

VĂN NGỌC HƯỜNG

Hương liệu

và ứng
dụng

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



VĂN NGỌC HƯỚNG

HƯƠNG LIỆU VÀ ỨNG DỤNG



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI**

LỜI NÓI ĐẦU

Chất thơm gắn liền với cuộc sống, gắn liền với nền văn minh của nhân loại từ hàng nghìn năm nay. Cuộc sống càng phát triển càng văn minh, chất thơm càng phát triển. Nó phát triển không chỉ về số lượng mà cả về chất lượng, về cấu trúc phân tử cũng như cấu hình, cấu dạng, về đặc điểm điện tử cũng như lập thể phân tử chất thơm. Nó phát triển không chỉ bắt chước triệt để chất thơm thiên nhiên, phân tích, khai thác chất thơm thiên nhiên một cách tối đa mà còn tổng hợp bằng hóa học và công nghệ sinh học các chất thơm mới mà thiên nhiên không có nhằm thỏa mãn nhu cầu khứu giác, vị giác của con người. Nó không chỉ gắn liền với cuộc sống của con người về mọi mặt, mà còn liên quan đến côn trùng và các động vật khác trong việc bảo vệ, tập hợp, phân tán và sinh sản.

Tuy vậy, sách tiếng Việt về lĩnh vực này còn ít, do vậy chúng tôi muốn cung cấp cho bạn đọc một số thông tin cập nhật về lĩnh vực này qua cuốn sách "Hương liệu và áp dụng". Cuốn sách chia làm ba phần.

Phần thứ nhất: *Nêu các kiến thức cơ sở về mùi, về cơ chế cảm nhận mùi, về thành phần chất thơm và chất thụ cảm hoá học, về đặc tính và phân loại chất thơm, đặc biệt về mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử, và hoạt tính mùi của chất thơm và phương pháp nghiên cứu.*

Phần thứ hai: *Giới thiệu nguồn nguyên liệu chất thơm, chất thơm thiên nhiên, chất thơm nhân tạo.*

Sự phát sinh sinh học, sự tích tụ các chất thơm trong thiên nhiên, các phương pháp điều chế chúng. Các loại tinh dầu, các loại xạ, các loại chất thơm nhân tạo và các phương pháp tổng hợp chúng.

Phần thứ ba: *Giới thiệu vai trò các thành phần trong hỗn hợp hương liệu. Khả năng và phương pháp pha chế hương liệu, các đơn pha chế các loại hương liệu, các lĩnh vực áp dụng hương liệu thực phẩm,*

tương tác của chất với các thành phần của thực phẩm. Chất thơm cho bánh kẹo, kem, cho thực phẩm nướng, cho đồ uống không cồn và có cồn, chất thơm cho chất tẩy rửa.

Cuốn sách không chỉ giúp cho bạn đọc cập nhật những thông tin mới về hương liệu mà còn giúp các bạn những kiến thức cơ sở, những kỹ thuật và phương pháp pha chế chất thơm và áp dụng chúng vào thực tế cuộc sống.

Chúng tôi tin rằng cuốn sách sẽ là tài liệu tham khảo quý cho các nhà nghiên cứu, các nghiên cứu sinh và sinh viên chuyên ngành hóa học, hóa thực phẩm, mỹ phẩm, dược phẩm và các nghệ nhân pha chế hương liệu.

Tuy vậy, khó tránh khỏi những thiếu sót và khó đáp ứng được mọi yêu cầu của độc giả. Chúng tôi chân thành cảm ơn những ý kiến đóng góp của độc giả đối với cuốn sách.

Tác giả

MỤC LỤC

Trang

Lời nói đầu

3

Phần I. ĐẠI CƯƠNG

Chương 1. KIẾN THỨC CƠ SỞ

1.1. Khái niệm về mùi	11
1.2. Cơ chế cảm nhận mùi	12
1.2.1. Giải phẫu cơ quan khứu giác	12
1.2.1.1. Lỗ mũi	12
1.2.1.2. Ổ khứu giác	13
1.2.1.3. Thành phần chất nhờn	14
1.2.1.4. Cơ chế cảm nhận mùi	14
1.3. Thụ quan hóa học (cảm thụ hóa học)	15

Chương 2. ĐÁNH GIÁ MÙI

2.1. Độc tính và độ an toàn của mùi	16
2.2. Sự Quyến rũ và ưa chuộng	17
2.2.1. Mùi là dấu hiệu của sự có mặt	18
2.2.2. Mùi là dấu hiệu của sinh lý	18
2.2.3. Mùi là dấu hiệu của chất lượng	18
2.2.4. Mùi là dấu hiệu để nhận biết	19
2.2.5. Mùi là phương tiện thông tin (hay còn gọi là thông tin hóa học)	19
2.3. Cường độ mùi	20
2.3.1. Cường độ tác dụng đến phản xạ cảm	20
2.3.2. Cường độ tác dụng đến sinh lý	20
2.3.3. Độ biến đổi về hóa lý	20
2.4. Đánh giá mùi qua tính chất hóa lý của chất thơm	23
2.4.1. Phân tích để phân loại nguyên liệu	23
2.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự bay hơi	23
2.5. Đánh giá mùi qua tác dụng sinh lý	24
2.6. Giá trị mùi (Odour Value-OV)	25

Chương 3. PHÂN LOẠI CHẤT THƠM

3.1. Phân loại chất thơm theo nguồn gốc	26
---	----

3.1.1. Chất thơm thiên nhiên	26
3.1.2. Các chất thơm tổng hợp	41
3.2. Phân loại chất thơm theo hóa học	41
3.2.1. Phân tử lượng và mùi	43
3.2.2. Tính chất ưa chất béo	43
3.2.3. Tính chất ưa nước	44
3.3.3 Phân loại chất thơm theo hóa học	46
3.3.3.1. Phân loại chất thơm theo nhóm chức	46
3.3.3.2. Phân loại chất thơm theo lớp chất	47

Chương 4. MỐI LIÊN HỆ GIỮA CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ HOẠT TÍNH MÙI

4.1. Sự lựa chọn lập thể đối quang	48
4.2. Sự lựa chọn lập thể không đối quang	49
4.3. Đặc tính điện tử	53
4.4. Một vài ví dụ về nghiên cứu mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử và hoạt tính mùi	54
4.4.1. Nghiên cứu mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử và hoạt tính mùi các chất thơm của gỗ bạch đàn	54
4.4.2. Nghiên cứu mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử và hoạt tính mùi của các xạ hương	56
4.4.3. Sự hỗ trợ của tin học trong nghiên cứu mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử và hoạt tính mùi	58

Phần II. NGUYÊN LIỆU CHO CHẤT THƠM

Chương 5. CHẤT THƠM THIÊN NHIÊN

5.1. Sự phát sinh sinh học chất thơm thiên nhiên	61
5.1.1. Sản phẩm chuyển hóa của lipit và axit amin	61
5.1.2. Nhóm jasmon	65
5.1.3. Các phenyl propanoit và vanillin	66
5.1.4. Mono- và sesquiterpenoit	68
5.2. Sự tích tụ chất thơm trong thiên nhiên	72
5.2.1. Chất thơm thực vật	72
5.2.2. Chất thơm động vật	73
5.3. Các phương pháp điều chế chất thơm thiên nhiên	73
5.3.1. Các phương pháp cất	74
5.3.1.1. Cất đơn ở áp suất thường	75

5.3.1.2. Phương pháp phân đoạn	78
5.3.1.3. Phương pháp cất chân không	82
5.3.1.4. Phương pháp cất với nước	83
5.3.2. Phương pháp chiết	84
5.3.2.1. Chiết rắn - lỏng	88
5.3.2.2. Chiết lỏng - lỏng	92
5.3.2.3. Chiết bằng CO ₂ lỏng	94
5.3.3. Phương pháp ép	98
5.4. Một số chất thơm thiên nhiên	98
5.4.1. Tinh dầu	98
5.4.1.1. Tinh dầu chanh	99
5.4.1.2. Tinh dầu quýt	100
5.4.1.3. Tinh dầu cam đỏ	100
5.4.1.4. Tinh dầu bưởi	100
5.4.1.5. Tinh dầu chỉ thực	101
5.4.1.6. Tinh dầu hồi	101
5.4.1.7. Tinh dầu húng quế	102
5.4.1.8. Tinh dầu tiêu hồ hoa trắng	102
5.4.1.9. Tinh dầu tiểu đậu khấu	102
5.4.1.10. Tinh dầu cà rốt	103
5.4.1.11. Tinh dầu cần tây	103
5.4.1.12. Tinh dầu đinh hương	103
5.4.1.13. Tinh dầu rau mùi	103
5.4.1.14. Tinh dầu bạch đàn	104
5.4.1.15. Tinh dầu riềng nếp	104
5.4.1.16. Tinh dầu tỏi	104
5.4.1.17. Tinh dầu gừng	105
5.4.1.18. Tinh dầu cam thảo	105
5.4.1.19. Tinh dầu ngải cứu	105
5.4.1.20. Tinh dầu hành	106
5.4.1.21. Tinh dầu hạt tiêu	106
5.4.1.22. Tinh dầu ớt	106
5.4.1.23. Tinh dầu nghệ vàng	107
5.4.1.24. Tinh dầu nhục đậu khấu	107
5.4.1.25. Tinh dầu bạc hà âu	107
5.4.1.26. Tinh dầu bạc hà nam	108

5.4.1.27. Tinh dầu lục bạch hà	108
5.4.1.28. Tinh dầu quế	108
5.4.1.29. Tinh dầu hương bài	109
5.4.1.30. Tinh dầu hương nhu tía	109
5.4.1.31. Tinh dầu hoắc hương	109
5.4.1.32. Tinh dầu địa liền	110
5.4.2. Dịch đặc	110
5.4.3. Tinh chất	110
5.4.4. Nước quả và nước quả cô đặc	111
5.4.4.1. Nước quả	111
5.4.4.2. Nước quả cô đặc	112
5.4.4.3. Nước hương chanh	112
5.4.5. Chất thơm từ các loài hoa	113
5.4.5.1. Nước hoa cam	113
5.4.5.2. Nước hoa bưởi	115
5.4.5.3. Hoa nhài	115
5.4.5.4. Hoa hồng	116
5.4.5.5. Hoa trinh nữ	117
5.4.5.6. Hoa thủy tiên	117

Chương 6. TỔNG HỢP CÁC CHẤT THƠM

6.1. Hóa học tổng hợp các chất thơm	119
6.1.1. Phản ứng oxy hoá	120
6.1.2. Phản ứng ngưng tụ	121
6.1.3. Phản ứng hidro hoá	122
6.1.4. Phản ứng Friedels - Crafts	124
6.1.5. Phản ứng đồng phân hóa (sắp xếp lại)	125
6.1.6. Phản ứng Diels-Alder	126
6.1.7. Phản ứng ozon hóa	127
6.1.8. Phản ứng epoxy hóa	128
6.1.9. Phản ứng hydroformyl hóa	128
6.1.10. Phản ứng Grignard	129
6.1.11. Phản ứng decarboxyl hóa và tổng hợp xạ xeton vòng lớn	129
6.1.12. Phản ứng este hóa và tổng hợp xạ lacton vòng lớn	130
6.2. Công nghệ sinh học tổng hợp chất thơm	131
6.2.1. Tạo ra các loài cây mới	133
6.2.2. Sản xuất chất thơm bằng vi sinh vật	133

6.2.3. Sản xuất chất thơm bằng tế bào thực vật	135
--	-----

Phần III. ỨNG DỤNG CHẤT THƠM

Chương 7. PHA CHẾ CHẤT THƠM

7.1. Các hiểu biết cơ sở	136
7.1.1. Đơn hương	136
7.1.1.1. Đặc tính và đặc trưng mùi của đơn hương	137
7.1.1.2. Hệ số bền mùi của đơn hương (U)	139
7.1.1.3. Tính tan của đơn hương	141
7.1.2. Chất điều hương	142
7.1.3. Chất định hương	143
7.1.3.1. Liên kết với đơn hương	143
7.1.3.2. Nhiệt độ sôi	144
7.1.3.3. Liên kết với môi trường	144
7.1.3.4. Đặc tính mùi	145
7.1.4. Dung môi	145
7.2. Kỹ thuật pha chế hương liệu	146
7.2.1. Khả năng pha chế hương liệu	146
7.2.2. Kỹ thuật pha chế hương liệu	147
7.2.2.1. Nhũ tương	147
7.2.2.2. Pha chế hương liệu	150
7.2.2.3. Pha chế hương bất chước và một số đơn pha chế	151

Chương 8. CHẤT THƠM CHO THỰC PHẨM

8.1. Nguồn gốc chất thơm trong thực phẩm	157
8.2. Cảm nhận mùi thực phẩm	158
8.3. Tương tác và liên kết giữa chất thơm với các thành phần của thực phẩm	159
8.3.1. Tương tác giữa chất thơm với cacbohydrat	159
8.3.2. Tương tác của chất thơm với protein và axit amin	166
8.3.3. Tương tác giữa chất thơm với lipid	171
8.3.4. Tương tác giữa chất thơm với các muối vô cơ, các axit quaternary, ancaloit purin, hợp chất phenol và etanol	175
8.4. Chất thơm cho kẹo, kem	176
8.4.1. Chất thơm cho kẹo	176
8.4.1.1. Đặc điểm chung	176
8.4.1.2. Kẹo gương	177

8.4.1.3. Kẹo ngậm	178
8.4.1.4. Kẹo caramen và kẹo cứng	179
8.4.1.5. Sôcôla và côca	180
8.4.1.6. Một số đơn pha chế chất thơm cho kẹo	181
8.4.2. Chất thơm cho kem	183
8.4.2.1. Đặc điểm chung	183
8.4.2.2. Nguyên liệu cho kem	183
8.4.2.1. Chất thơm cho kem	183
8.5. Chất thơm cho thực phẩm nướng	187
8.5.1. Thực phẩm nướng thông thường	187
8.5.2. Thực phẩm nướng cao cấp	188
8.6. Chất thơm cho đồ uống	189
8.6.1. Đồ uống nhẹ (đồ uống không cồn)	189
8.6.1.1. Mỡ đầu	189
8.6.1.2. Thành phần của đồ uống nhẹ	189
8.6.1.3. Nước quả cô đặc dùng cho đồ uống nhẹ	189
8.6.1.4. Siroo đường dùng cho đồ uống nhẹ	189
8.6.1.5. Chất ngọt cho đồ uống nhẹ	190
8.6.1.6. Chất màu cho đồ uống nhẹ	190
8.6.1.7. Chất thơm cho đồ uống nhẹ	191
8.6.2. Đồ uống có cồn (các loại rượu)	192
8.6.2.1. Rượu mạnh	193
8.6.2.2. Rượu khai vị	194
8.6.2.3. Sản xuất chất thơm cho nước uống có cồn	194
Chương 9. HUƠNG LIỆU CHO CHẤT TẨY RỬA	
9.1. Thành phần chất tẩy rửa	196
9.1.1. Chất hoạt động bề mặt	196
9.1.2. Poliphosphat	196
9.1.3. Natri cacbonat và natri silicat	197
9.1.4. Các polime	197
9.1.5. Natri sunfat	197
9.2. Hương liệu cho chất tẩy rửa và xà phòng vệ sinh	198
Tài liệu tham khảo	203

PHẦN I. ĐẠI CƯƠNG

Chương I

Kiến thức cơ sở

1.1. KHÁI NIỆM VỀ MÙI

Mùi (odour) là một cảm giác tâm sinh lý, nó được tạo nên do tác dụng sinh hóa một tác nhân lên cơ quan khứu giác, tác nhân tạo nên mùi gọi là chất thơm.

Chất thơm bay hơi được, hay khuếch tán được vào không khí, có thể là đơn chất hay hỗn hợp các hợp chất, có thể là chất rắn, chất lỏng hay chất khí. Cơ quan cảm nhận mùi (receptor của khứu giác) cảm nhận mùi của chất thơm lan truyền hay khuếch tán trong không khí.

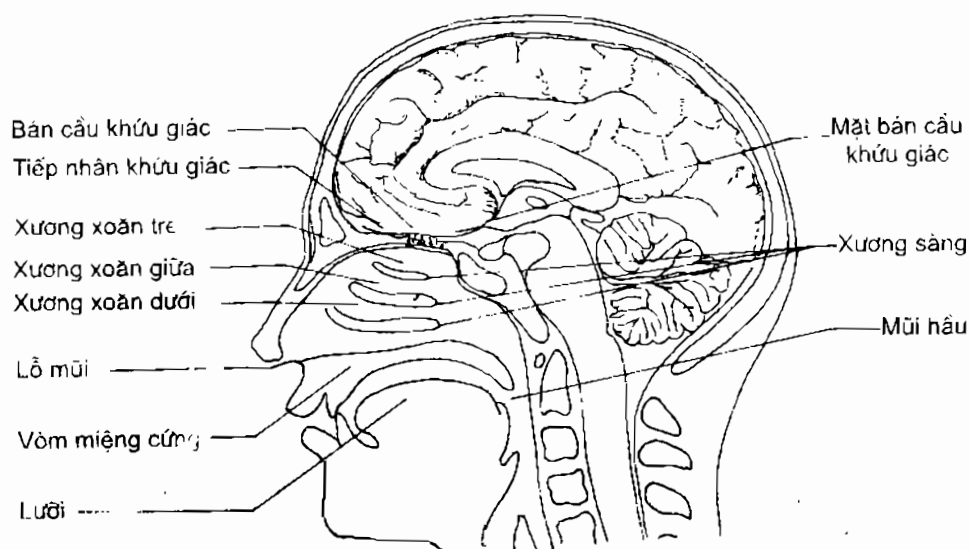
Mùi phụ thuộc vào thành phần hóa học (ví dụ, H_2S thối, CH_3COOH chua), phụ thuộc vào cấu tạo hóa học của phân tử chất thơm (ancol isoamylic mùi xốc, ancol *n*-amylic mùi hắc), phụ thuộc vào đối tượng cảm nhận mùi như loài, giống, tuổi và cả tình trạng sức khỏe lúc cảm nhận mùi, mùi còn phụ thuộc vào thói quen và tập quán đối tượng sử dụng mùi.

Tùy theo lĩnh vực sử dụng mùi mà nó có tên riêng và phương thức điều chế riêng. Theo tiếng Anh, mùi dùng trong nước hoa, mỹ phẩm có tên là perfume, dùng trong thực phẩm là flavour còn trong sản xuất công nghiệp là fragrance industry, mùi là tín hiệu thông tin đối với côn trùng

gọi là pheromone. Các chất thơm có mùi trong thực vật gọi là tinh dầu (essential oils) ...

1.2. CƠ CHẾ CẢM NHẬN MÙI

1.2.1. Giải phẫu cơ quan khứu giác

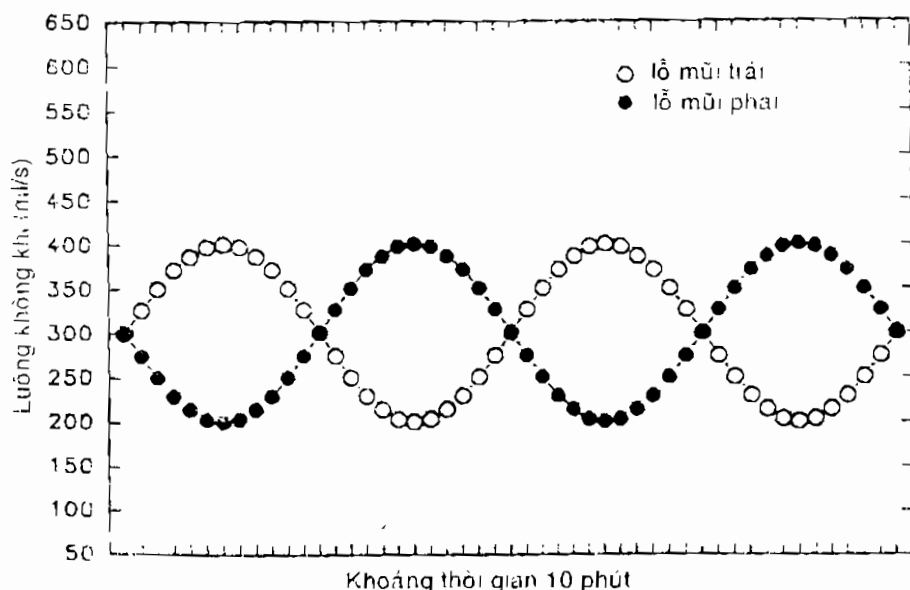


Hình 1.1. Hình cắt của đầu người cho thấy vị trí của cấu trúc cơ bản trong vùng khứu giác và miệng (Amoore và cộng sự, 1964)

1.2.1.1. Lỗ mũi

Giải phẫu mũi cho thấy lỗ mũi thông từ bên ngoài đến phổi, thiết diện lỗ mũi ở khoang mũi rất khác nhau từ loài này sang loài khác, giống này sang giống khác của các loài động vật có vú. Phía trên lỗ mũi có xương sụn mềm, co giãn được khi thở và theo nhịp thở, sự thay đổi này của xương lá mía làm cho thiết diện của lỗ mũi thay đổi 2 đến 3 mm theo chiều rộng, do đó thay đổi lưu lượng không khí đi qua mũi. Cơ chế hoạt

động cơ giãn này của hai lỗ mũi giống như hoạt động của cái van và được Gilbert khảo sát và biểu thị theo sơ đồ sau (hình 1.2).



Hình 1.2. Mô tả chu kỳ mũi lý tưởng: luồng không khí qua cả hai lỗ mũi phải và trái rất nhịp nhàng và cùng một chiều dài chu kỳ nhưng hai lỗ mũi ngược pha nhau 180°

Gilbert cũng khẳng định rằng các lỗ mũi luôn luôn hỗ trợ cho nhau. Khi lỗ mũi này bị tổn thương không hoạt động được thì lỗ mũi kia hoạt động với tần suất cao hơn và biên độ lớn hơn.

1.2.1.2. Ô khứu giác

Chỗ phồng lên trong lỗ mũi là vòm mũi, nơi đây tập trung các ô khứu giác (receptor cell). Ô khứu giác là một bán nguyệt cầu, chứa đầy chất nhớt, được tạo bởi mô biểu bì, trong ô khứu giác có nhiều lông tơ khứu giác rất mảnh, được cấu tạo bằng các neuron thần kinh, các lông tơ khứu giác này xuyên qua mô biểu bì và nối với dây thần kinh truyền dẫn. Trên lông tơ khứu giác còn có các protein đặc hiệu, neuron chuyên dùng.

calmodulin liên kết và các phospho protein (P_{50} , GAP_{50}) ... Số ô khứu giác và số lông tơ trong mỗi ô, cấu tạo và thành phần chất nhờn trong ô khứu giác của các loài, giống, giới khác nhau thì khác nhau nên khả năng cảm nhận mùi của chúng khác nhau.

1.2.1.3. Thành phần chất nhờn

Chất nhờn trong ô khứu giác là một hỗn hợp lipid, phospholipit. Ngày nay người ta phát hiện thấy có một số protein đặc hiệu. Thành phần hóa học và cấu trúc phân tử các chất nhờn cũng thay đổi theo loài, giống, tuổi v. v.

1.2.1.4. Cơ chế cảm nhận mùi

Các phân tử chất thơm (ligand mùi) theo luồng không khí hít vào mũi, đập vào các ô khứu giác trong vòm mũi, tan hay khuếch tán vào chất nhờn trong ô khứu giác, tiếp xúc với các loại neuron trên bề mặt các lông tơ, lơ lửng trong chất nhờn ở ô khứu giác, tác động kích thích, chèn ép lên các loại neuron tạo ra các tín hiệu đặc trưng riêng của mỗi ligand mùi. Các tín hiệu này được neuron truyền vào lông tơ, truyền vào dây thần kinh truyền dẫn, dây thần kinh truyền dẫn tín hiệu về thần kinh trung ương. Ở đó tín hiệu mùi được phân tích và so sánh với các tín hiệu có trong kho lưu trữ của bộ nhớ, nếu tín hiệu giống tín hiệu có trong bộ nhớ thì mùi đó là mùi cũ và nếu khác thì đó là mùi mới và ghi nhớ chúng.

Như thế để có tín hiệu mùi các ligand mùi phải chuyển từ pha khí của không khí hít vào mũi vào pha lỏng là chất nhờn trong ô khứu giác để có điều kiện tác động, kích thích các neuron tạo nên tín hiệu mùi. Sự chuyển pha này phụ thuộc rất nhiều yếu tố nhưng quan trọng nhất là thành phần, cấu trúc phân tử và nồng độ của ligand mùi, tính thấm nước và kỵ nước cũng như độ phân cực của phân tử ligand mùi.

Thành phần hóa học của chất nhờn trong ô khứu giác này cho thấy chúng là môi trường ít phân cực, kỵ nước. Nên các chất có độ phân cực lớn không tan được vào đó như H_2O thì không thể gây mùi được, nên nước là chất không mùi. Ngược lại các chất có tính kỵ nước lớn như

ankan, metan, etan... cũng không thể tan vào đó để gây mùi, nên các chất này cũng không mùi. Các chất có độ phân cực trung bình như các este, xeton ... tan tốt trong chất nhờn nên cho mùi tốt.

Vậy bản chất tín hiệu mùi là gì? Đó có thể làm một tác động cơ học thuần túy, do khi ligand mùi tan vào dịch nhờn, làm cho tính vật lý của dịch nhờn thay đổi nên có những tác động cơ học lên lông tơ khứu giác khác nhau cho tín hiệu mùi. Đó có thể là một điện thế, các ligand mùi phân cực khi tan vào chất nhờn tạo nên một điện thế khác điện thế lúc đầu của dung dịch nên dung dịch tác động lên các lông tơ luồng điện này để tạo ra tín hiệu mùi. Đó cũng có thể là một sự đáp ứng lại của các thụ quan khi có mặt ligand mùi trong môi trường sống của mình. Đó cũng có thể là sự thay đổi tính chất của lông tơ khi có các ligand mùi hấp phụ lên bề mặt của lông tơ.

Một vấn đề đặt ra, liệu các phân tử chất mùi đi đâu khi vào ô khứu giác. Những luồng khí đi qua khoang mũi theo nhịp thở ra của phổi làm các ligand mùi chuyển từ pha lỏng sang pha khí rồi đi ra. Những nghiên cứu gần đây cho thấy trong dịch nhờn của ô khứu giác có các enzym oxynaza kiểu P450 và glucuranxyla. Các enzym này một mặt oxy hóa chuyển các ligand mùi kỵ nước thành ưa nước để đào thải hay phân huỷ nó.

1.3. THỤ QUAN HOÁ HỌC (CẢM THỤ HOÁ HỌC)

Nghiên cứu sự cảm nhận mùi là nghiên cứu mối liên hệ giữa thành phần, cấu trúc phân tử của ligand mùi và thành phần cấu trúc phân tử của chất nhờn và cấu trúc phân tử của neuron thụ quan và sự tương tác lẫn nhau giữa chúng trên cơ sở đó mà tạo các chất mùi mới, các hỗn hợp mùi mới phù hợp với nhu cầu thưởng thức của nhiều người. Việc nghiên cứu thụ quan hoá học (chemoreceptor) hay cảm thụ hoá học (chemosenser) có độ nhạy cao, có tính phức tạp và đa dạng là các nghiên cứu đang được quan tâm. Các kiểu thụ quan hoá học đặc hiệu, nhận dạng cũng như đặc tính và cấu trúc của phân tử truyền dẫn chưa đề cập đến trong chương này.

Chương 2

ĐÁNH GIÁ MÙI

2.1. ĐỘC TÍNH VÀ ĐỘ AN TOÀN CỦA MÙI

Ngày nay người tiêu dùng quan tâm đến sự độc hại và an toàn của hàng hóa sử dụng hơn bao giờ hết. Quả vậy, không hiếm người khi mua một lọ nước hoa, một hộp mỹ phẩm hay một lọ dầu thơm cao râu hay bất kỳ một chế phẩm nào đó trong hàng trăm sản phẩm chất thơm mà không có câu hỏi về sự an toàn của nó cho sức khỏe khi sử dụng hay không? Điều này dễ hiểu vì không ít người bị dị ứng hay bị tấy da khi sử dụng các mỹ phẩm có chất thơm. Nguyên nhân là do các nhà sản xuất chỉ quan tâm đến lợi nhuận mà quên mất sự an toàn cho người tiêu dùng và uy tín của họ nữa. Chính vì thế Hội Hương liệu Quốc tế (International Fragrance Association) IFRA có trên 100 hội viên đại diện cho những nước đứng đầu về chất thơm, có cơ quan đóng ở Gionevơ (Thụy Sĩ) đã truyền bá và công bố các số liệu khoa học về đặc tính và độ an toàn của chất thơm trên tạp chí “Chất độc trong thực phẩm và mỹ phẩm”. IFRA cũng công bố các số liệu độc của hơn 1300 nguyên liệu chất thơm thường gặp và 7000 phép thử độ độc của chúng.

Đối với mỗi nguyên liệu chất thơm cần có các số liệu sau đây:

- 1- Độc tính đối với đường miệng -giới hạn thử.
- 2- Độc tính đối với da, nếu mức độ độc đối với đường miệng được khẳng định.
- 3- Gây ngứa nhối da.
- 4- Dễ bắt ánh sáng lên da.
- 5- Nguyên liệu có vấn đề nghi ngờ hay không.

Kèm theo các số liệu này là công thức cấu tạo hóa học và các số liệu để nhận biết cần thiết. Qua đây ta thấy tiêu chí hàng đầu của người tiêu dùng là độc tính, an toàn và chúng được đánh giá theo các yêu cầu sau:

- 1- Xác định có sự nguy hiểm - có gây tổn thương.
- 2- Đánh giá sự nguy hiểm - cái gì có thể có khi tổn thương xảy ra.
- 3- So sánh với các nguy hiểm có liên quan.
- 4- Xác định độ an toàn - mức độ nguy hiểm nhỏ có thể chấp nhận được.

Một trong các chỉ số đo độ độc quan trọng nhất là LD₅₀ (liều cần thiết để giết chết 50% quần thể thí nghiệm). Ví dụ, đường để 50% số chuột cống trong nhóm có trọng lượng 300 g bị chết là 10g, trong khi đó muối xianua chỉ có 0,002g và như thế người ta nói xianua độc hơn đường (LD₅₀ của đường là 10, LD₅₀ của xianua đối với chuột cống 300g là $2 \cdot 10^{-3}$). Như thế cường độ độc của một chất không chỉ được xác định bằng sự nguy hiểm, bằng các hiệu ứng mà còn bằng một lượng chất xác định (dose) để gây ra các hiệu ứng đó.

Nghiên cứu độc tính bao giờ cũng tiến hành với động vật trước, sau đó đến người tình nguyện và cuối cùng mới phổ biến ra đại chúng. Tuy vậy những kết quả không phải bao giờ cũng đồng nhất giữa vật và người, giữa người này với người khác. Hơn nữa chỉ số LD₅₀ mới chỉ nói lên kết quả của thí nghiệm đương thời, vậy mai sau hay khi sang thế hệ khác thì thế nào, vấn đề này hiện nay còn đang được nghiên cứu.

2.2. SỰ QUYỀN RŨ VÀ ỨA CHUỘNG

Như chúng ta đã biết trong chương 1, cảm nhận mùi không chỉ phụ thuộc vào bản chất của mùi mà còn phụ thuộc rất lớn vào cấu trúc và sự hoàn thiện của cơ quan khứu giác của người và động vật có vú. Sự quyền rũ và ứạ chuộng của một chất mùi nhất định lại phụ thuộc vào khả năng cảm nhận của người và động vật có vú. Do đó để khảo sát sự quyền rũ và ứạ chuộng của ligand mùi nào đó, người ta phải tiến hành thử

nghiệm với số đông và lấy con số thống kê. Phương pháp thống kê càng chính xác khi số người tham gia thử nghiệm càng đông tối thiểu trên 50, và số lần thí nghiệm lớn (5-10 lần). Điều này mâu thuẫn với tài chính vì thế các công ty hương liệu lớn có một đội ngũ những người *cảm quan* mùi chuyên nghiệp (5-10 người). Sau khi thử nghiệm với các người chuyên nghiệp, người ta đưa thử nghiệm với số đông quần chúng. Nếu kết quả phù hợp thì mùi được chấp thuận là mùi tốt.

Sự quyến rũ và ưa chuộng của mùi được thể hiện trong các chức năng của nó.

2.2.1. Mùi là dấu hiệu của sự có mặt

Thú ăn thịt phát hiện sự có mặt của con mồi qua mùi của nó. Đối với một số động vật thì mùi của kẻ thù đánh dấu sự nguy hiểm, ví dụ như mùi của thú ăn thịt đối với con mồi.

2.2.2. Mùi là dấu hiệu của sinh lý

Nhiều loài động vật, như chó, mèo, trâu bò ..., trong mùa sinh sản, ở con cái phát ra mùi đặc trưng làm kích thích sự hưng phấn của con đực, quyến rũ con đực đối với con cái và như thế về phương diện này mùi là phương tiện để bảo tồn và duy trì nòi giống. Ở mức độ nào đó con người sử dụng nước hoa cũng tương tự như con vật sử dụng mùi. Vì thế có nước hoa cho đàn bà và nước hoa cho đàn ông. Nước hoa đàn bà thường có mùi êm dịu hấp dẫn và gợi cảm, nước hoa đàn ông thường có mùi của các loại hạt, quả và có tính chất quý phái, cao sang.

2.2.3. Mùi là dấu hiệu của chất lượng

Sản phẩm mùi của những nghệ nhân pha chế mùi giống như bức tranh của người họa sĩ tài hoa trong pha chế màu, phối màu, hay giống như bản nhạc của người nhạc sĩ tinh tế trong phối âm của nốt nhạc các tiếng đàn. Do đó sản phẩm mùi được nhiều người ưa chuộng và mến mộ thường rất đắt, có sản phẩm đắt bằng mấy chục lần vàng theo khối lượng,

ví dụ, các loại xạ, các loại musk. Như thế mùi biểu thị sự giàu sang của người sử dụng.

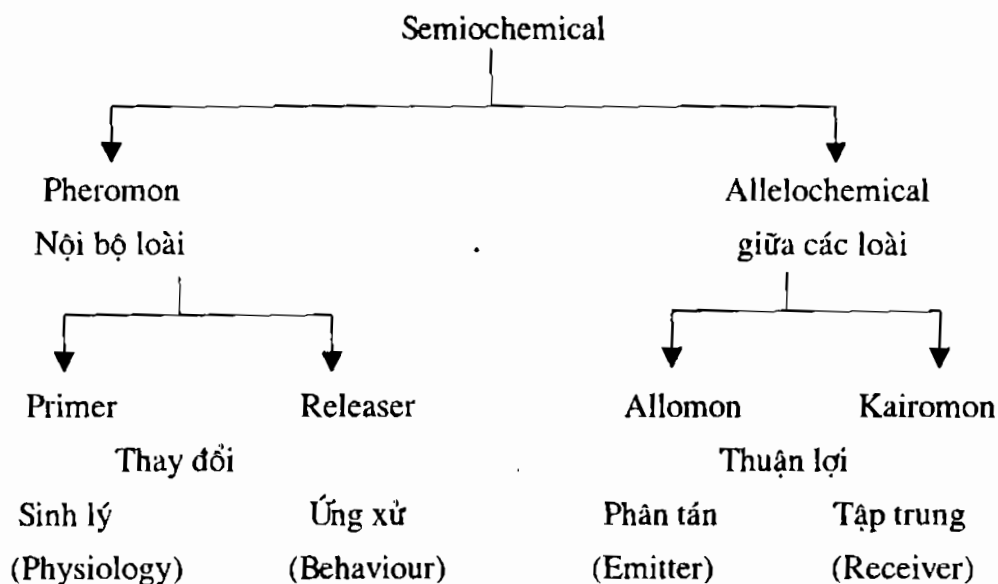
2.2.4. Mùi là dấu hiệu để nhận biết

Mỗi chất có đặc tính riêng, mỗi loài vật có mùi riêng, nên có thể nói mùi là dấu hiệu để nhận biết. Việc con chó phát hiện mùi của ma túy, mùi của kẻ tội phạm có lẽ phải hiểu theo cách này.

2.2.5. Mùi là phương tiện thông tin (hay còn gọi là thông tin hóa học)

Bên cạnh thị giác, khứu giác, xúc giác các loài động vật còn sử dụng mật mã hóa học để truyền đạt các tín hiệu riêng cho nhau, thông báo cho nhau về những thông tin về sự nguy hiểm, sự đe dọa từ bên ngoài hay để nhận biết nhau. Chất hóa học do con vật phát ra để làm các nhiệm vụ trên gọi là thông tin hoá học (chemical communication).

Kênh thông tin hóa học này đóng vai trò vô cùng quan trọng đối với động vật đặc biệt là các loại côn trùng. Nordlund phân chia các loại thông tin hoá học theo sơ đồ sau:



Pheromon: có pheromon giới tính, pheromon tập hợp, releaser là chất liên kết các cá thể không phân biệt đực, cái trong một quần thể để cùng chung sống. Primer là chất sử dụng khi có xung đột giữa các loại, còn allomon là chất nguy trang. Rõ ràng mỗi semiochemical có một chức năng trong quá trình sống của động vật.

Để tấn công con mồi đực một cách dễ dàng, con nhện *Mastopthera cornigera* phóng ra chất Z-9-tetradecenyl axetat là pheromon của con mồi cái để làm mê hoặc con mồi đực rồi tấn công nó cho dễ dàng.

2.3. CƯỜNG ĐỘ MÙI

Cường độ mùi là một trong những tiêu chí quan trọng để đánh giá mùi. Cường độ mùi phụ thuộc rất nhiều thông số không chỉ của chất mùi mà cả của chủ thể nhận mùi. Sau đây là các thông số chính.

2.3.1. Cường độ tác dụng đến phản tử nhạy cảm

Các thông số đầu tiên biểu thị mức độ tác dụng đến phản tử nhạy cảm là chất lượng mùi và cường độ mùi. Cả hai thông số này phụ thuộc vào chủ quan, không đo được một cách khách quan. Nên độ chính xác của nó dựa trên sự phán xét số đông theo phương pháp thống kê.

2.3.2. Cường độ tác dụng đến sinh lý

Những quá trình kích thích xảy ra bên trong và bên ngoài hệ thống khứu giác được thể hiện bằng thông số điện thế đo được hay tần số của sự hoạt động của hệ thống khứu giác. Hai thông số này đều biểu thị cường độ mùi một cách trực tiếp.

2.3.3. Biến đổi về hóa lý

Cường độ mùi liên hệ chặt chẽ với thông số về sự biến đổi hóa lý. Với các đơn chất có thể xếp mối liên hệ cường độ mùi với sự biến đổi hóa lý theo từng cặp sau đây:

- 1- Liên hệ giữa chất lượng và cấu trúc.

2- Liên hệ giữa cường độ và nồng độ.

3- Liên hệ giữa cường độ và cấu trúc.

Với các hỗn hợp thì mối liên hệ giữa cường độ và nồng độ là chủ yếu.

Năm 1957, Stevens đã đưa ra một phương trình toán học để mô tả mối quan hệ giữa cường độ, nồng độ và cấu trúc như sau:

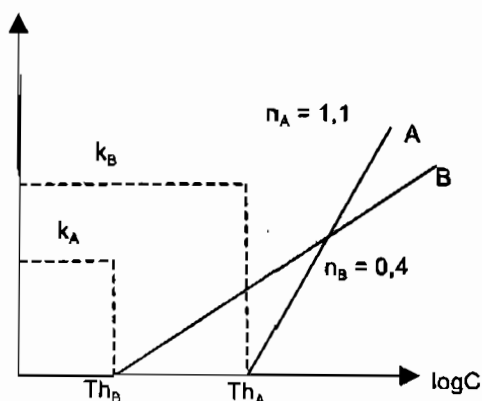
$$I = kC^n$$

$$\log I = \log k + n \log C$$

trong đó I - cường độ kích thích;

C - nồng độ kích thích;

n và k - hằng số đặc trưng cho thành phần và cấu trúc của từng chất thơm.



Hình 2.1

Đồ thị của phương trình này thể hiện trên hình 2.1. Trục đứng biểu thị cường độ tác động (kích thích) tâm sinh lý. Trục ngang biểu thị nồng độ kích thích. Th_A và Th_B là ngưỡng lý thuyết của A và B. Ngưỡng lý thuyết này là nồng độ mà ở đó đường thẳng biểu diễn cường độ kích thích cắt trục ngang và cường độ mùi bằng không, nói một cách khác ngưỡng lý thuyết là ranh giới giữa không và có tác dụng của mùi, hay là nồng độ

tối thiểu để chất mùi bắt đầu kích thích. n là độ dốc, nó biểu thị cường độ tăng rất nhanh theo nồng độ, n càng lớn cường độ càng lớn. k là hệ số chặn. Hệ số chặn biểu thị nồng độ của chất thơm mà ở đó cường độ kích thích bắt đầu thay đổi từ không đến có. Các loại chất thơm có số mũ n nằm trong khoảng 1 cho thấy rằng cường độ kích thích gia tăng cùng với tốc độ tăng hay giảm của nồng độ. Mỗi quan hệ giữa cường độ kích thích và cấu trúc phân tử chất thơm cũng được biểu thị trong các hằng số k và n đã nêu ở trên. Với các chất thơm khác nhau giá trị n thay đổi trong khoảng 0,1 đến 1 thường là 0,2 đến 0,7. k còn đặc trưng cho nồng độ ngưỡng, cho sự khác biệt từ chất thơm này đến chất thơm khác và không lớn hơn 6/10. Các thông số n và k có thể xác định bằng thực nghiệm theo phương pháp đo khứu giác. Nó thường được xác định đối với mỗi chất thơm. Và khi đó ta tính được cường độ mùi của chất thơm khi biết nồng độ qua phương trình Stevens.

Các mối quan hệ giữa cường độ mùi và nồng độ của một hỗn hợp là đặc biệt thú vị. Vì hầu hết các mùi mà chúng ta có được trong cuộc sống cụ thể hàng ngày, bao gồm các loại nước hoa, các loại mỹ phẩm, các loại mùi thực phẩm, thuốc lá, nước uống... và cả các mùi trong thiên nhiên đều là mùi của hỗn hợp nhiều chất thơm. Như thế mùi của hỗn hợp nhiều chất thơm không chỉ đơn giản là tổng các mùi của mỗi thành phần mà còn là một tổ hợp tương tác của các mùi đó. Do đó để hiểu biết mùi hỗn hợp phải còn thời gian dài để thử nghiệm và nghiên cứu.

Có điều chắc chắn mùi của hỗn hợp phụ thuộc rất nhiều yếu tố như sau: số lượng thành phần trong hỗn hợp, nồng độ của mỗi thành phần trong hỗn hợp, nồng độ hỗn hợp, cấu trúc hóa học của mỗi thành phần, quan hệ giữa các thành phần của hỗn hợp cả về mặt tính chất lẫn mặt cấu trúc ... Người ta đã sử dụng phương pháp toán học, tin học để sáng tạo mùi của hỗn hợp.

2.4. ĐÁNH GIÁ MÙI QUA TÍNH CHẤT HÓA LÝ CỦA CHẤT THƠM

2.4.1. Phân tích để phân loại nguyên liệu

Ngày nay các loại nguyên liệu chất thơm như nước hoa, tinh dầu, hay bất kỳ một chất nào thu được bằng cất hơi, cất chân không hay chiết từ nguyên liệu thực vật, hay từ một sản phẩm nước hoa cụ thể đều có thể phân tích một cách nhanh chóng về thành phần, về cấu trúc phân tử theo các phương pháp và công cụ hiện đại: GC, GC- MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{CNMR}$, MS, UV, IR ... Các số liệu phân tích này là cơ sở cho sự đánh giá chất thơm.

2.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự bay hơi

Bất kỳ một chất lỏng hay chất rắn nào cũng có sự khuếch tán phân tử của mình vào pha khí xung quanh. Sự khuếch tán này xảy ra một cách liên tục cho đến một trạng thái cân bằng. Khi đó các phân tử khuếch tán tạo nên áp suất hơi riêng phần của chất lỏng hay rắn trong môi trường xung quanh nó. Tất nhiên trong một hệ hở, áp suất riêng phần giảm dần từ bề mặt chất đến khoảng cách xa dần. Áp suất riêng phần phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất khí quyển xung quanh và bản chất của chất lỏng hay rắn.

Trong một hệ kín, ở nhiệt độ và áp suất xác định, áp suất riêng phần của một chất nguyên chất gọi là áp suất hơi bão hòa của nó. Như thế áp suất hơi bão hòa càng lớn khả năng bay hơi càng mạnh. Còn trong một hỗn hợp thì áp suất hơi bão hòa này gọi là áp suất riêng phần. Áp suất riêng phần tuân theo định luật Raoult:

$$P_i = P_i^0 x_i.$$

$P_i^0 x_i$ là áp suất hơi riêng phần của hợp chất i khi nó nguyên chất. x_i là nồng độ mol phần của chất i ở trong hỗn hợp. Như thế trong một hỗn hợp, áp suất riêng phần càng lớn thì khả năng bay hơi càng mạnh.

Đối với một hệ pha loãng (hệ thường gặp nhất) nghĩa là dung dịch của chất thơm pha trong dung môi thì sự phân bố mô tả theo phương trình Henry:

$$P_i = k_i x_i$$

k là hệ số riêng phân khí/ lỏng, nó là hằng số ở một nhiệt độ xác định đối với một chất đã cho (độ hòa tan trong dung môi).

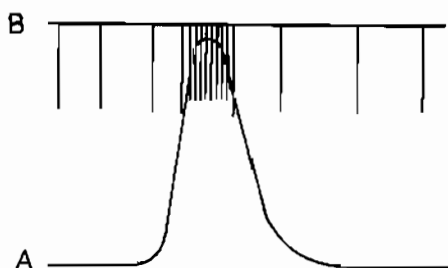
Hai định luật Raoult và Henry đúng cho hệ lý tưởng và kín. Nhưng trong thực tế các hệ đều không lý tưởng và hở, hơn thế trong hệ có sự tương tác với nhau giữa các phân tử trong cùng một hỗn hợp và giữa các chất trong mỗi pha. Nên các giá trị P_i tính được thường sai lệch chút ít so với giá trị thực tế. Trong thực tế sản xuất và cuộc sống, người ta thường chú ý nhiều đến sự phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ của sự bay hơi.

2.5. ĐÁNH GIÁ MÙI QUA TÁC DỤNG SINH LÝ

Áp dụng kỹ thuật đo sinh lý bằng điện trong nghiên cứu tiếp nhận mùi của động vật đã có vào những năm 1950, Adrian và cộng tác viên đã đưa phương pháp này vào nghiên cứu đánh giá mùi. Sự thay đổi chậm điện thế biểu thị trên cực góp điện thế xảy ra khi có sự kích thích mùi lên mô biểu bì mũi của động vật có xương sống hay lên các ăngten của côn trùng với việc sử dụng kỹ thuật đo DC, đã cho thấy mối quan hệ mùi với sinh lý (hình 2.2). DC- ghi nhịp điệu thay đổi điện thế theo sự tác động vào ô khứu giác hay các nơron trên các đầu lông tơ.

Nhiều thí nghiệm cho thấy rằng dòng điện thế phóng đại và tần số của sự thay đổi điện thế không tuyến tính với nồng độ kích thích, rất giống với sự phản xạ của cảm thụ trong chức năng chi phối tâm sinh lý. Như thế sự thể hiện sinh lý điện thế này có thể dùng để đo cường độ mùi tiếp nhận của động vật. Tất nhiên chất lượng mùi còn phụ thuộc vị trí do mà ở đó có nhiều hay ít nơron cảm nhận. Theo phương pháp này, Hulus và cộng tác viên đã nghiên cứu phản xạ sinh lý người đối với tác động của mùi. Họ nhấn mạnh rằng mỗi một cách sản xuất, mỗi một cách bào

chế chất thơm nhiều thành phần, có tần số khác nhau thì chất có tần số phóng đại lớn nhất chi phối chất lượng chất thơm.



Hình 2.2. Sơ đồ điện giải ghi nhận được từ con ếch khi nó tiếp xúc với *n*-butanol : A - DC điện thế chậm từ mô biểu bì mũi; B - DC cùng một lúc các xung điện của noron cô lập trong khoang mũi

2.6. GIÁ TRỊ MÙI

Giá trị mùi (Odour Value - OV) có thể đánh giá bằng tỷ số giữa nồng độ tác động và nồng độ ngưỡng (nồng độ tối thiểu để chất bắt đầu có tác dụng kích thích):

$$OV = \frac{C_{ac}}{C_{thr}} = \frac{\text{Nồng độ tác dụng của chất thơm}}{\text{Nồng độ ngưỡng của chất thơm}}$$

Cả C_{ac} và C_{thr} đều tính theo mol/lit trong không khí.

Số đo này biểu thị nồng độ tác dụng lớn hơn nồng độ ngưỡng bao nhiêu lần. Nó bắt đầu vào năm 1963. Người ta gọi nó dưới nhiều tên khác như "Rome Value", "Odor Unit Number" v.v. Nó là con số biểu thị cường độ và chất lượng mùi và dùng để tính toán cường độ và chất lượng mùi của hỗn hợp. Tất nhiên sự biểu thị này không phải trực tiếp với nhiều lý do mà chưa có dịp bàn luận ở đây.

Chương 3

PHÂN LOẠI HỢP CHẤT THƠM

Phân loại chất thơm và nguyên liệu chất thơm là điều tiên quyết và quan trọng đối với sự sáng tạo hương liệu cũng như sự nghiên cứu, cảm nhận và tác dụng của chất thơm. Cho đến nay có hai cách phân loại chất thơm: phân loại chất thơm theo nguồn gốc, và phân loại chất thơm theo hóa học.

3.1. PHÂN LOẠI CHẤT THƠM THEO NGUỒN GỐC

Có hai nguồn chính cung cấp chất thơm là thiên nhiên và tổng hợp.

3.1.1. Chất thơm thiên nhiên

Chất thơm thiên nhiên là chất thơm sẵn có trong thiên nhiên hay do thiên nhiên tổng hợp nên. Nó là sản phẩm thứ cấp của quá trình sống của thực vật, động vật và vi sinh vật. Nên nó thay đổi theo thời vụ, theo vùng khí hậu và lãnh thổ, cũng như thay đổi theo giống, loài, giới tính và độ trưởng thành của sinh vật. Chất thơm thiên nhiên thường rất phức tạp, là một hỗn hợp rất nhiều thành phần. Do đó mùi của chất thơm thiên nhiên là mùi của hỗn hợp, rất ít khi có mùi của một đơn chất. Vì thế để thống nhất được các cảm giác mùi và đánh giá phân loại chất thơm người ta quy ước các điểm sau đây:

1. Phát hiện, ghi nhận chất lượng và đặc tính chất thơm: cường độ, lượng khuếch tán, tính ổn định và độ bền khi tác dụng lên cơ quan khứu giác của người hay một số động vật có vú.

- 2- Các thử nghiệm về cảm nhận mùi phải thử trên thanh khứu giác (Strip) bằng giấy lọc dài 18 cm, rộng 1cm, nặng 180 g/cm² không có hồ

và chỉ tẩm một lượng chất thơm xác định, thường là một vài giọt khoảng 20 mg và tẩm lên một đầu mút của thanh ngửi, người thử nghiệm cầm đầu không có chất thơm của thanh ngửi rồi đưa đầu có chất thơm cách mũi một khoảng xác định rồi hít thở trong một buồng kín gió và ghi các cảm nhận mùi.

Tùy theo yêu cầu thử nghiệm mà người ta sử dụng phương pháp này một cách thích hợp. Ví dụ, để đánh giá cường độ, độ khuếch tán chất thơm người ta chỉ dùng một người thử nghiệm, cho lên thanh ngửi một lượng chất thơm xác định rồi theo dõi khoảng cách giữa mũi và đầu thanh ngửi, khi có cảm nhận mùi đầu tiên. Để khảo sát sự ưa chuộng thì người ta lấy ý kiến số đông người sau lần ngửi đầu tiên. Để có ý kiến chính xác người ta ngửi ba lần, thời gian lần nọ cách lần kia đủ để người thử nghiệm quên được ấn tượng cũ. Ngày nay việc đo cường độ và độ khuếch tán chất thơm, người ta dùng máy ngửi (Olfactometer).

3. Cuộc thử nghiệm với người thường tiến hành vào buổi sáng, sau lúc vệ sinh cá nhân.

Các thử nghiệm viên phải tập trung cao độ cho việc cảm nhận mùi. Phải để thanh ngửi sao cho các phân tử chất thơm đi vào mũi (ô khứu giác) mà không đi ra ngoài mũi.

Với các quy định trên người ta phân loại chất thơm thiên nhiên thành 15 nhóm theo các mùi đặc trưng của thực vật và động vật. Sau đây là một số đơn thành phần trong các nhóm.

Nhóm 1: Mùi chanh

I. 8 giờ 00 phút sáng	Độ loãng (%)
Tinh dầu vỏ chanh (Italia)	10
Tinh dầu vỏ cam	10
Dịch cốt cam	10
Tinh dầu cam	10
Tinh dầu vỏ quýt	10

II. 11 giờ 00 phút sáng

Tinh dầu chanh	10
Decanal	0- 1
Metyl anthranilat	1
Metyl N-metylanthranilat	1
Limonen	10
Dipenten (racemic)	10

Nhóm 2: Mùi hoa hồng**I. 7 giờ 30 phút sáng****Độ loãng (%)**

Dầu hoa hồng Bungari	10
Dầu hoa hồng Maroc	10
Dịch tuyệt đối hoa hồng	10
Dịch tuyệt đối hoa hồng Maroc	10
Dầu gerani Bourbon	10
Dầu gerani Maroc	10
Dầu dừa	10

II. 8 giờ 30 phút sáng

Geraniol (dầu xitronella thiên nhiên chiết)	10
Geranyl axetat (dầu xitronella thiên nhiên chiết)	10
Geranyl propionat (dầu xitronella thiên nhiên chiết)	10
L - Xitronellol	10
D - Xitronellol	10
Xitronellyl axetat	10
Xitronellal	10
Rhodinol	10
Rhodinyl axetat	10

Nerol	10
-------	----

Neryl axetat	10
--------------	----

Lúc đầu ngửi mũi 5 loại ancol để phân biệt sự khác nhau mùi của chúng. Sau đó ngửi các este tương ứng.

