

NGHIÊN CỨU LÀM GIÀU CÁC THÀNH PHẦN CHỨA OXY VÀ TẠO HƯƠNG LIỆU TỪ TINH DẦU VỎ QUẢ CÓ MÚI

Nguyễn Văn Lợi*, Nguyễn Thị Minh Tú*, Hoàng Đình Hòa

Viện Công nghệ sinh học và Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email: loichebien@yahoo.com, tu.nguyenthiminh@hust.edu.vn

Đến Tòa soạn: 20/8/2013; Chấp nhận đăng: 11/1/2014

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này đã sử dụng ethanol 96 % để hòa tan tinh dầu vỏ quả có múi với tỉ lệ “ethanol 96 % : tinh dầu = 2:1”, sau đó dùng ethanol 70 % để tạo phân lớp với tỉ lệ “ethanol 70 %: tinh dầu = 1 : 1”. Sau khi làm giàu các thành phần có chứa oxy, bằng phương pháp GC-MS xác định được 28 thành phần trong tinh dầu vỏ quả bưởi Đoan Hùng chiếm 97,04 %. Trong tinh dầu vỏ quả cam sành Hàm Yên xác định được 22 thành phần chiếm 96,89 % và 25 thành phần trong tinh dầu vỏ quả chanh giầy Hàm Yên chiếm 96,47 %. Tạo hương liệu với chất cố định hương là β -cyclodextrin và maltodextrin. Quy trình tạo hương liệu như sau: đồng hóa với vận tốc $v = 1500$ vòng/phút, thời gian 15 phút; tạo phức ở nhiệt độ 40°C , thời gian 12 giờ; sấy khô ở nhiệt độ 60°C , thời gian 18 giờ; nghiền nhỏ và bao gói. Bằng phương pháp GC- MS xác định được 41 thành phần trong hương liệu.

Từ khóa: làm giàu, thành phần chứa oxy, tinh dầu vỏ quả có múi.

1. MỞ ĐẦU

Các thành phần của tinh dầu gồm terpen và dẫn xuất chứa oxy của terpen như alcohol, aldehyde, ketone, ester, acid... Mặc dù có nhiều thành phần, nhưng thường chỉ có một vài thành phần chính tạo mùi thơm đặc trưng cho tinh dầu. Nhưng lại chiếm một tỉ lệ rất nhỏ và chủ yếu là các thành phần có nhóm chức aldehyde, bên cạnh đó các thành phần có nhóm chức alcohol, ketone, ester và acid cũng góp phần tạo mùi thơm nhẹ cho tinh dầu. Như vậy các thành phần chứa oxy của terpen là những thành phần tạo mùi thơm cho tinh dầu vỏ quả có múi [1, 2]. Do đó để sản xuất hương liệu ứng dụng trong thực phẩm cần phải có những giải pháp làm giàu các thành phần tạo mùi thơm trong tinh dầu vỏ quả có múi. Vì vậy chúng tôi tiến hành “*Nghiên cứu làm giàu các thành phần chứa oxy và tạo hương liệu từ tinh dầu vỏ quả có múi*”

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Tinh dầu vỏ quả bưởi Đoan Hùng (*Citrus grandis* Osbek), cam sành Hàm Yên (*Citrus sinensis* Osbeck) và chanh giắt Hàm Yên (*Citrus limonia* Osbeck) được khai thác bằng phương pháp ép lạnh.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp làm giàu các thành phần chứa oxy

Các thành phần chứa oxy được làm giàu bằng cách sử dụng ethanol 96 % để hòa tan tinh dầu vỏ quả có múi, sau đó sử dụng ethanol 70 % để tạo sự phân lớp. Các thành phần không có oxy không bị hòa tan sẽ nổi lên bề mặt và phân thành hai lớp, chiết để thu hồi thành phần chứa oxy [2].

2.2.2. Phương pháp xác định các thành phần trong tinh dầu sau khi đã làm giàu thành phần chứa oxy

Các thành phần trong tinh dầu được xác định bằng phương pháp GC- MS với chương trình như sau: Nhiệt độ cột 80 – 150 °C, tốc độ tăng nhiệt 3 °C/phút, giữ ở tốc độ này với thời gian 5 phút và 150 – 220 °C tốc độ tăng nhiệt 8 °C/phút, giữ ở tốc độ này với thời gian 5 phút. Điều kiện MS: ion hóa mẫu ở thể ion hóa 70ev, nhiệt độ duy trì 250 °C, khí mang là heli tốc độ 0,5 ml/phút, tỉ lệ chia dòng 1 : 50 [1, 3].

