<i>Lượng tối đa có thể cho vào trong quá trình chế biến</i>
249 250	Kali nitrit Natri nitrit	Sản phẩm thịt, thịt gia cầm và thịt thú nguyên miếng hoặc cắt nhỏ đã xử lý nhiệt	125 mg/kg
251 252	Kali nitrat Natri nitrat	Pho mát ủ chín hoàn toàn (kể cả bề mặt)	35 mg/kg

Bảng 6.13. Liều lượng sử dụng muối nitrat trong một số sản phẩm thịt truyền thống

<i>INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Thực phẩm</i>	<i>Lượng tối đa có thể cho vào trong quá trình chế biến*</i>	<i>Dư lượng tối đa*</i>
251 252	Kali nitrat Natri nitrat	Sản phẩm thịt truyền thống, ngâm muối (Bacon) và các sản phẩm tương tự		250 mg/kg mà không cho thêm kali nitrit hoặc natri nitrit
		Sản phẩm thịt truyền thống, xử lý với muối nitrit hoặc nitrat, dạng khô (jambon khô, jambon muối khô và những sản phẩm dạng miếng to có trải qua quá trình chín tối và làm khô tương tự)		250 mg/kg mà không cho thêm kali nitrit hoặc natri nitrit
		Các sản phẩm thịt khác có xử lý muối theo kiểu truyền thống với muối nitrit/nitrat: saucisson khô và các sản phẩm tương tự	250mg/kg mà không cho thêm kali nitrit hoặc natri nitrit	

* *Tính bằng lượng NaNO₂ theo quy định của EC*

Các muối nitrit khi được dán nhãn "sử dụng trong thực phẩm", muối nitrit chỉ có thể được bán ở dạng trộn chung với muối hay một chất thay thế cho muối.

Các muối nitrat có thể hiện diện trong một vài sản phẩm thịt vì có sự chuyển đổi tự nhiên nitrit thành nitrat trong môi trường có tính acid yếu.

3.6. Chất chống oxy hoá (Antioxidant agents)

Chất chống oxy hóa là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích chống lại sự hư hỏng của thực phẩm do bị oxy hóa (như ôi khét của mỡ, thay đổi màu sắc) nhằm kéo dài thời hạn sử dụng của thực phẩm.

3.6.1. Tác dụng

Ngăn cản sự ôi khét của các chất béo. Sự oxy hóa chất béo xảy ra do tác dụng của oxy với các acid béo trong dầu mỡ, gây mùi ôi khét khó chịu cho sản phẩm.

Để ngăn ngừa hiện tượng trên cần phải cho thêm một chất ái oxy đặc biệt, khi đó nó sẽ tiêu thụ oxy trong môi trường vì vậy các acid béo được bảo vệ.

3.6.2. Yêu cầu đối với chất chống oxy hóa

Tăng được khả năng ổn định về chất lượng thực phẩm khi hạn chế hoặc loại bỏ quá trình oxy hóa các chất dễ bị oxy hóa trong thực phẩm.

Không được có độc tính và không làm ảnh hưởng đến các giá trị dinh dưỡng cơ bản, trạng thái của thực phẩm. Các giá trị cảm quan như màu mùi trong thực phẩm phải được bảo tồn.

Khi sử dụng chất chống oxy hóa phải đảm bảo thuận lợi cho quá trình sản xuất, bảo quản và tiêu thụ sản phẩm.

Các chất chống oxy hóa thực phẩm dựa trên 2 dạng cơ bản sau :

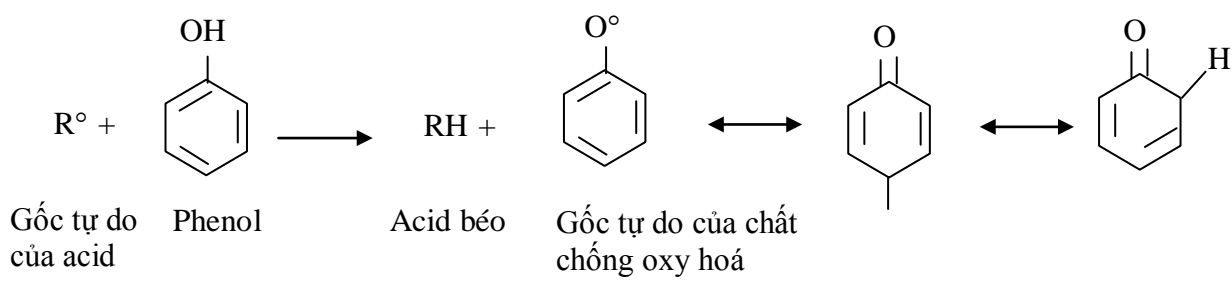
- Acid như acid citric, acid ascorbic chống sự mất màu của thịt, của nước quả và các sản phẩm khác.
- Hợp chất phenol làm giảm khả năng oxy hóa của các chất béo trong dầu thực phẩm.

3.6.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc của phản ứng oxy hóa

Bảng 6.14. Các giai đoạn của quá trình oxy hóa

Các giai đoạn	Các phản ứng		Các yếu tố ảnh hưởng
Khởi đầu	RH + O ₂ RH	R° + °OOH R° + °H	Các bức xạ: tia cực tím, bức xạ ion hóa Nhiệt Sắc tố: chlorophyl, cytochrome, myo và hemoglobin... Enzyme: lipase, lipoxygenase Kim loại có hóa trị thay đổi: Cu, Fe Hoạt độ nước
Lan rộng	R° + O ₂ RO ₂ ° + RH	RO ₂ ° RO ₂ H + R°	Chất béo không bão hòa Nồng độ của O ₂
Kết thúc	R° + R° RO ₂ °	R - R	Nồng độ của chất chống oxy hóa

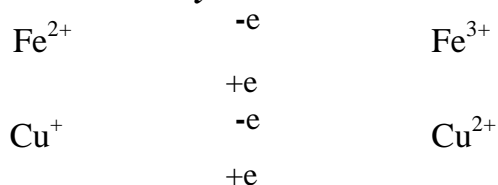
3.6.4. Cơ chế tác dụng của chất chống oxy hóa gốc phenol



Chất chống oxy hóa phenol (AH) ngăn cản chuỗi phản ứng lan rộng do kết hợp với các gốc tự do.



3.6.5. Cơ chế xúc tác oxy hóa chất béo của các kim loại có hóa trị thay đổi



Các e^- tự do kích thích tạo các gốc tự do từ acid béo.

Khắc phục: Dùng một số acid như acid citric, acid phosphoric để tách các kim loại, ví dụ như tạo ra Cu_3PO_4 ; $Fe_3(PO_4)_2$... ở dạng phức hoặc ở dạng không hòa tan nên không còn hoạt tính xúc tác oxy hóa.

3.6.6. Một số chất chống oxy hóa

Bảng 6.15. Tính chất của một số chất chống oxy hóa

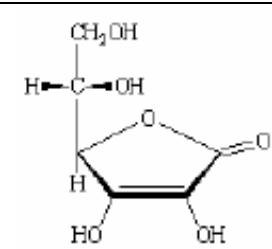
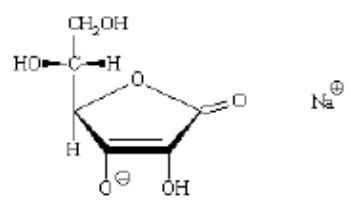
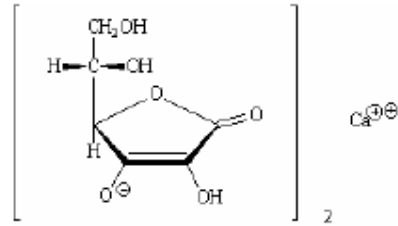
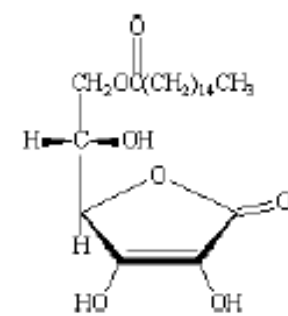
Chất chống oxy hóa	Tính tan	Độ bền nhiệt	Một số đặc điểm khác	Ví dụ ứng dụng
Tocopherol	Tan tốt trong dầu	Kém	Có mặt tự nhiên trong dầu thực vật	Dầu mỡ và thực phẩm đặc biệt
Acid ascorbic	Tan trong nước	Kém	Có mặt trong rau quả	Nước uống
Ascorbyl palmitat	Tan tốt trong dầu, tan tốt hơn khi có mặt monoglycerid	Kém	Có mặt trong rau quả	Dầu chiên
BHA	Tan tốt trong dầu	Rất bền	Tác dụng phối hợp với BHT	Dầu chiên và các sản phẩm chế biến

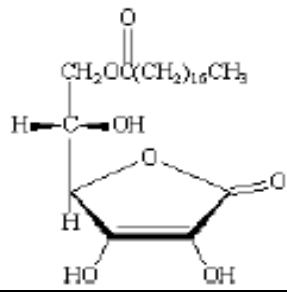
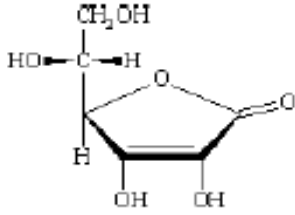
Chất chống oxy hóa	Tính tan	Độ bền nhiệt	Một số đặc điểm khác	Ví dụ ứng dụng
BHT	Tan tốt trong dầu	Bền	Bay hơi nhiều hơn BHA	Dầu, mỡ
Propyl gallate	Tan tốt trong nước, tan kém trong dầu	Ít bền	Tạo phức với Fe khi có mặt H ₂ O	Dầu, mỡ
TBHQ (ter-butyl hydroquinon)	Tan tốt trong dầu, ít tan trong nước	Bền	Ít bay hơi, nhạy cảm với pH, bị mất màu khi tác dụng với kim loại	Dầu, mỡ

a) Acid ascorbic và các muối của nó

Acid ascorbic (vitamin C) và các muối của nó được dùng làm phụ gia thực phẩm nhằm tránh sự thay đổi màu sắc của thực phẩm do bị oxy hóa.

Bảng 6.16. Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của acid ascorbic và các muối của nó

Số INS	Phụ gia	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	ADI
300	Acid ascorbic	C ₆ H ₈ O ₆		Không giới hạn
301	Natri ascorbat	C ₆ H ₇ O ₆ Na		Không giới hạn
302	Calci ascorbat	C ₁₂ H ₁₄ O ₁₂ Ca.2H ₂ O		Không giới hạn
304	Ascorbyl palmitat (vitamin C palmitat)	C ₂₂ H ₃₈ O ₇		ADI = 1-1,25 mg/kg thể trọng

Số INS	Phụ gia	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	ADI
305	Ascorbyl stearat (vitamin C stearat)	$C_{24}H_{42}O_7$		ADI = 1 - 1,25 mg/kg thể trọng
315	Acid erythorbic (Acid D-araboascorbic)	$C_6H_8O_6$		Không giới hạn

Acid ascorbic và các muối ascorbat dạng bột tinh thể trắng hoặc hơi vàng, không mùi, sẽ bị sẫm màu khi để ngoài ánh sáng; dễ tan trong nước, ít tan trong etanol, không tan trong ete.

Ascorbyl palmitat và ascorbyl stearat dạng rắn màu trắng đến trắng vàng, có mùi giống quả họ cam, chanh; không tan hoặc rất ít tan trong nước, dễ tan trong etanol.

Acid erythorbic dạng tinh thể trắng hoặc hơi vàng, ngả màu sẫm khi để ngoài ánh sáng; dễ tan trong nước, tan trong etanol.

Các thử nghiệm độc tính của acid ascorbic cho thấy, sử dụng acid ascorbic ở liều thí nghiệm 2500mg/kg thể trọng/ngày, không thấy xuất hiện các triệu chứng ngộ độc cũng như những thay đổi sinh lý. Ở liều 6000mg/kg thể trọng cũng không có biểu hiện ngộ độc. Tuy vậy với liều cao hơn thì có các triệu chứng ngộ độc như: nôn, mửa, ỉa chảy, dị ứng đỏ mặt, nhức đầu, mất ngủ. Nhất là với trẻ sơ sinh có kèm theo phản ứng nổi mẩn đỏ như phát ban.

Acid ascorbic và hầu hết các muối của nó khá an toàn và liều lượng sử dụng theo GMP. Riêng ascorbyl palmitat và ascorbyl stearat có liều lượng sử dụng thông thường từ 200 – 500mg/kg thực phẩm đối với nhiều loại sản phẩm khác nhau, mức tối đa cao nhất là 1000mg/kg được sử dụng đối với các sản phẩm bánh nướng, thủy sản, đồ uống có hương. Đặc biệt, đối với sản phẩm vỏ bọc ăn được (như xúc xích) liều lượng cho phép sử dụng lên đến 5000mg/kg tính theo ascorbyl stearic.

b) Tocopherol

Các chất trong nhóm này gồm có: dl- α -tocopherol, d- α -tocopherol và tocopherol đậm đặc hỗn hợp.

dl- α -tocopherol (Vitamin E) có công thức hóa học $C_{29}H_{50}O_2$

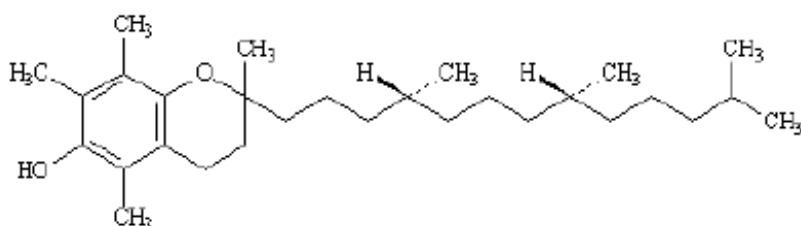
Số INS: d- α -tocopherol: 307a; tocopherol đậm đặc hỗn hợp: 307b; dl- α -tocopherol: 307c

ADI = 0,15÷2 mg/kg thể trọng đối với dl- α -tocopherol và d- α -tocopherol, đơn chất hoặc kết hợp.

dl- α -tocopherol có dạng dầu sánh, trong, gần như không mùi, vàng nhạt tới hổ

phách. Không tan trong nước, dễ tan trong etanol, hòa lẫn được với ete.

Công thức cấu tạo:



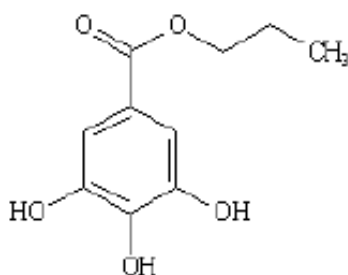
Độc tính của dl- α -tocopherol thể hiện khi thử nghiệm ngăn ngày trên chuột với liều 1g/con/ngày, không thấy tác hại. Nếu sử dụng liều cao hơn nhu cầu hàng ngày thì thấy trong gan có tích lũy tocopherol.

Tocopherol được sử dụng trong các sản phẩm dầu bơ, chất béo sữa đã tách nước, chất béo dạng phết, chất béo sữa dạng phết và sản phẩm dạng phết hỗn hợp. Liều lượng sử dụng mức tối đa 500mg/kg thực phẩm.

c) Propyl galat

Propyl galat có Công thức hóa học $C_{10}H_{12}O_5$

Công thức cấu tạo:



INS 310

ADI = 0÷1,4mg/kg thể trọng

Propyl galat là chất rắn kết tinh không mùi, màu trắng hoặc trắng ngà; tan ít trong nước, dễ tan trong etanol, ete và propan-1,2-diol.

Khi trộn 0,2% galat vào trong thức ăn cho động vật thí nghiệm ăn hằng ngày, người ta không thấy có hiện tượng ngộ độc. Liều LD_{50} qua đường miệng đối với chuột thí nghiệm là 3,8g/kg. Trong bảo quản thực phẩm, nồng độ giới hạn trộn trong thực phẩm là 0,01% tính theo chất béo.

Propyl galat được sử dụng để chống oxy hóa cho nhiều nhóm thực phẩm khác nhau như: thịt, cá, sữa, rau, đồ uống... Liều lượng sử dụng mức tối đa (ML): 50 – 1000mg/kg thực phẩm; trong đó liều lượng sử dụng thấp nhất trong các sản phẩm rau, thảo mộc, các loại hạt dạng sấy khô và cao nhất trong sản phẩm kẹo cao su và đồ uống có tạo hương.

d) Nhựa gaiac

INS 314

ADI = 0÷2,5mg/kg thể trọng

Nhựa gaiac, còn có các tên khác là gôm guaiac, gum guaiac, là nhựa từ gỗ cây

Guajacum officinale L., hoặc cây *Guajacum sanctum* L., (Fam. *Zygophyllaceae*), có chứa khoảng 70% acid alpha- và beta-guaiaconic, 10% acid guaiaretic và 15% nhựa guaiac beta và lượng nhỏ guaiac vàng, vanilin...

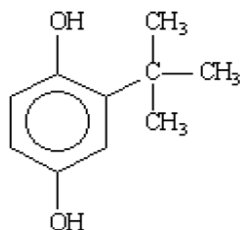
Về mặt cảm quan, nhựa gaiac có dạng cục kích thước không đều, kèm theo các mảnh mô thực vật hoặc dạng khối lớn hình tròn hoặc hình trứng, bên ngoài có màu nâu đen hoặc nâu sẫm, khi để ra ngoài lâu có màu xanh lục, bề mặt khối khi nứt tạo thành khe như thủy tinh bóng, dạng miếng mỏng thì trong suốt và có màu từ nâu đến vàng nâu, chuyển thành màu nâu olive khi để ngoài không khí. Có mùi thơm nhẹ; không tan trong nước, tan trong chất béo, dễ tan nhưng tan không hoàn toàn trong etanol, ete và dung dịch kiềm.

Nhựa gaiac dùng trong các loại sản phẩm dầu mỡ động, thực vật với liều lượng 1000mg/kg; trong nước sốt và sản phẩm tương tự 600mg/kg. Sử dụng nhiều hơn trong kẹo cao su 1500mg/kg.

e) *Tert-butylhydroquinon (TBHQ)*

Tert-butylhydroquinon (TBHQ) có số INS 319; ADI = 0÷0,7 mg/kg thể trọng.

Công thức hóa học: $C_{10}H_{14}O_2$; Công thức cấu tạo



TBHQ có dạng tinh thể màu trắng có mùi đặc trưng nhẹ; hầu như không tan trong nước, tan được trong etanol.

TBHQ là chất chống oxy hoá rất tốt cho dầu mỡ, có khả năng làm giảm sự tổn thất chất dinh dưỡng, duy trì tốt chất lượng và phẩm chất ban đầu của dầu mỡ trong quá trình vận chuyển xa.

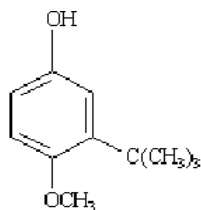
Được sử dụng rất rộng rãi trong chế biến thực phẩm. Có khả năng bảo vệ các sản phẩm chiên, giúp cải thiện thời gian bảo quản.

Đa số các sản phẩm, liều lượng sử dụng mức tối đa: 100÷200mg/kg, đối với kẹo cao su mức sử dụng 400mg/kg. Có thể sử dụng đơn lẻ hoặc kết hợp với BHT, BHA, propyl galat.

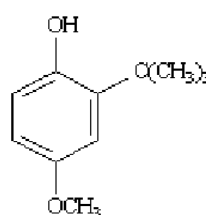
f) *Butylhydroxyanisol (BHA)*

INS 320; ADI = 0÷0,5mg/kg thể trọng

Công thức hóa học: $C_{11}H_{16}O_2$, có 2 đồng phân: orto-butylhydroxyanisol và meta-butylhydroxyanisol; Công thức cấu tạo



Meta- butylhydroxyanisol



Orto-butylhydroxyanisol

BHA là chất rắn dạng sáp hoặc tinh thể màu trắng hoặc vàng nhạt, có mùi đặc trưng nhẹ; không tan trong nước, dễ tan trong propan-1,2-diol và etanol.

Về độc tính, liều LD₅₀ qua đường miệng đối với chuột là 2000÷2200mg/kg.

Để bảo quản dầu mỡ tốt trong sản xuất, thường người ta chỉ cần trộn BHA với nồng độ 0,02% là đủ.

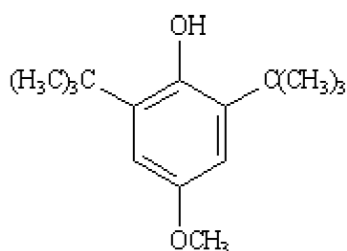
Liều lượng sử dụng mức tối đa: 100÷400mg/kg tùy thuộc vào từng loại nhóm thực phẩm, có thể sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp với các chất chống oxy hóa khác.

g) Butylhydroxytoluen (BHT)

INS 321; ADI = 0÷0,3mg/kg thể trọng

Công thức hóa học: C₁₅H₂₄O

Công thức cấu tạo



BHT là chất rắn dạng vảy hoặc tinh thể màu trắng, không mùi hoặc có mùi thơm nhẹ đặc trưng; không tan trong nước và propan-1,2-diol, dễ tan trong etanol.

Liều LD₅₀ qua miệng đối với chuột là 1040mg/kg.

Đối với người, liều lượng sử dụng mức tối đa: 75÷400mg/kg tùy thuộc từng loại nhóm thực phẩm sử dụng, có thể sử dụng đơn lẻ hoặc kết hợp với các chất chống oxy hóa khác.

h) Thiodipropionat

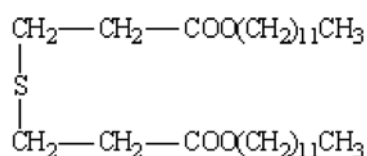
Gồm acid thiodipropionic và dilauryl thiodipropionat.

Dilauryl thiodipropionat là este của acid thiodipropionic và rượu lauryl thực phẩm, tinh thể dạng vảy màu trắng, có mùi đặc trưng giống este ngọt.

INS 389 ; ADI = 0÷3 mg/kg thể trọng

Công thức phân tử: C₃₀H₅₈O₄S

Công thức cấu tạo



Dilauryl thiodipropionat không tan trong nước nhưng tan được trong etanol và ete.

Acid thiodipropionic và dilauryl thiodipropionat được dùng chống oxy hóa trong các sản phẩm dầu mỡ động, thực vật, thủy sản dạng bao bột đông lạnh và thực phẩm ăn liền có bổ sung gia vị với liều dùng 200mg/kg. Đối với đồ uống có tạo hương mức sử dụng tối đa 1000mg/kg.

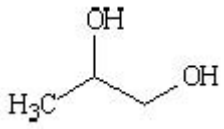
3.7. Chất chống tạo bọt (Antifoaming Agent)

Các chất chống tạo bọt là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích ngăn ngừa và giảm thiểu sự tạo bọt cho các sản phẩm thực phẩm.

3.7.1. Propylen glycol và polyetylen glycol

Propylen glycol còn gọi là propanediol, metyl glycol; polyetylen glycol có tên gọi khác là PEG, macrogol.

Bảng 6.17. Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của propylen glycol và polyetylen glycol

Số INS	Phụ gia	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	ADI
1520	Propylen glycol	$C_3H_8O_2$		0÷25
1521	Polyetylen glycol	$(C_2H_4O)_{n+1}H_2O$	$HOCH_2 - (CH_2-O-CH_2)_n - CH_2OH$	0÷10

Propylen glycol là chất lỏng sánh, trong, không màu, hút ẩm; tan được trong nước, etanol và aceton.

Polyetylen glycol (PEG), tên hóa học alpha-hydro-omega-hydroxypoly (oxy-1,2-ethandiol), là các polyme cộng hợp của etylen oxyd và nước, được ký hiệu bằng con số tương ứng với trọng lượng phân tử. Các PEG có khối lượng phân tử nhỏ hơn 700 thường là các chất lỏng trong suốt đến hơi đục, không màu, hút ẩm nhẹ và có mùi nhẹ. Các PEG có khối lượng phân tử trong khoảng từ 700 đến 900 là các chất nửa rắn. Các PEG có khối lượng phân tử lớn hơn 1000 là chất rắn dạng sáp, dạng vảy, hoặc bột trơn chảy, màu trắng kem. Các polyetylen glycol có khối lượng phân tử lớn hơn hoặc bằng 1000 dễ tan trong nước; các polyetylen glycol tan trong nhiều dung môi hữu cơ như các ceton no và các rượu no, glycol ete, este và các hydrocarbon thơm; không tan trong ete và phần lớn các hydrocarbon no; khi khối lượng phân tử tăng, độ tan trong nước và độ tan trong các dung môi hữu cơ giảm.

Ngoài chức năng chống tạo bọt, propylen glycol và polyetylen glycol còn có chức năng dung môi, chất làm bóng, chất làm ẩm.

Polyetylen glycol được dùng cho quả tươi đã xử lý bề mặt khá an toàn, trong các chất tạo ngọt và đồ uống có hương và kẹo cao su.

3.7.2. Polyoxyetylen (20) sorbitan monooleat

Polyoxyetylen (20) sorbitan monooleat, còn có tên là polysorbat 80.

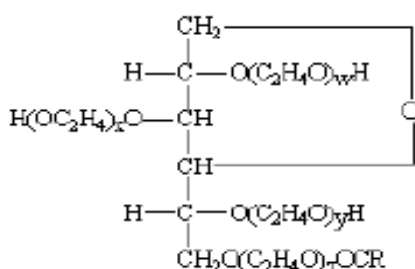
INS 433

ADI=0÷25mg/kg thể trọng

Polyoxyetylen (20) sorbitan là một hỗn hợp bao gồm các este một phần của sorbitol và các dẫn chất mono- và dianhydrid của nó (có chỉ số acid dưới 7,5 và hàm lượng nước dưới 0,2%) với acid oleic thực phẩm và được cô với xấp xỉ 20 mol etylen

oxyd cho 1 mol sorbitol và các anhydrid của nó.

Công thức cấu tạo (công thức danh nghĩa và thành phần gần đúng):



Trong đó $w + x + y + z = \sim 20$ và RCO- là phần acid béo

Về mặt cảm quan, polyoxyetylen (20) sorbitan ở 25°C là dung dịch sánh màu vàng chanh đến màu hổ phách có mùi nhẹ đặc trưng; tan được trong nước, etanol, metanol, etyl acetat và toluen; không tan trong dầu khoáng và ete dầu hỏa.

Chức năng của polyoxyetylen (20) sorbitan là chống tạo bọt, chất nhũ hóa, chất phân tán.

Polyoxyetylen (20) sorbitan được sử dụng trong các sản phẩm đồ uống có sữa, dầu mỡ ở thể nhũ tương, rau củ dầm giấm, các loại kẹo...

3.8. Chất ngọt tổng hợp (Sweeteners)

Chất ngọt tổng hợp là phụ gia thực phẩm không phải là đường có nguồn gốc tự nhiên được sử dụng với mục đích tạo vị ngọt cho thực phẩm.

Chất ngọt tổng hợp dùng làm phụ gia thực phẩm gồm nhiều chất khác nhau như: manitol, acesulfam kali, isomalt, saccharin, sorbitol.... Trong đó, isomal là hỗn hợp của các mono và disaccharid hydro hóa mà thành phần chính là các disaccharid: 6-O- α -D-glucopyranosyl-D-sorbitol (1,6-GPS) và 1-O- α -D-glucopyranosyl-D-mannitol dihydrat (1,1-GPM).

Độ ngọt và tính chất của một số chất ngọt tổng hợp được thể hiện qua bảng 6.18.

Bảng 6.18. Độ ngọt và tính chất của một số chất ngọt tổng hợp

Chất ngọt	Độ ngọt theo Sac	Hậu vị	Độ bền		ADI
			Trong DD	Đun nóng	
Acesulfame K	150	Yếu, đắng	Bền	Bền	0÷15
Aspartame	180	Vị ngọt kéo dài	Không bền ở pH kiềm	Không bền vị ngọt có thể biến mất	0÷40
Cyclamate $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NHSO}_3\text{Na}$	30÷40	Mùi vị hóa chất	Tương đối bền	Tương đối bền	0÷11
Saccharin $\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2$	400÷500	Đắng kim loại	Bền khi pH < 2	Tương đối bền	0÷5
Sucralose	600	-	Bền	Bền	0÷15
Alitame	2000	-	Bền, đặc biệt ở pH 6÷8	Bền, chịu được khử trùng	0÷1*

* theo JECFA

Độ ngọt của các chất ngọt dạng polyols được thể hiện qua bảng 6.19.

Bảng 6.19. Độ ngọt và nguồn gốc của một số chất ngọt dạng polyols

Chất ngọt	Độ ngọt	Nguồn gốc
Sorbitol	0,5÷0,6	Hydro hóa glucose
Xylitol	1	Xylanes của cây phong
Isomalt	0,5	Hydro hóa isomaltose
Maltitol	0,85÷0,95	Hydro hóa maltose
Manitol	0,5÷0,7	Hydro hóa mannose

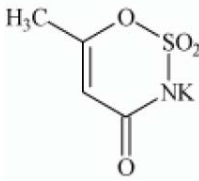
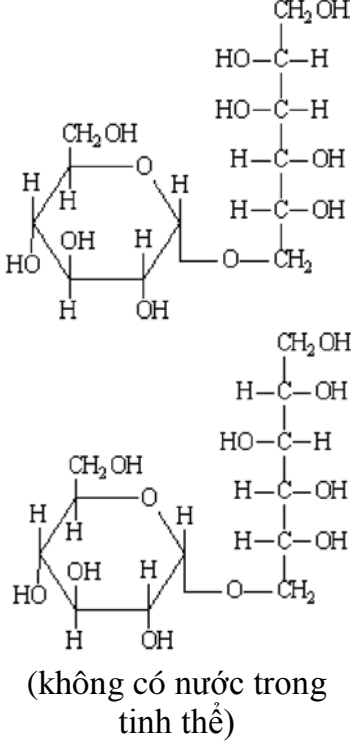
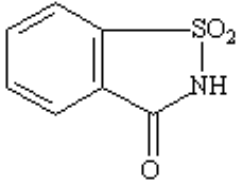
Tuy nhiên, vị ngọt dịu của sản phẩm chỉ có được với nồng độ đường thích hợp trong sản phẩm, nồng độ này có thể thay đổi tùy thuộc vào các thành phần khác có trong sản phẩm. Độ acid của thực phẩm càng cao thì lượng đường yêu cầu cho vào càng nhiều mới đảm bảo được vị ngọt dịu.

Chỉ số đường/acid là tỷ lệ thích hợp giữa hàm lượng đường và hàm lượng acid trong sản phẩm để tạo nên vị ngọt dịu, ví dụ chỉ số đường/acid cho đồ hộp quả nằm trong phạm vi khoảng 15÷25.

Các loại quả nước đường làm từ quả chua phải ngâm trong nước đường 60% để làm át vị chua của nước quả, làm tiêu hao nhiều đường, làm tăng thêm độ calo của thực phẩm, điều đó hoàn toàn không phù hợp với người tiêu dùng, đặc biệt là người cao tuổi, người mắc bệnh huyết áp, tiểu đường.

Bảng 6.20. Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của một số chất ngọt tổng hợp

Số INS	Phụ gia	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	Chức năng	ADI
420	Sorbitol (D-glucitol, sorbol)	$C_6H_{14}O_6$	$ \begin{array}{c} CH_2OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ HO-C-H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ CH_2OH \end{array} $	Chất ngọt tổng hợp, chất giữ ẩm, chất tạo kết cấu, chất ổn định, chất độn.	Không giới hạn
421	Manitol (manit)	$C_6H_{14}O_6$	$ \begin{array}{c} CH_2OH \\ \\ HO-C-H \\ \\ HO-C-H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ CH_2OH \end{array} $	Chất ngọt tổng hợp, chất giữ ẩm, chất tạo kết cấu, chất ổn định, chất độn.	Không giới hạn

Số INS	Phụ gia	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	Chức năng	ADI
950	Acesulfam kali (Acesulfame K)	$C_4H_4KNO_4S$		Chất ngọt tổng hợp, chất điều hương	0 - 15
953	Isomalt (Isomaltulose hydro hóa) * 1,6-GPS *1,1-GPM	$C_{12}H_{24}O_{11}$ $C_{12}H_{24}O_{11}.H_2O$	 (không có nước trong tinh thể)	Chất ngọt tổng hợp, chất độn, chất chống đông vón, chất làm bóng.	Không xác định
954	Saccharin	$C_7H_5NO_3S$		Chất ngọt tổng hợp	0 - 5

Các chất ngọt nhân tạo đa số ở dạng bột hoặc dạng tinh thể màu trắng, không màu; không mùi hoặc có mùi thơm nhẹ. Các chất ngọt đều dễ tan trong nước, rất ít tan trong etanol. Ngoại trừ saccharin ít tan trong nước nhưng tan được trong dung dịch kiềm.

Saccharin dùng trong chế biến nước giải khát, nước chấm, có thể thay thế tối đa 25% saccharose.

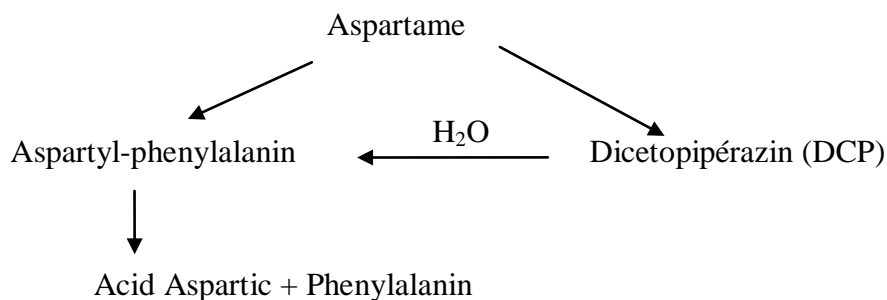
Acesulfame kali dùng trong chế biến nước giải khát, kẹo gum, nước súc miệng, kem đánh răng, do rất bền ở nhiệt độ cao nên được sử dụng trong bánh nướng và các sản phẩm cần tiệt trùng. Acesulfame kali có thể dùng phối hợp với aspartame và cyclamate.

Cyclamate rất thích hợp cho sản phẩm nước trái cây, bột giải khát, mứt trái cây, .. Có thể sử dụng kết hợp 10 phần cyclamate và 1 phần saccharin.

Aspartame thích hợp cho các sản phẩm khô: bột giải khát, kẹo gum, kem, sản phẩm sữa, sữa chua, đồ tráng miệng... Ngoài khả năng tạo ngọt còn giúp cải thiện

mùi, thường được dùng phối hợp với saccharin trong các sản phẩm nước ngọt.

Khi gặp các điều kiện thích hợp về độ ẩm, nhiệt độ cao, pH thấp, aspartame sẽ phân hủy và mất tính ngọt.



Alitame là một dẫn xuất của acid amin, có tên tổng quát là L-alpha-aspartyl-N-N(2,2,4,4-tetramethyl-3-thetanyl-delta-alaninamide hydrat). Nó có dạng bột tinh thể màu trắng, có khả năng hòa tan tốt trong nước. Hương vị tương tự như đường saccharose và aspartame. Từ đường uống, khoảng 7÷22% alitame không được hấp thu và bài tiết trong phân, phần còn lại sẽ thủy phân thành acid aspartic và alanine amide; các acid aspartic được chuyển hóa hình thường còn alanine amide được bài tiết trong nước tiểu. Alitame sử dụng thích hợp cho các dạng sản phẩm đồ uống, kẹo, mứt...