Nhóm 3: Mùi cam

I. 8 giờ 30 phút sáng	Độ loãng (%)
-----------------------	--------------

Nước cam	
----------	--

Neroli dầu (Bigarade)	10
-----------------------	----

Dịch tuyệt đối hoa cam	10
------------------------	----

Dịch tuyệt đối hoa cam chiết từ nước hoa cam	10
--	----

Dịch tuyệt đối của nước Brocit	1
--------------------------------	---

Dầu petitgrain (Italia)	10
-------------------------	----

Dầu petitgrain (Paraguay)	10
---------------------------	----

Dầu petitgrain vùng Citronnier (Italia)	10
---	----

II. 10 giờ 00 phút sáng	
-------------------------	--

Ancol phenyl etylic	10
---------------------	----

Linalool tổng hợp	10
-------------------	----

Nerol	10
-------	----

Nerolidol	10
-----------	----

β - Naphthyl metyl xeton	1
--------------------------------	---

β - Naphthyl etyl ete	1
-----------------------------	---

β - Naphthyl methyl ete (Yara - Yara)	1
---	---

Nhóm 4: Mùi nhài

8 giờ 30 phút sáng	Độ loãng (%)
--------------------	--------------

Jasmin cô đặc (Ấn Độ)	2
-----------------------	---

Jasmon cô đặc (Hi Lạp)	2
------------------------	---

Jasmon tuyệt đối (Ấn Độ)	1 - 2
Jasmon tuyệt đối (Hi Lạp)	1-2
Ylang - Ylang cô đặc	10
Ylang - Ylang dầu chiết	10
8 giờ 30 phút sáng	Độ loãng (%)
Linalool (tổng hợp)	10
Linalyl axetat (tổng hợp)	10
Benzyl axetat (tổng hợp)	10
Benzyl propionat	10
Benzyl format	10

Nhóm 5: Mùi hoa violet

I. 8 giờ 00 phút sáng	Độ loãng (%)
Orris cô đặc (Florence)	6- 5
Dịch tuyệt đối Orris	1
Nhựa Orris	10
α -Iron	1
II. 9 giờ 30 phút sáng	Độ loãng (%)
Hỗn hợp methyl ionon	10
Raldein 100% (Givaudan)	10
γ - Metyl ionon	10
δ - Raldein (Givaudan)	10
Isoraldein	10

Nhóm 6: Mùi hồi

I. 8 giờ 00 phút sáng	Độ loãng (%)
Dầu hồi sao	10
Anethol	10
<i>p</i> - Metoxyaxetophenon	10

Ancol anisylic	10
Aldehyt anisylic chiết từ anadol	10
Aldehyt anisylic chiết từ cresol	10
Anisyl axetat	10

II. 10 giờ 00 phút sáng	Độ loãng (%)
Dầu Thuja	10
Dầu cúc vàng	10
β - Thuyon	10
Dầu bạc hà	10
Dầu Armoise	10
Dầu thì là (loại ngọt)	10
Dầu thì là (loại tốt nhất)	10
Eucalyptol	10
Camphor	10

Nhóm 7: Mùi thơm theo thời gian

Ngày thứ nhất

9 giờ 00 phút sáng	Độ loãng (%)
Dầu thông lá nhọn	10
Dầu thông Pinus	10
Dầu thông	10
Borneol	10
Isoborneol	10
Bornyl axetat	10
Isobornyl axetat	10
Camphor	10

Ngày thứ hai

9 giờ 00 phút sáng

Dầu lá ngò tây	10
Dầu hạt cần tây	10
Dầu hạt cà rốt	10
Dầu hạt bạch chỉ	10
Dầu rễ bạch chỉ	10
Dầu hạt hồ phách	10
Ambrettolit	0-1

Nhóm 8: Mùi cỏ

I. 8 giờ 00 phút sáng

Độ loãng (%)

Dịch tuyệt đối cây dạ hương lan	1
Dầu Galbanum	1
Ancol phenyletylic	10
Phenylethyl axetat	10
Benzyl axetat	10
Ancol xinnamyl	10
Xinnamyl axetat	10
Ancol phenylpropylic	10
p - Ancol methylpheyletylic	10
Andehyt phenylaxetic	10
Phenylaxetandehyt dimetylaxetal	1
Diphenyl oxyt	1
Diphenylmetan	1
Bromostyren	1

II. 9 giờ 30 phút sáng		Độ loãng (%)
Dịch tuyệt đối là hoa tím		1
Metyl heptinecacbonat		1
Metyl octinecacbonat		1
2, 6 - Nonadienal		0.1
2,6 -Nonadienol		0.1
Nopyl axetate		10
Xyciamen andehyt		10
	Dimethyl axetal	10
Xyclamen andehyt	Diethyl axetat	10

Nhóm 9: Mùi quế rữ

I. 8 giờ 00 phút sáng		Độ loãng (%)
Dầu nụ đinh hương		10
Engenol		10
Isoeugenol		10
Axetyl eugenol		10
Axetyl isoeugenol		10
Metyl eugenol		10
Metyl isoeugenol		10
Benzyl eugenol		10
Benzyl isoeugenol		10
II. 10 giờ 30 phút sáng		
Dầu bạch đậu khấu		10
Dầu vỏ cây cascari		10
Terpenyl axetat		10

Eucalyptol	10
Dầu cỏ xạ hương	10
Tymol	10
Carvacrol	10
Dầu hạt nhục đậu khấu	10
Dầu macis	10
Dầu cây kinh giới	10

Nhóm 10: Mùi gỗ

I. 7 giờ 30 phút sáng	Độ loãng(%)
Dầu gỗ bách hương	10
Dầu gỗ bách hương vùng Atlas	10
Cedrol	10
Cedryl axetat	10
Metyl cedryl ete	10
II. 8 giờ 00 phút sáng	
Dầu trắc bách diệp	10
Dầu hương bài Bourbon	10
Dầu hương bài Indônêxia	10
Dầu hương bài Haiti	10
Vetiverol	10
Vetiveryl axetat	10

Nhóm 11: Mùi thuốc lá

I. 7 giờ 30 phút sáng	Độ loãng (%)
Cận chiết thuốc lá Virginia	20
Cận chiết thuốc lá Maryland	20

Cận chiết thuốc lá Burley	20
Cận chiết sáp mỡ cá voi	(mức 20g/l)

II. 11 giờ 15 phút sáng

Eugenol	10
Mật ong trắng của Lait	1
Axit phenylaxetic	1
Metylquinolin	1
Isobutylquinolin	1
Vetiveryl axetat	10

Nhóm 12: Mùi hoa quả

I. 8 giờ 00 phút sáng

Độ loãng (%)

Vanillin	1
Coumarin	10
Heliotropin	10

II. 8 giờ 30 phút sáng

Isoamyl axetat	10
Benzyl axetat	10
Benzyl propionat	10
Dimethylbenzylcarbinyl axetat	10
cis-3- Hexenyl lactat	10
Phenyletyl isobutytrat	10
Benzyl isobutytrat	10
Amyl isovalerat	10
Benzyl isovalerat	10

III. 10 giờ 45 phút sáng

Allyl ionon	1
Etyl metylphenylglycidat	1

(Andehyd C -16)	1
Metyl methylphenylglyxidat	1
ρ - Hydroxyphenylbutanon	0,1
γ - Nonalacton (= Prunolid)	1
γ - Undecalacton (lacton đào)	1

Nhóm 13: Mùi nhựa

I. 8 giờ 00 phút sáng	Độ loãng (%)
Cặn chiết đậu Vanilla	15
Vanillin	1
Ethyl vanillin	1
Cặn chiết đậu Tonka	25
Coumarin	5
Heliotropin	10
(10 phút mở nắp)	

II. 9 giờ 00 phút sáng	
Axit benzoic	10
Benzyl benzoat	10
Linalyl benzoat	10
Metyl benzoat	10
Etyl benzoat	10

Nhóm 14: Mùi động vật

I. 7 giờ 30 phút sáng	Độ loãng (%)
Cặn chiết xạ hương	(30g/l)
Skatol	1
Indol	1
Civeton	1
Axit phenylaxetic	1

II. 8 giờ 00 phút sáng

Cận chiết musk thiên nhiên	(20g/l)
Muscon	1
Exalton	1
Exaltolit	1
Musk xeton	1

Nhóm 15: Mùi da

I. 8 giờ 00 phút sáng

	Độ loãng (%)
Raldeine Delta	10
α - Iron	1
Nhựa Orris	10
<i>p-tert</i> -Butylxyclohexyl axetat	10

II. 10 giờ 45 phút sáng

Cận chiết xạ hương	(mức: 30g/l)
Cận chiết hạt xạ hương	(mức: 20g/l)
Dầu costus	1
Ancol 3-phenyloropylic	10
Andehyt 3-phenylpropylic	10

Cũng theo quy định trên nhưng Cerbelaud phân loại mùi thiên nhiên một cách chi tiết trong 45 nhóm chính. Trong mỗi nhóm lại phân thành mùi chủ đạo, mùi hỗ trợ và mùi điều hòa, chất định hương, chất phản mùi ... giữa các nhóm chính lại có nhóm chuyển tiếp. Cách phân loại chi tiết này giúp ích rất lớn cho các nghệ nhân pha chế mùi.

Bảng 3.1 tóm lược việc phân loại các mùi hương cùng một thang hương hoặc kế cận (đậm dần) và những bước chuyển tiếp giữa các nhóm khác nhau.

Bảng 3.1. Phân loại các mùi hương (theoCerbelaud)

1- Hương hoa nhài Jasmon phối hợp với benzyl axetat - linalyl axetat - linalol - metyl anthranilat - nerol - ancol phenyletylic - geraniol - indol 2. Hương hoa cam Linalol - metylantranilat - ancol phenyletylic nerol jasmon 3. Hương huệ và thủy tiên Trung gian giữa nhóm 1 và 2 metyl anthranilat - linalol - paracresol axetat v.v. Mùi hương chưa được xác định rõ của farnesol, terpineol, các dẫn xuất jasmon. Rất gần với nhóm 3 và có 3 nhóm dưới đây (4, 5, 6) 4. Hương lilas Terpineol và farnesol 5. Hương hoa đoan (Tilia) Farnesol và một số chất chưa rõ 6. Hương mật ong Hoạt chất không rõ, có thể là axit phenylaxetic và dimetyl hydroquinon 7- Hương hoa hồng thật Geraniol-rhodinol xitronelol-nerol - linalol- ancol phenyletylic - các este khác của rhodiny, xitronelyl,	geranyl ... 8. Hương hoa hồng - cỏ tươi Cũng có thành phần như nhóm 7, nhưng mùi hương tươi mát hơn do chất chủ đạo geraniol hay geranyl axetat, hoặc các este khác của geraniol 9. Hương hoa mộc lê Trung gian giữa nhóm 8 và nhóm 10 Geraneol và hương violet, biris 10. Hương violet-lá đơn (biris) Iron - cuminal và một hay nhiều dẫn xuất không xác định được có mùi hương ionon 11. Hương mimosa Thành phần không xác định được giống như ionon và iron phối hợp với metyl salixylat và cuminal 12. Hương citral - cỏ roi ngựa Citral với tỷ lệ cao từ 20-70%, đơn độc hoặc phối hợp với citronellal (5 đến 35%) phân nhóm của nhóm 13 có limonen phối hợp với một liều nhỏ citral... là trung gian giữa nhóm 12 và nhóm 13
---	---

13. Hương vỏ quả hoặc lá họ cam quýt

a. Hương vỏ quả hay lá cây họ cam quýt có limonen phối hợp với một liều nhỏ citral (2-6%) và đôi khi methyl anthranilat

b. Mùi hương của vỏ quả hay lá của họ cam quýt có linalyl axetat làm chủ đạo

c. Mùi hương của ngọn hoa họ hoa môi có linalyl axetat phối hợp với linalol và nerol hay là geraniol và methyl umbelliferon

14. Hương quế

Andehyt cinnamic

15. Hương hoa cẩm chướng

(đỉnh hương, cẩm chướng, nhục đậu khấu)

Eugenol-isoeugenol-safrol-methyl eugenol

16. Hương vani và nhựa thơm mùi vani

Vanilin - heliotropin, các nhựa hương

17. Hương hồi

(anethol - fenon - safrol estragol)

Mùi hương của một vài loại thuộc họ hoa tán:

Trong nhóm 17 bao gồm 8 họ thực vật khác với họ Hoa tán có mùi hương anis

18. Hương một số cây họ hoa tán có cuminal, linalol và pinen

19. Hương một số cây họ hoa tán có carvon và limonen

20. Hương một số cây Họ Hoa tán có apiol phối hợp với pinen và đôi khi với crithmen và paraxymen

21. Hương một số cây họ hoa tán có phelandren và pinen

22. Hương một số cây thuộc họ bách xù và họ hồ tiêu

Trung gian giữa nhóm 21 và nhóm 22 có juniperus communis tạo thành một chuyển tiếp không nhận ra được giữa hai nhóm 22 và 23: phelandren - cadinen và pinen

Chú ý: Từ nhóm 22 mùi hương trở nên linh động hơn, rõ hơn, thường có mùi long não hay những mùi hương thường chồng lên nhau, ngửi thấy ngái mạnh, có mùi hơi động vật

23. Hương nhựa thông - lãnh sam

Pinen quay phải, pinen quay trái - limonen- bornyl axetat - geranyl axetat

24. Hương họ hoa môi có thymol, xymentol và carvacrol

25. Hương họ hoa môi có mentol đơn độc hoặc phối hợp với pulegon

26. Hương xineol hay eucalyptol (ngải, bạch đàn, cây trà)

Mùi hương trung gian giữa nhóm 25 và nhóm 27: xineol hay eucalyptol phối hợp với α -pinen và β -pinen, phelandren và aromandren

27. Hương long não và borneol

Long não quay phải và quay trái Nhật Bản phối hợp với cineol, eugenol, pinen, phelandren và borneol quay phải, quay trái,

28. Hương cửu lý hương

Có metylnonylxeton đơn độc hoặc phối hợp với methyl-heptylceton

29. Hương ngải đắng và trắc bách diệp

Thuyon hay absintol hay tanaxeton phối hợp với xineol và carvon

30. Hương cỏ khô

Coumarin, hiếm hơn methyl ombelliferon - andehyt perillic

31. Hương lá xanh tươi (nhất là rêu, dương xỉ, tảo, địa y)

Những loại địa y là trung gian giữa nhóm 30 và 32

Carvacrol - methyl everniat, các dẫn xuất có ionon và iron, axetophenon

- coumarin - linalol

32. Hương nấm

33. Hương cây châu thụ và râu dê du

Metyl salixylat và andehyt salixylic

34. Hương xyanic và hạnh nhân

Axit xyanhydric đơn độc hoặc phối hợp với benzandehyt

35. Hương thông bá hương, bạch đàn hương và hương bài
Santalol - cedrol - vetiverol hay là vetivenon

36. Hương hoắc hương

Patchouxiol - eugenol andehyt cumiric

37. Hương opopanax

Bisabolen

38. Hương phong lan và cỏ ba lá

Mùi hương hoàn toàn quy ước - Amyl salixylat - isobutyl salixylat. Indol phối hợp với hương hoa nhài đối với các loại phong lan

39. Hương của những cây có tinh dầu chứa sulfua (tỏi, hành, mù tạt)

Bisulfua và isosulfoxyanua của allyl, butyl, phenyletyl, benzyl) 40. Mùi long diên hương Long diên hương xám - ladanon 41. Mùi xạ hương có muscon Là nhóm trung gian giữa nhóm 40 và 42 42. Hương scatol và xạ cây hương Indol - scatol - xiveton (hay là xycloheptadecanon)	43. Hương các loại quả 44. Mùi hương sinh ra do tác động trực tiếp của nhiệt a. Mùi hắc ín b. Mùi caramen c. Mùi các hạt rang cháy 45. Sản phẩm không có mùi hương hoặc mùi hương yếu dùng làm dung môi, chất dẫn
--	--

3.1.2. Các chất thơm tổng hợp

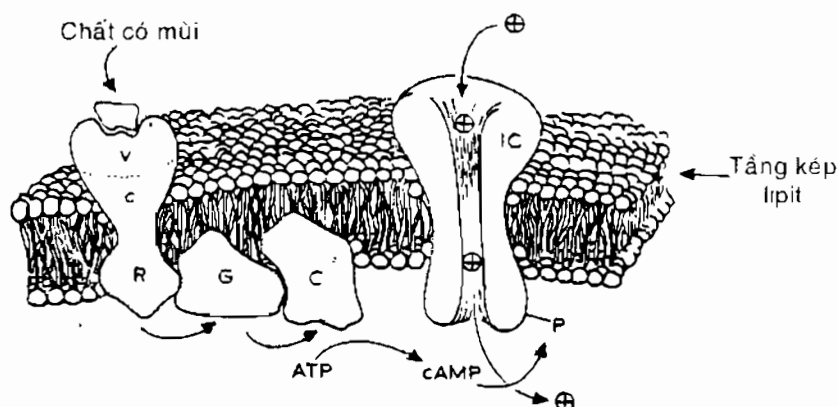
Các chất có mùi không có trong thiên nhiên mà do con người tổng hợp gọi là chất thơm tổng hợp.

Người ta bắt chước mùi của thiên nhiên. Sau khi phân tích chi tiết thành phần hóa học hàm lượng các chất, người ta pha chế các thành phần và chất gần như mùi thiên nhiên được một mùi gọi là mùi tổng hợp (hay mùi bắt chước). Sau đó người ta thay đổi thành phần làm cho mùi thu được không những gần giống mùi thiên nhiên mà còn có sắc thái riêng, hấp dẫn quyến rũ và được nhiều người ái mộ. Loại mùi kiểu này rất phong phú về thành phần, về chủng loại và mang tính hiện đại.

3.2. PHÂN LOẠI CHẤT THƠM THEO HÓA HỌC

Để có tín hiệu mùi, yếu tố tiên quyết là chất thơm (ligand mùi) tiếp cận được với phân tử hoạt tính của thụ quan, vì lông tơ thụ quan được bao phủ bởi một lớp chất nhờn nên ligand mùi phải tan vào chất nhờn rồi mới tiếp xúc được với phân tử hoạt tính của thụ quan kích thích và tác động lên thụ quan tạo nên tín hiệu mùi. Như thế có thể nói quá trình tạo

nên mùi bao gồm hai giai đoạn. Giai đoạn đầu ligand mùi tan vào chất nhờn, phủ lên màng neuron của lông tơ khứu giác (lông tơ thụ quan), giai đoạn tiếp theo là ligand mùi bị hấp phụ, và tiếp cận, kích thích, tác động lên màng neuron khứu giác và tạo nên tín hiệu mùi, tín hiệu mùi được dây thần kinh truyền dẫn về thần kinh trung ương. Quá trình tạo và truyền tín hiệu mùi được mô tả trên hình 3.1.



Hình 3.1. Mô hình hoạt động của sự tương tác của chất mùi và sự truyền tín hiệu ở màng khứu giác

Người ta xác nhận rằng quá trình khứu giác giữa ligand mùi và các phân tử hoạt động thụ quan là *quá trình lưỡng phân tử*. Điều đầu tiên và quan trọng nhất trong quá trình kích thích phân tử này là tạo được liên kết của phân tử ligand mùi với các phân tử của màng bao receptor protein (R), đó chính là allosteric enzym, gồm hai phần: phần thay đổi (v) và phần không thay đổi (c), các liên kết không hóa trị dẫn đến *một phức thuận nghịch*, sự hoạt động của protein ATP liên kết (G) và một khe co giãn của các phản ứng coenzym, CAMP hoạt động của adenylat cyclaza

gây nên sự phosphoryl hóa protein Kinase (p), tạo nên một sự thay đổi trong kênh ion protein (IC) và của ion. Kết quả là màng neuron bị khử cực và tín hiệu thoát ra được truyền về hệ thần kinh trung ương.

Hình ảnh sinh hóa này của cơ quan khứu giác cho thấy sự cảm nhận mùi được nhiều hay ít, cao hay thấp, phụ thuộc rất lớn vào độ nhạy, tính đặc hiệu của cơ quan khứu giác. Rõ ràng trong cả hai giai đoạn của quá trình khứu giác đều có sự tương tác giữa phân tử ligand mùi và phân tử chất nền (bao gồm phân tử chất nhầy, phân tử hoạt động neuron receptor) mà sự tương tác này lại phụ thuộc rất nhiều vào cấu trúc phân tử của chất nền. Cấu trúc phân tử của chất nền như chúng ta biết đó là các protein, protein đặc hiệu, lipid, phospholipid, enzym. Nói chung, đó là một môi trường kém phân cực, kỵ nước. Tất nhiên mức độ phân cực cũng như kỵ nước của môi trường khứu giác phụ thuộc vào vật chủ.

Quy luật chung của sự hòa tan cho thấy môi trường của khứu giác đòi hỏi một sự đáp ứng phù hợp cao về cấu trúc phân tử, về độ phân cực, tính kỵ nước cũng như cấu hình, cấu dạng của phân tử ligand mùi có như thế phân tử chất thơm mới có thể biểu lộ được đặc tính mùi của mình. Do đó trước khi phân loại chất thơm theo hóa học chúng ta xem xét các tính chất cần có của chất thơm.

3.2.1. Phân tử lượng và mùi

Sự hoạt động cảm nhận mùi của cơ quan khứu giác người chỉ tiếp nhận phân tử chất thơm ở trạng thái hơi. Do đó các chất lỏng, rắn có bay hơi được mới có thể có mùi. Sự bay hơi phụ thuộc rất nhiều yếu tố, nhưng quan trọng hơn cả là phân tử lượng. Có nhiều công trình nghiên cứu vấn đề này và đi đến kết luận: giới hạn cao của phân tử lượng chất thơm vào khoảng 400đvC.

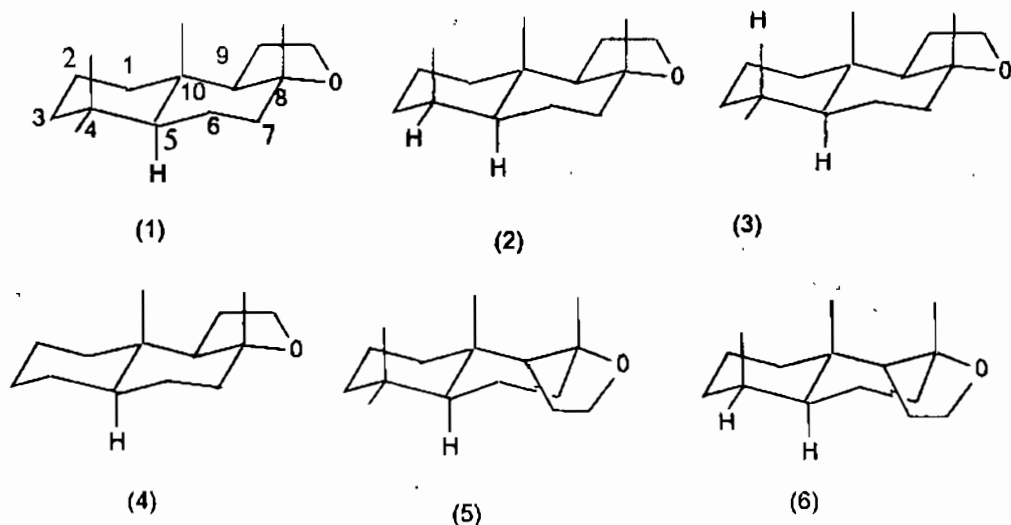
3.2.2. Tính ưa chất béo

Môi trường sinh lý của chemoreceptor của cơ quan khứu giác được bao phủ một lớp chất nhầy mà thành phần chính là lipid, phospholipid, protein đặc hiệu và enzym. Chúng là chất ưa chất béo, kỵ

nước, nên chúng đòi hỏi đối tác của mình cũng phải có những tính chất tương hợp nghĩa là có tính ưa chất béo và kỵ nước. Do đó đặc tính ưa chất béo là đặc tính hàng đầu của chất mùi. Nó quyết định cho giai đoạn đầu của quá trình khứu giác tạo ra mùi và truyền tín hiệu mùi.

Tính ưa chất béo được đặc trưng bằng liên kết kỵ nước, độ phân cực và lập thể an ngữ không gian. Điều này được minh chứng khi nghiên cứu các chất mùi dãy ambergris. Ví dụ, khi thay thế nhóm methyl ở gemdimethyl của ambrox 1 bằng nguyên tử hydro thì chất lượng mùi giảm đi một cách nhanh chóng. Ngược lại các hợp chất ambergris 1, 2, 5, 6 làm cho hoạt tính của sensor mạnh nhất. Điều đó được giải thích bằng sự kết hợp một dãy các tích tụ đóng góp của 3 nhóm methyl axial ở các vị trí 4, 8 và 10 (bảng 3.2). Trong lúc đó các ambergris 3, 4 không có tính thơm.

Bảng 3.2. Các dẫn xuất no của ambrox

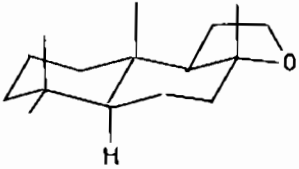
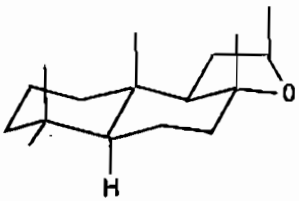
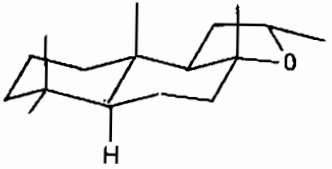
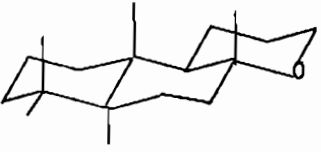
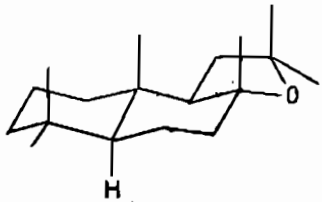
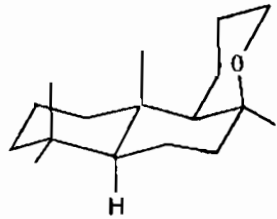


3.2.3. Tính chất ưa nước

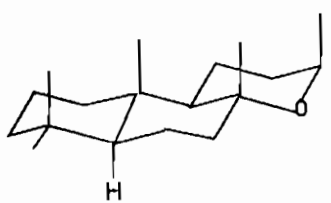
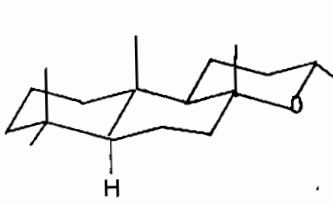
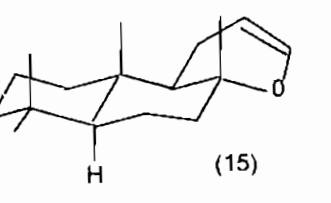
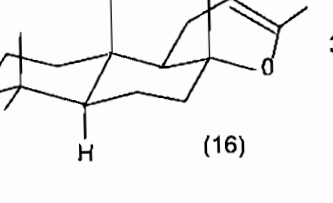
Ái lực của một chất đối với nước thể hiện ở sự tương tác của nó với nước và đặc biệt là liên kết hydro. Yếu tố điện tử và lập thể đóng vai trò quan trọng trong tương tác phân cực của hợp chất thơm với nước hoặc

một thực thể nào đó trong hệ thống receptor. Trong nghiên cứu các hợp chất ambergris có hoạt tính thơm và không có hoạt tính thơm người ta đi đến kết luận về lập thể của sự tiếm cận của nguyên tử oxy bằng cách đo diện tích tiếm cận được chỉ ra trong bảng 3.3.

Bảng 3.3. Diện tích bề mặt của các ete ambro 6, ambro oxyt và các chất tương tự

Có mùi	Không mùi
 (7)	
 (8)	
 (10)	
 (11)	
	 (9)
	 (12)

Tiếp bảng 3.3

 (13) 7,2 Å²	 (14) 2,9 Å²
 (15) 9,3 Å²	 (16) 3,4 Å²

Cân bằng giữa đặc tính chất béo và ưa nước là dấu hiệu của đặc tính phân tử và được xác định bởi $\log P$ (*n*-octanol/nước). Nhưng hệ số *n*-octanol-nước này liên kết chặt chẽ với sự chuyển đổi pheromen hơn là với các vị trí tiếp nhận khứu giác. Mặc dù vậy một số số liệu $\log P$ vẫn liên quan với số liệu ngưỡng trong thử nghiệm mùi. Nó có thể giúp cho sự phát hiện các chất mùi.

3.3.3. Phân loại chất thơm theo hóa học

Tất cả đặc tính nêu ở trên gắn liền với thành phần hóa học, cấu tạo phân tử của chất thơm. Nên việc phân loại chất thơm trước hết dựa vào thành phần hoá học và cấu trúc phân tử của chất thơm.

3.3.3.1. Phân loại chất thơm theo nhóm chức

Các nhóm chức có đặc tính làm chất thơm tương tác thuận lợi với hoạt động của thụ quan gọi là *nhóm mang mùi* (osmophore). Ví dụ, nhóm cacbonyl, hydroxyl, thiol, amin, lacton, este, etc...

Ví dụ, etyl butyrat có mùi dứa, isoamyl axetat có mùi chuối, γ -nonalacton có mùi dứa, γ -undecalacton có mùi đào, 2-axyl pyrrolin có

mùi nếp, metyl antranilat có mùi hoa bưởi ... Các chất có mang mùi như vậy rất phổ biến trong thiên nhiên.

3.3.3.2. Phân loại chất thơm theo lớp chất

Người ta còn phân loại chất thơm theo lớp chất như terpen, steroid, ambergris, musk, ... Các lớp chất này không những có khung cacbon riêng, có đặc điểm cấu hình, cấu dạng riêng mà còn chứa các nhóm mang mùi.

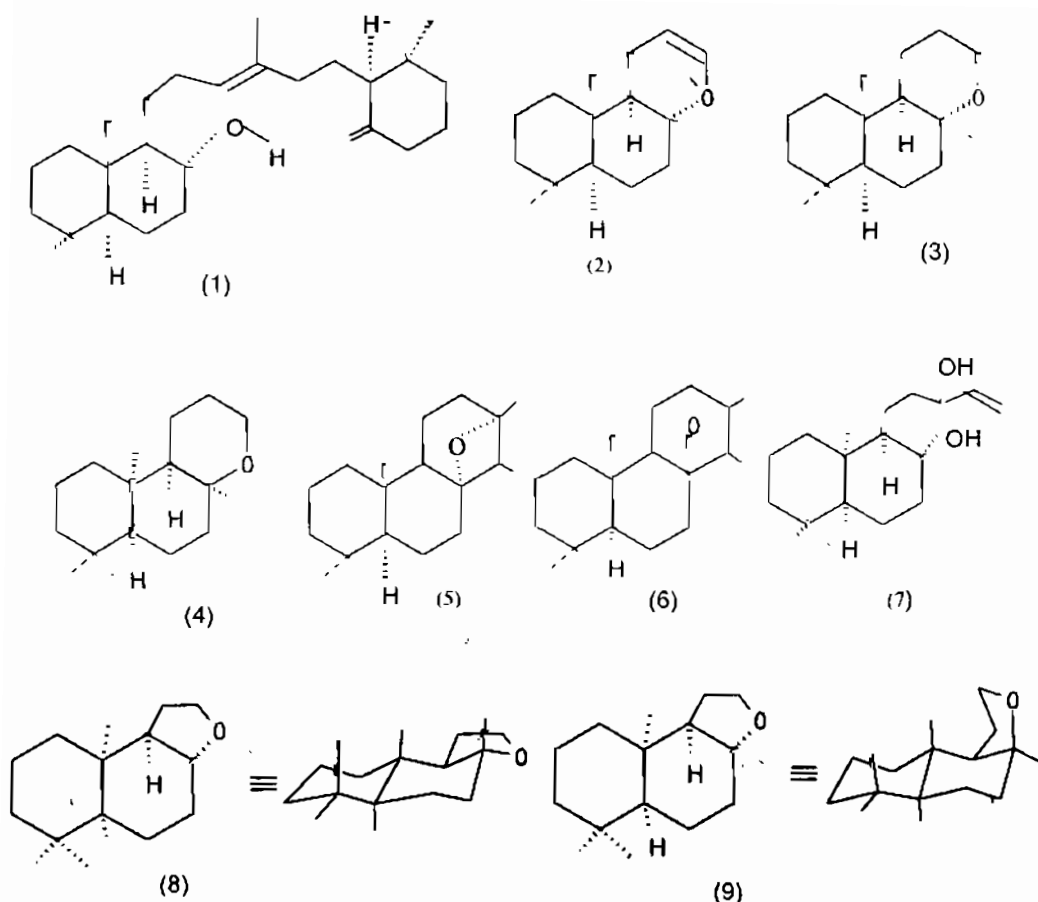
Chương 4

MỐI LIÊN HỆ GIỮA CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ HOẠT TÍNH MÙI

Mối quan hệ giữa cấu trúc phân tử và hoạt tính mùi (Structure Activity Relationship – SAR) là vấn đề lý thú, được nhiều nhà khoa học quan tâm. Giải quyết được vấn đề này giúp cho việc tổng hợp và sáng tạo ra nhiều chất thơm mới có những tính năng như ý muốn. Đó là ước vọng tốt đẹp của các nhà hương liệu hay các nghệ nhân bào chế hương liệu. Sau đây là những vấn đề chính trong mối quan hệ này.

4.1. SỰ LỰA CHỌN LẬP THỂ ĐỐI QUANG

Sự lựa chọn trong các đồng phân đối quang (enantioselectivity) của nhóm chất thơm kiểu ambergis 1, 2, 3, 4 được nghiên cứu để mở rộng hiểu biết về mùi. Kết quả cho thấy chỉ có C₁₈ axetal (5) và ete vòng (3) mới có mùi giống mùi ambergis. Trong khi đó các đồng phân đối quang của nó ent - 9 và ent - 3 cũng có mùi, nhưng kém xa mùi ambergis. Ngược lại các hợp chất 4 và 6 đều là hợp chất không mùi thì đồng phân đối quang của nó ent - 4 và ent-10 biểu thị mùi nhưng không giống mùi ambergis. Những cặp đối quang không có hoạt tính như vậy là những ví dụ được ghi nhận đầu tiên cho tính phức tạp đặc biệt của các đối quang trong nhận thức mùi. Các đồng phân đối quang của hợp chất 8 chỉ khác chút ít so với mùi cơ sở về cả số lượng lẫn chất lượng ví dụ dẫn xuất ent - 6 có giá trị ngưỡng cao hơn (2, 4) trong khi đó (8) là 2,2 (đo trong nước).



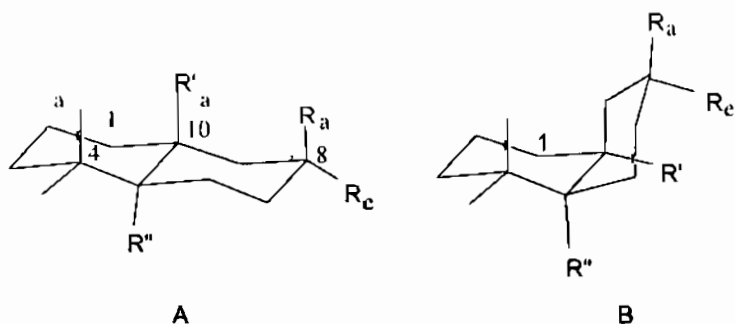
Hình 4.1.

Những sự khác nhau về hiểu biết mùi của các cặp đối quang làm sáng rõ thêm nhiều cặp khác và nó là cơ sở không chỉ cho hiểu biết cấu trúc không gian ba chiều mà còn mang lại những hiểu biết về sự hưng phấn tự nhiên của hệ thống thụ quan của con người và tương tác của nó với chất thơm hay với những hợp chất sinh học khác.

4.2. SỰ LỰA CHỌN LẬP THỂ KHÔNG ĐỐI QUANG

Sự đáp ứng mùi là một chức năng của sự lựa chọn lập thể không đối quang (diastereoselectivity) của chất nền, đặc biệt đối với nhiều chất

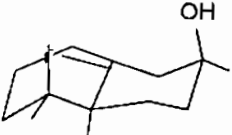
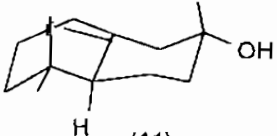
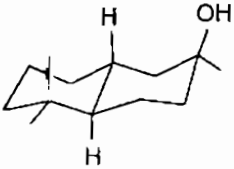
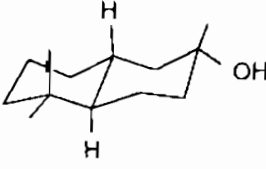
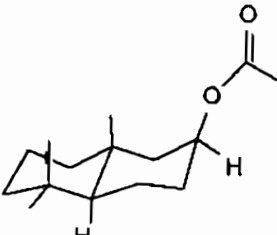
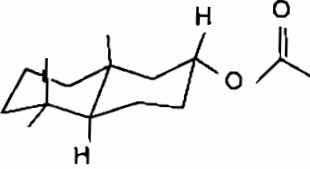
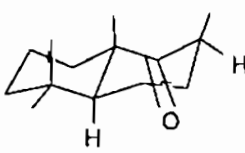
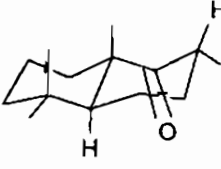
thuộc dãy ambergris đã được nghiên cứu. Sự khác biệt về cấu trúc của các đồng phân không đối quang gắn liền với cấu hình không gian ba chiều của chúng, ảnh hưởng đến tất cả các thông số hóa - lý của chúng, kết quả của tác động của mỗi đồng phân là kết hợp tất cả các yếu tố đó, mà chúng là kỹ xảo hóa học trong thời gian tương tác của chúng với thụ quan. Một số các hợp chất có cấu trúc thay đổi đôi chút của các hợp chất 3, 6 và 9 tạo ra thông tin về mối liên hệ giữa hoạt tính nhạy cảm và khả năng tương tác với hệ tiếp nhận phức tạp. Tính đặc thù của đồng phân không đối quang của các chất thơm dạng ambergris đã được chi tiết hóa và tóm tắt trong *quy tắc triaxal* của sự cảm nhận mùi mà kiểu phân tử được chỉ ra trong hình 4.2.



Hình 4.2. Quy tắc triaxal của cảm nhận mùi: sơ đồ biểu thị mối liên hệ giữa hệ thống vòng decalin và ambergris

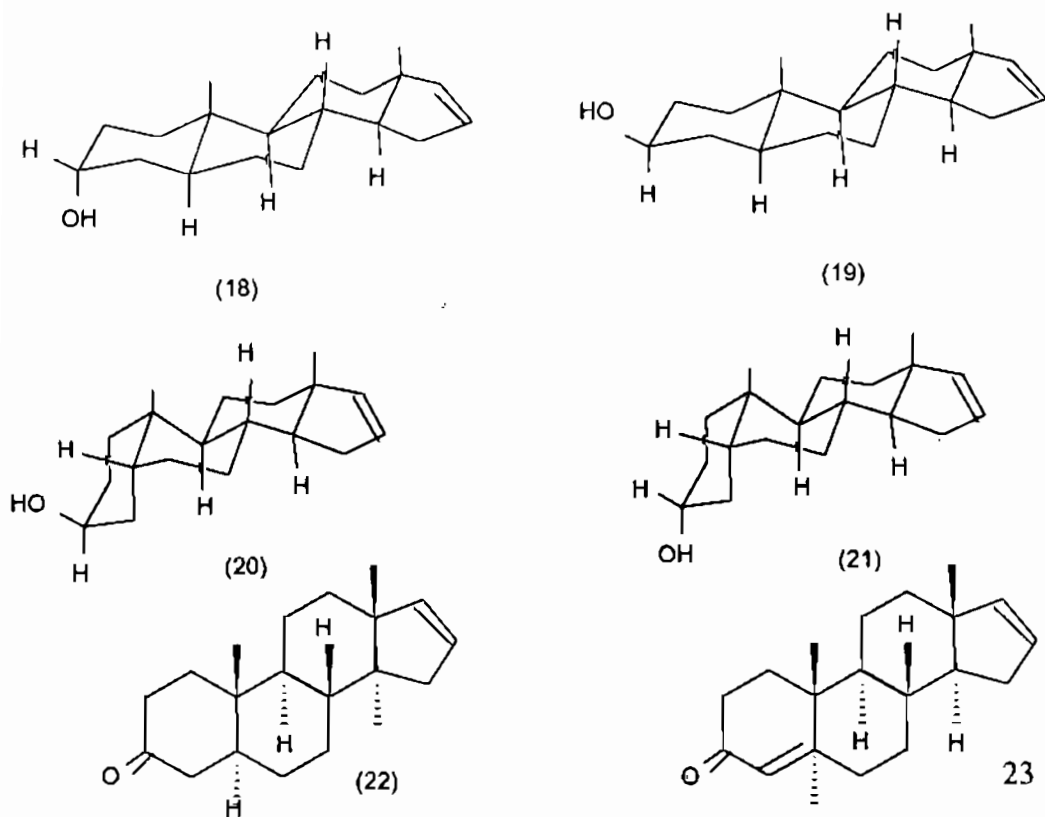
Mùi của lớp chất này xuất hiện gắn liền với khung *trans - decalin*. Dấu hiệu đa bội của tương tác giữa phân tử đa bội và vị trí receptor phức tạp dường như được kết hợp với sự định hướng axial của các nhóm thế R' , R'' và R_a . Ở đó nhóm chứa có oxy có thể gắn ở một trong các vị trí R' , R'' , R_a hay R_e như đã chỉ ra ở model A. Mùi ambergris biến mất trong các đồng phân lập thể DIA có hệ thống vòng decalin dạng cis như chỉ ra model B. Các chất trong bảng 4.3 là ví dụ cho mối liên hệ mùi và sự lựa chọn cấu hình DIA.

Bảng 4.3. Các chất thơm Ambergris tương tự và các đồng phân DIA của chúng

Hoạt động	Không hoạt động
 (10)	 (11)
 (12)	 (13)
 (14)	 (15)
 (16)	 (17)

Cần lưu ý rằng các thông số phụ thuộc cấu trúc phân tử chất thơm gắn liền với các đặc tính điện tử, ưa nước và kỵ nước của chúng.

Khi nghiên cứu các hợp chất steroid có mùi, người ta thấy quy tắc triaxial và hóa lập thể của hai vòng dính kết A/B có ý nghĩa quyết định hoạt tính mùi hay hoạt tính sinh học. 5α - Androit-16 - en - 3α - ol (18) có mùi rất mạnh, giống mùi gỗ bạch đàn và xạ hương động vật.



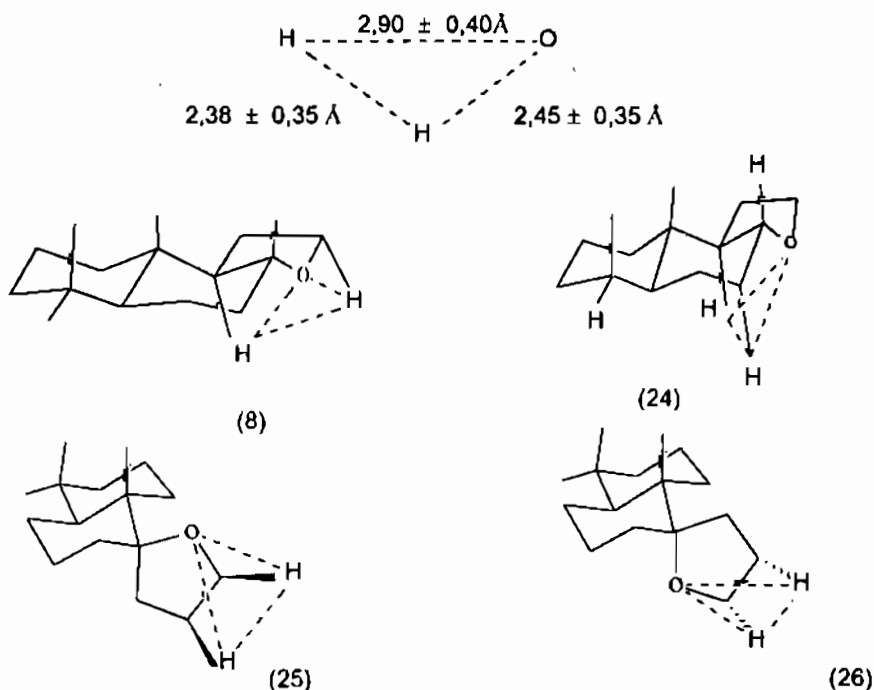
Hình 4.4. Đặc trưng phân tử chất mùi steroid

Trong khi đó đồng phân 3β - epime (19) của nó là chất không mùi. Xeton (22) có trong thành phần nước tiểu cũng không mùi. Các chất đó có khả năng truyền tin hóa học về tình dục nên có thể nói chúng là các

pheromon tình dục của động vật có vú. Ví dụ, pheromon 3α -ancol (18) và xeton tương ứng (22) được xem như là các pheromon tình dục của lợn động dục. Trong khi đó đồng phân 3β - epimer (19) hầu như không có một hoạt tính kích thích tình dục nào cả. Các ancol 20 và (21) với cấu hình cis A/B cũng không có đặc tính mùi. Từ việc kiểm tra 50 steroid khác nhau dẫn đến một nhận thức khá rõ về hoạt tính của chất thụ thể theo mùi của steroid.

4.3. ĐẶC TÍNH ĐIỆN TỬ

Mối liên hệ giữa đặc tính điện tử của các hợp chất dạng ambergris và tính khứu giác đã được Vead và cộng tác viên nghiên cứu. Không thỏa mãn với các kết quả chỉ dựa trên cấu trúc và hóa lập thể, họ phân tích 10 chất và phát hiện rằng trong tất cả các cấu trúc đều có một orbital phân tử gần như đồng nhất với sự tham gia của orbital nguyên tử hydro axial bậc ba, hơn thế các hợp chất hoạt động có hai nguyên tử hydro đóng góp chính.



Hình 4.5. Tam giác của các chất mùi ambergris

LUMO (orbital phân tử receptor) mà chúng tạo với nguyên tử oxy một tam giác gọi là "tam giác ambergris" xem hình 4.5.

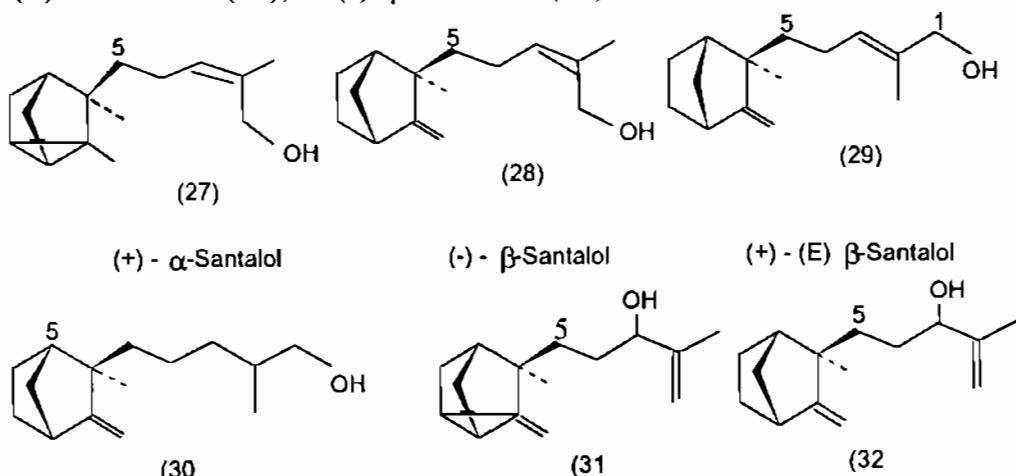
Tuy nhiên cần nhấn mạnh rằng những kết quả tính toán cơ lượng tử về đặc tính cấu trúc điện tử có thể được thay thế bởi sự phân tích đơn giản các đặc điểm hình học (sự có mặt hay không có mặt tam giác ambergris" tương ứng). Một ví dụ nổi bật cho các yếu tố lập thể của đôi điện tử là hợp chất 25 và 26. Cả hai đều có tam giác ambergris nhưng chỉ có 25 là có hoạt tính.

4.4. MỘT VÀI VÍ DỤ VỀ NGHIÊN CỨU MỐI LIÊN HỆ GIỮA CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ HOẠT TÍNH MÙI

Ngoài các nghiên cứu SAR của các chất mùi dây ambergris và steroid đã nêu ở trên để đưa đến các mô hình về cấu trúc có mùi, cấu trúc không mùi (có hoạt tính không có hoạt tính), ngày nay các nghiên cứu SAR được chú trọng trong hai lĩnh vực sau.

4.4.1. Nghiên cứu mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử và hoạt tính mùi của các chất thơm của gỗ bạch đàn

Hóa học chất thơm gỗ bạch đàn phát triển mạnh vào năm 1982. Khi thành phần chính của tinh dầu gỗ bạch đàn Tây Ấn Độ được Semmler, Rugieka và Themman xác định. Đó chính là sesquiterpen ancol (+) α - santalol (27), và (-) - β - santalol (28).



Hình 4.6

Mối quan hệ giữa mùi và cấu trúc được thể hiện rõ ràng nhất trong các nghiên cứu chất thơm của gỗ bạch đàn. Các mức độ thay đổi mùi của gỗ bạch đàn được đặc trưng ở tất cả các chất chứa một nhóm hydroxyl gắn với phần cứng và một gốc ankyl công kênh dính trực tiếp vào nguyên tử cacbon - 5- mà nó có cấu hình tương tự cấu hình của cis - santalol thiên nhiên. Trên cơ sở hiểu biết này, người ta đoán trước các hợp chất 30, 31, 32 có mùi gỗ bạch đàn, trong khi đó hợp chất (E) - β - santalol (29) và đồng phân epime của nó, không có mùi gỗ bạch đàn.

Qua hàng trăm chất được nghiên cứu, các nhà khoa học đã tóm tắt mối liên hệ giữa cấu trúc hóa học và mùi gỗ bạch đàn như sau:

"Chất mùi gỗ bạch đàn biểu thị trên một phân tử có 13 - 17 nguyên tử cacbon, có một nhóm hydroxyl ở một khoảng cách nhất định với một nhóm thế lớn. Nhóm thế lớn này, có thể là đơn vòng, nhiều vòng hay một hệ thống mạch béo với sự chia nhánh ở cacbon 2 và 6 và một liên kết đôi hay một vòng 3 ở C-7".

Cùng lúc đó Naifrawer đưa ra một tính toán chi tiết về mối quan hệ cấu trúc -mùi và công thức hóa thành "quy tắc bạch đàn" cho các chất có mùi bạch đàn như sau:

1. Phân tử lượng: Số nguyên tử cacbon là 12-16 nguyên tử, oxy ete tương đương một nguyên tử cacbon.

2. Nhóm chức: Phân tử phải chứa nhóm hydroxyl tự do.

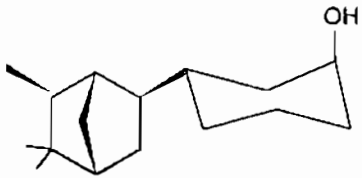
3. Hình học phân tử: Nhóm hydroxyl và một nhóm thế cao hay một nguyên tử cacbon bậc 4 phải định vị cho khung phân tử như là một phương cách để tồn tại một cấu dạng hợp lý trong đó nguyên tử oxy của nhóm hydroxyl và nguyên tử cacbon thế cao ở gần nhau là 4Å.

4. Các hiệu ứng điện tử: Nếu nhóm thế cao điện tử (ete, liên kết đôi hay nhóm xyclopropyl) liên kết với nguyên tử cacbon bậc 4 thì mùi bạch đàn có thể biến đổi thuận lợi hơn. Nếu mạch cacbon giữa nhóm hydroxyl và nguyên tử cacbon thế cao chứa một nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 thì mùi bạch đàn có thể bị biến đổi theo một vài chiều hướng.

5. Hiệu ứng của nhóm thế: Khi nhóm hydroxyl là một phần của một mạch nhánh thì nguyên tử cacbon α với nguyên tử cacbinol có thể thế ankyl.

Khoảng cách cần thiết giữa nguyên tử oxy hydroxyl và nguyên tử cacbon thế cao 4Å là cơ sở chính để so sánh các chất thơm bạch đàn 33, 35, các đồng phân DIA không hoạt tính của chúng 34 và 36 có khoảng cách tương ứng rộng hơn.

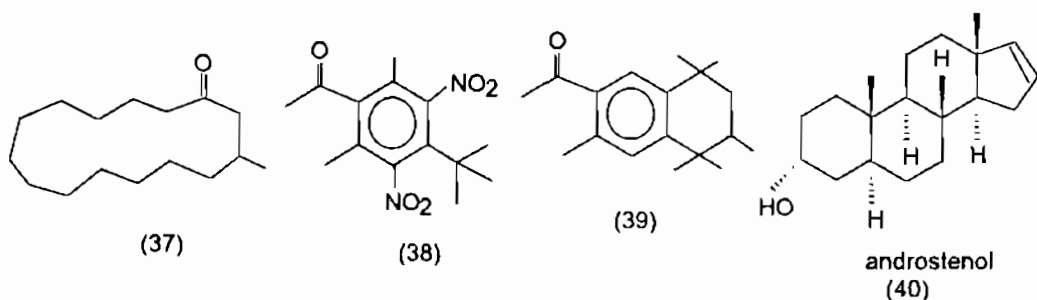
Bảng 4.2. Hình học phân tử của các hợp chất kiểu sandalwood (khoảng cách đo được trên mô hình Dreiding).

Mùi bạch đàn	Không có mùi bạch đàn
 erythro 33 (35)	 34 (36)

4.4.2. Nghiên cứu mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử và hoạt tính mùi của các xạ hương

Có các hợp chất vừa giống nhau về cấu trúc vừa giống nhau mùi, nhưng cũng có những chất giống nhau về mùi nhưng khác nhau về cấu

trúc và ngược lại. Các loại xạ hương (musk) vòng lớn muscon (37) xạ nhân thơm musk xeton (38), xạ steroid androstenol (40) (hình 4.7) có cấu trúc phân tử rất khác nhau nhưng chúng có mùi gần nhau và có tên chung là xạ hương.



Hình 4.7. Các xạ hương, sản phẩm thương mại 37, muscon 38, musk xeton 39

Trong phạm vi nghiên cứu SAR Beet và Theiman đã hệ thống hóa các thông số về cấu trúc quan trọng nhất thành các quy tắc gọi là "quy tắc musk" cho các chất thuộc lớp xạ nhân thơm có nhóm nitro theo tiêu chí sau:

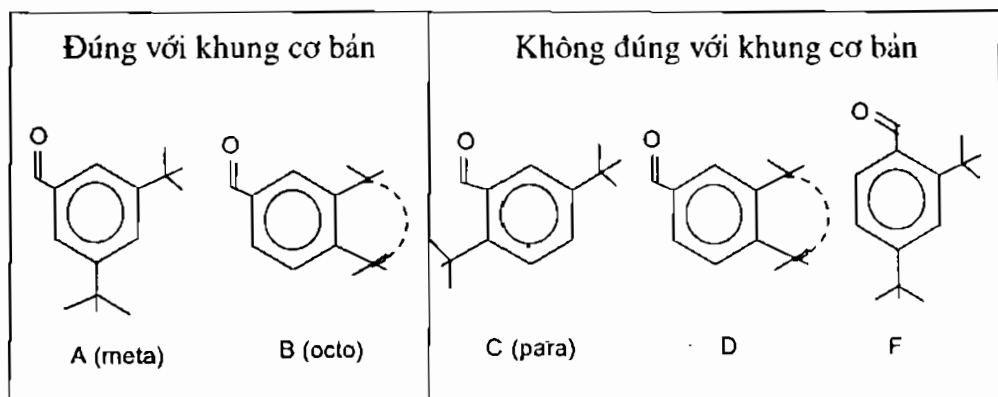
1. Có 14 - 20 nguyên tử cacbon (tối ưu $C_{16} - C_{18}$)
2. Hai trung tâm bậc bốn (hay một bậc 4 và một bậc 3) gắn vào vị trí octo hay meta của hệ thống nhân thơm.
3. Một nhóm ankyl trong nhân thơm, trong một số trường hợp nhóm axyl có thể được thay thế bởi một ete hay một nhóm nitrin.
4. Không có vị trí cản trở lập thể của nhóm chức.
5. Có sự định hướng của trục dipol phân tử.
6. Cấu trúc gói kín.

Theo các nguyên tắc này, người ta dự đoán một hợp chất có cấu trúc đặc biệt có mùi hay không có mùi (bảng 4.3).

Ví dụ: Một phân tử với 2 trung tâm bậc 4 ở vị trí para trong nhân thơm (trái với quy định 2 và 4) như chỉ ra ở dạng C hay là với nhóm axyl

bên cạnh trung tâm bậc 4 (Dạng D và F trái với quy tắc 4 và 5) biểu thị không có mùi musk nào hay mùi rất yếu.