2.2.3. Phương pháp tổ hợp hương

Tổ hợp hương được thực hiện theo nguyên tắc Jan-Carl, ở mức $1(2^1, 2^2, 2^3)$ [4]. Dựa trên cơ sở tinh dầu vỏ quả bưởi Đoan Hùng, vỏ quả cam sành Hàm Yên và vỏ quả chanh giắt Hàm Yên có sự tương đồng nhau về các thành phần có chứa oxy.

2.2.4. Phương pháp tạo hương liệu quả có múi dạng bột

Để tạo hương liệu quả có múi dạng bột, sử dụng phương pháp công nghệ với chất cố định hương là β -cyclodextrin và maltodextrin. Quá trình được thực hiện theo ba giai đoạn như sau: Giai đoạn 1 (nhũ hóa hoặc phân tán đều tổ hợp hương dạng lỏng trong dung dịch chất mang), giai đoạn 2 (tạo phức bao quanh tổ hợp hương) và giai đoạn 3 (làm khô phức bao) [5, 6].

2.2.5. Phương pháp xác định các thành phần hương của hương liệu

Hương liệu được hòa tan vào nước rồi đem chưng cất lôi cuốn theo hơi nước, sau đó xác định thành phần hương của hương liệu bằng phương pháp GC-MS, với chương trình tương tự như xác định các thành phần trong tinh dầu sau khi đã làm giàu các thành phần chứa oxy [1, 3].

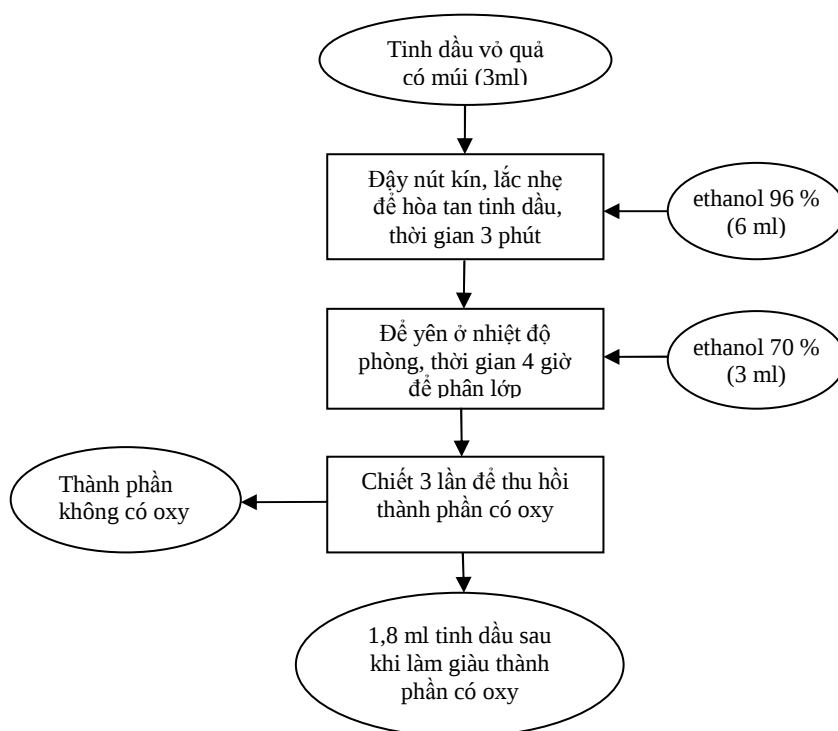
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu làm giàu các thành phần chứa oxy trong tinh dầu vỏ quả có múi