Bảng 6.21. Độc tính của một số chất ngọt tổng hợp

<i>Loại chất ngọt</i>	<i>ADI</i>	<i>Độc tính</i>
Saccharin	5 mg/kg thể trọng	Cơ thể không hấp thu, một phần được thải qua nước tiểu. Khá an toàn cho sức khỏe của người tiêu dùng
Aspartame	40 mg/kg thể trọng	Được cơ thể chuyển hóa thành 2 acid amin (acid aspartic & phenylalanine). Theo Ủy ban đặc biệt của FAO/WHO thì Aspartame khá an toàn
Acesulfame K	15 mg/kg thể trọng	Cơ thể không hấp thu và không tích lũy. Theo Ủy ban đặc biệt của FAO/WHO thì Acesulfame K khá an toàn cho sức khỏe của người tiêu dùng

Bảng 6.22. Mức tối đa cho phép sử dụng trong thực phẩm của một số chất ngọt

<i>Chất ngọt</i>	<i>Tên thực phẩm</i>	<i>Giới hạn tối đa cho phép</i>
Acesulfame K	Sản phẩm quả lên men, đồ hộp rau quả	350mg/kg
	Mứt quả, kẹo mềm, kem các loại	1000mg/kg
	Đồ uống lên men nhẹ, nectar rau quả	350mg/kg
	Đồ uống và đồ tráng miệng từ sữa	350mg/kg
Aspartame	Mứt quả, đồ hộp quả thanh trùng, các sản phẩm rau quả	1000mg/kg

<i>Chất ngọt</i>	<i>Tên thực phẩm</i>	<i>Giới hạn tối đa cho phép</i>
	Các loại kẹo, cacao, chocolate Necta quả, đồ uống có cồn và không cồn, sản phẩm chè, cà phê	3000mg/kg 600mg/kg
Saccharin và muối Na, K, Ca của saccharin	Mứt quả, quả đóng hộp hoặc đóng chai thanh trùng Sản phẩm cacao, chocolate, kẹo các loại Necta rau quả, đồ uống từ sữa và đồ uống có cồn	200mg/kg 500mg/kg 80mg/kg
Alitame	Sản phẩm cacao, socola, các loại kẹo Đồ uống không cồn, súp và canh Các sản phẩm sữa, mứt quả	300mg/kg 40mg/kg 100mg/kg
Cyclamat	Các sản phẩm sữa, đồ uống có cồn Quả đóng hộp thanh trùng, mứt quả Các sản phẩm kẹo, cacao và chocolate	250mg/kg 1000mg/kg 500mg/kg

3.9. Chất làm rắn chắc (Firming agents)

Chất làm rắn chắc là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích giữ cho các mô ở rau, quả chắc và tươi hoặc kết hợp với các chất keo hóa để tạo ra chất gel.

Bảng 6.23. Cấu tạo hóa học và giới hạn sử dụng của các chất phụ gia làm rắn chắc

<i>Số INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Công thức phân tử</i>	<i>Chức năng</i>	<i>ADI</i>
333	Muối calci citrat	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14}.4H_2O$	Chất làm rắn chắc, đệm, chất tạo phức kim loại	Không giới hạn
509	Calci clorua - Dạng khan - Dạng ngậm 2 nước - Dạng ngậm 6 nước	$CaCl_2$ $CaCl_2.2H_2O$ $CaCl_2.6H_2O$	Chất làm rắn chắc	Không giới hạn
520	Nhôm sulfat (khan)	$Al_2(SO_4)_3$	Chất làm rắn chắc	PTWI = 1 mg/kg thể trọng
516	Calci sulfat vô định hình - Dạng khan - Dạng ngậm 2 nước	$CaSO_4$ $CaSO_4.2H_2O$	Chất làm rắn chắc, chất tạo phức kim loại, thức ăn cho nấm men, chất điều hòa cho bột nhào.	Không giới hạn
523	Nhôm amoni sulfat	$AlNH_4(SO_4)_2.12H_2O$	Chất làm rắn chắc, đệm, tác nhân trung hòa, chất ổn định màu	PTWI = 1 mg/kg thể trọng

<i>Số INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Công thức phân tử</i>	<i>Chức năng</i>	<i>ADI</i>
559	Nhôm silicat (Cao lanh)	Al_2SiO_5	Chất làm rắn chắc, chống đông vón	PTWI = 1 mg/kg thể trọng

Các muối calci citrat và calci sulfat dạng bột mịn màu trắng hoặc trắng vàng, không mùi; rất ít tan trong nước, không tan trong etanol.

Calci clorua dạng khan có dạng cục dễ chảy rữa hoặc dạng khối xốp, màu trắng; dạng ngâm 2 nước có dạng mảnh hoặc hạt màu trắng, cứng, dễ chảy rữa; dạng ngâm 6 nước tinh thể không màu rất dễ chảy rữa. Calci clorua dễ tan trong nước và trong etanol.

Bột nhôm sulfat có màu trắng, dạng hình đĩa bóng sáng, hoặc mảnh tinh thể; nhôm amoni sulfat dạng tinh thể lớn, không màu, hoặc dạng hạt màu trắng, hoặc dạng bột; các muối nhôm sulfat thường không mùi, dễ tan trong nước và không tan trong etanol.

Phụ gia nhôm silicat là nhôm silicat hydrat hóa có trong tự nhiên, đã được loại phần lớn các tạp chất bằng cách gạn rửa và sấy khô. Nhôm silicat dạng bột mềm, hơi trắng, không có sạn, không mùi; không tan trong nước, etanol và các acid vô cơ. Trộn đều mẫu thử với nước ở tỉ lệ thích hợp sẽ tạo nên hỗn hợp có tính dẻo.

Calci clorua dùng làm chất làm rắn trong whey và sản phẩm whey dạng khô khá an toàn và sử dụng theo GMP; nhưng đối với nhôm silicat khi dùng trong các sản phẩm này mức tối đa cho phép sử dụng là 10.000mg/kg.

Nhôm amoni sulfat sử dụng trong các sản phẩm quả ướp đường, rau nghiền, thủy sản với liều lượng 200mg/kg; trong bánh trứng (custard) liều lượng dùng 380mg/kg.

3.10. Phẩm màu (Colours)

Phẩm màu là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích tăng cường hoặc khôi phục màu cho sản phẩm thực phẩm.

Hầu hết các phẩm màu được sử dụng để cải thiện sự hấp dẫn tổng thể của thực phẩm. Phẩm màu giúp phục hồi lại những chất màu ban đầu tự nhiên của sản phẩm khi chất màu tự nhiên bị mất trong quá trình chế biến hay trong quá trình bảo quản; nhấn mạnh cho người tiêu dùng chú ý đến mùi tự nhiên của rất nhiều thực phẩm.

Ngoài ra phẩm màu còn giúp gia tăng màu sắc đặc hiệu của thực phẩm có cường độ màu kém, làm đồng nhất màu sắc của thực phẩm và làm cho thực phẩm có màu sắc hấp dẫn hơn.

3.10.1. Phân loại phẩm màu

Tùy thuộc vào nguồn gốc khác nhau có thể phân chia phẩm màu thành các loại: phẩm màu tự nhiên, phẩm màu tổng hợp và phẩm màu vô cơ.

a) Phẩm màu tự nhiên

Các phẩm màu tự nhiên là những hợp chất hóa học phức tạp được tạo nên trong quá trình sống thích ứng với các loại thực vật. Mức độ bền của chúng rất khác nhau và trong quá trình bảo quản, chế biến nhiệt và các gia công khác thường bị thay đổi theo

những cách khác nhau. Khi ở dạng tươi sản phẩm thường có màu sắc đẹp, sau khi chế biến màu sắc bị kém đi một phần hoặc mất hẳn làm cho giá trị giảm. Trong chế biến thực phẩm cần phải có biện pháp giữ màu sắc, có thể bằng các cách sau :

- Có qui trình kỹ thuật gia công nguyên liệu, bán thành phẩm để bảo quản tối đa màu sắc tự nhiên.

- Tách riêng, cô đặc và bảo quản các chất màu tự nhiên.

Một số phẩm màu tự nhiên được dùng làm phụ gia thực phẩm như: màu xanh indigo có trong cây chàm, màu vàng của măng cụt, vàng nghệ của củ nghệ,

b) Phẩm màu tổng hợp

Phẩm màu tổng hợp là các hợp chất có màu được tổng hợp từ các phản ứng hóa học khác nhau. Phẩm màu tổng hợp đa số đều có độc tính do đó khi sử dụng làm phẩm màu trong thực phẩm cần chọn các loại có trong danh mục và tuân thủ các yêu cầu sau:

- Không có độc tính, không gây ung thư.

- Những sản phẩm chuyển hóa của các phẩm màu không phải là những chất có độc tính.

- Phẩm màu phải có tính đồng nhất cao, trong đó phải chứa trên 60% phẩm màu nguyên chất, còn lại là những chất không độc.

- Không chứa các tạp chất sau:

- + Crom, Seleni, Urani (các chất này được coi là chất gây ung thư)

- + Một vài chất thuộc nhóm cacbua hydro thơm và đa vòng (các chất này thường gây ung thư)

- + Thủy ngân, Cadimi: đây là những chất độc.

- + Không chứa các chất như: Asen, chì, các kim loại nặng.

- Độc tính: Tất cả các phẩm màu tổng hợp đều độc với con người nên khi sử dụng phải tuân theo sự chỉ dẫn, đúng qui định.

c) Phẩm màu vô cơ

Phẩm màu vô cơ thường có cấu tạo đơn giản là muối hoặc oxyd kim loại. Các phẩm màu vô cơ chủ yếu dùng để trang trí thực phẩm, bởi vì phần lớn phẩm màu vô cơ có độc tính. Một số phẩm màu vô cơ được phép sử dụng cho thực phẩm như: CuSO_4 để giữ màu cho hoa quả,

3.10.2. Một số điểm cần chú ý khi sử dụng phẩm màu

- Chỉ sử dụng phẩm màu để bình thường hoá màu của thực phẩm (do bị tổn thất màu tự nhiên trong quá trình chế biến...). Không được dùng phẩm màu để che đậy khuyết điểm của thực phẩm hoặc để người tiêu dùng nhầm lẫn về sự có mặt không thực của một vài thành phần chất lượng. Ví dụ màu vàng làm cho người ta tưởng rằng mì sợi có trứng hoặc bánh biscuit có bơ...

- Phẩm màu có thể được sử dụng trong sản xuất để tạo màu sắc thích hợp với sản phẩm hoặc để tăng cường độ màu cao và bền cho sản phẩm; trong tiêu dùng, để đáp ứng yêu cầu làm tăng tính hấp dẫn của thực phẩm nhưng phải đảm bảo không độc hại,

an toàn khi sử dụng thực phẩm.

- Nhìn chung các phẩm màu có nguồn gốc tự nhiên an toàn hơn các phẩm màu tổng hợp. Một số phẩm màu có nguồn gốc tự nhiên không hạn chế sử dụng như: chlorophyll, caroten...

- Một số thực phẩm không cần bổ sung chất màu như :

+ Sữa (lòng, cô đặc, bột)

+ Trứng : lòng, bột, ...

+ Bột ngũ cốc, đường mật ong, nước trái cây, nectra trái cây, confiture, ca cao, chocolat, cà phê, trà, gia vị, rượu vang...

+ Thực phẩm cho trẻ sơ sinh và trẻ em

- Một số thực phẩm chỉ sử dụng một vài phẩm màu nhất định như: bơ chỉ sử dụng caroten.

- Khi sử dụng phẩm màu cần lưu ý các điểm sau: dạng sử dụng là lỏng hay rắn (bột), đặc tính của thực phẩm ở môi trường nước hay dầu, pH môi trường, điều kiện chế biến (nhiệt độ, thời gian), điều kiện bao gói và bảo quản (ánh sáng, oxy). Một số biến đổi có thể xảy ra khi sử dụng chất màu như tạo kết tủa, tạo đục trong thực phẩm hoặc tương tác giữa các thành phần thực phẩm và phẩm màu như: tanin, protein có thể làm ảnh hưởng đến màu sắc của anthocyanin.

3.10.3. Một số phẩm màu điển hình

Các phẩm màu được phép sử dụng trong thực phẩm rất đa dạng về màu sắc và chủng loại. Đa số chúng ở dạng bột hoặc dạng hạt, một số ít ở dạng dung dịch hoặc dạng rắn. Một số phẩm màu có nhiều gam màu khác nhau tùy thuộc vào môi trường thực phẩm được sử dụng.

Bảng 6.24. Công thức hóa học và giới hạn sử dụng của các phụ gia phẩm màu

Số INS	Phụ gia	Công thức hóa học	Màu sắc	ADI (mg/kg thể trọng)
100i	Curcumin	$C_{21}H_{20}O_6$	Màu vàng cam	0÷3
101i	Riboflavin	$C_{17}H_{20}N_4O_6$	Màu vàng đến vàng cam	0÷0,5
102	Tartrazin	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	Màu cam nhạt	0÷7,5
104	Quinolin	$C_{18}H_9NNa_2O_8S_2$	Màu vàng	0÷10
110	Sunset yellow FCF	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	Màu đỏ cam	0÷2,5
120	Carmin	Acid carminic $C_{22}H_{20}O_{13}$	Màu đỏ tới đỏ đậm	0÷5
122	Carmoisin	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	Màu đỏ	0÷4

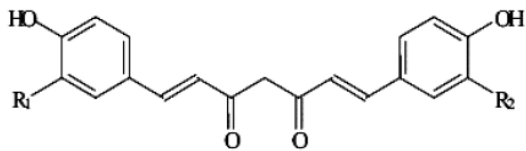
<i>Số INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Công thức hóa học</i>	<i>Màu sắc</i>	<i>ADI (mg/kg thể trọng)</i>
123	Amaranth	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	Màu nâu đỏ hoặc nâu đỏ sẫm	0÷0,5
124	Ponceau 4R	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3 \cdot 1,5H_2O$	Màu đỏ	0÷4
127	Erythrosin	$C_{20}H_6I_4Na_2O_5 \cdot H_2O$	Màu đỏ	0÷0,1
128	Red 2G	$C_{18}H_{13}N_3Na_2O_8S_2$	Màu đỏ	0÷1
129	Allura red AC	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$	Màu đỏ sẫm	0÷7
132	Indigotin	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	Màu xanh lam	0÷5
133	Brilliant blue FCF	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$	Màu xanh lam	0÷1
140	Clorophyl - Clorophyl a - Pheophytin a - Clorophyl b - Pheophytin b	$C_{55}H_{72}MgN_4O_5$ $C_{55}H_{74}N_4O_5$ $C_{55}H_{70}MgN_4O_6$ $C_{55}H_{72}N_4O_6$	Có màu từ xanh oliu đến xanh lục thẫm	Không giới hạn
141i	Clorophyl phức đồng - Đồng pheophytin a - Đồng pheophytin b	$C_{55}H_{72}CuN_4O_5$ $C_{55}H_{70}CuN_4O_6$ (dạng acid)	Có màu từ xanh lục đến xanh lục thẫm	0÷15
141ii	Muối Natri, Kali của Clorophyl phức đồng - Đồng clorophyllin a - Đồng clorophyllin b	(dạng acid) $C_{34}H_{32}CuN_4O_5$ $C_{34}H_{30}CuN_4O_6$	Dung dịch màu lá cây sẫm hoặc bột xanh lá cây sẫm tới xanh lam/đen	0÷15
142	Green S	$C_{27}H_{25}N_2NaO_7S_2$	Màu xanh lục đậm	Không xác định
143	Fast green FCF	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$	Màu đỏ đến tím nâu	0÷25
150a	Caramen - Loại I: Caramen thường (không xử lý)		Màu nâu sẫm tới đen	Không xác định
150b	- Loại II: Caramen (xử lý sulfit)			
150c	- Loại III: Caramen (xử lý amoni)			0÷160

Số INS	Phụ gia	Công thức hóa học	Màu sắc	ADI (mg/kg thể trọng)
150d	- Loại IV: Caramen (xử lý amoni sunfit)			0÷150 (dạng rắn)
151	Brilliant black PN	$C_{28}H_{17}N_5Na_4O_{14}S_4$	Màu đen	0÷1
155	Brown HT	$C_{27}H_{18}N_4Na_2O_9S_2$	Màu nâu	0÷1,5
160ai	β -caroten tổng hợp	$C_{40}H_{56}$	Màu đỏ đến đỏ nâu	0÷5
160aai	Caroten thực vật	$C_{40}H_{56}$ (- β caroten)	Màu đỏ nâu đến nâu hoặc cam đến cam sẫm	Chấp nhận được
160bii	Cao annatto - Bixin - Norbixin và các muối của nó	$C_{24}H_{28}O_4$ $C_{24}H_{26}K_2O_4$ $C_{24}H_{26}Na_2O_4$	Màu đỏ nâu sẫm đến đỏ tím	0÷12 0÷0,6
160e	β -apo-carotenal	$C_{30}H_{40}O$	Màu tím đậm có ánh kim	0÷5
160f	este metyl (hoặc etyl) của acid β -apo-8'-carotenoic	$C_{32}H_{44}O_2$	Màu đỏ đến đỏ tím	0÷5
163ii	Cao vỏ nho - Peonidin - Malvidin - Delphinidin - Petunidin	$C_{16}H_{13}O_6 X$ $C_{17}H_{15}O_7 X$ $C_{15}H_{11}O_7 X$ $C_{16}H_{13}O_7 X$ X : Gốc acid	Màu đỏ tía	0÷2,5
171	Dioxyd titan	TiO_2	Màu trắng tới hơi ngà	Không giới hạn
172iii	Oxyd sắt			
172ii	- Sắt oxyd vàng	$FeO(OH) \cdot xH_2O$		
172i	- Sắt oxyd đỏ	Fe_2O_3	Màu đen, nâu, đỏ hoặc vàng	0÷0,5
172i	- Sắt oxyd đen	$FeO \cdot Fe_2O_3$		

a) *Curcumin*

Curcumin là phẩm màu tự nhiên, được sản xuất bằng cách chiết củ nghệ - thân rễ của cây *Curcuma longa L. (Curcuma domestica Valetton)* bằng dung môi (aceton, metanol, iso-propanol, hexan và etyl acetat). Để thu được bột curcumin có hàm lượng cao, dịch chiết được tinh chế bằng phương pháp kết tinh.

Công thức cấu tạo



R_1, R_2 khác nhau tùy thuộc vào các thành phần màu chính:

I. 1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-hepta-1,6-dien-3,5-dion	$R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$
II. 1-(4-Hydroxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-hepta-1,6-dien-3,5-dion	$R_1 = \text{OCH}_3; R_2 = \text{H}$
III. 1,7-Bis-(4-hydroxyphenyl)-hepta-1,6-dien-3,5-dion	$R_1 = R_2 = \text{H}$

Thành phần màu chính của curcumin là 1,7-bis-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-hepta-1,6-dien-3,5-dion (tên khác: curcumin, diferuloylmetan, CI natural yellow 3, CI (1975) 75300) và dẫn chất desmetoxy- và bis-desmetoxy- của nó theo tỷ lệ không cố định. Trong chế phẩm có thể chứa lượng nhỏ dầu và nhựa từ nguyên liệu.

Curcumin không tan trong nước và dietyl ete; tan trong etanol và acid acetic băng. Curcumin được dùng trong sản xuất bột cari, mù tạt, bột canh rau...

b) Riboflavin

Riboflavin còn có tên khác là vitamin B2, lactoflavin, gồm có các loại:

- Riboflavin (*Bacillus subtilis*), INS:101iii, thu được từ nấm men, mầm lúa mì, trứng và gan động vật.

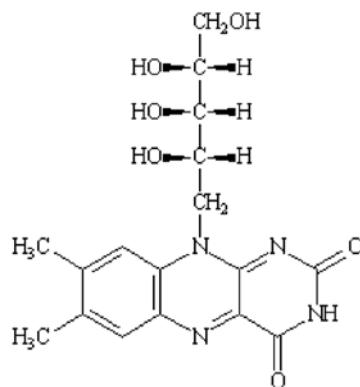
- Riboflavin tổng hợp, INS:101i

- 5'-phosphat natri riboflavin, INS:101ii

Riboflavin rất khó tan trong nước, thực tế không tan trong cồn, ete, aceton và cloroform; rất dễ tan trong dung dịch kiềm loãng.

Riboflavin được sử dụng cho rất nhiều loại thực phẩm khác nhau. Liều lượng sử dụng tối đa: 50÷1000mg/kg. Nói chung đa số thực phẩm sử dụng phẩm màu này ở mức 300÷500mg/kg là đảm bảo an toàn.

Công thức cấu tạo của riboflavin



c) Tartrazin

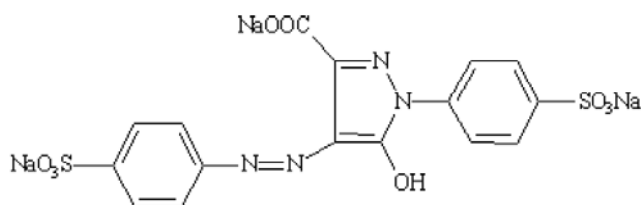
Tartrazin có tên khác là: CI food yellow 4, FD&C yellow no. 5.

Tartrazin chủ yếu gồm trinati 5-hydroxy-1-(4-sulfonatophenyl)-4-(4-sulfonatophenylazo)-H-pyrazol-3-carboxylat và một số chất màu phụ cùng với các chất không màu khác như natri clorua và/hoặc natri sulfat.

Tartrazin tan trong nước, ít tan trong etanol.

Tartrazin dùng rộng rãi, đặc biệt cho đồ tráng miệng, bánh kẹo, kem, sản phẩm sữa, nước giải khát, rau muối chua, sốt, cá và sản phẩm nướng.

Công thức cấu tạo



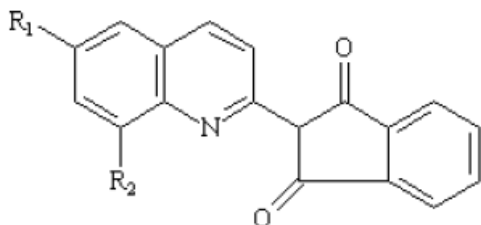
d) Quinolin

Tên khác: CI food yellow 13.

Chế phẩm Quinolin thu được bằng cách sulfonat hoá 2-(2-quinolyl)-1,3-indandion hoặc hỗn hợp chứa khoảng hai phần ba 2-(2-quinolyl)-1,3-indandion và một phần ba 2-[2-(6-metyl-quinolyl)]1,3-indandion.

Chế phẩm chứa hỗn hợp muối natri của các disulfonat (chủ yếu), các monosulfonat và các trisulfonat của các hợp chất nêu trên và các chất màu phụ cùng với các chất không màu khác như: natri clorua và/hoặc natri sulfat.

Công thức cấu tạo: Thành phần màu chính



Tùy theo hỗn hợp muối có trong chế phẩm Quinolin mà R_1 , R_2 có các giá trị khác nhau:

6 muối: $R_1 = \text{SO}_3\text{Na}$, $R_2 = \text{H}$

8 muối: $R_1, R_2 = \text{SO}_3\text{H}$

Quinolin tan trong nước, ít tan trong etanol.

Quinolin được dùng rộng rãi, đặc biệt cho nước giải khát, đồ tráng miệng, bánh kẹo, kem và sản phẩm sữa.

e) Sunset yellow FCF

Sunset yellow FCF có tên khác: CI food yellow 3, FD&C yellow no. 6

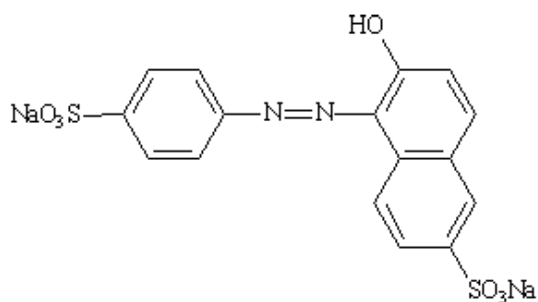
Chủ yếu gồm dinatri 6-hydroxy-5-(4-sulfonphenylazo)-2-naphtalen-6-sulfonat và một số chất màu phụ cùng với các chất không màu khác như NaCl và/hoặc Na_2SO_4 .

Sunset yellow FCF tan trong nước, ít tan trong etanol.

Sunset yellow FCF được dùng rộng rãi, đặc biệt cho nước giải khát (nhưng có thể tạo kết tủa nếu có mặt ion calci), kem, bánh kẹo, đồ hộp, bánh nướng và đồ tráng miệng.

Mức sử dụng tối đa (ML): 50÷400mg/kg tùy vào từng loại sản phẩm; mức sử dụng cho đa số các loại sản phẩm là 300mg/kg.

Công thức cấu tạo



f) Carmin

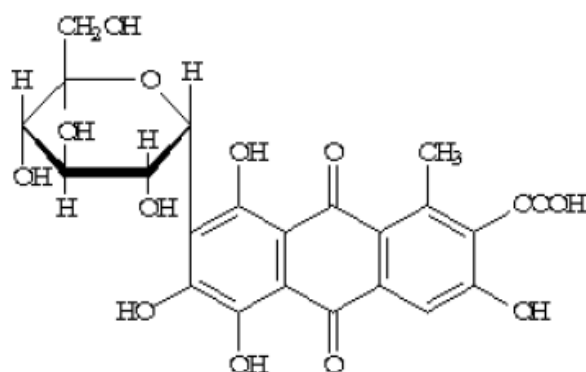
Tên khác: cochineal carmin, CI natural red 4.

ADI cho cả nhóm carmin là 0÷5mg/kg thể trọng tính theo amoni carminat, các muối Ca, K, Na quy ra tương đương.

Chế phẩm thu được bằng cách chiết từ phẩm yên chi chứa xác khô của rệp son cái (*Dactylopius coccus costa*) với nước; chất màu chính là một phức chelat nhôm ngậm nước của acid carminic, trong phức này tỷ lệ phân tử giữa nhôm và acid carminic là 1/2.

Trong chế phẩm thương mại, chất màu chính kết hợp với cation amoni; calci; kali hoặc natri, ở dạng tự do hay kết hợp, các cation này luôn dư.

Công thức cấu tạo acid carminic



Độ tan của chế phẩm carmin phụ thuộc vào bản chất của cation có mặt trong chế phẩm. Chế phẩm chứa chủ yếu cation amoni (muối amoni carminat) tan tốt trong nước tại pH 3,0 và pH 8,5. Chế phẩm chứa chủ yếu cation calci (muối calci carminat) ít tan trong nước tại pH 3,0 nhưng tan tốt tại pH 8,5.

Mức sử dụng tối đa (ML): 50÷500 mg/kg tùy thuộc từng loại thực phẩm.

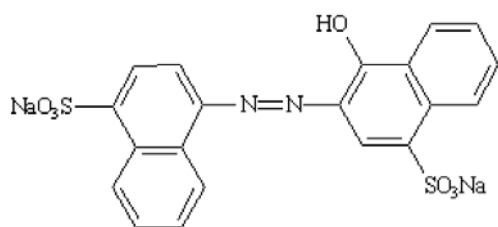
g) Carmoisin

Tên khác: CI food red 3, azorubine.

Chủ yếu gồm dinatri 4-hydroxy-3-(4-sulfon-1-naphthylazo)-1-naphthalensulfonat cùng các chất màu phụ cùng với NaCl và (hoặc) Na₂SO₄ là các thành phần không màu chính.

Carmoisin tan trong nước, ít tan trong etanol.

Công thức cấu tạo

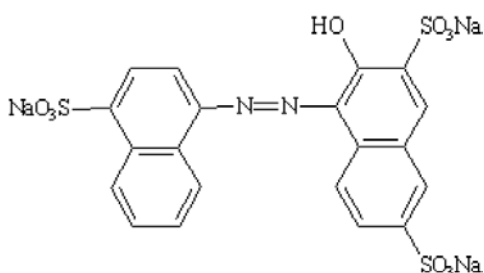


Carmoisin được sử dụng trong các sản phẩm bánh kẹo, nước giải khát, kem, đồ tráng miệng, quả đóng hộp...

h) Amaranth

Tên khác: CI food red 9, naphthol rot S.

Công thức cấu tạo



Amaranth chủ yếu gồm trinati 3-hydroxy-4-(4-sulfon-1-naphthylazo)-2,7-naphthalendisulfonat và các chất màu phụ cùng với các chất không màu khác như NaCl và (hoặc) Na_2SO_4 .

Amaranth tan trong nước, ít tan trong etanol. Amaranth được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm đồ hộp, nước giải khát, mứt đông, kem và đồ tráng miệng.

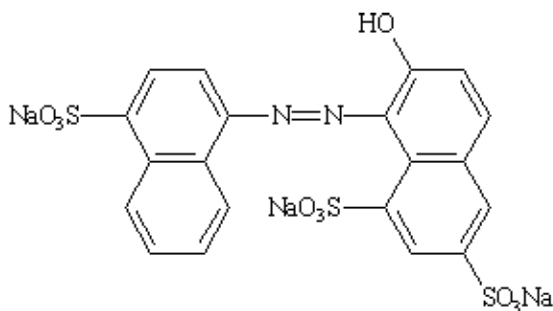
i) Ponceau 4R

Tên khác: CI food red 7, cochineal red A ; new cochineal.

Ponceau 4R chủ yếu gồm trinati d-2-hydroxy-1-(4-sulfon-1-naphthylazo)-6,8-naphthalendisulfonat cùng các chất màu phụ cùng với các chất không màu khác như NaCl và (hoặc) Na_2SO_4 .

Ponceau 4R tan trong nước, ít tan trong etanol. Ponceau 4R được sử dụng trong nhiều thực phẩm khác nhau. Ponceau 4R sử dụng trong nước giải khát, bánh kẹo, mứt, đồ hộp, cá, lớp áo phô mai và kẹo.

Công thức cấu tạo



Mức sử dụng tối đa: 50÷500 mg/kg thực phẩm

j) Erythrosin

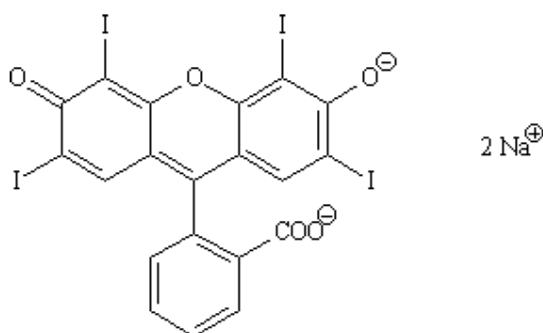
Tên khác: CI food red 14, FD&C red no. 3.

Erythrosin chủ yếu gồm muối dinatri 9-(o-carboxyphenyl)-6-hydroxy-2,4,5,7-tetraiodo-3-isoxanthon ngậm một phân tử nước và một số chất màu phụ cùng với các chất không màu khác như NaCl và (hoặc) Na₂SO₄.

Erythrosin có thể chuyển sang màu muối nhôm tương ứng chỉ khi sử dụng muối nhôm có màu.

Erythrosin tan được trong nước và trong etanol. Erythrosin sẽ tạo thành acid erythrosinic trong các dung dịch có pH từ 3 đến 4, và chất này chỉ tan nhẹ trong nước, là phẩm màu đỏ duy nhất được dùng với quả Anh đào. Erythrosin được sử dụng cho các sản phẩm có quả Anh đào, thịt, bánh kẹo và đồ hộp.

Công thức cấu tạo

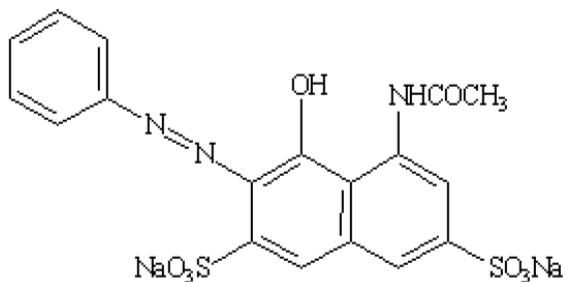


Mức sử dụng tối đa đối với sản phẩm quả ướp đường là 200mg/kg.

k) Red 2G

Tên khác: CI food red 10, azogermanin.

Công thức cấu tạo



Thành phần chủ yếu của red 2G gồm dinatri 8-acetamido-1-hydroxy-2-phenylazo-3,6-naphthalendisulfonat cùng các chất màu phụ cùng với các chất không màu NaCl và (hoặc) Na₂SO₄.

Red 2G tan được trong nước, ít tan trong etanol.

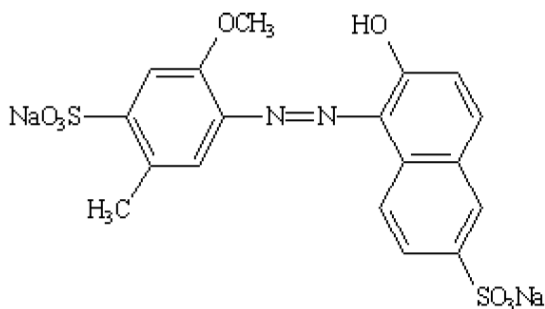
Red 2G được dùng chủ yếu trong sản phẩm thịt, bánh kẹo và mứt.

l) Allura red AC

Tên khác: CI food red 17, FD&C red no. 40.

Chủ yếu gồm dinatri 6-hydroxy-5-(2-methoxy-5-methyl-4-sulfon-phenylazo)-2-naphthalen-sulfonat cùng các chất màu phụ cùng với các thành phần không màu NaCl và (hoặc) Na₂SO₄.

Công thức cấu tạo



Allura red AC tan trong nước, ít tan trong etanol. Sử dụng trong các loại sản phẩm thực phẩm chế biến từ sữa, sản phẩm rau quả, bánh kẹo, sản phẩm thịt và thủy sản, đồ uống có cồn, thực phẩm ăn kiêng ...

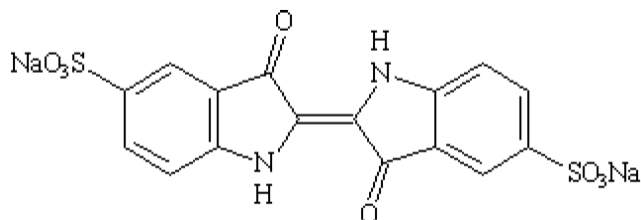
Liều lượng sử dụng tối đa: 25÷300mg/kg thực phẩm, tùy thuộc nhóm thực phẩm
m) *Indigotin*

Tên khác: Indigocarmin; CI food blue 1, FD&C blue no. 2.

Chủ yếu gồm dinatri 3,3' -dioxo-[delta2,2'-biindolin]-5,5'-disulfonat và dinatri 3,3'-dioxo-[delta2,2'-biindolin]-5,7'-disulfonat cùng các chất màu phụ cùng với các thành phần không màu NaCl và (hoặc) Na₂SO₄.

Indigotin tan trong nước, ít tan trong etanol. Indigotin được dùng nhiều trong các sản phẩm bánh kẹo.

Công thức cấu tạo



Liều lượng sử dụng nhiều nhất là trong sản phẩm cacao và chocolate với mức tối đa 450mg/kg, các sản phẩm khác từ 100÷300mg/kg. Đối với thực phẩm ăn kiêng theo công thức để giảm cân lượng sử dụng tối đa chỉ có 50mg/kg.

n) *Brilliant blue FCF*

Tên khác: CI food blue 2, FD&C blue no. 1.

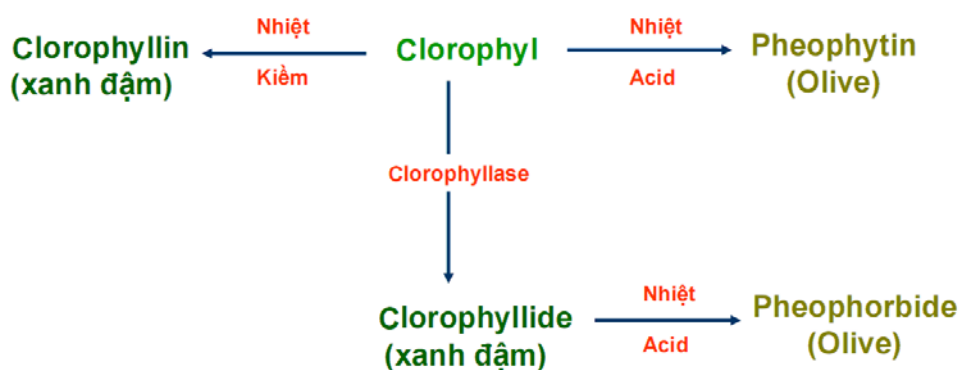
Brilliant blue FCF chủ yếu gồm dinatri 3-[N-etyl-N-[4-[[4-[N-etyl-N-(3-sulfonbenzyl)-amino] phenyl] (2-sulfonphenyl)metylen]-2,5-cyclohexadien-1-yliden] amonimetyl] benzensulfonat, các đồng phân của nó và một số chất màu phụ cùng với các chất không màu khác như NaCl và (hoặc) Na₂SO₄.