Hình 4.3. Các bộ khung cơ sở trực tiếp hay không trực tiếp của các xạ hương



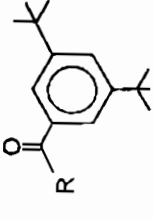
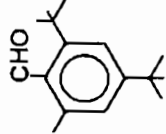
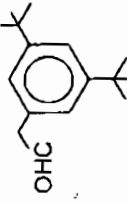
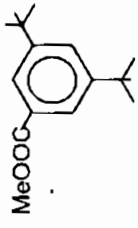
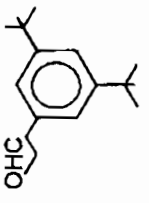
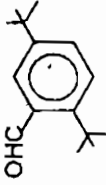
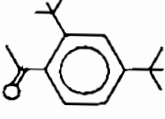
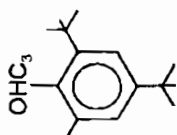
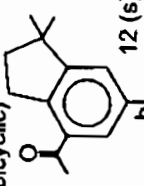
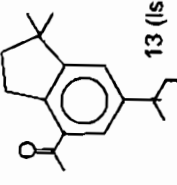
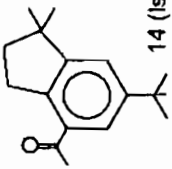
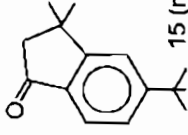
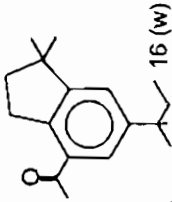
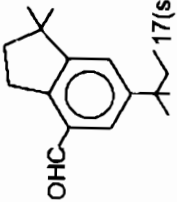
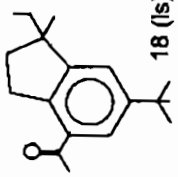
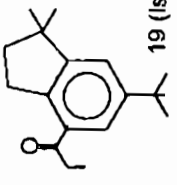
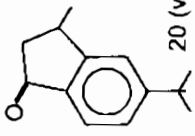
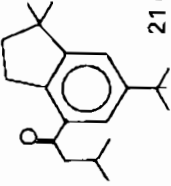
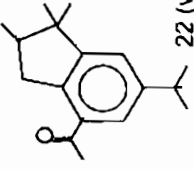
Người ta chia loại musk thành musk meta hay musk octo tùy theo nhóm thế hệ bậc 4 ở vị trí meta hay octo (bảng 4.4, 4.5).

Do nắm được các quy tắc về mối liên hệ giữa cấu trúc và mùi, ngày nay người ta tổng hợp được hàng trăm loại musk khác nhau, để thay thế cho musk thiên nhiên.

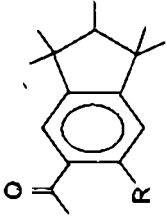
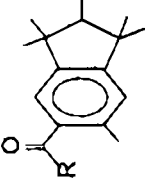
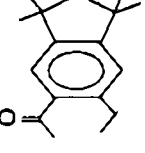
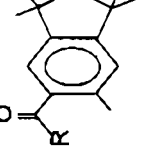
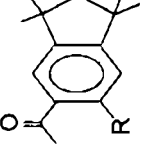
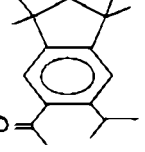
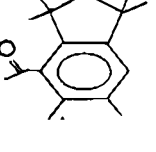
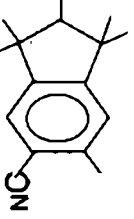
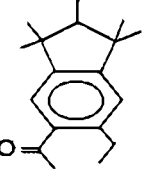
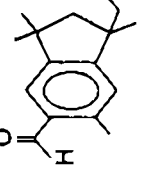
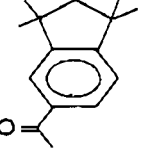
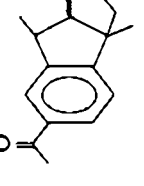
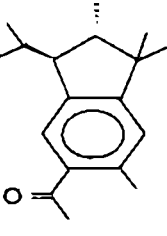
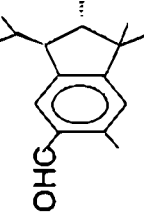
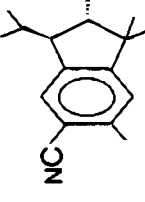
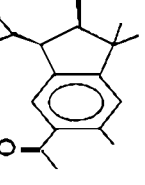
4.4.3. Sự hỗ trợ của tin học trong nghiên cứu mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử và hoạt tính mùi

Với các phần mềm hữu hiệu, máy tính giúp chúng ta tính được chính xác các cạnh của tam giác ambergris (hình 4.4).

Khoảng cách quyết định tính chất mùi của các trung tâm gây mùi ở hợp chất mùi bạch đàn (bảng 4.2) và khoảng cách của các nhóm thế và nhóm nitro hay axyl trong hợp chất xạ hương cũng quyết định mùi của các hợp chất đó. Máy tính còn giúp chúng ta thiết lập các mô hình tối ưu về cấu trúc phân tử cho một chất mùi xác định theo các thông số cấu trúc của mùi đó. Sau đó chúng ta tiến hành tổng hợp theo mô hình tối ưu đó. Làm như thế chắc chắn công việc tiến triển nhanh hơn nhiều so với cách làm thử nghiệm trước đây.

Mạnh (s) Rất mạnh (vs)	Trung bình Hơi mạnh (fs) giống xạ (ml)	Yếu (w)/ Rất yếu (vw) Không giống xạ (nm)/ Không mùi (o)
Vòng đơn (monocyclic)	 7 (m)  8 (m)  9 (w, nm)  10 (o)  11 (o)  4 (w, nm)  5 (o)  6 (o)	 12 (s)  13 (ls)  14 (ls)  15 (nm)  16 (w)  17 (s)  18 (ls)  19 (ls)  20 (vw)  21 (vw)  22 (vw)

Bảng 4.5. Các ví dụ về musk octo

Mạnh (s) Rất mạnh (vs)	Hơi mạnh (fs) giống xạ hương (ml)	Trung bình	Không giống xạ 9nm)/ Không mùi (o) Yếu (w)/ Rất yếu (vw)
 1R=CH₃(s) Phantolil[®] 2R=Et(s)	 3R = H(s) 4R = Me(m) 5R = Et(m)	 6(m)  7R = H(m) 8R = Et(ml)	 9(vw)  10(o)  11(vw)
 12	 13(m)	 14(m)	 15(o)  16(w)
 17(s) Traseolil	 18(ml)	 19(ml)	 20(ml)

PHẦN II

NGUYÊN LIỆU CHO CHẤT THƠM

Chương 5

CHẤT THƠM THIÊN NHIÊN

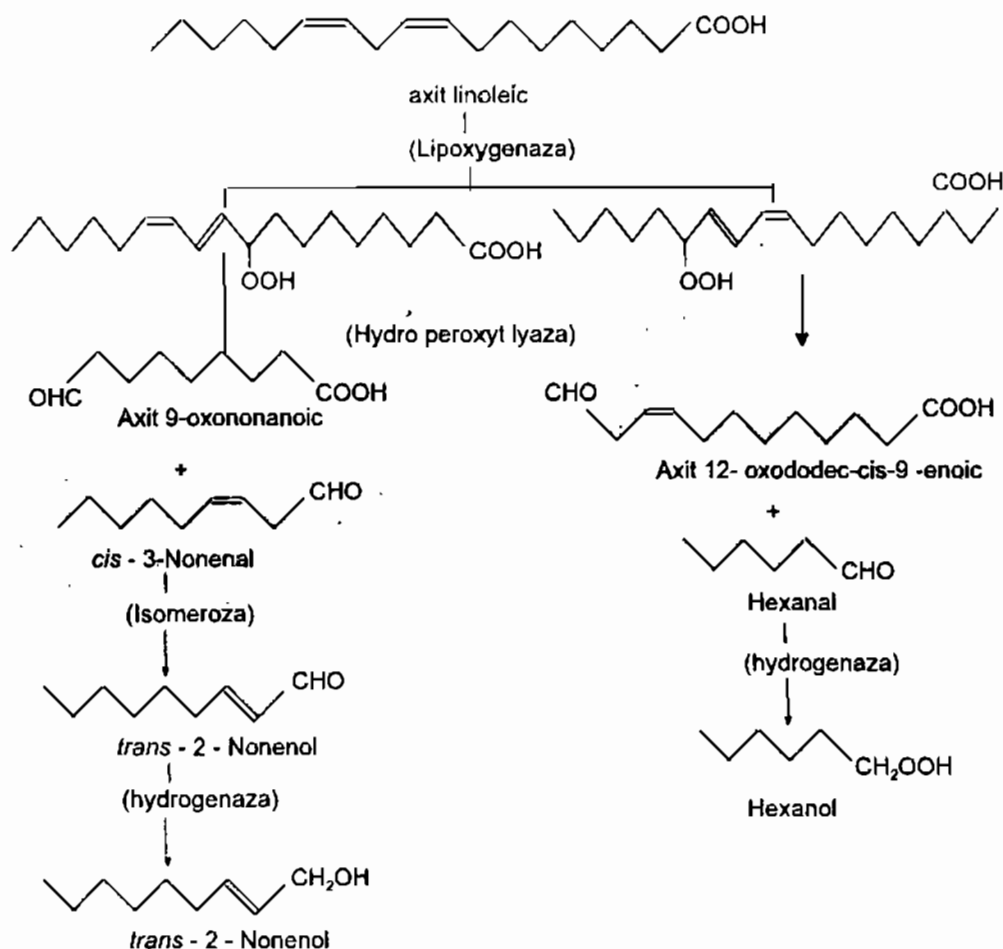
5.1. SỰ PHÁT SINH SINH HỌC CHẤT THƠM THIÊN NHIÊN

Chất thơm thiên nhiên rất phong phú, rất phức tạp và đa dạng. Người ta chỉ có thể cảm nhận mùi của những chất mà phân tử lượng của nó nhỏ hơn 400 đvC và có một áp suất hơi đủ để tương tác lên các thụ quan của ô khứu giác. Những thành tựu mới đây về phương pháp, công cụ phân tích, và sử dụng tia xạ, về sự phát triển tổng hợp theo mô hình và các phản ứng hóa học hiện đại, cũng như sự bùng nổ các hệ thống enzym tế bào tự do, đã mang lại những hiểu biết sâu sắc về nguồn gốc các chất mùi thiên nhiên và các quá trình xảy ra trong tế bào vi sinh vật, động vật, người và thực vật. Các chất thơm thiên nhiên có nguồn gốc thực vật có cấu trúc thay đổi rất lớn. Nhịp độ và cường độ thay đổi này có thể làm phát sinh sinh học của hầu hết các chất mang mùi. Thông thường, chúng được hình thành theo một số con đường chuyển hóa sau đây.

5.1.1. Sản phẩm chuyển hóa của lipit và axit amin

Các andehit, xeton, este, lacton ... mạch thẳng và các hợp chất liên quan chiếm phần lớn nhất trong các chất mùi thiên nhiên, chúng là

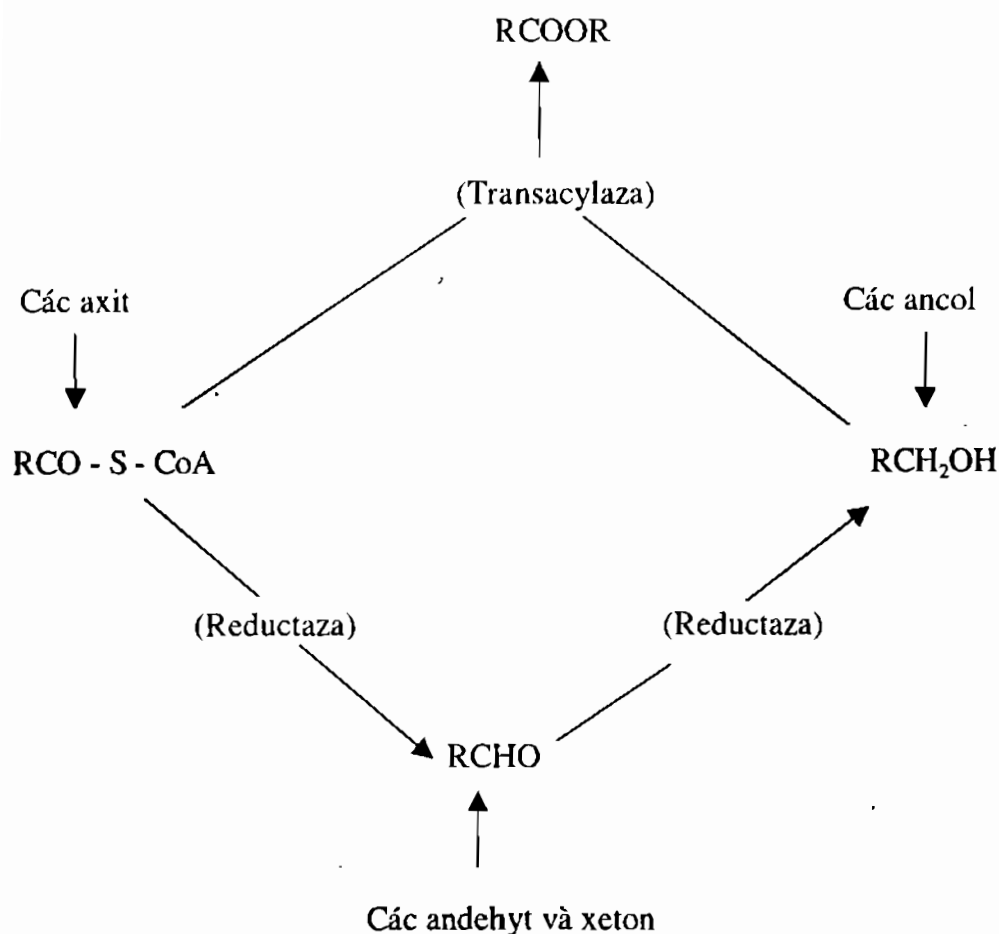
thành phần chính của chất thơm hoa quả. Nhiều hợp chất như vậy kết hợp lại thành tinh dầu hoa quả. Ví dụ, tinh dầu chuối, dứa, lê, đào, mơ... được sinh ra trong quá trình phát triển và có mặt lúc thu hoạch quả. Chúng phát triển mạnh lên trong cả giai đoạn chín và được đánh dấu bởi một đỉnh cao của tích lũy khi bắt đầu các quá trình thoái biến tế bào. Sự phát sinh sinh học của một số lớn các chất mạch thẳng dễ bay hơi có thể từ một số nhỏ chất có khả năng chuyển hóa thường xuyên của các axit béo không bay hơi và axit amin.



Hình 5.1. Dây enzym chuyển hóa tạo thành các andehit C₆, C₉ và các ancol từ axit linoleic

Các hợp chất mạch thẳng có mùi thơm được tạo thành qua ba đường chính: 1) xúc tác oxy hóa lipit bằng enzym (lipoxygenaza) chuyển axit béo nhiều liên kết đôi thành các andehit C_6 , C_9 và các chất liên quan, thành các oxo- axit C_{12} và C_9 ; 2) chuyển các axit béo qua sự oxy hóa α , β thành các axit mạch ngắn, andehit, xeton và các chất chuyển hóa liên quan; 3). chuyển các axit amin thành các dẫn xuất axyl C_{n-1} tương ứng qua transamin hóa và decarboxyl hóa.

SỰ HÌNH THÀNH CHẤT THƠM THIÊN NHIÊN

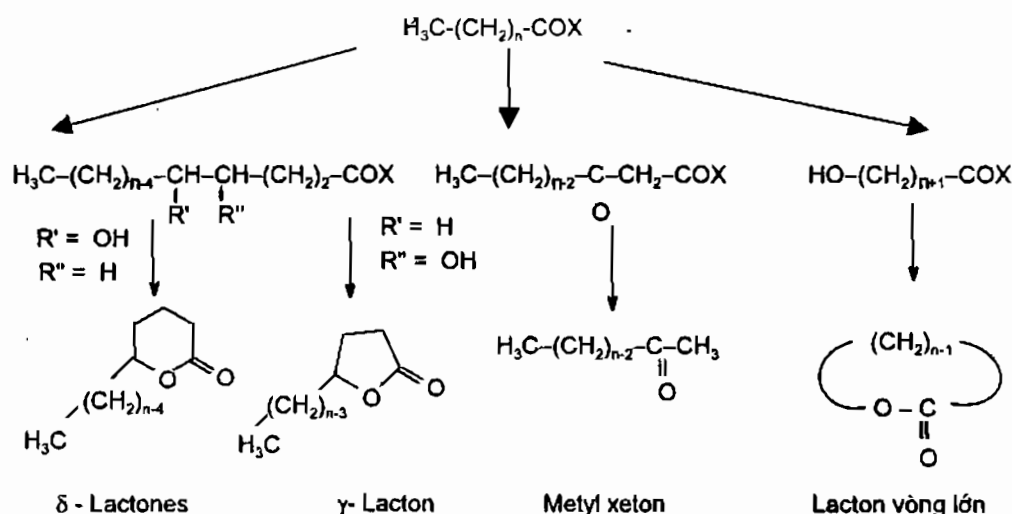


Hình 5.2. Con đường sinh tổng hợp của các andehit, ancol và este mạch ngắn từ axyl CoA

Các axit béo chủ đạo của glyxeryllipit thực vật là các dẫn xuất no, có số chẵn cacbon từ C_{12} đến C_{18} và các dẫn xuất không no C_{18} (axit oleic, limolic và limolenic), tất cả chúng được sinh ra do sự chuyển hóa thứ cấp đầu tiên qua axyl coenzym quen thuộc là malonyl coenzym. Các axit béo tự do tồn tại nguyên vẹn ở mức rất thấp trong các tế bào thực vật vì trước hết chúng phải bị loại bỏ khỏi các glyxerit và phosphoglyxerit tương ứng bằng enzym thủy phân (lipaza và phospholipaza) sau đó các axit béo có thể trở thành chất nền cho lipoxigenaza, phản ứng oxy hóa bằng enzym này cuối cùng tạo ra hydro peroxit C_{13} và C_9 (hình 5.1).

Các ancol hình thành trong quá trình có thể bị este hóa với axyl coenzym bằng phản ứng của transaxylaza. Sơ đồ chung cho sự tạo thành này được chỉ ra trên hình 5.2.

Theo sơ đồ này, sự tạo thành các hợp chất như etyl octanoat, và octyl axetat được giải thích bằng sự thay đổi chuyển hóa chúng.

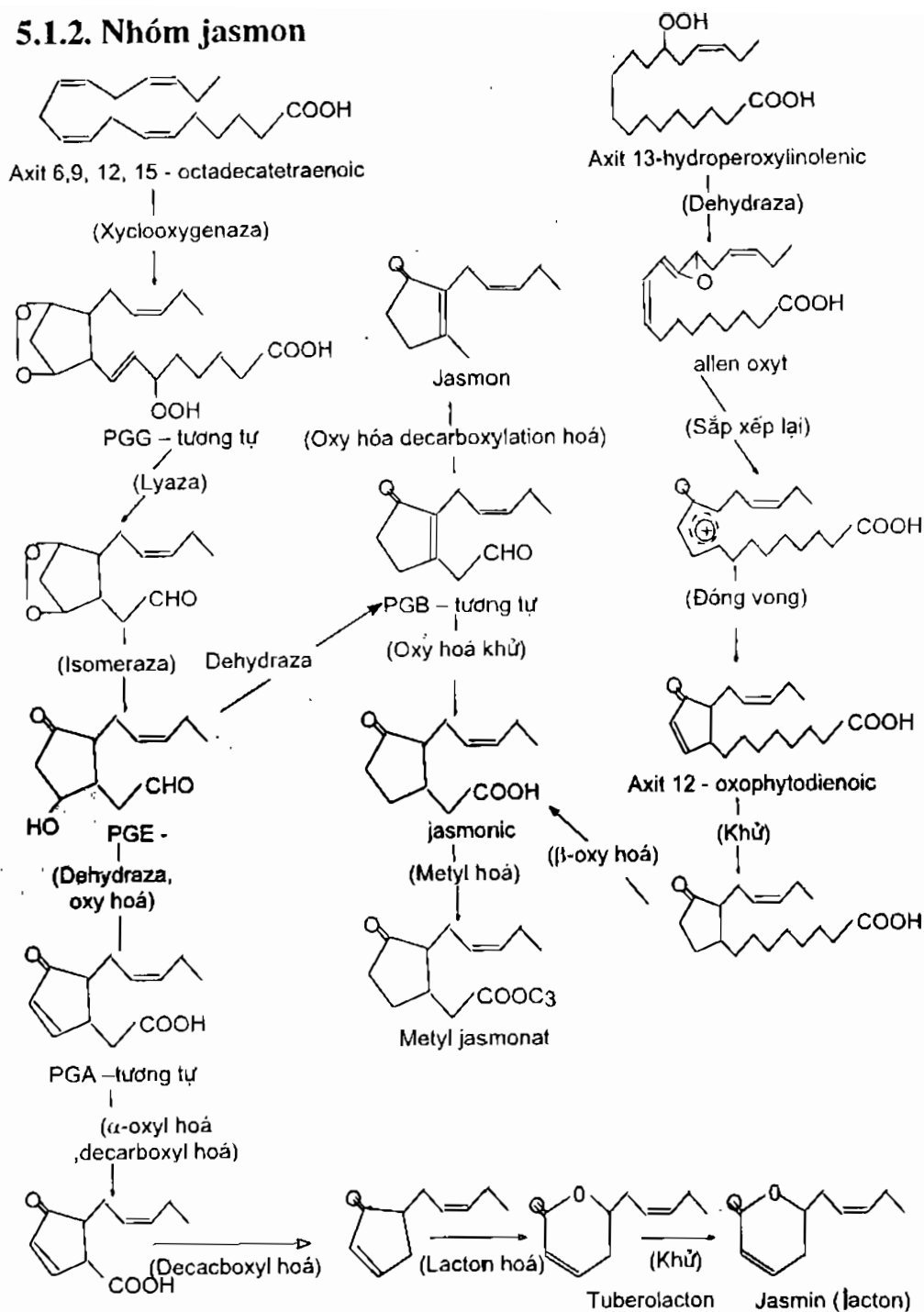


Hình 5.3. Các con đường chọn lọc cho sự chuyển hóa các axit béo

(X = OH hay S-CoA)

Decarboxyl hóa metyl xeton mạch lẻ tạo thành mạch β -xetoaxyl (hình 5.3) như quá trình điều chế γ và δ -lacton (các chất có mùi đào, dứa, dâu tây, dứa) từ các chất trung gian của axit béo β -oxy hóa hay bằng quá trình sinh tổng hợp.

5.1.2. Nhóm jasmon

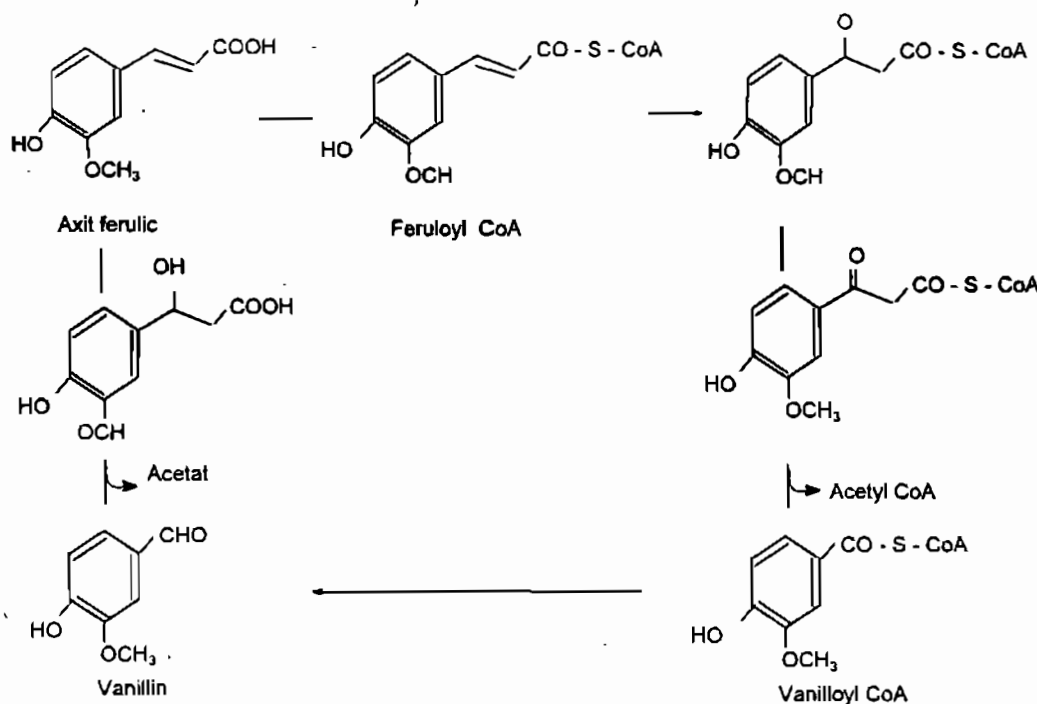


Hình 5.4. Các con đường tạo ra các hợp chất jasmon

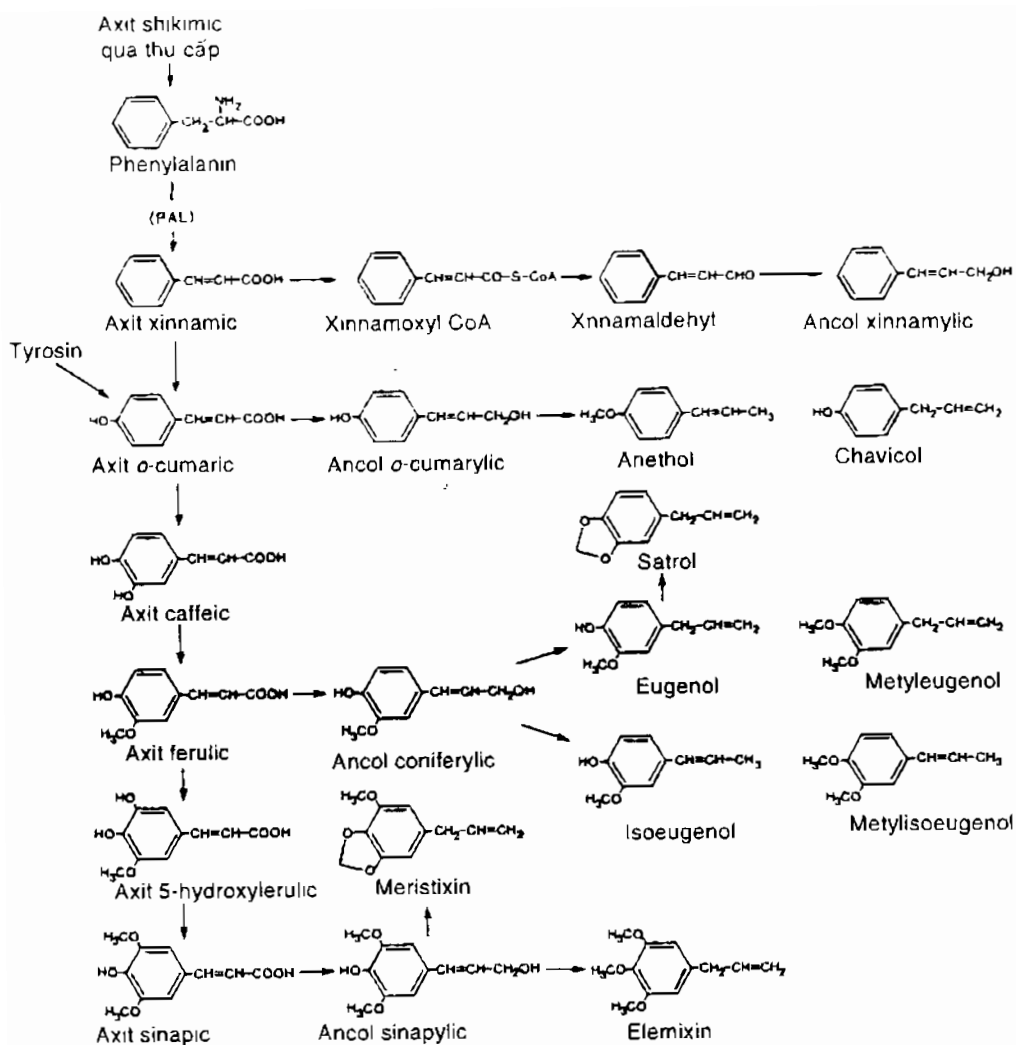
Các jasmon đã được phát hiện như là các thành phần chất thơm chính của jasmin (tinh dầu hoa nhài). Các dẫn xuất xyclopentanon này có mùi quả, nhưng khi pha loãng trở thành mùi ngọt của hoa và mùi của hỗn hợp tất cả các mùi hoa. Một số lớn hợp chất trong tinh dầu hoa nhài như jasmon, metyl jasmonat và jasminlacton là chất thơm chính của hoa nhài đã được sinh tổng hợp theo hình 5.4. Trong hoa tươi, chúng có hàm lượng rất bé.

5.1.3. Các phenylpropanoit và vanillin

Đặc điểm cấu trúc bộ khung $C_6 - C_3$ của chất thơm xuất thân từ phenylalanin hay tyrosin qua con đường thứ cấp. Enzym PAL (phenyl alanin amonialyaza) loại amoniác của phenylamin để tạo thành axit *trans* xinnamic và chính enzym này bảo đảm cho sự chuyển đổi chúng từ sự chuyển hóa thứ nhất sang chuyển hóa thứ hai trong các thực vật (phản ứng loại tyrosin tạo ra axit cumaric) (hình 5.6).



Hình 5.5. Hai đường thứ cấp tổng hợp vanillin



Hình 5.6. Sự chuyển hóa phenylalanin thành các phenylpropanoit

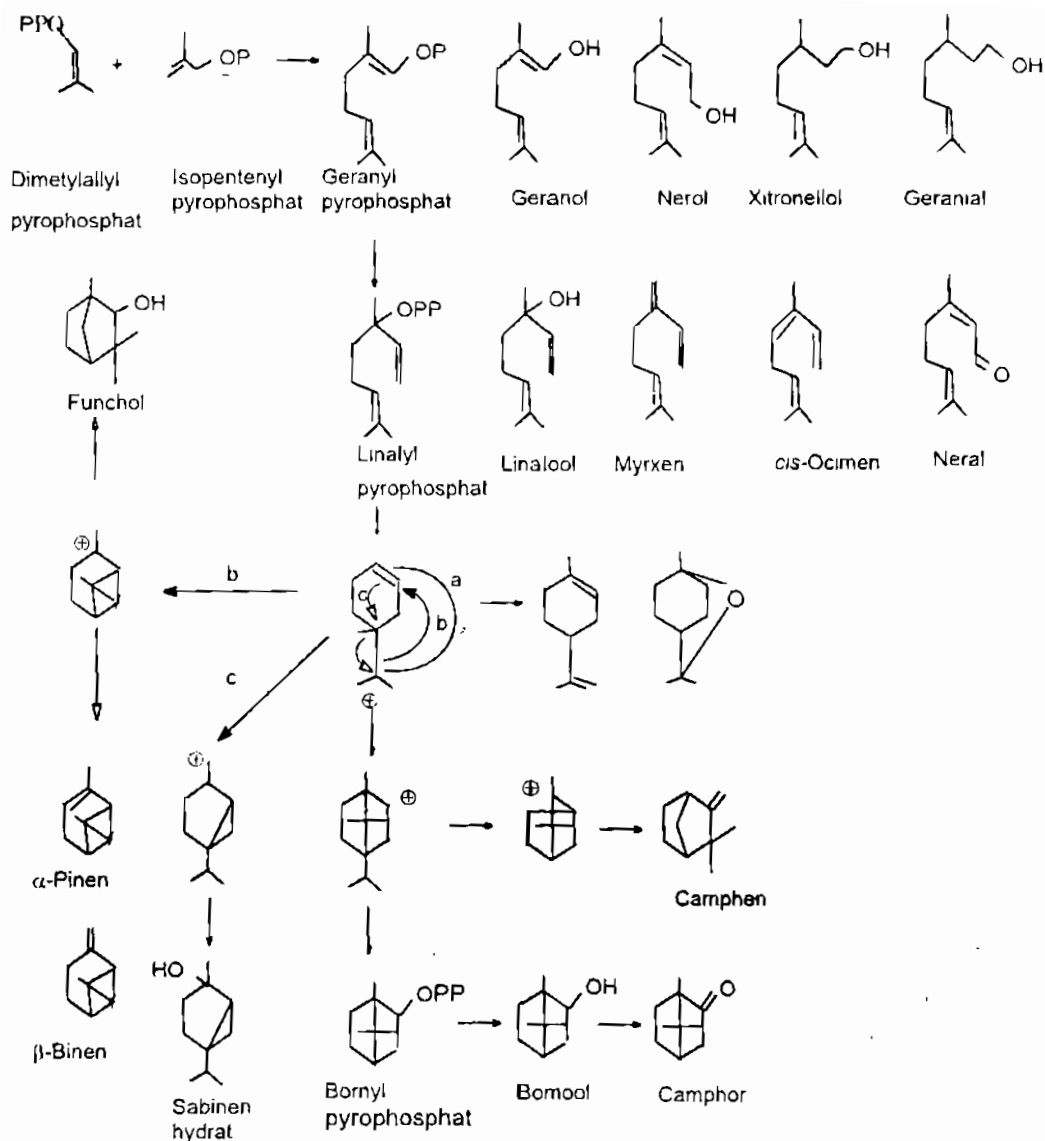
Vanillin là một họ rất lớn của các chất mùi phenylpropanoit, chúng phổ biến trong các cây *Vanilla* và *Orchis* và rất được quan tâm trong sinh tổng hợp. Các nghiên cứu đã khẳng định sự chuyển hóa phenylamin, axit cinnamic, và axit ferulic thành vanillin trong vỏ cây *Vanilla*. Trên hình 5.5 chỉ ra các con đường thứ cấp sinh tổng hợp vanillin từ axit ferulic bằng cách loại bỏ hai nguyên tử cacbon ở mạch nhánh.

5.1.4. Mono- và sesquiterpenoit

Các monoterpenoit tạo nên một nhóm chất rất lớn của các sản phẩm thiên nhiên, chúng có đặc tính thơm và được sử dụng rộng rãi trong hương liệu và công nghiệp chất thơm. Monoterpenoit là những thành phần thứ yếu của mùi thơm hoa quả và thực vật nói chung. Nhưng là thành phần chính yếu của tinh dầu của các cây loài *Citrus*, trong một số thảo mộc và loài khác. Nhiều cây sản sinh monoterpen và tích lũy các chất trao đổi dễ bay hơi này trong các tuyến tinh dầu đặc biệt hay các ống nhựa. Cái cốt lõi chủ yếu của monoterpenoit được cấu tạo bằng liên kết "đầu với đuôi" của các đơn vị isopren được sinh ra từ axit mevalonic (axetyl coenzym A cơ bản nhất). Loại sinh tổng hợp này là tiêu biểu cho phản ứng của enzym tổng hợp geranyl pyrophosphat, mà nó làm trung gian cho sự ngưng tụ của dimethylallyl pyrophosphat với isopentenyl pyrophosphat để tạo thành tiền chất (progenitor) geranyl pyrophosphat của monoterpen (hình 5.7).

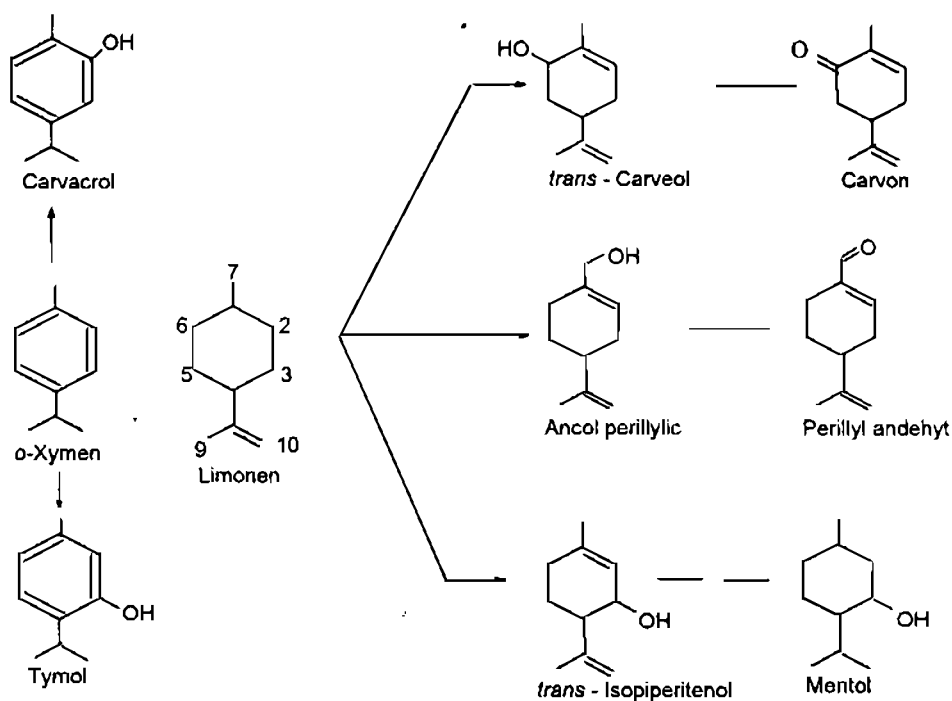
Men tổng hợp này thể hiện sự kết hợp chính xác với sinh tổng hợp vì enzym sản sinh ra tuyến dầu trong loài sản sinh monoterpen và vắng mặt trong thực vật các tế bào lá không sinh sản monoterpen như lá khoai tây và lúa mì.

Qua hình 5.7 ta thấy hầu hết các monoterpen oxy hóa không vòng cũng như các monoterpen vòng được sinh tổng hợp từ dimethylallyl pyrophosphat còn isopentenyl pyrophosphat qua các phản ứng ngưng tụ, đồng phân hóa, oxy hóa khử, vòng hóa ...



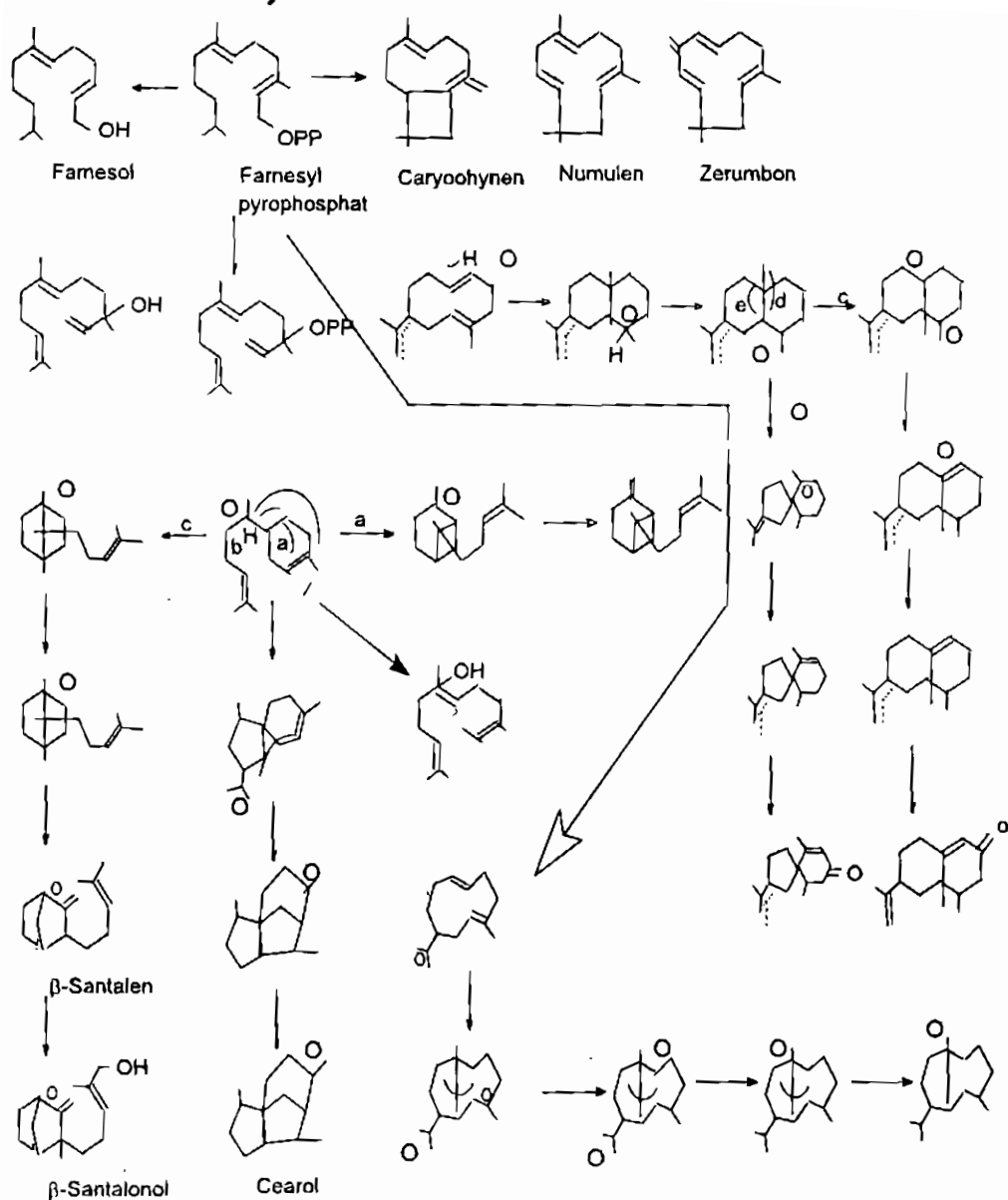
Hình 5.7

Từ các dẫn xuất cơ bản trên chuyển hóa thành hàng loạt chất khác cũng qua con đường sinh tổng hợp chuyển hóa ví dụ từ limonen chuyển hóa thành menhol, tymol (hình 5.8).



Hình 5.8. Sự chuyển hóa thành limonen và *p*-xylen

Sesquiterpenoit (C_{15}) có nhiều hơn một đơn vị isopren so với monoterpenoit, do đó có rất nhiều thay đổi trong cách sắp xếp cấu trúc. Gần 200 bộ khung chứa đến bốn vòng cacbon đã được biết đến, trong đó có nhiều sesquiterpenoit quan trọng như kháng sinh, phytoalexin, chất độc. Các hợp chất có mùi thơm trong tinh dầu là kết hợp một số giới hạn các khung cacbon. Đáng chú ý nhất là hạt có mùi xạ, mùi cỏ tươi, mùi hoa kéo dài Tất cả các sesquiterpenoit được sản sinh ra từ tiền sinh chất (progenitor) *trans* - farnesyl pyrophosphat (hình 5.9). Chúng được tạo ra bằng cách cộng hợp một đơn vị isopren vào geranyl pyrophosphat qua enzym prenyl transteraza.



Hình 5.9. Chuyển hóa farnesyl pyrophosphat thành sesquiterpenoit

5.2. SỰ TÍCH TỤ CHẤT THƠM TRONG THIÊN NHIÊN

Có hai nguồn chất thơm trong thiên nhiên là thực vật và động vật. Trong đó nguồn thực vật là lớn nhất phong phú và phổ biến nhất.

5.2.1. Chất thơm thực vật

Chất thơm thực vật là một trong các pheromen kỳ diệu nhất và quan trọng nhất của quá trình chuyển hóa chất trong thực vật. Phổ biến và quý nhất là chất thơm từ các loài hoa tươi, nó là nguồn gốc của tinh dầu, nó tồn tại ở cánh hoa, dưới dạng chất tự do hay liên kết dưới dạng glucosit, ở điều kiện thuận lợi nó bị các enzym thủy phân. Sự có mặt của tinh dầu không phải là phương thức bắt buộc cho hoa nở mà là kết quả xảy ra từ những bộ phận khác của thực vật. Thực vật thơm có tinh dầu ở hầu hết các bộ phận của nó.

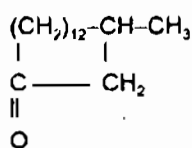
1. Tinh dầu của hoa: nhài, bưởi, sen, ngọc lan, hồng, mimosa ...
2. Tinh dầu của quả: cam, quýt, chanh, xoài, đào, mơ, mận, mít, dứa, chuối, dừa ...
3. Tinh dầu của hạt: tiêu, sa nhân, bạch đậu khấu...
4. Tinh dầu của lá: sả, bạch đàn, húng chó, bạc hà, chanh, cam, trà Ôxtrâylia
5. Tinh dầu từ vỏ: quế ...
6. Tinh dầu của gỗ: pơmu, trầm, rễ hương ...
7. Tinh dầu của rễ (thân củ): gừng, các loài nghệ (curcuma), riềng (alpinia) ...
8. Tinh dầu của nhựa cây: vanilla, bồ đề, trám trắng, trám đen, nhựa thông ...

Chất thơm được tạo nên từ các bộ phận khác nhau của thực vật: hoa, lá, quả, vỏ, thân rễ, củ, nhựa là một hỗn hợp nhiều thành phần. Có thể là ancol được hình thành đầu tiên trong clorophoit, hay este do phản ứng este hóa của các axit với ancol trong cloroplast. Có thể là hydrocacbon do dehydrat hóa ancol, hay terpen ancol do sự đồng phân

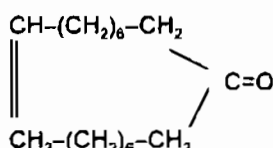
hóa. Có thể là axit do phân huỷ protein hay oxy hóa cacbohydrat tạo nên, hay các andehit do sự oxy hóa nhanh các ancol trong cánh hoa, phản ứng thúc đẩy quá trình thụ phấn và sinh trưởng của quả. Có thể là xeton do oxy hóa tiếp các ancol bậc 2 theo kiểu oxy hóa tạo thành andehit hay các phenol tạo thành từ protein, axit thơm ... Mỗi loại chất có một con đường phát sinh sinh học riêng mà một số đã được nêu ở trên.

5.2.2. Chất thơm động vật

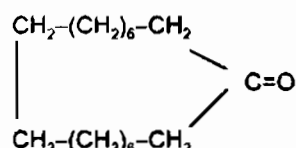
Chất thơm động vật không nhiều và phong phú như chất thơm thực vật. Cho đến nay người ta mới tìm thấy chất thơm động vật trong một số con vật thuộc họ cây (*Viverridae*) hay họ hươu (*Carvidae*). Đó chính là xạ hương (musk). Xạ hương là tên hương liệu lấy ra từ tuyến xạ của con hươu xạ (*Morchus moschiferu* L). Nó thường sống ở vùng núi cao Tây Tạng Trung Quốc. Nó cũng có ở vùng Cao Bằng, Lạng Sơn, Việt Nam. Mỗi con hươu xạ có một túi xạ hương 30 - 40g. Xạ hương có mùi đặc biệt lôi cuốn, hấp dẫn. Xạ hương lại quý và hiếm nên nó rất đắt. Trong một số con vật khác như cây hương (*Viverricula malaceensis*), cây giông (*Vivera Zibetha* L) thuộc họ cây (*Viverridae*) cũng có tuyến xạ. Cả hai loại này có ở Việt Nam. Hiện nay, có một số nước nuôi loại cây này để khai thác xạ hương. Về hóa học người ta tìm thấy trong xạ Vivet có các xeton vòng lớn gọi là viveton, trong xạ *Moschus* cũng có xeton vòng lớn gọi là muscon.



Muscon



Viveton



Dihydroviveton

5.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT THƠM THIÊN NHIÊN

Các sản phẩm thiên nhiên trong hương liệu đã có từ lâu, vào thời kỳ chưa có công nghiệp hương liệu thì các sản phẩm thiên nhiên được chiết từ thực vật, động vật do đó chúng trở nên quý hiếm và có giá trị

kinh tế cao. Vào đầu thế kỷ XIX khi công nghiệp hương liệu được xây dựng ở châu Âu thì sản phẩm thiên nhiên trở nên kém phát huy tác dụng vì các hương liệu quý như ionon, hydroxycitronellal lần lượt được tổng hợp với lượng lớn. Vào lúc này tỷ lệ giữa sản phẩm thiên nhiên và tổng hợp là 45/55. Nhưng trong 20 năm trở lại đây, sản phẩm thiên nhiên lại phát triển và đặc biệt các sản phẩm: nhài, huệ, hồng, cam, đinh hương chiếm tới 70/30 vì người ta phát triển trồng trọt với lượng lớn, nhất là ở các nước Ả-rập, Bắc Phi, Italia, Tây Ban Nha, Ấn Độ, Trung Quốc...

Tuy nhiên cần nói rõ rằng có sự kết hợp chặt chẽ sản phẩm thiên nhiên và sản phẩm tổng hợp, hương liệu có nhiều cơ hội phát triển lớn, nhất là khi sự sáng tạo các hương liệu mới gây được sự quan tâm. Nguyên tắc hương liệu thô trong sản phẩm hương liệu không lớn nhưng nó đóng vai trò quyết định trong thành phần hương liệu vì nó có tính bền vững, nồng nhiệt và kích thích. Musk, xiret, ambergris là đại diện cho nhóm này, chúng thường thu được bằng cách chiết với EtOH từ các tuyến bài tiết của động vật ví dụ ambergris chiết từ tuyến tinh dịch của cá voi, chúng tham gia vào thành phần hương liệu như một tác nhân làm đậm mùi. Chất thơm thiên nhiên được sản xuất theo ba phương pháp chính sau đây: phương pháp cất; phương pháp chiết và phương pháp ép.

5.3.1. Các phương pháp cất

Phương pháp cất là phương pháp vật lý phân tách các chất lỏng. Nó là phương pháp rất quan trọng và phổ biến trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp.

Phương pháp cất được áp dụng để phân tách và tinh chế các chất có nhiệt độ sôi thấp hơn 300°C. Dựa vào nhiệt độ sôi khác nhau của các chất lỏng trong hỗn hợp mà người ta phân tách chúng ra khỏi hỗn hợp bằng phương pháp cất.

Cất là một quá trình chuyển chất lỏng thành hơi sau đó đông tụ hơi thành lỏng. Để chuyển chất lỏng thành hơi người ta đun sôi chúng bằng nhiệt; để chuyển hơi thành lỏng người ta đông tụ chúng bằng cách làm lạnh. Một chất lỏng sôi khi áp suất hơi của nó bằng áp suất bên

ngoài. Khi áp suất bên ngoài giảm thì nhiệt độ sôi cũng giảm. Do đó một chất lỏng nguyên chất bao giờ cũng có một nhiệt độ sôi xác định ở một áp suất xác định. Ví dụ, ở $100^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$ nước nguyên chất sôi.

5.3.1.1. Cát đơn ở áp suất thường

Một hệ chất lỏng hai cấu tử A và B tan hoàn toàn vào nhau được gọi là là lý tưởng khi lực tương tác giữa các phân tử cùng loại giống hệt lực tương tác giữa các phân tử khác loại, entanpy riêng phần của nó không phụ thuộc vào nồng độ và bằng entanpy mol của các thành phần nguyên chất. Như thế hệ lý tưởng tuân theo định luật Raoult, nghĩa là áp suất hơi riêng phần của một thành phần tỷ lệ với mol phần của nó trong hỗn hợp lỏng. Nếu gọi m_A và m_B là áp suất hơi riêng phần của A và B trong pha hơi, P_A và P_B là áp suất hơi bão hòa của A và B khi chúng nguyên chất; x_A và x_B là mol phần của A và B trong pha lỏng. Ta có:

$$m_A = P_A x_A \quad (5.1)$$

$$m_B = P_B x_B \quad (5.2)$$

Nếu gọi P là áp suất chung của hỗn hợp, Y_A và Y_B là mol phần của A và B trong pha hơi. Ta có:

$$m_A = P Y_A \quad (5.3)$$

$$m_B = P Y_B \quad (5.4)$$

Từ (5.1), (5.2), (5.3) và (5.4) ta có:

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \frac{P_A}{P_B} \times \frac{X_A}{X_B} \quad (5.5)$$

Vì hệ hai cấu tử nên $y_B = 1 - y_A$ và $x_B = 1 - x_A$ nên ta có:

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \frac{P_A}{P_B} \times \frac{X_A}{1 - X_B} \quad (5.6)$$

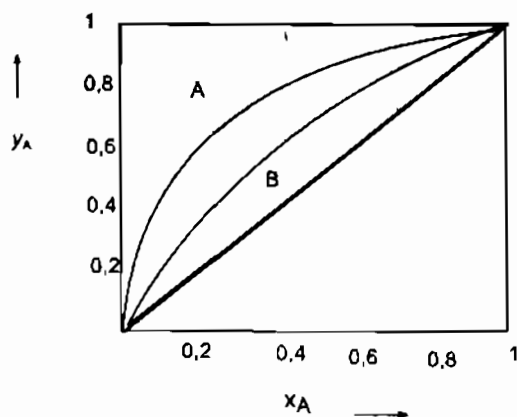
Đặt $\frac{P_A}{P_H} = \alpha$ và gọi nó là hệ số tách ta có công thức toán học cho cất đơn :

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \alpha \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (5.6)$$

Biểu thức này cho thấy hệ số tách α càng lớn nghĩa là nhiệt độ sôi của A và B càng cách xa nhau thì khả năng tách chúng ra khỏi nhau càng lớn. Thực nghiệm cho thấy khi các thành phần có nhiệt độ sôi cách nhau không thấp hơn 80°C thì có thể tách chúng ra khỏi nhau một cách hoàn toàn. Vì thế phương pháp cất đơn được áp dụng rộng rãi trong việc tinh chế và sản xuất chất thơm.

Mối quan hệ giữa thành phần của pha hơi và thành phần của pha lỏng tương ứng được mô tả trên biểu đồ cân bằng pha, các đường cong cân bằng được xây dựng ở một nhiệt độ không đổi hay một áp suất không đổi.

Với các hỗn hợp lý tưởng như hỗn hợp A và B thì biểu đồ cân bằng pha của nó được chỉ ra trên hình 5.10.

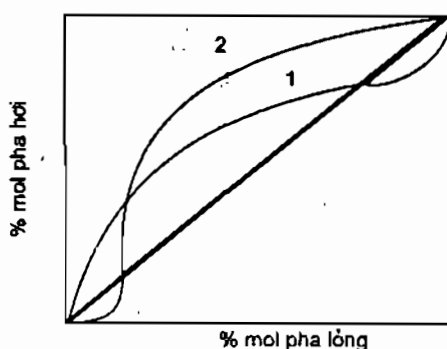


Hình 5.10. Biểu đồ các đường cong cân bằng pha lỏng hơi của các cấu tử có độ bay hơi khác nhau

Biểu đồ này cho thấy A có độ bay hơi lớn hơn B (nhiệt độ sôi thấp hơn B) nên đường cong cân bằng hơi và pha lỏng của nó vòng xa đường phân giác của biểu đồ hơn so với đường cong cân bằng pha của B.

Các hỗn hợp không lý tưởng chiếm đại đa số trong thực tế. Các thành phần của hỗn hợp không lý tưởng không hoạt động độc lập với nhau và không tuân theo phương trình Raoult mà theo phương trình Clausius - Clapeyron. Do đó các đường cong cân bằng pha của hỗn hợp không lý tưởng thường cắt đường phân giác của biểu đồ cân bằng pha ở một điểm nào đó tùy theo đặc điểm của hỗn hợp. Tại giao điểm của hai đường này hỗn hợp có thành phần của pha hơi và pha lỏng giống nhau, nên hỗn hợp sôi ở một nhiệt độ không đổi và thành phần không đổi ở một áp suất xác định. Người ta gọi hỗn hợp này là *hỗn hợp đẳng phí*.

Ví dụ hỗn hợp không lý tưởng HNO_3 và nước có $\alpha < 1$, áp suất hơi là cực tiểu và đẳng phí là cực đại (đường 1 hình 5.11). Hỗn hợp EtOH và nước có $\alpha > 1$, áp suất hơi cực đại và đẳng phí cực tiểu (đường 2 biểu đồ 5.11).