3.1.1. Xây dựng quy trình làm giàu các thành phần chứa oxy trong tinh dầu vỏ quả có múi

Từ các kết quả nghiên cứu thực nghiệm, chúng tôi đưa ra quy trình thực hiện như sau: Hút 6 ml ethanol 96 % cho vào ống nghiệm, hút 3 ml tinh dầu vỏ quả có múi cho vào ống

nghiệm có chứa ethanol 96 %, đậy nút kín miệng ống nghiệm và lắc nhẹ để các thành phần có oxy trong tinh dầu hòa tan trong ethanol 96 %. Sau đó bổ sung 3 ml ethanol 70 %, đậy nút kín miệng ống nghiệm và lắc nhẹ, rồi để yên khoảng 4 giờ ở điều kiện nhiệt độ trong phòng thí nghiệm để phân lớp. Các thành phần không có oxy không bị hòa tan sẽ nổi lên bề mặt và phân thành hai lớp. Để thu hồi chiết để thành phần có oxy trong tinh dầu vỏ quả có múi, chúng tôi tiến hành chiết hỗn hợp gồm tinh dầu và ethanol, ba lần.



Hình 1. Sơ đồ quy trình làm giàu các thành phần có oxy trong tinh dầu vỏ quả có múi.

3.1.2. Xác định các thành phần trong tinh dầu vỏ quả có múi sau khi làm giàu thành phần có oxy

Bằng phương pháp GC-MS, chúng tôi đã xác định được các thành phần của tinh dầu vỏ quả có múi sau khi làm giàu thành phần có oxy. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần của tinh dầu sau khi làm giàu các thành phần có oxy.

TT	Tên thành phần của tinh dầu	Tỉ lệ (%) diện tích peak sắc ký của tinh dầu		
		Bưởi Đoan Hùng	Cam sành Hàm Yên	Chanh giấy Hàm Yên
1	myrcene	-	2,78	-
2	octanal	1,24	0,35	12,09
3	citronellal	4,67	9,11	11,71
4	<i>l</i> -limonene	-	4,29	1,53
5	<i>cis</i> -linalool oxide	5,97	-	2,89
6	<i>trans</i> -linalool oxide	2,93	-	8,15
7	<i>cis</i> -nerolidol	3,98	1,98	4,64
8	linalool	5,87	0,87	3,31
9	octanol	0,92	0,36	11,17

10	<i>trans-p</i> -mentha-2,8-dien-1-ol	7,23	-	-
11	nonanal	-	0,59	-
12	octyl acetate	8,26	-	-
13	terpinene-4-ol	9,61	0,97	-
14	geranyl acetate	9,07	-	10,72
15	α -citronellol	0,73	-	-
16	α -terpineol	0,86	7,96	0,81
17	neryl acetate	2,79	6,73	11,43
18	β -citronellol	1,07	12,16	0,73
19	<i>cis</i> -carveol	0,96	4,78	-
20	nerol	-	8,96	1,91
21	<i>trans</i> -carveol	0,94	-	-
22	nonanoic acid	-	-	0,81
23	decanal	1,17	6,03	0,42
24	dodecanal	1,06	-	1,48
25	perilla alcohol	0,94	6,94	1,87
26	<i>trans</i> -nerolidol	0,97	-	0,83
27	α -copaene-11-ol	-	9,51	-
28	geranial	1,05	6,07	0,27
29	cedrenol	-	-	3,34
30	α -farnesene	-	-	2,57
31	farnesol	0,93	-	0,81
32	δ -cadinene	-	-	0,73
33	cumin aldehyde	2,63	-	-
34	tridecanal	-	-	0,67
35	<i>cis</i> -geraniol	5,03	1,57	-
36	<i>trans</i> -geraniol	2,86	2,03	-
37	nootkatone	3,37	-	-
38	β -bisabolene	-	-	1,58
39	perillyl acetate	6,76	2,21	-
40	decanol	-	4,16	-
41	β -elemol	-	6,44	-
	Tổng monoterpene hydrocarbon	-	4,05	0,55
	Tổng sesquiterpene hydrocarbon	-	3,02	4,86
	Tổng aldehyde	11,82	22,19	28,64
	Tổng alcohol	46,28	58,72	29,42
	Tổng ketone	3,37	-	-
	Tổng ester	26,68	8,92	21,15
	Tổng oxide	8,90	-	11,04
	Tổng acid	-	-	0,81
	Tổng các thành phần có chứa oxy	97,04	89,82	91,06
	Tổng các thành phần không chứa oxy	-	7,07	5,43
	Tổng cộng	97,04	96,89	96,47

