

ẢNH HƯỞNG CỦA MONOACYLGLYCEROL (MAG) ĐẾN QUÁ TRÌNH KẾT TINH DẦU CỌ VÀ KHẢ NĂNG ỔN ĐỊNH HỆ NHỮ NƯỚC TRONG DẦU W/O

*EFFECT OF MONOACYLGLYCEROL ON PALM OIL CRYSTALLIZATION
AND THE STABILITY OF W/O EMULSION*

*Nguyễn Bảo Việt, Nguyễn Thị Diễm Sương
Trường Đại học Nông Lâm Tp. Hồ Chí Minh
Email: nbviet@hcmuaf.edu.vn*

TÓM TẮT

Quá trình kết tinh dầu cọ dưới ảnh hưởng của 4 loại MAG khác nhau (DIMH100, EM10, MO40 và MOPV) đã được khảo sát. Sự hình thành các tinh thể dầu cọ và động học kết tinh của chúng đã được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X, máy quét nhiệt vi sai và quang phổ UV-VIS. Kết quả thu được cho thấy ở nồng độ 1.5%, MO40 và MOPV có ảnh hưởng đáng kể đến sự kết tinh của dầu cọ. Cả MO40 và MOPV có thể giúp ổn định hệ nhũ dầu trong nước (W/O) để thay thế lecithin nhưng cần dùng ở hàm lượng cao hơn và thu được sản phẩm có cấu trúc yếu hơn.

Từ khóa: MAG, kết tinh, dầu cọ, nhũ W/O

ABSTRACT

Palm oil crystallization in the addition of different MAG (DIMH100, EM10, MO40 và MOPV) was investigated. The formation of palm crystals and their crystallization kinetic were analyzed by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and UV-VIS spectroscopy. The obtained results revealed that at 1.5%, MO40 and MOPV have the significant effect on the palm oil crystallization. Both MO40 and MOPV can help stabilize W/O emulsion but need to add at the high concentration while the structure of products is weaker than of that using lecithin.

Keywords: MAG, crystallization, palm oil, W/O

ĐẶT VẤN ĐỀ

Quá trình kết tinh chất béo đóng vai trò quan trọng trong ngành sản xuất và chế biến các sản phẩm dầu mỡ như margarine và shortening. Ngày nay, dầu cọ là nguyên liệu chính để sản xuất sản phẩm trên. Do có sự cân bằng tốt giữa hàm lượng axit béo bão hòa và không bão hòa, các tinh thể dầu cọ hình thành sau quá trình kết tinh (chủ yếu là tinh thể β') khá ổn định ở nhiệt độ phòng (Ribeiro và ctv, 2015). Tuy nhiên các tinh thể hình thành trong quá trình kết tinh chủ yếu là dạng α kém bền. Quá trình chuyển hóa hoàn toàn $\alpha \rightarrow \beta'$ của dầu cọ diễn ra khá dài. Vì vậy, việc sử dụng các chất hỗ trợ kết tinh rất cần thiết. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng các mono và di acylglyceride (MAG và DAG) có thể góp phần thay đổi quá trình kết tinh của dầu cọ (Sato, 2013; Garcia và ctv, 2015; Smith và ctv, 2011). Bên cạnh đó, các hợp chất này cũng sở hữu gốc kỵ nước lớn và một hoặc hai gốc

rượu có tính liên kết với nước. Vì vậy, chúng cũng giàu tiềm năng thay thế lecithin, một phụ gia chủ chốt trong ngành công nghiệp có tác dụng ổn định hệ nhũ nước trong dầu (W/O). Lecithin là tổng hợp của nhiều phospholipid và rất khó để có sự thống nhất cao về tỷ lệ giữa các chất này trong các sản phẩm lecithin thương mại. Vì vậy hiệu quả sử dụng lecithin phụ thuộc rất nhiều vào quá trình kiểm soát điều chỉnh độ nhớt tại các giai đoạn khác nhau trong suốt quá trình sản xuất mà góp phần làm tăng giá thành sản phẩm. Tuy nhiên, hiện nay các nghiên cứu về sử dụng MAG và DAG trong công nghiệp còn khá hạn chế.