Hình 5.11. Biểu đồ cân bằng pha của $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ và $\text{EtOH} - \text{H}_2\text{O}$

Hỗn hợp đẳng phí EtOH và H_2O có thành phần cố định 95,57% EtOH và 4,43% H_2O theo thể tích, sôi cố định $78,15^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, có tên thương mại cồn 96. Vì nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí này thấp hơn nhiệt độ sôi của nước $100^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$ và etanol nguyên chất $78,5^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$ nên trong công nghiệp sản xuất cồn từ ngũ cốc và ri

đường theo phương pháp lên men người ta chỉ thu được cồn 96 mà không thu được cồn tuyệt đối. Muốn có etanol tuyệt đối người ta phải áp dụng các phương pháp vật lý hay hóa học để phá đẳng phí sau đó tinh chế lại.

5.3.1.2. Phương pháp cất phân đoạn

Để phân lập các chất lỏng có nhiệt độ sôi gần nhau người ta không thể áp dụng phương pháp cất đơn mà phải áp dụng phương pháp cất phân đoạn.

Có thể coi cất phân đoạn là thực hiện một chuỗi lần cất đơn liên tiếp nhau. Do đó biểu thức cất phân đoạn được xây dựng trên biểu thức cất đơn (5.6).

$$\frac{y_{1A}}{1 - y_{2A}} = \alpha \frac{x_{1A}}{1 - x_{1A}} \quad (5.6)$$

Vế phải của biểu thức này là thành phần hơi của lần cất thứ nhất và cũng là thành phần lỏng của lần cất thứ hai. Do đó, mol phần của chất dễ bay hơi ở pha lỏng trong lần cất thứ hai thì ta có:

$$\frac{x_{2A}}{1 - x_{2A}} = \alpha \frac{y_{1A}}{1 - y_{1A}} \quad (5.7)$$

Và gọi y_{2A} là mol phần của pha hơi trong lần cất thứ hai ta có biểu thức của lần cất thứ hai là:

$$\frac{y_{2A}}{1 - y_{2A}} = \alpha \frac{x_{2A}}{1 - x_{2A}} \quad (5.8)$$

Từ (5.6), (5.7) và (5.8), ta có:

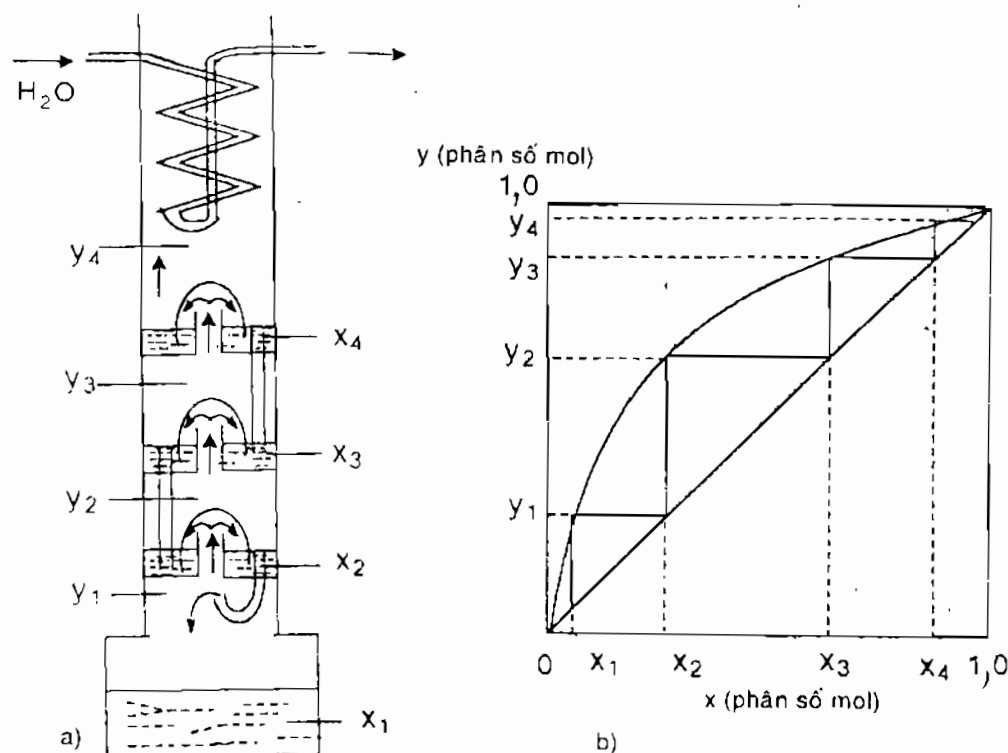
$$\frac{y_{2A}}{1 - y_{2A}} = \alpha \left[\alpha - \frac{x_{1A}}{1 - x_{1A}} \right] = \alpha^2 \left[\frac{x_{1A}}{1 - x_{1A}} \right]$$

Một cách tương tự khi tiến hành cất n lần thì biểu thức toán học là:

$$\frac{y_{nA}}{1 - y_{nA}} = \alpha^n \left(\frac{x_{1A}}{1 - x_{1A}} \right) \quad (5.9)$$

Biểu thức này cho thấy thành phần dễ bay hơi A được làm giàu dần lên qua mỗi lần cất và đạt đến độ tinh khiết cao khi n lớn. Như thế độ tinh khiết của thành phần dễ bay hơi phụ thuộc vào số lần cất hay còn gọi là số đĩa lý thuyết.

Thiết bị cất phân đoạn cổ điển là cột cất có nhiều đĩa cất được thiết kế theo nguyên tắc ngược dòng nghĩa là pha hơi đi từ đáy cột lên trên đầu cột còn pha lỏng thì đi từ đầu cột xuống đáy, mỗi đĩa cất làm việc như một lần cất đơn (xem hình 5.12).



Hình 5.12. Xác định bằng đồ thị số đĩa lý thuyết

Với mục đích tăng sự tiếp xúc giữa pha hơi và pha lỏng hồi lưu người ta thiết kế hệ sinh hàn ở đầu cột. Để có sự cân bằng nhiệt động giữa hai pha lỏng và hơi trong quá trình chuyển pha trong cột cần xác định tỷ lệ giữa số đĩa lý thuyết và chiều cao của cột. Số đĩa lý thuyết phụ thuộc vào khoảng trống chung và vào sự chuyển khối trong cột, nghĩa là phụ thuộc vào cấu trúc của cột. Mỗi loại cột cần phải tính toán và thiết kế sao cho mọi đĩa lý thuyết trong cột đều được tăng cường tiếp xúc giữa pha hơi và pha lỏng hồi lưu trong sự cân bằng nhiệt động.

Số đĩa lý thuyết cực tiểu của một cột cất để cất một hỗn hợp nào đó có thể được xác định theo hai phương pháp sau:

- Phương pháp thứ nhất theo biểu đồ pha mà số đĩa lý thuyết được xác định giữa hai đường cong cân bằng pha (hình 5.12).
- Phương pháp thứ hai theo mol phần của thành phần dễ bay hơi ở đầu cột và ở nồi cất kết hợp với hệ số ta có:

$$\text{Số đĩa lý thuyết} = \frac{\lg \frac{x_A}{(1-x_A)} \frac{(1-x_B)}{x_B}}{\lg \alpha} - 1$$

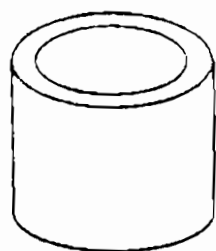
x_A - mol phần của thành phần dễ bay hơi ở đầu cột;

x_B - mol phần của thành phần dễ bay hơi ở đáy cột.

Độ tinh khiết của sản phẩm phụ thuộc rất nhiều vào độ hồi lưu của pha lỏng, nên người ta quan tâm đến tỷ lệ hồi lưu. Tỷ lệ hồi lưu là tỷ lệ thể tích của chất lỏng lấy ra khỏi cột và chất lỏng quay trở lại cột. Thông thường tỷ lệ này là 1/5 hay 1/10 tùy theo độ phức tạp của hỗn hợp.

Độ tinh khiết của sản phẩm cũng phụ thuộc rất lớn vào hiệu quả phân tách của cột, nghĩa là vào số đĩa lý thuyết của cột, nhất là với các hỗn hợp chất lỏng mà nhiệt độ sôi của các thành phần quá gần nhau. Vì thế người ta luôn luôn quan tâm cải tiến kỹ thuật để nâng cao số đĩa lý thuyết của cột. Hầu hết các cải tiến đều chú trọng tăng cường sự tiếp xúc giữa hai pha hơi và lỏng trong cân bằng nhiệt động cũng như khoảng không tối ưu của chuyển khối trong cột. Theo hướng này người ta thay

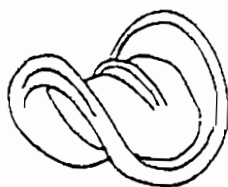
cột đĩa bằng cột nhồi nghĩa là người ta sử dụng các vật nhồi khác nhau như lò xo kim loại, yên ngựa bằng sứ, vành khuyên thủy tinh vào cột cất sao cho chúng chiếm khoảng 70 - 80% khả năng thoát hơi. Trong hình 5.13 một số ví dụ về chất nhồi cột.



Vòng sứ



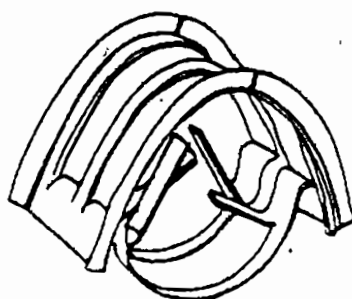
Yên ngựa sứ



Yên ngựa sứ



Vòng kim loại
kiểu Pall



Yên ngựa kim loại



Vòng kim loại
Cascade

Hình 5.13

Khi làm việc với cột nhồi cần chú ý các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng làm việc của cột sau đây: 1- phân bố của các vật nhồi sao cho pha lỏng dễ dàng đi qua được ở các khoảng trống và thấm ướt toàn bộ mặt ngoài của chúng; 2- phải lắp cột hoàn toàn thẳng đứng, thực tế cho thấy

chỉ cần nghiêng cột 1% độ nghiêng thì hiệu quả làm việc của cột giảm đi 50 - 70% hiệu quả thực của nó; 3- bộ phận sinh hàn ở đầu cột phải bảo đảm ngưng tụ hầu như 100% pha hơi lên đầu cột, có như thế hiệu suất sản phẩm mới cao; 4- hiệu quả phân tách của cột đạt kết quả tốt khi cột có số hiệu ứng thành hồi lưu lớn, nghĩa là khi pha lỏng dễ dàng đi từ chất nhồi đến thành cột và đến các chỗ dốc khuyết trong cột.

Về sau người ta chế tạo cột cất có trụ quay. Nguyên tắc làm việc của cột này là pha hơi đi theo khe hở giữa thành cột và thành trụ quay mà lên đầu cột. Vì trụ giữa quay nên các phân tử hơi phải đi theo đường xoắn ốc và thường xuyên va chạm vào thành cột có pha lỏng, đi xuống. Chính sự chuyển động này mà khả năng tiếp xúc giữa pha hơi và pha lỏng rất lớn, nên hiệu quả phân tách rất cao. Cột cất hiệu quả nhất là cột Darkine - Elaner Spinning Band. Nó cho phép phân tách được các chất có nhiệt độ sôi chênh lệch nhau 1°C . Vì thế nó là một công cụ đắc lực cho nghiên cứu chất thơm và tinh dầu.

5.3.1.3. Phương pháp cất chân không

Có rất nhiều chất ở nhiệt độ sôi bình thường của chúng, chúng đã bị biến chất; các chất có nhiệt độ sôi cao khi tiến hành cất, chúng thường bị oxy hóa, polime hóa, đồng phân hóa ... nghĩa là bị biến chất do tác dụng của nhiệt. Với những chất mẫn cảm với nhiệt như vậy, người ta không thể tiến hành tinh chế hay phân tách chúng bằng phương pháp cất ở áp suất không khí mà phải tiến hành ở áp suất thấp - cất chân không.

Như đã trình bày ở trên, nhiệt độ sôi của một chất lỏng phụ thuộc rất lớn vào áp suất trên bề mặt của nó. Nếu áp suất này giảm thì nhiệt độ sôi của nó cũng giảm theo. Dựa vào tính chất này, người ta tiến hành cất chân không bằng cách giảm áp suất lúc cất bằng máy hút chân không. Với các máy hút tốt người ta có thể giảm áp suất cất từ 760mmHg ở áp suất thường xuống áp suất 1-2mmHg thậm chí xuống 10^{-1} - 10^{-2} mmHg. Như vậy nhiệt độ sôi của chất có thể giảm đến hàng trăm độ. Ví dụ nước nguyên chất ở áp suất thường (760mmHg) sôi ở 100°C nhưng khi hạ áp suất xuống 10mmHg thì chỉ sôi ở 10°C .

Chính sự thuận lợi này mà hầu hết các chất thơm và tinh dầu đều được tinh chế và phân tách ở áp suất thấp khi chúng là chất lỏng. Tất cả các phương pháp cất đơn cất phân đoạn đều có thể thực hiện ở áp suất thấp. Với phương pháp này chất thơm không bị biến dạng do nhiệt, không bị khét, bị khô, bị oxy hóa ... Do đó chất lượng mùi rất tốt.

5.3.1.4. Phương pháp cất với nước

Phương pháp này thường dùng để điều chế tinh dầu từ nguyên liệu thực vật và dùng để tinh chế tinh dầu khi chúng bị biến chất. Nó chỉ áp dụng cho những chất không tan hay ít tan trong nước. Có hai cách để thực hiện phương pháp này:

a) Cất trực tiếp với nước

Nó được áp dụng để điều chế tinh dầu từ nguyên liệu thực vật như rễ, củ, thân, vỏ, lá, hoa, quả, hạt. Tất cả nguyên liệu cần phải xử lý trước lúc đưa vào cất tinh dầu. Tùy theo loại nguyên liệu mà người ta chọn phương pháp xử lý thích hợp.

Tất cả các phương pháp đều nhằm phá vỡ các liên kết giữa tinh dầu và nguyên liệu, tăng cường sự tiếp xúc giữa nước với nguyên liệu. Ví dụ đối với các loại rễ củ như gừng, nghệ, người ta thái ngang chúng thành các lớp mỏng 1-3mm. Còn nguyên liệu là lá như lá sả, lá hương nhu thì người ta đập nát hay thái ngang dài 1-2cm. Đối với thân gỗ như gỗ pơmu thì phải bào mỏng hay nghiền nhỏ. Đối với vỏ như vỏ quế cũng vậy.

Người ta cho nguyên liệu đã xử lý vào nồi cất, cho ngập nước rồi gia nhiệt cho sôi đều và mạnh. Hơi nước sôi kéo theo hơi của tinh dầu đến bình làm lạnh. Ở đây chúng bị ngưng tụ thành hỗn hợp tinh dầu và nước. Do tinh dầu không tan vào nước nên tách thành lớp. Tùy theo tỷ trọng của tinh dầu lớn hơn hay nhỏ hơn nước mà tinh dầu chìm xuống đáy hay nổi lên trên mặt nước. Dùng bình chiết người ta chiết tinh dầu ra, rồi bão hòa NaCl vào nước còn lại và dùng dung môi để chiết phần tinh dầu còn khuếch tán trong nước. Quá trình cất tiến hành cho đến khi đi ra

có phản ứng âm với dung dịch KMnO_4 0,5% hoặc cất đủ một lượng nước tính theo công thức sau đây dựa trên cơ sở định luật Dalton:

$$W_n = \frac{W_{td} P_n M_n}{P_{td} M_{td}}$$

trong đó: W_{td} - lượng tinh dầu có trong nguyên liệu;

W_n - lượng nước cần cất để cất hết lượng tinh dầu;

W_{td} , P_{td} - áp suất hơi bão hòa của tinh dầu khi chúng nguyên chất thường lấy theo thành phần chính;

M_{td} - phân tử lượng trung bình của các thành phần chính có trong tinh dầu;

P_n và M_n - áp suất hơi bão hòa và phân tử lượng của nước.

Đối với các tinh dầu có nhiệt độ sôi cao, người ta thường cho thêm 15% NaCl để nâng nhiệt độ cất lên trên 100°C làm như vậy hiệu suất cất sẽ tốt hơn.

b) Cất với hơi nước

Người ta biến nước thành hơi rồi cho luồng hơi nước đi qua nguyên liệu từ dưới lên. Trong quá trình đi qua nguyên liệu có tinh dầu, hơi nước lôi kéo hơi tinh dầu và mang đến bộ phận làm lạnh. Ở đây chúng bị đông tụ thành hỗn hợp lỏng tinh dầu và nước. Cách xử lý hỗn hợp này cũng giống như trên.

Ưu điểm của phương pháp này là có thể gia nhiệt cho luồng hơi nước để có nhiệt độ như ý muốn trước lúc đi vào nguyên liệu. Chính vì thế nó thường được áp dụng để cất các tinh dầu khó cất, nhiệt độ sôi cao.

5.3.2. Phương pháp chiết

Dựa vào khả năng hòa tan khác nhau của một chất trong các dung môi khác nhau, người ta đưa ra phương pháp phân tách chúng gọi là phương pháp chiết.

Phương pháp chiết là phương pháp cổ nhất, nhưng quan trọng nhất trong điều chế chất thơm. Phương pháp này cho phép chuyển một hay một hỗn hợp các chất nằm trong một chất rắn hay trong một dung dịch vào dung môi sau đó loại dung môi và thu chúng.

Nếu chất bị chiết được tách ra khỏi môi trường rắn bằng dung môi thì gọi là chiết rắn - lỏng, còn chất bị chiết được tách ra khỏi môi trường lỏng (dung dịch) bằng dung môi thì gọi là chiết lỏng - lỏng.

Chiết rắn - lỏng và chiết lỏng - lỏng đều có cùng một bản chất là dựa vào khả năng hòa tan của dung môi đối với chất bị chiết.

Nếu khả năng hòa tan của dung môi đối với chất bị chiết lớn hơn lực liên kết của chất bị chiết với môi trường rắn hay khả năng hòa tan của nó đối với môi trường lỏng thì dung môi đó được chọn để chiết chất bị chiết, nếu ngược lại thì dung môi đó không dùng được. Như vậy điều quan trọng nhất trong phương pháp chiết là khả năng hòa tan của dung môi đối với chất bị chiết. Khả năng hòa tan này của dung môi dựa vào độ phân cực của dung môi và độ phân cực của chất bị chiết và tuân theo nguyên lý "đồng nhất" nghĩa là dung môi có cực hòa tan chất có cực, dung môi không cực hòa tan chất không cực và ngược lại là không thực hiện được, nghĩa là dung môi có cực không hòa tan chất không cực.

Ngoài ra dung môi không được tương tác hóa học với chất hòa tan cũng như các chất trong môi trường và thiết bị, đặc biệt không được hòa tan vào môi trường chiết và có nhiệt độ sôi càng thấp càng tốt để dễ dàng loại bỏ nó ra khỏi chất bị chiết.

Để chọn dung môi cho chiết một chất nào đó người ta phải căn cứ vào đặc tính của dung môi (bảng 5.1).

Bảng 6.2.1. Đặc tính của một số dung môi

Tên chất	Công thức	d _c	d ₂₀	n _D ²⁰	v _{p20}	bp	fp	i. l.	tan ₂₀	W.A.	η	E _{opt}	d ₁₅ ^h	MAK
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	1,9	0,66	1,3779	160	68,9	-22	240	không tan	<0,1	0,31	1,1-7,4	82	50
Xyclohexan	C ₆ H ₁₂	2,0	0,78	1,4264	104	80,7	-26	260	không tan	0,1	0,94	1,2-8,3	86	300
Carbon tetracilorua	CCl ₄	2,2	1,6	1,4631	121	77	-	-	0,08	0,008	0,97	-	46,5	10
Dioxan, glycol etyl ete	C ₈ H ₁₆ O ₂	2,2	1,03	1,422	41	101	12	375	tan	tan	1,21	1,9-22,5	98,6	50
Xylen	C ₈ H ₁₀	2,3	0,87	1,500		140	24	465	0,5	0,2	0,6	1,1-8	82	100
Toluen, methylbenzen	C ₇ H ₈	2,4	0,87	1,499	29	110,8	4	535	0,5	0,5	0,57	1,2-7	86,5	100
Carbon disulfua	CS ₂	2,6	1,26	1,630	400	46,5	-30	102	2,9	9	0,4	1,0-60	84	10
Tricloroetylen	C ₂ HCl ₃	3,3	1,46	1,477	77,7	87	-	410	1	0,2	0,57	7,9-90	57	50
Dietyl ete	(C ₂ H ₅) ₂ O	4,3	0,71	1,353	587	34	-40	170	69	1,3	0,24	1,7-36	82	400
Cloform	CHCl ₃	4,8	1,47	1,447	213	61,7	-	-	8	1	0,56	-	59	10
n-Butyl axetat	C ₆ H ₁₂ O ₂	5,0	0,88	1,395	13	126	22	370	7	14	0,73	1,2-7,5	74	200
Etyl axetat	C ₄ H ₈ O ₂	6,0	0,90	1,373	103	77,2	-4	460	79	30	0,44	2,4-11,5	87,6	400
Metyl axetat	C ₃ H ₆ O ₂	7,3	0,93	1,359		57	-10	-	240	80	0,38	3,1-16	104,4	
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	7,4	0,89	1,407	200	66	-20	230	tan	tan	0,47	2,0-12,4	106,8	200
Diclorometan	CH ₂ Cl ₂	9,0	1,32	1,424	453	40	-	605	20	17	0,43	13,0-22	78,7	100
Metyl glycol axetat	C ₅ H ₁₀ O ₃	9,1	1,01	1,402	3	145	47	-	tan	sol.	1,14	1,7-8,2	88	5
Pentanol, ancol amyl	C ₅ H ₁₂ O	3,9	0,81	1,411		138	48	300	27	100	3,4	1,3-10,5	101	-
Xyclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	1,5	0,94	1,463	3	160	68	-	36	118	41	2	108	-
Butan – 1- ol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	17	0,81	1,399	6,7	117,2	30	340	79	200	2,95	1,4-11,3	143	100
Metyl glycol	C ₃ H ₈ O ₂	17,3	0,96	1,402	9	124	37	-	tan	tan	1,7	2,5-20	135	5

Metyl ethyl xeton	C_2H_5O	18	0.80	1.379	103	80	-1	-	260	120	0.42	1.8-11.5	105	200
Propanol - 2	$CH_3CH(OH)CH_3$	18,3	0.78	1.377	42	82.4	12	425	tan	sol.	2.27	2.0-12	159	400
Propanol - 1	$CH_3CH_2CH_2OH$	20,1	0.80	1.386	19	97.4	15	405	tan	tan	2.2	2.1-13.5	166	-
Axeton	CH_3COCH_3	20,7	0.79	1.359	232	56.5	-20	540	tan	tan	0.32	2.5-13	125	1000
Trietylen glycol	$C_6H_{14}O_4$	23	1.12	1.456	0.001	288	173	355	tan	tan	48	0.9-9.2	179	-
Etanol	C_2H_5OH	24,3	0.79	1.361	58	78.5	9	425	tan	tan	1.2	3.5-15	166	1000
Propylen glycol	$C_3H_8O_2$	32	1.04	1.433	-	188	99	-	tan	tan	55	-	-	-
Metanol	CH_3OH	32,6	0.79	1.329	127	65	12	455	tan	tan	0.55	5.5-31	263	200
Etylen glycol	$C_2H_6O_2$	37,7	1.12	1.431	0.08	197	119	410	tan	tan	24	3-	-	-
Glyxerol	$C_3H_8O_3$	42,5	1.261	1.474	0.01	290	160	-	tan	tan	1400	0.9-	184	-
Nước	H_2O	78,5	1.00	1.333	23	100	-	-	-	-	1.0	-	539	-

d_4^c : hằng số điện môi

d_{20}^c : tỷ trọng ở 20°C

n_D^{20} : chiết suất vạch D ở 20°C

V_{p20} : áp suất hơi ở 20°C

bp: điểm sôi

fp: điểm bốc cháy °C

it: nhiệt độ bốc cháy

tan₂₀: độ tan trong H₂O ở 20°C

W.A: hấp thụ nước

η : độ nhớt

E_{ngl} : giới hạn nổ

$d_{1,4}$: nhiệt hóa hơi cal/g ở 1013 mbar

MAK: giá trị MAK trong không khí ppm =

ml/m³

5.3.2.1. Chiết rắn - lỏng

Chiết rắn - lỏng là chiết các chất thơm nằm trong môi trường rắn. Ví dụ chiết cafein ra khỏi cà phê, chiết tinh dầu chanh khỏi quả chanh. Chiết rắn - lỏng là phương pháp rất phổ biến. Nó được áp dụng trong công nghệ thực phẩm để chiết chất thơm, trong công nghệ dược phẩm để chiết các chất làm thuốc trong cây, trong công nghệ mỹ phẩm để chiết các hương liệu cho pha chế mỹ phẩm...

Quá trình chiết rắn - lỏng khá đơn giản.

Người ta ngâm nguyên liệu vào dung môi một thời gian nhất định, rồi lọc dịch chiết ra, loại dung môi và thu sản phẩm chiết. Cách chiết này gọi là chiết ngâm gián đoạn. Người ta có thể cho dung môi đi qua nguyên liệu một cách liên tục để hòa tan chất bị chiết, sau đó loại dung môi và thu sản phẩm chiết. Cách chiết này gọi là chiết liên tục (chiết Xôxlec).

Mỗi phương pháp như vậy có thể thực hiện ở nhiệt độ thường hay ở một nhiệt độ nóng xác định. Để thực hiện chiết có hiệu quả cần chú ý các vấn đề sau đây:

a) Xử lý các nguyên liệu trước lúc chiết

Chất bị chiết thường phân bố trong nguyên liệu, liên kết với nguyên liệu và được nguyên liệu che chở. Do đó để chiết được chúng người ta phải xử lý nguyên liệu để giải phóng chúng ra hay tạo điều kiện cho chúng tiếp xúc với dung môi để dung môi tương tác với chúng và hòa tan chúng.

Ví dụ, vì tinh dầu trong quả chanh tập trung ở vỏ quả, còn trong các múi và ruột quả hầu như không có tinh dầu. Do đó việc xử lý tốt nhất ở đây là gọt vỏ chanh ra khỏi quả, sau đó tiến hành chiết.

b) Chọn dung môi để chiết

Kết quả chiết phụ thuộc vào đặc tính dung môi. Nên sự lựa chọn dung môi là quan trọng hàng đầu cho kết quả chiết. Để chọn đúng dung môi cho chiết trước hết phải có hiểu biết sâu sắc về đặc tính của chất bị

chiết mà trước hết là thành phần hóa học cấu trúc phân tử để từ đó suy ra đặc tính vật lý như độ phân cực, hằng số điện môi, tính tan ... của chất bị chiết. Trên cơ sở hiểu biết này mà so sánh chúng với các đặc tính của các dung môi (bảng 5.1) mà chọn dung môi sao cho hiệu suất chiết là tốt nhất và an toàn trong quá trình sử dụng.

Ví dụ để chiết các hydrocacbon terpenoit thì người ta phải hiểu rằng đây là hợp chất kém phân cực, hằng số điện môi thấp vì chúng chứa các liên kết kém phân cực, đây là hợp chất kỵ nước (vì phân tử chỉ chứa cacbon và hydro. Từ đó chọn dung môi tốt nhất là các dung môi kém phân cực như hexan, benzen, xyclohexan ... Ngược lại để chiết các chất có độ phân cực lớn, hằng số điện môi cao như các ancol terpenic, flavonoit, axit cacboxylic ... thì phải chọn dung môi có độ phân cực lớn, hằng số điện môi cao như metanol, *n*-butanol ...

Nếu trong nguyên liệu có nhiều chất từ không phân cực đến phân cực lớn mà các chất đó rất cần cho nghiên cứu thì người ta lại áp dụng phương pháp chiết phân lớp theo độ phân cực tăng dần của dung môi (hay hằng số điện môi tăng dần). Ví dụ, lúc đầu chiết bằng *n*-hexan (hằng số điện môi là 1,9), sau đó chiết bằng etyl axetat (hằng số điện môi là 6) và cuối cùng chiết bằng metanol (hằng số điện môi là 32,6). Như vậy người ta thu được ba nhóm chất sản phẩm chiết từ không phân cực là sản phẩm của chiết bằng *n*-hexan đến phân cực lớn là sản phẩm chiết bằng metanol. Sau đó tùy theo yêu cầu sử dụng mà người ta dùng sản phẩm của dung môi chiết thích hợp. Phương pháp này cho phép tận dụng được rất nhiều chất trong nguyên liệu, hay nhiều sản phẩm từ một nguyên liệu.

Cần chú ý rằng tính hòa tan của các chất vào dung môi có tính tương đối, vì quá trình này phụ thuộc rất nhiều yếu tố nhất là yếu tố khuếch tán do nhiệt. Vì thế người ta không thể nói các chất có cực không tan hoàn toàn vào dung môi không cực và ngược lại. Cho nên có một phương pháp chiết khác là dùng một dung môi có độ phân cực xác

định, ví dụ, etanol, sau đó chiết lại sản phẩm của nó bằng các dung môi có độ phân cực khác nhau.

c) Chọn phương pháp chiết

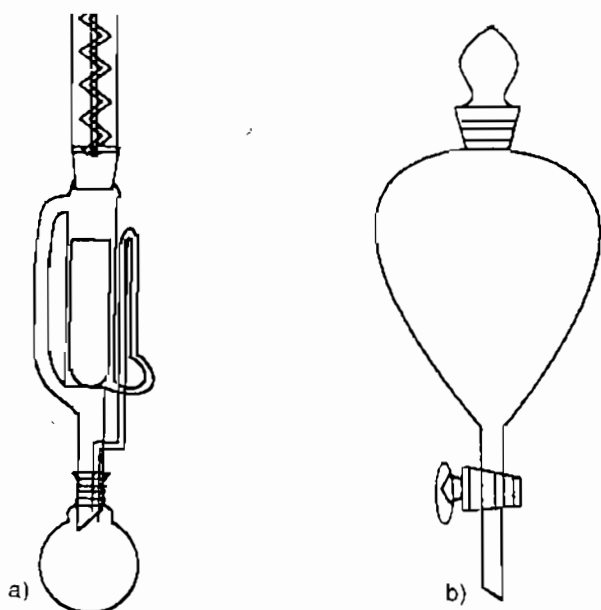
Tuỳ theo đặc tính của nguyên liệu bị chiết, chất bị chiết và đặc điểm của dung môi mà người ta chọn phương pháp chiết thích hợp. Với các nguyên liệu chiết có nhiều chất bột, chất bị chiết dễ bị biến dạng vì nhiệt, dung môi có nhiệt độ bay hơi thấp, người ta thường chọn phương pháp *chiết ngâm lạnh gián đoạn*. Theo cách này người ta ngâm nguyên liệu vào dung môi trong một thời gian thông thường khoảng 24 giờ. Sau đó lọc hút lấy dịch rồi cho vào dung môi để ngâm lần hai. Làm như vậy cho đến khi chiết hết chất trong nguyên liệu. Dùng thuốc thử đặc trưng để định tính, ví dụ, nếu chiết ancaloit thì dùng thuốc thử Dragendof, chiết flavonoid thì dùng thuốc thử FeCl_3 , chiết terpenoid và một số chất khác thì dùng dung dịch vanillin trong H_2SO_4 đặc (5%). Sau đó gộp các dịch chiết lại, loại dung môi trong chân không thu sản phẩm chiết và xử lý theo công việc.

Với các nguyên liệu và chất bị chiết bền với nhiệt, thì người ta có thể chọn phương pháp *chiết nóng gián đoạn*. Theo cách này người ta đun hồi lưu nguyên liệu với dung môi trong một thời gian (hay giữ ở một nhiệt độ nào đó) sau đó hút dịch chiết ra, cho dung môi khác và đun lại lần hai. Làm như vậy cho đến lúc chiết hết chất bị chiết. Gộp các dịch chiết lại loại dung môi trong chân không và thu sản phẩm.

Một phương pháp chiết được dùng rất phổ biến trong phòng thí nghiệm và công nghiệp là phương pháp *chiết liên tục*. Thiết bị của phương pháp này gồm ba bộ phận (hình 5.14).

Bình đun để chứa dung môi có ống thông với bộ phận sinh hàn để khi dung môi sôi hơi của nó đi lên sinh hàn, bộ phận đựng nguyên liệu có ống thông nhau từ đáy của nó với bình đun để khi dung môi ngập nguyên liệu thì tự động chảy xuống bình đun. Cuối cùng là bộ phận sinh hàn. Người ta cho nguyên liệu vào bộ phận đựng nguyên liệu, cho dung môi vào nguyên liệu, sao cho bề mặt của nó ngang với mặt trên của ống thông

nhau. Khi đó dung môi sẽ theo ống thông nhau mà chảy xuống bình, làm như vậy một lần nữa là đủ lượng dung môi cần dùng. Đun sôi dung môi, hơi dung môi theo ống dẫn lên sinh hàn, ở đây hơi dung môi bị đông tụ rồi xuống bộ phận nguyên liệu, dung môi ngấm vào nguyên liệu, hòa tan chất bị chiết và đẩy dần lên cho đến mức trên ống thông nhau thì tự động rút xuống bình đun theo ống thông nhau mang theo các chất bị chiết. Ở bình đun, dung môi lại bay hơi lên sinh hàn và để lại chất bị chiết trong bình đun. Quá trình này diễn ra một cách liên tục cho đến khi toàn bộ các chất bị chiết trong nguyên liệu được dung môi chiết và đưa xuống bình đun. Ngừng chiết, loại dung môi, thu cặn chiết.



Hình 5.14

Ưu điểm của phương pháp này là chỉ dùng một lượng dung môi nhỏ có thể chiết được một lượng lớn nguyên liệu và chiết rất triệt để.

5.3.2.2. Chiết lỏng - lỏng

Chiết lỏng - lỏng là kỹ thuật phân tách chất có từ lâu đời trong các phòng thí nghiệm. Từ năm 1930 nó được đưa vào áp dụng rộng rãi trong công nghiệp, đặc biệt là công nghiệp hóa - dầu mỏ, công nghiệp hạt nhân để chiết uran, công nghiệp các chất thơm.

Để thực hiện chiết lỏng - lỏng người ta chọn dung môi không tan, không trộn lẫn trong môi trường chiết, nhưng hòa tan tốt chất bị chiết có trong môi trường chiết, cho dung môi đã chọn vào môi trường chiết rồi lắc hay khuấy trộn kỹ, sau đó để yên cho phân lớp thành hai pha: pha dịch chiết và pha môi trường chiết. Vì khả năng hòa tan của chất bị chiết vào dung môi lớn nên trong pha dịch chiết chứa nhiều chất bị chiết, chiết phần dịch chiết ra và loại dung môi người ta thu được chất bị chiết. Quá trình chiết lỏng - lỏng tuân theo quy luật phân bố của Nernst. Nếu gọi nồng độ chất bị chiết x trong dung môi A là C_{xA} và nồng độ của nó trong môi trường chiết B là C_{xB} thì khi đạt được sự phân lớp và cân bằng pha ta có:

$$K = \frac{C_{xA}}{C_{xB}}$$

K gọi là hằng số phân bố. Quy luật này đúng khi nồng độ chất bị chiết nhỏ và có trạng thái giống nhau trong cả hai pha.

Theo quy luật này khả năng hòa tan của dung môi đối với chất bị chiết càng lớn bao nhiêu, hiệu quả chiết càng lớn bấy nhiêu. Quả vậy nếu chúng ta gọi m là số mol của chất bị chiết có trong môi trường chiết, V là thể tích dung môi dùng để chiết, W là thể tích của môi trường, m_1 là số mol của chất bị chiết còn lại trong môi trường sau lần chiết thứ nhất, theo Nernst ta có:

$$K = \left[\frac{m - m_1}{V} \right] \cdot \left[\frac{m_1}{W} \right] \longrightarrow m_1 = \frac{mW}{KV + W} \quad (5.10)$$

Biểu thức này cho thấy K lớn, V lớn thì m_1 bé. Nghĩa là hệ số phân bố càng lớn, dung môi chiết càng nhiều thì càng chiết được nhiều chất. Hiệu suất chiết càng lớn.

Nếu gọi m_2 là số mol của chất bị chiết còn lại trong môi trường sau lần chiết thứ hai. Ta có:

$$m_2 = \frac{Wm_1}{KV + W} \quad (5.11)$$

Thay (5.11) vào (5.12)

$$m_2 = m \left[\frac{W}{KV + W} \right]^2 \quad (5.12)$$

Nếu thực hiện n lần chiết thì biểu thức là:

$$m_n = m \left[\frac{W}{KV + W} \right]^n \quad (5.13)$$

Biểu thức (5.13) cho thấy càng chiết nhiều lần thì lượng chất bị chiết còn lại trong môi trường càng ít. Nó cũng cho thấy cùng một lượng dung môi như nhau, chiết nhiều lần thì tốt hơn chiết một lần.

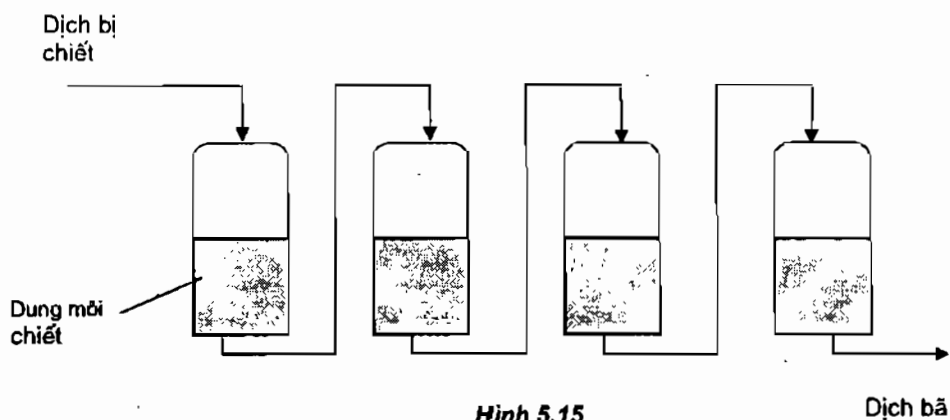
Để thực hiện việc chiết nhiều lần người ta chia lượng dung môi cần thiết thành các phần bằng nhau và đặt trong một dãy các máy chiết, rồi cho dịch bị chiết đi qua (hình 5.15).

Lựa chọn dung môi

Trong việc chiết lỏng - lỏng sự lựa chọn dung môi có ý nghĩa quyết định cho sự thành công. Sau đây là các tiêu chuẩn để lựa chọn dung môi:

- Hiệu quả phân bố lớn.
- Hệ số phân tách lớn.

- Tỷ trọng và độ nhớt tốt để bảo đảm sự phân lớp và cân bằng pha xảy ra nhanh.
- Khả năng hòa tan chất bị chiết lớn nhưng hòa tan môi trường bé.
- Sức căng bề mặt thấp.
- Không độc và khó cháy.
- Bền khi sử dụng.
- Không ăn mòn trang thiết bị.
- Dễ kiểm và rẻ tiền.



Hình 5.15

5.3.2.3. Chiết bằng CO_2 lỏng

a) Khả năng hòa tan của CO_2 lỏng

CO_2 lỏng hòa tan dễ dàng các chất ưa béo có phân tử lượng bé (≤ 400 đv) như các hydrocacbon, ete, xeton, lacton, este, của mono và sesquiterpenoit. Nó khó hòa tan các chất có phân tử lượng lớn. Tính hòa tan của nó còn phụ thuộc vào độ phân cực của các chất. Ví dụ, các chất béo, nhựa, chất bột, steroid, một số ancaloit, carotenoit... không hòa tan được vào CO_2 lỏng. Các chất phân cực lớn như đường, glucozit, axit amin, phospho, lipit, các polime, các muối vô cơ cũng không tan trong CO_2 lỏng.

Các chất thơm và nguyên liệu chất thơm dễ bay hơi hòa tan dễ dàng trong CO₂ lỏng và đạt đến 10% tính theo trọng lượng.

Khả năng hòa tan của CO₂ lỏng giảm theo độ phân cực và phân tử lượng của các chất bị hòa tan, ví dụ dầu béo, tinh bột, nhựa, ancaloit, corotenoit và polime hòa tan hạn chế vào CO₂ lỏng, chỉ đạt được 0,1 - 1% theo trọng lượng. Nước cũng hòa tan kém trong CO₂ lỏng, độ hòa tan của nước phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Ví dụ, ở 50°C nước hòa tan vào CO₂ lỏng đạt đến 0,3% theo trọng lượng. Chính vì thế người ta không dùng CO₂ lỏng để chiết chất thơm từ các nguyên liệu có độ ẩm cao hơn 10%.

b) Tính chọn lọc của CO₂ lỏng

CO₂ lỏng có khả năng thay đổi lực dung môi rất lớn tùy theo sự thay đổi về tỷ trọng. Đó là kết quả của sự tương tác của áp suất và nhiệt độ. Đây là điểm khác biệt giữa CO₂ lỏng với các dung môi khác.

Kết quả chiết bằng CO₂ lỏng phụ thuộc vào áp suất khi thực hiện chiết. Ví dụ, ở 100 bar, CO₂ lỏng chỉ chiết được các chất phân tử lượng bé dễ bay hơi như các mono và sesquiterpen. Nhưng ở 300 bar nó chiết được các chất có phân tử lượng lớn hơn như dầu béo, sáp, resin. Quá trình chiết chọn lọc này làm cho phương pháp chiết bằng CO₂ lỏng nổi trội hơn so với các dung môi khác. Như vậy trong cùng một nguyên liệu tùy theo điều kiện chiết khác nhau mà cho các sản phẩm khác nhau.

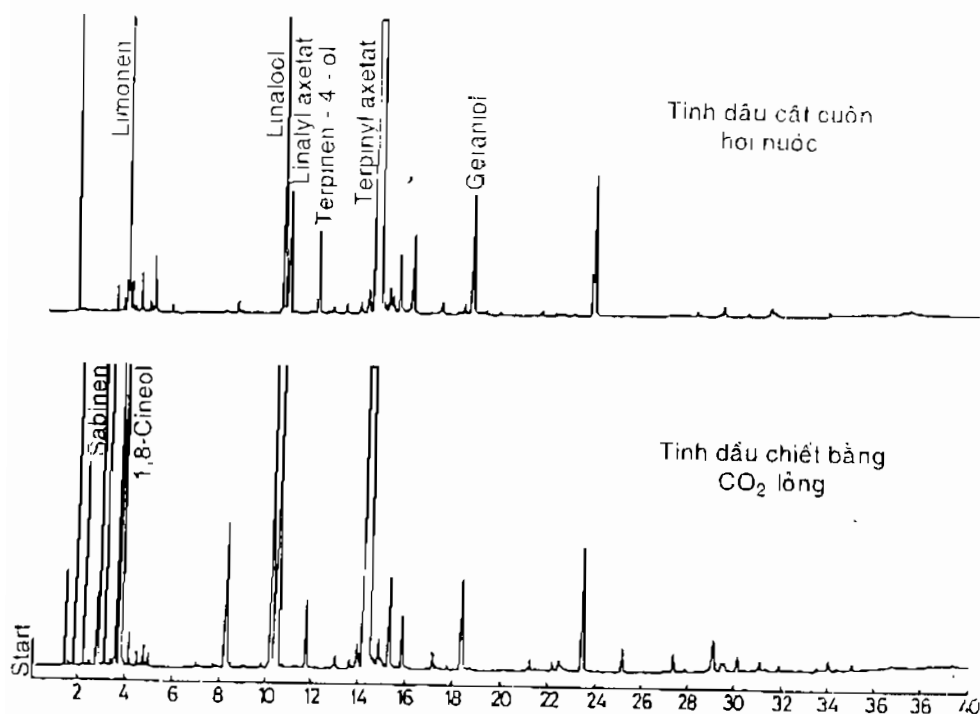
c) Chất lượng sản phẩm chiết bằng CO₂ lỏng

Nhờ tính chọn lọc của phương pháp chiết bằng CO₂ lỏng và tính năng của CO₂ trong các pha khí và lỏng trong quá trình chiết mà sản phẩm chiết bằng CO₂ lỏng có chất lượng rất cao. Chất lượng này thể hiện trong các điểm sau đây:

- Không bị biến chất vì nhiệt hay bị thủy phân.
- Không bị mất các thành phần dễ bay hơi.
- Chứa đầy đủ các thành phần dễ bay hơi.
- Độ cô đặc rất cao. Thành phần của cặn chiết biểu lộ đầy đủ phổ thành phần của nguyên liệu ban đầu.

- Không có cặn dung môi.
- Không có muối vô cơ và các kim loại nặng.
- Sản phẩm sạch không có vi khuẩn hoạt động.
- Phù hợp với mong muốn của người tiêu dùng.
- Quá trình thực hiện chiết bằng CO_2 lỏng không bị cháy nổ và an

toàn.



Hình 5.16

Đối với các tinh dầu thì chiết chọn lọc bằng CO₂ lỏng thuận lợi và ưu việt hơn rất nhiều so với các phương pháp truyền thống khác. Đặc biệt là đối với loại có tinh dầu và chất thơm dễ bay hơi, dễ bị phân hủy vì nhiệt, dễ bị thủy phân thì phương pháp chiết bằng CO₂ lỏng trở nên lý tưởng, chẳng hạn tinh dầu của các loài hoa. Khó có một sản phẩm nào bảo đảm thành phần mùi và vị của nguyên liệu ban đầu bằng sản phẩm chiết bằng CO₂ lỏng.

Ví dụ, khi phân tích thành phần tinh dầu kinh giới thu được bằng phương pháp cất cuốn hơi nước và thành phần tinh dầu kinh giới chiết bằng CO₂ lỏng trên cùng một thiết bị sắc ký khí mao quản, người ta thấy chúng không những khác nhau về thành phần, đặc biệt các thành phần sôi thấp, dễ bay hơi mà còn khác nhau rất lớn về hàm lượng của các thành phần. Ví dụ, tỷ lệ linalool trên linalyl axetat trong tinh dầu chiết bằng CO₂ lỏng cao hơn nhiều, tinh dầu cất cuốn bằng hơi nước trong cùng một nguyên liệu thô (hình 5.16).

d) Áp dụng chung của chiết bằng CO₂ lỏng

Vì sản phẩm chiết bằng CO₂ lỏng có nhiều ưu điểm và chất lượng cao, qui trình chiết CO₂ lỏng cũng tương đối đơn giản và an toàn nên phương pháp này được áp dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp đặc biệt là công nghiệp thực phẩm, mỹ phẩm và dược liệu. Các áp dụng chung của phương pháp này được thể hiện trong các lĩnh vực sau:

- Chiết các nguyên liệu rắn: Các dịch chiết gia vị và pha chế đồ uống. Ở đây người ta chú ý cả hai loại sản phẩm: sản phẩm chiết chọn lọc và sản phẩm chiết tổng số.

- Làm sạch để hoàn thiện sản phẩm: Dùng CO₂ lỏng để chiết bỏ cafein trong hạt cà phê vối và trong chè đen để nâng cao chất lượng của sản phẩm này, loại bỏ mỡ trong bột cacao, tách bỏ thuốc trừ sâu trong một số thực phẩm rau quả.

- Chiết các chất lỏng: Dùng CO₂ lỏng để loại bỏ các chất dầu từ các dịch chiết trực tiếp đầu tiên.

5.3.3. Phương pháp ép

Phương pháp này thường dùng với các loại quả, ví dụ các quả thuộc họ citrus như chanh, cam, quýt, ...

Có ba cách tiến hành ép sau:

a) Ép vỏ

Quay quả để gọt vỏ, làm các túi dầu trong vỏ bị vỡ ra và sau đó ép lấy dầu, lọc sản phẩm.

b) Phương pháp Ecuelle

Phương pháp này phổ biến ở Bắc Italia. Người ta cho chanh vào túi rỗng, ở đó có các đinh nhọn để chọc thủng túi dầu, dầu thoát ra và lắng xuống đáy thiết bị.

c) Ép máy

Hiện nay phương pháp này phổ biến trong các nhà máy sản xuất tinh dầu chanh và nước chanh ép.

5.4. MỘT SỐ CHẤT THƠM THIÊN NHIÊN

Tùy theo phương pháp điều chế, tùy theo nguyên liệu thiên nhiên mà người ta có các chất thơm thiên nhiên khác nhau. Sản phẩm này là nguyên liệu để điều chế các chất dùng trong công nghiệp hay để điều chế các đơn hương nguyên chất. Chúng có nhiều loại và sau đây là các loại chính.

5.4.1. Tinh dầu

Tinh dầu là sản phẩm thu được từ các nguyên liệu thiên nhiên bằng phương pháp cất hơi nước (xem mục 5.3.1.4). Tinh dầu không tan hay ít tan trong nước. Mỗi tinh dầu có các hằng số vật lý đặc trưng như tỷ trọng (d), chiết suất (n), độ quay cực (α) và các chỉ số hóa học như chỉ số axit, chỉ số ancol và ancol toàn phần, chỉ số este, chỉ số cacbonyl. Qua các hằng số vật lý và chỉ số hóa học mà người ta đánh giá sơ bộ tinh dầu.

Thành phần chủ yếu của tinh dầu là tiêu chuẩn chính để đánh giá tinh dầu. Thành phần chính theo quy ước chung là thành phần có hàm lượng trên 1%. Thành phần có hàm lượng 0,1 - 1% gọi là thành phần phụ. Vết là thành phần có hàm lượng không quá 0,1% trong toàn bộ tinh dầu. Để phân tích định tính và định lượng các thành phần của tinh dầu, ngày nay người ta dùng phương pháp sắc ký khí mao quản kết hợp với phương pháp khối phổ (GC -MS).

Giá trị của tinh dầu được đánh giá bằng thành phần chính của nó. Ví dụ, tinh dầu quế có giá trị khi hàm lượng xinnamandehit chiếm trên 80%, tinh dầu rẽ hương có hàm lượng safrol trên 90% mới có giá trị thương mại ... Sau đây là một số tinh dầu của một số cây, quả phổ biến ở Việt Nam.

5.4.1.1. Tinh dầu chanh (*Citras limon Burun*)

Chanh có nhiều loại: *Citras aurantifolia* Swingle, *Citras litifolia* Tanaka.

Tinh dầu chanh có mùi đặc trưng, ngọt sắc có phần giống citral và gây ấn tượng, kích thích dịch vị. Nó tham gia nhiều thành phần chất thơm.

Sản xuất tinh dầu chanh theo phương pháp cất với nước hay phương pháp ép lạnh, bộ phận sử dụng là vỏ xanh của quả chanh già.

Tùy theo loài chanh và vùng khí hậu, đất trồng mà các hằng số vật lý, chỉ số hóa học của tinh dầu chanh có sự thay đổi nhỏ:

$$\begin{aligned} \text{Hằng số vật lý: } d_{20}^20: 0,846 - 0,854; \quad \alpha_{D20}^{20}: 56 - 66^0 \\ n_D^{20}: 1,402 - 1,476; \quad L_{96}^{20}: 1 : 1 \end{aligned}$$

Chỉ số hóa học: chỉ số cacbonyl (tính theo citral 2,7 - 3,9%).

Thành phần chính cũng thay đổi theo loài, vùng khí hậu, đất trồng và phương pháp sản xuất.

Thành phần chính của tinh dầu chanh: limonen 50-71%; γ -terpinen 7-10,5%; β -pinen 8,0-12,7%; α -pinen 1-2%; myrxen

1,0-2,5%; geranial 0,8-2,2%; α -terpineol 1,0-1,4%; terpinen-4-ol 0,2-1,2%.

5.4.1.2. Tinh dầu quýt (*Citrus reticulata* Blanco)

Tinh dầu quýt có mùi đặc trưng, êm và nhẹ, có ấn tượng, ngọt.

Sản xuất theo phương pháp cất hơi nước hay ép. Bộ phận sử dụng là vỏ quả.

Hằng số vật lý: d_{20} 0,846 - 0,856; $[\alpha]_{D}^{20}$: 65 - 95⁰
 n_D^{20} 1,472 - 1,479; L_{96}^{10} : 1 : 1

Chỉ số hóa học: andehit 0,5 - 1,2% (decanal)

Thành phần chính của tinh dầu quýt: limonen 6t - 9,4%; γ -terpinen 1-20%; α -pinen 0,7-2,37%; myrxen 1,5-2,3%; β -pinen 1,0-2,03% terpinolen 0,4 - 1,0%; decanal 0,09 - 0,9%; α - terpeneol 0,1 - 0,44%.

5.4.1.3. Tinh dầu cam đỏ (*Citrus sinensis* L.)

Tinh dầu cam đỏ có mùi đặc trưng, nhưng không mạnh bằng chanh.

Sản xuất từ vỏ quả theo phương pháp cất với nước.

Các hằng số vật lý: d_{20} 0,850 - 0,860; α_D^{20} : 85 - 95⁰
 n_D^{20} 1,471 - 1,479; L_{96}^{80} : 1 : 1

Chỉ số hóa học: andehit - 1 - 1,7% (decanal)

Thành phần chính: limonen 92,3 - 95,5%; myrxen 1,79 - 1,89% linalyl axetat 0,81 - 0,89%.

Ngoài ra còn có cam đắng (*Citrus aurantium* L) cũng có thành phần tương tự cam đỏ.

5.4.1.4. Tinh dầu bưởi (*Citrus paradisis* Macfa)

Tinh dầu bưởi có mùi đặc trưng của hoa quả, có mùi gỗ nhẹ.

Các hằng số vật lý: d_{20} : 0,846 - 0,851; α_D^{20} : 89 - 100⁰
 n_D^{20} : 1,469 - 1,477; L_{90}^{150} : 1 : 1

Chỉ số hóa học andehit 1,5 - 2,5% (decanal).

Thành phần chính: limonen 83 - 93%; myrxen 1,4 - 1,6%; β -xiaryophyllen 0,2 - 2,7%; nootkaton 0,1 - 1%; octanon 0,1 - 0,3%, octanol 0,1 - 0,2%.

5.4.1.5. Tinh dầu chỉ thực (*Citrus acerantium* L)

Nó có mùi thơm đặc trưng, mùi hoa quả, mùi cỏ xanh, lavanda và neroli.

Sản xuất từ vỏ quả và phương pháp ép.

Các hằng số vật lý: d_{20}^{20} : 0,876 - 0,884; α_D^{20} : 20 - 30%

n_D^{20} : 1,463 - 1,467; L_{96}^{20} : 1 : 1

Chỉ số hóa học: andehit 0,4 - 1,2% theo citral

Thành phần hóa học chính: limonen 35 - 41%; linalyl axetat 23 - 30%; linalol 12 - 14%; β -pinen 3 - 7%; γ -terpinen 3 - 6%; myrxen 1 - 1,5%; geranyl axetat 0,3 - 1,3% turpiniol 2 - 4%.

Rõ ràng tinh dầu của vỏ quả của các loại *Citrus* (loại quả có múi) đều có đặc điểm chung, thơm đặc trưng và thành phần chung chủ yếu là limonen.

5.4.1.6. Tinh dầu hồi (*Illicium verum* Hook)

Hồi có ở Việt Nam và một số các nước khác như Trung Quốc, Nhật Bản, Philipin.

Tinh dầu được điều chế từ quả, bằng phương pháp cất với nước, hay hơi nước.

Tinh dầu hồi là chất lỏng không màu hay màu vàng nhạt, tan trong EtOH 90 theo tỷ lệ 1 : 2. Mỗi năm Trung Quốc sản xuất khoảng 70 tấn và Việt Nam 15 tấn để xuất khẩu.

Tinh dầu hồi được dùng trong sản xuất bánh kẹo và rượu, trong hương liệu và dược phẩm, nó là nguồn nguyên liệu cho sản xuất anetol.

Thành phần chính: *trans* - anetol 75 - 95% trong đó có khoảng 1/2000 dạng *cis*. Các thành phần khác α - terpineol, anis xeton, axi anisic, focnicullin, metyl charicol, 1,4- xineol, β - bolen, cadinen và một số ít sesquiterpen.