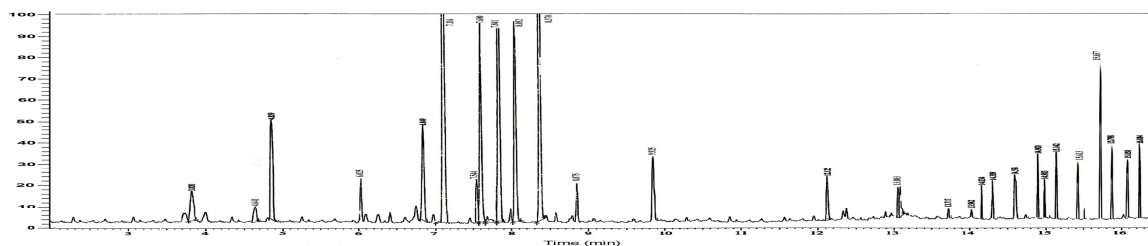
Ghi chú: -: Không xác định được, Tỉ lệ (%): Tính theo diện tích peak sắc kí.

3.1.2.1. Tinh dầu vỏ quả bưởi Đoan Hùng sau khi làm giàu thành phần có oxy

Tinh dầu vỏ quả bưởi Đoan Hùng sau khi làm giàu thành phần chứa oxy có màu vàng nhạt, mùi thơm.

Đã xác định được 28 thành phần có oxy trong tinh dầu vỏ quả bưởi Đoan Hùng, chiếm 97,04 %. Trong đó nhóm alcohol có 16 thành phần như *cis*-nerolidol, linalool, *trans-p*-mentha-2,8-dienol, terpinene-4-ol, α -citronellol, α -terpineol...Nhóm aldehyde có 6 thành phần: octanal, citronellal, decanal, dodecanal, geranial, cumin aldehyde. Nhóm ketone chỉ có nootkatone.

Nhóm ester gồm có octyl acetate, geranyl acetate, neryl acetate và perillyl acetate. Nhóm oxide có *cis*-linalool oxide và *trans*-linalool oxide.



Bằng phương pháp GC-MS đã xác định được 25 thành phần trong tinh dầu vỏ quả chanh giấy Hàm Yên, trong đó có 21 thành phần có oxy chiếm 91,06 % và 4 thành phần không có oxy chiếm 5,43 %. Trong 21 thành phần có oxy thì nhóm alcohol có 10 thành phần như *cis*-nerolidol, linalool, octanol, α -terpineol, β -citronellol, nerol, perilla alcohol... Nhóm aldehyde có 6 thành phần như octanal, citronellal, decanal, dodecanal, geranial, tridecanal. Nhóm ester có geranyl acetate và neryl acetate. Nhóm oxide có *cis*-linalool oxide và *trans*-linalool oxide.

3.2. Nghiên cứu tổ hợp hương và tạo hương liệu dạng bột

3.2.1. Nghiên cứu tổ hợp hương

Tinh dầu vỏ quả có mùi sau khi làm giàu các thành phần có oxy và tạo mùi thơm cho tinh dầu. Chúng tôi tiến hành tổ hợp hương theo nguyên tắc Jan-Carl [4] và từ các kết quả nghiên cứu thử nghiệm, chúng tôi đưa ra công thức tổ hợp hương trong bảng 2.