Vì vậy, mục tiêu của nghiên cứu này là khảo sát ảnh hưởng của 4 loại MAG khác nhau lên sự kết tinh của dầu cọ trong quá trình khuấy trộn và làm lạnh. Một số MAG tiêu biểu sẽ được lựa chọn để đánh giá khả năng ổn định hệ nhũ W/O thay thế lecithin.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Dầu cọ (POR) và MAG được cung cấp bởi Vandermootele (Bỉ). 4 loại MAG được sử dụng bao gồm:

- DIMH100 (90% MAG), chung cất từ super stearin
- EM10 (90%MAG), chung cất từ dầu cọ
- MO40 (40% MAG), sản xuất từ dầu cọ hydrat hóa (không chung cất)
- MOPV (90% MAG), chung cất từ dầu cọ hydrat hóa

Soy lecithin (BOLEC®) được cung cấp bởi Sime Darby Unimills B.V.

Dầu hướng dương (hiệu Simply, CALOFIC VN) được mua từ siêu thị.

Kết tinh dầu cọ:

Dầu cọ được trộn với MAG theo các tỉ lệ khác nhau (0.5, 1 và 1.5%) tại nhiệt độ 70°C bằng bếp khuấy từ gia nhiệt trong 30 phút. Dầu lỏng được kết tinh đến 20°C trong bộ gia nhiệt ULA của máy đo Brookfield (RVDE) tại tốc độ khuấy 100 rpm. Tốc độ kết tinh trung bình 10°C/phút sử dụng bể điều nhiệt lạnh tuần hoàn. Mẫu được bảo quản trong tủ bảo ôn ở 20°C trước khi đo phổ nhiễu xạ tia X.

Đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Trạng thái đa hình của các tinh thể dầu cọ được nghiên cứu bởi máy XRD D8-ADVANCE (Trung tâm INOMAR, Đại học Quốc gia TP.HCM). Tương tự như nghiên cứu của Danthine và Gibon (2007), mẫu được phân tích tại nhiệt độ 20°C với góc quét rộng từ 17-25°(2 θ), ghi nhận kết quả sau mỗi 30 giây bởi máy dò. Theo các nghiên cứu trước đây (Danthine và Gibon, 2007; Verstringe và ctv, 2014) peak đặc trưng cho tinh thể α là peak đơn trong khoảng 4.15-4.18 (°A) trong khi peak đặc trưng của tinh thể β' là peak đôi thường bao gồm 1 peak tại 4.19-4.20 và 1 peak tại 4.2-4.3 (°A). Tinh thể β hiếm khi hình thành trong dầu cọ, nó được đặc trưng bởi 1 peak đơn tại 4.6-4.8 (°A).

Phân tích nhiệt vi sai (DSC)

Phân tích quét nhiệt vi sai được thực hiện bởi máy DSC Q200 (Trung tâm phân tích chất dẻo TP.HCM) để nghiên cứu sự nóng chảy và tình trạng kết tinh của hỗn hợp chất béo. Để chuẩn bị cho thí nghiệm, mẫu có khối lượng khoảng 8 – 15 mg được vào một đĩa nhôm sau đó hàn kín lại. Đồng thời, một đĩa nhôm rỗng khác được dùng như nguồn đối chứng. Mẫu được đưa vào thiết bị ở 20°C và giữ ổn nhiệt trong 10 phút trước khi đun nóng đến 70°C với tốc độ 10°C/phút.

Phân tích động học kết tinh dầu cọ

Phương pháp đo quang phổ UV-VIS đã được sử dụng để xác định thời gian tiền kết tinh của dầu cọ. Mẫu có và không có bổ sung MAG tại các nồng độ khác nhau được hòa tan ở 70°C trước khi được làm lạnh trong bể điều nhiệt Memmert (Đức). Khi nhiệt độ đạt giá trị cần thiết (30°C) thì được giữ ổn định nhiệt và cho vào cuvet để đo trong máy quang phổ UV-VIS Genesys 20 tại bước sóng 490nm. Mẫu được lấy và đo cách khoảng 30 giây/lần trong suốt 15 phút. Thời gian cần thiết để hình thành tinh thể (induction time) là thời gian độ hấp thu bắt đầu tăng tuyến tính.

Tạo hệ nhũ W/O

Hệ W/O với hàm lượng nước 10, 20 và 30% được tạo thành bằng máy đồng hóa (IKA T25, Đức) với tốc độ 5000 rpm trong thời gian 10 phút. Mẫu được làm lạnh bằng nước đá đến 20°C trong khi khuấy. Thành phần pha dầu gồm 50% dầu cọ và 50% dầu hướng dương. Mẫu được đồng hóa 2 loại MAG được sử dụng bao gồm MOPV và MO40 với hàm lượng 0.5-1-1.5%. Mẫu đối chứng sử dụng lecithin hàm lượng 0.3%.