Cần chú ý phân biệt các loài *Illicium verum* L và loài hồi có quá độc *Illicium religiosum* Sieb và Zucc về hình thái và thành phần hóa học.

5.4.1.7. Tinh dầu húng quế (*Ocimum basilicum* L)

Húng quế là cây trồng phổ biến ở Việt Nam tại các vùng châu thổ sông Hồng, bộ phận sử dụng là lá và thu hoạch hàng năm.

Tinh dầu húng quế dùng phổ biến trong gia vị như chế biến cá thịt và chất thơm cho giấm.

Thành phần chính : metylchaniol, linalool, eugenol.

Thành phần này thay đổi tùy theo vùng lãnh thổ, ví dụ, tinh dầu húng quế của Nhật Bản có lượng linalool rất ít, còn metylchaniol chiếm 80 - 90% trong khi đó tinh dầu của Italia chỉ chứa 23% metylchaniol. Ngoài ra còn một ít eugenol 3,4 - 19,2%.

5.4.1.8. Tinh dầu tiêu hổ hoa trắng (*Carum carvi* L)

Bộ phận sử dụng là quả. Tinh dầu là chất lỏng, không màu hay vàng nhẹ, tan trong cồn 80% theo tỷ lệ 1/8, có mùi đặc trưng.

Thành phần chủ yếu là (+) - carvon (50 -60%), khoảng 40% limonen và một số dẫn xuất của carvon.

5.4.1.9. Tinh dầu tiểu đậu khấu (*Elettaria cordamomum* Maton)

Bộ phận sử dụng là quả và hạt. Tinh dầu dùng cho gia vị cho hoa quả, các sản phẩm về biển và nhất là món cari.

Tinh dầu là chất lỏng trong suốt, hơi vàng mùi thơm mạnh, hắc tan trong EtOH 70% theo tỷ lệ 1/5.

Thành phần chính: 1,8 - xineol, terpynyl axetat, linalool, linalyl axetat, tectipen - 4 - ol. α -tectipenol, geraniol, nerolidol.

5.4.1.10. Tinh dầu cà rốt (*Daneus Carota L.*)

Là chất lỏng màu vàng trong, dùng cho dịch chiết gia vị, tan vào EtOH 90% theo tỷ lệ 1/2.

Thành phần chính: α và β -pinen, limonen, bergamotten, caryophyllen, bisubolen, geraniol, dancol, carotol và genyl axetat.

5.4.1.11. Tinh dầu cần tây (*Apium graciolen L.*)

Cần tây có thân thảo dùng tươi hoặc khô cho nấu hoặc ăn sống ... Trong thân thảo tươi chứa 0,1% tinh dầu, trong quả chứa 2,5% tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu cần tây là limonen, myrxen, và *cis* - oximen. Trong tinh dầu quả cần tây limonen chiếm tới 50 - 60%. β -xelinen 20%, terpinen - 4 -ol, α -santalol và một số chất khác.

5.4.1.12. Tinh dầu đinh hương (*Syzygium aromaticum Mer. et Perry*)

Đinh hương được trồng nhiều ở Indônêxia, Madagasca ..

Bộ phận chủ yếu là nụ hoa, hàm lượng tinh dầu có khi lên tới 20%. Hàm lượng tinh dầu có thành phần chính là eugenol lên tới 70-90%, axetyl eugenol khoảng 10% và một số thành phần khác caryophyllen, furfurol, metyl, dionetylufurol, ancol benzylic, heptanol-2, nonanol -2 ...

5.4.1.13. Tinh dầu rau mùi (*Coriandrum Cutivum L.*)

Rau mùi là cây phổ biến ở Việt Nam, Trung Âu, Nga, các nước Bắc Mỹ, Nam Mỹ...

Bộ phận sử dụng là cây và quả, hàm lượng tinh dầu 1 - 2%.

Tinh dầu rau mùi là chất lỏng hầu như không màu, tan trong EtOH 70% theo tỷ lệ 1 : 2 hay 1 : 3.

Thành phần chính của tinh dầu: linalool 60 - 70%, camphor, borneol, geraniol, citronellol, terpinen - 4 - ol, linalyl và geranyl axetat.

5.4.1.14. Tinh dầu bạch đàn (*Eucalyptus globulus* Labillardier)

Có nhiều loài bạch đàn khác: *Eusaliptus manorohyndia*, *Eucaliptus fruticetorum* ...

Người ta cất cuốn hơi nước lấy tinh dầu từ lá. Tùy theo loài bạch đàn mà tinh dầu có thành phần khác nhau. Loại có mùi dễ chịu nhất và tốt nhất chứa 70-80% 1,8 - cineol. Các thành phần khác là α -terpineol, borneol, myrtenol, pinocarneol, carvon, nerbenon ...

5.4.1.15. Tinh dầu riềng nếp (*Alpinia officinarum* Lhance)

Ở Việt Nam có trên 20 loài riềng, trong đó có những loài riềng đặc hữu của Việt Nam như *Alpinia phuthoensis* Gagnep, *alpinia Laosensis* Gagnep.

Bộ phận chủ yếu để cất tinh dầu là thân rễ. Tinh dầu riềng được dùng để sản xuất đồ uống, mùi cho cá đóng hộp ...

Hàm lượng tinh dầu trong củ riềng có 0,5 - 1,5%. Tinh dầu riềng là chất lỏng màu vàng hơi xanh, có mùi camphor nhẹ, mùi gia vị. Nó tan trong EtOH 80% theo tỷ lệ 10/25.

Thành phần chính của tinh dầu riềng: 1,8 - cineol khoảng 50%, α -terpineol (khoảng 5%) camphor (1%) và một số hydrocacbon sesquiterpen.

5.4.1.16. Tinh dầu tỏi (*Allium sativum* L.)

Bộ phận sử dụng là củ tươi hay bột khô, cất hay chiết, nó dùng trong thực phẩm để chế biến thịt, rau quả, nước dùng ... Thành phần chủ yếu là alliin. Dung dịch nước cho mùi tốt nhất, vì nó bị phân ly bởi enzym thực vật allinaza thành allixin, là thành phần quan trọng có mùi thơm đặc trưng của tỏi. Diallyl sunfit và allyl polysunfit là các dẫn xuất

của allixin nó có mùi mạnh, và là thành phần của tinh dầu tỏi, chúng chiếm 0,1 - 0,3%. Ngoài ra còn có metyl, etyl, *n*-butyl và xicloallin.

Mêhicô, Italia và Thổ Nhĩ Kỳ là nước sản xuất nhiều tỏi.

5.4.1.17. Tinh dầu gừng (*Zingiber officinal Roscoe*)

Bộ phận sử dụng gừng là thân, rễ, quả, cây. Nó là cây hoang dại và được trồng nhiều ở các nước nhiệt đới Đông Nam Á, đặc biệt là các nước Ấn Độ, Tây Phi, Jamaica, Malaixia, Việt Nam, Ôxtrâylia ...

Nó được dùng cho công nghiệp bánh kẹo, thực phẩm đóng gói, rau quả, nước uống.

Hàm lượng tinh dầu 0,5 – 3,0%. Nó là chất lỏng từ vàng sáng đến vàng nâu, dung dịch trắng đục trong etanol.

Thành phần chính là zingiberen 35 - 40% hay hơn, Ar-curcumen 18%, farnesen, β - sesquiphellandren, *cis* và *trans* - β - sesquiphellandrol, và zingiberol làm nên mùi đặc trưng của gừng. Ngoài ra còn một số thành phần khác.

5.4.1.18. Tinh dầu cam thảo (*Glycyrrhiza Glabra L*)

Bộ phận sử dụng là rễ vỏ và không vỏ và rễ bò. Nó có ở nhiều nước như Trung Quốc, Italia, Tây Ban Nha. Nó được thái dày rồi chiết với nước sau đó xử lý và thu sản phẩm để sử dụng làm chất thơm cho công nghiệp thuốc lá. Glycyrhizin vị ngọt chiếm khoảng 5%. Thành phần chủ yếu: glycyrhizin, axit glyxyrhetic (một triterpen) tồn tại dưới dạng muối kali hay canxi. Hàm lượng glycyrhizin bị giảm khi gọt vỏ và quá trình này cũng loại luôn cả vị ngọt.

Phần khó bay hơi của dầu cam thảo là curmarin và flavonoit, đường và đường ancol, bột và asparagin.

5.4.1.19. Tinh dầu ngải cứu (*Artemisia vulgaris L.*)

Bộ phận sử dụng ngải cứu là toàn cây thu theo mùa. Được dùng cho xử lý thịt, cá và công nghiệp nước uống, bơ. Tinh dầu chiếm

0,03 - 0,2%. Nó là chất lỏng màu vàng sáng, có mùi đặc trưng giống mùn thuyon.

Thành phần chính 1,8 - xineol, terpin - 4 - ol, camphor, α và β -thuyon, và các monotерpen thông dụng.

5.4.1.20. Tinh dầu hành (*Allium cepa* L.)

Bộ phận sử dụng là củ và lá tươi. Tinh dầu chứa một số dẫn xuất sunfua có axit amin, metyl, propyl, và propenyl disunfit, tương tự như một số hợp chất sunfua. Protein, flavonoid, đường, axit ascorbic, các vitamin B₁, B₂ và cũng có trong hành.

5.4.1.21. Tinh dầu hạt tiêu (*Piper nigrum* L.)

Bộ phận sử dụng là hạt tiêu đen. Quả tiêu già phơi khô. Hạt tiêu trắng là quả tiêu chín bị bóc hết vỏ và phơi khô. Tiêu có nhiều ở Việt Nam, Ấn Độ, Bzazin, Indônêxia, Madagasca và các nước Tây Phi.

Hạt tiêu chứa 3,5% tinh dầu tiêu (tiêu trắng chỉ chứa 2,5%), có vị amit của axit đặc biệt *trans* piperin (khoảng 10%) piperetin, piperamin và một số chất khác.

Tinh dầu tiêu là chất lỏng hơi xanh, tan trong EtOH 95% theo tỷ lệ 1:3. Thành phần chính chứa 95% hydrocacbon terpen mà chủ yếu là sabinen, limonen, 1-3-carene, α -pinen và caryophyllen. Hàm lượng monotерpen cao là điều quan trọng cho chất lượng của tiêu.

Các thành phần khác như terpinen - 4 - ol không chế mùi thơm bay ra của tiêu.

5.4.1.22. Tinh dầu ớt (*Capsicum annum* L.)

Bộ phận sử dụng là quả chín. Cần loại toàn bộ hay một phần hạt tùy theo vị của nó quyết định.

Thành phần chính cho vị nếm chiếm (0,3 - 0,5%) đó là các vanillyl amit của các axit khác nhau, như capsaicin, vanillyl amit của axit isodexenylic là quan trọng nhất. Tinh dầu ớt với thành phần 2 - metoxy

3 - isobutylpyrazin là thành phần chính. Một hỗn hợp steroid, saponin gọi là capsidin mà capsiosit là thành phần chính, nó là tác nhân chống vi khuẩn và chống nấm. Có 0,3 - 0,8% carotenoit và các axit được este hóa một phần trong thành phần của ớt.

5.4.1.23. Tinh dầu nghệ vàng (*Curcuma longa* L.)

Bộ phận sử dụng là thân rễ, thường xử lý tươi nhưng tốt hơn là khô. Nghệ vốn là một cây trồng rất phổ biến ở Việt Nam, Indônêxia, các tỉnh Nam Trung Quốc.

Nghệ được dùng trong thực phẩm để làm gia vị, nhuộm màu.

Củ nghệ chứa 1,5 - 5% tinh dầu, chứa khoảng 70% sesquiterpen; tumeron và Ar - tumeron, còn có curcumin, dimetoxycurcumin và *p*-hydroxylxinamoyl metan là các tác nhân gây màu.

5.4.1.24. Tinh dầu nhục đậu khấu (*Myristica fragrans* HouHuyn)

Bộ phận sử dụng là nhân. Nó là cây thiên nhiên và cây trồng phổ biến ở Ấn Độ, Indônêxia. Việt Nam cũng có.

Sử dụng cho rau sống, thực phẩm đóng gói và thịt.

Nhân chứa 18% tinh dầu, 40 dầu béo, 30% bột và đường, pertin, resin, saponin.

Tinh dầu là chất lỏng vàng nhẹ, tan trong EtOH 90% tỷ lệ 1: 5

Thành phần chính là hydrocacbon, monoterpen, safnol, miniterin, plemicin, eugenol, metyl eugenol etc, terpinen - 4 - ol, linalool.

5.4.1.25. Tinh dầu bạc hà ấu (*Mentha piperita* L.)

Là cây phổ biến ở Anh, Pháp, Italia.

Tinh dầu là chất lỏng màu vàng nhạt hay không màu. Hòa tan trong EtOH 70% tỷ lệ 1: 4. Thành phần chính (-) - mentol (40 - 55%) (-) menton (10 - 30%); (+) - isometon (10%); metyl axetat (4 - 14%); 1,8-xineol (10%) và một số thành phần khác.

5.4.1.26. Tinh dầu bạc hà nam (*Mentha oreensis* L.)

Cây mọc chủ yếu ở Trung Quốc, Ấn Độ, Brazil, Việt Nam cũng có.

Tinh dầu là chất lỏng vàng xanh, vàng sáng hay không màu. Tan trong EtOH 70% tỷ lệ 1: 4.

Thành phần chính: (-) mentol (80 - 90%), tinh dầu thương mại đòi hỏi dementol hóa và cất lại để có hàm lượng chủ yếu là mentol, menton, mentyl este.

5.4.1.27. Tinh dầu lục bạc hà (*Menthaviridis* L.)

Tinh dầu là chất lỏng không màu đến vàng xanh tan trong EtOH 80% tỷ lệ 1: 1.

Thành phần chính (-) carvon (55 - 56%) là chất thơm đặc trưng ngoài ra còn có ancol dihydrocuminic, carneol axetat.

5.4.1.28. Tinh dầu quế (*Cinnamomum loureiru* Nees)

Ở Việt Nam có nhiều loài quế: *Cinnamomum zeylanicum* Nees, *Cinnamomum cassia* Blum, *Cinnamomum barmannii* Blum ...

Chúng mọc ở nhiều nơi, nhưng được trồng nhiều hơn cả là tỉnh Yên Bái, Thanh Hóa, Quảng Ngãi.

Tinh dầu quế là chất lỏng màu vàng sẫm đến nâu. Nó được điều chế từ vỏ thân, hay lá và cành theo phương pháp cất với nước hay cất cuốn hơi nước. Thành phần cũng như tinh chất của tinh dầu quế phụ thuộc vào loài quế, vào bộ phận điều chế.

Vỏ quả chứa 0,5 - 2% tinh dầu, thành phần chủ yếu là andehit cinmamic chiếm từ 75 đến 95% trọng lượng tinh dầu, tan trong EtOH 70% theo tỷ lệ 1: 1.

Lá và cành con có hàm lượng tinh dầu thấp hơn và thành phần của nó có hàm lượng các phenol và đặc biệt eugenol khá cao, có khi chiếm

tới 80%. Tinh dầu của lá quế tan kén trong EtOH 70% thường theo tỷ lệ 1: 2,5.

5.4.1.29. Tinh dầu hương bài (*Vetiperia zizaniodes* Nash)

Nó là một cây mọc phổ biến ở Ấn Độ, Indônêxia. Ở Việt Nam nó được trồng ở Tiền Hải, Thái Bình và một số vùng đất Thừa Thiên Huế. Bộ phận sử dụng là rễ. Là cây dễ trồng và trồng vào tháng 2 thu vào tháng 12.

Trong rễ hương bài có đến 3% tinh dầu. Tinh dầu hương bài có tỷ trọng lớn gần bằng nước có độ sánh cao nên cất cuốn hơi nước thông thường sẽ có hiệu suất thấp mà phải dùng phương pháp điều chế đặc biệt.

d_{15}^{20} 1,03, n_D^{20} 1522 - 1530, $\alpha_D^{20} + 40^0$. Chỉ số axit 35, chỉ số este 22, axyl hóa 130. Tinh dầu hương bài có mùi thơm dễ chịu, êm và rất bền mùi. Nó được dùng nhiều trong nước hoa hay xà phòng thơm.

Thành phần chính là các xeton: vetiveron, vetinon, vetivon và một số các ancol tương ứng.

5.4.1.30. Tinh dầu hương nhu tím (*Ocimum sanctum* L.)

Ở Việt Nam còn có cây hương nhu trắng (*Ocimum gratissimum* L.). Cả hai loài hương nhu này đều có phổ biến ở nước ta. Bộ phận sử dụng là toàn thân cây và lá. Hàm lượng tinh dầu trong hương nhu trắng là 0,6 - 0,8%, còn trong hương nhu tím là 0,2- 0,4%. Thành phần chủ yếu là eugenol (45-70%) metyleugenyl ete (20%) carvacrol, *o* và *p*-xymentol, camphen, limonen, α và β - pinen.

5.4.1.31. Tinh dầu hoắc hương (*Pogostemon cablin* Benth)

Nó là loại cây cỏ sống lâu năm. Nó được trồng nhiều ở miền Bắc Việt Nam như Nam Định, Hưng Yên, Hải Dương.

Bộ phận sử dụng chủ yếu là lá. Trong lá có 0,5-0,6% tinh dầu.

Tinh dầu hoắc hương là chất lỏng có mùi dễ chịu cay.

Thành phần chính của tinh dầu là patchouli. Tinh dầu hoặc hương tốt sẽ có patchouli kết tinh khi để lâu hay làm lạnh. Ngoài ra, còn có xinnamandehit, andehit benzoic, eugenol, cardinen.

5.4.1.32. Tinh dầu địa liên (*Haempferia galanga* L.)

Nó là cây phổ biến và được trồng ở các tỉnh phía Bắc Việt Nam, đặc biệt ở Hưng Yên. Nó còn có ở các nước Trung Quốc, Ấn Độ, Malaixia. Bộ phận sử dụng là củ (thân rễ). Trong củ có 0,3 - 0,5% tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu địa liên là bocneol, các este metyl, etyl, của axit coumaric, xinnamic.

5.4.2. Dịch đặc

Người ta chiết chất thơm trong các nguyên liệu khác nhau sau đó loại hết dung môi chiết thu dịch đặc. Như thế tùy theo loại dung môi dùng để chiết, tùy theo thành phần chất thơm trong nguyên liệu mà dịch đặc có thành phần chất thơm và chất lượng khác nhau. Và tùy theo thành phần và chất lượng của nó mà người ta sử dụng dịch đặc trong các lĩnh vực khác nhau như hương liệu cho xà phòng, cho công nghiệp thực phẩm, mỹ phẩm ... Các chất nhựa thơm cũng thường được sản xuất dưới dạng dịch đặc.

5.4.3. Tinh chất (absolute)

Tinh chất là thành phần chính của dịch chiết EtOH của dịch đặc hay nhựa. Nó sản xuất theo bốn giai đoạn sau:

1. Đồng thể hóa dịch đặc hay nhựa bằng EtOH.
2. Làm lạnh hỗn hợp đến -15°C .
3. Lọc loại hết các kết tủa, chất sáp, resinoit.
4. Cất chân không loại hết EtOH.

Do sự điều chế công phu, qua bốn giai đoạn như vậy nên tinh chất là chất thơm có chất lượng cao và rất đắt giá. Mặc dù cho đến nay người ta đã sản xuất được hàng nghìn tinh chất. Nhưng chỉ có 200 - 300 tinh

chất có ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp chất thơm và 50 tính chất có ý nghĩa thương mại lớn.

5.4.4. Nước quả và nước quả cô đặc

5.4.4.1. Nước quả

Nước quả là một sản phẩm của hoa quả rất quan trọng, nó là thực phẩm dự trữ khi mùa vụ quả không còn, đặc biệt là nước quả đóng hộp. Nó cho phép vận chuyển đến các vùng xa xôi mà không có loại quả đó. Nó góp phần lưu thông hàng hoá phục vụ đắc lực cho cuộc sống. Nước quả có thể sản xuất theo phương pháp ép hay phương pháp chiết. Tùy theo từng loại quả mà người ta nghiên cứu một quy trình sản xuất phù hợp.

Ví dụ, sản xuất nước chanh quả. Đầu tiên người ta chọn lựa quả chanh để loại bỏ các quả hư hỏng hay không đạt yêu cầu sản xuất sau khi đã kiểm nghiệm độ axit, độ già của quả. Sau đó cho vào máy rửa, rồi qua máy gọt hay xát hết lớp vỏ xanh chứa tinh dầu. Quả sau khi gọt vỏ được đưa vào máy ép chuyên dùng để ép loại phân bã và lấy phần nước ép. Nước ép này còn chứa nhiều thịt quả, nên người ta lọc hay ly tâm để loại bỏ thịt quả, sau đó gia nhiệt trong thiết bị kín trong 30 phút đến 80 - 85°C để sát trùng rồi cho vào chai hay hộp đã sát trùng, đậy kín và làm lạnh ngay bằng nước để tránh biến chất nước quả. Phần vỏ gọt, hay mùn xát được đưa cất hay ép để thu tinh dầu. Có thể bổ sung một phần tinh dầu chanh vào nước ép trước lúc đóng hộp để bảo đảm hương vị của quả.

Nước quả sản xuất theo cách trên gọi là nước quả đặc. Để có nước quả trong người ta phải xử lý với enzym để phân huỷ hết pectin gây đục. Sau đó lọc qua bentonit hay quay li tâm để thu nước quả trong rồi sát trùng và đóng chai hay hộp.

5.4.4.2. Nước quả cô đặc

Nước quả cô đặc thu được khi đưa nước quả đục, hay nước quả trong cô đặc trong chân không qua nhiều giai đoạn. Tuỳ theo từng loại quả và đặc tính nước quả ban đầu mà người ta tiến hành cô loại nước đến mức độ mong muốn. Ví dụ, nước cam cô đặc có 65 - 66,5^o Brix. Nước chanh cô đặc phải đạt 45 - 55^o Brix và nồng độ axit đạt 400 - 500g/lit. Nước dứa có 60^o Brix và bảo quản lạnh. Nước chuối đặc đạt 28-32^o Brix bảo quản lạnh. Có loại nước quả lạnh hay là nước quả không dùng nhiệt (loại nước quả này mới xuất hiện trong những năm gần đây). Người ta chiết quả đã được lựa chọn làm sạch và xử lý trong các máy chiết mini.

Điều kiện sản xuất loại nước quả này là vô trùng tuyệt đối và bảo quản nơi lạnh từ 0^oC đến -2^oC. Sau đó đưa đến các siêu thị và nhà hàng. Thời gian sử dụng loại nước quả này không quá 4 tuần.

Tất cả các loại nước quả có thể để lâu hơn nếu chúng ta cho thêm một lượng thích hợp chất bảo quản như natri benzoat, axit benzoic hay axit salyxyllic hoặc chuyển chúng thành dạng siro bằng cách pha thêm 60% đường (13 đường + 7 nước quả).

5.4.4.3. Nước hương chanh

Nước hương chanh là một hỗn hợp gồm nước, EtOH và các chất thơm mùi chanh. Đặc điểm của nó là tan được trong các loại rượu nhẹ, các loại nước uống có gas, không gas và có thể dùng để làm kem. Vì khả năng tan của nó lớn nên nó được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm. Nó có mùi chanh đặc trưng, mát, dịu, ngọt và kích thích dịch vị.

Người ta sản xuất nước hương chanh từ quả chanh già. Sau khi rửa sạch, lọc bỏ những quả hư hỏng, người ta gọt hay xát lấy phần vỏ xanh của quả, sau đó lấy phần vỏ gọt được hay mùn bào xát được ngâm vào cồn 96 trong 3-4 tuần. Lọc lấy dịch chiết, phần bã đưa cất cuốn hơi nước và thu dịch cất vừa đủ để pha vào dịch chiết đến độ cồn 40-60% khuấy kỹ và để yên một thời gian thì dung dịch này phân thành hai lớp. Lớp trên chứa các hydrocacbon của tinh dầu chanh mà chủ yếu là limonen,

terpinen, myrzen ... Lớp dưới là nước, etanol và các chất thơm có mùi chanh có độ phân cực lớn. Chiết lấy lớp dưới và cất lại người ta được nước hương chanh. Nếu sau khi cất mà dung dịch ta thu được bị đục người ta thêm cồn 96 để gia tăng độ cồn cho đến lúc trong suốt, cho thêm chất bảo quản nếu cần, đóng chai và đưa đến nơi sử dụng.

5.4.5. Chất thơm từ các loài hoa

Trong công nghiệp có sử dụng hương liệu, đặc biệt công nghiệp nước hoa, mỹ phẩm một số công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, người ta sử dụng một số chất thơm điều chế từ hoa. Loại chất thơm này có thể sản xuất dưới dạng tinh dầu, dịch cô đặc hay tinh chất. Sau đây là một số ví dụ.

5.4.5.1. Nước hoa cam (*Citrus aurantium L.*)

Ở các nước châu Âu, trồng cam với hai mục đích: thu hoa và hái quả. Mỗi cây cam vào những năm khí hậu, thời tiết thuận lợi sẽ cho 12 - 15kg hoa.

Mùi hoa cam êm dịu và có giống cam có mùi hoa thoang thoảng giống hoa nhài, nên ở Trung Quốc người ta dùng để ướp trà.

Từ cây cam người ta tạo được các sản phẩm:

- Dầu neroli: được cất từ hoa cam.
- Tinh chất hoa cam: được chiết từ hoa cam với dung môi dễ bay hơi.
- Dầu: nó được cất từ lá và cành non.
- Dầu cam: được ép từ vỏ quả cam.

Nếu hoa tốt và hái đúng thời vụ thì 1000kg hoa thu được 1,5kg dầu neroli. Hoa khô có hiệu suất thu dầu cao hơn hoa tươi. Sự hình thành và tích tụ dầu cao nhất khi hoa nở hoàn toàn và lúc đó hàm lượng este geraniol cũng tăng cực đại còn linalol thì giảm đến mức tối đa. Thành phần hóa học không khác nhau nhiều giữa các loài cam và giữa các bộ phận khác nhau của hoa. Nhưng dầu của cánh hoa bao giờ cũng có hàm

lượng methyl antranilat thấp hơn. Thu hoạch hoa cam tốt nhất là lúc khi hậu ấm áp và hoa nở hoàn toàn.

Tùy theo phương pháp điều chế mà hiệu suất tinh dầu thu được khác nhau. Với phương pháp cất hiệu suất đạt từ $9-11.10^{-6}\%$. Với phương pháp chiết bằng dung môi dễ bay hơi (ete dầu hỏa) hiệu suất tinh dầu đạt $5,5 - 6.10^{-4}\%$. Còn với sản phẩm cô đặc hiệu suất chỉ đạt $3,5 \rightarrow 4,5.10^{-6}$. Chính vì vậy phương pháp cất bằng hơi nước là phương pháp chính để sản xuất tinh dầu hoa cam.

Nhưng thực tế tinh dầu hoa cam không có tính thương mại bằng nước hoa cam vì nước hoa cam có mùi mát, êm dịu và rất giống mùi hoa tươi hơn tinh dầu của nó. Tinh dầu hoa cam lúc đầu có màu vàng nhạt sau đó đậm dần và đến một năm thì trở nên đỏ, lúc này mùi của nó cũng yếu và biến chất. Để duy trì chất thơm của tinh dầu cam người ta bảo quản nó trong điều kiện kín, tối và lạnh.

Thành phần chính của tinh dầu hoa cam (neroli) là: dipenten, pinen, camphen (35%) *L*-linalol (30%), geraniol (30%) nerol (4%), *D*-diterpineol (2%), *L*-linalyl axetat (7%), neryl và geranyl axetat (4%), indol (0,1%), methyl antranilat (0,6%) và một số thành phần khác. Mặc dù hàm lượng nhỏ nhưng methyl antranilat là đặc trưng cho mùi hoa cam.

Nước hoa cam: Nước hoa cam thu được trong quá trình sản xuất tinh dầu cam. Cannel và Vallausa phân loại nước hoa cam theo độ đậm trong quá trình sản xuất.

1- Nước 2kg: Nghĩa là từ 100kg hoa cam và một lượng nước thích hợp chỉ cất lấy 50 lít nước hoa cam.

2. Nước 1kg: Nghĩa là từ 100kg hoa và 150 lít nước chỉ cất lấy 100lít nước hoa cam.

Về sau, người ta quy ước chặt chẽ hơn, 100kg hoa cam, cất làm hai lần, lần thứ nhất cất lấy 80 lít loại này có hàm lượng tinh dầu 0,037%, lần thứ hai cất thêm 20 lít, loại này có hàm lượng tinh dầu 0,008%. Sau đó người ta trộn lẫn nước cất lần thứ nhất vào nước cất lần hai sao cho sản phẩm có hàm lượng tinh dầu 0,027%.

5.4.5.2. Nước hoa bưởi (*Citrus grandis* Osbeek)

Bưởi là cây trồng phổ biến ở Việt Nam, có nhiều loài bưởi nổi tiếng và trở thành đặc sản của địa phương như bưởi Đoan Hùng, bưởi Phúc Trạch. Hoa bưởi có mùi thơm mát dịu và hấp dẫn, kích thích dịch vị hơn mùi cam. Vì vậy ở Việt Nam người ta dùng nước hoa bưởi nhiều hơn nước hoa cam. Thành phần hóa học tinh dầu hoa bưởi cũng gần tương tự tinh dầu hoa cam. Nhưng hàm lượng methyl antranilat trong hoa Bưởi cao hơn trong hoa cam nhiều (1,5%). Các thành phần khác nhau như geranyl, linalyl axetat, cao hơn hàm lượng của chúng trong hoa cam.

Nước hoa bưởi cũng sản xuất theo phương pháp cất với nước bay hơi nước như hoa cam.

Ở Việt Nam khi cất nước hoa bưởi, người ta cho thêm một lượng thích hợp vỏ quế, hoa hồi, bạch chỉ ... để cho sản phẩm thu được có mùi đặc trưng riêng phù hợp với nhu cầu sản xuất bánh kẹo, đặc biệt là các loại bánh trung thu.

5.4.5.3. Hoa nhài (*Jasminum sambac*)

Người ta trồng nhài để lấy hoa dùng vào việc ướp chè và sản xuất tinh dầu. Nhài có rất nhiều loài, phổ biến nhất là mùi hoa nhài trắng *J. officinal*, loại này có ở nhiều nước như Brazil, và một số nước châu Âu, như Pháp, Anh ... *J. sambac* cũng có hoa trắng, phổ biến ở Việt Nam, Trung Quốc, Ấn Độ. Có loại nhài hoa hơi vàng, đó là *J. odoratissimum*, khi khô loài này giữ mùi rất lâu. Hàm lượng tinh dầu trong loài này khá cao, với hoa khô lên tới 0,220%.

Hoa nhài có mùi thơm ngát, linh động, dễ chịu, sắc, kêu gọi và bền mùi. Thành phần chính của tinh dầu hoa nhài là ancol của các sesqui và diterpen (57%), indol (2%) jasmon (1,3%), linalol, nerol, fornesol, geraniol, methyl antranilat, andehit C_{10} ...

Tinh dầu hoa nhài có thể sản xuất theo phương pháp cất cuốn hơi nước. Phương pháp này cho tinh dầu có thành phần hydrocarbon lớn, mùi không êm dịu lắm. Vì thế ngày nay người ta dùng phương pháp chiết để

sản xuất tinh dầu lỏng tinh khiết 100%. Đầu tiên đập nát hoa với Na_2SO_4 khan sau đó cho este dầu hòa loại có tỷ trọng 0,68 - 0,70 để chiết tinh dầu. Loại este dầu hoà trong dịch chiết thu được dưới chân không ở nhiệt độ 30°C và thu được tinh dầu đậm đặc. Xử lý tinh dầu đậm đặc này với cồn 95%, loại bỏ phần không tan, cất loại cồn ở 30°C trong chân không, người ta thu tinh dầu tinh khiết 100%. Tinh dầu này có mùi thơm mát dịu, hấp dẫn ... được dùng trong ước chè, nước hoa.

Phần không tan trong cồn 95% gọi là sáp. Phần này cũng có mùi thơm và được dùng trong sản xuất xà phòng hay nước vệ sinh, thành phần chủ yếu là hydrocacbon.

Đây là một phương pháp rất phổ biến dùng cho các loài hoa. Tùy theo loại hoa và đặc điểm thành phần hóa học của tinh dầu mà chọn dung môi chiết ban đầu thích hợp: etylen diclorua, axeton, etyl axetat, toluen...

Một phương pháp khác cũng được dùng để thu tinh dầu hoa nhài là phương pháp hấp thụ (phương pháp ướp). Người ta rải hoa nhài trên các cuống mỡ bò hay parafin (có thể trộn lẫn các hạt mỡ bò hay parafin với hoa) đựng trong các khay, để yên 24 giờ thì thay hoa một lần, làm như vậy 15 lần. Loại bỏ hoa và chiết phần mỡ hay parafin đã ướp hoa bằng cồn 95%. Loại bỏ cồn trong chân không, thu tinh dầu.

Kinh nghiệm dân gian cho thấy hoa nhài thơm nhất lúc rạng đông, mặt trời sắp mọc và giảm dần mùi thơm đến chiều tối vì thế người ta thu hoạch hoa nhài sắp nở vào buổi chiều hôm trước và để qua đêm đến rạng sáng hôm sau đưa sử dụng và thu hoạch vào lúc nắng ráo.

5.4.5.4. Hoa hồng

Cho đến nay, người ta đã tìm được trên 30 loài hồng có hương. Nhưng thực tế chỉ có ba loài có ý nghĩa trong gieo trồng để lấy hoa cho sản xuất tinh dầu hoa hồng và nước hoa hồng. Đó là:

1. *Rosa centifolia* L, còn gọi là hồng Ba Tư.
2. *Rosa gallica* Lam K, trồng nhiều ở Pháp, Maroc.

3. *Rosa damacena* Mill có nguồn gốc từ Xiri. Và là loại hồng chính trồng ở Bungari. Đây là loài trồng có hàm lượng tinh dầu cao.

Chất thơm của hoa hồng có mùi dễ chịu, quyến rũ, và mộng mơ, nó là nguồn nguyên liệu cơ bản nhất của công nghiệp nước hoa và mỹ phẩm.

Thành phần chính của mùi hoa hồng là rosinol, geraniol, xitronellol, nerol, linalol và phenyletanol. Ngoài 6 thành phần chính giữ mùi thơm chủ đạo của hoa hồng, còn có các thành phần khác của các ancol như geraniol, xitronellol, rosinol, linalol, farnesol.

Từ hoa hồng người ta sản xuất hai loại sản phẩm tinh dầu hoa hồng và nước hoa hồng.

Tinh dầu hoa hồng có thể sản xuất theo ba phương pháp: cất cuốn hơi nước, chiết với dung môi dễ bay hơi và hấp thụ bằng chất béo nóng.

Phương pháp cất cuốn hơi nước. Ví dụ, từ 100kg hoa tươi sạch và 700 lít nước cất lấy 100 lít nước hoa hồng, làm lạnh nước này để phân dầu nổi lên rồi chiết thu tinh dầu hoa hồng, dịch nước còn lại sau khi chiết tinh dầu chính là nước hoa hồng. Nước này chứa 1% tinh dầu mà thành phần chủ yếu là ancol phenyletylic.

Để tiết kiệm tinh dầu người ta đưa nước hoa hồng cất lần trước cất lại với hoa hồng mới, làm như vậy hàm lượng tinh dầu cao hơn. Hơn thế sau khi cất xong người ta đem nước hoa hồng bão hòa muối ăn rồi chiết với dung môi dễ bay hơi, rồi loại dung môi thu tinh dầu. Loại tinh dầu này có mùi hoa hồng êm dịu, mùi mật ong và có hàm lượng ancol phenyletylic lên đến 80%.

Phương pháp chiết cho chúng ta hai sản phẩm. Người ta hái hoa nở rộ vào lúc sáng sớm vừa hết sương, cho hoa vào dung môi chiết, chiết ngâm một thời gian thích hợp tùy từng loài hoa. Sau đó lọc lấy dịch chiết, loại dung môi người ta thu tinh dầu cô đặc. Đưa tinh dầu cô đặc xử lý với cồn 96 rồi lọc lấy phần không tan ta có sáp hoa hồng, sáp này dùng để sản xuất xà phòng, nước vệ sinh, phần tan trong cồn 96 được loại cồn ở áp suất thấp người ta thu được tinh dầu tinh khiết 100%.

5.4.5.5. Hoa trinh nữ (*Mimosa*)

Hoa trinh nữ (*Mimosa farnesiana* L) có mùi thơm êm dịu, quyến rũ, làm cho người ta liên tưởng đến mùi hoa violet, hoa thì là và mùi cumarin.

Mimosa thuộc chi *Acacia*, chi này có nhiều loài: *Acacia floribunda*, *Acacia dealbata*, *Acacia albican* ... ở Việt Nam có loài *Acacia farnesiana* Willd.

Thành phần chính tạo nên mùi của hoa trinh nữ (mimosa là *Acacia*) là các andehit decylic, linalol, geraniol, farnesol, cumarin.

Tinh dầu hoa trinh nữ thu được bằng phương pháp chiết với dung môi dễ bay hơi, các phương pháp khử như cất, hấp thụ không có hiệu quả đối với loại hoa này.

Các sản phẩm từ loài hoa này là tinh dầu đậm đặc, sáp, dầu tinh khiết và dầu lỏng.

5.4.5.6. Hoa thủy tiên (*Narcissus tazeha* L.)

Thủy Tiên có nhiều loài và mọc ở nhiều nước châu Âu và châu Á. *Narcissus bulbodium*, *N. Jonquilla*, *N. poeticus*.

Hoa Thủy Tiên có mùi thơm dễ chịu, kêu gọi và đa dạng, đôi khi nó làm cho người ta nhớ đến mùi hoa nhài, mùi cỏ tươi hay mùi ngải.

Hợp chất chủ đạo tạo nên mùi quyến rũ và kêu gọi của thủy tiên là: Tuleron, metyl benzoat, metyl antranilat, metyl salixylat, ancol benzylic, linalyl xinnamat ...

Sản xuất chất thơm từ hoa thủy tiên chủ yếu là phương pháp chiết và phương pháp ướp (hấp thụ).

Chương 6

TỔNG HỢP CÁC CHẤT THƠM

Cho đến nay người ta đã biết được khoảng 10.000 hợp chất thơm. Năm 1996 người ta đã tổng kết được 6978 chất thơm có trong thực phẩm. Trong đó có tới 60 -70% là chất thơm tổng hợp bằng con đường hóa học hoặc bằng con đường sinh học.

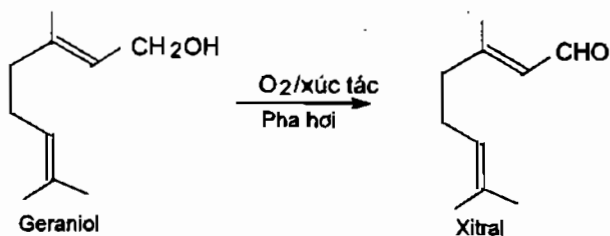
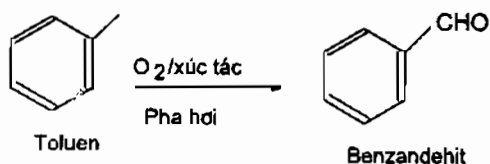
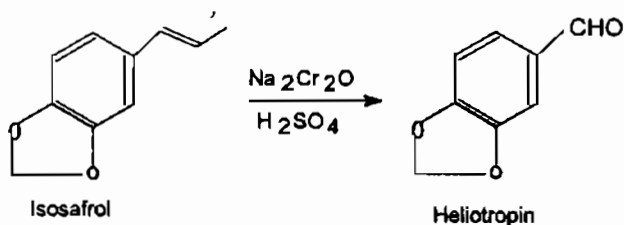
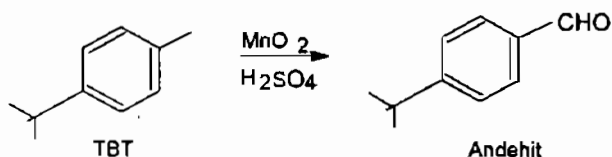
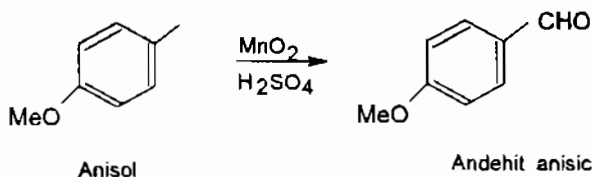
6.1. HÓA HỌC TỔNG HỢP CÁC CHẤT THƠM

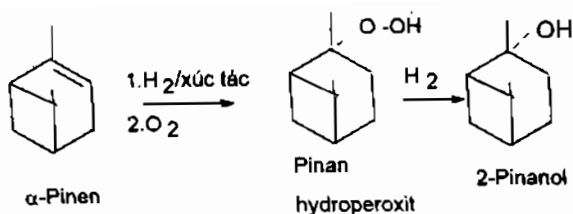
Hương liệu hiện đại hoàn toàn không hạn chế số lượng nguyên liệu để pha chế chất thơm. Theo truyền thống, nguyên liệu pha chế chất thơm chia thành hai nhóm: nguyên liệu thiên nhiên, nguyên liệu tổng hợp hóa học và sinh học.

Với các phương pháp nghiên cứu mới và phương tiện hiện đại như hiện nay, hầu hết các chất thơm trong thiên nhiên đều được xác định cấu trúc phân tử một cách nhanh chóng. Với các tiến bộ trong tổng hợp hữu cơ, ngày nay chỉ một thời gian ngắn người ta tổng hợp được những chất có cấu tạo phân tử đã biết và hầu hết các chất thơm trong thiên nhiên đều đã tổng hợp được. Hơn thế chất thơm trong thiên nhiên thường là một hỗn hợp phức tạp có hàm lượng rất thấp, nên với yêu cầu chất thơm rất lớn của các ngành công nghiệp nhất là công nghiệp thực phẩm thì chất thơm thiên nhiên không đủ để cung cấp và rất đắt. Ví dụ, 1kg vanillin chiết tách từ thiên nhiên giá 4.000 USD trong khi đó tổng hợp hóa học chỉ 12USD. Do đó hóa học tổng hợp các chất thơm đóng một vai trò quan trọng trong lĩnh vực này. Sau đây là những phản ứng quan trọng nhất được áp dụng trong tổng hợp hương liệu.

6.1.1. Phản ứng oxy hóa

Tác nhân oxy hóa trong công nghiệp quan trọng nhất là MnO_2 , axit crômíc, oxy nén và oxy không khí. Sau đây là những sản phẩm và phản ứng oxy hóa tiêu biểu.





Cả MnO_2 và axit cromic đều thực hiện oxy hóa trong môi trường axit mạnh ví dụ H_2SO_4 . MnO_2 oxy hóa gốc ankyl no trong hợp chất thơm thành andehit còn $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ thì dùng rộng rãi trong sản xuất heliotropin từ isosafrol có trong tinh dầu cây rẽ hương (70 - 86%). Vì trong sản phẩm có CH_3CHO nên người ta cho thêm luồng không khí để loại nó. Axit cromic cũng được dùng trong công nghiệp sản xuất andehit anesic từ anetol thành phần chính của tinh dầu hoa hồi, sản xuất xitral, từ geraniol ...

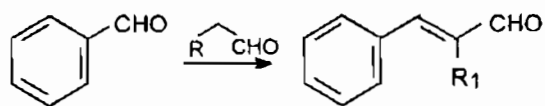
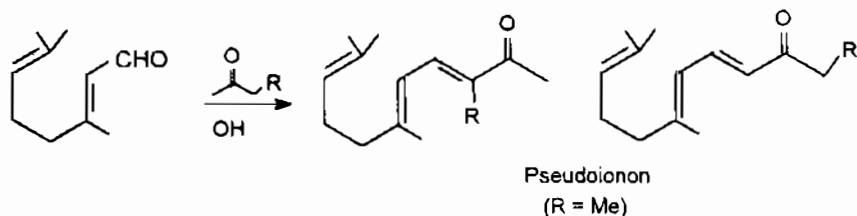
Oxy hóa bằng oxy nén hay oxy không khí là một quá trình quan trọng trong công nghiệp dầu mỏ để sản xuất các nguyên liệu cho chất thơm với lượng lớn. Ở đây người ta dùng vanadi hay molipden làm xúc tác cho phản ứng và tiến hành ở pha hơi. Benzandehit sản xuất theo cách này từ toluen. Oxy hóa ở pha lỏng thường dùng H_2O_2 làm tác nhân, ví dụ, oxy hóa α -pinen thành 2-pinanol.

6.1.2. Phản ứng ngưng tụ

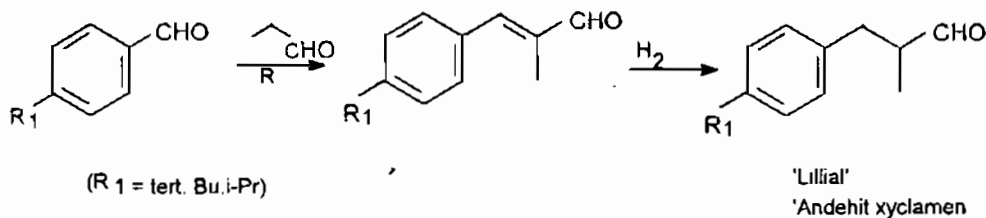
Một số lượng các loại hương liệu tổng hợp được dùng rộng rãi trong pha chế chất thơm được sản xuất nhờ phản ứng ngưng tụ andol.

Trước năm 1960 tất cả pseudoionon được điều chế theo cách này. Cho citral ngưng tụ với axeton trong môi trường kiềm, ở đây cả hai dạng normal và iso cùng hình thành, vì chỉ có dạng iso mới có giá trị trong hương liệu, nên người ta tìm mọi biện pháp như thay dung môi, hỗn hợp dung môi nhiệt độ, xúc tác để nâng cao tỷ lệ iso trong sản phẩm. Sau đó vòng hóa isopseudoionon thành ion. Nó là một hương liệu quý, đắt tiền, nhất là khi ở dạng nguyên chất. Do đó hiện nay, sản phẩm thương mại dùng loại có tỷ lệ 60/40.

Các phản ứng ngưng tụ:

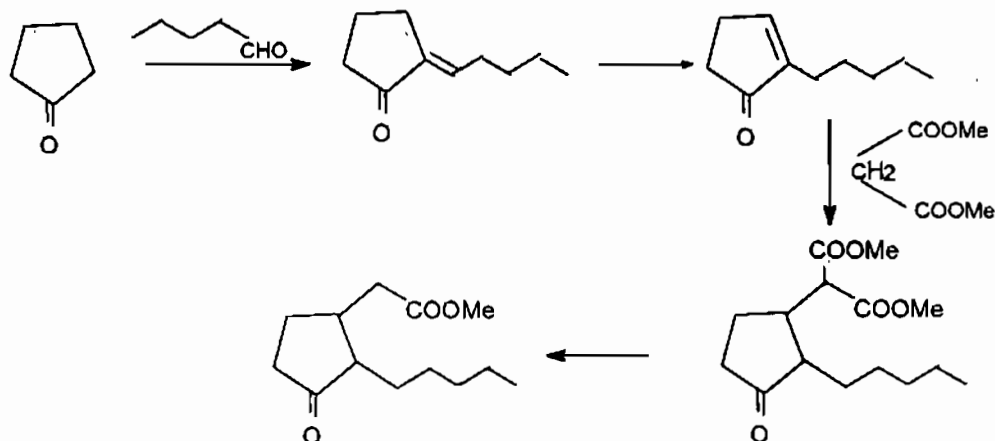


Andehit α -amyl/hexyl xinnamic



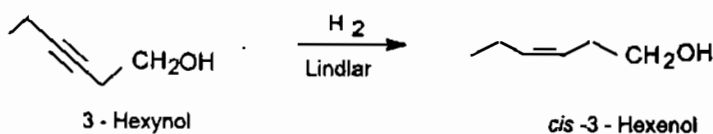
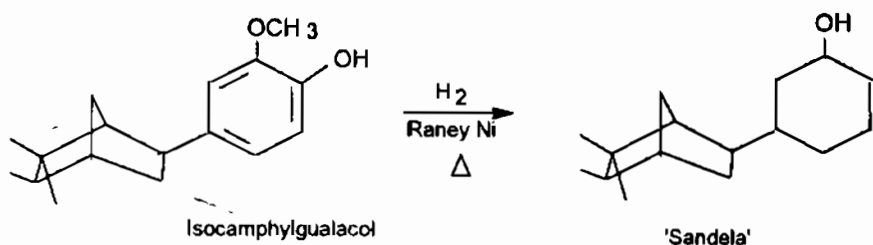
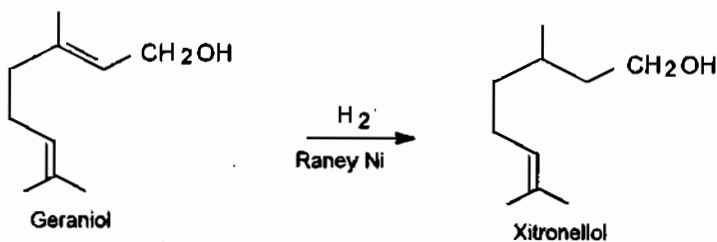
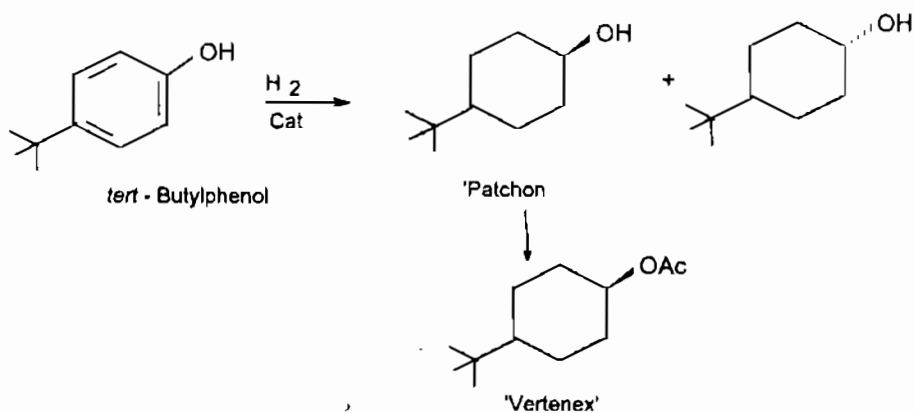
6.1.3. Phản ứng hydro hóa

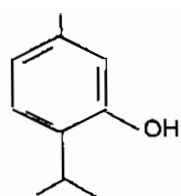
Hidro hóa pha lỏng với các xúc tác khác nhau là một phản ứng được áp dụng rộng rãi trong tổng hợp hương liệu methyl dihydrojasmonat, một chất thơm nổi tiếng trong hoa nhài được tổng hợp theo phản ứng này.



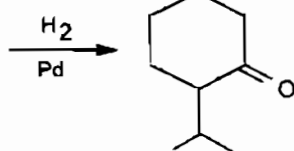
Xúc tác thường dùng cho phản ứng này là niken. Để có hiệu suất cao mọi điều kiện phản ứng như điều chế xúc tác, áp suất khí hydro (tốc độ dòng), nhiệt độ, dung môi và các thiết bị nữa cũng được tối ưu hóa sao cho có tính chọn lọc cao, và hiệu quả hydro hóa tốt.

Các phản ứng hydro hóa:

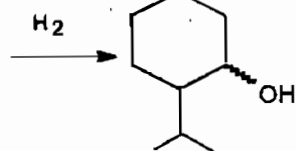




Tymol



Menton



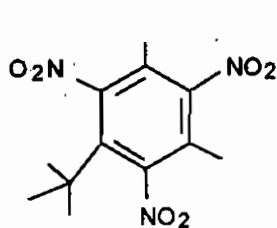
D, L- Mentol

6.1.4. Phản ứng Friedel - Crafts

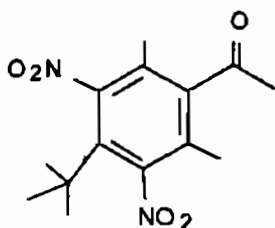
Hầu hết các axit Lewis như H_2SO_4 , H_3PO_4 , FeCl_3 , BF_3 ... và đặc biệt quan trọng và phổ biến nhất là AlCl_3 khô là xúc tác tốt cho phản ứng Friedel - Crafts để ankyl hóa, axyl hóa các hợp chất thơm bằng ankyl halogenua, axyl halogenua, olefin, ancol hay epoxit.

Điển hình và có tính thương mại cao là điều chế phenyl etylancol, một hương liệu nổi tiếng và phổ biến có trong tinh dầu một số loài hoa đặc biệt là hoa hồng. Nhưng quan trọng hơn cả là điều chế các Musk nhân tạo.