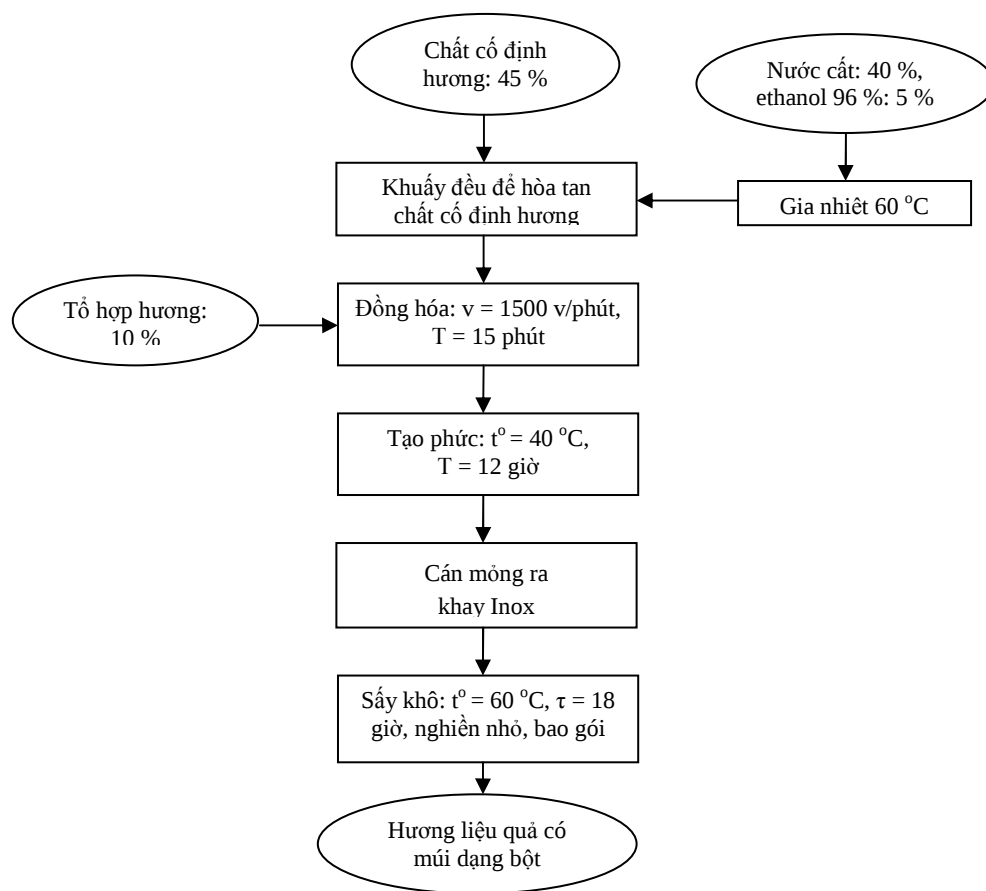
Bảng 2. Công thức tổ hợp hương tinh dầu vỏ quả có mùi.

Công thức tổ hợp hương	Tinh dầu vỏ quả có mùi (μ l)			Tổng cộng (μ l)
	Bưởi Đoan Hùng	Cam sành Hàm Yên	Chanh giấy Hàm Yên	
CT-1	1	1	1	3
CT-2	1	2	1	4
CT-3	2	1	1	4
CT-4	1	1	2	4
CT-5	1	4	1	6
CT-6	4	1	1	6
CT-7	1	1	4	6
CT-8	1	8	1	10
CT-9	8	1	1	10
CT-10	1	1	8	10

Sau khi phối trộn tinh dầu vỏ quả có mùi đã được làm giàu các thành phần có oxy để tạo tổ hợp hương, đặt nút kín và tiến hành lắc nhẹ và đều, để trong tủ lạnh ở nhiệt độ từ 5 – 7 °C, thời gian 48 giờ để các thành phần của tinh dầu trộn đều với nhau. Sau đó đánh giá cảm quan về mùi theo phương pháp cho điểm thị hiếu, hội đồng gồm 30 người cho mỗi một lần thử [7]. Tất cả các thành viên trong hội đồng cho rằng công thức CT-3 có mùi thơm hấp dẫn, dễ chịu, hài hòa và có độ bền mùi cao hơn so với các mẫu khác. Vì vậy chúng tôi chọn công thức CT-3 để tạo hương liệu.

3.2.2. Quy trình tạo hương liệu quả có mùi

Từ các kết quả nghiên cứu thử nghiệm, chúng tôi đưa ra quy trình tạo hương liệu quả có mùi như sau: Nước và ethanol 96 % được pha chế, sau đó được đun nóng đến nhiệt độ 60 °C và đổ vào bình để hòa tan chất cố định hương (β -cyclodextrin, maltodextrin), dùng đũa thủy tinh khuấy đều để hòa tan hết chất cố định hương. Bổ sung nhân hương vào hỗn hợp chất cố định hương đã được hòa tan, sau đó đồng hóa với vận tốc $v = 1500$ vòng/phút, thời gian 15 phút. Đưa vào tủ âm, điều chỉnh ở mức nhiệt độ 40 °C để phức trong thời gian 12 giờ và sau đó đem sấy khô ở nhiệt độ 60 °C với thời gian 18 giờ, nghiền nhỏ và bao gói.