Phân tích cấu trúc hệ nhũ W/O

Cấu trúc của mẫu được đánh giá bởi máy phân tích lưu biến AR2000 (TA Instrument, Mỹ) sử dụng đầu đo plate-plate (vật liệu thép, đường kính 40mm, gap 1000). Mẫu được phân tích ở tần số 1Hz để xác định elastic modulus (G').

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của MAG đến sự hình thành tinh thể dầu cọ

Bảng 1 cho thấy rõ tác dụng của MAG lên sự kết tinh của dầu cọ POR3. Ngoại trừ khi bổ sung DIMNH100, các mẫu còn lại cho thấy sự chuyển hóa tinh thể $\alpha \rightarrow \beta'$ đã xảy ra khi bổ sung EM10 ở nồng độ 1%, MOPV và MO40 ở nồng độ 1.5%. Trước tiên, quá trình khuấy trộn khi kết tinh có tính hỗ trợ tốt cho sự chuyển hóa $\alpha \rightarrow \beta'$ (Tarabukina và ctv, 2009) và điều này càng được hỗ trợ hơn khi có mặt MAG. Sự tồn tại của các MAG trong mẫu có thể đã giúp cải thiện quá trình kết nối giữa các phân

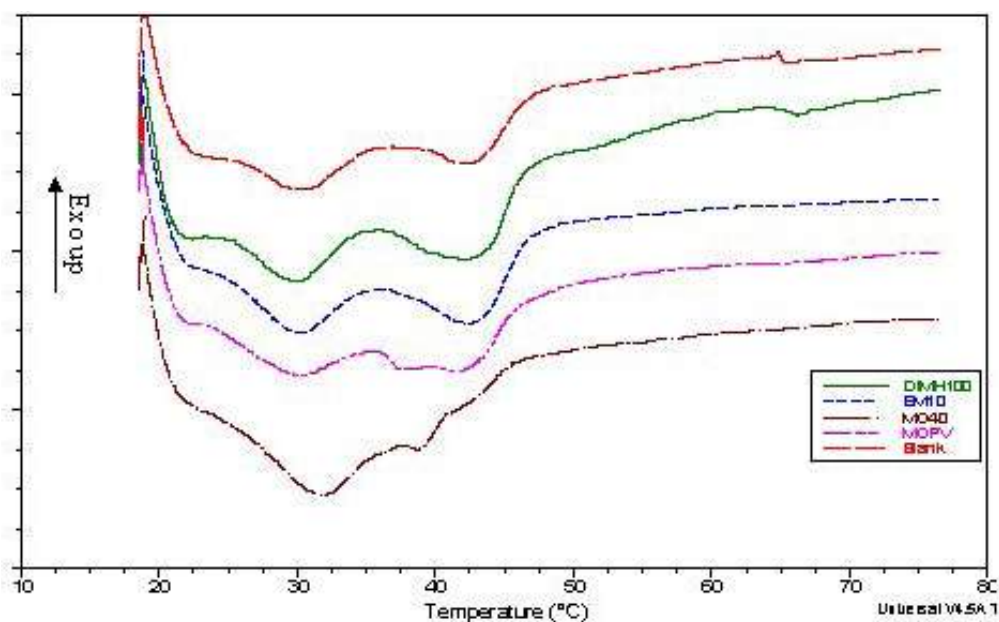
tử TAG trong dầu cọ và hỗ trợ quá trình chuyển hóa tinh thể từ dạng kém bền α (chủ yếu là PPP (tripalmitin)) sang các dạng ổn định hơn như β' . Đồng thời việc bổ sung MO40 và EM10 đã ngăn cản quá trình chuyển hóa $\beta' \rightarrow \beta$ vốn không có lợi vì các tinh thể β (có kích thước lớn và độ cứng cao) ảnh hưởng tiêu cực đến cảm quan sản phẩm. Điều này xuất phát từ sự khác biệt về cấu trúc phân tử giữa MAG và TAG. Cấu trúc tinh thể β đòi hỏi có sự đồng nhất cao trong việc sắp xếp các phân tử vào tinh thể trong khi các nhóm chức alcohol trong MAG gây cản trở cho quá trình này. Tuy nhiên MOPV dường như hỗ trợ sự hình thành tinh thể β trong dầu cọ.