Brilliant blue FCF tan trong nước, ít tan trong etanol.

Sử dụng cho các loại sản phẩm sữa, rau quả, bánh kẹo, thịt, thủy sản, rượu, thực phẩm ăn kiêng...

Liều lượng sử dụng tối đa: 50÷500mg/kg thực phẩm tùy thuộc nhóm thực phẩm.

Công thức cấu tạo



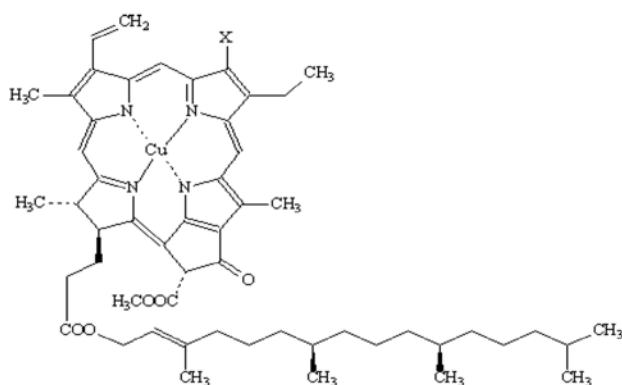
Clorophyl là chất rắn dạng sáp có màu từ xanh oliu đến xanh lục thẫm tùy thuộc vào lượng maginesi kết hợp. Clorophyl không tan trong nước; tan trong cồn, dietyl ete; cloroalkan, hydrocarbon và dầu không bay hơi.

p) Clorophyl phức đồng và muối natri, kali của nó

- Clorophyl phức đồng

Clorophyl phức đồng có tên gọi khác là: copper clorophyllin, copper pheophytin, C.I. natural green 3.

Công thức cấu tạo của Clorophyl phức đồng



Trong đó:

X = CH₃ đối với hợp chất "a"

X = CHO đối với hợp chất "b"

Clorophyl phức đồng thu được khi thêm muối đồng hữu cơ vào sản phẩm thu được khi chiết cỏ, cỏ linh lăng, tầm ma và các nguyên liệu thực vật khác với dung môi (acetone, diclorometan, metanol, etanol, propan-2-ol và hexan); có 2 dạng đồng pheophytin a và đồng pheophytin b.

Clorophyl phức đồng là chất rắn dạng sáp có màu từ xanh lục đến xanh lục thẫm tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu; không tan trong nước; tan trong cồn, dietyl ete; cloroalkan, hydrocarbon và dầu không bay hơi.

- Muối natri, kali của clorophyl phức đồng

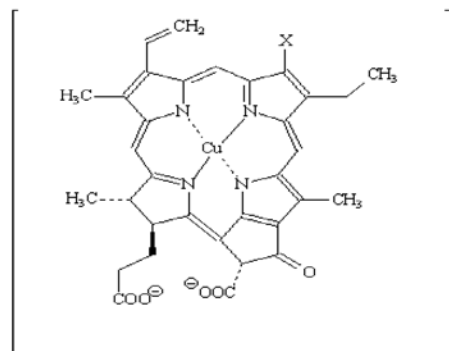
Muối natri, kali của clorophyl phức đồng có tên gọi khác: natri đồng clorophyllin; kali đồng clorophyllin, clorophyllin.

Muối kiềm của đồng clorophyllin thu được khi thêm đồng vào sản phẩm thu được khi xà phòng hóa dịch chiết dung môi từ cỏ, cỏ linh lăng, tầm ma và các nguyên liệu thực vật khác; quá trình xà phòng hóa có thể loại các nhóm este metyl và cyclophytol và có thể tách đôi một phần vòng pentenyl; sau khi thêm đồng vào clorophyllin đã tinh chế, nhóm acid bị trung tính hóa tạo thành dạng muối của kali

và/hoặc natri; sản phẩm thương mại có thể ở dạng dung dịch nước hoặc bột khô. Những dung môi dùng để chiết gồm: acetone, diclorometan, metanol, etanol, propan-2-ol và hexan. Muối natri, kali của đồng chlorophyllin có 2 dạng: đồng chlorophyllin a và đồng chlorophyllin b.

Muối natri, kali của chlorophyl phức đồng có dạng dung dịch màu lá cây sẫm hoặc bột xanh lá cây sẫm tới xanh lam/đen; tan trong nước; rất khó tan trong cồn thấp độ, ceton và dietyl ete; không tan trong cloroalkan, hydrocarbon và một số dầu không bay hơi.

Công thức cấu tạo của đồng chlorophyllin a và đồng chlorophyllin b



Trong đó:

X = CH₃ đối với hợp chất "a"

X = CHO đối với hợp chất "b"

M = Kali và/hoặc natri

Mức sử dụng tối đa cho cả hai loại chlorophyl phức đồng và muối natri, kali của nó là: 6 – 700 mg/kg thực phẩm, tùy loại thực phẩm.

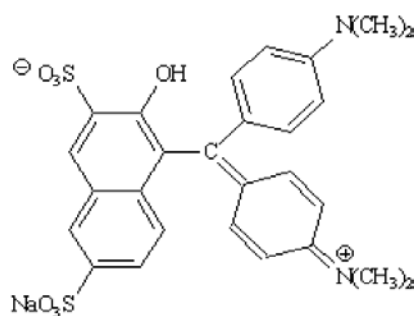
q) Green S

Tên khác: CI food green 4, food green S.

Chủ yếu gồm natri N-[4-][[4-(dimethylamino) phenyl] (2-hydroxy-3,6 disulfo-1-naphthalenyl) metylen]-2,5-cyclohexadien-1-ylidenen-N-metylmetylanini và các chất màu phụ cùng với các thành phần không màu NaCl và (hoặc) Na₂SO₄.

Green S tan trong nước, khó tan trong etanol.

Công thức cấu tạo



r) Caramen

Tên khác: Chất màu caramen được chia thành bốn loại: Loại I, II, III và IV:

Loại I: caramen thường, tên khác: caramel caustic

Loại II: caramen sulfit

Loại III: caramen amoni

Loại IV: caramel amoni sulfit

Tùy thuộc vào từng loại và ở dạng rắn hay dung dịch mà giới hạn cho phép sử

dụng ADI có khác nhau, trong đó ADI đối với loại I là không xác định; còn lại các loại khác đều có quy định cụ thể được nêu trên bảng 6.24.

Caramen là các hỗn hợp phức tạp, trong đó một số ở dạng tổ hợp keo, sản xuất bằng cách đun nóng riêng carbohydrat hoặc cùng với sự có mặt của acid, kiềm hoặc muối loại thực phẩm; tùy theo hóa chất dùng khi sản xuất phân loại như sau:

Loại I: sản xuất bằng cách đun nóng riêng carbohydrat hoặc cùng với sự có mặt của acid, kiềm; không dùng hợp chất amoni hoặc sulfít.

Loại II: sản xuất bằng cách đun nóng riêng carbohydrat hoặc cùng với sự có mặt của acid, kiềm; cùng với hợp chất sulfít; không dùng hợp chất amoni.

Loại III: sản xuất bằng cách đun nóng riêng carbohydrat hoặc cùng với sự có mặt của acid, kiềm; cùng với hợp chất amoni; không dùng hợp chất sulfít.

Loại IV: sản xuất bằng cách đun nóng riêng carbohydrat hoặc cùng với sự có mặt của acid, kiềm; cùng với cả hợp chất sulfít và hợp chất amoni.

Trong tất cả các trường hợp, nguyên liệu carbohydrat có sẵn ở dạng thương phẩm là các chất làm ngọt dinh dưỡng loại thực phẩm có chứa glucose, fructose và/hoặc polyme của chúng. Các acid và kiềm là acid sulfuric hoặc citric thực phẩm và natri, kali hoặc calci hydroxyd hoặc hỗn hợp của chúng loại thực phẩm.

Hợp chất amoni được dùng là một hoặc bất kỳ một chất nào sau đây: amoni hydroxyd, amoni carbonat và amoni hydro carbonat, amoni phosphat, amoni sulfat, amoni sulfít và amoni hydrosulfít.

Dùng hợp chất sulfít là một hoặc bất kỳ một chất nào sau đây: acid sulfuro, kali, natri và amoni sulfít và amoni hydro sulfít.

Có thể dùng tác nhân chống nổi bọt loại thực phẩm để trợ giúp quá trình sản xuất.

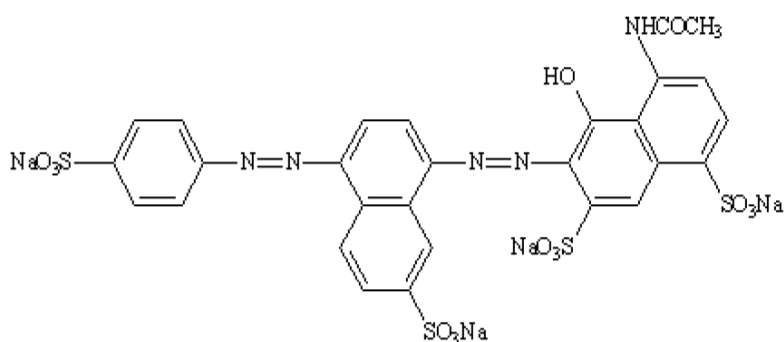
Về cảm quan, caramen có thể ở dạng rắn hoặc lỏng, màu nâu sẫm tới đen có mùi đường cháy; có thể trộn lẫn với nước.

s) Brilliant black PN

Tên khác: CI food black 1, black PN.

Chủ yếu gồm tetranatri 4-acetamido-5-hydroxy-6-[7-sulfon-4-(4-sulfon-phenylazo)-1-naphthylazo]-1,7-naphthalen-disulfonat cùng các chất màu phụ cùng với các thành phần không màu NaCl và (hoặc) Na₂SO₄.

Công thức cấu tạo



Brilliant black PN tan được trong nước, ít tan trong etanol.

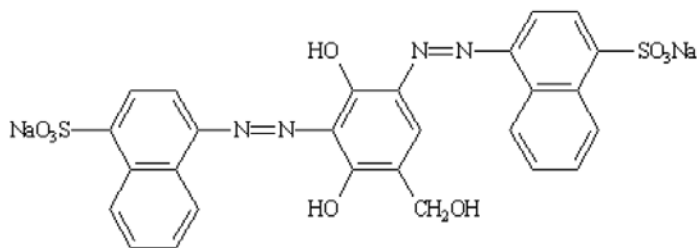
Brilliant black PN dùng rộng rãi trong các sản phẩm thực phẩm, đặc biệt cho sản phẩm trứng cá muối và bánh kẹo.

t) *Brown HT*

Tên khác: CI food brown 3, chocolat brown HT.

Chủ yếu gồm dinatri 4,4'- (2,4-dihydroxy-5-hydroxymetyl-1,3-phenylen-bisazo) di-1-naphthalen-sulfonat cùng các chất màu phụ cùng với các thành phần không màu NaCl và (hoặc) Na_2SO_4 .

Công thức cấu tạo



Brown HT tan trong nước, không tan trong etanol.

Brown HT được dùng chủ yếu cho sản phẩm ngũ cốc nướng, bánh kẹo và đồ tráng miệng.

u) *Carotenoid*

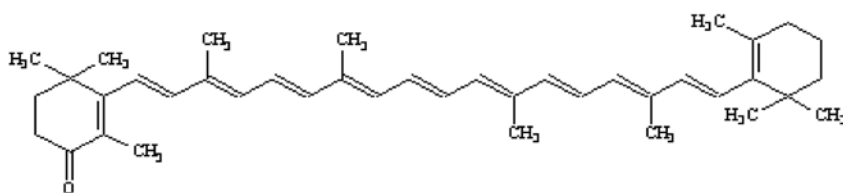
Nhóm phẩm màu Carotenoid gồm: β -caroten tổng hợp, caroten thực vật, β -apocarotenal, este metyl (hoặc ethyl) của acid β -apo-8'-carotenoic.

- *β -caroten tổng hợp*

Tên khác: CI food orange 5.

β -caroten tổng hợp có dạng tinh thể hoặc bột tinh thể màu đỏ đến đỏ nâu, nhạy cảm với oxy và ánh sáng do vậy phải bảo quản trong bao bì tránh ánh sáng và môi trường khí trơ.

Công thức cấu tạo của β -caroten



β -caroten tổng hợp không tan trong nước, thực tế không tan trong etanol, ít tan trong dầu thực vật, tan trong clorofom.

Liều lượng sử dụng mức tối đa: 25÷1200mg/kg thực phẩm

- *Caroten thực vật*

Tên khác: β -caroten tự nhiên; caroten tự nhiên; hỗn hợp các caroten; CI food orange 5.

Caroten thực vật có ADI “chấp nhận được” có nghĩa là mức sử dụng không vượt quá mức thông thường có trong thực vật.

Các caroten (thực vật) thu được bằng cách chiết cà rốt (*Daucus carota*), dầu cọ

(*Elaeis guinensis*), khoai lang (*Ipomoea batatas*) và các thực vật ăn được khác với dung môi hữu cơ, sau đó tinh chế. Chất màu chính là α - và β -caroten, trong đó chủ yếu là β -caroten. Ngoài ra còn có lượng nhỏ γ - và δ -caroten cùng các thành phần màu khác. Bên cạnh các thành phần màu, chế phẩm còn có thể chứa dầu, mỡ, sáp tự nhiên có nguồn gốc từ nguyên liệu. Các dung môi được sử dụng để chiết caroten gồm: acetone, metanol, etanol, propan-2-ol, hexan, carbon dioxide và dầu thực vật.

Chế phẩm thương mại chủ yếu tồn tại dưới dạng dung dịch hoặc huyền phù trong dầu thực vật thực phẩm. Dạng này dễ sử dụng và giúp cải thiện tính bền của caroten để bị oxy hóa.

Caroten thực vật không tan trong nước.

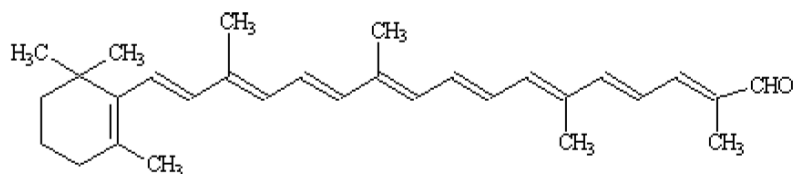
Caroten thực vật sử dụng được trong hầu hết các sản phẩm thực phẩm, liều lượng sử dụng: 20÷5000mg/kg thực phẩm, tùy thuộc loại thực phẩm. Riêng đối với sản phẩm kẹo dùng để trang trí (ví dụ dùng cho bánh), lớp phủ (không có trái cây) và nước sốt ngọt liều lượng sử dụng có thể lên đến 20000mg/kg.

- β -apo-carotenal

Tên khác: CI food orange 6.

Là chế phẩm chủ yếu gồm đồng phân all trans (Z) của β -apo-8'-carotenal với lượng nhỏ các carotenoid khác.

Công thức cấu tạo



β -apo-carotenal có dạng tinh thể hoặc bột tinh thể màu tím đậm có ánh kim, nhạy cảm với oxy và ánh sáng do vậy phải bảo quản trong bao bì tránh ánh sáng và trong môi trường khí trơ; không tan trong nước, khó tan trong etanol, ít tan trong dầu thực vật, tan trong clorofom.

Liều lượng sử dụng mức tối đa: 25÷1200mg/kg thực phẩm

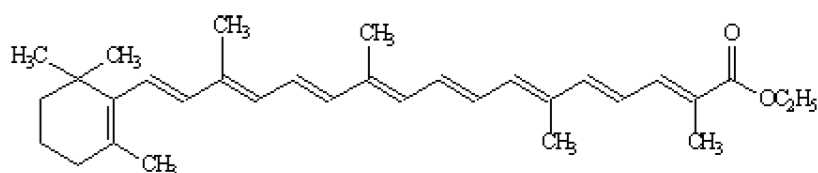
- Este metyl (hoặc etyl) của acid β -apo-8'-carotenoic

Tên khác: CI food orange 7.

Là chế phẩm chủ yếu gồm đồng phân trans (Z) của etyl este của acid β -apo-8'-carotenoic với lượng nhỏ các carotenoid khác.

Cũng như β -apo-carotenal, etyl este của acid β -apo-8'-carotenoic cũng nhạy cảm với oxy và ánh sáng; không tan trong nước, rất khó tan trong etanol, khó tan trong dầu thực vật, tan trong clorofom.

Công thức cấu tạo



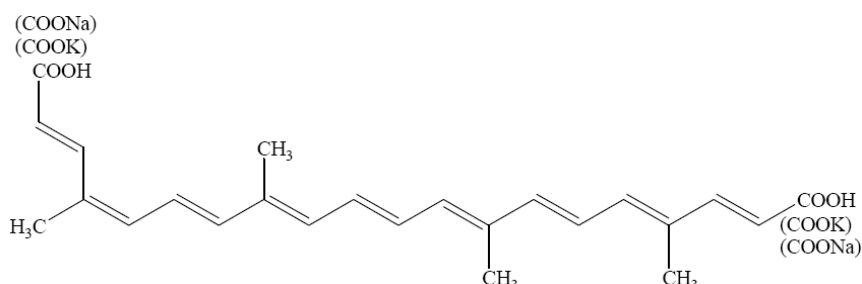
Liều lượng sử dụng mức tối đa: 25÷1200mg/kg thực phẩm

v) *Cao annatto*

Tên khác: annatto F; orlean; terre orellana; R. orange.

Màu bixin và norbixin được chế từ cao annatto.

Công thức cấu tạo của annatto



Cao annatto tan trong dung dịch kiềm, ít tan trong etanol.

Norbixin xử lý với kiềm, kết tủa acid được sản xuất bằng cách loại bỏ vỏ của hạt cây annatto (*Bixa orellana* L.) bằng dung dịch kiềm. Bixin bị thủy phân thành norbixin trong dung dịch kiềm nóng, sau đó acid hóa để kết tủa norbixin. Lọc tủa, làm khô và nghiền thu được dạng bột, hạt.

Norbixin xử lý kiềm chứa nhiều thành phần màu, các thành phần màu chính (chiếm tỷ lệ lớn) là cis-norbixin, ngoài ra còn có lượng nhỏ trans-norbixin và các sản phẩm phân hủy nhiệt của norbixin là sản phẩm phụ của quá trình chế biến.

Chế phẩm thương mại dùng cho công nghiệp thực phẩm thường được bào chế sẵn với các chất mang thích hợp với chất lượng dùng cho thực phẩm.

Độ bền của Annatto

Annatto bị biến đổi khi tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng cường độ cao, thời gian kéo dài. Annatto nhạy cảm đối với sự oxy hoá.

Norbixin bị kết tủa trong môi trường pH thấp, khi norbixin kết tủa, nó có thể liên kết với protein, tinh bột và thành phần khác để tạo ra sự đồng đều màu sắc trong sản phẩm. Annatto rất bền trong môi trường kiềm.

Annatto có khả năng kháng lại sự tấn công của vi sinh vật.

Phạm vi sử dụng

Phẩm màu bixin tan trong dầu: dùng cho các sản phẩm của chất béo và sữa, phomat, bơ, margarin, kem, đồ tráng miệng, thực phẩm nướng và bánh snack.

Phẩm màu norbixin tan trong nước: dùng cho bánh kẹo, phomat, cá xông khói, kem và sản phẩm của sữa, đồ tráng miệng, sản phẩm của ngũ cốc và bánh mì (phần ruột bánh).

w) *Cao vỏ nho*

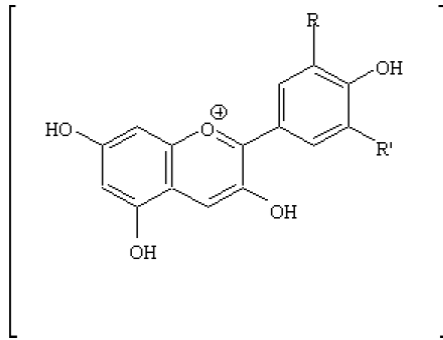
Tên khác: enociania, eno, grape skin extract.

Chế phẩm thu được từ dịch chiết nước của vỏ hoặc bã nho sau khi đã ép hết nước quả; chứa các thành phần thông thường của nước ép quả nho như: anthocyanin, acid tartric, tanin, các đường, khoáng chất,... nhưng tỷ lệ thành phần khác so với trong

nước ép quả. Trong quá trình chiết, lưu huỳnh dioxyd được cho vào và hầu hết lượng đường chiết được bị lên men biến thành rượu (alcol); dịch chiết được cô đặc bằng cách làm bay hơi trong chân không, trên thực tế trong quá trình này toàn bộ lượng alcol đã bị loại đi; một lượng nhỏ lưu huỳnh dioxyd có thể còn dư lại.

Các chất màu chính là anthocyanin, glucosid của các anthocyanidin (các muối 2-phenylbenzopyrylium) như peonidin, malvidin, delphinidin và petunidin.

Công thức phân tử



Peonidin : R = OCH₃ ; R' = H
 Malvidin : R, R' = OCH₃
 Delphinidin : R, R' = OH
 Petunidin : R = OCH₃ ; R' = OH
 X : Gốc acid

Cao vỏ nho thường có dạng chất lỏng, miếng, bột hoặc bột nhão màu đỏ tía, có mùi đặc trưng nhẹ; tan trong nước.

Liều lượng sử dụng trong thực phẩm, mức tối đa: 100-5000 mg/kg thực phẩm

x) Các oxyd kim loại

- Dioxyd titan

Tên khác: titania, CI pigment white 6, titan dioxyd.

Dioxyd titan được sản xuất bằng cách dùng acid sulfuric để phân hủy ilmenit (FeTiO₃) hoặc ilmenit và xỉ titan; hoặc có thể dùng khí clo phản ứng với khoáng chứa titan dưới điều kiện khử tạo thành titan tetra clorua khan, chất này được tinh chế và chuyển thành dioxyd titan bằng oxy hóa có nhiệt trực tiếp hoặc bằng phản ứng với luồng hơi nước trong pha hơi. Có thể cho acid hydrocloric đặc phản ứng với khoáng chứa titan tạo thành dung dịch titan tetraclorua, sau đó tinh chế và chuyển thành dioxyd titan bằng thủy phân. Dioxyd titan được lọc, rửa và nung.

Chế phẩm dioxyd titan thương mại có thể được bao một lượng nhỏ nhôm oxyd và/hoặc silic dioxyd để nâng cao đặc tính kỹ thuật của sản phẩm.

Dioxyd titan không tan trong nước, acid hydrocloric, acid sulfuric loãng và các dung môi hữu cơ. Hòa tan chậm trong acid hydrofluoric và acid sulfuric đặc nóng.

- Oxyd sắt

Bao gồm:

- + Sắt oxyd vàng: còn gọi là CI pigment yellow 42 and 43.
- + Sắt oxyd đỏ: còn gọi là CI pigment red 101 and 102.
- + Sắt oxyd đen: còn gọi là CI pigment black 11.

Chế phẩm được sản xuất từ sắt (II) sulfat bằng quá trình ngâm, nung nóng, loại nước, phân hủy, rửa, lọc, sấy, nghiền.

Chế phẩm chứa các thành phần sắt oxyd khan hoặc dạng hydrat, có các màu từ vàng, đỏ đến nâu và đen. Chất lượng sắt oxyd dùng trong thực phẩm phân biệt với sắt oxyd kỹ thuật qua hàm lượng các kim loại khác trong chế phẩm do việc lựa chọn và kiểm soát nguồn nguyên liệu sắt và công đoạn tinh chế hoá học trong suốt quá trình sản xuất.

Độ tinh khiết của oxyd sắt làm phụ gia thực phẩm phải đảm bảo các yêu cầu sau:

- + Arsen: không được quá 3mg/kg.
- + Cadimi: không được quá 1mg/kg.
- + Chì: không được quá 10mg/kg
- + Thuỷ ngân: không được quá 1mg/kg

Oxyd sắt không tan trong nước và các dung môi hữu cơ; tan trong các acid vô cơ đậm đặc.

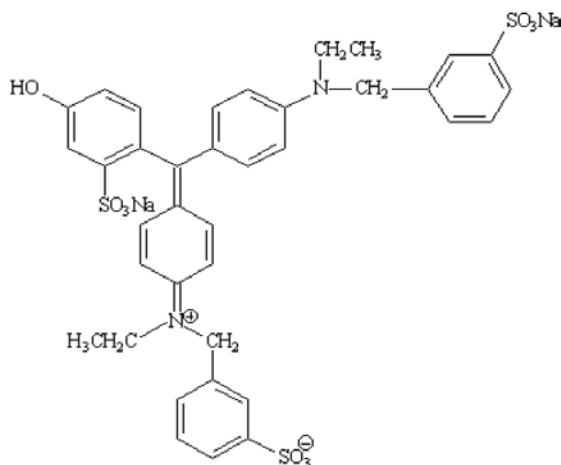
Liều lượng sử dụng tối đa cho phép nhiều nhất là 10.000mg/kg đối với sản phẩm kẹo cao su, mức sử dụng đối với các sản phẩm khác nhau chênh lệch rất lớn giữa các nhóm sản phẩm. Đồ uống từ sữa cho phép sử dụng tối đa 20mg/kg, trong khi đó đối với dạng quả tươi đã xử lý bề mặt, xúc xích, gia vị, ... lượng sử dụng tối đa cho phép lên đến 1000mg/kg thực phẩm.

y) *Fast green FCF*

Tên khác: CI food green 3.

Fast green FCF chủ yếu gồm dinatri 3-[N-etyl-N-[4-[[4-[N-etyl-N-(3-sulfonbenzyl)amino]phenyl](4-hydroxy-2-sulfonphenyl)metylen]-2,5-cyclohexadien-1-yliden]amoniometyl]bensensulfon và các đồng phân của nó cùng các chất màu phụ cùng với các thành phần không màu NaCl và (hoặc) Na₂SO₄.

Công thức cấu tạo



Fast green FCF tan trong nước, ít tan trong etanol; được sử dụng trong hầu hết các loại thực phẩm khác nhau: các loại bột, thịt cá, rau quả và đồ uống.

Liều lượng sử dụng trong thực phẩm: mức tối đa 100÷400mg/kg thực phẩm. Riêng đối với các loại mỡ động vật, dầu cá và trứng tươi dùng để trang trí thì mức sử dụng theo GMP. Đối với các chất bổ sung vào thực phẩm liều lượng sử dụng cho phép đến 600mg/kg thực phẩm.

Bảng 6.25. Liều lượng sử dụng phẩm màu trong một số nhóm thực phẩm
(theo TCVN 5660:2010)

Số INS	Phẩm màu	Nhóm thực phẩm	Mức tối đa
129	Allura red AC	Đồ uống từ sữa Mứt quả Kẹo các loại Cá và thủy sản đông lạnh	300mg/kg 100mg/kg 300mg/kg 300mg/kg
160bi	Chất chiết annatto từ bixin	Bơ	20mg/kg
133	Brilliant blue FCF	Đồ uống từ sữa Nhũ tương chất béo Cá và thủy sản được tẩm ướp Thực phẩm ăn kiêng	150mg/kg 100mg/kg 500mg/kg 300mg/kg
161g	Canthaxanthin	Trứng tươi	GMP
150c	Caramen loại III-xử lý với amoni	Rau ngâm dấm Bánh mì hấp và bánh sữa nhỏ Bia và đồ uống từ malt Thực phẩm ăn liền có bổ sung gia vị	500mg/kg 50000mg/kg GMP 10000mg/kg
120	Carmin	Đồ uống có tạo hương Trứng tươi Súp và canh Nước sốt, gia vị, kẹo cao su	100mg/kg GMP 50mg/kg 500mg/kg
160aai	Beta-caroten (thực vật)	Sản phẩm thịt xay nhỏ Sản phẩm vỏ bọc ăn được (ví dụ xúc xích)	20 mg/kg 5000mg/kg
127	Erythosin	Quả ướp đường (chỉ sử dụng đối với quả mọng làm cocktail hoặc đóng hộp)	200mg/kg
143	Fast green FCF	Các dạng đồ uống, đá thực phẩm, quả ướp đường, các sản phẩm thịt, cá Rau dầm giấm, kẹo cao su Mứt quả	100mg/kg 300mg/kg 400mg/kg
124	Ponceau 4R	Đồ tráng miệng từ chất béo, từ quả; đồ uống tạo hương Thủy sản đã xay, làm nhuyễn và đông lạnh	50mg/kg 500mg/kg

3.11. Chất điều chỉnh độ acid (Acidity regulators)

Chất điều chỉnh độ acid là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích thay

đổi hoặc kiểm soát tính acid hoặc tính kiềm của thực phẩm.

Bảng 6.26. Công thức hóa học và giới hạn sử dụng của các chất điều chỉnh độ acid

Số INS	Phụ gia	Công thức hóa học	Chức năng	ADI/MTDI (mg/kg thể trọng)
260	Acid acetic băng	$C_2H_4O_2$	Chất điều chỉnh độ acid, chất tạo hương	ADI không giới hạn
261	Kali acetat	$C_2H_3KO_2$ (CH_3-COOK)	Chất điều chỉnh độ acid, chất đệm, chất bảo quản chống vi sinh vật	ADI không giới hạn
262i	Natri acetat	$C_2H_3NaO_2 \cdot nH_2O$ ($n = 0$ hoặc 3)	Chất điều chỉnh độ acid	ADI không giới hạn
262ii	Natri diacetat	$C_4H_7NaO_4 \cdot xH_2O$	Chất điều chỉnh độ acid, chất chống nấm, chống ôi thiu, chất tạo phức kim loại	ADI = 0÷15
263	Calci acetat	$C_4H_6CaO_4$	Chất điều chỉnh độ acid, chất chống nấm, chống ôi thiu, chất ổn định, đệm	ADI không giới hạn
270	Acid lactic	$C_3H_6O_3$	Chất điều chỉnh độ acid	ADI không giới hạn
325	Natri lactat	$C_3H_5NaO_3$	Chất điều chỉnh độ acid, chất chống oxy hóa, chất làm ẩm	ADI không giới hạn
326	Kali lactat	$C_3H_5KO_3$	Chất điều chỉnh độ acid, chất hỗ trợ chống oxy hóa	ADI không giới hạn
296	Acid malic	$C_4H_6O_5$	Chất điều chỉnh độ acid	ADI không giới hạn
352ii	Calci malat	$C_4H_4CaO_5$	Chất điều chỉnh độ acid, đệm	ADI không giới hạn
297	Acid fumaric	$C_4H_4O_4$	Chất điều chỉnh acid, chất tạo mùi	ADI không giới hạn
365	Natri fumarat	$C_4H_3NaO_4$	Tác nhân đệm, chất điều chỉnh độ acid, chất trợ hương	ADI không giới hạn
330	Acid citric	$C_6H_8O_7$	Chất điều chỉnh độ acid, chất tạo phức kim loại, chất hỗ trợ chống oxy hóa, hương liệu	ADI không giới hạn
331i	Natri dihydro citrat	$C_6H_7NaO_7$	Đệm, chất tạo phức kim loại, chất điều chỉnh độ acid	ADI không giới hạn
331iii	Trinatri citrat	$C_6H_5Na_3O_7$	Chất điều chỉnh độ acid, đệm, chất tạo phức kim loại, chất ổn định nhũ tương	ADI không giới hạn

<i>Số INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Công thức hóa học</i>	<i>Chức năng</i>	<i>ADI/MTDI (mg/kg thể trọng)</i>
332ii	Trikali citrat	$C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$	Chất điều chỉnh độ acid, đệm, chất tạo phức kim loại, chất ổn định	ADI không giới hạn
334	Acid tartric	$C_4H_6O_6$	Chất hỗ trợ chống oxy hóa, chất điều chỉnh độ acid, chất tạo phức kim loại, hương liệu.	ADI = 0÷30
335ii	Dinatri tartrat	$C_4H_4Na_2O_6 \cdot 2H_2O$	Chất điều chỉnh độ acid, chất tạo phức kim loại và chất ổn định cho các sản phẩm thịt và chế biến xúc xích.	ADI = 0÷30
337	Kali natri tartrat	$C_4H_4NaKO_6 \cdot 4H_2O$	Chất điều chỉnh độ acid, chất tạo phức kim loại và chất ổn định cho các sản phẩm thịt và chế biến xúc xích và phomat.	ADI = 0÷30
338	Acid phosphoric	H_3PO_4	Chất điều chỉnh độ acid, chất tạo phức kim loại, chất hỗ trợ chống oxy hoá	MTDI* = 70
339i	Mononatri ortho-phosphat	NaH_2PO_4	Chất điều chỉnh độ acid, chất tạo phức kim loại	MTDI* = 70
339iii	Trinatri ortho-phosphat	Na_3PO_4	Chất điều chỉnh độ acid, đệm, chất tạo phức kim loại, chất ổn định nhũ tương	MTDI* = 70
341i	Monocalci ortho-phosphat	$Ca(H_2PO_4)_2$	Chất điều chỉnh độ acid, đệm, chất làm rắn chắc, chất tạo phức kim loại, bột nở, chất điều hoà dạng nhão, chất tạo kết cấu, thức ăn cho nấm men	MTDI* = 70
341ii	Dicalci ortho-phosphat	$CaHPO_4$	Chất điều chỉnh độ acid, thức ăn cho nấm men	MTDI* = 70
541i	Natri nhôm phosphat, acid	$Na_3Al_2H_{15}(PO_4)_8$	Chất điều chỉnh độ acid, tác nhân làm nở	PTWI** = 1
541i	Natri nhôm phosphat - kiềm		Chất điều chỉnh độ acid, chất nhũ hóa	PTWI** = 1
504i	Magnesi carbonat	$MgCO_3$	Chất chống đông vón, kháng tẩy trắng, chất điều chỉnh độ acid	ADI không giới hạn
522	Nhôm kali sulfat	$AlK(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ (x = 0 hoặc 12)	Chất điều chỉnh độ acid, chất làm rắn chắc, chất tạo xốp	PTWI = 1

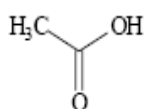
Số INS	Phụ gia	Công thức hóa học	Chức năng	ADI/MTDI (mg/kg thể trọng)
524	Natri hydroxyd	NaOH	Chất điều chỉnh độ acid	ADI không giới hạn
525	Kali hydroxyd	KOH	Chất điều chỉnh độ acid	ADI không giới hạn
526	Calci hydroxyd	Ca(OH) ₂	Chất điều chỉnh độ acid, tác nhân trung hòa, đệm, chất làm chắc	ADI không giới hạn
529	Calci oxyd	CaO	Chất điều chỉnh độ acid, chất điều hoà bột nhào, thức ăn cho nấm men	ADI = 0÷6
575	Glucono delta lacton	C ₆ H ₁₀ O ₆	Chất điều chỉnh độ acid, chất tạo phức kim loại, chất tạo xốp	ADI không giới hạn
355	Acid adipic	C ₆ H ₁₀ O ₄	Chất điều chỉnh độ acid, hương liệu	ADI = 0÷5

* tính theo Phospho từ các nguồn thực phẩm

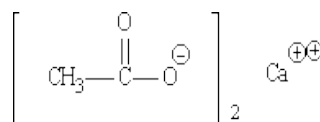
** tính theo nhôm và các muối nhôm

3.11.1. Acid acetic và các muối của nó

Acid acetic và các muối kali acetat, natri acetat, natri diacetat, calci acetat là những chất điều chỉnh độ acid thông thường, có công thức cấu tạo sau:



acid acetic



calci acetat

Acid acetic là chất lỏng không màu, có mùi cay đặc trưng. Có thể trộn lẫn với nước, etanol, glycerol và dietyl etc.

Acid acetic dùng làm phụ gia thực phẩm phải đảm bảo độ tinh khiết:

- Asen dưới 3ppm
- Chì dưới 3ppm
- Các kim loại khác không kể chì không quá 30ppm
- Không lẫn tạp chất hữu cơ độc hại.

Kali acetat có dạng tinh thể tan, không màu hoặc bột tinh thể màu trắng, không mùi hoặc hơi có mùi acetic. Rất dễ tan trong nước, dễ tan trong etanol.