Hình 5. Sơ đồ quy trình tạo hương liệu từ tinh dầu vỏ quả có múi đã làm giàu thành phần có oxy.

3.2.3. Xác định các thành phần hương trong hương liệu quả có múi

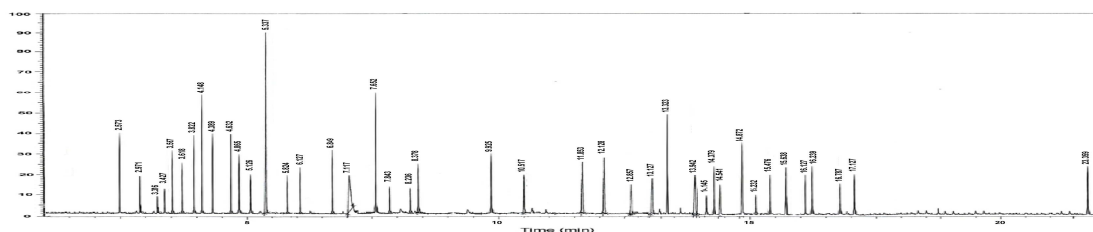
Sau khi có hương liệu, chúng tôi tiến hành hòa tan hương liệu vào trong nước và chưng cất lôi cuốn theo hơi nước để thu các thành phần hương trong hương liệu này và sử dụng phương pháp GC-MS để phân tích các thành phần hương. Kết quả được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Thành phần của hương liệu quả có múi.

TT	Tên cấu tử hương	Tỉ lệ (%)	TT	Tên cấu tử hương	Tỉ lệ (%)
1	myrcene	1,19	27	perilla alcohol	1,76
2	cis-linalool oxide	1,53	28	trans-nerolidol	3,19
3	octanal	1,06	29	farnesol	2,02
4	trans-linalool oxide	0,93	30	α -copaene-11-ol	1,57
5	l-limonene	2,15	31	cis-geraniol	1,93
6	nonanal	3,23	32	perillyl acetate	2,03
7	citronellal	1,41	33	cumin aldehyde	3,19

8	<i>cis</i> -nerolidol	2,86	34	δ -cadinene	0,78
9	linalool	6,34	35	<i>trans</i> -geraniol	1,61
10	<i>trans-p</i> -mentha-2,8-dien-1-ol	2,11	36	nootkatone	2,18
11	octyl acetate	2,49	37	β -bisabolene	1,77
12	octanol	3,11	38	cedrenol	2,92
13	neryl acetate	4,09	39	decanol	2,04
14	terpinene-4-ol	2,39	40	β -elemol	1,69
15	geranyl acetate	1,47	41	Tridecanal	2,07
16	α -citronellol	2,19		Tổng monoterpene	4,12
17	α -terpineol	2,06		Tổng sesquiterpene	4,44
18	β -citronellol	4,07		Tổng aldehyde	19,10
19	α -farnesene	2,67		Tổng alcohol	51,96
20	<i>cis</i> -carveol	2,63		Tổng ketone	2,18
21	decanal	2,46		Tổng ester	10,11
22	nerol	4,06		Tổng oxide	2,46
23	dodecanal	3,12		Tổng acid	3,17
24	<i>trans</i> -carveol	2,09		Tổng các thành phần không chứa oxy	8,56
25	nonanoic acid	3,17		Tổng các thành phần có chứa oxy	88,98
26	geranial	2,56		Tổng cộng	97,54

Tỉ lệ (%): Tính theo diện tích peak sắc kí.



4. KẾT LUẬN

Qua các kết quả nghiên cứu cho phép rút ra quy trình làm giàu các thành phần có chứa oxy trong tinh dầu vỏ quả có múi như sau: Dùng ethanol 96 % để hòa tan tinh dầu vỏ quả có múi với tỉ lệ ethanol 96 %: tinh dầu = 2 : 1, sau đó dùng ethanol 70 % để tạo phân lớp với tỉ lệ ethanol 70 % : tinh dầu = 1 : 1.