Bảng 1. Ảnh hưởng của MAG lên dạng thù hình của tinh thể dầu cọ

Thành phần (%)	EM10	DIMNH100	MO40	MOPV
0.5	β'	α	α	α
		β'	β'	β'
		β		β
1	β'	α	α	α
		β'	β'	β'
				β
1.5	β'	α	β'	β'
		β'		β
				β

Phân tích DSC (Hình 1) cho thấy rõ hơn ảnh hưởng của MAG lên sự kết tinh của dầu cọ trong điều kiện kết hợp với khuấy trộn. Việc bổ sung thêm DIMNH100 và EM10 tại nồng độ 1.5% đã không đem lại sự khác biệt rõ ràng. Tuy nhiên, ở mẫu MO40 có thể nhận thấy hai đỉnh nóng chảy này đang dần kết hợp để tạo thành một đỉnh duy nhất. Điều này cho thấy rằng MO40 đã góp phần kết dính các TAG của các phân đoạn khác nhau để tạo thành hỗn hợp euctecti đồng nhất. Sự kết hợp này có thể đã được hỗ trợ bởi các DAG trong MO40 vì hàm lượng MAG trong phụ gia này chỉ xấp xỉ 40%. Ngược lại đối với mẫu MOPV, ta thấy rõ có ba

đỉnh nóng chảy trong khi thông thường dầu cọ chỉ có 2 đỉnh nóng chảy. Kết hợp với XRD ta có thể kết luận rằng MOPV đã hỗ trợ sự chuyển hóa $\beta' \rightarrow \beta$ trong dầu cọ. Đỉnh nhiệt thứ 2 trong đường nóng chảy của mẫu bổ sung MOPV có nhiệt nóng chảy giữa 35 - 40°C mà đặc trưng cho tinh thể β của các phân đoạn không bão hòa trong dầu cọ. Nguyên nhân của quá trình chuyển hóa này chưa thật rõ ràng tuy nhiên nó có thể liên quan đến bản chất của MOPV. MAG này có hàm lượng cao stearic acid mà thường hỗ trợ cho quá trình chuyển hóa thành tinh thể β (Danthine và Gibon, 2007).

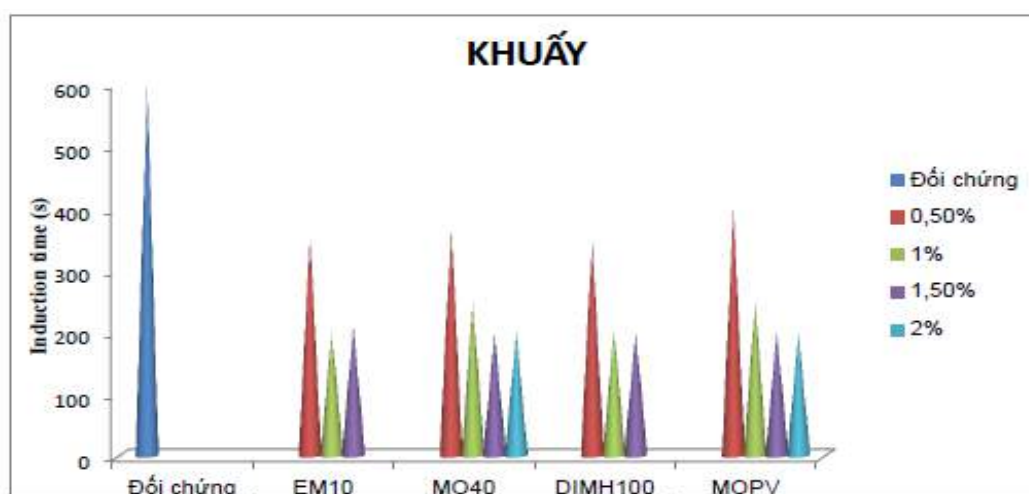


Hình 1. Đồ thị mô tả quá trình nóng chảy của dầu cọ bổ sung MAG (theo thứ tự từ trên xuống: Mẫu không bổ sung MAG, bổ sung DIMH100, EM10, MOPV và MO40)