Natri acetat ở dạng khan là bột dễ hút ẩm hoặc hạt màu trắng, không mùi; dạng trihydrat là tinh thể trong suốt, không màu hoặc bột, hạt tinh thể, không mùi hoặc có mùi acetic nhẹ, lên hoa trong không khí khô, ẩm. Rất dễ tan trong nước, tan trong etanol.

Natri diacetat là chất rắn kết tinh dễ hút ẩm, màu trắng có mùi acetic; dễ tan trong nước.

Calci acetat là chất rắn kết tinh cứng kền, dễ hút ẩm, màu trắng; có thể có mùi acid acetic nhẹ. Dạng monohidrat dạng hình kim, hạt hoặc dạng bột. Dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

Acid acetic và các muối acetat được sử dụng chủ yếu để điều chỉnh độ acid, tạo vị chua cho sản phẩm. Tuy nhiên khi cho vào thực phẩm sẽ làm giảm pH môi trường, vì vậy chúng còn có chức năng khác là chống vi sinh vật, chủ yếu chống nấm men và vi khuẩn (ngoại trừ các vi khuẩn lên men acid acetic, acid lactic, và acid butyric). Hoạt tính của acid acetic thay đổi tùy thuộc vào sản phẩm thực phẩm, môi trường, và vi sinh vật cần chống.

Acid acetic loãng (tối đa 6%) và các muối natri hoặc kali acetat được dùng nhiều trong ăn uống như những gia vị, trong những món ăn ngâm dấm, nước sốt... Acid acetic công nghiệp dùng để pha chế phải là loại tinh khiết.

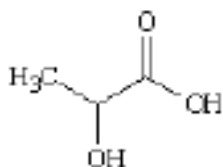
Ngoại trừ natri diacetat, còn lại acid acetic và các muối khác của nó có liều lượng sử dụng không giới hạn. Tuy nhiên, vì mùi chua gắt không thể ăn nhiều hơn được. Vì vậy tùy theo khẩu vị mà cho vị chua nhiều hay ít. Acid acetic chuyển hóa trong cơ thể cho ra năng lượng CO_2 và H_2O .

3.11.2. Acid lactic và muối của nó

a) Acid lactic

Thu được bằng cách lên men lactic đường hoặc tổng hợp, có thể chứa các sản phẩm ngưng tụ như acid lactic, lactat, dilactic. Chế phẩm thương mại thường là dung dịch 50÷90%. Ngoài ra còn có chế phẩm dạng rắn chứa khoảng 100÷125% acid lactic.

Công thức cấu tạo

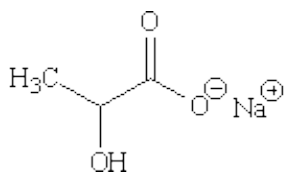


Dạng lỏng, sánh không màu hoặc dạng bột, rắn, có màu trắng đến vàng nhạt.

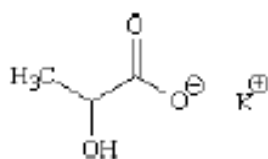
Dạng lỏng: tan trong nước và trong etanol; dạng rắn: ít tan trong nước, tan trong acetone

b) Natri, kali lactat

Công thức cấu tạo



natri lactat



kali lactat

Các muối lactat ở dạng lỏng, trong, không màu, không mùi hoặc có mùi đặc trưng nhẹ. Kali lactat hơi nhớt.

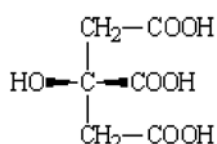
Tan trong nước.

3.11.5. Acid citric và các muối của nó

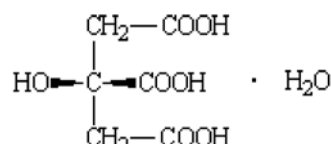
a) Acid citric

Acid citric có thể được sản xuất từ các nguồn như chanh hoặc nước dừa hay lên men từ dung dịch đường hoặc các môi trường thích hợp sử dụng chủng *Candida* spp. hoặc chủng *Aspegillus niger* không có độc tính.

Công thức cấu tạo



Dạng khan



Dạng hydrat hóa

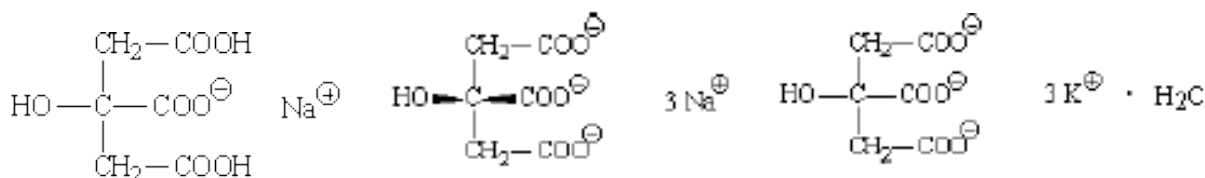
Tinh thể rắn màu trắng hoặc không màu, không mùi. Dạng monohydrat có thể lên hoa trong không khí khô.

Đễ tan trong etanol, tan nhiều trong nước, ít tan trong ete.

Thử nghiệm độc tính acid citric với liều cao 1380mg/kg thể trọng trên chó không thấy có hiện tượng tổn thương ở thận. Với chuột cống trắng liều 1,2% trong thức ăn hàng ngày cũng không thấy ảnh hưởng gì xấu đến các chỉ tiêu sinh lý hóa máu, không thấy một tác động nguy hại gì đến các bộ phận trong cơ thể, không ảnh hưởng gì đến sự sinh sản, chỉ thấy có hơi ảnh hưởng đến răng so với chuột đối chứng.

b) Natri dihydro citrat, trinatri, trikali citrat

Công thức cấu tạo



natri dihydro citrat

trinatri citrat

trikali citrat

Tên khác:

Natri dihydro citrat: mononatri citrat; natri citrat monobasic

Trinatri citrat: trinatri citrat; natri citrat.

Trikali citrat: potassium citrat.

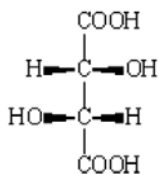
Các muối natri dihydro citrat và trinatri citrat có dạng tinh thể không màu hoặc bột tinh thể màu trắng, không mùi. Đễ tan trong nước, thực tế không tan trong etanol. Dạng hydrat hóa của trinatri citrat bao gồm dihydrat và pentahemihydrat.

Trikali citrat có dạng tinh thể trong, không màu dễ chảy rữa, hoặc bột dạng hạt màu trắng, không mùi. Rất đễ tan trong nước, không tan trong etanol.

3.11.6. Acid tarttric và muối của nó

a) Acid tarttric

Tên khác: L(+)-tartaric acid. Công thức cấu tạo:



Tinh thể không màu, trong mờ hoặc bột tinh thể, hạt nhỏ màu trắng; không mùi.

Rất dễ tan trong nước và etanol.

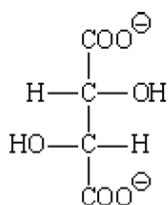
b) *Dinatri tartrat và kali natri tartrat*

Tên khác:

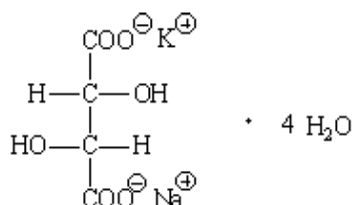
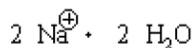
- Dinatri tartrat: natri tartrate; natri dextro-tartrat; natri L(+)-tartrat.

- Kali natri tartrat: potassium natri tartrat; potassium natri dextro-tartrat; muối Rochelle, muối Seignette

Công thức cấu tạo



dinatri tartrat



kali natri tartrat

Dinatri tartrat có dạng tinh thể trong, không màu, không mùi. 1g chế phẩm tan được trong 3ml nước, không tan trong etanol.

Kali natri tartrat có dạng tinh thể không màu hoặc bột tinh thể màu trắng. 1g chế phẩm tan được trong 1ml nước, không tan trong etanol.

Liều lượng sử dụng của acid tartaric và các muối của nó cho phép tối đa 4000mg/kg và sử dụng chủ yếu cho các loại nước quả và necta quả.

3.11.7. Acid phosphoric và muối của nó

a) *Acid phosphoric*

Tên khác: phosphoric acid, orthophosphoric acid

Trong, không màu, không mùi, dạng dung dịch sánh. Có thể trộn với nước và etanol.

b) *Các muối ortho-phosphat*

- *Mononatri ortho-phosphat* còn có các tên gọi khác là: mononatri orthophosphat; natri dihydro phosphat; monobasic natri phosphat; mononatri monophosphat; natri acid phosphat; natri biphosphat.

Dạng bột dễ tan, tinh thể hoặc dạng hạt, không mùi màu trắng. Dễ tan trong nước, không tan trong etanol, ete hoặc clorofom.

- *Trinatri ortho-phosphat* còn gọi là: trinatri phosphat; tribasic natri phosphat; natri phosphat.

Dạng tinh thể, hạt hoặc bột tinh thể trắng, không mùi; dạng hydrat sẵn có gồm hemi và monohydrat, hexahydrat, octahydrat, decahydrat và dodecahydrat; dạng dodecahydrat bao gồm 1/4 mol dung dịch natri hydroxyd. Dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

- *Monocalci ortho-phosphat* còn có tên là: calci dihydro phosphat; monobasic calci phosphat; monocalci orthophosphat, monocalci phosphat; calci biphosphat; acid calci phosphat.

Dạng tinh thể hoặc hạt màu trắng, dễ hút ẩm hoặc dạng hạt mịn. Ít tan trong nước, không tan trong etanol.

- *Dicalci ortho-phosphat* còn gọi là: calci mono hydro phosphat; dibasic calci phosphat; dicalci phosphat.

Dạng tinh thể hoặc hạt, bột màu trắng. Ít tan trong nước, không tan trong etanol.

c) *Natri nhôm phosphat – acid và natri nhôm phosphat - kiềm*

- *Natri nhôm phosphat – acid*

Tên khác: natri aluminium phosphat, acidic; SALP

Bột màu trắng, không mùi. Không tan trong nước, tan trong acid clohydric.

- *Natri nhôm phosphat - kiềm*

Tên khác: natri aluminium phosphat, basic; kasal.

Là hỗn hợp tự nhiên của natri nhôm phosphat kiềm (xấp xỉ $\text{Na}_8\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_4$) với khoảng 30% dinatri hydro phosphat.

Bột màu trắng, không mùi. Tan trong acid clohydric; phần natri phosphat tan trong nước trong khi đó phần natri nhôm phosphat ít tan trong nước.

Nhóm các chất phosphat được sử dụng với nhiều chức năng khác nhau do đó tùy tác dụng và thực phẩm sử dụng mà liều dùng có khác nhau, dao động trong khoảng 440÷6600mg/kg; nhiều nhất đối với sản phẩm muối là 8800mg/kg, thấp nhất đối với các sản phẩm rượu có độ cồn trên 15% cồn.

3.11.8. Magnesi carbonat

Là dạng magnesi carbonat hydrat kiềm hoặc magnesi carbonat hydrat, hoặc là hỗn hợp của 2 dạng trên.

Khối màu trắng sáng, không mùi, dễ vỡ hoặc bột trắng. Không tan trong nước và etanol.

Sử dụng nhiều trong các sản phẩm whey dạng khô, đường bột, muối. Liều lượng sử dụng cao nhất đối với sản phẩm đường bột 15.000mg/kg.

3.11.9. Nhôm kali sulfat

Tên khác: aluminium potassium sulfat; potassium alum; potashalum; burnt alum (khan).

Tinh thể lớn, trong suốt, hoặc mảnh tinh thể, hoặc bột tinh thể không mùi. Dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

3.11.10. Natri, kali, calci hydroxyd

a) *Natri hydroxyd*

Tên khác: natri hydroxyd; xút ăn da; kiềm; natri hydrat

Dạng viên, vảy, hình que, khối dễ chảy màu trắng, trắng ngà hoặc các dạng khác.

Dễ tan trong nước và etanol.

b) *Kali hydroxyd*

Tên khác: potassium hydroxide; xút ăn da; kali hydrat.

Dạng viên, vảy, hình que, khối dễ chảy màu trắng, trắng ngà hoặc các dạng khác.

Dễ tan trong nước và etanol.

c) *Calci hydroxyd*

Tên khác: calcium hydroxyd; vôi tôi

Bột trắng, khó tan trong nước, không tan trong etanol, tan trong glycerol.

3.11.11. Calci oxyd

Tên khác: vôi

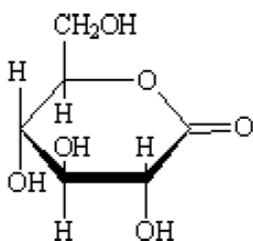
Dạng hạt, khối hoặc bột không mùi, cứng, màu trắng đến trắng xám nhạt.

Khó tan trong nước, không tan trong etanol, tan trong glycerol (chú ý: bảo vệ mắt khi thêm nước vào mẫu thử)

3.11.12. Glucono delta lacton

Tên khác: glucono-delta-lacton; gluconolacton; GDL; delta-gluconolacton

Công thức cấu tạo

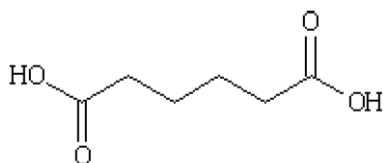


Glucono delta lacton là este nội phân tử 1,5- của acid D-gluconic. Trong môi trường nước nó bị thủy phân thành hỗn hợp cân bằng gồm acid D-gluconic (55-66%); delta- và gamma-lacton.

Tinh thể hoặc bột tinh thể không mùi, màu trắng hoặc gần như không màu. Dễ tan trong nước khi đun nhẹ, ít tan trong etanol.

3.11.13. Acid adipic

Công thức cấu tạo



Tinh thể hoặc bột tinh thể trắng, không mùi. Ít tan trong nước, rất dễ tan trong etanol.

3.12. Chất bảo quản (Preservative)

Chất bảo quản là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích kéo dài thời hạn sử dụng của sản phẩm bằng cách ngăn chặn sự hư hỏng do ô nhiễm vi sinh vật.

Các chất bảo quản có thể là các kháng sinh, các chất có khả năng sử dụng để kiểm tra hoặc ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật, các chất chống hóa nâu dùng để ngăn chặn sự tạo màu nâu do phản ứng enzyme cho sản phẩm thực phẩm, trái cây sấy khô và đặc biệt là rau quả.

3.12.1. Yêu cầu đối với các chất phụ gia dùng chống vi sinh vật

- Phải có tính chất kháng khuẩn, nấm mốc nấm men cao.
- Không được gây độc cho người và gia súc.
- Không được làm thay đổi hoặc thay đổi rất ít tính chất hóa lý, cảm quan của thực phẩm.
- Trong một số trường hợp đòi hỏi tính hòa tan của các hóa chất dùng bảo quản.
- Không được tạo ra những phản ứng phụ, tạo ra những sản phẩm độc hại trong thực phẩm.

3.12.2. Cơ chế tác dụng của các chất phụ gia đến vi sinh vật

- Ức chế hoặc khử hoạt tính của các enzyme, làm ngừng các phản ứng trong quá trình trao đổi chất trong tế bào vi sinh vật.
- Làm giảm hoạt độ của nước, tạo áp suất thẩm thấu nên tế bào vi sinh vật bị mất nước và tiêu nguyên sinh.
- Hấp thu và cố định một số nguyên tố kim loại, làm rối loạn các quá trình trao đổi chất trong tế bào vi sinh vật.

3.12.3. Nguyên lý sát khuẩn của các acid hữu cơ

- Ion H^+ của các acid hữu cơ khi phân ly trong môi trường nước, có tác dụng làm hạ thấp pH của môi trường do đó không thuận lợi cho sự phát triển của vi khuẩn. Mặt khác ion H^+ khuếch tán vào nguyên sinh chất tế bào vi khuẩn làm hạ pH của nguyên sinh chất gây rối loạn phản ứng sinh học, buộc vi sinh vật phải sử dụng protein, cho kiềm để trung hòa làm mất nhiều năng lượng, hạn chế sự phát triển của vi sinh vật.

- Góc còn lại của acid hữu cơ tiếp tục vào trong tế bào để liên kết với DNA gây rối loạn sự phân chia nhiễm sắc thể từ đó ức chế sự phát triển của vi khuẩn.

3.12.4. Một số phụ gia chất bảo quản

Công thức hóa học và giới hạn sử dụng của các phụ gia chất bảo quản được trình bày trong bảng 6.27.

Bảng 6.27. Công thức hóa học và giới hạn sử dụng của các phụ gia chất bảo quản

Số INS	Phụ gia	Công thức hóa học	Chức năng	ADI (mg/kg thể trọng)
200	Acid sorbic	C_5H_7COOH	Chất bảo quản chống vi sinh vật, chất chống nấm	0÷25
202	Kali sorbat	$C_6H_7KO_2$	Chất bảo quản	0÷25

<i>Số INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Công thức hóa học</i>	<i>Chức năng</i>	<i>ADI (mg/kg thể trọng)</i>
203	Calci sorbat	$C_{12}H_{14}CaO_4$	Chất bảo quản	0÷25
210	Acid benzoic	C_6H_5COOH	Chất bảo quản chống vi sinh vật	0÷5
211	Natri benzoat	$C_7H_5NaO_2$	Chất bảo quản chống vi sinh vật	0÷5
212	Kali benzoat	$C_7H_5KO_2.3H_2O$	Chất bảo quản chống vi sinh vật	0÷5
213	Calci benzoat	$C_{14}H_{10}CaO_4$	Chất bảo quản chống vi sinh vật	0÷5
214	Etyl p-hydroxybenzoat	$C_9H_{10}O_3$	Chất bảo quản	0÷10
218	Methyl p-hydroxybenzoat	$C_8H_8O_3$	Chất bảo quản	0÷10
220	Lưu huỳnh dioxyd	SO_2	Chất bảo quản, chất chống ngả màu nâu, chất chống oxy hóa	0÷0,7
221	Natri sulfit	Na_2SO_3	Chất tẩy trắng, chất chống oxy hóa, chất bảo quản	0÷0,7*
222	Natri hydrosulfit	$NaHSO_3$	Chất tẩy trắng, chất chống oxy hóa, chất bảo quản	0÷0,7*
223	Natri metabisulfit	$Na_2S_2O_5$	Chất tẩy trắng, chất chống oxy hóa, chất xử lý bột, chất bảo quản	0÷0,7*
224	Kali metabisulfit	$K_2S_2O_5$	Chất tẩy trắng, chất chống oxy hóa, chất bảo quản	0÷0,7*
225	Kali sulfit	K_2SO_3	Chất tẩy trắng, chất chống oxy hóa, chất bảo quản	0÷0,7*
234	Nisin	$C_{143}H_{230}N_{42}O_{37}S_7$	Chất bảo quản chống vi sinh vật	0÷33000 UI/kg thể trọng
239	Hexametylen tetramin	$C_6H_{12}N_4$	Chất bảo quản chống vi sinh vật	0÷0,15
242	Dimethyl dicarbonat	$C_4H_6O_5$	Chất bảo quản	CXD

Số INS	Phụ gia	Công thức hóa học	Chức năng	ADI (mg/kg thể trọng)
280	Acid propionic	$C_3H_6O_2$	Chất bảo quản, chống nấm, chống đặc quánh, hương liệu	không giới hạn
281	Natri propionat	$C_3H_5NaO_2$	Chất bảo quản, chống nấm, chống đặc quánh	không giới hạn
539	Natri thiosulfat	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Chất bảo quản, chống biến màu, chất chống oxy hóa, chất tạo phức kim loại	0÷0,7

* mg/kg thể trọng tính theo SO_2

a) Acid sorbic và các muối sorbat

Acid sorbic có dạng tinh thể hình kim không màu hoặc bột trơn chảy màu trắng, có mùi nhẹ đặc trưng; nhiệt độ nóng chảy $134,5^\circ C$; tan trong etanol, ít tan trong nước.

Kali sorbat có dạng tinh thể, bột tinh thể hoặc hạt nhỏ có màu trắng hoặc trắng hơi vàng; tan tốt trong nước, tan trong etanol.

Calci sorbat có dạng bột tinh thể trắng, mịn, không thay đổi màu khi đun nóng tại $105^\circ C$ trong 90 phút; tan trong nước, không tan trong etanol.

Tác dụng

- Acid sorbic và các sorbat có tác dụng sát trùng mạnh đối với nấm men, nấm mốc. Chúng đặc biệt có tác dụng tốt đối với nấm mốc ở pH = 6.

- Tác dụng yếu với vi khuẩn, vì vậy khi dùng acid sorbic người ta vẫn có thể giữ được khả năng hoạt động của một số vi khuẩn có lợi như vi khuẩn lactic, acetic nên sử dụng acid sorbic có hiệu quả tốt trong sản xuất đồ hộp sữa, sữa chua, sản phẩm cá, thịt, xúc xích, sản phẩm bánh mì...

Tính độc hại : Acid sorbic và các sorbat không độc với cơ thể con người, khi đưa vào sản phẩm thực phẩm không gây mùi hay vị lạ, không làm mất mùi vị tự nhiên của thực phẩm.

Cách sử dụng: Thường bổ sung trực tiếp vào thực phẩm bằng cách trộn, hoặc phun. Có thể sử dụng kết hợp giữa các muối sorbat với muối benzoat thì sẽ tăng hiệu quả bảo quản.

Liều lượng được phép sử dụng tối đa là 0,5%. Tuy nhiên tùy từng loại thực phẩm loại khác nhau mà liều lượng có thể khác nhau:

- Các loại bánh ngọt nhân quả, bánh trứng, sản phẩm quả lên men, trứng sấy khô hoặc đông lạnh; quả ngâm giấm, dầu hoặc nước muối; whey phomat, thảo mộc, gia vị (dùng cho mì ăn liền) người ta thường sử dụng với liều lượng 0,1% tính theo acid sorbic.

- Trong các loại nước quả, necta quả người ta thường dùng kết hợp giữa sorbat và benzoat với liều lượng tối đa là 0,1%.

- Các sản phẩm thủy sản đã nấu chín, bột nhào (làm bánh mì) liều lượng sử dụng là 0,2%.

- Sản phẩm trứng dạng lỏng dùng 0,5%.

Với liều lượng 0,05-0,06% cho thêm vào nước quả có thể bảo quản được thời gian dài, thí dụ nước táo có thêm 0,05% acid sorbic đun trong 5 phút ở nhiệt độ 50°C để 6 tháng ở nhiệt độ thường vẫn không bị mốc, hư hỏng. Mứt rim có thêm 0,05% acid sorbic, không cần phải thanh trùng sau khi đóng hộp. Cũng có thể dùng dung dịch 7% acid sorbic phun lên trên mặt thực phẩm đã chế biến, rồi đậy nắp hộp chai lọ thủy tinh mà không cần phải thanh trùng tiếp theo, hoặc có thể dùng giấy tẩm acid sorbic bao gói thực phẩm để bảo quản.

b) Acid benzoic và các muối benzoat

Acid benzoic có dạng tinh thể rắn màu trắng, thường có dạng vảy hoặc hình kim, có mùi đặc trưng rất nhẹ. Ít tan trong nước, dễ tan trong etanol; tỷ trọng 1,27g/ml.

Natri benzoat có dạng bột tinh thể, dạng mảnh hay hạt, màu trắng, hầu như không mùi. Dễ tan trong nước, ít tan trong etanol.

Kali benzoat có dạng bột tinh thể màu trắng. Dễ tan trong nước, tan được trong etanol.

Calci benzoat còn có tên khác là monocalcium benzoat. Calci benzoat có thể tồn tại ở dạng khan, dạng ngậm 1 phân tử nước hoặc ngậm 3 phân tử nước; có dạng tinh thể trắng hoặc không màu, bột trắng. Ít tan trong nước.

Tác dụng:

- Acid benzoic là chất sát trùng mạnh đối với nấm men, nấm mốc, tác dụng yếu đối với các vi khuẩn. Tác dụng bảo quản chỉ xảy ra ở môi trường pH = 2,5 ÷ 3,5, trong điều kiện này nồng độ acid benzoic có tác dụng bảo quản là 0,05%.

- Trong Công nghệ thực phẩm người ta thường sử dụng muối natri benzoat (C₆H₅COONa) bởi vì nó có đặc tính là dễ hòa tan trong nước.

Độc tính:

- Acid benzoic vào cơ thể tác dụng với glycol chuyển thành acid hippuric không độc thải ra ngoài. Tuy nhiên, nếu ăn nhiều acid benzoic, cơ thể sẽ bị ảnh hưởng vì glycol dùng để tổng hợp protein sẽ bị mất do tác dụng với acid benzoic để giải độc.

- Acid benzoic và muối benzoat không gây độc trong giới hạn cho phép sử dụng, ở người liều lượng sử dụng tối đa: 5 mg/kg thể trọng.

- Ảnh hưởng tới mùi và vị của sản phẩm khi cảm quan (natri benzoat cho dư vị ở nồng độ 0,04%).

- Nước quả và rau quả nghiền bảo quản bằng các benzoat thường có màu thâm đen so với sản phẩm sunfit hóa.

Liều lượng sử dụng cho thực phẩm từ 0,02 đến 0,5% tùy loại thực phẩm:

- Dùng xử lý bề mặt các sản phẩm thịt đã chế biến và làm khô (không qua xử lý nhiệt) liều dùng 0,1% tính theo acid benzoic.

- Sản phẩm cacao, chocolate, kẹo các loại liều dùng 0,15%.
- Cá và thủy sản đã xông khói, sấy khô, lên men và/hoặc ướp muối liều dùng 0,02%.

Cần chú ý là acid benzoic và natri benzoic không có khả năng khử oxy, không chống được sự tổn thất vitamin C, không ngăn được sự thâm đen của hoa quả.

c) Este của *p*-hydroxybenzoic acid

Thường được gọi là các “paraben”, chúng khác nhau ở gốc alkyl (metyl, etyl, propyl, butyl, và heptyl), các chất thường dùng là etyl và metyl *p*-hydroxybenzoat.

Etyl *p*-hydroxybenzoat (tên khác: etyl *p*-oxybenzoat, ethylparaben) có dạng bột tinh thể màu trắng hoặc tinh thể nhỏ không màu, hầu như không mùi. Dễ tan trong etanol, ete và propylen glycol.

Metyl *p*-hydroxybenzoat (tên khác: metyl *p*-oxybenzoat, methylparaben) có dạng bột tinh thể màu trắng hoặc tinh thể nhỏ không màu, hầu như không mùi. Ít tan trong nước, dễ tan trong etanol và propylen glycol, tan được trong ete.

Tác dụng: Chống nấm mốc và vi khuẩn trong thực phẩm. Tác dụng hiệu quả đối với nấm mốc và nấm men hơn là vi khuẩn; đối với vi khuẩn thì tác dụng tốt đối với vi khuẩn gram dương hơn là vi khuẩn gram âm.

Ngoài tác dụng ức chế sự phát triển của vi sinh vật, các paraben còn có tác dụng ngăn ngừa sự sinh độc tố bởi *C. botulinum* (propyl hoặc metyl 100 µg/ml), sự tiết protease bởi *Aeromonas hydrophila* (propyl 200 µg/ml)

Tác dụng tốt ở cả 2 môi trường acid và kiềm. Hoạt tính chống vi sinh vật của các este của *p*-hydroxybenzoic acid tỉ lệ thuận với chiều dài của mạch alkyl.

Tính độc hại: Khi tiếp xúc có thể làm con người bị nôn hoặc gây kích thích mắt và mũi, liều lượng từ 0,03 - 0,1% có hiện tượng tê niêm mạc miệng.

Liều lượng dùng tối đa: 300 – 500 mg/kg tùy thuộc loại thực phẩm:

- Sử dụng để bảo quản các sản phẩm tương tự phomat với liều lượng 500 mg/kg.
- Sản phẩm mô phỏng chocolate, thay thế chocolate; snack khoai tây, ngũ cốc, bột và tinh bột (từ thân củ và thân rễ, đậu hạt và đậu quả) liều dùng 300 mg/kg.
- Do các chất này có tính kháng khuẩn mạnh nên có thể dùng phun lên bao bì để bao gói cam quýt.
- Sử dụng trộn vào nguyên liệu sản xuất chất bao gói thực phẩm.

d) Lưu huỳnh dioxyd và các chất sulfít

Lưu huỳnh dioxyd là chất khí, không màu, không cháy, mùi hăng mạnh, gây khó thở. Tỷ trọng hơi gấp 2,26 lần so với không khí tại áp suất khí quyển ở 0°C. Trọng lượng riêng của chất lỏng khoảng 1,436 ở 0°/4°C. Ở 20°C độ tan là 10 g SO₂/100 g dung dịch. Chế phẩm thương mại thường được cung cấp dưới dạng khí nén, trong bình khí nén tồn tại ở cả 2 pha lỏng và khí. Có thể tan được trong nước.

Natri sulfít (dinatri sulfít) có dạng bột trắng có mùi lưu huỳnh dioxyd nhẹ. Kali sulfít (Potassium metabisulfít) có dạng bột hoặc hạt màu trắng, không mùi. Cả hai chất này đều dễ tan trong nước, khó tan trong etanol.

Natri hydrosulfit (natri hydro sulfit), natri metabisulfit có dạng bột, hạt hoặc tinh thể trắng có mùi đặc trưng của lưu huỳnh dioxyd. Dễ tan trong nước, khó tan trong etanol.

Kali metabisulfit (potassium metabisulfit) có dạng hạt, bột tinh thể hoặc tinh thể không màu, trơn chảy, thường có mùi đặc trưng của lưu huỳnh dioxyd. Tan trong nước, không tan trong etanol.

Natri thiosulfat (natri hyposulfit) có dạng tinh thể không màu, hoặc bột tinh thể thô, chảy rữa trong không khí ẩm. Rất dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

Dạng sử dụng: Dùng ở dạng dung dịch hoặc thể khí.

Tác dụng:

- Điều kiện cơ bản để SO₂ có tác dụng bảo quản là độ pH của môi trường: Trong môi trường kiềm, trung tính SO₂ không có tác dụng vì vậy nên dùng SO₂ để bảo quản các rau có chứa nhiều acid hữu cơ, Hoạt tính của SO₂ cao nhất khi pH < 4.

- SO₂ làm mất màu rau quả, nhưng khi tách SO₂ thì màu của sản phẩm lại được phục hồi, do tác dụng gây mất màu nên sử dụng để gia công nhẹ bề mặt nhiều loại sản phẩm nhằm nâng cao hình thức sản phẩm.

- SO₂ có tính khử mạnh nên ngăn chặn các quá trình oxy hóa trong rau quả đặc biệt là quá trình oxy hoá acid asorbic, vì vậy SO₂ có tác dụng bảo vệ vitamin C trong sản phẩm.

- SO₂ có tác dụng sát trùng vì vậy ức chế hoạt động của vi sinh vật

- Chú ý: Khí SO₂ gây kích ứng mắt, họng và đường hô hấp trên. Lưu huỳnh dioxyd lỏng có thể gây bỏng da do tác dụng gây đông đặc các dịch trong mô. Các cảnh báo an toàn trong tài liệu kỹ thuật của nhà sản xuất, nhà cung cấp khí SO₂ hóa lỏng hoặc các tổ chức của các nhà sản xuất, phân phối khí SO₂ hóa lỏng cần được tuân thủ trước khi thao tác với khí SO₂.

SO₂ là chất sát trùng có tác dụng diệt các vi sinh vật làm hư hỏng rau quả, tác dụng bảo quản của SO₂ ở nhiệt độ thường thể hiện khi nồng độ 0,05÷0,20% tính theo khối lượng sản phẩm. Không được dùng để bảo quản thịt, vì chủ yếu là để che dấu độ hư hỏng của thịt, chứ không phải hạn chế sự hư hỏng đó.

Tác dụng của tất cả các muối này đều ở dạng dung dịch. Liều lượng sử dụng được tính theo dư lượng SO₂.

Bảng 6.28. Liều lượng sử dụng một số muối sulfit trong thực phẩm

<i>Loại muối</i>	<i>Liều dùng tương ứng với 1g SO₂</i>
Natri bisunfit NaHSO ₃	1,6 gam
Kali bisunfit KHSO ₃	1,8 gam
Canxi bisunfit Ca(HSO ₃) ₂	3,1 gam
Natri sunfit Na ₂ SO ₃	2,0 gam
Kali sunfit K ₂ SO ₃	2,5 gam

Độc tính

- SO₂ có độc hại tới sức khỏe: khi xâm nhập vào đường tiêu hóa sẽ gây buồn nôn nhưc đầu, hít phải khí SO₂ gây viêm niêm mạc.
- Liều lượng gây chết động vật thí nghiệm LD₅₀ là 1000÷2000mg/kg thể trọng.
- Nếu sulfit mà liên kết được với nucleotit có thể gây ra đột biến.
- Sulfit gây hư hỏng thiamin. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự chậm lớn của chuột có liên quan đến khẩu phần ăn bị mất thiamin khi cho tác động bởi SO₂.

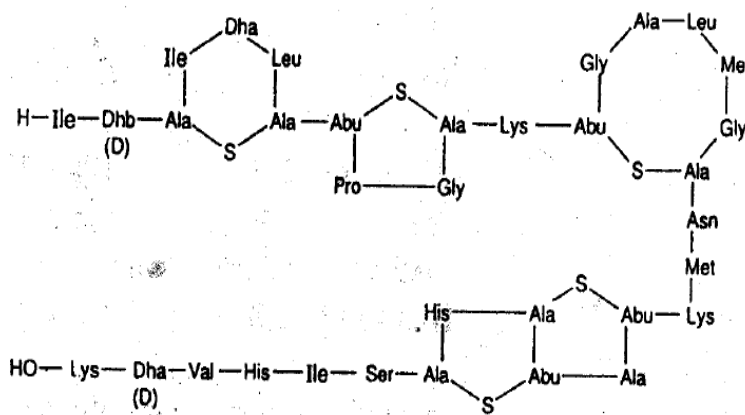
e) Nisin

Nisin, một kháng sinh duy nhất được sử dụng trong bảo quản thực phẩm.

Nisin là hỗn hợp của các polypeptid gắn nhau có tính kháng khuẩn được sản sinh bởi chủng vi khuẩn *Lactococcus lactis subsp.lactis*, theo một vài công nghệ khác nhau.

Nisin bao gồm nisin và muối NaCl với hoạt độ không ít hơn 900 đơn vị/mg. Chế phẩm Nisin ổn định ở nhiệt độ môi trường xung quanh và khi đun nóng trong môi trường acid (ổn định tối ưu ở pH = 3).

Công thức cấu tạo



Abu : acid alpha-aminobutyric

Dha : dehydroalanin

Dhb : dehydrobutyrin

Bột mịn, màu trắng đến màu nâu sáng. Tan trong nước và không tan trong các dung môi không phân cực

Trong công nghệ thực phẩm được dùng cho trực tiếp vào thức ăn để bảo quản. Nisin có tác dụng ức chế đối với vi khuẩn, không có tác dụng đối với nấm men, nấm mốc.

Nisin được dùng để diệt vi khuẩn kỵ khí (*Clostridium*) trong công nghiệp chế biến phomat, dùng trong bảo quản nước quả ép đóng hộp, đồ hộp, viên canh, rau quả tươi.

Nisin là kháng sinh dễ bị phá hủy, chuyển hóa nhanh, không gây tác dụng độc hại, lại không sử dụng làm thuốc chữa bệnh cho người và động vật. Vì vậy cho nên không sợ có hiện tượng vi trùng kháng lại kháng sinh có ảnh hưởng xấu đến người tiêu dùng.

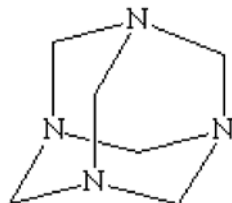
Liều lượng dùng trong thực phẩm là 10÷12,5mg/kg thực phẩm. Đối với cream đông tụ (dạng thông thường) liều dùng 10mg/kg; phomat ủ chín, phomat whey protein liều dùng 12,5mg/kg.

f) *Hexamethylen tetramin*

Tên khác: hexametylenetertramine; hexamine; methenamine.