Sau khi làm giàu các thành phần có chứa oxy, bằng phương pháp GC-MS đã xác định được 28 thành phần trong tinh dầu vỏ quả bưởi Đoan Hùng, chiếm 97,04 %. Trong tinh dầu vỏ quả cam sành Hàm Yên cũng xác định được 22 thành phần, trong đó có 20 thành phần có chứa oxy chiếm 89,82 % và 2 thành phần không chứa oxy chiếm 7,07 %. Bên cạnh đó cũng đã xác định được 25 thành phần trong tinh dầu vỏ quả chanh giầy Hàm Yên, trong đó có 21 thành phần có chứa oxy chiếm 91,06 % và 4 thành phần không chứa oxy chiếm 5,43 %. Đã xây dựng được công thức và quy trình tạo hương liệu từ tinh dầu vỏ quả có múi với chất cố định hương là β -cyclodextrin và maltodextrin. Cũng bằng phương pháp GC-MS đã xác định được 41 thành phần trong hương liệu quả có múi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Lợi, Nguyễn Thị Minh Tú, Hoàng Đình Hòa - Nghiên cứu tách chiết và xác định hoạt tính sinh học của các thành phần tạo hương trong tinh dầu vỏ quả bưởi và vỏ quả cam của Việt Nam, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **51** (2) (2013) 153-162.
2. Văn Ngọc Hường (2003). *Hương liệu và ứng dụng*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
3. Minh Tu N. T., Thanh L. X, Une A., Ukeda H., and Sawamura M. - Volatile constituents of Vietnamese pummelo, orange, tangerine and lime peel oils, *Flavour and fragrance Journal* **17** (2002) 169-174.
4. Dimitrov D., Paraskeva L. - *Flavoring guidance*, University of Food and Beverage, Plovdiv, Bulgaria, 1976.
5. Vander V. B. A, Uitdehaag J. C. M, Dijkstra B. M, Dijkhuizen L. - Engineering of cyclodextrin glycosyltransferase reaction and product specificity, *Biochim. Biophys. Acta.* **5** (2000) 336-360.
6. Hedges A. - *Flavor encapsulation using cyclodextrin*, Cerestar USA, Inc. 1100 Indianapolis Blvd. Hammond, IN 46320, 2007.
7. Hà Duyên Tư - *Kỹ thuật phân tích cảm quan thực phẩm*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2010.

ABSTRACT

STUDY ON THE ENRICHMENT OF OXYGEN-CONTAINING COMPONENTS IN CITRUS PEEL OILS AND THEIR APPLICATION IN FLAVOR MANUFACTURING

Nguyen Van Loi*, Nguyen Thi Minh Tu*, Hoang Dinh Hoa

School of Biotechnology and Food Technology, Hanoi University of Science and Technology

*Email: loichebien@yahoo.com, tu.nguyenthiminh@hust.edu.vn

The oxygen-containing components are the aroma factors in citrus peel oils. However, their amounts in these oils are often small. Thus, for applications in food processing technology, we developed a method to enrich the oxygen-containing components in citrus peel oils as follows: Ethanol 96 % was used to dissolve citrus peel oils with a ratio of ethanol 96 % : oil = 2 : 1, then ethanol 70 % was used to separate the solution with the ratio of ethanol 70 % : oil = 1 : 1. After enrichment, the oxygen-containing components were analyzed by GC-MS. 28 oxygen-containing components in enriched Doan Hung pummelo peel oil were identified, representing 97,04 %. We also identified 22 components in Ham Yen orange peel oil with 20 oxygen-containing components accounted for 88,82 % and 2 hydrocarbons accounted for 7,07% of the total amount of the oil 25 components with 21 oxygen-containing components accounted for 91,06 % and 4 nonoxygen- component accounted for 5,43 % in Ham Yen lime peel oil. After enrichments, these citrus peel oil were combined to make flavors using β -cyclodextrin and maltodextrin as encapsulating agents. By GC-MS, 41 components were identified in this flavoring. This citrus peel oils flavoring is a smooth white powder, possesses special aroma, and is soluble in water and ethanol.

Keywords: Enrichment, oxygen-containing components, citrus peel oils.