Động học kết tinh trong điều kiện khuấy và không khuấy của dầu cọ bổ sung MAG

Thực tế, các mầm tinh thể không được hình thành trong toàn suốt tuổi thọ của sản phẩm, Thời gian cần cho tinh thể đầu tiên được hình thành hay nghịch đảo của nó là tỉ lệ hạt mầm tinh thể được hình thành theo mỗi giây (J/s). Ảnh hưởng của MAG lên sự hình thành các tinh thể trong quá trình kết tinh dầu cọ được thể hiện trong hình 2. Kết quả phân tích cho thấy thời gian xuất hiện tinh thể đầu tiên của POR3 đã rút ngắn đáng kể khi thêm phụ gia MAG. Sự hiện diện của MAG ở nồng độ >1% đã giảm tới 2/3 thời gian cần thiết cho quá trình tiền kết

tinh dầu cọ. Ở đây, các MAG đóng vai trò như một chất mầm dị thể cung cấp một bề mặt cho các mầm tinh thể TAG bám lên để phát triển thành tinh thể và vì thế giúp rút ngắn thời gian kết tinh. Tuy nhiên quá trình này cần có sự cân bằng giữa lượng mầm tinh thể được tạo thành bởi quá trình làm lạnh và sự sẵn sàng của bề mặt dị thể (tỷ lệ với nồng độ MAG trong mẫu). Nếu nồng độ MAG quá lớn sẽ làm tăng khoảng cách giữa các mầm tinh thể TAG và làm giảm hiệu quả của quá trình hỗ trợ kết tinh. Kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng nồng độ MAG khoảng 1.5% là tối ưu để hỗ trợ quá trình kết tinh của dầu cọ.