Tinh thể không màu, bóng sáng, gần như không mùi hoặc bột tinh thể màu trắng. Dễ tan trong nước, tan được trong etanol.

Công thức cấu tạo



Độc tính

Thử nghiệm độc dài ngày trên chuột cống trắng bằng cách tiêm dưới da, lặp đi lặp lại nhiều lần, dung dịch hexametylen tetramin 35÷40% thấy có saccôm cục bộ trên 2/3 chuột thí nghiệm.

Liều lượng sử dụng

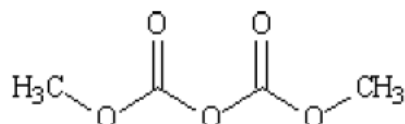
Hexametylen tetramin được dùng để bảo quản cho các loại phomat với liều dùng tối đa 25mg/kg tính theo formaldehyd.

Không được sử dụng hexametylen tetramin để che dấu tính chất hư hỏng, thiu thối của thực phẩm (do có tác dụng khử mùi).

g) *Dimethyl dicarbonat*

Tên khác: dimethyl dicarbonat; DMDC, dimethyl pyrocarbonat

Công thức cấu tạo



Dạng lỏng không màu. Do có tính ăn mòn với mắt và da, gây độc qua đường hô hấp và tiêu hóa do đó phải bảo quản trong bao bì kín để tránh ẩm.

Tan trong nước kèm theo phân hủy, có thể hòa lẫn với toluen.

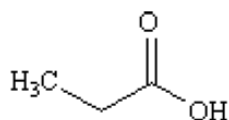
Dimethyl dicarbonat được sử dụng bảo quản các loại đồ uống có tạo hương; cà phê, sản phẩm thay thế cà phê, chè, chè thảo mộc, đồ uống nóng từ ngũ cốc và hạt (trừ cacao); rượu vang quả có liều lượng 250mg/kg. Riêng đối với rượu vang nho và rượu mật ong liều dùng 200mg/kg.

h) *Acid propionic và các muối của nó*

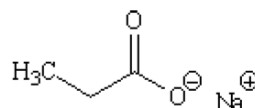
Acid propionic có tên gọi khác: Propionic acid; acid propanoic; ethylformic acid; methylacetic acid. Natri propionat có tên khác: natri propionate; natri propanoat.

Acid propionic có dạng dung dịch sánh, có mùi hăng nhẹ. Có thể trộn lẫn với nước và etanol. Natri propionat có dạng tinh thể trắng hoặc không màu, dễ hút ẩm, có mùi đặc trưng rất nhẹ. Dễ tan trong nước, tan được trong etanol.

Công thức cấu tạo



Acid propionic



Natri propionat

Độc tính

Với acid propionic LD₅₀ đối với chuột cống trắng theo đường tiêu hóa là 2.600mg/kg thể trọng; với các muối natri, kali, calci, propionat ít độc hơn.

Liều lượng sử dụng

Acid propionic và các muối của nó được dùng để chống mốc trong sản phẩm phomat whey protein với liều dùng 3000 mg/kg.

Bảng 6.29. Tác động của một số chất bảo quản lên vi sinh vật

<i>Chất bảo quản</i>	<i>Mức gây chết</i>	<i>VSV bị tác động</i>	<i>Thực phẩm</i>
Acid propionic và các propionat	0,32%	Nấm mốc	Bánh mì, bánh ngọt, một số loại phomat
Acid sorbic và các sorbat	0,2%	Nấm mốc	Phomat, siro, bánh ngọt, nước ngọt
Acid benzoic và các benzoat	0,1%	Nấm men và nấm mốc	Magarin, đồ chua, nước quả
Parpbens	0,1%	Nấm men và nấm mốc	Nước quả, đồ chua, bánh
SO ₂ và sulfit	200÷300ppm	Các loại vi sinh vật	Mật ri, trái cây sấy
Ethylen và propylen oxyd	700ppm	Nấm men và nấm mốc	Các loại hạt
Diacetal natri	0,32%	Nấm mốc, côn trùng	Bánh mì
Nisin	1%	Vi khuẩn lactic và <i>Clostridium</i>	Thịt
Acid dehydroaxetic	65 ppm	Các loại côn trùng	Đậu tây, nước quả cô đặc
Nitrit natri	120 ppm	<i>Clostridium</i>	Thịt
Acid carpylic	-	Nấm mốc	Phomat
Format ethyl	15÷200 ppm	Nấm men và nấm mốc	Trái cây sấy

3.13. Chất ổn định (Stabilizer)

Chất ổn định là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích duy trì sự phân tán của hai hay nhiều thành phần nhằm tạo nên sự đồng nhất cho sản phẩm.

Bảng 6.30. Công thức hóa học và giới hạn sử dụng của các phụ gia chất ổn định

Số INS	Phụ gia	Công thức hóa học	Chức năng	ADI/MTDI (mg/kg thể trọng)
1201	Polyvinylpyrrolidon	$(C_6H_9NO)_n$	Tác nhân làm trong, chất ổn định, chất làm dày, tá dược viên nén, tác nhân phân tán	ADI = 0÷50
327	Calci lactat	$C_6H_{10}CaO_6 \cdot xH_2O$ (x = 0 - 5)	Chất ổn định, đệm, thức ăn cho nấm men	ADI không giới hạn
332i	Kali dihydrocitrat	$C_6H_7KO_7$	Chất ổn định, đệm, chất tạo phức kim loại, thức ăn cho nấm men.	ADI không giới hạn
339i	Dinatri hydro phosphat	Na_2HPO_4	Chất ổn định, chất nhũ hóa, đệm, chất tạo kết cấu	MTDI*=70
340i	Kali dihydro phosphat	KH_2PO_4	Chất ổn định, đệm, tác nhân trung hòa, chất tạo phức kim loại, thức ăn cho nấm men	MTDI*=70
340ii	Dikali hydro phosphat	K_2HPO_4	Chất ổn định, chất đệm, chất tạo phức kim loại, thực phẩm cho nấm men	MTDI*=70
341ii	Tricalci orthophosphat	$10CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot H_2O$	Chất ổn định, chất chống đông vón, đệm	MTDI*=70
452v	Amoni polyphosphat	$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$	Chất ổn định, tạo phức kim loại, chất nhũ hoá	MTDI*=70
500ii	Natri hydrocarbonat	$NaHCO_3$	Chất ổn định, chất kiềm hóa, bột nở, đệm, chất tạo xốp	ADI không giới hạn
501i	Kali carbonat	K_2CO_3	Chất ổn định, chất kiềm hóa	ADI không giới hạn
503ii	Amoni hydrocarbonat	CH_5NO_3	Chất ổn định, bột nở	ADI không giới hạn
508	Kali clorua	KCl	Chất ổn định, gia vị, chất tạo gel, thức ăn cho nấm men	ADI không giới hạn

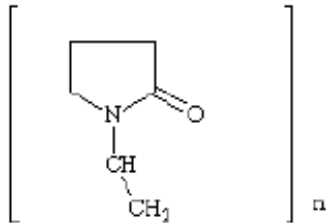
* mg/kg thể trọng tính theo Phospho từ các nguồn thực phẩm

3.13.1. Polyvinylpyrolidon

Tên khác: Povidon, PVP.

Bột trắng tới nâu nhạt, chế phẩm thương mại gồm 2 dạng khối lượng phân tử, giá trị khối lượng phân tử chung là trung bình cộng giá trị khối lượng phân tử của 2 dạng. Tan trong nước, etanol và clorofom; không tan trong ete.

Công thức cấu tạo

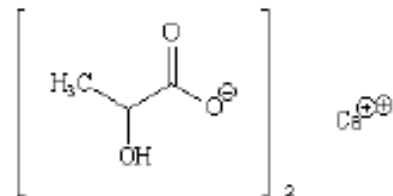


Liều lượng sử dụng Polyvinylpyrolidon khác nhau nhiều giữa các nhóm thực phẩm:

- Rượu vang táo và rượu lê mức dư lượng cho phép 2 mg/kg;
- Bia và đồ uống từ malt mức dư lượng cho phép 10 mg/kg;
- Dấm 40 mg/kg;
- Chất tạo ngọt 3000 mg/kg
- Kẹo cao su 10.000 mg/kg.

3.13.2. Calci lactat

Công thức cấu tạo

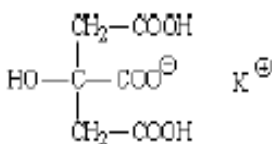


Bột tinh thể hoặc hạt nhỏ màu trắng đến kem, hầu như không mùi. Dạng pentahydrat đôi khi có thể lên hoa. Tan trong nước, không tan trong etanol.

3.13.3. Kali dihydrocitrat

Tên khác: monopotassium citrat; potassium citrat monobasic.

Công thức cấu tạo



Tinh thể trong hoặc bột tinh thể trắng, không mùi. Dễ tan trong nước, rất ít tan trong etanol.

Kali dihydrocitrat chủ yếu dùng trong nhóm thực phẩm whey và sản phẩm whey

dạng khô (không gồm whey phomat), mức sử dụng theo GMP.

3.13.4. Các muối phosphat

a) *Dinatri hydro phosphat*

Tên khác: dinatri hydro phosphat; dinatri phosphat; dibasic natri phosphat; dinatri orthophosphat.

Dinatri hydro phosphat tồn tại ở dạng khan và dạng hydrat ngậm nước. Tính chất cảm quan của các dạng như sau:

- Dạng khan: Bột trắng, không mùi, háo nước.
- Dạng ngậm 2 phân tử nước: Tinh thể trắng, không mùi.
- Dạng ngậm 7 phân tử nước: Tinh thể trắng, không mùi có thể lên hoa hoặc dạng bột hạt nhỏ.
- Dạng ngậm 12 phân tử nước: Tinh thể hoặc bột màu trắng, không mùi, có thể lên hoa.

Dinatri hydro phosphat dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

b) *Kali dihydro phosphat*

Tên khác: potassium dihydro phosphat; monobasic potassium phosphat; monopotassium monophosphat; potassium biphosphat.

Dạng tinh thể không màu, không mùi, dạng hạt trắng hoặc dạng bột tinh thể. Dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

c) *Dikali hydro phosphat*

Tên khác: dipotassium hydro phosphat; dibasic potassium phosphat; dipotassium monophosphat; dipotassium phosphat.

Dạng bột hạt, tinh thể hoặc khối không màu hoặc có màu trắng; dạng tan chảy. Dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

d) *Tricalci orthophosphat*

Tên khác: calci tribasic phosphat; calci phosphat kết tủa.

Bao gồm hỗn hợp với các tỷ lệ khác nhau của các muối calci phosphat, thành phần gần đúng là $10\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Dạng bột màu trắng, không mùi, bền trong không khí. Khó tan trong nước, không tan trong etanol, tan trong acid hydrochloric loãng và acid nitric loãng.

e) *Amoni polyphosphat*

Hỗn hợp dị thể các muối amoni của acid polyphosphoric được trùng ngưng mạch thẳng có công thức chung: $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$

Dạng dung dịch lỏng. Tan hoàn toàn trong nước

Các muối phosphat sử dụng làm chất ổn định cho nhiều dạng thực phẩm khác nhau, kèm theo nhiều tác dụng khác như chất chống đông vón, chống oxy hóa, điều chỉnh độ acid... Liều lượng sử dụng từ 440÷2200mg/kg tùy loại thực phẩm, cá biệt có thể lên đến 6600mg/kg dùng trong sản phẩm đường bột hay 8800mg/kg đối với muối.

3.13.5. Các muối carbonat

a) Natri hydrocarbonat

Tên khác: Hydro carbonat; bột nở; natri bicarbonat.

Khối tinh thể hoặc bột tinh thể trắng hoặc không màu. Tan trong nước, không tan trong etanol.

b) Kali carbonat

Kali carbonat có thể tồn tại dưới dạng khan hoặc dạng hydrat hóa: $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$.

Bột dễ hút ẩm, màu trắng, không mùi. Dạng hydrat hóa thường gặp là tinh thể hoặc hạt nhỏ trắng, trong. Rất dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

c) Amoni hydrocarbonat

Tên khác: amoni hydro carbonat; amoni bicarbonat.

Công thức cấu tạo: NH_4HCO_3

Tinh thể trắng hoặc bột tinh thể có mùi amoniac nhẹ. Dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

Các muối carbonat dùng làm chất ổn định sử dụng khá an toàn và chủ yếu cho sản phẩm whey và whey dạng khô, bơ.

3.13.6. Kali clorua

Tên khác: sylvite; sylvine.

Tinh thể không màu hình khối lập phương, lăng trụ hoặc thon dài; hoặc dạng bột, hạt nhỏ màu trắng; không mùi. Dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

3.14. Chất tạo phức kim loại (Sequestrant)

Chất tạo phức kim loại là phụ gia thực phẩm được sử dụng với mục đích kiểm soát lượng cation khả dụng trong thực phẩm.

Các chất phụ gia thuộc nhóm này điển hình là các chất phosphat, các anion trong chất phụ gia phosphat tạo phức với ion kim loại hiện diện trong dung dịch; đây phosphat càng dài thì khả năng tạo phức càng mạnh. Khả năng tạo phức giảm khi pH tăng.

Bảng 6.31. Công thức hóa học và giới hạn sử dụng của các chất tạo phức kim loại

Số INS	Phụ gia	Công thức hóa học	Chức năng	ADI/MTDI (mg/kg thể trọng)
384	Hỗn hợp isopropyl citrat		Chất chống oxy hóa, chất tạo phức kim loại	ADI = 0÷14
385	Calci dinatri ethylenđiamintetraacetat	$C_{10}H_{12}CaN_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$	Chất tạo phức kim loại, chất bảo quản	ADI=0÷2,5
386	Dinatri	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot$	Chất tạo phức kim	ADI = 0÷2,5

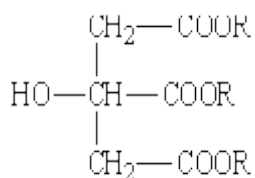
<i>Số INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Công thức hóa học</i>	<i>Chức năng</i>	<i>ADI/MTDI (mg/kg thể trọng)</i>
	ethylendiamintetraacetat	2H ₂ O	loại, tác nhân chống oxy hóa, chất bảo quản	
450ii	Tetranatri diphosphat	Na ₄ P ₂ O ₇	Chất đệm, chất tạo phức kim loại, chất nhũ hóa	MTDI* = 70
450v	Tetrakali pyrophosphat	K ₄ P ₂ O ₇	Chất ổn định, chất nhũ hóa, chất tạo phức kim loại	MTDI* = 70
451i	Pentanatri triphosphat	Na ₅ O ₁₀ P ₃ .x H ₂ O (x = 0 hoặc 6)	Chất tạo phức kim loại, chất tạo kết cấu	
451ii	Pentakali triphosphat	K ₅ O ₁₀ P ₃	Chất tạo phức kim loại, chất tạo kết cấu	MTDI* = 70
452i	Natri polyphosphat	Na ₂ O ₃ PO(NaPO ₃) _x PO ₃ Na ₂	Chất nhũ hoá, chất tạo phức kim loại, chất tạo kết cấu	MTDI* = 70
452ii	Kali polyphosphat	H _{n+2} P _n O _{3n+1} (công thức chung, n ≥ 2)	Chất nhũ hoá, chất giữ độ ẩm, chất tạo phức kim loại, chất tạo kết cấu	MTDI* = 70
452iii	Natri calci polyphosphat	(NaPO ₃) _n -CaO trong đó n thường là 5	Chất tạo phức kim loại, chất ổn định, chất làm nổi, chất nhũ hóa, chất dinh dưỡng	MTDI* = 70
576	Natri gluconat	C ₆ H ₁₁ NaO ₇	Chất tạo phức kim loại, thức ăn cho nấm men	ADI không giới hạn
577	Kali gluconat	C ₆ H ₁₁ KO ₇	Chất tạo phức kim loại, chất điều chỉnh độ acid, chất dinh dưỡng bổ sung, thức ăn cho men	ADI không giới hạn

* mg/kg thể trọng tính theo Phospho từ các nguồn thực phẩm

3.14.1. Hỗn hợp isopropyl citrat

Hỗn hợp este của acid citric với 2-propanol. Chế phẩm thương mại là hỗn hợp monoisopropyl citrat, được phối trộn từ 38 phần isopropyl citrat với 62 phần là hỗn hợp mono và diglycerid, theo tỷ lệ khối lượng.

Công thức cấu tạo



Trong đó R có thể là nhóm isopropyl hoặc hydro. Thành phần chính của 38 phần hỗn hợp isopropyl citrat là mono-isopropyl citrat (xấp xỉ 25 phần), phần còn lại là di-isopropyl citrat (xấp xỉ 9 phần) và tri-isopropyl citrat (xấp xỉ 4 phần).

Thành phần gần đúng:

mono-isopropyl citrat: 27 phần khối lượng

di-isopropyl citrat: 9 phần khối lượng

tri-isopropyl citrat: 2 phần khối lượng

Dạng nửa rắn hòa lẫn được với dầu. Chế phẩm thương mại là hỗn hợp mono-isopropyl citrat có dạng siro, không màu, nhớt, để yên có thể kết tinh.

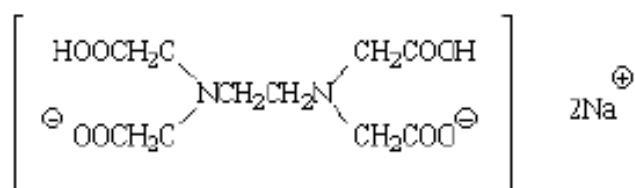
Tan trong nước và etanol.

3.14.2. Calci dinatri ethylendiamintetraacetat, dinatri ethylendiamintetraacetat

a) Dinatri ethylendiamintetraacetat

Tên khác: Dinatri EDTA, dinatri edetat.

Công thức cấu tạo

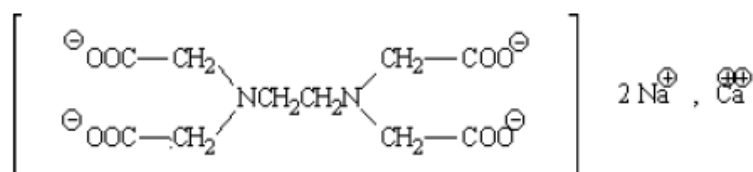


Bột trắng tới trắng ngà hoặc hạt kết tinh không mùi, màu trắng. Rất dễ tan trong nước, khó tan trong etanol.

b) Calci dinatri ethylendiamintetraacetat

Tên khác: Calci dinatri EDTA; calci dinatri edetat.

Công thức cấu tạo



Dạng hạt kết tinh màu trắng không mùi hoặc bột trắng đến gần trắng, háo nước

nhẹ. Dễ tan trong nước, khó tan trong etanol.

3.14.3. Các muối phosphat

a) Tetranatri diphosphat

Tên khác: Natri pyrophosphat, tetranatri diphosphat.

Tetranatri diphosphat tồn tại dưới dạng khan và dạng decahydrat: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Tinh thể trắng hoặc không màu; hoặc dạng hạt nhỏ, bột tinh thể trắng. Dạng decahydrat có thể lên hoa nhẹ trong không khí khô. Tan trong nước, không tan trong etanol.

b) Tetrakali pyrophosphat

Tên khác: Tetrakali diphosphat; potassium pyrophosphat.

Dạng tinh thể hoặc hạt hoặc bột tinh thể không màu hoặc màu trắng; dễ hút ẩm. Tan trong nước, không tan trong etanol.

c) Pentanatri triphosphat

Tên khác: Triphosphat, penta natri tripolyphosphat, natri triphosphat, natri tripolyphosphat.

Công thức cấu tạo

Dạng bột màu trắng hoặc dạng hạt hơi ẩm. Tan hoàn toàn trong nước, không tan trong etanol.

d) Pentakali triphosphat

Tên khác: Pentakali tripolyphosphat, Potassium tripolyphosphat.

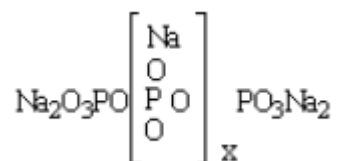
Dạng bột màu trắng hoặc dạng hạt ưa ẩm. Tan hoàn toàn trong nước.

e) Natri polyphosphat

Tên khác: Natri hexametaphosphat, natri tetrapolyphosphat, muối Graham.

Thu được bằng cách nấu chảy và làm lạnh kế tiếp natri orthophosphat; một nhóm các hợp chất gồm các polyphosphat vô định hình, chuỗi mạch thẳng được tạo thành từ các metaphosphat, tan trong nước.

Công thức cấu tạo



Trong đó $x = 2 ; 4 ; 13 - 18, 20 - 100$ hoặc lớn hơn

Dạng hạt hoặc dạng bột, không màu hoặc màu trắng, dạng tiểu cầu trong suốt.

Tan hoàn toàn trong nước

f) *Kali polyphosphat*

Tên khác: Kali metaphosphat.

Hỗn hợp dị thể các muối kali của các acid polyphosphoric trùng ngưng mạch thẳng, có công thức tổng quát là $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, trong đó n không bé hơn 2.

Khối màu trắng trong, dạng mảnh, dạng tinh thể hoặc dạng bột không mùi, không màu. Độ hòa tan: 1 g hoà tan trong 100 ml dung dịch natri acetat 4%.

g) *Natri calci polyphosphat*

Tên khác: Natri calci polyphosphat, glassy.

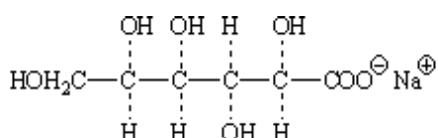
Tinh thể trắng, trong, hình cầu

3.14.4. Kali, natri gluconat

a) *Natri gluconat*

Tên khác: Natri gluconate

Công thức cấu tạo

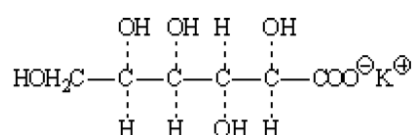


Dạng hạt hoặc bột tinh thể mịn màu trắng đến nâu. Rất dễ tan trong nước, ít tan trong etanol.

b) *Kali gluconat*

Tên khác: Potassium gluconat, potassium D-gluconat.

Công thức cấu tạo



Dạng hạt hoặc bột tinh thể màu trắng đến trắng vàng, không chảy, không mùi.

Bảng 6.32. Liều lượng sử dụng một số chất tạo phức kim loại trong thực phẩm

Số INS	Phụ gia	Thực phẩm	Liều lượng sử dụng
384	Hỗn hợp isopropyl citrat	- Dầu mỡ động, thực vật; thịt và sản phẩm thịt, đồ uống có tạo hương - Chất béo dạng phết và sản phẩm dạng phết hỗn hợp	200mg/kg 100mg/kg
385	Calci dinatri ethylen-diamin-tetraacetat	- Bia, rượu và đồ uống có cồn - Rau quả ngâm giấm, lên men - Cá và thủy sản đông lạnh	25mg/kg 250mg/kg 75mg/kg
450ii	Tetranatri diphosphat	- Quả lên men, nhũ tương chất béo, thịt và sản phẩm thịt - Bơ	2200mg/kg 880mg/kg

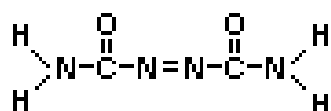
3.15. Chất xử lý bột (Flour treatment agent)

Chất xử lý bột là phụ gia thực phẩm được bổ sung vào bột nhằm cải thiện chất lượng nướng hoặc màu cho thực phẩm.

Chất xử lý bột thường dùng là azodicarbonamid hay còn gọi là azobisformamid; có chỉ số INS 927a.

Công thức hóa học: $C_2H_4N_4O_2$

Công thức cấu tạo



Azodicarbonamid ở dạng bột tinh thể màu vàng đến đỏ cam, không mùi; không tan trong nước, không tan trong etanol; ít tan trong dimethyl sulfoxyd.

Liều lượng sử dụng tối đa 45 mg/kg thực phẩm.

3.16. Chất độn (Bulking agent)

Chất độn là phụ gia thực phẩm được bổ sung vào thành phần chính của thực phẩm với giá trị năng lượng không đáng kể.

3.16.1. Cellulose vi tinh thể

Cellulose vi tinh thể còn có tên gọi khác là: microcrystallin cellulose; cellulose gel; có chỉ số INS 460i; ADI không giới hạn.

Cellulose vi tinh thể là cellulose tinh khiết, được cắt mạch một phần bằng cách xử lý alpha-cellulose, thu được như một khối bột nhão từ các nguyên liệu thực vật dạng sợi xử lý với các acid vô cơ. Độ polyme hóa thường nhỏ hơn 400. Không quá 10% tiểu phân có đường kính nhỏ hơn 5 μ m.

Công thức hóa học : $(C_6H_{10}O_5)_n$

Cellulose vi tinh thể thường ở dạng bột tinh thể trơn chảy, mịn, màu trắng hoặc gần như trắng, không mùi. Không tan trong nước, etanol, ete và các acid vô cơ loãng. Ít tan trong dung dịch natri hydroxyd.

Ngoài chức năng làm chất độn, chất nhũ hóa, Cellulose vi tinh thể còn đóng vai trò là các chất ổn định, chất chống đông vón, tác nhân phân tán.

3.16.2. Sáp carnauba

Sáp carnauba có chỉ số INS 903, ADI = 0÷7 mg/kg thể trọng.

Sáp carnauba là sáp tinh luyện thu được từ lá của cây cọ nhiệt đới Brazil *Copernicia cerifera* (Arruda) Mart. [syn. *C. purnifera* (Muell.)]; là hỗn hợp của một số hợp chất hóa học, chủ yếu là các este, ví dụ như:

- Các este mạch thẳng (este giữa các acid mạch thẳng có mạch carbon chẵn từ C_{24} đến C_{28} và các rượu mạch thẳng có mạch carbon chẵn từ C_{30} đến C_{34}).

- Các este alpha-hydroxy (este giữa các hydroxyl acid mạch thẳng có mạch carbon chẵn từ C_{22} đến C_{28} , các acid mạch thẳng có mạch carbon chẵn từ C_{24} đến C_{28} ,

và các rượu đơn chức mạch thẳng có mạch carbon chẵn từ C₂₄ đến C₃₄ và rượu diol mạch thẳng có mạch carbon chẵn từ C₂₄ đến C₃₄).

- Các dieste cinnamic aliphatic (este giữa acid p-metoxi cinnamic và các rượu diol mạch thẳng có mạch carbon chẵn từ C₂₄ đến C₃₄).

Ngoài ra chế phẩm cũng chứa các acid tự do (các acid mạch thẳng có mạch carbon chẵn từ C₂₂ đến C₂₈), các rượu tự do (các rượu mạch thẳng có mạch carbon chẵn từ C₃₀ đến C₃₄), các hydrocarbon (mạch thẳng có mạch carbon lẻ từ C₂₇ đến C₃₁) và nhựa.

Về cảm quan, sáp carnauba có dạng rắn, cứng, giòn, màu vàng nhạt đến nâu sáng, có vết nứt trong. Không tan trong nước, ít tan trong etanol sôi và tan trong ete.

Phụ gia sáp carnauba có nhiều chức năng khác nhau như: chất làm bóng, chất độn, chất điều chỉnh độ acid, chất mang.

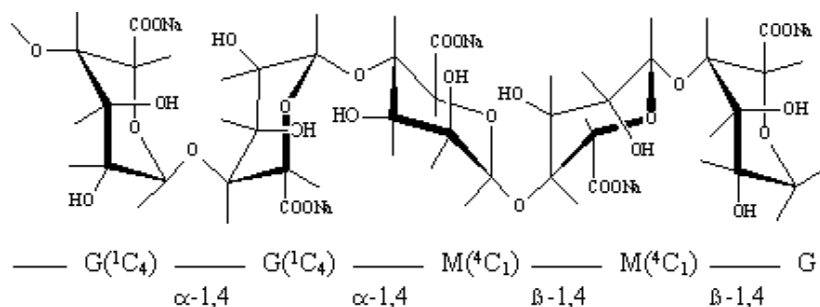
Liều dùng 200÷5000mg/kg tùy loại thực phẩm.

3.16.3. Natri alginat

Natri alginat có chỉ số INS 401; ADI không giới hạn.

Công thức hóa học: (C₆H₇NaO₆)_n

Công thức cấu tạo



Số lượng và trình tự của các phần mannuronat và guluronat có thể thay đổi trong alginat tự nhiên. Công thức trên chưa thể hiện sự kết hợp với nước.

Natri alginat có dạng hạt, bột hoặc sợi mảnh màu trắng đến vàng nâu. Tan chậm trong nước, tạo ra dung dịch nhớt. Không tan trong etanol và ete.

Chức năng của natri alginat là chất độn, chất ổn định, chất làm dày, chất tạo gel, chất nhũ hóa.

3.17. Chất khí đẩy (Propellant)

Chất khí đẩy là phụ gia thực phẩm dạng khí được cho vào thực phẩm.

3.17.1. Khí nitơ

Khí nitơ có chỉ số INS 941; ADI không giới hạn

Nitơ với hàm lượng oxy tối đa là 1%, chỉ phù hợp với một số đối tượng thực phẩm. Một số đối tượng thực phẩm khác yêu cầu độ tinh khiết cao hơn (tương ứng với hàm lượng oxy thấp hơn).

Công thức hóa học: N₂

Nitơ có dạng khí hoặc dạng lỏng không màu, không mùi.

Chức năng: Tác nhân làm lạnh, chất khí đẩy, khí dùng trong bao gói.

3.17.2. Khí nitơ oxyd

Khí nitơ oxyd còn có tên khác là: dinitơ monoxyd.

Chỉ số INS 942; ADI không giới hạn

Công thức hóa học : N_2O

Nitơ oxyd là chất khí không màu, không mùi. Độ tan: 1 thể tích mẫu thử hòa tan trong 1,5 thể tích nước (ở 20°C, 760 mmHg).

Chức năng: Chất khí đẩy, chất chống oxy hóa, khí dùng trong bao gói, chất tạo bọt.

Khí nitơ và nitơ oxyd sử dụng cho các sản phẩm sữa và sữa bơ, rau củ đông lạnh, cà phê, chè, nước uống có dược thảo và đồ uống từ ngũ cốc liều lượng sử dụng theo GMP.

3.18. Chế phẩm tinh bột (Modified starches, Tinh bột biến hình)

Chế phẩm tinh bột là dạng tinh bột biến tính bằng hồ hóa, acid, kiềm, enzyme, oxy hóa....làm thay đổi tính chất vốn có của tinh bột. Chế phẩm tinh bột được dùng làm phụ gia thực phẩm với mục đích làm dày, ổn định, nhũ hóa hay chỉ đơn thuần là chất độn.

Chế phẩm tinh bột dùng làm phụ gia thực phẩm gồm nhiều loại tinh bột được xử lý theo nhiều cách khác nhau. Ứng với mỗi loại sẽ sử dụng cho các mục đích khác nhau.

Tinh bột thực phẩm có một hoặc vài thuộc tính gốc đã được thay đổi do xử lý phù hợp với GMP, theo một số quy trình nhất định.

Hầu hết chế phẩm tinh bột dạng bột không mùi, màu trắng hoặc trắng nhạt. Tùy thuộc vào phương pháp sấy, các bột này có thể gồm các hạt tinh bột nguyên dạng gốc hoặc các khối gồm nhiều hạt hoặc nếu hồ hoá trước sẽ gồm dạng vảy, bột vô định hình hoặc dạng hạt thô.

Chức năng: Chế phẩm tinh bột là chất làm dày, chất ổn định, chất độn, chất nhũ hoá.

Bảng 6.33. Các yêu cầu kỹ thuật về độ tinh khiết bổ sung đối với từng loại tinh bột biến tính bằng hoá học

Số INS	Loại tinh bột biến tính	Tóm lược phương pháp	Yêu cầu kỹ thuật đối với sản phẩm cuối cùng
1400	Dextrin, tinh bột rang	Xử lý nhiệt khô với acid HCl hoặc acid ortho- H_3PO_4	pH = 2,5÷7,0
1401	Tinh bột xử lý bằng acid	Xử lý bằng acid HCl hoặc ortho- H_3PO_4 hoặc H_2SO_4	pH = 4,8÷7,0
1402	Tinh bột xử lý bằng kiềm	Xử lý bằng NaOH hoặc KOH	pH = 5,0÷7,5

<i>Số INS</i>	<i>Loại tinh bột biến tính</i>	<i>Tóm lược phương pháp</i>	<i>Yêu cầu kỹ thuật đối với sản phẩm cuối cùng</i>
1403	Tinh bột tẩy màu	Xử lý bằng acid peracetic và hoặc hydro peroxyd, hoặc natri hypochlorit, hoặc NaCl, hoặc SO ₂ hoặc các dạng được cho phép khác của sulfit, hoặc kali permanganat hoặc amoni persulfat	Nhóm carbonyl thêm vào không được quá 0,1%; không có dư lượng hoá chất; dư lượng SO ₂ không được quá 50mg/kg; dư lượng mangan không được quá 50mg/kg.
1404	Tinh bột oxy hoá	Xử lý bằng natri hypochlorit	Các nhóm carboxyl không được quá 1,1%; Dư lượng SO ₂ không được quá 50mg/kg
1405	Tinh bột xử lý bằng enzyme	Xử lý trong dung dịch nước ở nhiệt độ dưới điểm tạo keo với một hoặc nhiều enzyme thủy phân tinh bột dành cho thực phẩm	Dư lượng SO ₂ không được quá 50mg/kg
1410	Tinh bột đơn (monostarch) phosphat	Este hoá bằng acid ortho-H ₃ PO ₄ , hoặc natri hoặc kali ortho-phosphat, hoặc natri tripolyphosphat	Hàm lượng phosphat tính theo phospho không được quá 0,5% đối với tinh bột khoai tây hoặc bột mì, và không được quá 0,4% đối với tinh bột khác.
1412	Tinh bột kép (distarch) phosphat	Este hoá bằng natri trimetaphosphat hoặc phospho oxychlorid	
1413	Tinh bột kép (distarch) phosphat đã phosphat hoá	Kết hợp các xử lý đối với monostarch phosphat và distarch phosphat	
1414	Tinh bột kép (distarch) phosphat acetylat	Este hoá bằng natri trimetaphosphat hoặc phospho oxychlorid kết hợp với este hoá bằng anhydrid acetic hoặc vinyl acetat	Các nhóm acetyl không được quá 2,5%; hàm lượng phosphat tính theo phospho không được quá 0,14% đối với tinh bột khoai tây hoặc bột mì, và không được quá 0,04% đối với tinh bột khác; và vinyl acetat không được quá 0,1mg/kg.
1420	Tinh bột acetat	Este hoá bằng anhydrid acetic hoặc vinyl acetat	Các nhóm acetyl không được quá 2,5%

<i>Số INS</i>	<i>Loại tinh bột biến tính</i>	<i>Tóm lược phương pháp</i>	<i>Yêu cầu kỹ thuật đối với sản phẩm cuối cùng</i>
1422	Tinh bột kép (distarch) adipat acetylat	Este hoá bằng anhydrid acetic và anhydrid adipic	Các nhóm acetyl không được quá 2,5% và các nhóm adipat không được quá 0,135%
1440	Tinh bột hydroxypropyl	Este hoá bằng propylen oxyd	Các nhóm hydroxypropyl không được quá 7,0%; propylen chlorohydrin không được quá 1 mg/kg
1442	Distarch phosphat hydroxypropyl	Este hoá bằng natri trimetaphosphat hoặc phospho oxychlorid kết hợp với este hoá bằng propylen oxyd	Các nhóm hydroxypropyl không được quá 7,0%; propylen chlorohydrin không được quá 1mg/kg và dư lượng phosphat tính theo phosphor không được quá 0,14% đối với tinh bột khoai tây hoặc bột mì, và không được quá 0,04% đối với tinh bột khác
1450	Tinh bột natri octenylsuccinat	Este hoá bằng anhydrid octenylsuccinic	Các nhóm octenylsuccinyl không được quá 3%; và dư lượng acid octenylsuccinic không được quá 0,3%

Các chế phẩm tinh bột không tan trong nước lạnh (nếu không hồ hoá trước), tạo thành dung dịch keo nhớt điển hình trong nước nóng; không tan trong etanol.