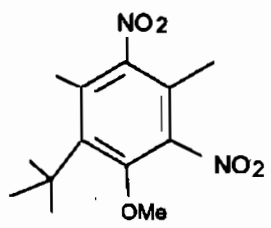
Các phản ứng ankyl hóa để tạo ra musk:



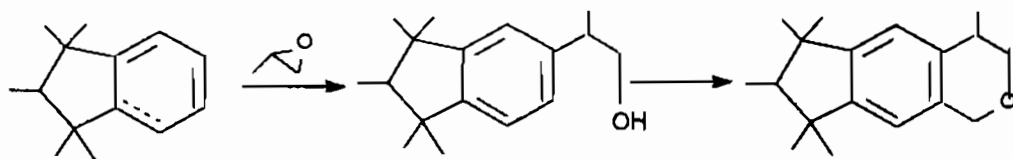
Musk xylen



Musk xeton

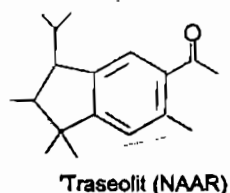
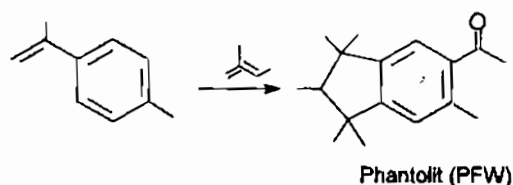
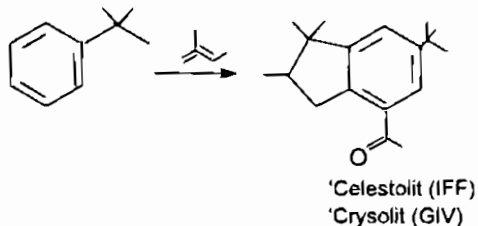
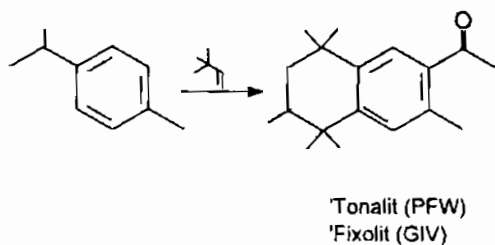
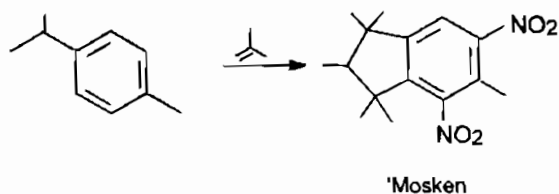


Musk ambrett



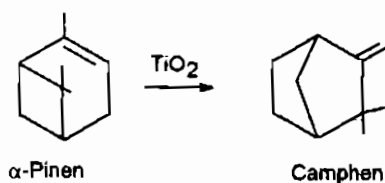
Galaxolit

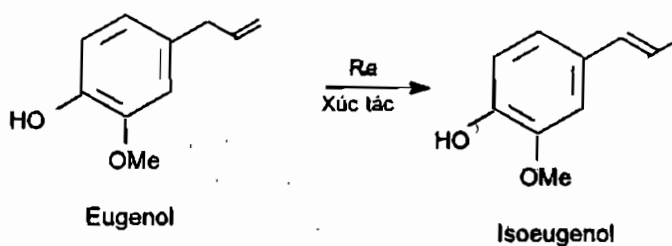
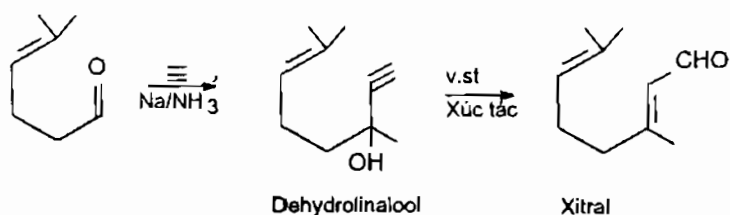
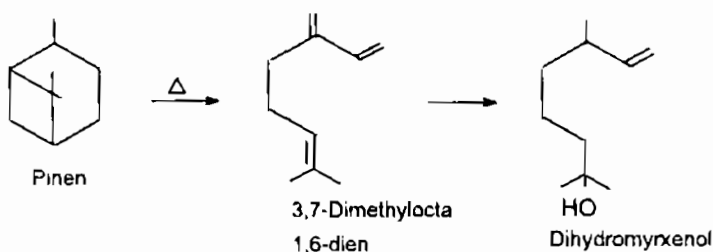
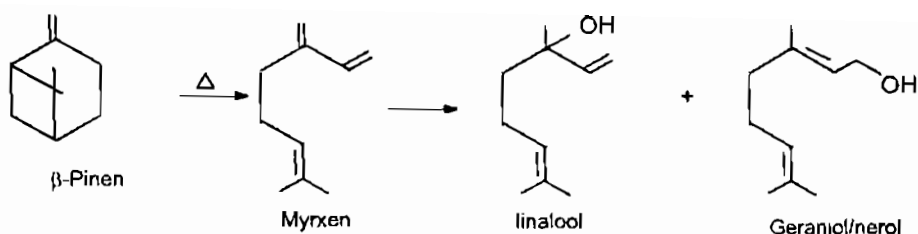
Các phản vòng hóa để tạo musk:



6.1.5. Phản ứng đồng phân hóa (sắp xếp lại)

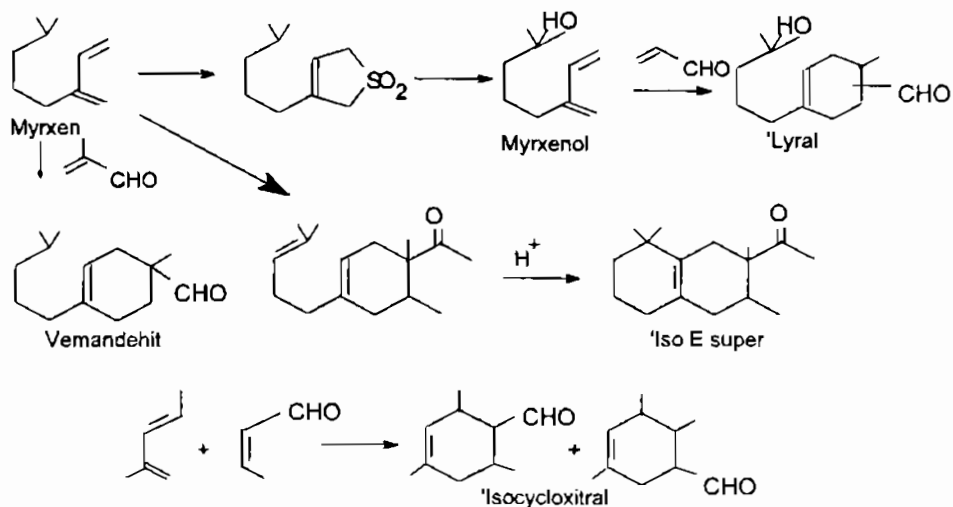
Cấu tạo phân tử có ý nghĩa quan trọng đối với chất lượng mùi. Do đó đồng phân hóa là phản ứng quan trọng, để thay đổi cấu tạo phân tử nhằm tạo ra mùi tốt hơn, ví dụ, đồng phân hóa liên kết đôi từ α thành β hoặc đồng phân hóa từ normal đến iso.





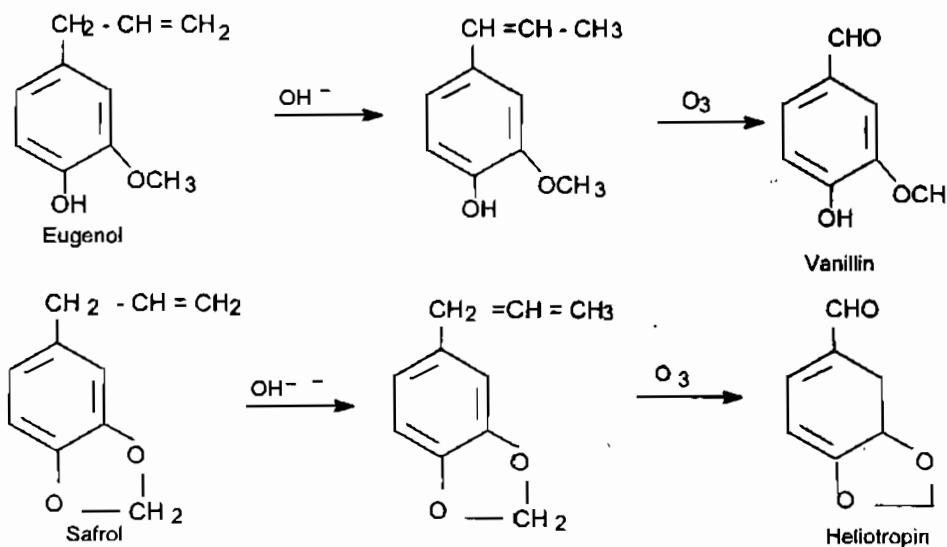
6.1.6. Phản ứng Diels - Alder

Phản ứng cộng hợp dienophyl vào dien là phản ứng Diels – Alder, nó được áp dụng để sản xuất các chất thơm mang tính thương mại:



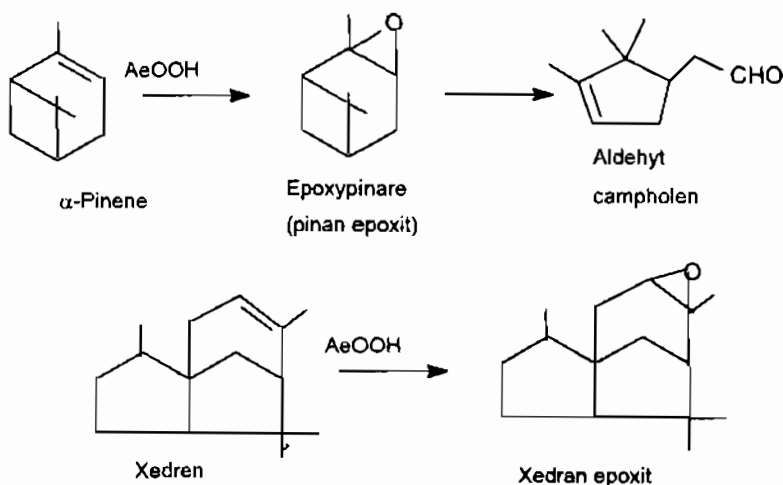
6.1.7. Phản ứng ozon hóa

Hai andehit sử dụng với số lượng lớn nhất trong hương liệu hiện nay là vanillin và heliotropin. Ở Trung Quốc và Nhật Bản người ta điều chế chúng bằng phản ứng ozon hoá isoeugenol và isosafrol, nhưng kỹ thuật thì bị dấu kín. Isoeugenol và isosafrol được điều chế bằng cách đồng phân hóa eugenol và safrol là thành phần chính của tinh dầu hương nhu và rẽ hương.



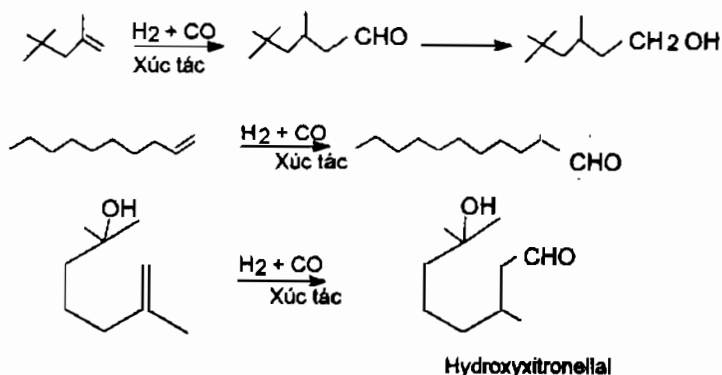
6.1.8. Phản ứng epoxy hóa

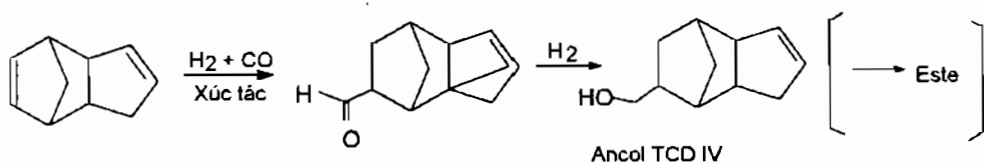
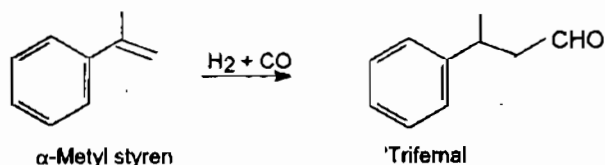
Epoxit xedren là một hương liệu có mùi Ambrit tuyệt vời. Nó được điều chế nhờ phản ứng epoxy hóa xedren bằng axit peracetic:



6.1.9. Phản ứng hydroformyl hóa

Andehit là "nhóm mang mùi" rất phổ biến trong các chất mùi thiên nhiên. Một trong các phản ứng đưa nhóm andehit vào phân tử là phản ứng hydroformyl hóa.





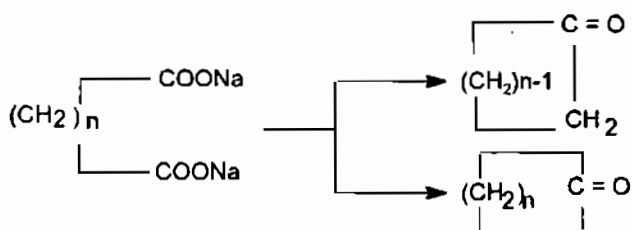
Phản ứng này được Roelen phát minh từ năm 1938 nhưng ít lâu sau nó trở thành phản ứng thương mại trong công nghiệp sản xuất andehit và ancol.

6.1.10. Phản ứng Grinard

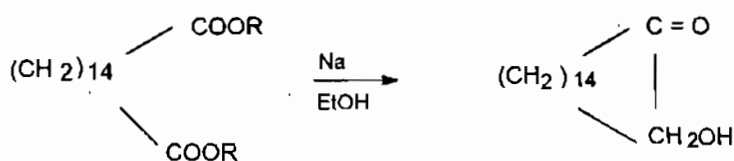
Phản ứng Grinard diễn hình trong tổng hợp hương liệu là tổng hợp các ancol bậc ba như dimetyl phenyl cacbinol, và dimetyl benzyl cacbinol.

6.1.11. Phản ứng decarboxyl hóa và tổng hợp xạ xeton vòng lớn

Các chương trước chúng ta đã đề cập đến xạ quý nhất và hiếm nhất là xạ xeton vòng lớn, lấy từ tuyến xạ của con cây hương và cây nhông. Vì chúng nó mùi ưa chuộng và quyến rũ, nó quý và đắt tiền, nên người ta quan tâm tổng hợp nó. Ruzika lần đầu tiên tổng hợp loại xạ này qua phản ứng decarboxyl hóa muối của axit dicarboxylic:



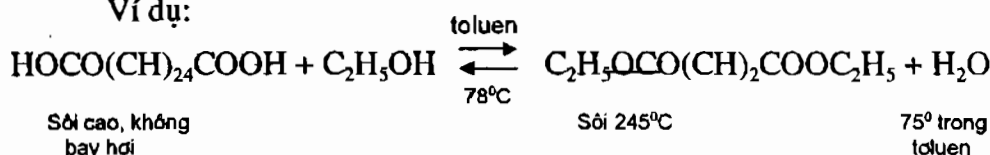
Vào năm 1947 Stoll cải tiến phương pháp này và điều chế các musk sau:



6.1.12 Phản ứng este hoá và tổng hợp xạ lacton vòng lớn

Phản ứng este hoá giữa các axit hữu cơ và các ancol khác nhau với xúc tác axit như H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , cationit... là một phản ứng thuận nghịch. Hiệu suất phản ứng theo lý thuyết chỉ đạt 60%. Tuy vậy với kỹ thuật động học phản ứng bằng cách thêm một trong các chất tham gia (thường là chất có giá trị kinh tế) hoặc lấy đi một trong các chất tạo thành (thường là chất có nhiệt độ sôi thấp) hoặc áp dụng đồng thời cả hai biện pháp trên thì phản ứng sẽ chuyển dịch về chiều thuận và hiệu quả sản phẩm este có thể đạt được 90-95%. Đặc biệt khi người ta áp dụng thiết bị loại nước trực tiếp hay có các dung môi tạo đẳng phí với nước của phản ứng và bị lấy đi một cách liên tục trong suốt quá trình phản ứng thì hiệu suất phản ứng có thể đạt được 100%.

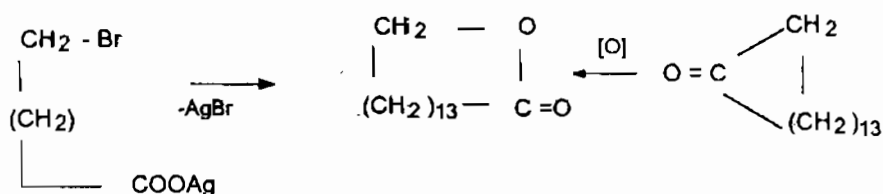
Ví dụ:



Hiệu suất phản ứng này đạt 99%.

Hầu hết các este đều có mùi dễ chịu, mùi hoa quả. Nên phản ứng este hóa là phản ứng thường dùng trong tổng hợp hương liệu thực phẩm. Các este isoamyl isovalerat (mùi táo), isoamyl axetat (mùi chuối), ethyl *n*-butyrat (mùi dứa), ethyl propionat (mùi dâu) ... đều điều chế theo phương pháp này.

Lacton là một este nội phân tử, nó có thể được điều chế qua phản ứng este hóa nội phân tử của các hydroxit axit. Nhưng nó cũng có thể điều chế theo phương pháp khác. Ví dụ tổng hợp xạ lacton vòng lớn cyclopentadecalacton (1927) một chất thơm nổi tiếng có trong dầu hạt vòng rang (amorete oil) là một ví dụ:



6.2. CÔNG NGHỆ SINH HỌC TỔNG HỢP CHẤT THƠM

Công nghệ sinh học, một khoa học đa dạng, nó kết hợp chặt chẽ với hóa học, vi sinh vật học, sinh tế bào, sinh hóa, sinh học phân tử, điều khiển gen và các quá trình kỹ thuật. Thực chất là người ta đưa vào tế bào sống (tế bào vi sinh vật, tế bào nguồn gốc thực vật hay động vật) hay enzym các chất nền (cơ chất) rồi các tế bào sống và sản sinh ra các chất từ các chất nền ban đầu đó. Từ lâu, kỹ thuật này được áp dụng vào công nghiệp dược phẩm, thực phẩm. Ví dụ như men sản xuất bia, rượu, bơ. Sehimdler và Smith đã chỉ ra rằng vi sinh vật có khả năng sản xuất ra các chất thơm thú vị dễ bay hơi trong thực phẩm. Cấu trúc của các chất này đã được nhận dạng và hầu hết là monotecpenoit và các este mạch thẳng.

Bảng 6.1. Các chất mùi và thành phần chất thơm từ vi sinh vật

Vi sinh vật	Mùi	Thành phần
<i>Bacillus subtilis</i>	Đậu nành	Tetrametylpyrazin
<i>Ceratocystis monilliformis</i>	quả, chuối, dứa, lê, hoa hồng	3-Metylbutyl axetat, δ-, γ-decalacton, geraniol, xitronellol, nerol, linalool, α-terpineol
<i>Caratocystis variospora</i>	Chất thơm cây phong	citronellol, xitronellyl axetat, geranial, neral, geraniol
<i>Caratocystis virescens</i>	Hoa hồng, quả	6-Metyl-5-hepten-2-ol axetat, xitronellol, linalol, geraniol, geranyl axetat

<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Đậu nành	Tetramethylpyrazin
<i>Daedalea quercina</i>	Táo	
<i>Inocybe corydalina</i>	Quả, nhài	Axit xinnamic methyl este
<i>Kluyveromyces lactis</i>	Quả, hoa hồng	citronellol, linalool, geraniol
<i>Lentinus cochieatus</i>	Anisaldehyt	
<i>Lenzites sepiaria</i>	Giống gia vị	
<i>Mycoacia uda</i>	Quả, cỏ, hạnh nhân	<i>p</i> -Methylacetophenon, <i>p</i> -tolyl-1- etanol, <i>p</i> -tolylaldehyt
<i>Penicillium decumbens</i>	Hoa hồng, táo, nấm	Thujopsene, 3-octanon, 1-octon - 3- ol, nerolidol, ancol β -phenyletylic
<i>Pholiota adiposa</i>	Đất	
<i>Polyporus obtusus</i>	Nhài	
<i>Poria xantha</i>	Chanh	
<i>Pseudomonas perolens</i>	Mốc, khoai tây	2-Metoxi-3-isopropylpyrazin
<i>Pseudomonas taetrolens</i>	Mốc, khoai tây	2-Metoxi-3-isopropylpyrazin
<i>Stereum murravi</i>	Vani	
<i>Stereum rugosum</i>	Quả, chuối	
<i>Streptomyces odorifer</i>	Đất, long não	<i>trans</i> -1,10-Dimethyl- <i>trans</i> -9-decalol, 2-exo-hydroxy-2-metylbornan
<i>Trametes odorata</i>	Mật ong, hoa hồng, quả, hồi	Metyl phenylacetat, geraniol, nerol, xitronellol
<i>Trametes suaveolens</i>	Anisaldehyt	
<i>Trichoderma viride</i>	Dừa	6-Pentyl - 2 pyrona

Hương liệu công nghệ sinh học mới được áp dụng gần 10 năm và theo các hướng sau đây:

- Tạo ra các loài cây mới hiệu quả hơn.
- Tự chủ các nguyên liệu thiên nhiên hay giá cả trên thị trường.
- Sản xuất các sản phẩm thiên nhiên mới.
- Tổng hợp các hợp chất lập thể mà các phương pháp khác không làm được.

6.2.1. Tạo ra các loài cây mới

Khác với phương pháp chọn lọc truyền thống, sự truyền giống giới tính (sexual reproduction) đã được áp dụng để tạo ra các giống mới, dùng trong nông nghiệp, công nghiệp thực phẩm. Bằng cách này người ta đã tạo ra nhiều thực vật mới chất lượng cao, có hiệu quả hơn. Ví dụ, ở Mỹ người ta đã tạo ra loài *Geranium* mà dịch chiết của nó rất giàu mentofuran trên 75%.

6.2.2. Sản xuất chất thơm bằng vi sinh vật

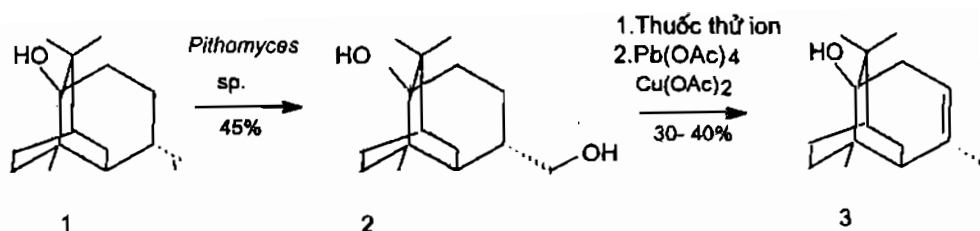
6.2.2.1. Sản xuất chất thơm bằng sự biến đổi chất

Ý tưởng dùng vi sinh vật để sản xuất chất mới có gần đây. Từ năm 1970 Collin đã hệ thống hóa các nghiên cứu thành phần các chất biến đổi của các loài nấm khác nhau và đưa ra công nghệ sản xuất. Ví dụ các chất biến đổi sinh ra khi nuôi cấy *Ceratocystis veriospora* trên chất nhựa, Schimdler đã thu được 2g/lit môi trường chất thơm mà thành phần chủ yếu là xitronella và geranium.

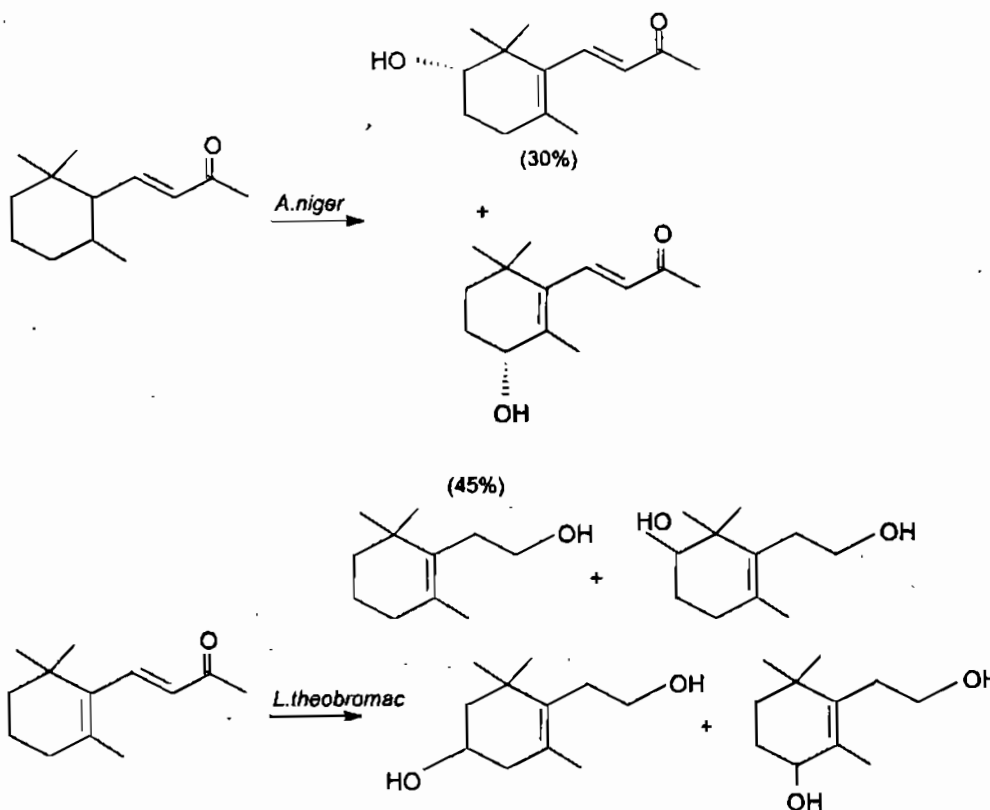
6.2.2.2. Sử dụng vi sinh để thực hiện sinh chuyển hóa

Bất kỳ kết quả phản ứng hóa học nào đạt được mà do xử lý chất nền (cơ chất) (đơn chất, hỗn hợp, nguyên liệu thô thực vật) bằng các tế bào sống (vi sinh vật, tế bào có nguồn gốc thực vật hay động vật) hay bằng enzym đều gọi là sinh chuyển hóa hay sinh chuyển đổi. Khả năng sinh chuyển hóa rất phong phú: 1- tạo nhóm chức ở cacbon không hoạt động; 2- phân ly rasemat để tinh chế chất thơm từ sản phẩm đầu; 3- các phản ứng đều thực hiện ở điều kiện bình thường về nhiệt độ và áp suất; 4- nếu chất nền là thiên nhiên thì sản phẩm mang đặc tính thiên nhiên.

Ví dụ, khi xử lý nấm *Phithomyces* sp với patchoulol (1) thì tạo ra diol (2) với hiệu suất 45%, sau đó loại nước tạo thành norpatchoulol (3).



Patchoulol là thành phần của tinh dầu hoắc hương. Còn norpatchoulenol là một chất thơm rất đặc trưng và rất hiếm trong thiên nhiên. Sau đây là các chuyển hóa của β -ionon, một hương liệu đắt tiền của hoa violet bằng sinh vật:





6.2.2.3. Sinh chuyển hóa nguyên liệu thô thiên nhiên

Khi thu hoạch các nguyên liệu thô thiên nhiên có nguồn gốc thực vật thường chúng ở dạng ban đầu tiền chất (glycozit) và sau đó chúng bị phân ly trong quá trình bảo quản hay chế biến. Người ta thường dùng sinh chuyển hóa để chuyển glycozit thành các sản phẩm khác. Ví dụ năm 1972 Georgiev đã phát hiện ra trong tinh chất hoa hồng có glycozit và ông đã xử lý loại glycozit này bằng cách dùng enzym hay vi sinh vật *Asfergilly* thì hiệu suất chiết tăng lên 10 - 15%. Hơn thế các thành phần chính như ancol phenyletylic, linalool xitronellol cũng tăng lên một cách đáng kể.

Tương tự như hoa hồng, một số thành phần của hoa nhài tồn tại dưới dạng glycozit trong hoa tươi khi thu hoạch. Ambid (1987) đã nghiên cứu thủy phân các glycozit này bằng enzym kết quả cho thấy sản phẩm chiết bằng *n*-hexan tăng 15 - 20%. Hiện nay kỹ thuật này đã áp dụng trong công nghiệp, 100kg hoa nhài cho 40g hương nhài.

6.2.3. Sản xuất chất thơm bằng tế bào thực vật

Kỹ thuật nuôi cấy tế bào thực vật đã được áp dụng mới đây vào sản xuất hương liệu (1982) khả năng sản xuất các chất biến đổi thứ cấp của tế bào trong vitro để sản sinh một số tinh dầu đã được quan sát và nghiên cứu bởi nhiều nhóm các nhà khoa học, song sớm nhất và nổi bật là Mulder - Krieger.

Ví dụ, sản xuất tinh dầu geranium bằng cách sử dụng kỹ thuật nuôi vi phôi của *Pelargonium graveoleus* và kết quả thu được tinh dầu có xitronellol 38%, isosenlthon 13% là thành phần chính.

PHẦN III

ỨNG DỤNG CHẤT THƠM

Chương 7

PHA CHẾ CHẤT THƠM

7.1. CÁC HIỂU BIẾT CƠ SỞ

Trong thực tế, hầu như không có chất thơm nào được sử dụng dưới dạng đơn chất, mà hầu hết chúng được sử dụng dưới dạng hỗn hợp nhiều chất, đặc biệt đối với chất thơm thiên nhiên thì nguyên tắc này càng đúng. Vì thế người ta phân chia các thành phần chất thơm theo vai trò và chức năng của chúng trong hỗn hợp chất thơm.

7.1.1. Đơn hương

Một chất nguyên chất có mùi đặc trưng thì gọi là đơn hương. Như vậy đơn hương có thành phần phân tử, công thức cấu tạo và cấu hình phân tử, các hằng số vật lý, các tính chất hóa học và mùi xác định.

Đối với nghệ nhân pha chế hương liệu, nắm được đặc trưng mùi, tính chất vật lý và hóa học của các đơn hương là nắm được chìa khóa để sáng tạo mùi mới. Sau đây là một số đặc trưng quan trọng nhất của đơn hương.

7.1.1.1. Đặc tính và đặc trưng mùi của đơn hương

Đặc tính mùi quyết định tính chất của hương liệu, đặc trưng mùi quyết định hướng ứng dụng của hương liệu.

Bảng 7.1 chỉ ra đặc tính và đặc trưng mùi của một số đơn hương phổ biến

Bảng 7.1

STT	Hợp chất	Ngưỡng, $\mu\text{g/kg}$	Đặc tính mùi	Mục đặc trưng
1	2-Metyl-3-furantiol	0,01	Thịt, ngọt	Cà phê, gà, bò
2	bis(2-Metyl-3-furyl)-disunfit	2,10-5	Thịt	Bò, gà, chè
3	Furfuryl mercaptan	0,13	Thịt quay	Bò, gà, cà phê
4	Metronal	0,20	Khoai tây nấu	Lợn, cà phê
5	3-Mercapto-3-metyl-1-butanol	10,0	Sâu kín	Cà phê
6	2-Axetyl-2-thiazolin	1,0	Vỏ bánh mì	Bò
7	(E,E)-2,4-Decadienal	0,07	Dầu, mỡ	Lạc, hạnh nhân
8	(E,E)-2,4-Nonadienal	0,09	Mỡ	Bò
9	(E)-2-Octenol	3.0	Mỡ	Bò
10	2-Undecanal	3.0	Ngọt, citrans	Gà
11	12-Metyltridecanal	0.1	Giống bò	Cừu
12	Decanal		Thực vật	lạc, hạnh nhân
13	γ -Dodecalacton	7.0	Sâu kín, quả	Đào
14	γ -Decalacton	11.0	Hoa quả	Dừa
15	4-Hydroxy-2,5-dimetyl-3-(2,4)-furanon (HDF)	0.4	Giống curamel	Ngô rang
16	Phenylaxetaldehyt	4.0	Mật ong, ngọt	Cacao
17	Isoanyl axetat		Mạnh, hoa quả	Chuối
18	Isobutyl axetat		Mạnh, hoa quả	Chuối
19	Butyl axetat		Mạnh, hoa quả	Dứa
20	Allyl hexanoat		Rất mạnh	Dứa
21	n-Butyl-n-butytrat		Mạnh, hoa quả	Dâu

STT	Hợp chất	Ngưỡng, µg/kg	Đặc tính mùi	Mục đặc trưng
22	Etyl isovalerat		Mạnh, hoa quả	Táo
23	Etyl xinamat		Ngọt, mạnh	Mật ong
24	Isoamyl isovalerat		Hoa quả, mạnh	Táo
25	Limonen		Mạnh,	Chanh
26	Metyl antranilat		Ngọt, mạnh	Bưởi
27	Xinnamandehit		Cay, mạnh	Quế
28	Anetol		Sắc, mạnh	Hồi
29	Vanillin		Ngọt	Vani
30	Benzyl butyrat		Mạnh	Mận
31	Etyl heptanoat		Nhũ, ngọt	Rượu vang
32	Etyl nonanoat		Nhũ	Rượu cô nhắc
33	Etyl octanoat		Nhũ, ngọt	Rượu sâmpanh
34	Epoxietyl xinamat		ngọt mạnh	Mật ong
35	Etyl propionat		Mạnh	Rượu rum
36	Axit isobutyric		Mạnh	Bơ
37	Isoamyl isobutyrat		Mạnh	Mận
38	γ-Nonalacton		Rất mạnh	Dừa
39	γ-Unoccalacton		Rất mạnh	Đào
40	Eugenol		Mạnh, gọt	Đinh hương
41	Allixin		Mạnh, cay	Tỏi
42	Zingiberen		Nóng, mạnh	Gừng
43	Trans, trans piperinamit		Mạnh, cay	Hạt tiêu
44	Capsaixin		Mạnh, hắc	Ớt
45	Tumeron; ar-tumerson		Hắc	Nghệ
46	Patchouli		Mạnh	Hoắc hương
47	Mentol		Mạnh, nóng	Bạc hà
48	Propenyl disunfua		Hắc	Hành
49	1,8 -Xineol		Mạnh	Bạch đàn
50	Linalool		Mạnh, ngọt	Rau mùi
51	Safrol		Mạnh	Rẻ hương
52	Jasmon		Mát dịu	Hoa nhài
53	Xitronello		Dịu, ngọt	Hoa hồng

1.1.2. Hệ số bền mùi của đơn hương (U)

Hệ số bền mùi của đơn hương chính là thời gian bay hơi của đơn hương, nó tỷ lệ nghịch với áp suất hơi của nó. Người ta đã nghiên cứu chỉ số vấn đề này qua nhiều thí nghiệm khác nhau ở các đơn hương khác nhau và xếp chúng theo thời gian 100, đơn vị là giây. Với các đơn hương thời gian bay hơi là 1 đến 14 người ta xếp chúng vào nhóm đầu, nhóm kém bền mùi nhất hay là bay hơi nhanh nhất. Các đơn hương có độ bền mùi từ 15 đến 60 người ta xếp chung vào nhóm giữa, nhóm có độ bền mùi trung bình. Còn các đơn hương có độ bền mùi từ 61 đến 100 thuộc nhóm thấp, nhóm có độ bền mùi cao, hay nói một cách khác là độ bay hơi thấp. Việc sắp xếp này thể hiện trong bảng 7.2.

Bảng 7.2. Thời gian bay hơi của một số đơn hương

NHÓM KÉM BỀN MÙI

U	Đơn hương	U	Đơn hương
1	Axetophenon	7	Anyl propionat
	Amyl axetat		Benzyl isobutytrat
	Banzandehit		Benzyl propionat
	Benzyl axetat		Geranial
	Etyl axetat		Ginger
	Isobutyl axetat		Ancol nonylic
	Metyl benzoat		Geranyl isobutytrat
2	Benzyl formiat	8	Anyl salixylat
	Etyl benzoat		Benzyl salixylat
	Metyl salixylat		Xitronellyl axetat
	Octyl axetat		Etyl antranilat
	Phenyletyl axetat		Geraniol
	Phenylalyl propionat		Isobutyl benzoat
	Phenyletyl salixylat		Linalylpropionat
3	Benzyl xinnamat	9	Geranyl butytrat
	Paracresyl axetat		Metyl anicat

U	Đơn hương	U	Đơn hương
	Paracresyl isobutytrat		Neryl axetat
	Cuminin andehit	10	Etyl anisat
	Xyclodexanyl butytrat		Linalyl axetat
	Etyl salixylat		Phenylpropyl propionat
	Metylaxetophenon		Metyl eugenol
	Terpineol	11	Anyl butytrat
4	Xitronellol		Ancol dexylic
	Geranylbenzoat		Linalyl cinnamat
	Metyl butytrat		Ancol detylic
	Nonylandehit	12	Phenyletyl xinnamat
	Ancol phenyletylic		Terpinyl propionat
5	Etylphenyl axetat		Anyl benzyl ete
	Nonyl axetat	13	Paracetylphenyl axetat
	Terpinyl axetat		Ancol phenylpropylic
6	Xitronellyl format	14	Metyl ionon
	Isobutyl phenylaxetat		Phenyl propyl axetat
	Linalyl benzoat		Phenyl propyl isobutytrat
	Phenyletyl benzoat		

NHÓM BỀN MÙI TRUNG BÌNH

U	Đơn hương	U	Đơn hương
15	Heliotropin	25	Metyl isoeugenol
	Xinnamyl axetat	26	Isobutylmetyl antranilat Metylphenyl axetat
	Xinnonyl formiat	27	Xitronellyl benzoat
16	Anyl anisat		Dimetyl hydroquinon
	Eugenol	28	Xinnamyl butytrat
17	Tetrahydrogeraniol	32	Etyl lauriat
18	Phenoxyetyl isobutytrat	35	Dimetyl antranilat
19	Phenyletyl isobutytrat	40	Rodiny propionat

U	Đơn hương	U	Đơn hương
20	Cherig sage	42	Axetyliseugenol
21	Anyl benzoat	43	Isobutyl xinnamat
	Anisandehit	45	Bornyl axetat
	Indol	47	Ancol anisic
	α,β -Ionon	50	Ancol laurimic
	Metyl antranilat		Andehit laurinic
22	Cinnamyl propionat		Ancol andexylic
	Linalyl antranilat	54	Axetat
23	Metoxyaxetophenon	55	Merolidol
24	Anisyl axetat	60	Benzylphenyl axetat
	Etyl xinnamat		
	Geranyl axetat		

NHÓM BỀN MÙI CAO

U	Đơn hương	U	Đơn hương
61	Amylphenyl axetat	100	Cumin
65	Ancol xinnamic		Decal andehit
70	Linalyl salixylat		γ -Nonyllacton
77	Metyl naphthylxeton		Linalylphenyl axetat
80	Hydroxy xitronellal		Resinoit
87	Andehit octylic		Patchouli
88	Etylmetyl phenylglycidat		Axit phenylaxetic
90	Rodiny axetat		Andehit undexylic
91	Undecalacton		

7.1.1.3. Tính tan của đơn hương

Để sử dụng đơn hương có hiệu quả trong pha chế hương liệu, nghệ nhân pha chế không chỉ phải nắm chắc đặc tính mùi, đặc trưng mùi của đơn hương mà phải nắm chắc tính hòa tan của đơn hương nữa.

Như chúng ta đã biết hai phân tử A và B tan tốt vào nhau (trộn lẫn vào nhau) khi tương tác đồng loại tương đương, tương tác khác loại nghĩa là tương tác giữa các phân tử A - A cũng tương đương với tương tác giữa các phân tử A - B và tương đương với tương tác giữa các phân tử B - B. Tương tác giữa các phân tử A và B có thể là tương tác Van der Waals, có thể là tương tác lưỡng cực và cũng có thể là tương tác theo liên kết hydro học mà chủ yếu là liên kết hydro. Trong các tương tác trên thì tương tác lưỡng cực và liên kết hydro là quan trọng hơn cả.

Tương tác lưỡng cực xảy ra và càng bền chặt khi phân tử A và B có độ phân cực lớn. Điều này, dẫn đến chất có độ phân cực hòa tan vào chất có độ phân cực. Trong dung dịch liên kết giữa các phân tử và liên kết lưỡng cực và liên kết Van der Waals. Khi A và B không có độ phân cực thì sự hòa tan vào nhau của chúng xảy ra theo sự khuếch tán do nhiệt. Trong dung dịch lúc này lực liên kết giữa các phân tử là lực Van der Waals. Khi A và B đều có khả năng tạo nên liên kết hydro thì giữa chúng ngoài các liên kết trên còn có liên kết hydro nữa. Như vậy trong ba loại liên kết giữa A và B khi chúng tan vào nhau thì liên kết hydro là bền nhất sau đó là liên kết có cực và cuối cùng là liên kết Van der Waals.

Như thế nguyên tắc chất có cực hòa tan trong dung môi có cực không hòa tan trong dung môi không cực, ví dụ, EtOH tan trong nước không tan trong ete dầu hỏa. Chất không cực hòa tan trong dung môi không cực, không hòa tan trong dung môi có cực, ví dụ, *n*-hexan hòa tan trong ete dầu hỏa, mà không hòa tan trong nước. Đó là nguyên tắc thực dụng trong pha chế chất thơm. Tóm lại tính tan của đơn hương phụ thuộc vào thành phần và cấu tạo phân tử của đơn hương, nghĩa là phụ thuộc vào độ phân cực và khả năng tạo liên kết hydro của đơn hương.

7.1.2. Chất điều hương

Hợp chất có khả năng làm thay đổi cường độ mùi, đặc tính mùi của một hương liệu gọi là chất điều hương. Điều hương có thể là một đơn chất hay một hỗn hợp các hợp chất. Hầu hết các điều hương là chất có mùi, nên có nhiều chất vừa là đơn hương vừa là điều hương, trong pha chế hương liệu bao giờ người ta cũng lưu ý mùi của nó. Sau đây là một số ví dụ:

1. Mùi chính của hoa bưởi, hoa cam là metyl antranilat và một số chất khác. Để làm dậy mùi hoa bưởi người ta dùng andehit anisic, ancol anisic hay benzyl axetat. Để làm dịu mùi và bền mùi người ta dùng metyl antranilat, còn để làm hài hòa mùi thì dùng unnonol.

2. Mùi chính của hoa hồng là mùi phối hợp của 6 ancol: rodinol, xitronellol, geraniol, nerol, linalool và ancol phenyletylic. Để làm cho mùi hồng trở nên nhẹ nhàng hơn, lôi cuốn hơn người ta dùng dầu hương xitronellyl axetat. Để làm cho mùi hồng thơm ngát và ấn tượng thì dùng isobutyl butyrat, phenyletyl axetat.

3. Để làm cho mùi quế êm ngọt, ít cay người ta dùng eugenol và metyleugenol. Nhưng để làm cho mùi hồi bền, êm dịu và hấp dẫn người ta dùng heliotropin; làm cho mùi hồi ngọt ngào thì dùng cloroform.

Qua cách sử dụng trên người ta thấy điều hương là những chất rất có ý nghĩa trong hương liệu. Chúng không mang mùi đặc trưng nhưng chúng làm cho mùi đặc trưng của chất thơm thêm những sắc thái mà nghệ nhân tạo mùi mong muốn.

7.1.3. Chất định hương

Những chất có khả năng giữ được mùi của hương liệu làm cho hương liệu thơm lâu hơn, bền hơn gọi là chất định hương.

Như thế chất định hương vừa có khả năng giữ được các thành phần có mùi của hương liệu làm cho chúng chậm bay hơi để kéo dài thời gian có mùi vừa có khả năng liên kết chặt chẽ với môi trường sử dụng hương liệu bằng cách trộn lẫn hoàn toàn vào đó và kéo theo sự trộn lẫn của hương liệu vào môi trường, do đó sản phẩm cuối cùng tốt hơn. Để làm được hai chức năng này định hương phải có các đặc tính sau.

7.1.3.1. Liên kết với đơn hương

Để giữ được các thành phần có mùi của hương liệu chất định hương phải liên kết với các thành phần này hoặc bằng liên kết Van der Waals hoặc bằng liên kết lưỡng cực hoặc bằng liên kết hydro hoặc bằng cả ba loại liên kết này. Để đạt được điều này, tốt nhất là các đơn hương

phải hòa tan được vào trong định hương, nghĩa là có sự liên hệ chặt chẽ giữa cấu trúc phân tử chất định hương với cấu trúc phân tử của các thành phần có mùi của hương liệu. Mối quan hệ đó cho thấy nếu cấu trúc phân tử của các thành phần có mùi là phân cực thì chọn định hương phân cực và ngược lại. Đây là một trong các nguyên tắc chọn định hương.

7.1.3.2. Nhiệt độ sôi

Nhiệt độ sôi cao cũng có nghĩa là tốc độ bay hơi chậm, giữ được mùi lâu. Do đó nhiệt độ sôi cao như là một đặc tính tiên quyết của các chất định hương. Vì định hương liên kết chặt chẽ với đơn hương, nên khi định hương không bay hơi hay bay hơi chậm, kém, thì nó kéo theo sự bay hơi chậm và kém của đơn hương làm cho thời gian có mùi của đơn hương kéo dài. Đó là cơ chế tác dụng của định hương.

Trong cùng một điều kiện thí nghiệm với các phương pháp khác nhau người ta đã xác nhận rằng trong ba chất: ancol benzylic sôi $68^{\circ}\text{C}/3\text{mmHg}$, dimetyl phtalat sôi $143^{\circ}\text{C}/3\text{mmHg}$ và benzyl benzoat sôi $147^{\circ}\text{C}/3\text{mmHg}$ thì benzyl benzoat có tính định lượng cao nhất sau đó đến dimetyl phtalat còn ancol benzylic có tính định lượng thấp nhất. Với quan điểm này tất cả các đơn hương có hệ s. bay hơi từ 100 trở lên đều có tính định hương, ví dụ, coumarin, patchouli, andehit undexylic ... và các chất sau đây cũng là những định lượng thường dùng: dimetyl glycol (sôi 245°C), axit benzoic (sôi 249°C), trietylenglycol (sôi 276°C), dietyl phtalat (sôi 293°C), benzyl benzoat (sôi 323°C), amyl phtalat (336°C), triphenyl phosphat (sôi 410°C), methyl xellulocacboxylat (CMC), glyxeryl, aga - aga, các chất nhựa, keo ...

7.1.3.3. Liên kết với môi trường

Một định hương dù có liên kết chặt chẽ với đơn hương, giữ được mùi tốt, nhưng không tan được vào môi trường sử dụng hương liệu nghĩa là không liên kết chặt chẽ với môi trường sử dụng hương liệu thì định hương đó vô dụng. Do đó tính chất hòa tan (hay trộn lẫn hoàn toàn) của

định hương vào môi trường sử dụng hương liệu là tính bắt buộc của định hương.

Sự hòa tan của định hương vào môi trường sử dụng định hương có hai ý nghĩa. Trước hết đó là điều kiện cần để phân tử chất định hương liên kết chặt chẽ với các phân tử của môi trường, thứ hai đó là quá trình tan của định hương cũng kéo theo quá trình tan của các đơn hương.

7.1.3.4. Đặc tính mùi

a) Định hương là chất không mùi

Những chất không có mùi như glyxeryl, CMC, aga-aga, trimetyl glycol, đường ... có thể là chất định lượng. Trong trường hợp này việc sử dụng định hương trở nên đơn giản. Người ta chỉ quan tâm đến khả năng hòa tan và khả năng liên kết của định hương với các đơn hương và môi trường là đủ.

b) Định hương có mùi

Những chất không có mùi như vanillin, patchouli, cumarin, musk các loại nhựa thơm, như nhựa các loại trám, nhựa gỗ phách ... Trong trường hợp này người ta không chỉ xem xét các tính chất cần có của một định hương mà còn xem xét đặc tính mùi của định hương để sử dụng nó cho phù hợp với mùi mong muốn.

c) Định hương không được tạo mùi mới trong quá trình sử dụng

Một điều cấm kỵ đối với các định hương là không được tạo ra các mùi mới trong quá trình sử dụng, nhất là mùi khét và các mùi khó chịu.

7.1.4. Dung môi

Dung môi là môi trường để pha chế hương liệu là thành phần có hàm lượng lớn nhất trong hương liệu. Ví dụ, trong nước hoa bưởi, hoa cam thành phần có mùi thơm chiếm một lượng rất bé ít hơn 0,5%, trong khi đó nước chiếm trên 99,5%, người ta gọi nước là dung môi, trong sữa cà phê thì sữa là dung môi.

Yêu cầu cao nhất của dung môi đối với hương liệu là khả năng hòa tan của nó đối với các thành phần của hương liệu như các đơn hương, các định hương càng lớn càng tốt. An toàn đối với người sử dụng cũng là một yêu cầu không thể thiếu.

Tùy theo tính chất của các thành phần hương liệu, tùy theo đối tượng sử dụng hương liệu mà người ta chọn dung môi thích hợp để pha chế. Ví dụ, đối với bánh kẹo vì môi trường sử dụng là bột, đường, protein vì có nhiệt nên dung môi thường dùng là glyxerin - nước propylen glycol - nước. Còn đối với nước hoa thì dung môi chủ yếu là cồn - nước, điều này dễ hiểu vì yêu cầu tiêu dùng là bay hơi và không để lại dấu vết. Trong các dung môi đã dùng trong hương liệu thì cồn và nước là hai loại phổ biến nhất với lượng lớn nhất.

7.2. KỸ THUẬT PHA CHẾ HƯƠNG LIỆU

7.2.1. Khả năng pha chế hương liệu

Cần nhớ rằng trong thiên nhiên không có mùi của một đơn hương, mà hầu hết mùi trong thiên nhiên là mùi của một hỗn hợp nhiều đơn hương. Trong thực tế sử dụng cũng vậy người ta thường sử dụng mùi của hỗn hợp nhiều chất, ít khi sử dụng mùi của một đơn chất - chính vì các lý do trên mà người ta quan tâm nhiều nhất đến hỗn hợp nhiều đơn hương.

Một vấn đề được đặt ra là có một số đơn hương nhất định cùng các điều kiện khác nhau cho phép thì có bao nhiêu hỗn hợp hương liệu có thể pha chế được. Trước lúc giải quyết vấn đề này cần lưu ý rằng: mùi đặc trưng của một hỗn hợp là mùi của thành phần có cường độ mùi lớn nhất và hàm lượng nhiều nhất. Nói như thế có nghĩa là mùi của một hỗn hợp phụ thuộc vào số thành phần của hỗn hợp và vào nồng độ của mỗi thành phần trong hỗn hợp. Chính vì có hai thông số biến thiên như vậy mà khả năng pha chế các hương liệu (số hỗn hợp chất thơm thu được) từ một số đơn hương cho trước là rất lớn. Ví dụ có 7 đơn hương sau: 1- limonen (mùi chanh); 2- etyl butyrat (mùi dứa chín); 3- isoamyl axetat (mùi chuối chín); 4- isoamyl isovalerat (mùi táo chín); 5- γ -nonalacton (mùi dứa); 6- γ -undecalacton (mùi đào chín); 7- methyl antranilat (mùi

hoa bưởi). Pha chế 7 đơn hương này để tạo ra các hỗn hợp chất thơm chính là bài toán tổ hợp của 7 đơn hương mà chúng ta có công thức tổng quát là:

$$C_n^k = \frac{n!}{(n-k)!k!}$$

trong đó n và k đều là số dương tự nhiên và $n \geq k$.

Kết quả tính toán cho thấy tổng số các hỗn hợp thu được là 127. Rõ ràng đây là một con số rất lớn. Hơn thế trong mỗi hỗn hợp mùi sẽ thay đổi khi nồng độ của các thành phần của nó thay đổi. Rõ ràng từ 7 đơn hương trên và các dung môi chất định cần thiết chúng ta có thể pha chế rất nhiều hương liệu.

Ví dụ, chúng ta có hỗn hợp :

Isoamyl axetat	7%
Etyl butyrat	0,8%
γ -Nonalacton	1,8%
Vanillin	0,4%
Cồn 96	90%

Hỗn hợp này có mùi chuối chín rõ rệt. Nhưng khi giảm nồng độ isoamyl axetat xuống 1,8%, tăng etyl butyrat lên 7% thì hỗn hợp lại có mùi dứa chín.

7.2.2. Kỹ thuật pha chế hương liệu

7.2.2.1. Nhũ tương

a) Khái niệm

Nhũ tương là một hỗn hợp hai chất lỏng không trộn lẫn vào nhau mà phân tán vào nhau. Những chất lỏng trộn lẫn được vào nhau không tạo được nhũ tương mà tạo thành dung dịch trong suốt, đồng nhất, ví dụ nước và cồn. Những chất lỏng không trộn lẫn được vào nhau thì tạo thành nhũ

tương nghĩa là chúng phân tán vào nhau tạo thành dung dịch đục không đồng nhất, có khả năng phân lớp thành hai pha riêng biệt.

Nghiên cứu nhũ tương dưới kính hiển vi cho thấy trong nhũ tương có rất nhiều phần tử nhỏ hình cầu có đường kính khác nhau tồn tại trong môi trường lỏng. Như thế trong nhũ tương có hai pha. Chất lỏng của nhũ tương mà tồn tại dưới dạng hình cầu nhỏ riêng biệt gọi là pha gián đoạn. Chất lỏng kia bao quanh các hình cầu nhỏ tồn tại liên tục gọi là pha liên tục. Pha gián đoạn ở bên trong pha liên tục nên có khi người ta còn gọi nó là pha trong còn pha liên tục gọi là pha ngoài.

b) Điều chế

Nếu có hai chất không trộn lẫn vào nhau, ví dụ dầu (D) và nước (N), thì chúng ta có thể điều chế được hai dạng nhũ tương. Dạng thứ nhất dầu hoà vào nước, phân tán trong nước (tất nhiên lượng dầu ít hơn lượng nước) gọi là nhũ tương dầu - nước (D/N). Dạng thứ hai nước được nhũ hóa trong dầu, phân tán trong dầu (tất nhiên lượng nước ít hơn lượng dầu) gọi là nhũ tương nước - dầu (N/D).

c) Phân loại

Để phân loại nhũ tương người ta căn cứ vào đặc tính của pha ngoài. Ví dụ để nhận ra nhũ tương D/N người ta thử tính dẫn điện và nhuộm màu với chất màu tan trong nước, nếu cả hai tín hiệu này dương tính thì đó là nhũ tương D/N. Ngược lại để nhận ra nhũ tương nước - dầu (N/D) thì người ta cũng thử tính dẫn điện và chất màu tan trong dầu. Nếu tính dẫn điện không có và chất màu có tín hiệu dương thì đó là nhũ tương N/D.

d) Độ bền

Độ bền của nhũ tương phụ thuộc vào tỷ trọng của các cấu tử, vào độ nhớt, vào tỷ lệ giữa các thành phần và kỹ thuật điều chế nhũ tương. Nếu các cấu tử tham gia tạo thành nhũ tương có tỷ trọng gần bằng nhau, có độ nhớt lớn, tỷ lệ và thể tích giữa chúng khác nhau nhiều, kỹ thuật phân tán tốt để phần tử có thể tích ít phân tán thành các tiểu cầu càng bé càng tốt trong cấu tử kia thì nhũ tương thu được rất bền. Như thế có thể

nói nhũ tương bền là nhũ tương luôn luôn tồn tại hai pha lẫn lộn: pha gián đoạn và pha liên tục. Nhũ tương bền là nhũ tương không bị phân lớp thành hai lớp riêng biệt, đồng nhất và độc lập với nhau qua mặt phân cách.

Quá trình phân lớp của nhũ tương phụ thuộc vào quá trình kết hợp của các tiểu cầu trong nhũ tương, nghĩa là phụ thuộc vào nồng độ của tiểu cầu, tốc độ chuyển động để va chạm lẫn nhau kết hợp với nhau, vào việc liên kết giữa các phần tử của tiểu cầu và nhất là vào độ chênh lệch về tỷ trọng của cấu tử tạo ra tiểu cầu và tỷ trọng của cấu tử tạo ra môi trường.

e) Phá nhũ tương

Nhũ tương là một hiện tượng thường gặp trong thực tế. Đặc biệt trong pha chế hương liệu. Trong thực tế sản xuất cũng có lúc người ta dùng hương liệu dưới dạng nhũ tương bền, nhưng hầu hết là hương liệu dưới dạng dung dịch đồng nhất một pha trong suốt. Vì thế kỹ thuật phá nhũ tương trong pha chế hương liệu rất quan trọng. Nguyên nhân tạo nhũ tương là tương tác đồng loại khác tương tác khác loại, nói một cách khác tính chất hydrophyl hay hydrophob của các cấu tử tham gia nhũ tương quá khác nhau nên chúng không thể tương tác với nhau để trộn lẫn vào nhau nên chúng tồn tại độc lập với nhau theo pha của mình và tạo nên nhũ tương. Ví dụ trong nhũ tương dầu nước, dầu có tính hydrophob quá mạnh còn nước thì mang tính hydrophyl quá mạnh, hai cấu tử này ở hai cực khác nhau nên không thể tương tác nhau, liên kết với nhau để trở thành một pha trong suốt mà phải tồn tại độc lập với nhau theo pha của mình trong cùng một hỗn hợp gọi là nhũ tương. Để phá hiện tượng này người ta cần một chất trung gian vừa có tính hydrophob để liên kết chặt chẽ với dầu vừa có tính hydrophyl để hòa tan vào nước, chính sự tương tác này làm cho dầu và nước trộn lẫn hoàn toàn vào nhau xóa nhòa ranh giới pha để tạo thành một pha đồng nhất trong suốt và hiện tượng nhũ tương không còn nữa. Chất như vậy gọi là chất phá nhũ. Ví dụ trong nhũ tương isoamyl axetat và nước thì etanol là chất phá nhũ. Vì trong phân tử etanol vừa có nhóm etyl là nhóm hydrophob, nó liên kết chặt chẽ được

với isoamyl axetat vừa có nhóm hydroxyl là nhóm hydrophyl nên nó liên kết được với nước; nhóm này làm cho phân tử etanol tan tốt vào nước nhờ liên kết hydro với nước. Quá trình này làm cho isoamyl axetat tan theo etanol vào nước và như vậy xóa nhòa pha tiểu cầu isoamyl axetat, dung dịch trở thành một pha liên tục và trong suốt.