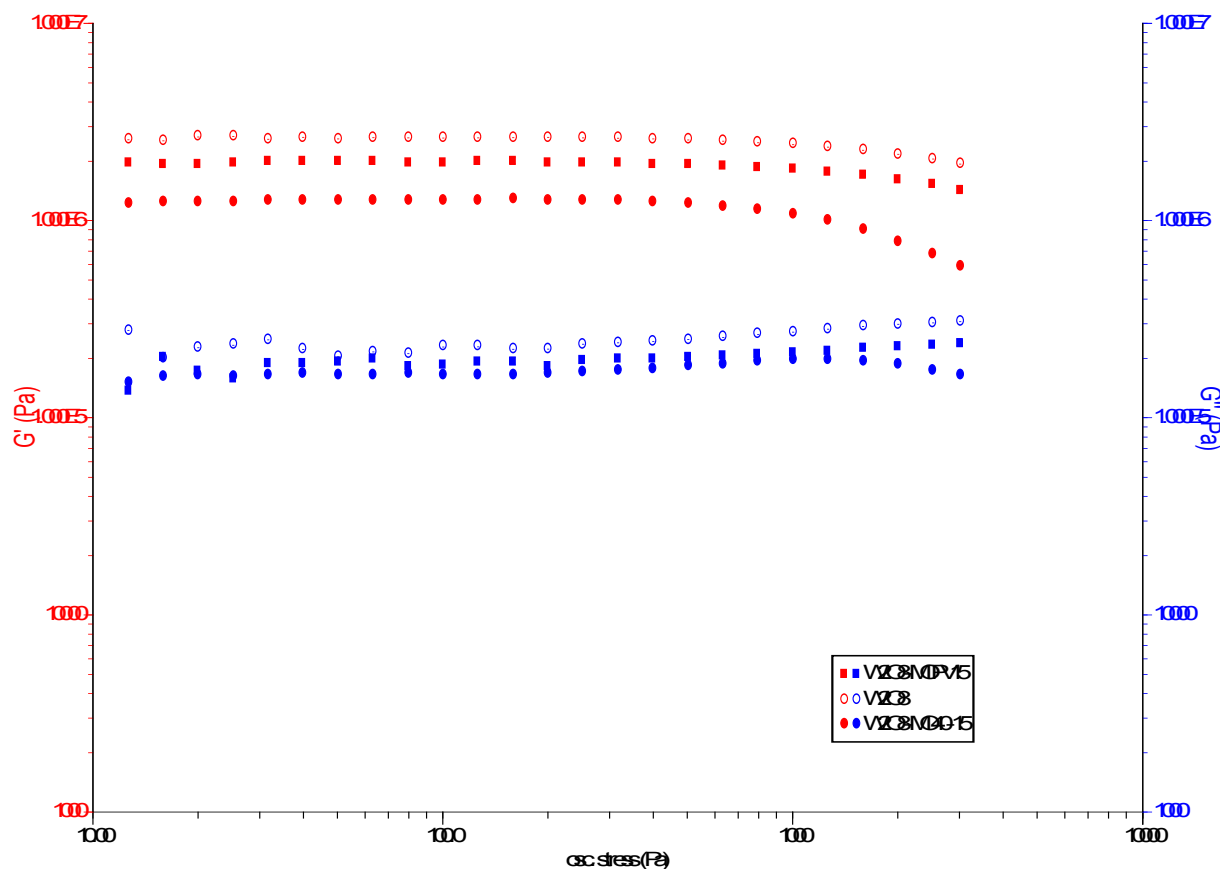


Hình 2. Ảnh hưởng của MAG đến thời gian hình thành mầm tinh thể dầu cọ

Hệ nhũ W/O ổn định bằng MAG

Kết quả thí nghiệm cho thấy hệ W/O bổ sung MAG chỉ ổn định khi hàm lượng phụ gia đạt mức trên 1.5% trong khi với lecithin, hàm lượng cần thiết chỉ ở mức 0.3%. Khi so sánh giữa các MAG thì MO40 hiệu quả hơn so với MOPV. Mẫu 30% nước có thể ổn định với hàm lượng MO40 1.5% nhưng với MOPV, hàm lượng cần thiết là 2%. Điều này có thể lý giải vì MO40 có chứa 60% DAG có hoạt tính ưa nước mạnh

hơn đáng kể so với các MAG đơn thuần như MOPV. Phân tích cấu trúc (Hình 3) chỉ ra rằng hệ W/O ổn định bởi MAG có độ bền lực kém hơn so với hệ ổn định bởi lecithin. Giữa MOPV và MO40, mẫu ổn định bởi MOPV có độ chịu lực cao hơn. Nguyên nhân vì các tinh thể β' tạo thành bởi MOPV có độ bền cao hơn so với tinh thể β' của dầu cọ thông thường (khi chỉ bổ sung MO40).



Hình 3. Phân tích cấu trúc hệ nhũ W/O (20% nước) ổn định bằng MAG (theo thứ tự từ trên xuống: hệ ổn định bởi lecithin 0.3%, MOPV 1.5% và MO40 1.5%)

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng bổ sung MAG đã góp phần thúc đẩy sự chuyển hóa tinh thể từ dạng kém bền α sang các dạng ổn định hơn như β' . Đồng thời sự hiện diện của MAG đã làm giảm thời gian hình thành tinh thể. Trong số các MAG, bổ sung MO40 có thể tri hoãn việc chuyển hóa β' thành β . Tỷ lệ MAG phù hợp hỗ trợ cho quá trình kết tinh dầu cọ là 1,5% đối với hai loại MOPV và MO40. Cả MOPV và MO40

có dùng để ổn định hệ nhũ W/O nhưng hiệu quả kém hơn so với sử dụng lecithin và cần dùng ở hàm lượng tương đối cao (1.5-2%).

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí bởi Đại học Nông Lâm TP.HCM (đề tài cơ sở CS-CB16-CNHH-01). Nhóm nghiên cứu cảm ơn Trung Tâm INOMAR (ĐHQG. TP.HCM) và Trung tâm phân tích chất dẻo TP.HCM đã hỗ trợ thực hiện phân tích XRD và DSC.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Danthine S. and Gibon V., 2007. Comparative analysis of triacylglycerol composition, melting properties and polymorphic behavior of palm oil and fractions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109: 359-372.
- Garcia L.B., Patel A.R., Dewettinck K., Rousseau D., Sato K. and Ueno S., 2015. Lipid crystallization kinetics — roles of external factors influencing functionality of end products. *Current Opinion in Food Science* 4: 32-38.
- Ribeiro A.B.P., Masuchi M.H., Miyasaki E.K., Domingues M.A.F., Stropa V.L.Z., Oliveira G.M. and Kieckbusch T.G., 2015. Crystallization modifiers in lipid systems. *J Food Sci Technol.* 52 (7): 3925-3946.
- Sato K., 2013. External factor affecting polymorphic crystallization of lipids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115: 1224-1238.
- Smith K., Bhaggan K., Talbot G. and Malsen K.F., 2011. Crystallization of Fats: Influence of Minor Components and Additives. *JAOCs* 88: 1085-1101.
- Tarabukina E., Jago F., Haudin J. M., Navard P. and Peuvel D. E., 2009. Effect of Shear on the Rheology and Crystallization of Palm Oil. *Journal of Food Science* 74 (8): 450-416.
- Verstringe S., Danthine S., Blecker C. and Dewettinck K., 2014. Influence of a commercial monoacylglycerol on the crystallization mechanism of palm oil as compared to its pure constituents. *Food Research International* 62: 694-700.