3.19. Enzyme

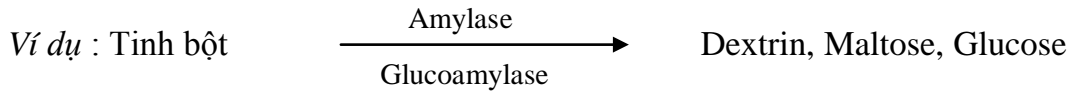
Các chế phẩm enzyme dùng làm phụ gia thực phẩm phải phù hợp với các yêu cầu kỹ thuật chung đối với các chế phẩm enzyme sử dụng trong quá trình chế biến thực phẩm.

3.19.1. Điều kiện để sử dụng enzyme trong công nghiệp thực phẩm

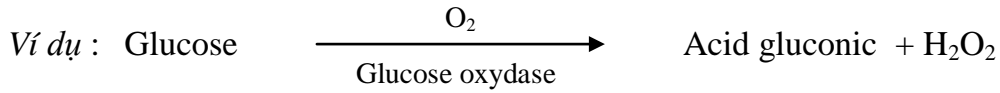
- Quá trình phải đơn giản, dễ thực hiện
- Chế phẩm enzyme phải rẻ
- Enzyme có hoạt tính cao, có thể hoạt động trong điều kiện cơ chất có nồng độ cao.
- Phải biết rõ các điều kiện tối thích để các enzyme có hoạt tính cao: pH, nhiệt độ, thời gian, nồng độ cơ chất.

3.19.2. Vai trò kỹ thuật của enzyme trong chế biến thực phẩm

- Chuyển hóa các sản phẩm tự nhiên



- Bảo quản thực phẩm



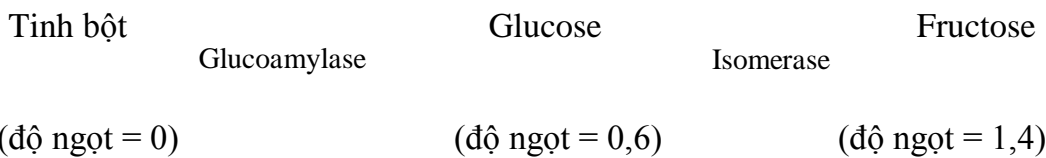
(Loại bỏ glucose và O₂ trong thực phẩm)

- Cải thiện cấu trúc và độ bền sản phẩm

Ví dụ : Amylase làm tăng độ nở của bánh mì

Protease làm tăng độ giòn của bánh bích quy

- Cải thiện chất lượng cảm quan của sản phẩm



Amylase và Protease : Làm tăng cường phản ứng Mailard, nên sẽ cải thiện mùi, vị của bánh bích quy.

- Thực hiện quá trình kỹ thuật

Ví dụ : Depolymer hóa các hợp chất cao phân tử bởi enzyme thủy phân như pectinase phân hủy pectine, để làm giảm độ nhớt của dung dịch, tạo thuận lợi cho quá trình lọc, chống kết tủa keo, v.v...

3.19.3. Độ tinh khiết cần có của các chế phẩm enzyme

Bảng 6.34. Các chất gây ô nhiễm đối với enzyme vi sinh vật và giới hạn kỹ thuật

Chất gây ô nhiễm	Giới hạn kỹ thuật
As	3 mg/kg
Pb	10 mg/kg
Tổng kim loại nặng	50 mg/kg
Aflatoxin	5 mg/kg
<i>Pseudomonas</i>	Không có
<i>Samonella</i>	0/25g
<i>Coliforms</i>	30/10g
Hoạt tính kháng sinh	Không có

(nguồn: Food additives- A. Larry Branen, P. Michael Davidson, Seppo Salminen, Jonh H. Thorngate III – Marcel Dekker, Inc. - 2002)

3.19.4. Một số enzyme thường sử dụng

Bảng 6.35. Một số chế phẩm enzyme sử dụng tại Việt Nam

Enzyme	Nguồn khai thác
Amylase	<i>Asp.oryzae, Asp.niger</i>
Glucose oxydase	<i>Asp.niger</i>
Carbohydrase của malt	Malt đại mạch
Protease	<i>Asp. Oryzae</i>
Rennet (Renin)	<i>Bacillus cereus</i> , dạ dày con bê

a) α -amylase và glucoamylase

Alpha- amylase và glucoamylase có chỉ số INS 1100

Alpha- amylase và glucoamylase được tạo ra bằng cách lên men có kiểm soát các chủng không gây độc và không gây bệnh của *Aspergillus oryzae* và được phân tách từ môi trường nuôi cấy.

Các hoạt chất

- Alpha-amilase (tên khác: diastase, ptyalin, glycogenase)
- Glucan 1,4-alpha glucosidase (tên khác: amyloglucosidase, maltase acid, alpha-glucosidase của lysosom, exo-1,4-alpha-glucosidase)

Các phản ứng được xúc tác

- Alpha-amylase thủy phân các liên kết 1,4-alpha-glucosid trong polysaccharid sinh ra dextrin, oligosaccharid và glucose.

- Glucoamylase thủy phân các liên kết 1,4-alpha- và 1,6-alpha-glucosid trong polysaccharid tạo ra glucose.

Alpha- amylase và glucoamylase có dạng bột vô định hình màu vàng nâu hoặc dạng lỏng màu vàng nâu đến nâu đậm có thể phân tán trong dịch pha loãng (tinh khiết dùng cho thực phẩm) và có thể chứa chất ổn định và chất bảo quản; tan trong nước, khó tan trong etanol và etc.

Các chế phẩm enzyme này được sử dụng trong quá trình thủy phân ngũ cốc và tinh bột; trong quá trình chế biến các sản phẩm rau quả, đồ uống, đường, các sản phẩm bánh kẹo và mật ong.

b) *Protease (từ nấm)*

Protease có chỉ số INS 1101(i)

Protease được tạo ra bằng cách lên men có kiểm soát các chủng không gây độc và không gây bệnh của *Aspergillus oryzae* và được phân tách từ môi trường nuôi cấy.

Các hoạt chất: Các peptidase nội và ngoại.

Các phản ứng được xúc tác

1. Thủy phân các protein tại đầu N để giải phóng ra các amino acid.

2. Thủy phân các protein có chứa các liên kết serin peptid.

3. Thủy phân các protein có chứa liên kết acid aspartic.

Protease có dạng bột vô định hình từ trắng nhạt đến vàng nâu có thể phân tán trong môi trường phân tán hoặc chất mang (tinh khiết dùng cho thực phẩm; có thể chứa chất ổn định và chất bảo quản; tan trong nước và khó tan trong etanol và etc.

Chế phẩm Protease được sử dụng trong quá trình chế biến sản phẩm thịt và thủy sản, đồ uống, súp và nước dùng, các sản phẩm sữa và bánh kẹo.

c) Papain và bromelain

Papain có chỉ số INS 1101(ii); bromelain có chỉ số INS 1101(iii)

Papain và bromelain là những enzyme thủy phân protein có nguồn gốc thực vật. Papain chiết rút từ quả đu đủ *Carica Papaya* (L) (Fam. *Caricaceae*), bromelain được chiết rút từ quả dứa *Ananas comosus* và *Ananas bracteatus* (L).

Các hoạt chất gồm: papain (papaya peptidase I, proteinase cystein, protease thiol) và chymopapain (proteinase cystein, protease thiol), bromelain (proteinase cystein, protease thiol).

Các enzyme này thủy phân các polypeptid, các amid và este, đặc biệt tại các liên kết của các amino acid kiềm tính, hoặc leucin hoặc glycin, tạo ra các peptid với phân tử lượng thấp.

Papain và bromelain ở dạng bột vô định hình có màu trắng đến vàng nâu nhạt; papain còn tồn tại ở dạng lỏng. Các chế phẩm enzyme này tan trong nước cho dung dịch từ không màu đến vàng nhạt và đôi khi có màu trắng đục; không tan trong cồn, chloroform và etc.

Chế phẩm enzyme papain và bromelain được sử dụng trong quá trình xử lý thịt bò, chế biến thịt, chế biến ngũ cốc và sản xuất dịch thủy phân protein.

d) Gluco-oxydase (glucooxidase) và catalase từ *aspergillus niger*

Tên khác: Glucose oxyhydrase, glucose dehydrogenase hiệu khí, notatin, hay glucose dehydrogenase hiệu khí.

INS 1102

Gluco-oxydase và catalase từ *asperillus niger* là các chế phẩm enzyme được tạo ra trong quá trình nuôi nấm *Aspergillus niger* var.

Hoạt chất:

1. Glucose oxydase (glucooxydase)

2. Catalase

Các phản ứng được xúc tác

1. β -D-glucose + O₂ D-glucono-delta-lactone + H₂O₂

2. H₂O₂ + H₂O₂ 2H₂O + O₂

Chế phẩm enzyme có dạng lỏng có màu trắng nhạt đến màu nâu; tan trong nước và không tan trong etanol, chlorofom và etc.

Chế phẩm enzyme này được sử dụng trong quá trình chế biến sữa, pho mát,

trứng, đồ uống và sa lát.

3.20. Chất làm bóng (Glazing agent)

Chất làm bóng là phụ gia thực phẩm được cho thêm vào bề mặt phía ngoài của thực phẩm nhằm tạo độ bóng hoặc tạo lớp bảo vệ.

3.20.1. Sáp ong (Beeswax)

Sáp ong còn gọi là Beeswax; có chỉ số INS 901

Sáp ong được lấy từ tổ ong mật (họ *Apidae*, ví dụ *Apis mellifera L*) sau khi đã rút hết hoặc ly tâm hết mật ong. Tổ ong được làm chảy với nước nóng, hơi nước hoặc phơi dưới ánh mặt trời, sau đó sản phẩm đã tan chảy được lọc và đóng thành bánh sáp ong vàng. Sáp ong trắng thu được bằng cách tẩy trắng sáp ong vàng dùng các chất oxy hóa như hydro peroxyd, acid sulfuric, hay ánh sáng mặt trời. Sáp ong là một hỗn hợp các este của các acid béo và rượu no, các hydrocarbon và acid béo tự do, và có một phần nhỏ các rượu no tự do.

Sáp ong vàng: chất rắn màu vàng hoặc nâu sáng, khi lạnh thì dễ vỡ, khi vỡ tạo thành miếng mờ đục, dạng hạt, không có dạng tinh thể, ở nhiệt độ khoảng 35°C trở nên mềm dẻo. Có mùi đặc trưng của mật ong.

Sáp ong trắng: chất rắn màu trắng hay màu trắng ngà (lớp mỏng thường trong mờ), có mùi nhẹ đặc trưng của mật ong.

Chức năng chính của sáp ong là chất làm bóng, ngoài ra nó còn có tác dụng làm chất giải phóng, chất ổn định, chất tạo kết cấu cho kẹo cao su, chất mang cho phụ gia thực phẩm (bao gồm mang hương và mang màu), chất làm đục.

Sáp ong không tan trong nước, ít tan trong rượu và rất dễ tan trong ete.

3.20.2. Sáp candelilla

Sáp candelilla có chỉ số INS 902.

Sáp candelilla thô thu được bằng cách đun sôi các nhánh khô của cây candelilla (*Euphorbia antisyphilitica*) trong nước đã được acid hóa bằng acid sulfuric để giải phóng ra sáp. Sáp tan chảy này sau đó được loại béo và để cho đông đặc lại, tiếp theo được tinh chế bằng cách xử lý với acid sulfuric và qua các công đoạn ép - lọc.

Sáp candelilla về cơ bản chứa các alkan mạch thẳng có số carbon lẻ (C_{29} đến C_{33}) với các este của các acid và các rượu có mạch carbon chẵn (C_{28} đến C_{34}). Các acid tự do, rượu tự do, sterol, keo trung tính và các chất khoáng cũng có mặt.

Sáp candelilla có dạng chất rắn, cứng, giòn, bóng màu nâu hơi vàng, có mùi thơm khi làm nóng; không tan trong nước nhưng tan được trong toluen.

Chức năng: Chất làm bóng, chất tạo kết cấu cho kẹo cao su, chất phủ bề mặt, chất mang cho phụ gia thực phẩm (bao gồm mang hương và mang màu), chất làm đục.

3.20.3. Shellac

Shellac có chỉ số INS 904.

Shellac là nhựa polyeste thu được từ cánh kiến đỏ, chất nhựa tiết ra từ loài côn trùng *Laccifer (Tachardia) lacca Kerr* (Họ *Coccidae*). Shellac đã tẩy màu thu được nhờ quá trình hoà tan cánh kiến đỏ trong dung dịch Na_2CO_3 trong nước, sau đó tẩy màu bằng natri hypochlorid, kết tủa cánh kiến đỏ đã tẩy màu bằng dung dịch H_2SO_4

loãng và sấy khô; shellac đã tẩy màu không chứa sáp được điều chế bằng cách xử lý tiếp, theo đó sáp được tách ra bằng cách lọc.

Shellac đã tẩy màu: dạng nhựa hạt vô định hình có màu trắng tới vàng nhạt;

Shellac đã tẩy màu không chứa sáp: dạng nhựa hạt vô định hình có màu vàng sáng. Shellac không tan trong nước; tan chậm trong etanol; ít tan trong acetone và ete.

Ngoài chức năng chất làm bóng shellac còn làm chất phủ bề ngoài cho thực phẩm.

3.20.4. Dầu khoáng

Còn có tên khác là: parafin lỏng, liquid petrolatum, dầu khoáng cho thực phẩm, dầu khoáng trắng; có chỉ số INS 905a.

Dầu khoáng là hỗn hợp của các hydrocarbon lỏng naphthalin và parafin đã tinh chế với điểm sôi trên 350°C ; thu được từ các công đoạn tinh chế dầu khoáng thô khác nhau (ví dụ: chưng cất, trích ly và kết tinh) và làm sạch tiếp bằng acid và/hoặc xử lý hydro hóa có xúc tác; có thể chứa các chất chống oxy hoá được chấp thuận dùng cho thực phẩm.

Về mặt cảm quan, dầu khoáng có dạng dầu lỏng không màu, trong suốt, phát ra huỳnh quang dưới ánh sáng ban ngày; không mùi; không tan trong nước, ít tan trong etanol nhưng tan trong ete. Khi đốt, dầu khoáng sẽ tạo ra ngọn lửa sáng chói và có mùi giống mùi parafin.

Chức năng của dầu khoáng dùng làm chất làm bóng, chất chống dính, chất bôi trơn, chất phủ bảo vệ.

3.20.5. Sáp vi tinh thể

Còn gọi là Sáp dầu mỡ; có chỉ số INS 905c.

Sáp vi tinh thể là hỗn hợp tinh chế của các hydrocarbon bão hoà, rắn chủ yếu là parafin nhánh, thu được từ dầu mỏ.

Có dạng sáp không màu hoặc trắng, hơi trong mờ, không vị và không mùi; không tan trong nước, tan rất ít trong etanol, ít tan trong diethyl ete và hexan.

Chức năng: Chất gum cao su, chất phủ bảo vệ, chất chống tạo bọt, chất làm bóng.

3.21. Chất làm dày (Thickener)

Chất làm dày là phụ gia thực phẩm được sử dụng để làm tăng độ nhớt của thực phẩm.

3.21.1. Acid alginic và các muối alginat

Acid alginic và các muối kali, calci, amoni alginat, propylen glycol alginat là những chất làm dày, ngoài ra một số chất còn có chức năng khác là chất ổn định, chất tạo gel và chất nhũ hóa.

Công thức hóa học và chỉ số INS của acid alginic và các muối của nó như sau:

Acid alginic: INS 400, công thức hóa học $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n$.

Kali alginat: INS 402, công thức hóa học $(\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6)_n$

Amoni alginat: INS 403, công thức hóa học $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_6)_n$

Calci alginat: INS 404, công thức hóa học $(C_6H_7Ca_{1/2}O_6)_n$

Propylen glycol alginat: INS 405, công thức hóa học $(C_9H_{14}O_7)_n$ (đã este hóa)

Acid alginic tự nhiên thu được bằng cách thủy phân keo polysaccharid từ các loài rong biển nâu (*Phaeophyceae*). Nó là một polyme mạch thẳng gồm chủ yếu các monome của acid β -1,4-D-manuronic và acid α -1,4-L-guluronic. Các monome này thường được sắp xếp thành các đoạn polyme đồng thể và các đoạn polyme dị thể gồm acid manuronic và acid guluronic xen kẽ nhau.

Acid alginic và các muối alginat đều có dạng hạt, bột hoặc sợi mảnh màu trắng đến vàng nâu. Kali và amoni alginat tan chậm trong nước, tạo ra dung dịch nhớt, không tan trong etanol và ete. Trong khi đó, calci alginat ít tan trong etanol, tan chậm trong dung dịch natri polyphosphat, natri carbonat và các chất kết hợp được với ion calci, không tan trong nước và ete.

Propylen glycol alginat là este của acid alginic với 1,2-propan-diol, trong đó một số nhóm carboxyl bị este hóa với propylen glycol, một số khác trung hòa với kiềm còn lại là tự do. Propylen glycol alginat tan trong nước, tạo ra dung dịch nhớt, keo; tan trong hỗn hợp dung môi etanol/nước đến 60% tùy thuộc mức độ este hóa.

3.21.2. Agar (thạch)

Agar là hợp chất keo khô ưa nước chiết xuất từ loài tảo biển thuộc lớp *Rhodophyceae*. Nó là một polysaccharid gồm các tiểu phân D- và L-galactose. Cứ khoảng 10 tiểu phân D-galactopyranose có một nhóm este sulfat. Cation calci, magesi, kali, natri cũng có thể liên kết với polysaccharid này.

Về mặt cảm quan, agar không mùi hoặc có mùi đặc trưng nhẹ. Agar thô thường là hỗn hợp nhiều dạng màng mỏng, dính; hoặc bột, hạt dạng vảy, miếng. Có màu cam vàng nhạt hoặc vàng xám đến vàng nhạt hoặc không màu. Dai khi hút ẩm và giòn khi khô. Bột agar có màu trắng, trắng vàng, vàng nhạt. Không tan trong nước lạnh, tan trong nước nóng.

3.21.3. Carrageenan

Carrageenan là thạch trắng từ rong biển Ailen (từ loài *Chondrus spp.*); Eucheuman (từ loài *Eucheuma spp.*); Iridophycan (từ loài *Iridaea spp.*); Hypnean (từ loài *Hypnea spp.*); Furcellaran hoặc agar Đan Mạch (từ loài *Furcellaria*).

Carrageenan là polysaccharid do các gốc D-galactose và 3,6 anhydro-D-galactose kết hợp nhau bằng liên kết β -1-4 và α -1-3 luân phiên nhau.

Carrageenan thu được từ quá trình chiết rong biển bằng nước hoặc dung dịch kiềm loãng thường có dạng bột thô tới mịn, màu hơi vàng hoặc màu nâu vàng tới trắng, hầu như không mùi.

Carrageenan không tan trong etanol; tan trong nước ở nhiệt độ khoảng 80°C, tạo dung dịch nhớt trong hoặc hơi trắng sữa, chảy dễ dàng; tan trong nước dễ dàng hơn nếu trước đó được làm ẩm bằng cồn, glycerol hoặc dung dịch nước bão hòa của glucose hoặc của saccharose.

3.21.4. Các loại gôm

a) Gôm đậu carob

Gôm đậu carob, tên gọi khác là locust bean gôm, carob gôm; chỉ số INS 410.

Gôm đậu carob xuất xứ là nội nhũ của các hạt *Ceratonia siliqua* (L) Taub. (Fam. *leguminosae*) chủ yếu bao gồm các polysacarid có khối lượng phân tử cao (khoảng 50.000 – 3.000.000) chủ yếu là các galactomannan. Các hạt được tách vỏ ngoài, sau đó nhân hạt được xử lý với acid sulfuric loãng ở nhiệt độ cao hoặc rang, tiếp theo là xay và sàng hạt để thu được nội nhũ. Gôm được làm sạch bằng cách rửa với etanol hoặc isopropanol hoặc hoà trong nước sôi, sau đó lọc rồi làm bốc hơi dung môi và sấy khô.

Gôm đậu carob có dạng bột màu trắng đến màu trắng hơi vàng, gần như không có mùi; không tan trong etanol.

Ngoài chức năng làm dày, gôm đậu carob còn là chất ổn định, chất nhũ hoá.

b) Gôm guar

Gôm guar có chỉ số INS 412; gôm guar hay còn gọi là gôm cyamopsis, guar flour, xuất xứ là nội nhũ của các hạt từ cây *Cyamopsis tetragonolobus* (L) Taub. (Fam. *Leguminosae*) bao gồm các polysaccharid có trọng lượng phân tử cao (khoảng 50.000 – 8.000.000) gồm các galactomannan; tỷ lệ manose: galactose là 2:1. Gôm được làm sạch bằng cách rửa với etanol hoặc isopropanol hoặc hoà trong nước sôi, sau đó lọc, cô và sấy khô.

Gôm guar có dạng bột rời màu trắng đến màu trắng vàng, gần như không có mùi.

Gôm guar được dùng làm chất làm dày, chất ổn định, chất nhũ hoá.

c) Gôm tragacanth

Gôm tragacanth có chỉ số INS 413.

Gôm tragacanth thu được từ việc sấy khô dịch tiết ra từ thân và cành của cây *Astragalus gummifer Labillardiere* và các cây họ đậu khác ở Tiểu Á, thường bao gồm các polysaccharid có khối lượng phân tử cao (galactoarban và polysaccharid có tính acid), Gôm tragacanth thủy phân tạo ra acid galacturonic, galactose, arabinose, xylose và fucose; một lượng nhỏ rhamnose và glucose (được chuyển hoá từ các vết tinh bột hoặc cellulose).

Gôm tragacanth không nghiền thường có dạng mảnh dẹt, lá, phẳng hoặc cong hoặc dạng mảnh xoắn có độ dày 0,5÷2,5 mm và dài tới 3 cm; màu trắng tới vàng nhạt, nhưng một số mảnh có thể có màu đỏ nhạt; các mảnh cứng, dễ gãy nhỏ; không mùi. Gôm dạng bột màu trắng cho đến vàng nhạt hoặc màu nâu hơi hồng (màu nâu vàng nhạt). Cho 1g mẫu gôm tragacanth vào trong 50ml nước nó sẽ trương nở tạo thành dịch đặc nhầy, trong, màu trắng đục; gôm tragacanth không tan trong etanol và không trương nở trong etanol 60% (w/v).

Các chế phẩm thương mại có thể chứa các vật lạ như mảnh vỏ cây thì phải loại bỏ trước khi sử dụng cho thực phẩm. Gôm tragacanth còn là chất nhũ hoá và chất ổn định.

d) Gôm arabic (gôm Ả rập)

Tên khác: Gôm arabic (*Acacia senegal*), gôm arabic (*Acacia seyal*), Acacia gum, arabic gum; chỉ số INS 414.

Gôm arabic thu được khi sấy khô dịch tiết ra từ thân và cành của cây *Acacia senegal* (L) Willdenow hoặc từ cây *Acacia seyal* (fam. *Leguminosae*) thuộc họ đậu.

Gôm arabic thường bao gồm các polysaccharid có trọng lượng phân tử cao và

các muối Ca, Mg, K của chúng, khi thủy phân sẽ tạo ra arabinose, galactose, rhamnose và acid glucuronic. Các chế phẩm thương mại có thể gồm cả các chất lạ như cát và các mảnh vỏ cây, các chất này phải được loại bỏ trước khi cho vào thực phẩm.

Gôm arabic (*Acacia senegal*) là chất rắn có màu trắng nhạt đến nâu da cam, khi bẻ gãy tạo các khe gãy trong. Dạng tốt nhất là dạng hạt hình cầu có các kích cỡ khác nhau với kết cấu bề mặt sần sùi. Khi nghiền, các mảnh có màu trắng nhạt hơn và xuất hiện màu trắng trong.

Gôm arabic từ cây *Acacia seyal* giòn hơn gôm arabic từ cây *Acacia senegal* có các hạt dạng hình cầu. Gôm arabic có sẵn trên thị trường ở dạng vảy màu trắng đến trắng ngà, dạng hạt, dạng bột, dạng ống hoặc dạng nguyên liệu được sấy phun.

1g gôm arabic hòa tan được trong 2 ml nước cho dung dịch chảy dễ dàng và có tính acid khi thử bằng quỳ; gôm arabic không tan trong etanol. Gôm arabic rất ổn định trong môi trường acid, được sử dụng rất tốt để làm bền các chất có mùi thơm của nước quả.

e) Gôm xanthan

Chỉ số INS 415

Gôm xanthan là polysaccharid có khối lượng phân tử cao được tạo ra trong quá trình lên men hiếu khí các glucid đơn giản bởi vi khuẩn *Xanthomonas campestris*. Sau đó kết tủa trực tiếp xanthan gôm bằng etanol hoặc isopropanol rồi sấy khô và nghiền. Xanthan do các D – glucose và D – mannose với acid D – glucuronic và acid pyruvic tạo nên. Vì có mặt acid glucuronic và acid pyruvic làm cho xanthan có một đặc tính anion đáng chú ý. Trong các sản phẩm thương mại, các chức acid này được trung hòa bằng các cation Na^+ , K^+ hoặc Ca^{2+} .

Gôm xanthan có dạng bột màu kem; tan được trong nước; không tan trong etanol.

Ngoài chức năng làm dày, xanthan còn là chất ổn định, chất nhũ hoá, chất tạo bọt.

f) Gôm karaya

Tên khác: sterculia, gôm sterculia, kadaya, katilo, kullo, kuterra; chỉ số INS 416; ADI "không giới hạn"

Gôm karaya là nhựa khô thu được từ thân và cành của cây *Sterculia urens* Roxburgh và các chi *Sterculia* khác (Họ *Sterculiaceae*) hoặc từ *Cochlospermum gossipium* A.P. De Candolle hoặc các chi khác của loài *Cochlospermum* (Họ *Bixaceae*).

Gôm karaya thường ở dạng các polysaccharid cao phân tử được acetyl hóa, khi thủy phân tạo ra acid galacturonic, galactose, rhamnose cùng với một lượng nhỏ acid glucuronic.

Chế phẩm gôm karaya thô có dạng giọt lệt với các kích thước khác nhau và các mảnh vỡ không đồng đều có vẻ ngoài dạng bán tinh thể đặc trưng; màu vàng nhạt hoặc nâu hồng, trong mờ; cứng và ráp.

Ở dạng bột gôm có màu xám nhạt đến ánh hồng, có mùi đặc trưng của acid acetic. Chế phẩm thương mại có thể có tạp chất (vỏ cây) cần loại bỏ trước khi sử dụng

trong thực phẩm. Khi ngâm 2g mẫu trong 50ml nước, gồm karaya trương nở tạo ra gel dạng hạt nhầy, màu hơi đục, quánh; có tính acid khi thử bằng quỳ; không tan trong etanol.

g) Gôm tara

Gôm tara còn gọi là peruvian carob; chỉ số INS 417; ADI "không giới hạn"

Gôm tara thu được bằng cách nghiền mịn phần nội nhũ của hạt cây *Caesalpinia spinosa* (Họ *Leguminosae*); thường gồm các polysaccharid phân tử lượng lớn cấu tạo chủ yếu từ galactomannans. Thành phần chính gồm chuỗi mạch thẳng các tiểu phân (1,4)-beta-D-mannopyranose gắn với các tiểu phân alpha-D-galacto-pyranose theo các liên kết 1-6; Tỷ số mannose/galactose trong gôm tara là 3:1. (Trong gôm đậu carob tỷ số này là 4:1 và gôm guar là 2:1).

Gôm tara có dạng bột trắng hoặc gần như trắng, gần như không mùi; tan trong nước, không tan trong etanol.

Chức năng: Chất làm dày, chất ổn định.

h) Gôm gellan

Chỉ số INS 418.

Gôm gellan là một polysaccharid ngoại bào có khối lượng phân tử cao được sản xuất bởi quá trình lên men hiếu khí từ chủng vi khuẩn *Pseudomonas elodea* trong môi trường carbohydrat pH = 7, t° = 30°C ; thu hồi bằng cách kết tủa trong isopropyl alcol, sấy khô và nghiền. Polysaccharid có khối lượng phân tử cao cấu tạo từ một tetrasaccharid lặp đi lặp lại gồm một đơn vị rhamnose, một acid glucuronic, và hai đơn vị glucose. Khoảng 25% đơn vị tetrasaccharid có mang nhóm acetyl ở C₆ của một gốc β-D-glucose.

Gôm gellan có dạng bột màu trắng nhạt; tan trong nước, tạo thành dung dịch nhớt; không tan trong etanol. Gôm gellan có thể tạo gel ở nồng độ rất thấp từ 0,05%. Sự tạo gel sẽ xảy ra khi phân tán trong nước nóng và có mặt các ion một hóa trị hoặc hai hóa trị. Gel gellan bền chịu được pH acid, nhiệt độ và các enzyme có mặt trong thực phẩm. Đáng chú ý là lượng tác nhân tạo gel thêm vào càng nhỏ thì hương và vị từ sản phẩm đi ra tiếp xúc với hốc miệng càng nhiều.

3.21.5. Pectin

Chỉ số INS 440

Pectin bao gồm chủ yếu là acid polygalacturonic đã được methyl hoá một phần có các đơn vị L-rhamnose nối vào bằng liên kết α-1-2 làm chệch trục của mạch thẳng đi một góc 90 độ, chức rượu ở C₂ và C₃ của các acid galacturonic có thể được acetyl hóa. Ngoài ra còn có các mạch bên do các đường trung tính galactose, arabinose nối vào các đơn vị rhamnose tạo nên. Pectin thường thu nhận được bằng nước chiết các loại nguyên liệu thực vật ăn được như táo hay quả có múi (citrus); metanol, etanol và isopropanol được sử dụng làm chất kết tủa có thể khử methyl các pectin bằng acid hay bằng kiềm. Khi khử methyl bằng amoniac thì có thể thu được dạng amid.

Sản phẩm pectin thương mại thường được pha loãng với đường nhằm mục đích chuẩn hoá. Ngoài các loại đường, pectin có thể được trộn với các loại muối dùng cho thực phẩm khi cần nhằm kiểm soát pH và tạo ra các đặc tính mong muốn. Thông tin

thương mại của sản phẩm được chỉ rõ giá trị pH, mức độ tạo gel, độ nhớt, mức độ este hoá và các đặc trưng kỹ thuật.

Pectin có dạng bột màu trắng, hơi vàng, hơi xám hoặc hơi nâu; tan trong nước, không tan trong metanol, etanol và isopropanol.

Pectin thường có khả năng tạo gel ở pH 3,1÷3,4 và nồng độ đường phải > 60%.

Pectin có độ methyl hoá thấp thì có thể tạo gel trong môi trường kém acid song cần thiết phải có mặt calci. Gel tạo ra có tính thuận nghịch nhiệt. Lực gel phụ thuộc vào pH và vào hàm lượng calci.

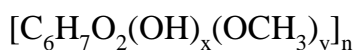
3.21.6. Các hợp chất cellulose

a) Methyl cellulose

Tên khác: Cellulose methyl ete; chỉ số INS 461; ADI “không giới hạn”

Ete methyl cellulose, được sản xuất từ bột gỗ hoặc bông bằng cách xử lý với kiềm, và methyl hóa cellulose kiềm bằng methyl clorua. Chế phẩm thương mại có thể được phân loại qua độ nhớt.

Công thức hóa học



trong đó

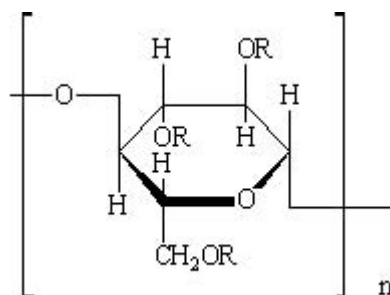
$$x = 1,00 \text{ đến } 1,55$$

$$y = 2,00 \text{ đến } 1,45$$

$$x+y = 3,00$$

(y = độ thay thế)

Công thức cấu tạo



trong đó R = H hoặc CH₃

Methyl cellulose dạng hạt mịn, sợi nhỏ, hoặc bột, màu trắng hoặc trắng nhạt, không có mùi, hút ẩm; Trương nở trong nước, tạo dung dịch từ trong đến trắng đục, nhớt, keo; không tan trong etanol, ete và clorofom; tan trong acid acetic băng.

b) Methyl ethyl cellulose

Tên khác: MEC; chỉ số INS 465; ADI “không giới hạn”

Công thức hóa học



trong đó

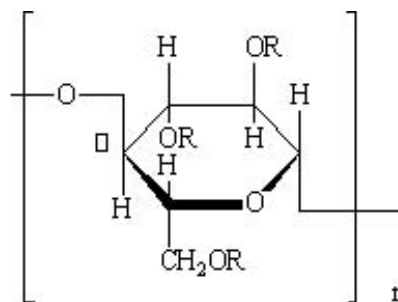
$$z = 0,57 \div 0,8$$

$$y = 0,2 \div 0,4$$

$$x = 3 - (y + z)$$

(y + z = độ thay thế)

Công thức cấu tạo



Trong đó R = H hoặc CH₂ hoặc C₂H₅

Hỗn hợp ete của cellulose, được sản xuất từ cellulose bằng cách xử lý với kiềm,

dimethyl sulfat và ethyl clorua; cả hai nhóm methyl và ethyl được gắn với các tiểu phân anhydroglucose bằng liên kết ete.

Methyl ethyl cellulose dạng bột mịn hoặc hình que, màu hơi vàng, không mùi và dễ hút ẩm; trương nở trong nước, tạo dung dịch từ trong đến trắng đục, nhớt, keo; không tan trong etanol.

Chức năng: Chất nhũ hóa, chất ổn định, chất làm dày, chất tạo bột.

c) Natri carboxymethyl cellulose

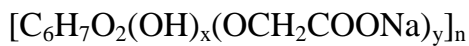
Tên khác: Natri cellulose glucolate, NaCMC, CMC, gồm cellulose, natri CMC; chỉ số INS 466; ADI “không giới hạn”.

Natri carboxymethyl cellulose được sản xuất từ cellulose bằng cách xử lý với kiềm và acid monoclo acetic hoặc muối natri của nó. Sản phẩm thương mại có thể được phân loại qua độ nhớt.

CMC có dạng hạt, bột mịn hoặc hình que nhỏ, có màu trắng hoặc hơi vàng. Dễ hút ẩm, gần như không có mùi. CMC tạo dung dịch keo nhớt trong nước, không tan trong etanol.

Chức năng: Chất làm dày, chất ổn định, tác nhân tạo huyền phù.

Công thức hóa học



trong đó

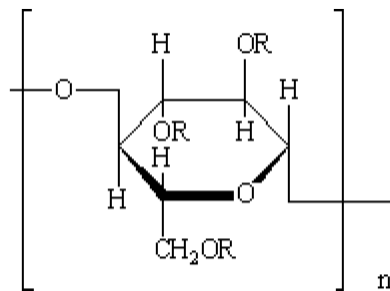
n là độ polyme hóa

$$x = 1,50 \div 2,80$$

$$y = 0,2 \div 1,50$$

$$x + y = 3,0 \text{ (y là độ thay thế)}$$

Công thức cấu tạo



Trong đó R = H hoặc CH₂COONa

Tính chất của CMC

- Có thể sử dụng CMC ở dạng nóng và lạnh
- Ở pH 5÷9 dung dịch ít thay đổi tính chất, nhưng ở pH <3 độ nhớt gia tăng hoặc kết tủa, do đó, không sử dụng CMC cho sản phẩm có độ pH <3

CMC góp phần cải tạo tính chất sản phẩm do làm chậm quá trình kết tinh làm mịn tinh thể, cải thiện độ bóng, ngăn cản kem chảy, ổn định pha rắn, ngăn cản sự phân ly tinh dầu-nước, giữ ẩm, chống dính, ...