Để chọn được một chất phá nhũ tương, thích hợp người ta căn cứ vào thành phần cấu trúc phân tử, tính chất vật lý và hóa học của các cấu tử tham gia tạo nhũ tương.

7.2.2.2. Pha chế hương liệu

a) Xác định tỷ lệ của các thành phần để pha chế

Ví dụ đơn giản có ba thành phần: etyl butyrat có mùi dứa, nước, và cồn. Vậy nên chọn tỷ lệ pha chế thế nào? Trước hết qua cấu tạo phân tử ta biết ngay etyl butyrat không tan trong nước nhưng tan tốt trong cồn 96⁰ còn cồn thì tan tốt trong nước. Vì etyl butyrat không tan trong nước nên tạo nhũ tương được với nước, hơn nữa nó là đơn hương nên không thể là thành phần có lượng lớn trong hỗn hợp vì thế ta xác định một tỷ lệ theo ý muốn giữa etyl butyrat và nước, ví dụ, tỷ lệ 5/20 (v/v) vừa khuấy mạnh 20 phần nước vừa cho từ từ vào đó 5 phần etyl butyrat sao cho tạo được nhũ tương tốt etyl butyrat - nước. Tiếp theo vừa khuấy đều vừa cho EtOH 96⁰ từ từ vào dung dịch nhũ tương vừa thu được cho đến khi dung dịch trong suốt, ghi lượng EtOH 96⁰ cho vào ví dụ 75 phần. Như thế tỷ lệ pha chế giữa etyl butyrat nước và cồn 96⁰ là 5: 20: 75 hay 1: 6 : 15 (v/v).

b) Thứ tự pha chế

Để xác định được thứ tự pha chế, cần xác định vai trò các chất trong hỗn hợp pha chế. Ở đây etyl axerat là chất tạo nhũ, H₂O là pha liên tục, EtOH 96⁰ là chất phá nhũ. Vậy theo tính chất của nhũ thì thứ tự pha chế tốt nhất trong trường hợp này là pha 5 thể tích etyl butyrat vào 75 thể tích EtOH 96⁰ khuấy kỹ rồi để yên tối thiểu 1giờ cho dung dịch ổn định. Sau đó vừa khuấy kỹ vừa cho từ từ 20 thể tích nước vào dung dịch thu được.

7.2.2.3. Pha chế hương bắt chước và một số đơn pha chế hương bắt chước

a) Pha chế hương bắt chước

Pha chế hương bắt chước là pha chế một hương liệu có mùi của một hương liệu có sẵn trong thiên nhiên. Như thế để việc bắt chước thành công thì trước hết phải có số liệu về thành phần cơ bản của hương thiên nhiên mà mình định bắt chước. Số liệu này có thể tra cứu trong các tài liệu khoa học, có phân tích định tính, định lượng các thành phần mẫu hương thiên nhiên bằng GC - MS và GC/O. (GC Combined with Olfactometry). Ví dụ, định bắt chước hương chuối chín: tìm hiểu các tài liệu về hương chuối, người ta thấy thành phần chính là isobutyl axetat, isoamyl axetat, benzyl axetat. Đối chiếu cảm nhận các đơn hương này thì thấy chỉ có isoamyl axetat mới có mùi chuối chín thực sự và trong bảng hàm lượng các thành phần hương chuối thiên nhiên nó cũng chiếm hàm lượng lớn. Do đó người ta tìm kiếm đơn hương này từ thiên nhiên hay tổng hợp hoá học. Tiếp theo người ta tìm thêm một số đơn chất có nhóm mang mùi tương tự đó là các este, ví dụ, etyl butyrat, benzyl propionat... Một số chất định hương như vanillin, dung môi EtOH 96⁰, glyxerin và nước. Qua cấu trúc phân tử các chất đã có cho thấy hầu hết chúng đều tan trong EtOH. Sau đó áp dụng kỹ thuật pha chế hương liệu (như mục 7.2.2.2) để pha chế hương chuối. Sau khi pha xong cần kiểm nghiệm lại bằng phương pháp cảm quan và thống kê. Tất nhiên các hoá chất dùng phải tinh khiết và được phép dùng trong thực phẩm.

b) Một số đơn pha chế hương bắt chước

Đơn 1: Mùi táo chín

Amyl valerat	300	Geranyl butyrat	45
Etyl malonat	200	Etyl axetat	200
Axetandehit	100	Vanillin	5
Cloroform	50	Glyxerin	100
			1000

Đơn 2: Mùi chuối chín

Isoamyl axetat	300
Amyl butyrat	100
Benzandehit	15
Benzyl propionat	40
Etyl butyrat	200
Etyl sebacat	100
Dầu đinh hương	20
Dầu hạnh nhân	20
Vanillin	5
	1000

Đơn số 3: Mùi dứa chín

Etyl butyrat	400
Amyl butyrat	300
Etyl axetat	50
Axetandehit	60
CHCl ₃	50
Dầu chanh	20
Propyl valerat	100
Vanillin	10
	1000

Đơn 4: Mùi nho chín

Amyl butyrat	100
Etyl axetat	300
Etyl octanoat	200
Etyl pelagomat	30
Etyl format	50
Metyl salixylat	10
Axetandehit	50
Axit suxinic	30
Octyl valerat	10
Vanillin	5
Glyxerin	120
	1000

Đơn 5: Mùi dầu chín

Etylbutyrat	200
Etyl axetat	300
Etylmetylphenyl ete	
Glyxidat	100
Etyl belargonat	100
Etyl format	100
Benzylaxeton	30
Etylbenzoat	130
Metyl naphtylxeton	10
Metyl salixylat	20
Tinh dầu quế	10
Coumarin	10
	1000

Đơn số 6: Mùi đào chín

γ - Undecalacton	500
Amyl axetat	150
Amyl format	50
Benzandehit	10
Benzyl xinnamat	40
Etyl ocnantat	50
Etyl butyrat	50
Etyl valerat	50
Vanillin	100
	1000

Đơn số 7: Mùi mạn

Axetandehit	250
Etyl axetat	250
Etyl butyrat	100
Etyl format	50
Etyl ocnantat	200
Benzandehit	20
γ -Nonalacton	5
Tinh dầu quít	10
Vanillin	5
Glyxerin	110
	1000

Đơn số 8: Mùi mơ chín

Etyl butyrat	200
Etyl valerianat	300
Amyl bentyrat	70
Etyl salixylat	50
Etyl ocnantat	30
Cloroform	50
γ -Undecalacton	10
Vanillin	10
Tinh chất nhài	20
Glyxerin	110
	1000

Đơn số 9: Mùi chanh quả

Metylheptenon	0,5
Terpineol	1
Linalool	1
Andehit C_{10}	1,25
Andehit C_8	1,25
Geranyl axetat	1,75
Xitral	60
Tinh dầu chanh	100
Apenxin	833,25
	10000

Đơn số 10: Mùi cà phê rang

Dịch cà phê cô đặc	2167,5
Etyl format	28,4
Diaxetyl	3,5
Tional	1,7
Propylenglycol	1374,9
	3576

Đơn số 11: Mùi lựu

α -Ionon	4,0
β -Ionon	23,5
Nerolin	4,0
Heliotropin	31,0
Andehit C ₁₄	54,5
Amyl butyrat	117,0
Vanillin	132,75
Etyl axetat	147,0
Etyl butyrat	267,5
Etyl enatat	7,85

Khi sử dụng lấy 200ml hỗn hợp
trên pha thêm 800ml EtOH95⁰

Đơn số 12: Mùi caramen

Heliotropin	23,5
Etyl vanillin	38,0
Vanillin	333,5
Dầu chanh	5,0
Etyl butyrat	5,0
Diaxetyl	5,7
Cồn 95%	346,8
Ronio ete	233,5
	1000

Đơn số 13: Mùi sôcôla

Amylaxetat	113,5
Vanillin	118,5
Andehit C ₁₈	3,5
Andehit C ₁₄	35,0
<i>n</i> -Butylphenyl axetat	14,0
Propylenglycol	1360,0
Dịch chiết cacao	2722
	4330

Đơn số 14: Mùi cacao

Nước cất cacao	2720
Propylenglycol	1500
Vanillin	170
Amylphenyl axetat	130
Benzyl butyrat	7
	4527

Đơn số 15: Mùi tỏi

Diallyl sunfat	90
Allylme captan	5
Dimetyl sunfit	2
Axit axetic băng	3
	100

Đơn số 16: Mùi mật ong

Metylaxetophenon	0,375
Dầu gerani	0,375
Etyl vanillin	6,000
Axit phenylaxetic	12,000
Metylphenyl axetat	12,625
Etyl perlagonat	31,25
Etyl axetat	100,00
Amyl axetat	187
Amyl valerat	250
EtOH 95%	400
	1000

Đơn số 17: Mùi hoa nhài

Lynalyl axetat	1,75
Benzyl butyrat	2,50
Benzyl benzoat	12,20
Benzyl axetat	4,75
Benzyl format	9,70
Xitronelyl axetat	6,00
Dầu nhài	86,50
Dầu ilan	17,00
Ancol benzylic	7,85
Ancol phenylpropylic	12,10
Linalool	12,20
Geramyl axetat	22,00
Xitronelol	25,25
Indol	231,00
Ancol xinnamic	210,00
	1000

Đơn số 18: Mùi hoa hồng

Xitronellol	250
Ancol phenyletylic	100
Geraniol	250
Rodinol	200
Eugenol	5
α -Ionon	70
Ancol xinnamic	50
Axit phenylaxetic	40
Phenylaxetandehit	3
Andehit undecylenic	2
	1000

Đơn số 19: Mùi hoa dạ hương

Benzyl axetat	175
Linalol	100
Ancol phenylic	40
Heliotropin	180
Ancol xinnamic	330
Isoeugenol	5
Phenylaxetandehit	100
	1000

Đơn số 20: Mùi hoa huệ

Benzyl axetat	25
Linalol	30
Dimethylbenzylcacbinol	50
Bergamo	20
Xitronellyl format	20
Rolinol	150
Heliotropin	40
Ancol xinnamic	150
Hydroxyxitronell ete	515
	1000

Chương 8

CHẤT THƠM CHO THỰC PHẨM

8.1. NGUỒN GỐC CHẤT THƠM TRONG THỰC PHẨM

Thực phẩm là nguồn thức ăn, là nguồn năng lượng không thể thiếu cho sự sống của con người. Trong năm cơ quan cảm giác của con người thì có tới ba cơ quan phục vụ trực tiếp cho nhu cầu thực phẩm của con người, đó là vị giác, khứu giác và thị giác. Để đáp ứng nhu cầu của ba giác quan của con người, thực phẩm phải có mùi thơm ngon, lôi cuốn, kích thích nhu cầu ăn uống, vị ngọt bùi hấp dẫn và màu sắc đẹp. Ở đây chúng ta chưa có điều kiện đề cập đến gia vị và màu sắc của thực phẩm mà chỉ đề cập đến mùi của thực phẩm (chất thơm cho thực phẩm).

Có ba nguồn gốc tạo chất thơm cho thực phẩm

a) Chất thơm có sẵn trong thực phẩm

Loại này phổ biến nhất là các loại quả chín, ví dụ, các loại quả thuộc chi *Citrus*, cam chanh, bưởi, các loại quả khác như chuối, dứa, xoài, dứa ... Nguồn gốc của các chất thơm này là do trong quá trình sống, trao đổi chất để phát triển, thực vật đào thải ra các chất thứ cấp, một trong các hợp chất đó chính là các chất thơm như terpenoit, flavonoit ...

b) Chất thơm sinh ra trong quá trình chế biến thực phẩm

Loại này phổ biến ở các loại thực phẩm chế biến ở nhiệt độ cao như hạt cà phê rang, ngô rang, lạc rang ... hay các loại nướng như thịt cá nướng và các loại thực phẩm rán.

c) Chất thơm cho thêm vào trong quá trình chế biến

Đây là nguồn chất thơm chính, phổ biến và quan trọng nhất cho chế biến thực phẩm, ví dụ, các chất thơm trong sản xuất bánh, kẹo, nước uống, bia, rượu ... Chất thơm bổ sung này có thể là các chất thơm nguồn gốc thiên nhiên như các loại hành, tỏi, riềng, gừng, các loại lá thơm như: tía tô, kinh giới, ngò, bạc hà ...; các loại quả như: thảo quả, hạt tiêu, các loại hoa như: hồi, nhài, bưởi ...; các loại vỏ như quế. Có thể là các chất thơm nhân tạo hay còn gọi là chất thơm bắt chước, chúng được pha chế từ các đơn hương theo các đơn pha chế phù hợp với kỹ thuật chế biến và thị hiếu của người dùng.

8.2 CẢM NHẬN MÙI THỰC PHẨM

Người ta chia thực phẩm có mùi làm hai loại: loại có mùi thường xuyên và loại khi ăn mới có mùi.

a) Loại thực phẩm có mùi thường xuyên

Xung quanh loại thực phẩm này luôn luôn có hơi bão hòa của chất thơm. Vì thế trước lúc ăn, khi đưa thực phẩm lên gần miệng người ta đã cảm nhận được mùi của chúng; do các phân tử chất thơm của chúng có trong không khí bị hít vào mũi, các phân tử này tác dụng vào hệ thống khứu giác gây nên mùi.

b) Loại thực phẩm khi ăn mới cảm nhận được mùi

Các chất thơm của loại này có nhiệt độ sôi cao khó bay hơi nên ở nhiệt độ thường không bay hơi được nên bầu không khí quanh nó không có phân tử chất thơm, nên không có mùi lúc chưa ăn. Nhưng khi ăn, do sự tác dụng cơ học (nhai, nghiền), do nhiệt độ trong cơ thể nên các chất thơm bay hơi được, các phân tử chất thơm ở thể hơi đi theo đường thông nhau giữa miệng và mũi đi lên khoang mũi tác dụng lên cơ quan khứu giác và gây mùi.

Đối với thực phẩm có mùi thường xuyên khi ăn thì mùi của nó càng mạnh do tác dụng cơ và nhiệt này. Rõ ràng cảm nhận mùi của thực phẩm có mùi thường xuyên qua hai con đường mũi và miệng còn cảm

nhận mùi của thực phẩm không có mùi thường xuyên chỉ qua một con đường đó là miệng.

Nhưng dù đi con đường nào đến khoang mũi đi nữa thì các phân tử chất thơm ở thể khí của thực phẩm đóng vai trò quyết định mùi của thực phẩm, nói một cách khác áp suất hơi của chất thơm quyết định mùi của chất thơm thực phẩm. Áp suất này phụ thuộc vào lực liên kết giữa các phân tử chất thơm và các thành phần của thực phẩm. Do đó xem xét lực liên kết chất thơm với các thành phần thực phẩm là cần thiết.

8.3. TƯƠNG TÁC VÀ LIÊN KẾT GIỮA CHẤT THƠM VỚI CÁC THÀNH PHẦN CỦA THỰC PHẨM

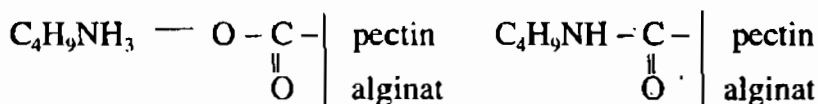
8.3.1. Tương tác giữa chất thơm với cacbohydrat

Cacbohydrat là thành phần chủ yếu của thực phẩm, là nguồn cung cấp năng lượng chính của cơ thể sống hoạt động. Khi quan sát sự tương tác tạo liên kết giữa cacbohydrat với các chất thơm bay hơi như diaxetyl, heptanal, heptanon, octanol, isoamyl axetat ... trong hệ có nước người ta chưa tìm thấy quy luật chung mà các kết quả có phần trái ngược nhau. Có trường hợp sự bay hơi của chất thơm chủ chốt giảm xuống, có trường hợp không có hiện tượng gì. Điều này cho thấy cần xem xét kỹ lưỡng hơn sự tương tác giữa các thành phần chất thơm với các loại cụ thể như mono, disaccarit, xelluloza, tinh bột.

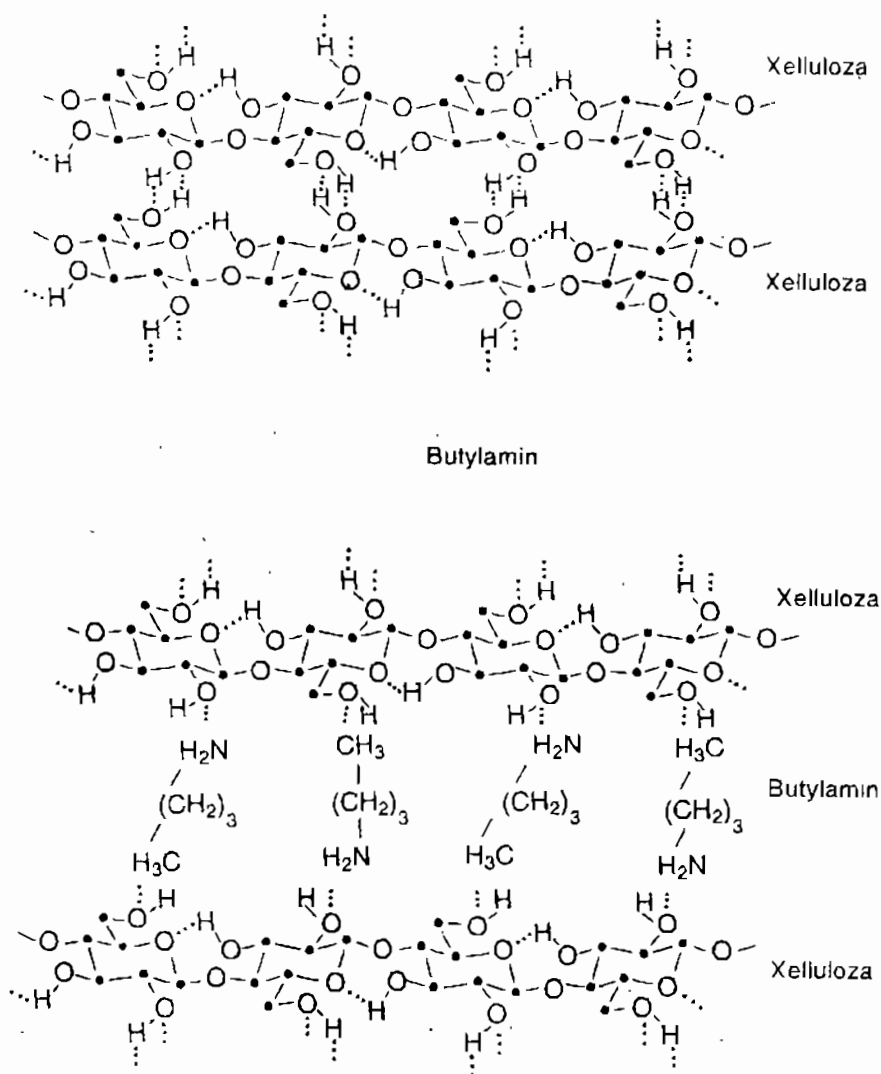
Các monosaccarit như glucoza, lactoza, và disaccaroza ở dạng tinh thể khô thì liên kết yếu với các chất thơm bay hơi như etyl axetat, *n*-butylamin nên nó dễ dàng biến mất trong chân không ở 23°C. Nhưng khi tăng độ ẩm của chúng bằng cách thấm ướt với nước thì sự hấp thụ của chúng với các chất isopropyl axetat, phenyl axetat trở nên vững chắc hơn nhiều. Như thế nước làm tăng khả năng liên kết của monosaccarit với chất thơm.

Các polisaccarit như tinh bột, alginat, aga - aga, xelluloza liên kết với chất thơm như axetandehit, diaxetyl, etylaxetat ... ở mức độ khác nhau. Vì các polisaccarit này luôn luôn có độ ẩm từ 5 - 10%. Các nhóm

chức axit trong các hợp chất trên có thể tạo muối hay amit với *n*-butylamin và khi đó có sự thay đổi mùi.

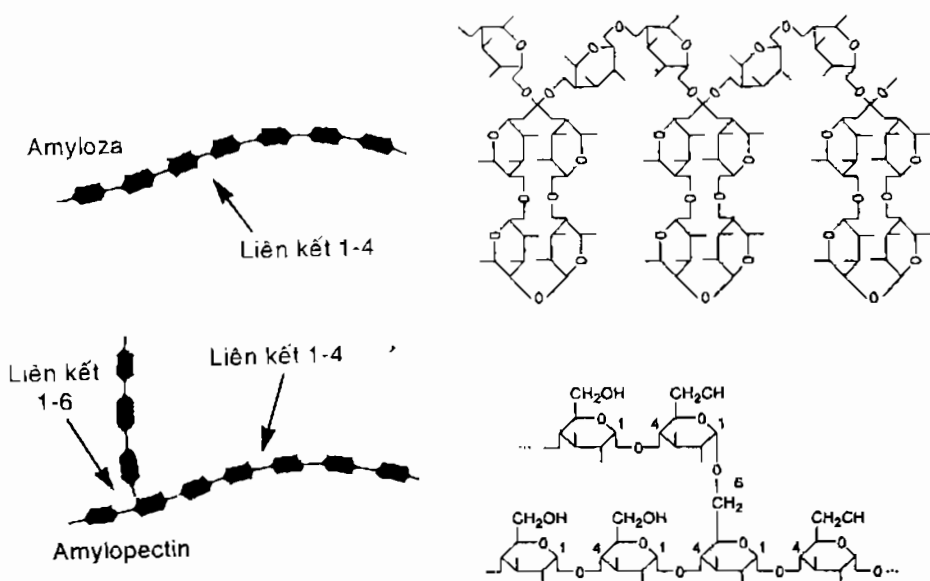


Theo Maier, các phân tử xelluloza liên kết hydro với nhau qua khe hở giữa các phân tử và khi tác dụng với *n*-butylamin thì cũng tạo được liên kết hydro giữa phân tử xelluloza với phân tử butylamin trong khe hở này (hình 8.1).



Hình 8.1. Hình thành liên kết hydro giữa butylamin và xelluloza

Cấu tạo của tinh bột có hai loại, loại mạch thẳng gọi là amyloza, đó là polime của α - D - glucoza liên kết 1, 4; loại mạch nhánh gọi là amylopectin, đó là polime của α - D - glucoza liên kết 1,4 - và ở vị trí 6 có rẽ nhánh với phân tử khác theo liên kết 1,6 (hình 8.2).



Hình 8.2. Cấu tạo của amyloza và amylopectin

Khi đun sôi với nước, tinh bột thay đổi thực sự cả hai cấu trúc của mình. Các cầu hydro bị yếu đi trong quá trình hồ hóa này, các phân tử nước xen vào khe hở giữa các mạch tạo cầu hydro ở đó làm cho hạt bột trương nở ra và một phần amyloza và amylopectin tan ra tạo nên gelatin (hồ tinh bột), đồng thời amylopectin liên kết với một lượng lớn nước, còn amyloza thì liên kết với nước tạo nên cấu trúc xoắn ốc. Các chất thơm bị đẩy vào cấu trúc xoắn ốc của amyloza tương tự như phức nhất của hồ tinh bột với iot. Ở cấu trúc xoắn ốc, các nhóm hydroxyl hướng ra ngoài còn các nguyên tử hydro thì hướng vào trong, nên phía ngoài hình xoắn ốc là

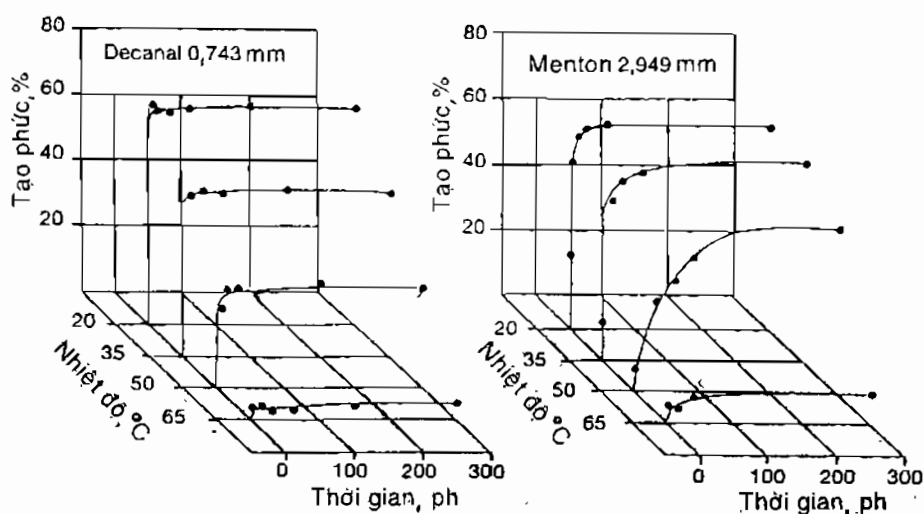
ura nước, phía trong hình xoắn ốc là kỵ nước. Khi chất thơm bị đẩy vào bên trong hình xoắn ốc để tạo phức chất với amyloza thì phần kỵ nước của chất thơm đóng vai trò quyết định sự hình thành phức. Với các chất thơm phân tử thấp (như hexanol) thì bị đẩy vào hình xoắn 6 mắc (mỗi vòng của hình xoắn 6 mắc có 6 phân tử glucoza) với các chất thơm có phân tử lớn hơn (như β - pinen) thì bị bẫy vào hình xoắn ốc có 7 mắc (mỗi vòng đơn giản 7 mắc có 7 phân tử glucoza). Amylopectin cũng liên kết với chất thơm. Với các chất thơm bay hơi có nồng độ lớn thì nhánh ngoài của amylopectin có cấu trúc xoắn như amyloza cũng bẫy chất thơm và liên kết với chúng.

Các chất bột khác nhau cũng khác nhau về khả năng liên kết với chất thơm. Những loại bột mà hàm lượng amyloza thấp (như bột sắn có 17% amyloza) và các bột màu vàng chỉ có amylopectin thì khả năng liên kết với chất thơm nhỏ; Các loại bột có hàm lượng amyloza cao (như khoai tây hay ngô) thì khả năng liên kết với chất thơm lớn. Bột khoai tây hồ hóa đã được nghiên cứu kỹ nhất. Mô hình nghiên cứu thực hiện cả nhiệt độ không đổi và nhiệt độ thay đổi theo bậc thang từ ấm đến lạnh đối với các ancol (như etanol, hexanol, octanol, decanol), andehit (decanal), xeton (diacetyl), axit (axit caproic), este (etyl axetat), terpen (mentol, menton, limomen), amin (butyl amin) và một số chất khác.

Biểu đồ cho thấy trong điều kiện nhiệt độ không đổi các quá trình có thể xảy ra rất nhanh với decanal, có thể sau vài phút, cũng có thể rất chậm như với menton khoảng 300 phút còn với limomen thì trong vài ngày. Sự tạo thành phức chất bắt đầu từ nồng độ 0,1 μ m của các chất thơm và kết thúc khi tất cả các hình xoắn ốc đều đầy. Các nghiên cứu theo thang nhiệt độ từ 80^o xuống 20^oC cho thấy trong trường hợp có nhiều chất thơm thì số lượng phức – chất hình thành sau làm lạnh đến 20^oC giống như số lượng phức chất hình thành ở nhiệt độ không đổi 20^oC.

Một cách tổng quát các chất thơm tạo liên kết với hồ tinh bột tương đối yếu mặc dù có liên kết vẫn bền ở 60^oC. Ngoài ra các hiệu ứng phối hợp các liên kết cũng được khảo sát, kết quả cho thấy mỗi loại tinh

bột liên kết với một lượng chất thơm theo khả năng riêng của mình. Cả hai hiệu ứng liên kết độc lập và liên kết kết hợp cũng đã khảo sát theo nồng độ của hai chất thơm menton và decanal. Ở nồng độ cao của menton thì nó bị nhào vào hình xoắn ốc 7 mắc, còn decanal chỉ tăng sự liên kết (kết hợp). Trong khi đó ở nồng độ cao của decanal thì nó bị nhận vào hình xoắn ốc 6 mắc, còn methon thì bị ức chế liên kết (độc lập).



Hình 8.3. Sự hình thành phức của bột khoai tây với decanal và menton ở điều kiện nhiệt độ không đổi

Như thế có thể khẳng định rằng nếu phức chất được làm khô thì nó được bền hóa một cách khác thường.

Thực tế một chất thơm trong bột thực phẩm chỉ thoát ra vào miệng sau một chu kỳ tương đối dài khoảng 20 giây. Đây là một nhận thức quan trọng trong áp dụng hương liệu vào thực tế sản xuất.

Liên kết của chất thơm bay hơi với tinh bột khoai tây ở trạng thái khô và trạng thái bình thường trong không khí (chứa 8,2% nước) đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy bột ẩm liên kết với chất thơm tốt hơn bột khô. Một vài chất thơm liên kết chặt chẽ với bột đến mức không bị tách ra ngay cả trong chân không ở nhiệt độ thường. Tuy nhiên khi thêm nước vào thì chúng bị phá hủy.

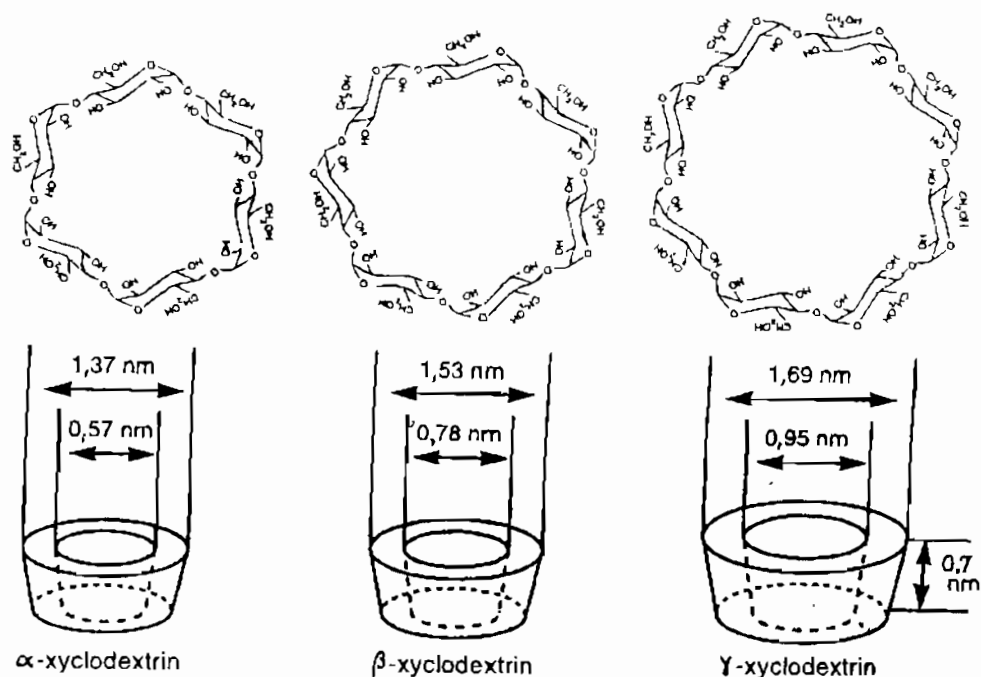
Sau khi thủy phân một phần tinh bột đánh mất phần lớn khả năng liên kết với chất thơm của nó. Ví dụ các sản phẩm bột thủy phân một phần là dextrin (thủy phân bằng axit) và maltodextrin (thủy phân bằng enzym). Axetandehit, etanol, decanal, limomen chỉ liên kết với dextrin (chủ yếu là hấp phụ). Cũng tương tự như vậy các ancol (etanol, propanol, butanol, pentanol và hexanol) và mentol chỉ bị hấp phụ yếu trên maltodextrin.

Dextrin vòng là một dạng đặc biệt của dẫn xuất tinh bột. Chúng là kết quả của tác dụng của enzym xyclodextrin glucozyltransferaza lên tinh bột. Sản phẩm có 6, 7 hay 8 đơn vị glucoza và được gọi là α , β và γ -cyclodextrin.

Ở nước ngoài, trong thực phẩm thì người ta dùng xyclodextrin để làm capsun cho chất thơm, chất màu và là chất mang của chất thơm. Các khảo sát cho thấy β - xyclodextrin là capsun tốt nhất cho chất thơm. Trong môi trường nước nó tạo ra các phức chất với chất thơm. Các chất thơm có tính ưa béo lớn càng dễ bị đẩy vào xyclodextrin. Khoảng không ở trong xyclodextrin thực sự không phân cực, trong khi đó bề ngoài là phân cực do sự định hướng của các nhóm hydroxyl (hình 8.5) cho thấy sơ đồ bị bẫy của benzandehit. Phần ưa béo (nhân benzen) đi vào bên trong không gian không phân cực còn phần ưa nước (nhóm andehit) thì lồi ra ngoài. Khi đã ổn định thì liên kết của chất thơm trong phức chất bền một cách đặc biệt.

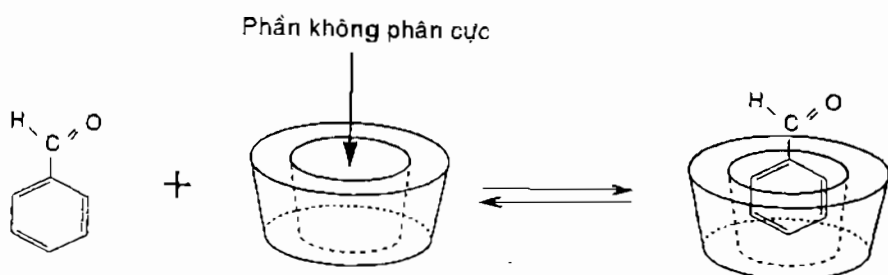
Cấu trúc này cũng làm tăng tính bền đối với chất oxy hóa của benzandehit khi chúng bị bẫy vào xyclodextrin. Nếu dưới dạng phức chất

với β - xyclodextrin, benzandehit bị oxy hóa 9% thì trong tinh dầu nó bị oxy hóa 12%. Nhiều xyclodextrin dùng trong công nghiệp dược phẩm.



Hình.8.4. Cấu tạo của α , β - và γ - xyclodextrin

Người ta tóm tắt các dạng liên kết giữa các chất thơm với các cacbohydat khác nhau trong bảng 8.1. Thực chất đây là liên kết hai chiều vật lý hay hóa lý (hấp phụ, phức nhận và cầu hydro).



Hình 8.5. Bẫy benzandehit vào trong β - xyclodextrin

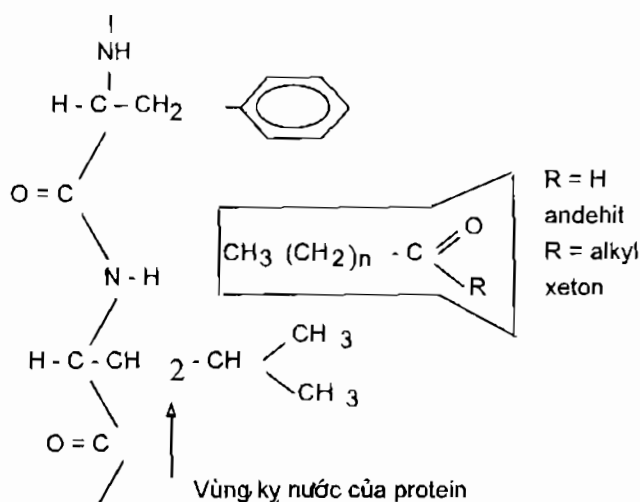
Bảng 8.1. Dạng tương tác giữa chất thơm và các loại

Cacbohydrat	Hệ	Dạng liên kết
Đường đơn giản	Nước	Chưa biết
Mono và disaccarit	Khô	Hấp phụ
Pectin và alginat	Khô và ẩm	Liên kết tĩnh điện?
Xelluloza	Khô và ẩm	Cầu hydro
Agar - agar và metyl xelluloza	Khô và ẩm	Chưa biết
Tinh bột và xyclodextrin	Nước	Phức nhận
Dextrin và maltodextrin	Nước	Hấp phụ

8.3.2. Tương tác chất thơm với protein và axit amin

Liên kết giữa chất thơm với các protein tự nhiên và protein biến tính đã được thử nghiệm trong 20 năm qua. Các nghiên cứu bắt đầu từ năm 1980 cho thấy rằng các andehit (nonanal), xeton (2 -heptanon, 2-octanon, 2-nonanon) hình thành liên kết mạnh khác thường với protein thiên nhiên (protein đậu, albumin huyết thanh súc vật, actomyosin cá) trong hệ nước.

Các nghiên cứu liên kết của chất thơm với protein cho thấy các liên kết này hình thành sao cho sự thay đổi thuận lợi trong phân tử protein xảy ra một cách dễ dàng. Liên kết của protein thiên nhiên với andehit và xeton qua tương tác của phân tử nước.

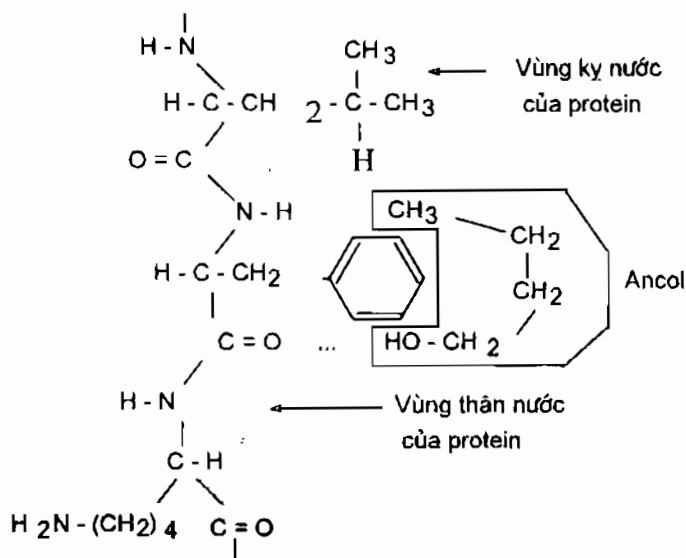


Hình 8.6. Tương tác giữa phân tử nước của hợp chất cacboxyl (andehit và xeton) và protein

Trong khi đó liên kết của protein thiên nhiên với các ancol (butanol, hexanol) được xây dựng không những qua tương tác của phân tử nước mà cả tạo dựng cầu hydro (hình 8.7).

Trong thực tế protein biến tính bởi nhiệt quan trọng hơn protein thiên nhiên vì xử lý nhiệt là đặc tính phổ biến của rất nhiều thực phẩm chứa protein. Những khảo sát đầu tiên về liên kết của chất thơm với protein của đậu đã biến tính do nhiệt trong môi trường nước cho thấy có sự tăng liên kết của andehit (như hexanal), xeton (2- nonanon) và ancol (hexanol). Những khám phá này đối với andehit và xeton đã được khảo sát lại và khẳng định gần đây, nhưng đối với ancol thì kết quả ngược lại, hình như có sự khử liên kết của butanol và hexanol đối với protein đậu đã biến tính. Như đã chờ đợi, liên kết của chất thơm đối với protein đã biến

tính nhiệt phụ thuộc vào nhiệt độ lẫn pH. Sự gia tăng nhiệt độ từ 25⁰C đến 50⁰C đã làm hoàn thiện liên kết heptanol. Làm giảm pH từ 6,9 xuống 4,7 thì loại trừ liên kết này, nhưng gia tăng liên kết của 2- nonanon với protein sữa.

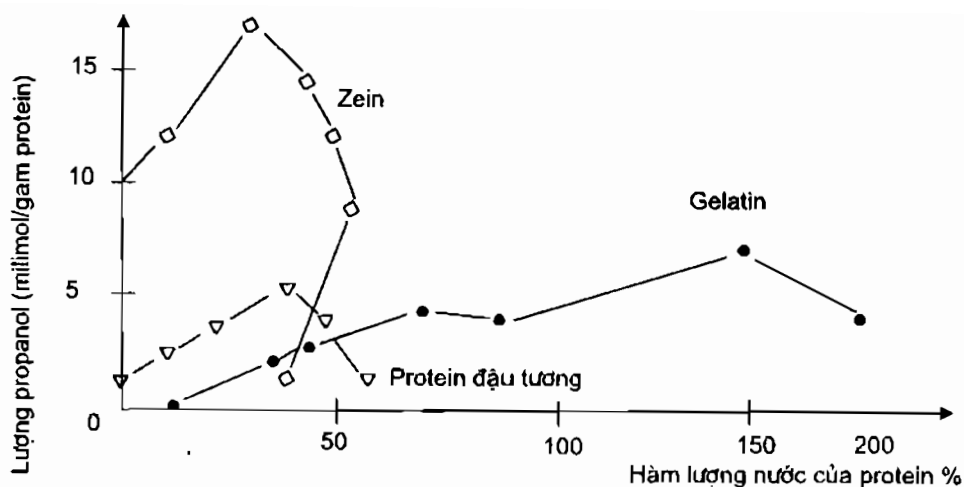


Hình 8.7. Tương tác phần kỵ nước và tạo dựng cầu hydro giữa ancol và protein

Benzadehit và limonen đã tạo liên kết với protein súc vật và casein trong khi đó xitral thì không tạo được liên kết ở điều kiện sử dụng.

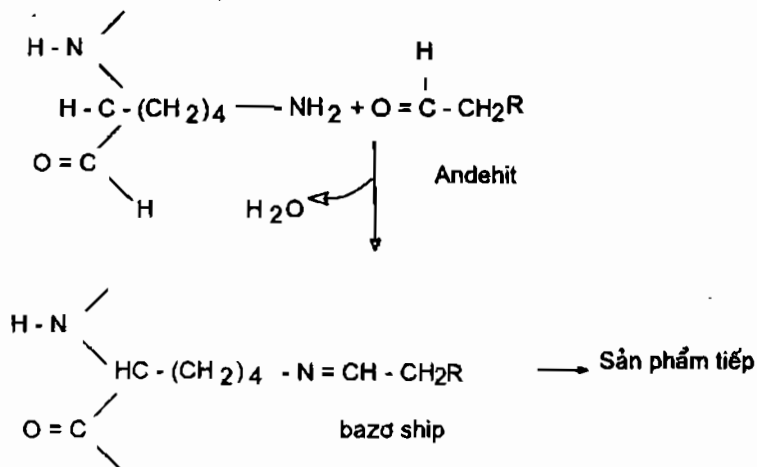
Các protein không nước cũng có thể liên kết với chất thơm. Hình 8.7 cho thấy zein liên kết được với propanol. Ở đây cũng cho thấy mỗi một trong ba protein đều biểu lộ có cực đại hàm lượng nước với liên kết propanol, điều đó khẳng định rằng có cả tương tác phần kỵ nước và cầu hydro giống như liên kết của các ancol (stanol và propanol) và liên kết với xeton (axeton) với protein không nước.

Một số andehit có thể có phản ứng hóa học với nhóm amin của phân tử protein, và như thế có thể làm mất tính nhạy cảm của protein.



Hình 8.8. Liên kết của propanol với protein phụ thuộc vào hàm lượng nước

Ví dụ như hexanol dễ dàng phản ứng với nhóm amin của arginin trong bã của protein đậu tương và trong casein.



Một cách tổng quát sự tương tác giữa chất thơm và protein phức tạp hơn sự tương tác giữa chất thơm và cacbohydrat.

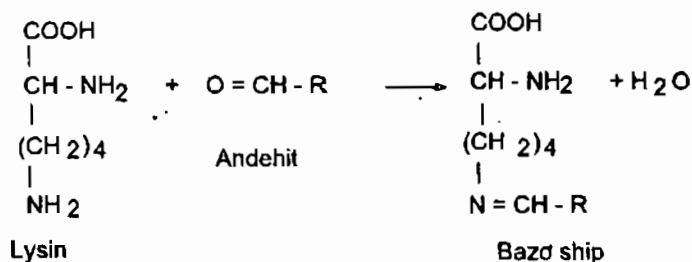
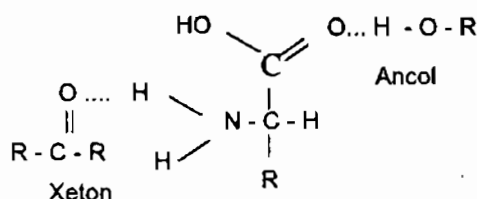
Cho đến những năm 1990 có rất nhiều công trình nghiên cứu liên kết giữa chất thơm và protein, đặc biệt là protein đậu tương.

Có thể tóm tắt sự tương tác giữa các hợp chất thơm với các protein trong bảng 8.2. Cũng như cacbohydrat các liên kết ở đây chủ yếu là liên kết vật lý và hóa lý mà điển hình là tương tác kỵ nước và cầu hydro.

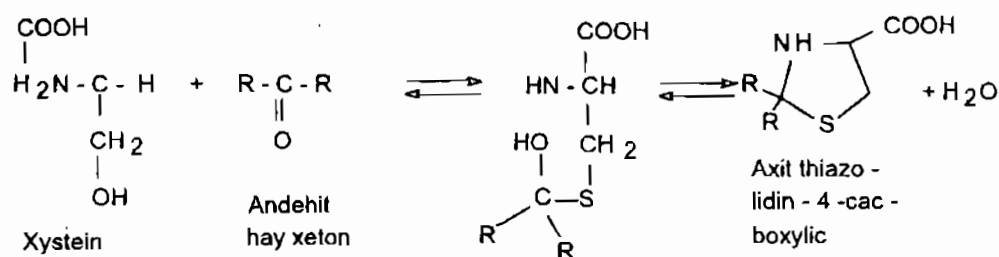
Bảng 8.2. Các dạng tương tác giữa chất thơm và protein

Loại chất	Dạng tương tác
Hydrocacbon	Tương tác phân kỵ nước
Ancol	Tương tác phân kỵ nước Cầu hydro
Andehit	Tương tác phân kỵ nước phản ứng hóa học
Xeton	Tương tác phân kỵ nước Cầu hydro
Este	Chưa giải thích

Axit amin tự do cũng thường có trong một số thực phẩm. Các nghiên cứu cho thấy rằng axit amin tự do có thể liên kết với một dãy các chất thơm trong môi trường nước. Các xeton và ancol được liên kết hai mặt, bằng cầu hydro với nhóm amino hay với nhóm cacboxyl của axit amin, trong khi đó một số andehit có thể phản ứng hóa học với nhóm amin tạo nên bazơ ship.



Các axit amino có nhóm tiol cũng có thể phản ứng với andehit và xeton tạo ra sản phẩm vòng tiazolidin.



8.3.3. Tương tác chất thơm với lipid

Lipit là thành phần quan trọng nhất trong thực phẩm, số lượng lớn nhất là dầu và mỡ. Chúng là triglyxerit. Triglyxerit có thể liên kết một lượng lớn nhất chất ưa mỡ (chất không phân cực) và phần chất thơm ưa mỡ. Khả năng liên kết của mỡ (triglyxerit dạng rắn ở nhiệt độ thường) kém hơn khả năng liên kết của dầu (triglyxerit dạng lỏng ở nhiệt độ phòng). Điều này được thể hiện trong bảng 8.3 khi sử dụng axeton làm ví dụ.

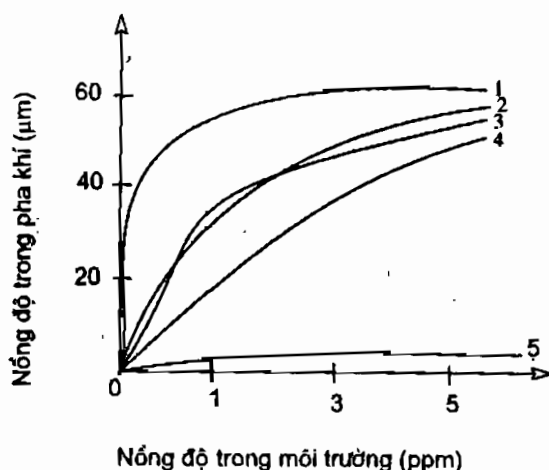
Bảng 8.3. Liên kết của xeton với các môi trường khác nhau

Lipit hay môi trường	Mol axeton liên kết /kg môi trường
Tributylin (lỏng)	93,5
Dầu cà phê (lỏng)	63,8
Cà phê (*)	4,0
Lecitin (rắn)	4,0
Trilauru (rắn)	1,3
Cholesterol (rắn)	0,9
Nước chiết cà phê	0,3

(*) Liên kết của axeton phụ thuộc chính vào hàm lượng dầu cà phê.

Lượng chất thơm của axeton cũng phụ thuộc vào chiều dài mạch của các axit béo trong triglyxerit và vào sự có mặt của axit béo bão hòa hay chưa bão hòa. Trong đó các triglyxerit có axit béo mạch dài liên kết với etanol và etylaxetat kém hơn triglyxerit có các axit béo mạch ngắn. Triolein - một triglyxerit chỉ chứa axit oleic chưa bão hòa liên kết với chất thơm lớn hơn so với tripalmitin và tricaurin (cả hai chỉ chứa axit béo bão hòa).

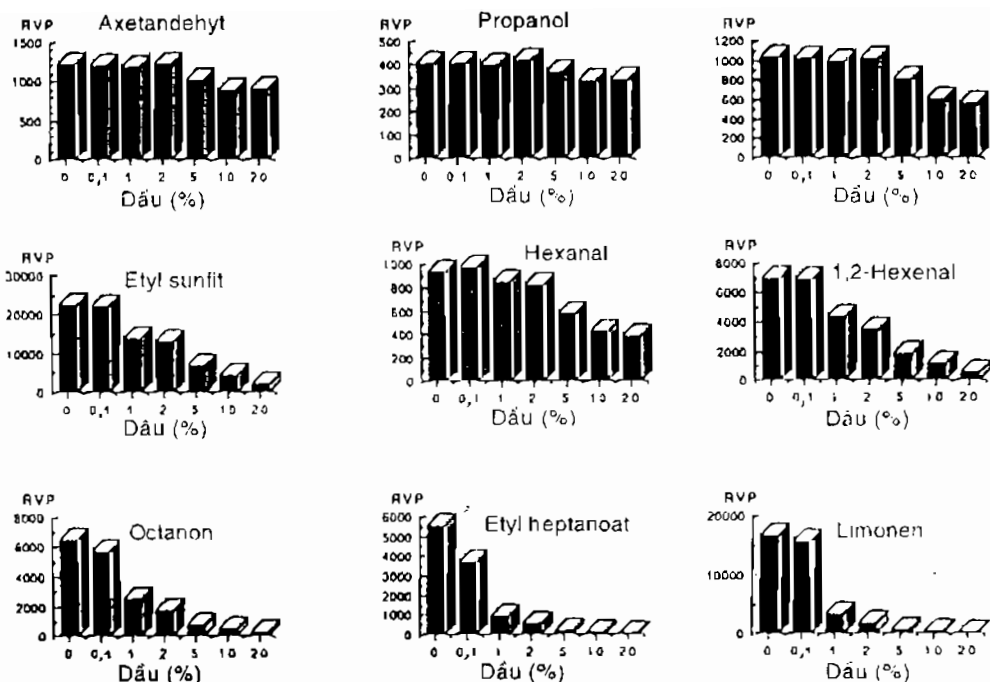
Trong hỗn hợp lipid - nước, trong nhũ tương dầu trong nước và trong nhũ tương nước trong dầu, các chất thơm đều bị phân tán giữa các pha dầu và pha nước phụ thuộc vào cấu trúc của chất thơm (ưa dầu hơn hay ưa nước hơn), phụ thuộc vào dạng lipid, nhiệt độ và một số yếu tố khác. Hình 8.7 cho thấy nồng độ của 2 - heptanon trong pha khí trên môi trường: sữa nguyên chất, váng sữa, nước và dầu ăn.



Hình 8.9. Nồng độ của 2 - heptanon trong pha khí trên các môi trường khác nhau:

1 - không có môi trường; 2 - nước; 3 - váng sữa; 4 - sữa nguyên chất; 5 - dầu ăn

Chỉ có rất ít chất thơm trong khoảng không trên dầu ăn vì hầu hết chúng hòa tan vào dầu, một phần 2 - heptanon tan vào sữa nguyên chất vì nó có một ít lượng mỡ, cũng như vậy đối với váng sữa vì nó một hàm lượng nước. Nồng độ 2 - heptanon lớn nhất tạo nên pha khí trên hai môi trường sau. Hình 8.10 cho thấy tác dụng của dầu ăn đối với chất thơm được chọn.



Hình 8.10. Tác dụng của dầu ăn lên áp suất hơi của các chất thơm đã chọn RVP (áp suất hơi tương quan) là nồng độ chất thơm trong khoảng không trên hệ chứa nước, chất nhũ hóa và dầu phân chia

Nhiều chất thơm có áp suất hơi thấp hơn trong lipid mặc dù nó có ngưỡng mùi cao hơn (bảng 8.4) so với ngưỡng của chúng trong hệ nước.

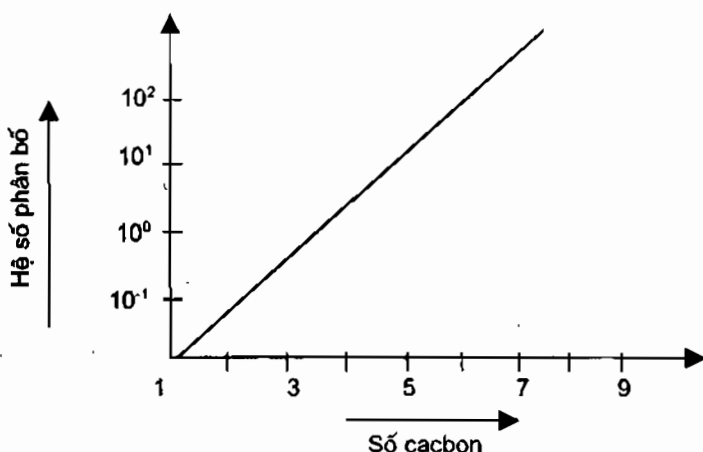
Trong thực tế phương pháp này cho thấy chỉ cần cho một lượng nhỏ lipid có thể làm giảm đáng kể nồng độ chất thơm trong khoảng không trên hệ nước. Ví dụ như thêm đúng 1% dầu vào hệ nước, nồng độ octanol và heptanol trong khoảng không bị giảm mạnh. Trong trường hợp các

chất thơm hexanal và pentanal phải thêm 10 % dầu mới đạt được hiệu quả như trên .

Bảng 8.4. Ngưỡng mùi của một số andehit trong dầu ăn và nước

Andehit	Ngưỡng mùi (ppB) trong	
	Dầu ăn	Nước
Hexanal	120	4,5
Heptanal	250	3,0
Octanal	430	0,7
Nonanal	1200	1,0

Lượng chất thơm liên kết với nhau bởi mỡ hay dầu phụ thuộc vào chiều dài mạch cacbon của các chất thơm trong cùng một dãy đồng đẳng. Ví dụ như hệ số phân bố trong các hệ dầu trong nước tăng lên theo sự gia tăng chiều dài mạch của ancol (từ etanol đến nonanol). Điều này cho thấy nồng độ trong pha khí giảm theo chiều dài của mạch tăng (hình 8.11).



Hình 8.11. Hệ số phân bố của các ancol kéo trong hệ dầu trong nước

Hầu hết các dạng liên kết của chất thơm với lipit có thể giải thích theo các nguyên tắc của sự phân bố trừ một số trường hợp ví dụ dimetyl sunfit. Đối với các hợp chất phenol có thể theo liên kết cầu hydro.

8.3.4. Tương tác giữa chất thơm với các muối vô cơ, các axit của quả, ancaloit purin, hợp chất phenol và etanol

Khi thêm Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hay NaCl từng phần vào hệ nước sẽ có tác dụng làm cho một số chất thơm rời khỏi hệ nước đi vào pha khí hay đi vào dung môi mà nó không trộn được vào nước. Ví dụ thêm 5 - 10% muối ăn vào hệ nước sẽ tăng nồng độ etyl axetat, isoamyl axetat và menton trong khoảng không lên 25%. Trong thực phẩm với hàm lượng muối thông thường thì muối không thực sự có tác dụng đến áp suất hơi của chất thơm.