Liều lượng sử dụng

- Sữa bơ (nguyên kem) 2000mg/kg
- Sữa lên men, thủy sản và thủy sản đông lạnh, nước quả ép và necta quả thanh trùng, rượu vang 5000mg/kg
- Thịt tươi nguyên miếng hoặc cắt nhỏ 15.000mg/kg
- Cà phê, chè, nước uống thảo dược GMP

3.21.7. Gelatin thực phẩm

Tên khác: Gelatin edible; ADI “không giới hạn”

Gelatin thực phẩm được sản xuất bằng cách bán thủy phân collagen trong da, gân, dây chằng, xương... của động vật. Chế phẩm thương mại có thể được phân loại theo các tiêu chí như: độ bền của gel, giới hạn sắt, calci, lactose và các hóa chất khác; các giới hạn đối với vi sinh vật gây bệnh bao gồm *Salmonella*, *Staphylococcus aureus*, *Clostridium spp.* và bào tử nấm mốc.

Gelatin thực phẩm có dạng phiến, vảy, mảnh hoặc bột mịn, bột thô, màu vàng nhạt hoặc hổ phách tùy theo kích thước tiểu phân, có mùi nhẹ giống mùi nước thịt; bền trong không khí khô nhưng trong khi hút ẩm hoặc trong dung dịch bị vi sinh vật làm hỏng. Gelatin không tan trong nước lạnh, nhưng trương nở và mềm ra đồng thời hút nước với lượng gấp 5-10 lần thể tích của nó; tan trong nước nóng, khi nguội tạo thạch đông; tan trong acid acetic; không tan trong etanol, clorofom và etc.

Gelatin có những chức năng: tạo gel (Jam), ổn định (kem), nhũ hoá (tạo khí), làm đặc (súp, đồ hộp), kết dính (kẹo, sản phẩm thịt), liên kết (thịt), làm trong (rượu).

3.22. Chất nhũ hoá (Emulsifier)

Chất nhũ hóa là phụ gia thực phẩm được bổ sung vào thực phẩm nhằm mục đích tạo ra hoặc duy trì dạng nhũ tương đồng nhất của hai hay nhiều thành phần của thực phẩm.

Chất nhũ hóa hay phụ gia làm bền nhũ tương là chất hoạt động bề mặt, phân tử thường có nhóm háo nước và nhóm kỵ nước.

Chất nhũ hóa có thể được phân loại trên cơ sở một số đặc điểm bao gồm: nguồn gốc, tự nhiên hay tổng hợp; khả năng ion hóa, chứa ion hay không chứa ion; cân bằng ưa nước/kỵ nước (HLB) và sự hiện diện của các nhóm chức năng. Chất nhũ hóa là các este một phần của các acid béo và các polyol hoặc acid hữu cơ.

3.22.1. Tính tan của các tác nhân làm bền nhũ tương

Hệ nhũ tương có 2 pha: Pha phân tán và pha liên tục. Các chất làm bền nhũ tương cần phải tan trong pha phân tán ít hơn trong pha liên tục.

Ví dụ :

- Sữa tươi = hệ nhũ tương dầu/nước (chất béo khoảng 30%; nước và các chất tan trong nước khoảng 97%). Phụ gia làm bền cấu trúc sữa cần tan trong nước lớn hơn trong dầu.

- Margarin = hệ nhũ tương nước /dầu (dầu và các chất tan trong dầu khoảng 80 - 85%; nước và các chất tan trong nước khoảng 15-20%). Phụ gia làm bền cấu trúc margarine cần tan trong dầu lớn hơn tan trong nước.

Tính tan của một chất hoạt động bề mặt được đặc trưng bởi chỉ số cân bằng thân nước, thân dầu (HLB - Hydrophil-Lipophile Balance).

Cách tính chỉ số HLB.

$$\text{HLB} = \frac{\text{Trọng lượng của phần háo nước}}{\text{Trọng lượng của phần kỵ nước}} \times \frac{100}{5}$$

Bảng 6.36. Chỉ số HLB của một số chất làm bền nhũ tương thực phẩm

Tác nhân làm bền nhũ tương	HLB
Sorbitan monostearat	5,7
Sorbitan monopalmitat	6,6
Sorbitan monolaurat	6,6
Propylene glycol monostearat	4,6
Glycerol monostearat	3,7
Diglycerol monostearat	5,5
Polyxyethylen (5) sorbitan monooleat	10,9
Polyxyethylen (20) sorbitan monooleat	15,8
Sorbitan polyxyethylen monostearat	14,9
Glycerol lacto – palmitat	3,7
Este của monoglycerid với acid succinic	5,3
Este của monoglycerid với acid diacetyl tartaric	9,2
Natri stearyl 2 lactylate	21,0

HLB > 12 thích hợp cho hệ nhũ tương Dầu/Nước; HLB ≤ 12 thích hợp cho hệ nhũ tương Nước/Dầu.

3.22.2. Tính chất chức năng của tác nhân làm bền nhũ tương

Bảng 6.37. Chức năng một số chất làm bền nhũ tương thực phẩm và sản phẩm ứng dụng

Chức năng	Sản phẩm
Làm bền nhũ tương : nước/dầu Dầu/nước	Margarin Mayonaise
Ức chế kết tinh của chất béo	Kẹo
Làm tăng độ mềm	Kẹo
Kéo dài độ mềm mịn của ruột bánh	Bánh mì
Tăng độ nở của bánh	Bánh mì, bánh bông lan
Làm bền chất béo	Dầu, mỡ thực phẩm
Tác nhân chống nổ, bắn dầu mỡ khi chiên, xào	Margarine, bơ dùng chiên, xào
Màng bọc để bảo quản (hạn chế hô hấp)	Rau, trái cây tươi
Kiểm soát độ nhớt	Chocolat mềm
Tác nhân phá bọt	Sản xuất đường
Tác nhân cố định mùi	Nhũ tương tạo mùi

3.22.3. Một số chất nhũ hóa

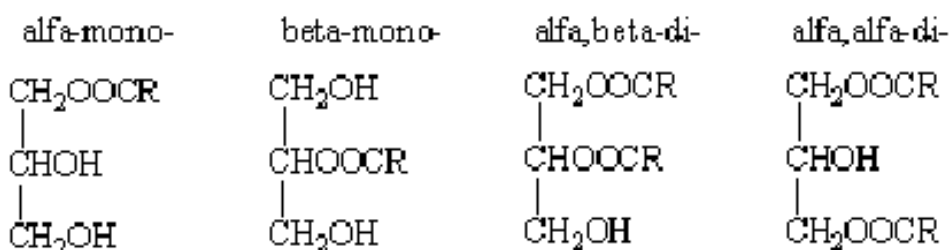
a) Mono- và di-glycerid của acid béo

Tên khác: glyceryl monostearat, glyceryl monopalmitat, glyceryl monooleat; monostearin, monopalmitin, monoolein; GMS (đổi với glyceryl monostearat).

Chỉ số INS 471.

Hỗn hợp các este mono- và diglycerid mạch dài với các acid béo bão hòa và không bão hòa có trong chất béo thực phẩm; có chứa hàm lượng alpha-monoglycerid không thấp hơn 30% và cũng có thể có chứa các monoglycerid đồng phân; cũng như di- và triglycerid, glycerol tự do, các acid béo tự do, sản phẩm xà phòng hóa và nước; thường được sản xuất bằng cách thủy phân tách glyceryl của các chất béo và dầu thực phẩm, nhưng cũng có thể được sản xuất bằng cách este hóa các acid béo với glycerol có hoặc không qua chưng cất phân tử.

Công thức cấu tạo



Trong đó gốc -OCR là của acid béo

Chất béo rắn dạng sáp có màu trắng hoặc kem hoặc dạng lỏng sánh; không tan trong nước, tan trong etanol, clorofom và benzen.

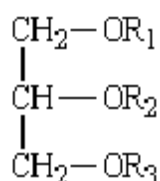
b) Các este của glycerol

- Este của glycerol với acid lactic và acid béo

Tên khác: lactoglycerid; chỉ số INS 472b.

Este của glycerol với acid lactic và acid béo là hỗn hợp các este của glycerol với acid lactic và acid béo trong chất béo thực phẩm.

Công thức cấu tạo



Trong đó R₁, R₂ và R₃ là của acid béo, acid lactic hoặc hydro (theo thành phần)

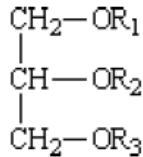
Este của glycerol với acid lactic và acid béo là chất rắn dạng sáp; không tan trong nước lạnh nhưng có thể phân tán trong nước nóng.

- Este của glycerol với acid citric và acid béo

Tên khác: Este của acid citric với mono và diglycerid, citroglycerid, CITREM;

INS 472c

Công thức cấu tạo



Trong đó: ít nhất một trong R₁, R₂ hoặc R₃ là của acid citric, một là của acid béo và R còn lại có thể là của acid citric, acid béo hoặc hydro.

Este của glycerol với acid citric và acid béo thu được nhờ quá trình este hoá glycerol với acid citric và acid béo thực phẩm hoặc nhờ phản ứng của hỗn hợp mono và diglycerid của acid béo với acid citric; chế phẩm bao gồm các este hỗn hợp của acid citric và các acid béo với glycerol; có thể chứa lượng nhỏ các acid béo tự do, glycerol tự do, acid citric tự do và mono – và diglycerid; có thể được trung hoà hoàn toàn hoặc một phần bằng NaOH hoặc KOH (như được công bố trên nhãn mác).

Este của glycerol với acid citric và acid béo có dạng dầu tới sáp, màu trắng đến trắng ngà; không tan trong nước lạnh, có thể phân tán trong nước nóng; tan trong dầu và mỡ; không tan trong etanol lạnh

Chức năng: Chất ổn định, chất nhũ hoá, chất chống oxy hoá

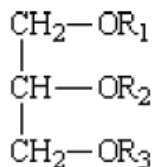
- Este của glycerol với acid diacetyl tartric và acid béo

Tên khác: DATEM; chỉ số INS 472e.

Sản phẩm gồm hỗn hợp các este của glycerol với acid mono, diacetyl tartric và các acid béo thực phẩm. Nó được tổng hợp bằng phản ứng giữa anhydrid diacetyltartric và mono, diglycerid của acid béo có mặt acid acetic, hoặc bằng cách tương tác giữa anhydrid acetic và mono, diglycerid của acid béo có mặt acid tartric.

Do trao đổi nhóm acyl trong nội phân tử hoặc giữa các phân tử, cả hai phương pháp sản xuất đều tạo ra các thành phần chính như nhau, việc tạo ra các thành phần chính phụ thuộc vào tỷ lệ tương đối của các nguyên liệu cơ bản, vào nhiệt độ và thời gian phản ứng. Sản phẩm này có thể chứa một lượng nhỏ glycerol tự do, các acid béo tự do, acid tartric và acid acetic tự do. Sản phẩm thương mại có thể được quy định các chỉ tiêu kỹ thuật rõ hơn như chỉ số acid, hàm lượng acid tartric tổng số, hàm lượng acid acetic tự do, chỉ số xà phòng hoá, chỉ số iod, hàm lượng acid béo tự do, điểm đông đặc của acid béo tự do.

Công thức cấu tạo



Các thành phần chính là:

Trong đó:

1) Một hoặc hai nhóm R là của acid béo

2) Nhóm R khác là của hoặc

- acid diacetylat tartric; - acid monoacetylat tartric

- acid tartric; - acid acetic; - hydro

Este của glycerol với acid diacetyl tartric và acid béo từ dạng lỏng, bột nhão đến dạng rắn giống sáp (vảy hoặc bột); Phân tán trong nước nóng và nước lạnh, tan trong metanol và etanol.

c) *Sucroglycerid*

Chỉ số INS 474.

Sucroglycerid thu được nhờ phản ứng giữa saccharose với chất béo hoặc dầu ăn có hoặc không có mặt của dung môi. Sản phẩm gồm có hỗn hợp mono- và di-este của saccharose và acid béo kết hợp với mono-, di- và triglycerid từ chất béo hoặc dầu. Chỉ các dung môi sau đây có thể được sử dụng trong sản xuất: dimethyl formamid, cyclohexan, isobutanol, isopropanol và etyl acetat.

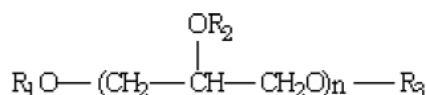
Sucroglycerid không mùi, dạng mềm, dạng đặc, dạng bột có màu trắng đến trắng nhạt, hoặc dạng gel cứng; không tan trong nước lạnh, tan trong etanol.

d) Este của polyglycerol với các acid béo

Chỉ số INS 475.

Este của polyglycerol với các acid béo là các este hỗn hợp được tạo thành bằng phản ứng giữa glycerol đã polymer hóa với mỡ và dầu ăn, hoặc với acid béo; có thể chứa một lượng nhỏ mono-, di- và triglyceride, glycerol tự do và polyglycerol, acid béo tự do và muối natri của các acid béo.

Công thức cấu tạo



Trong đó giá trị trung bình của n khoảng là 3 và mỗi R₁, R₂, R₃ có thể là của acid béo hoặc hydro.

Este của polyglycerol với các acid béo có dạng lỏng nhớt như dầu đến rất nhớt, có màu vàng sáng đến hổ phách; dạng chất dẻo hoặc nhựa, chất rắn hoặc chất sáp đều có màu vàng nhạt đến màu nâu. Este của polyglycerol với các acid béo là một loại chất có xu hướng phân tán trong nước và hòa tan trong dung môi hữu cơ và các loại dầu.

e) Stearyl citrat

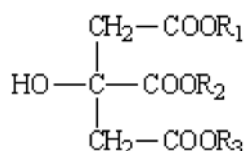
Chỉ số INS 484 ; ADI = 0÷50 mg/kg thể trọng.

Stearyl citrat được tổng hợp bằng cách este hóa acid citric với rượu stearyllic thương mại, có thể chứa n-octadecanol và đến 50% n-hexadecanol.

Chế phẩm thương mại có thể được phân loại theo chỉ số xà phòng hóa; hàm lượng và thành phần của rượu stearyllic; chỉ số iod; chỉ số acid và hàm lượng acid citric.

Công thức cấu tạo

Thành phần gần đúng



Trong đó R₁, R₂ và R₃ lần lượt có thể là C₁₈H₃₇ (stearyl), C₁₆H₃₃ (palmityl) hoặc H

Stearyl citrat là hợp chất nhờn, màu kem; không tan trong nước và trong etanol lạnh, tan trong etanol nóng.

Ngoài chức năng là chất tạo phức kim loại còn dùng làm chất nhũ hóa.

f) *Trikali ortho-phosphat*

Tên khác: phosphat trikali; phosphat tribasic kali; phosphat kali. Chỉ số INS 340iii; MTDI=70mg/kg thể trọng tính theo phospho từ các nguồn thực phẩm.

Công thức hóa học

Dạng khan: K_3PO_4

Dạng hydrat: $K_3PO_4 \cdot xH_2O$

Trikali ortho-phosphat có dạng tinh thể hoặc hạt không màu hoặc màu trắng, không mùi; dạng hydrat gồm monohydrat và trihydrat; dễ tan trong nước, không tan trong etanol.

Chức năng: Đệm, chất nhũ hóa, chất tạo phức kim loại.

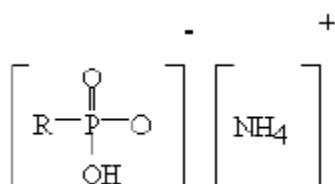
g) *Muối amoni của acid phosphatidic*

Tên khác: Ammoni phosphatid, chất nhũ hóa YN, muối amon của các glycerid đã được phospho hóa. Chỉ số INS 442; ADI = 0÷30 mg/kg thể trọng.

Chế phẩm này chủ yếu gồm hỗn hợp các hợp chất amoni của các acid phosphatidic bắt nguồn từ chất béo ăn được (thường là dầu hạt cải hydro hóa một phần). Chế phẩm được sản xuất bằng cách phân hủy chất béo bằng glyceryl, sau đó phosphoryl hóa bằng phospho pentoxyd, và trung tính hóa bằng amoniac.

Công thức cấu tạo

(thành phần gần đúng)



Trong đó R có thể là một gốc mono- hoặc di-glycerid

Muối amoni của acid phosphatidic là chất nửa rắn trơn nhờn; không tan trong nước, tan một phần trong etanol và aceton; tan trong chất béo.

h) *Saccharose acetat isobutyrat (Hexaisobutyrat diacetat saccharose)*

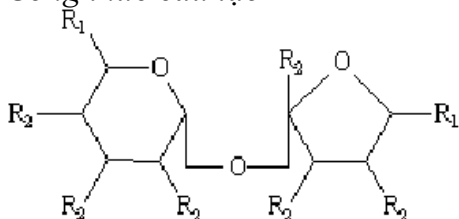
Tên khác: SAIB. Chỉ số INS 444.

SAIB là hỗn hợp được tạo thành bằng cách este hóa saccharose thực phẩm với anhydrid acetic và anhydrid isobutyric và chung cất. Hỗn hợp bao gồm tất cả các este với tỷ lệ phân tử của acetat và isobutyrat là khoảng 2:6.

Công thức hóa học

$C_{40}H_{62}O_{19}$

Công thức cấu tạo



Trong đó

$R_1 = -CH_2OCOCH_3$

$R_2 = -CH_2OCOCH(CH_3)_2$, hoặc
 $-OCOCH(CH_3)_2$

SAIB có dạng lỏng màu vàng nhạt, không cặn và có mùi nhẹ; không tan trong nước, tan trong hầu hết dung môi hữu cơ.

Chức năng: Chất nhũ hóa, chất điều chỉnh độ đậm đặc, chất tạo đục đối với đồ uống không cồn.

i) Este glycerol của nhựa cây

Tên khác: Este gum. Chỉ số INS 445

Este glycerol của nhựa cây là este phức hợp của triglycerol và diglycerol với các acid từ nhựa gỗ thông thu được nhờ quá trình trích ly gốc cây thông lâu năm bằng dung môi sau đó được tinh chế trong hệ dung môi lỏng-lỏng. Sản phẩm cuối cùng gồm có 90% acid nhựa và 10% chất trung tính (chất không acid). Phần acid nhựa là một phức hợp của các đồng phân acid monocarboxylic diterpenoid có công thức thực nghiệm điển hình là $C_{20}H_{30}O_2$, trong đó thành phần chính là acid abietic. Este glycerol của nhựa gỗ thông được tinh chế bằng phương pháp bốc hơi nước hoặc chưng cất ngược dòng.

Este glycerol của nhựa cây có dạng chất rắn màu vàng đến màu hổ phách nhạt; không tan trong nước, tan trong acetone

Chức năng: Thành phần cơ bản trong kẹo cao su, chất nhũ hóa, chất ổn định, chất độn, chất điều chỉnh hương liệu trong đồ uống.

j) Dinatri diphosphat

Tên khác: dinatri pyrophosphate; dinatri dihydro diphosphat; natri acid pyrophosphat. Chỉ số INS 450i. MTDI=70mg/kg thể trọng tính cho phospho từ các nguồn thực phẩm.

Công thức hóa học

Dạng khan: $Na_2H_2P_2O_7$

Dinatri diphosphat có dạng tinh thể hoặc hạt màu trắng; tan trong nước.

Chức năng: Chất nhũ hóa, độn, chất tạo phức kim loại, chất tạo xốp.

k) Calci polyphosphat

Chỉ số INS 452iv; MTDI=70mg/kg thể trọng tính cho phospho từ các nguồn thực phẩm.

Dicalci diphosphat là hỗn hợp dị thể của các muối calci của acid polyphosphoric có công thức chung là $H_{n+2}P_nO_{n+1}$.

Dicalci diphosphat có dạng tinh thể hoặc bột không mùi, không màu; thường không tan hoàn toàn trong nước, tan trong môi trường acid.

Chức năng: Chất nhũ hóa, Chất giữ ẩm, chất tạo phức kim loại, chất tạo kết cấu.

l) Muối của các acid béo (muối của acid myristic, palmitic và stearic (Ca, Na, K, NH_4))

Chỉ số INS 470; ADI “không giới hạn”.

Các sản phẩm này chứa muối calci, kali và natri của các acid myristic, oleic, palmitic, stearic hoặc hỗn hợp các acid này thu được từ mỡ và dầu ăn.

Muối của các acid béo có dạng tinh thể rắn hoặc nửa rắn, bóng, màu trắng hoặc vàng nhạt, hoặc bột màu trắng hoặc trắng vàng. Các muối kali và natri tan trong nước và etanol; các muối calci không tan trong nước, etanol và ete.

Chức năng: Chất chống đông vón, Chất nhũ hóa.

m) Este của saccharose với các acid béo

Chỉ số INS 473.

Mono, di, tri este của saccharose với các acid béo thực phẩm, được điều chế từ saccharose và methyl, ethyl este của các acid béo thực phẩm bằng cách este hoá với sự có mặt của chất xúc tác, hoặc tách từ sucroglycerid. Chỉ các dung môi sau có thể được sử dụng để sản xuất: dimethylformamid, dimethyl sulfoxid, ethyl acetat, isopropanol, propylen glycol, isobutanol và methyl ethyl ceton.

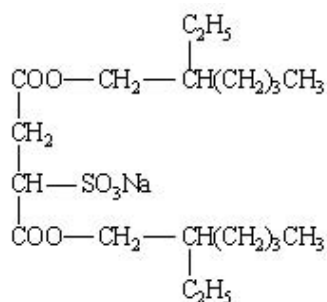
Về mặt cảm quan, có dạng gel cứng, dạng chất đặc mềm hoặc dạng bột có màu trắng đến trắng hơi xám; ít tan trong nước, tan trong etanol.

n) Dioctyl natri sulfosucinat

Tên khác: DSS, natri docusat; chỉ số INS 480; ADI = 0÷0,1 mg/kg thể trọng.

Công thức hóa học: $C_{20}H_{37}NaO_7S$

Công thức cấu tạo



Dioctyl natri sulfosucinat là chất rắn dạng dẻo, giống sáp, màu trắng có mùi đặc trưng giống octanol, nhưng không có mùi của các dung môi khác; ít tan trong nước, dễ tan trong etanol và glycerol.

Chức năng: Chất nhũ hóa, chất làm ẩm.

o) Stearyl tartrat

Tên khác: Stearyl palmityl tartrat; chỉ số INS 483.

Stearyl tartrat là sản phẩm của quá trình este hoá acid tartric với rượu stearylic thương mại, về cơ bản gồm rượu stearylic và palmitylic; gồm thành phần chính là dieste, một lượng nhỏ monoeste và các nguyên liệu ban đầu không thay đổi.

Các thành phần chính là distearyl tartrat, dipalmityl tartrat và stearylpalmityl tartrat.

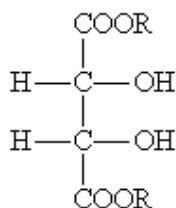
Công thức hoá học

Distearyl tartrat: $C_{40}H_{78}O_6$

Dipalmityl tartrat: $C_{36}H_{70}O_6$

Stearylpalmityl tartrat: $C_{38}H_{74}O_6$

Công thức cấu tạo



Trong đó R là $(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ hoặc $(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$

Stearyl tartrat là chất nhòn có màu kem; không tan trong nước, không tan trong etanol lạnh, tan trong etanol nóng.

Chức năng: Chất nhũ hóa, chất xử lý bột.

p) Các este của sorbitol

Bảng 6.38. Cấu tạo và giới hạn sử dụng của các este của sorbitol

Số INS	Phụ gia	Cấu tạo	ADI (mg/kg thể trọng)
491	Sorbitan monostearat	Gồm acid palmitic este hóa với polyol dẫn xuất từ sorbitol bao gồm các loại: sorbitol, 1,4-sorbitan, isosorbid	0÷25
492	Sorbitan tristearat	Gồm acid stearic este hóa với polyol dẫn xuất từ sorbitol bao gồm các loại: sorbitol, 1,4-sorbitan, isosorbid	0÷25
493	Sorbitan monolaurat	Gồm acid lauric este hóa với polyol dẫn xuất từ sorbitol bao gồm các loại: sorbitol, 1,4-sorbitan, isosorbid	0÷25
494	Sorbitan monooleat	Gồm acid oleic este hóa với polyol dẫn xuất từ sorbitol bao gồm các loại: sorbitol, 1,4-sorbitan, isosorbid	0÷25
495	Sorbitan monopalmitat	Gồm acid palmitic este hóa với polyol dẫn xuất từ sorbitol bao gồm các loại: sorbitol, 1,4-sorbitan, isosorbid	0÷25

Sorbitan monostearat và sorbitan tristearat thường có dạng hạt hay mảnh có màu kem nhạt đến vàng nâu hoặc dạng sáp rắn, có mùi nhẹ đặc trưng.

Tại nhiệt độ cao hơn điểm nóng chảy, sorbitan monostearat tan trong toluen, dioxan, carbon tetrachlorua, ete, metanol, etanol và anilin; không tan trong ete dầu hỏa và acetone, không tan trong nước lạnh nhưng có thể phân tán trong nước ấm. Tại nhiệt độ trên 50°C tan dạng sương mù trong dầu khoáng và etyl acetat. Khoảng nhiệt độ đông đặc $50\div 52^\circ\text{C}$. Ngược lại, sorbitan tristearat lại khó tan trong toluen, ete, carbon tetrachlorua, etyl acetat; có thể phân tán trong ete dầu hỏa, dầu khoáng, dầu thực vật,

acetone và dioxan; không tan trong nước, metanol và etanol. Khoảng nhiệt độ đông đặc 47÷50°C.

Sorbitan monolaurat ở dạng lỏng nhớt sánh và Sorbitan monooleat ở dạng sệt sánh đều có màu hổ phách; ở dạng hạt hay mảnh có màu kem nhạt đến vàng nâu hoặc dạng sáp rắn, có mùi nhẹ đặc trưng. Sorbitan monolaurat có thể phân tán được trong nước nóng và nước lạnh.

Sorbitan monopalmitat có dạng sáp rắn có màu kem nhạt đến vàng nâu, có mùi nhẹ. Độ đông đặc 45÷47°C.

Sorbitan monopalmitat và sorbitan monooleat không tan trong nước lạnh nhưng có thể phân tán trong nước ấm; tại nhiệt độ cao hơn điểm nóng chảy cả hai chất này đều tan trong ete, ethyl acetat, anilin, toluen, dioxan, ete dầu hỏa, carbon tetrachlorua, riêng trong các rượu thì Sorbitan monopalmitat tan trong metanol còn sorbitan monooleat lại tan trong etanol.

Bảng 6.39. Liều lượng sử dụng của một số chất nhũ hóa

<i>Số INS</i>	<i>Phụ gia</i>	<i>Thực phẩm</i>	<i>Liều lượng</i>
472e	Este của glycerol với acid diacetyl tartaric và acid béo	- Đồ uống từ sữa, sữa lên men, cream - Phomat, dầu mỡ, kẹo, mì ống - Rau và các sản phẩm rau	5000 mg/kg 10000 mg/kg 2500 mg/kg
474	Sucroglycerid	- Đồ uống từ sữa, sữa lên men, kẹo - Sữa bột, cream bột, kẹo cao su - Cà phê, chè	5000 mg/kg 10000 mg/kg 1000 mg/kg
484	Stearyl citrat	- Đồ uống từ sữa, necta rau quả - Sản phẩm cacao và socola - Quả đông lạnh, đồ hộp quả, mứt quả	300 mg/kg 800 mg/kg 400 mg/kg
442	Muối amoni của acid phosphatidic	- Sản phẩm cacao và socola	10000 mg/kg
445	Este glycerol của nhựa cây	- Rau, quả tươi đã xử lý bề mặt - Đồ uống có tạo hương	110 mg/kg 150 mg/kg

3.23. Chất tạo bọt (Foaming agent)

Chất tạo bọt là phụ gia thực phẩm được cho vào thực phẩm nhằm tạo ra hoặc duy trì sự phân tán đồng nhất của pha khí trong thực phẩm dạng lỏng hoặc dạng rắn.

Phụ gia tạo bọt thường dùng là chất chiết xuất từ Quillaia (dạng 1)

Tên khác: Quillaja extract, soapbark extract, quillay bark extract, bois de panama, panama bark extract, quillai extract.

Chỉ số INS 999i ; ADI : 0÷1mg/kg thể trọng.

Chất chiết xuất từ quillaia (dạng 1) thu được từ quá trình chiết với nước vỏ hoặc

gỗ của thân và cành *Quillaja saponaria* Molina (họ *Rosaceae*). Chế phẩm chứa saponin triterpenoid trong đó chủ yếu là glycosid của acid quillaic. Polyphenol và tanin là những thành phần chính, ngoài ra còn có một vài loại đường và calci oxalat.

Chế phẩm chiết xuất từ quillaia (dạng 1) thương mại ở dạng lỏng hoặc bột sấy phun có chất mang như lactose, maltitol hoặc maltodextrin. Sản phẩm dạng lỏng thường được bảo quản bằng natri benzoat hoặc etanol.

Chế phẩm chiết xuất từ quillaia (dạng 1) có dạng lỏng màu nâu đỏ hoặc dạng bột màu nâu sáng có ánh hồng; tan tốt trong nước; không tan trong etanol, aceton, metanol và butanol.

Ngoài ra còn có chất chiết xuất từ Quillaia dạng 2, chỉ số INS 999ii

Các chất chiết xuất từ quillaia ngoài chức năng chất tạo bọt còn là chất nhũ hoá.

Các chất này sử dụng làm chất tạo bọt chủ yếu trong các sản phẩm đồ uống có tạo hương, bao gồm cả nước tăng lực, nước điện giải và các loại đồ uống đặc biệt với mức sử dụng 50mg/kg, trừ trường hợp đồ uống bán đông lạnh có mức tối đa 130mg/kg.

3.24. Chất tạo mùi (Flavoring Agents)

Chất mùi là chế phẩm, có thể là đơn chất, có thể là hỗn hợp, có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp, tạo ra toàn bộ hoặc một phần cảm giác mùi đặc trưng của thực phẩm, hoặc một sản phẩm khác khi đưa vào miệng.

3.24.1. Nguồn gốc các chất mùi

Theo Tổ chức quốc tế Công nghiệp chất thơm (The International Organization of the Flavour Industry - IOFI), 1976 thì hương liệu được coi là phụ gia thực phẩm nhưng phải xếp vào nhóm riêng với các luật lệ cụ thể và được phân thành các nhóm nhỏ như sau:

Hương liệu hay nguyên liệu thơm: là các nguồn nguyên liệu động vật hoặc thực vật được sử dụng cho mục đích tiêu dùng của con người (ví dụ như các cây cỏ thơm, các cây gia vị, lá thơm, củ thơm...).

Chất thơm tự nhiên: các chất này thu được từ các nguyên liệu có hương thơm tự nhiên bằng các phương pháp lý học (ví dụ như chưng cất, chiết tách tinh).

Hình thơm tự nhiên: là hỗn hợp các chất thơm thu được từ quá trình cô đặc bằng các phương pháp lý học từ các nguyên liệu có hương thơm tự nhiên (ví dụ như nước quả).

Chất tương tự như chất thơm tự nhiên: là các chất hoá học được tổng hợp hoặc tách chiết từ các nguyên liệu có hương thơm tự nhiên bằng các phương pháp hoá học, các chất này có tính chất hoá học hoàn toàn giống như chất thơm tự nhiên có trong nguyên liệu động vật hoặc thực vật. Ví dụ như vanillin sản xuất từ lignin của gỗ thì cũng giống như vanillin tách từ vanila của hạt đậu.

Chất thơm nhân tạo (tổng hợp): là các chất được tổng hợp bằng các phương pháp hoá học nhưng có tính chất hoá học gần tương tự với chất thơm tự nhiên có trong nguyên liệu động vật hoặc thực vật. Ví dụ như ethyl vanillin, allyl hexanoate.

3.24.2. Vai trò của chất mùi trong chế biến thực phẩm

- Bổ sung cho sản phẩm thực phẩm khi sản phẩm bị mất mùi trong quá trình sản xuất thực phẩm.

- Tạo ra mùi đặc trưng cho một loại sản phẩm thực phẩm nào đó để tăng tính cảm quan của sản phẩm.

- Tạo điều kiện thuận lợi cho sản xuất thực phẩm ở qui mô công nghiệp do khả năng sẵn có của hương liệu tự nhiên là không nhiều.

- Sử dụng chất mùi thay cho nguyên liệu thiên nhiên tạo mùi có thể làm giảm giá thành sản phẩm.

- Thay thế cho các dạng nguyên liệu tự nhiên không được cho phép sử dụng cho vào thành phẩm (củ gừng).

3.24.3. Chú ý khi sử dụng chất mùi

- Chọn đúng chất mùi: Kiểu mùi thích hợp, cường độ mùi cao và bền, giá cả hợp lý.

- Liều lượng sử dụng thích hợp.

- Thời điểm thích hợp cho vào sản phẩm để không gây tổn thất hoặc biến đổi bất lợi.

- Khi sử dụng chất mùi, tùy theo từng trường hợp cụ thể có thể sử dụng trực tiếp các dạng hương lỏng, hương bột đưa vào sản phẩm; hòa tan chất mùi trong nước, hòa tan trong dung môi, hòa tan trong chất béo hoặc sử dụng hương liệu dạng viên nang.

3.24.4. Phân loại chất mùi

a) Chất mùi tự nhiên

Các chất mùi tự nhiên là tinh dầu, tinh dầu là một hỗn hợp các chất hữu cơ tan lẫn vào nhau, thường có mùi thơm đặc trưng. Ở nhiệt độ thường hầu hết tinh dầu ở thể lỏng, có khối lượng riêng bé hơn 1 (trừ một vài tinh dầu như quế, đinh hương...), không tan trong nước, hoặc tan rất ít; hòa tan tốt trong các dung môi hữu cơ như: rượu, este, chất béo... Tinh dầu bay hơi được ở nhiệt độ thường và có thể thu được bằng phương pháp cất lôi cuốn theo hơi nước, chiết bằng dung môi hữu cơ hoặc bằng phương pháp cơ học.

Thành phần cấu tạo của tinh dầu khá phức tạp, có thể chia thành 4 nhóm chính:

- Các dẫn chất của monoterpen, có trong các loại thực vật như: chanh, cam, quýt, bưởi, sả, thảo quả, mùi, bạc hà, ...

- Các dẫn chất của sesquiterpen, có nhiều trong các loại thực vật như: gừng, hoắc hương, thanh cao...

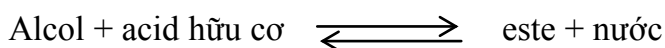
- Các dẫn chất có nhân thơm, có trong các loại thực vật như: đinh hương, hương nhu, đại hồi, quế, ..

- Các hợp chất có chứa nitơ (N) và lưu huỳnh (S): như xạ hương có trong bộ phận sinh dục của chồn hương.

Mặc dầu tinh dầu do nhiều cấu tử hợp thành nhưng thường một vài cấu tử chính có giá trị và có mùi đặc trưng cho tinh dầu đó.

b) Chất mùi tổng hợp

Các chất mùi tổng hợp thường là các este được tổng hợp bằng phương pháp hóa học. Este tổng hợp được sản xuất dựa trên cơ sở phản ứng sau:



Đây là loại phản ứng thuận nghịch đặc trưng, chiều thuận gọi là phản ứng este hóa, chiều nghịch gọi là phản ứng xà phòng hóa hoặc thủy phân.

Hầu hết este là những chất lỏng có mùi thơm đặc trưng, không tan hoặc rất ít tan trong nước nhưng tan tốt trong rượu và các dung môi hữu cơ.

3.24.5. Một số ví dụ về các chất tạo mùi

Bảng 6.40. Các hóa chất hữu cơ tổng hợp được sử dụng như đơn mùi

Nhóm vòng thơm		Nhóm béo	
Dẫn xuất của benzen	Dị vòng	Mạch vòng	Mạch thẳng
Phenol	Thiazol	Lacton	Hydrocarbon
Ete	Furan		Alcohol
Acetal	Thiophen		Carbonyl
Carbonyl	Pyrazin		Acid carboxylic
Acid carboxylic	Imidazol		Este
Este	Pyridin		Isoprenoid
Lacton	Pyrrol		Thành phần chứa S
Thành phần chứa S	Oxazol		Thành phần chứa N

Bảng 6.41. Một số mùi và hóa chất chính đảm trách

Mùi	Hóa chất chính
Đại hồi	Anethol
Hạnh nhân đắng	Benzaldehyd
Thìa là	D-Carvon
Quế	Cinnamaldehyd
Chanh	Citral
Đinh hương	Eugenol
Khuynh diệp	Eucalyptol

Bảng 6.42. Sinh tổng hợp một số chất mùi

Chất mùi	Thực hiện sinh tổng hợp	Vi sinh vật ứng dụng	Cơ chất
Methyl ceton	Phomat	<i>Penicillium roquefort</i>	Acid béo
Lacton	Trái đào, dứa	<i>Pityosporum species</i>	Lipid

<i>Chất mùi</i>	<i>Thực hiện sinh tổng hợp</i>	<i>Vi sinh vật ứng dụng</i>	<i>Cơ chất</i>
Acid butyric	Bơ	<i>Clostridium butyricum</i>	Glucose
D-Verbenone		<i>Aspegillus niger</i>	α -Pinene
D-Cis-Verbenol		<i>Streptococcus species</i>	
Mùi phomát	Phomát	<i>Lactobaccillus species</i>	Sữa
Mùi bánh mì	Bánh mì	<i>Sacchromyces carevisiae</i>	Đường, sữa

Bảng 6.43. Một số hỗn hợp mùi

<i>Nhóm mùi hợp phần</i>	<i>Các đơn mùi</i>
	<u>MÙI BƠ</u>
Mùi bơ điển hình	Diacetyl; Acetoin; Acetyl propionyl...
Lactone, mùi nấu	Δ -Decallacton; Δ -Dodecallacton; γ - Decallacton...
Mùi phomát	Các acid : butyric, caproic, caprylic, capric.
Mùi sáp ong	Các acid : Myristic, Palmitic, Dodecanal cis-4-heptenal, Metyl amyl ceton
Mùi hạt	2-Hexanal; Pyrazin
	<u>MÙI XOÀI</u>
Mùi trái cây tươi	Acetaldehyd; Hexyl butanoat cis-3 hexenol
Mùi ngọt	Nerol; γ -octalacton; γ -decalacton; γ -ionon.
Mùi nấu/nước trái cây	4-Hydroxy-2,5 dimethyl-3(24)-furanon.
Nhiệt đới/sulfur	Dimethyl sulfid
Mùi cam chanh	Linalool; nerol; citronellol; geraniol.
Mùi hoa	Linalool; nerol; linalyl acetat
	<u>MÙI THỊT GÀ LUỘC</u>
Mùi thịt	4-Methyl-5-thiazol etanol acetate
Mùi nấu	2,3-Butane dithiol; dimethyl disulfua
Mùi Sulfur	Hydro sulfua
Mùi mỡ/dầu	2,4-Decadional; acid linoleic, oleic
Mùi da	2,4-Heptadienal
	<u>MÙI THỊT BÒ NƯỚNG</u>
Mùi nướng	Trimethyl pyrazin; 2-ethyl-5-methyl-pyrazin; dimethyl sulfua
Mùi thịt	Dimethyl sulfua; 3,5- dimethyl-1,2,4-triolan.
Mùi mỡ	Acid oleic; acid hexanoic.
Mùi nấu	Metyl mercaptan; hydrogen sulfua; dimethyl sulfua

Bảng 6.44. Một số chất mùi tự nhiên và nhóm thực phẩm ứng dụng

Số TT	Phụ gia	Nhóm thực phẩm	ADI (mg/kg thể trọng)
275	Các chiết xuất từ cây vani	Mứt, thạch quả, kem, sản phẩm ngũ cốc chế biến dùng cho trẻ em	CQĐ
276	Các dầu gia vị và các chất chiết xuất từ gia vị	Các sản phẩm họ cá mòi, cá mòi đóng hộp, cá thu đóng hộp	CQĐ
277	Dầu hạnh nhân đắng	Salat hoa quả nhiệt đới đóng hộp, cocktail hoa quả đóng hộp	CQĐ
278	Dầu ớt	Dưa chuột dầm giấm, pho mát	CQĐ
279	Hương bạc hà	Dứa đóng hộp, mứt, thạch quả	CQĐ
280	Hương khói tự nhiên và các chiết xuất của nó	Một số loại thịt, cá đóng hộp, giăm bông	CQĐ
283	Tinh dầu quả họ cam quýt	Mứt hoa quả các loại	CQĐ
285	Hương quế	Mứt, thạch quả	CQĐ

Bảng 6.45. Một số chất mùi tổng hợp và liều lượng sử dụng

Số TT	Phụ gia	Mô tả mùi	ADI (mg/kg thể trọng)
295	Benzyl acetat	Mùi hoa nhài	0÷5
300	Citral	Mùi thơm của tinh dầu chanh	0÷0,5
301	Ethyl acetat	Mùi thơm hoa quả	0÷25
312	Ethyl vanillin	Mùi thơm ngọt (2-4 lần mạnh hơn vanillin)	0÷5
313	Eugenol	Mùi đinh hương	0÷2,5
315	Hương khói	Mùi khói	CQĐ
322	Linalyl acetat	Mùi thơm của tinh dầu cam (nhưng thơm mạnh hơn)	0÷0,5
325	Methyl anthranilat	Mùi hoa bưởi đặc trưng	0÷1,5
330	Methyl salicylat	Có mùi thơm mạnh	0÷0,5
337	Vanillin	Hương thơm dễ chịu giống mùi hoa sữa	0÷10

4. PHỤ GIA THƯỜNG SỬ DỤNG TRONG MỘT SỐ THỰC PHẨM PHỔ BIẾN

4.1. Sử dụng muối nitrat, nitrit trong chế biến thịt

Muối nitrat, nitrit sử dụng trong chế biến thịt sẽ có tác dụng:

- Tạo màu đỏ, mùi, vị đặc biệt cho sản phẩm thịt.

- Chống vi sinh vật, đặc biệt là *Clostridium botulinum* nên dùng để bảo quản một số sản phẩm thịt như : xúc xích, Lạp xưởng.

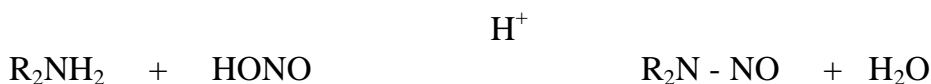
- Làm chậm quá trình oxy hóa chất béo

Nitrat trong một số trường hợp còn được sử dụng như là chất nhận điện tử của một số vi sinh vật, Khi đó chúng được chuyển thành Nitrit. Ion nitrit trong môi trường lỏng sẽ bị proton hóa để tạo ra acid nitơ (HONO). Sau đó chúng được phân huỷ tiếp để tạo thành ion nitrosoni (NO). Chất này đóng vai trò quan trọng trong tạo màu đỏ của thịt.

Hoạt tính chống khuẩn: Nitrit natri có khả năng ức chế tạo thành độc tố của *Clostridium botulinum* trong thịt xông khói hoặc thịt quay.

Nitrit tan tốt trong nước, trong dung dịch amoniac, nhưng ít tan trong rượu và các dung môi khác. Trong điều kiện phòng, 1 phần nước có thể hoà tan 1 phần nitrit natri và 3 phần nitrit kali. Nitrit là chất phụ gia có độc tính, khi sử dụng trong sản phẩm thịt có thể tạo ra một số chất gây độc như:

Nitrozamin là hợp chất được tạo thành khi acid nitơ hoặc ion nitrosoni tác dụng với amin. Phản ứng như sau :



Amin dimethylamin sẽ phản ứng với nitrit và tạo thành N-Nitrosodimethylamin.



Trong điều kiện acid, nitrozamin sẽ xuất hiện khi có amin bậc 3 và amoniac. Isoascorbat sẽ có tác dụng ức chế sự tạo thành nitrozamin. Vì vậy trong chế biến thịt có sử dụng nitrit thường có sử dụng kèm theo acid ascorbic hoặc các muối ascorbat.

Nitrit natri hoạt động mạnh trong môi trường acid, điều kiện yếm khí. Điều kiện bảo quản như sau:

+ Nhiệt độ 20°C

+ Nồng độ muối: 200µg/ml và 3% muối; 50µg/ml và 4% muối, ở pH=6,2.

+ Salmonella, E.coli khó phát triển ở 20°C, nồng độ 400µg/ml nitrit và 4% muối.

+ Ở pH=5,6, nồng độ muối 6% và nitrit 400µg/ml, nhiệt độ 10°C. Nitrit không ức chế các loại bào tử.

Các loại thường dùng : KNO₂, NaNO₂, KNO₃, NaNO₃.

Dạng sử dụng : Dùng ở dạng dung dịch hoặc dạng tinh thể.

Các muối nitrat, nitrit thường được sử dụng để xử lý, ướp thịt làm jambon, xúc xích... Trong quá trình ướp, một chuỗi phản ứng xảy ra biến nitrat thành nitrit, rồi thành oxyd nitrit. Oxyd nitrit kết hợp với myoglobin (có màu đỏ tự nhiên của thịt) làm thành nitrit oxyd myoglobin, có màu đỏ sậm (như màu Lạp xưởng). Màu đỏ sậm này sẽ biến thành màu hồng nhạt đặc trưng khi gia nhiệt trong quá trình chế biến hay xông khói.

4.2. Sử dụng acid ascorbic và muối ascorbate trong thịt và sản phẩm thịt

Acid ascorbic và muối ascorbat có thể đóng vai trò chất chống oxy hóa hoặc chất khử.

Khi cho acid ascorbic vào thịt tươi với liều lượng 200mg/kg sẽ hạn chế được sự oxy hóa myoglobin làm kéo dài thời gian tươi của thịt.

Trong môi trường có nitrit, acid ascorbic sẽ tác dụng với nitrit theo phản ứng:



Vì vậy có thể giảm lượng nitrite sử dụng

Acid ascorbic và muối ascorbat có tác dụng chống sự tạo thành nitrozamin do bao vây tác nhân NO_2 . Chúng cũng có tác dụng làm bền sắc tố nitrosoheme.

Acid ascorbic và muối ascorbat sử dụng trong các sản phẩm thịt có mặt muối nitrit. Liều lượng sử dụng 300mg/kg.

Các Acid iso ascorbic (hoặc erythorbic) và iso ascorbat (hoặc erythorbat) có tác dụng tương tự acid ascorbic và muối ascorbat

4.3. Sử dụng phosphat

4.3.1. Vai trò của phosphat trong thực phẩm

- Là chất đệm hay ổn định pH
- Acid hóa thực phẩm
- Cô lập hay làm kết tủa kim loại
- Tạo thành hỗn hợp với protein, pectin, tinh bột
- Làm phân tán sản phẩm
- Đồng hóa sản phẩm
- Tăng lượng dinh dưỡng
- Bảo quản sản phẩm

4.3.2. Sử dụng phosphat trong một số sản phẩm thực phẩm

Các polyphosphat được dùng trong chế biến thịt, cá, gia cầm, thủy sản để điều chỉnh sự mất ẩm và giữ ẩm trong các sản phẩm sau khi chế biến hoặc rã đông.

Một số tính chất của các polyphosphat thể hiện trong bảng 6.46, 6.47 và 6.48.

Bảng 6.46. Một số tính chất điển hình của các polyphosphat

Tính chất	STPP	SHMP	SAPP	TSPP
pH dd 1%, 25 ⁰ C	9,7	6,3 - 7,7	4,3	10,3
Độ hòa tan, g/100g nước, 25 ⁰ C	15	> 40	15	8
Tổng Photpho, %	25	27 - 30	28	23
Tổng Natri, %	31	23 - 27	21	34

Ghi chú: STPP: Natri tetra pyrophosphat; SHMP: Natri hexametaphosphat;

SAPP: Natri acid pyrophosphat; TSPP: Tetrasodium pyrophosphat.

Bảng 6.47. Hàm lượng P_2O_5 và pH (dung dịch 1%) của một số polyphosphat

Tên	Công thức	% P_2O_5	pH của DD 1%
Di Na pyrophosphat	$Na_2H_2P_2O_7$	63,9	4÷4,3
Tetra Na pyrophosphat	$Na_4P_2O_7$	53,4	10÷10,5
Penta Na tripolyphosphat	$Na_5P_3O_{10}$	57,9	9,2
Hepta Na penta polyphosphat	$Na_7P_5O_{16}$	62	8,2÷8,6
Metaphosphat	$Na(PO_4)$ (n=100-120)	69,6	6,3÷7,5
Tetra K pyrophosphat	$K_4P_2O_7$	43,2	10,3

Bảng 6.48. Khả năng tạo phức với các cation của các polyphosphat

Tên	Số gam cation bị cố định/100g anion phosphat		
	Ca	Mg	Fe
Tetra Na pyrophosphat	4,7	8,3	0,273
Na tripolyphosphat	13,4	6,4	0,184
Na tetrapolyphosphat	18,5	3,8	0,092
Hexametaphosphat	19,5	8,3	0,273

Trong chế biến thủy sản phosphat được cho vào thủy sản để giữ lại nước cốt trong mô cơ thủy sản và giữ các tính chất trạng thái cảm quan của thủy sản; đồng thời phosphat được sử dụng để làm tăng thời gian bảo quản và giữ chất lượng sản phẩm. Tuy nhiên việc sử dụng quá liều phosphat sẽ làm cho thủy sản trong suốt và có cấu trúc nhựa.

Cách sử dụng trong thủy sản: phosphat thường được sử dụng bằng cách nhúng vào dung dịch, hay phun dung dịch lên toàn bộ con cá hay phi lê, đa số phosphat được cho vào thủy sản trước công đoạn nấu, cụ thể với một số loại thủy sản như sau:

- Tôm: STPP có thể sử dụng để bóc vỏ tôm bằng cách xử lý tôm trong dung dịch phosphate 8÷10 % (trước khi bóc vỏ), nếu tôm được nấu trước khi bóc vỏ thì xử lý tôm với phosphate trước khi nấu. Thời hạn bảo quản tôm đã bóc vỏ tăng lên bằng cách nhúng tôm trong dung dịch phosphate 2÷5% theo khối lượng, trong vài phút. Khuyến cáo nếu hàm lượng phosphate quá liều sẽ làm cho tôm trong suốt và có cấu trúc nhòn.

- Sò: Sử dụng phosphat có thể ngăn chặn được sự giảm nước và những biến đổi do oxy hóa trong quá trình bảo quản. Xử lý thịt sò trong dung dịch 3÷5 % theo khối lượng STPP trong thời gian 10÷30 phút sẽ giữ được trạng thái cấu trúc và hương vị của thịt sò. Tuy nhiên nếu thời gian xử lý với phosphat dài hơn sẽ làm cho thịt sò bị bọt biển và mất mùi thơm của thịt sò hay làm cho thịt sò bị dai và cấu trúc gel khi nấu.

- Thủy sản đóng hộp: Cho SAPP vào trong phần lỏng của sản phẩm hay cho vào trong hộp khoảng 0,3÷0,4 % so với khối lượng lỏng sẽ ngăn chặn sự hình thành Magesiun ammonium phosphate tinh thể trong sản phẩm. STPP được sử dụng rộng rãi trong ngành để làm giảm sự giảm khối lượng trong quá trình chế biến, bảo vệ cấu trúc

của ngêu đã tách vỏ. Phosphate có thể cho vào trước khi nấu hoặc cho vào trong nước cốt ngêu trước khi đóng hộp.

So sánh lợi ích của việc sử dụng phosphat được thể hiện một phần như sau:

Bảng 6.49. So sánh khối các sản phẩm có sử dụng và không sử dụng phosphat

Loại thủy sản		Tôm	Cá phi lê	Sò
Xử lý bằng PP nhúng	Không Phosphat	30 phút, nước	Không	30 phút, nước
	Phosphat	30 phút, 5% SB500	2 phút, 5% STPP	5 phút, 5% STPP
Khối lượng sau khi rã đông (% so với KL nguyên liệu)	Không Phosphat	97	96	98
	Phosphat	116	104	104
Khối lượng sau khi nấu (% so với KL nguyên liệu)	Không Phosphat	44	75	81
	Phosphat	82	80	93

Khi dùng natri tripolyphosphat kết hợp với natri hexameta phosphat thì hiệu quả sẽ cao hơn.

Các phosphat được dùng nhiều trong chế biến phomat (cheese), giúp ổn định nhũ tương chất béo trong mạng protein-nước như:

- Ortophosphat kiềm: làm phomat mềm, dễ chảy.
- Ortophosphat acid và polyphosphate: làm tăng độ nóng chảy, cấu trúc cứng.

Các phosphat được sử dụng như một chất gây nở khi phản ứng với NaHCO_3 để tạo ra CO_2 .

Ngoài ra, phosphat cũng được dùng để điều chỉnh độ acid cho các sản phẩm thạch, mứt trái cây.. SAPP pha loãng đến nồng độ 1÷2% phun lên khoai tây chiên có thể hạn chế được sự biến đen của khoai tây dưới tác dụng của kim loại sắt.

SHMP được dùng trong nhiều sản phẩm khác nhau với các tác dụng khác nhau như:

- Giữ độ mềm của các loại đậu hạt.
- Ngăn chặn sự hóa đục của các sản phẩm bia, rượu.
- Với hàm lượng 2,3÷3% giúp cải thiện khả năng tạo bọt và ổn định đối với lòng trắng trứng lưu trữ dạng đông lạnh; với hàm lượng 2,5% trọng lượng khô sẽ làm giảm thời gian tạo bọt và làm tăng chiều cao bọt của lòng trắng trứng khô.

Mononatri phosphat (MSP) hoặc monokali phosphat (MKP) trợ giúp giữ màu sắc tự nhiên cho sản phẩm lòng đỏ trứng khô, đông lạnh hoặc làm lạnh.

4.4. Sử dụng phụ gia trong bảo quản thủy sản tươi

4.4.1. Chống hiện tượng biến đen ở đầu, thịt tôm

Cơ chế biến đen đầu, thịt tôm : Tyrosin Ortho - diphenoloxydase Melamin
(màu đen)

Có thể hạn chế hiện tượng biến đen tôm bằng cách:

- Ngâm tôm trong môi trường acid: citric, tartic, phosphoric.
- Sử dụng chất khử $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$: Nhúng 20 kg tôm (vừa đánh bắt) trong 200 ml nước biển chứa 0,75% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ trong 3 phút, rửa nhanh bằng nước biển, sau đó ướp nước đá.
- Trong quá trình chế biến có thể pha $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ với nồng độ 0,3÷1% vào dung dịch nước và nước đá ở nhiệt độ lạnh thích hợp ($10^\circ\text{-}15^\circ\text{C}$), sau đó ngâm tôm cần xử lý vào khoảng 5÷10 phút. Sau đó vớt ra và rửa lại bằng nước sạch.
- Cũng có thể dùng natri erythorbat, một đồng phân lập thể của natri ascorbat, với liều lượng 15g/100ml nước ở 20°C ngâm tôm để ngăn ngừa quá trình hình thành đốm đen cho tôm.

4.4.2. Chống hiện tượng biến màu của thủy sản tươi đông lạnh

Thực phẩm thủy sản khi tiếp xúc với oxy sẽ nhanh chóng bị hư hỏng, các acid béo chưa bão hòa bị trở mùi, da và cơ thịt cá, mực, bạch tuộc bị biến đỏ, tôm bị biến đen ngay cả khi chúng được đông lạnh. Do đó để hạn chế hiện tượng biến màu này có thể sử dụng một trong các phụ gia sau:

- Ngâm sản phẩm trong dung dịch acid ascorbic 1% trong 2 phút, sau đó tiến hành cấp đông.
- Ngâm hoặc phun dung dịch natri erythorbat lên sản phẩm trước khi cấp đông sẽ ngăn ngừa được sự biến màu cơ thịt và các loại thủy sản; duy trì màu sắc và mùi vị tự nhiên đặc trưng cho từng loại thủy sản, đặc biệt tốt cho sản phẩm tôm luộc.

4.4.3. Bảo quản cá bằng acid acetic

Ướp cá tươi bằng acid acetic 2-3%, để giảm pH, ức chế vi sinh vật hoạt động.

<i>Vi khuẩn</i>	<i>pH ức chế</i>
Gây thối rữa	< 4,5
<i>Salmonella</i>	4,5
<i>Clostridium botulinum</i>	4,3
<i>Staphylococcus aureus</i>	4,8 (hiếu khí); 5,5 (yếm khí)

4.4.4. Sử dụng kết hợp một số phụ gia trong bảo quản và chế biến thủy sản

Một số phụ gia có tên thương mại trên thị trường hiện nay được sử dụng trong chế biến và bảo quản thủy sản là sự kết hợp của một số phụ gia với nhau nhằm tăng cường khả năng tác dụng của chúng.

a) Phụ gia MTR-79

Phụ gia MTR-79 là một hỗn hợp các chất natri bicarbonat, acid citric và natri clorua. Phụ gia này mục đích sử dụng để tăng trọng cho các sản phẩm tôm, cá phi lê, đồng thời cải thiện cấu trúc và màu sắc sản phẩm, không để lại dư lượng P_2O_5 như khi sử dụng chất phụ gia phosphat.

MTR-79 được sử dụng dưới dạng dung dịch 4% so với tổng lượng nước và nước đá cộng với một lượng muối từ 1-3% (so với dung dịch). Duy trì nhiệt độ dung dịch ở 5-7°C. Tỷ lệ tôm/dung dịch thường là 1:1 (nếu khuấy liên tục) và 1:2 (nếu không khuấy liên tục). Thời gian ngâm khoảng từ 2-3 giờ tùy thuộc vào cỡ tôm.

b) Anpeix 100/C

Anpeix 100/C có thành phần gồm: natri erythorbat, acid ascorbic và acid citric. Anpeix 100/C là phụ gia chống oxy hóa, ổn định màu sắc đối với các loại cá, có màu đỏ, cá lượng, cá song, cá mú...

Cách sử dụng: Sau khi vớt cá lên, đem cá ngâm ngay vào dung dịch có pha 1-2% anpeix 100/C và 3% muối. Giữ nhiệt độ 0-5°C, thời gian ngâm 2-5 phút, sau đó đông lạnh, có thể bảo quản 6 tháng. Đối với dạng cá miếng, ngâm vào dung dịch 1,5% anpeix 100/C và 1% muối, nhiệt độ nước ngâm 0-5°C, trong thời gian 5-10 phút, sau đó đem ướp lạnh.

c) Blantex CP/2 và B/2

Blantex CP/2 là hỗn hợp gồm: natri bicarbonat, tinh bột biến tính, natri ascorbat, trinatri citrat. Blantex CP/2 được sử dụng để chống oxy hóa, giữ màu sắc cho các loại động vật thân mềm như bạch tuộc, mực nang, mực ống...

Blantex B/2 là hỗn hợp gồm: natri bicarbonat, acid ascorbic, calci ascorbat, acid citric, mannitol, tinh bột biến tính. Blantex B/2 có tác dụng làm cơ thịt cá trắng, mềm mại, tăng độ sáng bóng của lớp da bên ngoài; ngoài ra còn sử dụng kết hợp trong xử lý mực.

Cách sử dụng:

- Hòa tan 1,2% blantex CP/2, 1% blantex B/2 và 1,5% muối vào trong nước, giữ độ lạnh 0-5°C, 1kg mực sử dụng 1,5 lít dung dịch, thời gian ngâm đối với mực ống 12-24 giờ, mực nang 12 giờ. Sau khi ngâm rửa lại bằng nước sạch.

- Đối với các loại sò, hến, ngao sử dụng 1% blantex CP/2, 0,8% blantex CP/2 và 1,5% muối, thời gian ngâm 1-3 giờ.

d) Melacide PEX

Melacide PEX là hỗn hợp các chất: acid benzoic, mononatri citrat, acid sorbic, natri ascorbat, natri clorua. Melacide PEX có tác dụng bảo quản cá chống lại sự phân hủy của men hay vi khuẩn, hạn chế sự nảy sinh của histamin, tránh bị oxy hóa và giữ được trạng thái tươi tốt của cá được lâu.

Cách dùng: Cá sau khi vớt lên được loại bỏ ruột và rửa sạch, kể đó rải phụ gia Melacide PEX lên khắp mình cá với tỷ lệ khoảng 10-15kg/1kg cá, sau đó cho vào thùng, có thể rắc thêm vào đá cục. Cũng có thể thực hiện bảo quản cá bằng cách thả trực tiếp cá sống vào dung dịch có pha 3% Melacide PEX, cho cá hấp thụ những chất đã pha trong dung dịch, để hạn chế sự lên men các thức ăn trong mình cá. Thời gian ngâm khoảng 5-10 phút, tiếp đó cho đá cục vào, đợi khi cá chết hẳn thì cho vào thùng

và ướp lạnh (cũng có thể rắc thêm phụ gia này vào cá khi ướp lạnh).

4.5. Sử dụng phụ gia cho dầu mỡ và sản phẩm từ dầu mỡ

Bảng 6.50. Các phụ gia sử dụng cho sản phẩm dầu mỡ

<i>Phụ gia</i>	<i>Chất béo</i>	<i>Sản phẩm của chất béo</i>
Chống oxy hóa	BHA, BHT ascorbyl palmitate v.v.	BHA, BHT, ascorbyl palmitate...(Pha béo) acid ascorbic và ascorbat (Pha nước)
Chất màu	Carotenoid	Carotenoid
Làm bền nhũ tương		Chất hoạt động bề mặt có HLB = 3,5-6 Ví dụ :mono-, diglycerid của acid béo thực phẩm
Muối ăn		Pha nước
Chống VSV		Benzoat, sorbat
Vitamin hóa	A, D, E	A, D, E

4.6. Sử dụng phụ gia trong đồ hộp thực phẩm

4.6.1. Đồ hộp thịt cá

Bảng 6.51. Tác dụng của các phụ gia sử dụng trong đồ hộp thịt cá

<i>Tác dụng</i>	<i>Phụ gia</i>
Nhuộm màu (pate, xúc xích, lạp xường)	Nitrat (nitrit) bền màu myoglobin, Cochenill (đỏ), carotenoid (da cam) Xanthophyll (màu khác nhau)
Tạo cấu trúc (pate, xúc xích, thịt đông...)	Làm bền nhũ tương (hoạt động bề mặt) Làm đặc, tạo gel (polysaccharid) Phosphat và polyphosphat Kiềm, sorbitol (tăng tính giữ nước của protein)
Tăng vị thịt	Bột ngọt

4.6.2. Đồ hộp rau quả

Bảng 6.52. Tác dụng của các phụ gia sử dụng trong đồ hộp rau quả

<i>Tác dụng</i>	<i>Phụ gia</i>
Làm trắng (nấm)	SO ₂ , Sulfit kiềm
Nhuộm màu	Cochenill (đỏ), rouge cochenill (đỏ) sử dụng cho trái cây có màu anthocyanin (sori, dâu tây...) Clorophyl (rau xanh)
Chống oxy hóa (bảo vệ màu)	Acid ascorbic, natri ascorbat, các acid citric, tartaric v.v...

<i>Tác dụng</i>	<i>Phụ gia</i>
Tăng độ cứng cho rau quả	Calci clorua ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
Tạo vị chua, ức chế vi sinh vật	Acid acetic, acid benzoic và benzoat v.v...

4.7. Sử dụng phụ gia trong sản xuất bánh mì, bánh bích quy, bánh ngọt

4.7.1. Các nhóm phụ gia bình thường

- Các chất màu
- Chất bảo quản
- Chất chống oxy hóa
- Phụ gia điều chỉnh độ acid: Acid thực phẩm và muối Na, K, Ca; NaHCO_3 và Na_2CO_3 , MgCO_3 , v.v...
- Chất làm nổi

4.7.2. Một số phụ gia chuyên biệt

- Tinh bột biến tính : tinh bột phosphat hóa; tinh bột acetyl hóa
- Phụ gia làm đặc, tạo gel: alginat Na, K; agar-agar; gôm arabic; cellulose và dẫn xuất của nó v.v...
- Chất nhũ hóa và làm bền: mono-, diglycerid của acid béo; este của các acid acetic, citric, tartaric và các mono-, diglycerid của các acid béo; sucroeste; sorbitol; mannitol; polyetylen glycol; v.v...
- Tác dụng: tăng cường tính giữ nước, chống thoái hóa amilo của tinh bột, cải thiện tính chất bột nhào, bánh nở, mềm, giòn hơn v.v...

4.7.3. Ví dụ về hỗn hợp phụ gia làm tăng độ nở, mềm, xốp của bánh bông lan (thay một phần trứng)

- Polyglycerol este	12%
- Monoglycerid của acid béo	3%
- Propylen glycol este	1,5%
- K oleat (35% trong glycerol)	2%
- Sorbitol 70%	6%
- Polyetylen glycol	15%
- Nước	60,5%

Cấu trúc của gluten trong khối bột nhào

Gluten là những chuỗi protein xoắn ốc hay cuộn tròn nhờ liên kết S-S. Khi đẩy nhanh quá trình nhào trộn kết hợp với sử dụng phụ gia thì:

Các chất oxy hoá có thể gây ức chế enzyme thủy phân protein, góp phần bảo vệ gluten; mặt khác tạo phản ứng $[\text{O}] + \text{S-H} \rightarrow \text{S-S}$ làm cho khối bột rắn chắc (bảng 6.53).

Các chất khử có tác dụng ngược lại các chất oxy hoá: phá vỡ cầu nối S-S, làm

mềm khối bột (bảng 6.54).

Bảng 6.53. Các chất oxy hoá dùng trong sản xuất bánh

<i>Phụ gia</i>	<i>Phản ứng</i>	<i>Thời điểm phản ứng</i>	<i>Điều kiện phản ứng</i>	<i>Giới hạn FDA (ppm)</i>
Peroxyd calci	Nhanh	Phối trộn	Âm	75
Iodat kali	Nhanh	Phối trộn	Âm	75
Iodat calci	Trung bình	Chế biến	Âm	75
Azodicarbonamid (ADA)	Nhanh	Phối trộn	Âm	45
Acid ascorbic	Nhanh, vừa	Phối trộn	Tiếp xúc ẩm bột	-
Nhúng acid ascorbic	Trung bình	Thời gian ủ	Tiếp xúc ẩm bột	-
Bromat kali	Chậm	Lúc nướng	Acid, nhiệt	75
Bromat calci	Chậm	Lúc nướng	Acid, nhiệt	75

Bảng 6.54. Các chất khử dùng trong sản xuất bánh

<i>Phụ gia</i>	<i>Phản ứng</i>	<i>Thời điểm phản ứng</i>	<i>Điều kiện phản ứng</i>	<i>Giới hạn FDA (ppm)</i>
L-cystein hydrochlorua	Nhanh	Phối trộn	Âm	
Na metabisulfit	Nhanh	Phối trộn	Âm	
Acid sorbic	Nhanh	Phối trộn	Âm	
Nhúng acid ascorbic	Nhanh	Phối trộn	Âm-kín	
Protease nấm mốc	Chậm	Phối trộn	Âm-muối ít	

Các chất khử khi được dùng kết hợp với các chất chống oxy hoá trong nhào trộn bột sẽ tạo sự mềm dẻo cho khối bột nhào.

4.7.4. Các chất tạo nở

Các chất tạo nở dùng trong sản xuất bánh như: Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NaHCO_3 . Các chất này được cho vào khối bột nhào, khi nướng dưới tác dụng của nhiệt độ cao sẽ giải phóng CO_2 làm nở khối bột.

CÂU HỎI ÔN TẬP

1. Chất phụ gia thực phẩm là gì? Vì sao chúng được sử dụng trong công nghiệp thực phẩm?
2. Phân biệt chất phụ gia thực phẩm và chất hỗ trợ chế biến.
3. Khi sử dụng chất phụ gia vào trong chế biến thực phẩm cần lưu ý những vấn đề gì? tại sao?
4. Trên các nhãn bao bì thực phẩm có sử dụng các chất phụ gia thường có những con số đi kèm với tên nhóm chất phụ gia, những con số đó là gì và ý nghĩa của nó ra sao? [Ví dụ: chất màu tổng hợp (102 hoặc E102, 150a...); chất bảo quản (200, 202...)]
5. Nêu cơ chế tác dụng của các chất phụ gia bảo quản, chống oxy hóa, chất tạo xốp.
6. Vì sao nói chất nitrat, nitrit là chất giữ màu vừa là chất bảo quản cho các sản phẩm thịt? Có gì đáng lưu ý khi sử dụng chúng trong chế biến thực phẩm?
7. Hãy đọc trên nhãn 01 sản phẩm thực phẩm bất kỳ có sử dụng các chất phụ gia, tra cứu tên các chất phụ gia được sử dụng và nêu mục đích sử dụng chúng trong sản phẩm thực phẩm đó.
8. Căn cứ vào tiêu chuẩn hiện hành về liều lượng sử dụng của các chất phụ gia thực phẩm của Bộ Y Tế, hãy nêu tên một sản phẩm thực phẩm với các chất phụ gia cần sử dụng cho sản phẩm thực phẩm đó kèm theo liều lượng sử dụng chúng.
9. Hãy cho biết tác dụng của các chất phosphat dùng làm phụ gia thực phẩm và các sản phẩm ứng dụng chúng.
10. Hãy tìm nhãn của các nhóm sản phẩm sau: bánh kẹo, sản phẩm thịt, dầu mỡ, chất bột, rau quả, sữa, đồ uống, nước chấm ... Thống kê các chất phụ gia sử dụng cho từng nhóm thực phẩm có trên nhãn sản phẩm và cho biết liều lượng sử dụng chúng trong các nhóm thực phẩm đó.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu tiếng Việt

- [1]. A.K.Nametnhicov, Nguyễn Văn Thoa, Lưu Duân và các công sự dịch, Lê Văn Nhung hiệu đính (1977), *Hóa học trong công nghiệp thực phẩm*, NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
- [2]. TS. Đỗ Văn Chương (chủ biên), GS.TS. Nguyễn Thị Hiền, ThS. Trần Thanh Đại (2010), *Phụ gia và bao bì thực phẩm*, NXB Lao động, Hà Nội.
- [3]. Nguyễn Xích Liên (1999). *Phụ gia trong chế biến thực phẩm*. Đại học quốc gia thành phố Hồ Chí Minh.
- [4]. Nguyễn Chí Linh (2007), *Bài giảng Phụ gia trong sản xuất thực phẩm (lưu hành nội bộ)*, Trường Cao đẳng Cộng đồng Kiên Giang.
- [5]. Nguyễn Đức Lượng, Phạm Minh Tâm. *Vệ sinh và an toàn thực phẩm*. Đại học kỹ thuật, thành phố Hồ Chí Minh
- [6]. Bộ y tế (2001). *Quy định danh mục các chất phụ gia được phép sử dụng trong thực phẩm*. Hà Nội.
- [7]. Bộ Y Tế (2007), *Quy định giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hoá học trong thực phẩm*.
- [8]. Bộ Y Tế (2010), *Bộ QCVN năm 2010 qui định về các chất phụ gia dùng trong thực phẩm*.
- [9]. Bộ Y Tế (2012), *Thông tư hướng dẫn việc quản lý phụ gia thực phẩm số 27/2012/TT-BYT, ngày 30 tháng 11 năm 2012*.
- [10]. PGS.TS. Nguyễn Duy Thịnh (2004), *Bài giảng Các chất phụ gia dùng trong sản xuất thực phẩm*, Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [11]. Tiêu chuẩn quốc gia (2010), TCVN 5660:2010, *Tiêu chuẩn chung đối với phụ gia thực phẩm*.

Tài liệu tiếng Anh

- [12]. A. Larry Branen, P. Michael Davidson, Seppo Salminen, John H. Thorgate III (2002), *Food additives*, Second edition, Marcel Dekker Inc, New York, USA.
- [13]. Azaquar (2011), *Food additives and processing aids*, Food science technology, <http://www.azaquar.com/en/doc/legislative-and-regulatory-aspect-on-food-additives-and-processing-aids>, truy cập 03/05/2011.
- [14]. H.D. Belitz. W. Grosch P. Schieberle, (2009), *Food chemistry*, Springer; 4th ed. Edition.
- [15]. John M.deMan, PhD (1999), *Principal of food chemistry*, An Aspen Publishcation, USA.