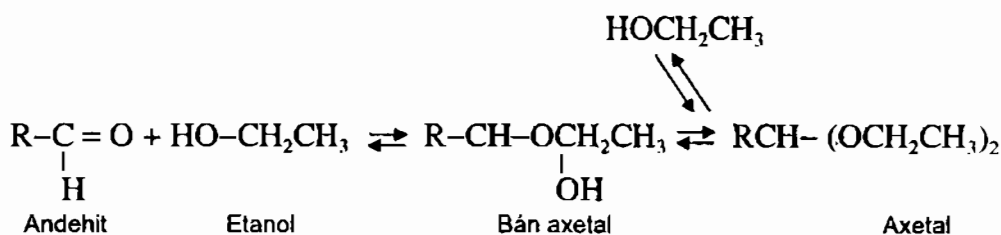
Muối ăn không liên kết với axeton, etanol, và etyl axetat theo sự hấp phụ. Sự hấp phụ này mất đi dưới chân không.

Nồng độ axeton trong khoảng không trên hệ nước có chứa axit citric bị giảm đi một cách rõ ràng. Trong khi đó áp suất hơi của diaxetyl trên hệ nước được tăng cường mạnh bởi axit malic. Mặc dù vậy nếu hệ chứa cả hai loại axit (ví dụ 0,7% axit citric cộng với 0,1% axit malic) thì ngưỡng mùi của limomen tăng gấp đôi. Chưa có gì được biết về cơ chế tương tác này. Với các thực phẩm có nồng độ axit của quả cao thì có tác dụng âm đối với sự giải phóng chất thơm.

Các hệ nước chứa purin ancaloit (cafein, teobromin) hay hợp chất phenol (axit clorogenic hay naringin) thì nồng độ của một số chất thơm (benzandehit, benzyl axetat, etyl benzoat, furfural và terpen) trong khoảng không trên hệ là thấp, đồng thời sự hòa tan của chất thơm vào nước tăng lên; cơ chế của hiệu ứng này vẫn còn xem xét.

Trong các trường hợp của hợp chất phenol, axit clorogenic và naringin người ta cho rằng có khả năng theo liên kết cầu hydro.

Cũng như các ancol khác, etanol có thể tạo axetal với andehit. Sự hình thành axetal có tính thuận nghịch, với môi trường pH axit, axetal bị phá hủy. Trong các thực phẩm có etanol mà pH là 7 thì một phần andehit có liên kết axetal.



8.4. CHẤT THƠM CHO KẸO, KEM

8.4.1. Chất thơm cho kẹo

8.4.1.1. Đặc điểm chung

Kẹo có rất nhiều loại, chúng thay đổi theo thành phần, quy trình sản xuất v.v. Chất thơm cho vào kẹo và các thành phần kẹo có tính thơm làm cho kẹo có hương vị đặc biệt. Chất thơm là yếu tố quan trọng để đánh giá chất lượng của kẹo. Thật khó khăn để lựa chọn được một chất thơm thích hợp cho một loại kẹo cho trước và liều lượng sử dụng của nó. Chất thơm cho kẹo phải tuân theo các yêu cầu sau:

- Chất thơm không được làm thay đổi đặc tính của sản phẩm như độ ẩm ướt, độ đông rắn ...

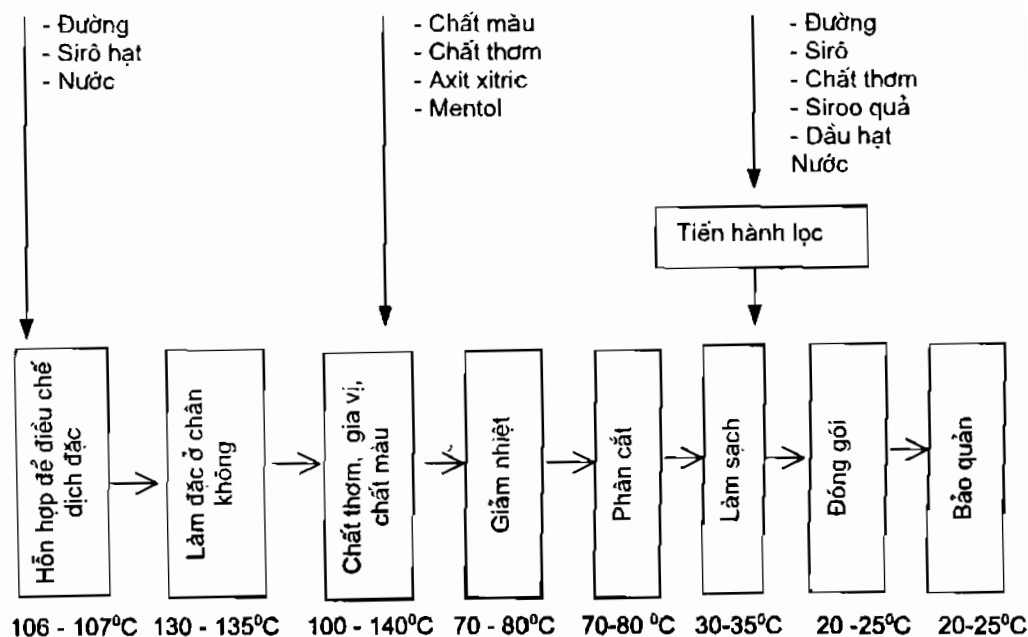
- Mùi của kẹo kéo dài được từ 4 đến 24 tháng, mặc dù không có chất bảo quản hay chống oxy hóa mà chỉ có bao bì kín .

- Không được có phản ứng hóa học giữa chất thơm và một số thành phần của kẹo. Tốc độ thay đổi sự hấp phụ chất thơm và tỷ lệ các thành phần ưa béo, ưa nước có thể ảnh hưởng đến khẩu vị. Một số chất có thể làm tăng hay giảm tính thơm của kẹo cũng phải quan tâm. Một số chất thơm có thể phản ứng với một số tác nhân axit hay bazơ.

- Trong nhiều trường hợp chất thơm cho vào kẹo ở giai đoạn điều chế có nhiệt độ cao (nhiệt độ sôi có thể 100°C đến 130°C) nên một phần chất thơm dễ bị bay hơi. Một số loại phản ứng hóa học có thể xảy ra ở nhiệt độ cao ví dụ phản ứng oxy hóa. Trước khi quyết định tiến hành sản xuất với chất thơm nào thì nó phải được làm thử trong phòng thí nghiệm. Các thí nghiệm này cho các thông tin quan trọng cho sự phát triển chất

thơm. Các loại kẹo có thể đặt tên theo nguyên liệu đã sử dụng và phương pháp sản xuất. Sau đây là một số kẹo chính.

8.4.1.2. Kẹo gương



Hình 8.12. Sơ đồ sản xuất kẹo gương

Là một loại kẹo có cấu trúc trong suốt, cứng, dễ vỡ. Nguyên liệu cơ bản là đường và sirô hạt với hàm lượng nước 1 - 5% trong sản phẩm cuối cùng. Thành phần của kẹo cứng như sau:

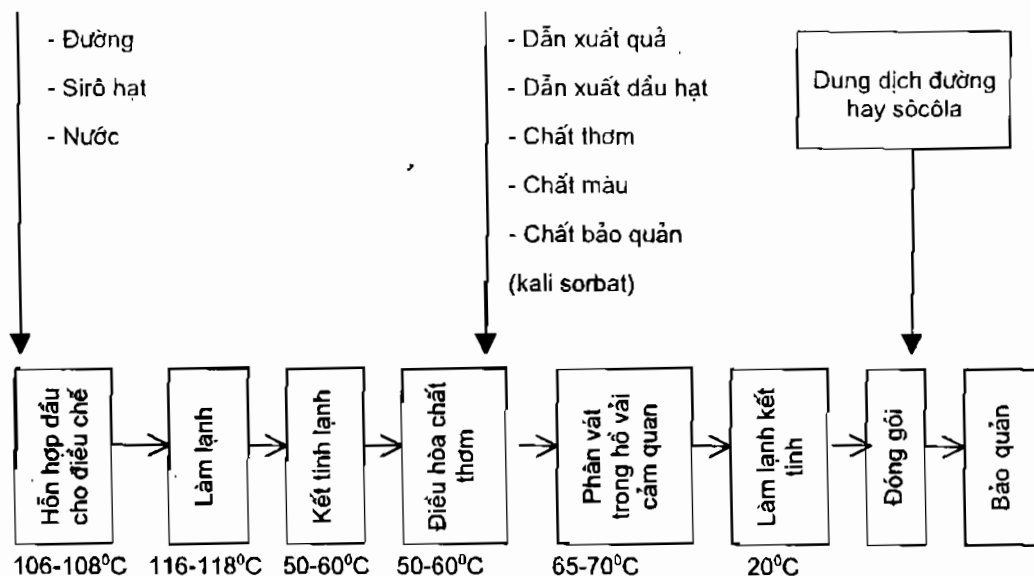
Đường	50 - 70%
Sirô hạt (42DE)	30 - 50%
Axit xitric	0,1%
Chất thơm	0,1%
Chất màu	0,01%

Kẹo gương sản xuất theo quy trình ở sơ đồ hình 8.12.

Phụ thuộc vào loại chất thơm dùng mà người ta có kẹo gương tương ứng. Các chất thơm thường dùng là: axit xitric, axit tartric, nước quả cô đặc, mật ong, dịch chiết thực vật, các hợp chất từ sữa, chất màu.

8.4.1.3. Kẹo ngậm

Kẹo ngậm là một plastic đàn hồi nhiều hay ít. Nó bao gồm các tinh thể saccaroza có kích thước rất nhỏ (khoảng 0,01mm) có trong saccaroza thiên nhiên, sirô hạt hay dung dịch đường saccaroza nghịch đảo. Thành phần chính của kẹo ngậm: đường 60 - 80%, sirô hạt (12AE) 20 - 40% kẹo ngậm sản xuất theo sơ đồ hình 8.13.



Hình 8.13. Sơ đồ sản xuất kẹo ngậm

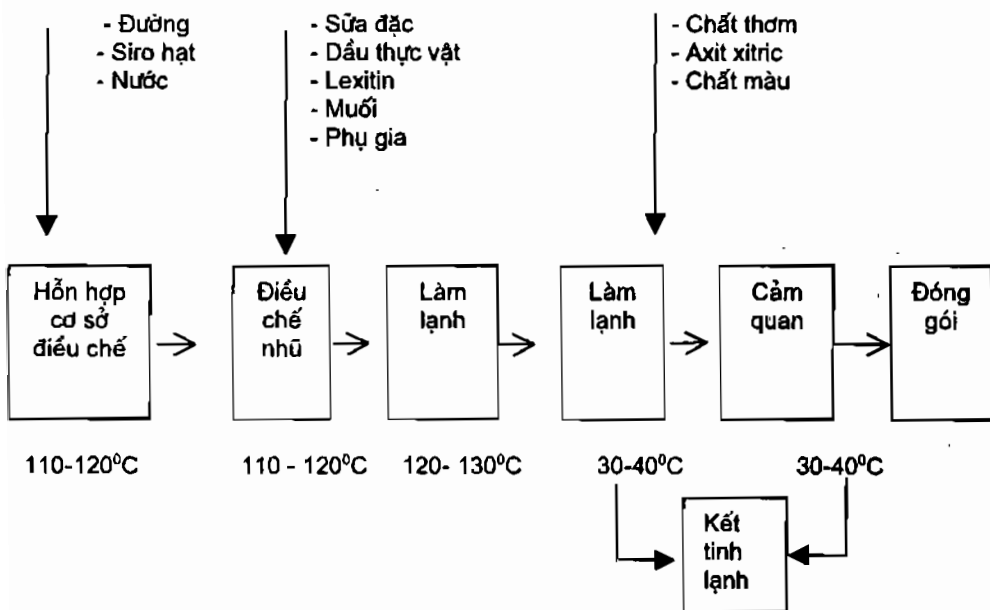
Ở giai đoạn nhiệt độ 50 - 60°C người ta cho chất thơm vào. Vì sản xuất kẹo ngậm thực hiện ở nhiệt độ không cao nên các dung dịch chất thơm được dùng là propylen glycol, cồn và nước có chứa chất thơm. Bên cạnh bạc hà, các chất thơm hoa quả, axit citric, vanillin, hạnh nhân cũng được dùng phổ biến. Nhưng các mùi của hoa không dùng trong kẹo ngậm.

8.4.1.4. Caramen và kẹo cứng

Thành phần cơ bản của caramen và kẹo cứng là đường, sirô hạt, mỡ, sữa đặc, gelatin và một số chất khác. Tỷ lệ của chúng được chỉ ra trong bảng sau:

Đường	40 - 70%
Sữa đặc có đường	5 - 30%
Sirô hạt	20 - 30%
Mỡ thực vật hay bơ	5-15%
Muối	0,5%
Lexitin	0,3%
Chất thơm	0,2%

Quy trình sản xuất caramen chỉ ra trên hình 8.14

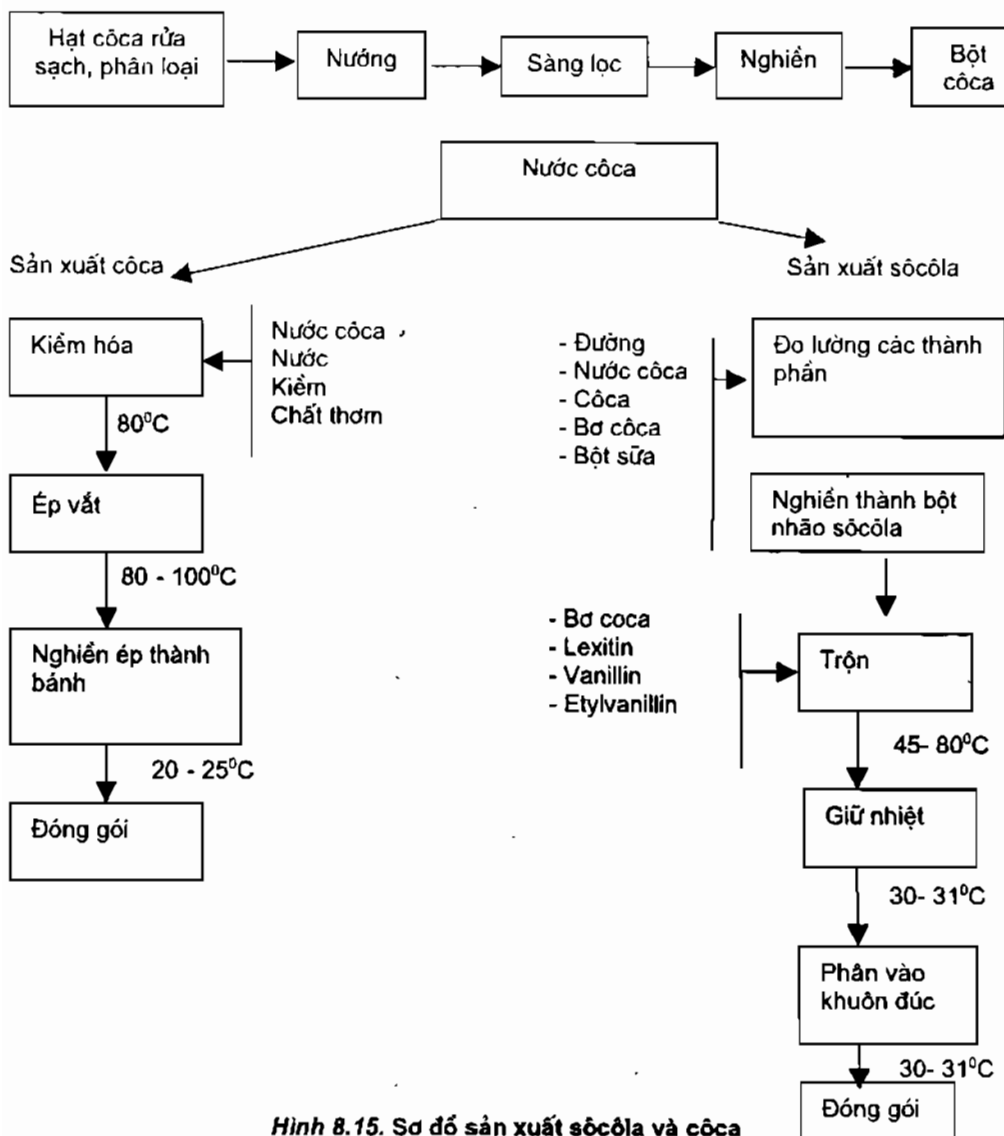


Hình 8.14. Sơ đồ sản xuất caramen

Chất thơm cho caramen và kẹo cứng là sirô hoa quả côca, cà phê, bơ, vanillin, trong một số trường hợp người ta dùng cả dầu hoa quả, như cam, chanh, dầu và các quả vùng nhiệt đới.

8.4.1.5. Sôcôla và côca

Thành phần cơ bản của cả hai loại này là nước côca và bơ côca được điều chế từ hạt côca sản xuất theo sơ đồ hình 8.15.



8.4.1.6. Một số đơn pha chế chất thơm cho kẹo

Để cho kẹo có vị ngon, mùi thơm hấp dẫn người ta thêm vào đó các chất thơm mà trước hết là các chất thơm thiên nhiên, ví dụ, vanillin, tinh dầu loại cây *Citrus*, nước hoa quả và dầu quả...

Vị, mùi của kẹo có được là nhờ các chất tạo mùi trong quá trình chế biến, ví dụ quá trình caramen hóa đường, hay thêm mật ong, sôcôla, côca hay các sản phẩm của sữa, v.v.

Khi các chất thơm thiên nhiên có mùi yếu, thì người ta bổ sung những chất điều hương để có được mùi phù hợp với sản phẩm mong muốn. Một hỗn hợp hai chất thơm thường cho kết quả tốt hơn. Các chất thơm tổng hợp cũng có thể dùng trong trường hợp này. Muối là một chất gây vị và có thể làm tăng mùi của chất thơm. Các axit chanh, axit nho, axit tartric ... cũng là những tác nhân gây mùi. Các chất gây cay đắng cũng tạo nên các vị đặc biệt của kẹo ví dụ cà phê, gừng, quế. Dưới đây là một số đơn pha chế thường dùng.

Đơn số 8.1. Chất thơm cho kẹo hạnh nhân

Tinh dầu hoa hồng	10g
Tinh dầu định hương	150
Tinh dầu quế	150
Tinh dầu cardaman	125
Tinh dầu chanh ép lạnh	200
Tinh dầu hạnh nhân (đã loại axit)	<u>365</u>
	1000

Đơn số 8.2. Tinh dầu chanh phi terpen

Chuẩn bị hỗn hợp (g):

Tinh dầu chanh ép lạnh	200
Cồn 95%	550
Nước	<u>250</u>
	1000

Khuấy kỹ hỗn hợp rồi để yên 24 giờ. Tách chiết phần terpen (khoảng 150g). Cho thêm vào dịch thu được sau khi loại terpen khoảng 150g cồn 95%. Như thế ta có được 100g tinh dầu chanh phi terpen. Nếu cần thì lọc.

Đơn số 8.3. Tinh dầu cam phi terpen

Hỗn hợp gồm:

Tinh dầu cam ép lạnh	200g
Cồn 95%	500
Nước	300/1000

Khuấy kỹ hỗn hợp rồi để yên trong phễu chiết trong 24 giờ. Chiết bỏ phần terpen (khoảng 175g) còn lại 825g tinh dầu cam phi terpen, có thể thêm 175g cồn 95% để có 1000g tinh dầu cam như terpen.

Đơn số 8.4. Chất thơm màu xanh nhạt

Tinh dầu cam đắng	290g
Tinh dầu đinh hương	100
Bầu xạ hồ đào	40
Tinh dầu quế	40
Dầu hạnh nhân đã tách axit	400
Dầu neroli	10
Hỗn hợp dầu bồ đào đen	120/1000g

Đơn số 8.5. Chất thơm hạt bồ đào

Dầu cacmandi	10g
Dầu hồi	25
Dầu đinh hương	50
Dầu cam ép lạnh	75
Dầu hạnh nhân đã tách axit	115
Dầu chanh ép lạnh	250
Xạ	300

8.4.2. Chất thơm cho kem

8.4.2.1. Đặc điểm chung

Một trong các khu vực thực phẩm phát triển cao nhất là lĩnh vực kem. Nhờ công nghệ làm lạnh phát triển mạnh, công nghệ bảo quản lạnh và vận tải lạnh phát triển nhanh mà tốc độ phát triển công nghệ kem gia tăng nhanh chóng.

8.4.2.2. Nguyên liệu cho kem

Người ta xếp nguyên liệu cho kem theo nhóm thành phần như sau:

- Các sản phẩm sữa: sữa, bơ sữa, bơ mỡ, sữa chua.
- Chất ngọt: saccaroza, dextroza, sirô hạt, đường nghịch đảo, chất ngọt nhân tạo.
- Thành phần quả: quả tươi, chế phẩm quả, quả cô đặc.
- Chế phẩm thực phẩm: côca, cà phê, dâu, rượu mạnh
- Chất màu: chất màu tổng hợp, chế phẩm thực phẩm có màu.
- Tác nhân ổn định: cao phân tử như agar - agar, gelatin, alginat, fortin, natri cacboxyl metyl xelluloza ...
- Tác nhân nhũ hóa: mono và diglyxerit, các axit béo.
- Tác nhân làm quánh: không khí, nitơ.
- Nước: nước đạt tiêu chuẩn thực phẩm.

8.4.2.3. Chất thơm cho kem

Chất thơm cho kem phải đạt yêu cầu:

- Tan trong nước, có tác dụng vào miệng ở mức trung bình. Sự giải phóng chất thơm khỏi mở hòa tan nó rất thấp.
- Vô sinh đối với vi sinh vật.

- Không tác dụng với lipit.
- Bền ở nhiệt độ -18°C trong một năm.

Hàm lượng chất thơm trong kem thường dùng ở nồng độ 0,5 - 2% hay thêm một phần chất thơm quả, các chế phẩm thực phẩm khác. Các chất gia vị trực tiếp và phổ biến nhất là vanillin, dầu, sôcôla. Chất thơm hoa quả cho kem thường dùng ở dạng nước quả cô đặc hay dịch chiết quả tươi. Các chất thơm tổng hợp cần được pha chế và loại hết terpen. Các chất thơm bất chước cần cho thêm 10% chất thơm quả thiên nhiên và chất thơm hóa học đã loại hết terpen. Ví dụ để làm thơm hóa 20kg kem cần 3,5 - 5,5kg quả, 3 lít nước hoa quả hay 0,9 lít nước quả cô đặc chứa 42% chất khô. Hoặc cũng làm chức năng thơm hóa nhưng đối với chất thơm hoa quả thiên nhiên khác thì chỉ cần 120 đến 240ml cho 20 lit hỗn hợp kem. Tóm lại tùy theo chất lượng chất thơm và thị hiếu sử dụng mà người ta dùng chất và lượng chất thơm trong kem cho phù hợp và cũng vì như thế mà người ta phân loại kem theo chất thơm đã sử dụng.

Ví dụ, trong kem vani, chất thơm chủ yếu ở đây là vanillin. Đây là loại chất thơm dùng phổ biến nhất trong kem. Nó quan trọng và cần thiết hơn bất kỳ sản phẩm thơm nào khác.

Kem hoa quả: chất thơm dùng ở đây là mùi của các loại quả chín, ví dụ, chuối, dứa, cam, chanh, dứa ... và có khi mùi của hỗn hợp mùi các quả như kem hạnh nhân ...

Sau đây là một số đơn pha chế chất thơm cho kem

Đơn số 8.6. Chất thơm của anh đào

Nước quả anh đào lạnh để nguyên hay nghiền	56g
Cồn 95%	10,2
Nước quả anh đào cô đặc	<u>33,8</u>
	100g

Lượng dùng 1 phần chất thơm cho 160 phần hỗn hợp kem.

Đơn số 8.7. Mùi nho cho kem

Mùi nho bất chước	4g
Chất thơm của nước nho	100
Chất màu xanh theo đơn số 8	1
Chất màu đỏ số 2	3,25
Muối	6,75
Axit chanh 50%	1,35
Natri benzoat	1,00
Nước	23,50
Sirô 75% chất khô	<u>859,15</u>
	1000

Đơn số 8.8. Nhũ cho kem nho

Hỗn hợp a	
Propylenglycol	480
Nhựa cây tragakan	60
Mùi nho bất chước	60
Nước	1920
Hỗn hợp b	
Nước	900g
Chất màu đỏ số 1	85,05
Chất xanh da trời số 1	5,30
Chất thơm nho	480
Natri benzoat	4,04

Vừa khuấy vừa trộn a vào b.

Lượng dùng 1 phần chất thơm cho 640 phần hỗn hợp kem.

Đơn số 8.9. Nhũ cho kem chanh

Hỗn hợp a	
Propylenglycol	480
Nhựa tragakan	56
Dầu ép lạnh cô đặc của chanh	22
Laimo chùng cất	60
Chất chống oxy hóa	0,1
Nước	2400
Hỗn hợp b	
Nước	960
Chất màu vàng số 5	113
Chất màu xanh da trời	56
Natri benzoat	4

Khuấy và trộn hỗn hợp a và b. Lượng dùng một phần như 640 phần kem.

Đơn số 8.10. Nhũ mùi dứa

Propylin glycol (ml)	480
Nhựa tragakan (g)	56
Mùi dứa bất chức	60
Nước (ml)	1920
Chất màu vàng	42
Chất thơm của quả dứa	780
Natri benzoat (g)	4

8.5. CHẤT THƠM CHO THỰC PHẨM NƯỚNG

Tất cả các thực phẩm hình thành từ một số nguyên liệu nào đó rồi qua lò nướng, bếp nướng để hình thành gọi là thực phẩm nướng, ví dụ, bánh mì, bánh nướng, gatô ...

Thành phần chính của thực phẩm nướng là các loại bột, đường, mỡ, bơ, sữa, trứng chất thơm, gia vị. Có một số thực phẩm nướng, người ta còn cho thêm chất tạo khí để làm xốp bánh, mềm bánh. Tùy theo thành phần của sản phẩm người ta chia thực phẩm nướng thành nhiều loại nhưng có hai loại chính thực phẩm nướng thông thường và thực phẩm nướng cao cấp.

8.5.1. Thực phẩm nướng thông thường

Đại diện cho loại này là bánh mì. Đầu tiên người ta lên men bột mì, sau đó trộn nó vào bột và nước và nhồi bột. Định hình bánh rồi cho vào lò nướng và nướng ở $190 - 232^{\circ}\text{C}$ trong khoảng 25 - 30 phút cho đến khi sản phẩm hình thành. Chính quá trình lên men đã tạo ra một số lớn chất thơm, các chất này bị nhiệt làm phân hủy ở giai đoạn nướng, tạo ra hỗn hợp các chất thơm của bánh mì. Chất thơm của bánh mì hình thành cũng có thể do dưới tác dụng của nhiệt, bột mì và nước chuyển thành dextrin, một phần dextrin chuyển thành đường, đường này bị caramen hóa tạo ra màu của bánh mì, đồng thời một phần đường tác dụng với axit amin có trong bánh mì tạo thành các chất thơm dãy melanoidin là các chất thơm của bánh mì. Ví dụ, trong mùi thơm của bánh mì trắng người ta xác định thành phần chính là diacetyl, axetoin và hydroxy methyl furfural. Như vậy chất thơm trong bánh mì không phải từ ngoài cho vào mà nó tự sinh ra trong quá trình sản xuất. Chính vì vậy có một số lớn nước cấm cho chất thơm vào bánh mì. Tuy vậy một số bánh mì đặc sản người ta cho thêm các chất gia vị ví dụ mùi (ngò) thơm, hồi, cây carum... làm cho bánh mì có sắc thái đặc biệt về mùi và vị.

8.5.2. Thực phẩm nướng cao cấp

Loại này được làm từ bột mì hay một số loại bột khác và các chất có giá trị dinh dưỡng cao như trứng, bơ, sữa, đường ... Sau đó nướng ở nhiệt độ từ 162 đến 176⁰C, còn một số khác thì nướng ở 176 đến 204⁰C.

Chất thơm cho bánh nướng cao cấp phải vượt qua được môi trường nhiệt độ cao trong quá trình nướng từ 100 đến 210⁰C trong một thời gian dài. Ở nhiệt độ này còn có quá trình bay hơi của nước, quá trình này cũng làm hao hụt chất thơm. Vì hai đặc điểm này nên người ta dùng các biện pháp sau để chất thơm trong thực phẩm nướng cao cấp duy trì được những tính chất như mong muốn:

- Dùng chất thơm có nồng độ sử dụng cao hay nồng độ chất thơm lớn.
- Sử dụng hệ dung môi có nhiệt độ cao cho chất thơm, ví dụ, các loại dầu và mỡ.
- Chọn chất thơm có nhiệt độ sôi cao, bền với nhiệt và ít bị cất cuốn hơi nước.
- Sử dụng phương pháp capsun đặc biệt để bảo vệ chất thơm trong quá trình nướng.
- Sử dụng một hệ chất thơm mà trong quá trình nướng chúng tác dụng với nhau tạo nên chất thơm mới làm hương vị riêng cho sản phẩm.
- Cho chất thơm sau khi đã nướng, bằng cách tiêm vào vỏ ngoài của sản phẩm.
- Chọn chất thơm cho thực phẩm nướng cần đặc biệt quan tâm đến thị hiếu của người tiêu dùng.

Chất thơm dùng phổ biến nhất trong thực phẩm nướng cao cấp là vanillin, bơ chanh, hạnh nhân và rượu mạnh. Trong mùa đông người ta thường dùng các chất có vị cay: quế, rau mùi, nhục đậu khấu. Các chất thơm được ưa chuộng nhất là các chất có tính khêu gợi.

8.6. CHẤT THƠM CHO ĐỒ UỐNG

Người ta chia đồ uống thành hai loại: đồ uống nhẹ và đồ uống có cồn.

8.6.1. Đồ uống nhẹ (đồ uống không cồn)

8.6.1.1. Mở đầu

Đồ uống nhẹ là đồ uống không có cồn. Nó bao gồm cà phê, chè, nước quả, nước quả cô đặc, nước khoáng, nước vô trùng, sữa v.v.

8.6.1.2. Thành phần của đồ uống nhẹ

Dạng và tên gọi của đồ uống nhẹ phụ thuộc vào nguyên liệu dùng để điều chế và vào kỹ thuật điều chế. Một số sản phẩm đồ uống nhẹ là sự pha trộn các chế phẩm từ nước quả, chất thơm, chất màu, muối, chất ngọt, các loại vitamin ... Một số khác điều chế từ sirô đường, nước, chất thơm và một lượng nhỏ axit. Có nước uống có ga và nước uống không ga (CO_2).

8.6.1.3.. Nước quả cô đặc dùng cho đồ uống nhẹ

Nước quả cô đặc của nhiều loại quả khác nhau có thể dùng pha chế đồ uống nhẹ. Chúng có thể điều chế theo các kỹ thuật khác nhau: vắt, ép, nghiền. Đôi khi người ta xử lý chúng bằng enzym để giảm độ nhớt của chúng và điều chỉnh sao cho có độ nhớt 30⁰ Brix là chuẩn.

8.6.1.4. Sirô đường dùng cho đồ uống nhẹ

Người ta hòa tan một lượng lớn đường cao cấp vào nước tinh khiết rồi cho thêm chất thơm. Loại chất thơm dùng ở đây thường là loại chất thơm không có cồn. Nó được điều chế từ tinh dầu, hoa quả, cây cỏ hay chất thơm tổng hợp. Lượng đường chứa trong đồ uống nhẹ chỉ chiếm 6 đến 16% theo trọng lượng, tùy theo dạng đồ uống và thị hiếu của khách hàng.

8.6.1.5. Chất ngọt cho đồ uống nhẹ

Đường (saccaroza) là chất ngọt dùng phổ biến nhất trong đồ uống nhẹ. Chúng được dùng dưới dạng tinh thể hay sirô. Cần lưu ý rằng ở những đồ uống mà có độ pH thấp, sau một thời gian một phần saccaroza chuyển thành glucoza, và fructoza do đó làm tăng độ ngọt của đồ uống. Vì thế đôi khi người ta dùng enzym để thực hiện sự chuyển hóa này và làm sao đạt được độ chuyển hóa 50% lượng đường có trong đồ uống.

Sirô glucoza được làm từ các loại bột khác nhau bằng cách xử lý enzym để thủy phân và phân hóa. Nó chứa glucoza, fructoza, maltoza và cacbohydrat cao theo các tỷ lệ khác nhau. Loại sirô được dùng nhiều là loại chứa 42% hay 55% fructoza trong tổng chất rắn của dung dịch.

Trong những năm gần đây có nhiều loại chất ngọt hóa học ra đời, nhiều chất có độ ngọt gấp hàng trăm lần, hàng nghìn lần độ ngọt của đường

Saccarin ngọt gấp	200 lần đường
L - Aspartan	200 lần đường
Sucraloza	200 lần đường
Steriosit	200 lần đường
Calitan	2000 lần đường
Thaumatococ	2000 lần đường

Người ta gọi chúng là chất ngọt không calo. Gọi như vậy vì các chất này có vị ngọt để làm thỏa mãn cơn thèm khát ngọt của cơ thể nhưng không có tác dụng tiêu hóa để cung cấp năng lượng cho cơ thể.

Vì độc tính của các loại chất ngọt này đang là vấn đề tranh luận, cho nên hầu hết các nước chỉ chấp nhận sử dụng một số rất ít các chất trên với một lượng nhỏ và trong một số trường hợp cụ thể.

8.6.1.6. Chất màu cho đồ uống nhẹ

Để hoàn thiện đồ uống người ta thường cho thêm chất màu. Các màu phổ biến dùng trong đồ uống nhẹ là màu nho chín, màu dâu tây,

màu phức bốn tử, màu cam, màu cà rốt, màu Cônggô. Chất màu dùng cho đồ uống chủ yếu là chất màu thiên nhiên và một số chất màu tổng hợp.

Yêu cầu của chất màu dùng trong đồ uống là không độc, bền màu trong môi trường đồ uống và đối với ánh sáng, dùng với hàm lượng thấp.

Ngày nay chất màu tổng hợp ít được dùng hơn, vì người ta ngại về độc tính của nó. Nó cần được kiểm định về độc tính đối với quá trình trao đổi chất trong cơ thể và các dư phẩm của chúng sau quá trình trao đổi chất.

Chất màu thiên nhiên được dùng nhiều là caroten, anthoxyanin, caramen, axit cormimic. Một số chất khác như betalain, tumeric, riboflavin và chlorophyl dùng ít hơn vì chúng kém bền trong đồ uống nên chỉ được dùng trong một số trường hợp ngoại lệ.

Caroten được dùng hầu hết là caroten thiên nhiên. Anthoxyanin là chất màu chính của hầu hết các quả có màu đỏ. Một lượng lớn của nó chiết ra từ vỏ nho hay tốt hơn là từ nước quả một nguồn khác rất thú vị là hoa của cây đay Nhật Bản (*Hibiscus sabdariffa*). Độ đậm nhạt của anthoxyanin phụ thuộc vào thành phần, điều kiện pha chế đồ uống nhẹ và môi trường pH. Axit ascorbic có thể dùng như là chất chống oxy hóa và tăng tuổi thọ của chất màu. Nhưng với hàm lượng lớn có thể có các hiệu ứng không mong muốn.

8.6.1.7. Chất thơm cho đồ uống nhẹ

Cảm nhận chất thơm ở đồ uống nhẹ không phải đơn giản, nó rất phức tạp, là kết quả của nhiều sự cảm nhận khác nhau: ngọt, chua, đắng, hắc, dư vị sau khi uống, độ nhờn, và cuối cùng là sự biến đổi của đặc tính của chất thơm.

Vị ngọt và chua phụ thuộc vào tác nhân gây ngọt như đường, nước quả và lượng axit cho vào đồ uống. Vị đắng phụ thuộc vào tác nhân gây đắng như cafein, quinin hay nước chiết thực vật. Tính chất hắc và dư vị sau khi uống phụ thuộc dạng chất ngọt được dùng và các chất thêm vào đồ uống như các vitamin, muối và chất màu ...

Các chất thơm dùng cho đồ uống nhẹ là các chất thơm thiên nhiênnhững cũng có thể dùng các chất thơm nhân tạo.

Chất thơm cho đồ uống nhẹ phải bền ở môi trường pH thấp. Các chất thơm có cồn ít được dùng hơn. Các chất thơm không cồn được dùng nhiều.

Sau đây là một vài đơn pha chế chất thơm đồ uống.

Đơn số 8.11. Chất thơm cho đồ uống mùi nho

Dịch chiết nho	32g
Nước nho cô đặc	74
Tinh dầu nho	2
Cồn 95%	20/128g

Liều dùng 18,9 lít chất thơm cho 378 lit sản phẩm

Đơn số 8.12. Chất thơm, mùi quả mâm xôi

Nước quả mâm xôi cô đặc (70,5%)	1g
Chất thơm cất của quả mâm xôi	0,3
Chất thơm của quả mâm xôi đỏ	37/5g

Liều dùng 3- 5 lít chất thơm cho 100 lít xiro

8.6.2. Đồ uống có cồn (các loại rượu)

Đồ uống có cồn là chất lỏng có chứa ancol etylic để làm cho người tiêu thụ có một sắc thái sinh lý đặc biệt. Hàm lượng cồn phải được tạo ra do lên men và cất từ các nguyên liệu thô nông nghiệp, các thành phần liên quan là đường lên men hay bột trên cơ sở xử lý enzym để chuyển thành đường lên men. Một cách tổng quát các đồ uống có cồn có thể phân loại theo các tiêu chuẩn như các thành phần để lên men, quá trình kỹ thuật, phương thức xử lý, thành phần pha trộn, chất ngọt, độ cồn và tập quán người tiêu dùng:

- Rượu mạnh.
- Rượu khai vị.

- Vang hay đồ uống lạnh.
- Vang hay đồ uống giống vang.
- Bia hay đồ uống giống bia.

8.6.2.1. Rượu mạnh

Rượu mạnh cất là đồ uống có cồn với hàm lượng thấp, có hoặc không có thêm chất thơm.

Có thể nói sản xuất rượu cất có hai quá trình kỹ thuật cơ bản: quá trình cất và quá trình pha trộn.

Nguyên liệu thô bao gồm các loại sau:

- Chất lỏng chứa cồn: vang, bia, vang quả ...
- Nguyên liệu chứa đường: đường mía, đường củ cải, các loại quả, các chế phẩm từ quả ...
- Bột và nguyên liệu thô có bột: các dạng hạt, khoai tây, sắn ...

Ví dụ, để sản xuất rượu mạnh trung tính người ta chuyển nguyên liệu bột thành đường lên men rồi duy trì điều kiện thuận lợi để gia tăng malt. Từ nguyên liệu này người ta lên men thành dịch lỏng chứa khoảng 6 -10% ancol theo thể tích. Cất dịch này qua ba cột cất người ta thu được cồn thô 96,6%. Tinh chế cồn thô này bằng cách pha loãng 15% nước theo thể tích rồi cất trên thiết bị cất phân đoạn có hiệu lực cao để loại hết chất có vị cay, mùi khó chịu gọi là dầu fusel và lấy sản phẩm thành ba phân đoạn: phân đoạn đầu chứa axetandehit, metanal và các este sôi thấp, phân đoạn giữa gọi là rượu mạnh trung tính, chứa chủ yếu là ancol etylic có hàm lượng khoảng 96,6% theo thể tích và khoảng 3,4% nước; phân đoạn cuối cùng là các ancol cao hơn este cao hơn và các chất khác. Vì phân đoạn đầu và phân đoạn cuối có đặc tính gây khó chịu cho người tiêu dùng nên nó được dùng làm cồn kỹ thuật mà không dùng vào việc pha trộn nước uống có cồn.

Thuộc vào rượu mạnh cất bao gồm: rượu brandi, nho, brandi dầu tây, rượu rum, rượu vodka, hầu hết các loại rượu mạnh có độ cồn theo thể tích từ 38 - 60%.

8.6.2.2. Rượu khai vị

Nước khai vị là đồ uống có cồn, nhưng hàm lượng cồn vào khoảng 15 - 20% theo thể tích, hàm lượng đường chỉ 10g/100ml, chất thơm (nước quả, dịch chiết, hay nguyên liệu khác)

Ví dụ, đơn pha chế cho nước quả anh đào:

- 26,7 lít cồn 96%
- 10,0 lít dịch chiết anh đào
- 2,5 lít dịch cất anh đào
- 21,8 lít sirô đường
- 5,0 lít glucoza khô
- 35,5 lít nước quả anh đào
- 0,2 lít dịch chiết vanillin
- 1.0 lít nước quả anh đào cô đặc
- 102,7 lít dung dịch me

8.6.2.3. Sản xuất chất thơm cho nước uống có cồn

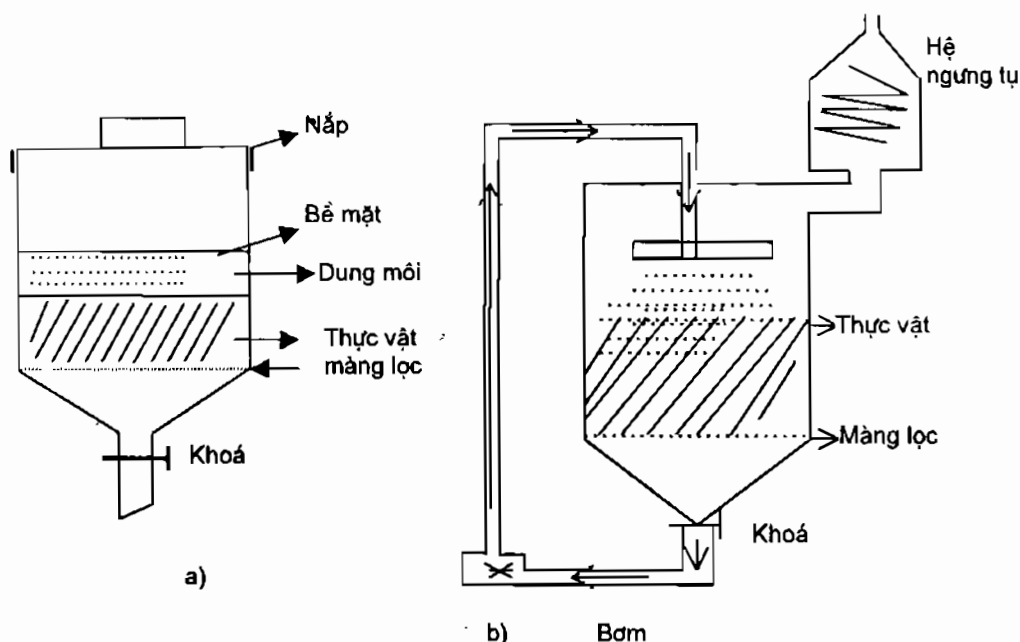
Thêm vào nguyên liệu thô thường dùng để sản xuất chất thơm tổng hợp bằng kỹ thuật sinh học lên men với chất thơm thiên nhiên như tinh dầu, tinh chất, dịch cất cồn nước, các dịch chiết là quá trình mà ngày nay đặc biệt hay dùng để sản xuất chất thơm cho nước uống có cồn. Nguyên liệu để sản xuất chất thơm cho nước uống có cồn hầu hết là nguyên liệu thực vật và sản xuất theo phương pháp chiết cồn - nước. Sau đây là hai phương pháp chiết thường dùng.

a) Phương pháp chiết ngâm gián đoạn

Theo phương pháp này người ta cho nguyên liệu thực vật đã nghiền nhỏ vào thiết bị chiết (hình vẽ 8.16a) có màng lọc ở dưới rồi cho dung dịch cồn nước đến ngập nguyên liệu thực vật và để yên trong 3 đến 6 ngày rồi rút dịch chiết ra. Nếu cần thì chiết lại một lần hay hai lần nữa. Sau đó gộp các dịch chiết lại rồi xử lý và sử dụng.

b) Phương pháp chiết hồi lưu

Thiết bị chiết hồi lưu hình 8.16b. Người ta cho nguyên liệu thực vật đã nghiền vào thiết bị, cho một lượng dung dịch cồn nước vừa đủ rồi cho bơm hồi lưu chạy trong 1 đến 2 ngày. Ưu điểm của phương pháp này là không cần một lượng dung môi lớn cũng có thể chiết triệt để chất thơm trong nguyên liệu, hơn thế nó có thể thực hiện chiết lạnh hay chiết nóng.



Hình 8.16: a- thiết bị chiết ngâm gián đoạn;

b- thiết bị chiết ngâm hồi lưu

Chương 9

HƯƠNG LIỆU CHO CHẤT TẨY RỬA

Chất tẩy rửa là sản phẩm được điều chế từ các chất hoạt động bề mặt và một số chất khác như poliphosphat, natri cacbonat hay natri silicat, polime natri sunfat và chất thơm.

9.1. THÀNH PHẦN CỦA CHẤT TẨY RỬA

9.1.1 Chất hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt là thành phần chính của chất tẩy rửa. Nó có chức năng chính sau đây. Thứ nhất, nó làm ướt chất nền bằng dung dịch làm sạch. Thứ hai, nó tăng điện tích cho chất nền và chất bẩn khi nó bị các chất này hấp phụ trên bề mặt. Thứ ba, nó kéo chất bẩn khỏi chất nền. Thứ tư nó phân tán chất bẩn vào dung dịch chất tẩy rửa và ngăn cản sự đóng cặn. Các chất hoạt động bề mặt thường dùng trong chất tẩy rửa là:

Ankyl benzen sunfonat (ABS)

Ankyl sunfat (AS)

Lauryl sunfat (LAS)

Ankyl sunfonat (SAC)

Xà phòng

Polioxyetylen ankyl ete

Polioxyetylen ankyl phenyl ete ...

9.1.2. Poliphosphat

Trong chất tẩy rửa poliphosphat là chất hút nước của ion canxi và magie đã bị hydrat hoá, làm tăng chỉ số Craft của chất tẩy rửa. Các

poliphosphat thường dùng là tripoliphosphat, pyrophosphat và octophosphat. Các tác nhân này được trộn vào chất tẩy rửa ngay từ đầu.

Các poliphosphat bị hấp phụ trên bề mặt của các hợp chất vô cơ tạo nên điện tích âm góp phần tách chất rắn vô cơ khỏi cơ chất một cách dễ dàng và ngăn cản quá trình tái tạo chất rắn. Các poliphosphat trộn vào chất tẩy rửa góp phần làm hoàn thiện đặc tính vật lý của nó.

9.1.3. Natri cacbonat và natri silicat

Các chất này trộn vào chất tẩy rửa để duy trì tính kiềm của dung dịch làm sạch. Khi dung dịch làm sạch có tính kiềm thì việc loại trừ chất bẩn rắn khỏi chất chủ dễ dàng hơn vì khi đó cả chất chủ và chất bẩn đều phát triển điện tích âm. Như đã trình bày ở trên các chất bẩn có tính dầu như axit béo có thể bị loại dễ dàng bằng cách chuyển vào dung dịch chất tẩy rửa có tính kiềm.

9.1.4. Các polime

Chức năng của polime trong chất tẩy rửa là hấp phụ các phân tử bẩn và ngăn cản sự tái tạo chúng. Cacboxylmetyl xelluloza (GMC), anion polime là các chất nổi tiếng chống tái tạo chất bẩn. Khi các polime bị hấp phụ trên bề mặt các phân tử chất bẩn và chất chủ thì chúng tạo ra điện tích âm vì thế sự tái tạo các chất bẩn bị ngăn cản. Khi các polime hấp phụ các chất bẩn thì nó ổn định chất bẩn bằng cấu hình của nó bằng tác dụng của lực thẩm và năng lượng. Tính keo của polime cũng có tác dụng chống đông tụ chất bẩn. Polietylen glycol là một ví dụ điển hình cho các mục đích trên.

9.1.5. Natri sunfat

Na_2SO_4 được dùng trong chất tẩy rửa để khống chế lực ion. Các ion đa hóa trị có tác dụng làm giảm bớt lực ion cao đã có trong quá trình tẩy rửa. Nếu trong môi trường tẩy rửa có cation (ion kim loại) là ion đa hóa trị thì Na_2SO_4 có tác dụng ngăn cản sự tương tác của các ion này. Với

chất hoạt động bề mặt và poliphosphat có sẵn trong dung dịch tẩy rửa sẽ phân tán ion đa hóa trị này làm tăng lực sạch của chất tẩy rửa.

9.2. HƯƠNG LIỆU CHO CHẤT TẨY RỬA VÀ XÀ PHÒNG VỆ SINH

Ngày nay hầu hết các chất tẩy rửa đều được thêm một lượng nhỏ hương liệu để tăng tính thương mại của nó. Riêng xà phòng vệ sinh thì hương liệu đóng vai trò quyết định về thị trường tiêu thụ. Vì thế các nhà sản xuất luôn luôn quan tâm chất thơm cho sản phẩm của mình. Lượng chất thơm trong xà phòng vệ sinh không lớn, nó thường chiếm hàm lượng nhỏ hơn 1% trọng lượng. Nhưng yêu cầu chất lượng rất cao về độ bền mùi, chất lượng mùi và tính thị hiếu của mùi. Có hai loại chất thơm thường dùng cho xà phòng : chất thơm thiên nhiên và chất thơm tổng hợp.

Chất thơm thiên nhiên thường dùng là các loại tinh dầu của các loài hoa, quả, lá hay thảo mộc. Có khi người ta dùng các dịch chiết cô đặc hay các nhựa thơm.

Các chất thơm tổng hợp thường dùng là các chất bắt chước thiên nhiên có mùi giống các mùi chất có trong thiên nhiên và đặc biệt là các musk. Ngày nay tổng hợp hương liệu phát triển mạnh và người ta tổng hợp rất nhiều hương liệu mới chưa từng có trong thiên nhiên. Nhưng tất cả đều phải được thử nghiệm trước lúc đưa vào sử dụng. Do đó phương pháp mô hình hóa thử nghiệm được đưa lên hàng đầu. Sự hao hụt hương liệu lúc bảo quản cũng như trong quá trình bào chế xà phòng phải được chuẩn hóa. Ví dụ ít nhất sau 3 tháng bảo quản chất lượng hương liệu trong xà phòng vẫn bảo đảm và không thay đổi. Người ta chia chất lượng chất thơm trong xà phòng theo bốn nhóm nhóm: A (chất lượng rất tốt), nhóm B(chất lượng tốt), nhóm C (chất lượng yếu) và nhóm D (chất lượng kém). Sau đây là một số hương liệu và đặc tính mùi thuộc các nhóm trên.

Nhóm A

- | | |
|------------------------------|------------------------|
| 1. Tinh dầu chanh (Bergamot) | 3. Tinh dầu đinh hương |
| 2. Tinh dầu gỗ bạch hương | 4. Tinh dầu trầm |

5. Tinh dầu oải hương
6. Xạ ambrette
7. Tinh dầu hoắc hương
8. Tinh dầu hoa hồng
9. Tinh dầu rẽ hương
10. Tinh dầu hoàng đàn
11. Benzyl benzoat
12. Bornyl axetat

13. Andehit xinnamic
14. *p*- Cresol metyl ete
15. Geraniol
16. Linalol
17. Metylaxetophenon
18. Metyl antranilat
19. Metyl xinnamat
20. Ancol phenyletylic

Nhóm B

1. Tinh dầu hồi
2. Tinh dầu hương quế
3. Tinh dầu Lauendơ
4. Nhựa talu
5. Vanillin

6. Metyl salixylat
7. Iso eugenol
8. Etyl xinnamat
9. Xitronellol
10. Xitral

Nhóm C

1. Dầu hạnh nhân
2. Tinh dầu xả
3. Tinh dầu chanh
4. Tinh dầu cam

5. Benzandehit
6. Ancol xinmamic
7. Geranyl axetat
8. Xitronellyl ete

Nhóm D

1. Tinh dầu nhục đậu khấu
2. Tinh dầu cananga

Ngày nay người ta thường dùng hỗn hợp các chất thơm để tạo ra một mùi hương mong muốn. Sau đây là một số xà phòng.

1. Xà phòng mùi hoa

α -Ionon	500	Tinh chất lá violet	30
Tinh dầu oris	8	Tinh chất nhài	50
Heliotropin	50	Andehit C ₁₂	1
Tinh dầu chanh	150	Tinh dầu hoa hồng	25
Tinh dầu ilan - ilan	30	Benzoin	20
Tinh dầu gỗ Santa	40		

2. Xà phòng mùi tử đinh hương

Phenyl étylancol	300	Hydroxy xitronellal	100
Geraniol	20	Xiclomen andehit	10
Metyl xinnamat	10	Amyl xinnamat	30
Cananga	20	Isoeugenol	10
Heliotropin	50	Musk xylên	30
Andehit anisic	30	Nhựa Pêru	100
Metyl antranilat	10	Nhựa sterac	100
			1000

3. Xà phòng mùi hướng dương

Benzandehit	10	Andehit anisic	50
Benzyl axetat	40	Ionon	50
Branostyrol	10	Benzoin nhựa	100
Ancol phenyletylic	90	Xạ xylên	50
Geraniol	100	Nhựa Pêru	100
Dầu cam ngọt	50	Vanillin	50
Heliotropin	300		1000

4. Xà phòng hồng đào

Amyl salixylat	100	Nhựa oris	50
Geraniol	100	Isoeugenol	70
Eugenol	450	Xạ xylen	50
Geranium	50	Nhựa Pêru	100
Calsia	30		1000

5. Xà phòng hổ phách

Dầu gỗ hồng	150	Cocimarin	100
Ancol phenyletyl ic	50	Nhựa labam	200
Bergamo	150	Xạ xylen	30
Amyl salixylat	100	Oasmo	20
Geranium Bocirbu	40	Axit phenylaxetic	50
Tinh chất Castere	10	Styrac	100
			1000

6. Xà phòng mùi hoa nhài

Benzyl axetat	200	Cananga	100
Dầu gỗ hồng	100	Tinh chất ciret	50
Dầu hạnh nhân	80	Nhựa oris	3
Ancol phenyletylic	100	Xindecalacton	50
Bergamo	100	Andehit amyl xinamic	2
Amyl salixylat	70	Xạ xylen	40
Cam ngọt	25		30

7. Xà phòng mùi hoa nhài

Xitronellol	200	Nhựa orit	50
Ancol phenyletylic	200	Xạ xylen	50
Geraniol	200	Santal	50
Verleena	20	Triclo phenylmetyl -	
Ionon	50	cacbinyl axetat	30
Clou	10	Vertire	10
Geranium	150		1000

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *René Cerbelaud*. Hương liệu trong mỹ phẩm và thực phẩm. 1992.
2. *Joserph Merory*. Food Flavoring – Composition, Manufacture and Use. the AVI Publishing company INC, 1960.
3. *William A. Poucher*. Perfumes, Cosmetics and Soaps. vol. I, II. Chapman and Hall LTD, 1959.
4. *R. Blackwell Smith*. Organization of the Food Chemicals Codex 1966-1972. Midland, mich, 1972.
5. *P. M. Müller, D. Lamposky*. Perfumes – Art, Science and Technology. Elsevier Applied Science, London and New York, 1991.
6. *Erich Ziegler, Herta Ziegler*. Flavourings – Production, Composition, Applications Regulation. Wiley – WCH. Weinheim, New York, ..., 1998.

VĂN NGỌC HƯƠNG

HƯƠNG LIỆU VÀ ỨNG DỤNG

Chịu trách nhiệm xuất bản :

PGS, TS TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập :

KIM ANH

Trình bày :

HƯƠNG LAN

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO – HÀ NỘI**

In 1000 cuốn, khổ 16x24cm, tại Nhà in KH & CN
Giấy phép xuất bản số: 486-20 cấp ngày 8/5/2002.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 2 năm 2003

203011



Giá : 25.000^d