

TỐI ƯU HOÁ MỘT SỐ YẾU TỐ CÔNG NGHỆ TRONG QUÁ TRÌNH LÊN MEN HÀNH ĐEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT ẨM

Trần Phương Chi^{1*}, Hoàng Thị Lệ Hằng², Trần Đình Thắng³

¹ Viện Công nghệ Hóa sinh Môi trường, Trường Đại học Vinh

² Viện Nghiên cứu Rau quả

³ Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

*Email: phuongchi53@gmail.com

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu khảo sát và tối ưu hoá một số yếu tố ảnh hưởng đến công đoạn xử lý nhiệt ẩm trong quá trình chế biến hành đen từ củ hành tím. Các thí nghiệm được bố trí theo phương án quy hoạch thực nghiệm Box - Behnken (BBD), với 3 yếu tố thực nghiệm tương ứng miền khảo sát gồm: Nhiệt độ xử lý 65 - 75°C, thời gian xử lý 12 - 18 ngày và độ ẩm tương đối của không khí 70 - 90%. Mục tiêu thực nghiệm đa yếu tố gồm hàm lượng phenolic tổng số (mgGAE/g ck), hàm lượng flavonoid tổng số (mgQE/g ck), chất lượng cảm quan (điểm). Tối ưu hóa sử dụng thuật toán hàm mong đợi với hàm lượng phenolic tổng số, hàm lượng flavonoid tổng số, chất lượng cảm quan tương ứng hệ số quan trọng 5/5, 4/5, 4/5. Kết quả đã xác định được chế độ xử lý nhiệt ẩm tối ưu nhằm thu được sản phẩm hành đen có chất lượng tốt, tăng cường hàm lượng các hoạt chất sinh học như sau: Nhiệt độ xử lý 71°C với độ ẩm tương đối 82% trong thời gian 14,9 ngày. Ở điều kiện này, hành đen thu được có hàm lượng phenolic tổng số, flavonoid tổng số và điểm đánh giá chất lượng cảm quan lần lượt là $24,12 \pm 0,08$ mg GAE/g ck, $6,65 \pm 0,03$ mgQE/g ck và $18,95 \pm 0,09$ điểm.

Từ khóa: *Allium ascalonicum*, hành đen, xử lý nhiệt ẩm, tối ưu hóa, phenolic, flavonoid.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hành tím có tên khoa học là *Allium ascalonicum* L., được sử dụng phổ biến làm gia vị thực phẩm và thuốc dân gian ở châu Á. Bên cạnh các thành phần dinh dưỡng như: Protein, carbohydrate, chất béo không no, khoáng chất (Ca, K, Na, Cu, Fe, Zn và Se), vitamin A, B và C, trong hành chứa một lượng lớn các hợp chất: Lưu huỳnh, flavonoid, saponin và các dẫn xuất polyphenol khác. Trong đó, quercetin là một flavonoid điển hình có trong hành tím, được biết đến với khả năng chống oxy hóa cũng như khả năng bảo vệ chống lại bệnh tim mạch, chúng còn có tác dụng rõ rệt trong điều trị dị ứng, hen suyễn, viêm khớp, ung thư, biến chứng tiểu đường, rối loạn thoái hóa thần kinh và bệnh loãng xương [1].

Hành tím mang lại nhiều lợi ích cho sức khỏe nhưng vẫn bị hạn chế bởi mùi hăng và vị cay nên chỉ được sử dụng như một loại gia vị. Tuy nhiên, quá trình chế biến với các phương pháp xử lý nhiệt

như: Luộc, xào, hấp, chiên, sấy... đã làm giảm mùi vị hăng cay. Trong đó, hành đen là một dạng sản phẩm mới được chế biến bằng cách xử lý củ hành tím tươi trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm được kiểm soát mà không sử dụng chất phụ gia, ở điều kiện này hành có sự thay đổi về màu sắc (chuyển sang màu đen), trạng thái kết cấu (mềm dẻo hơn), đồng thời các hợp chất kém bền và có mùi khó chịu trong hành tươi sẽ chuyển thành hợp chất bền và mùi vị ngọt dịu hơn [2]. Theo một số nghiên cứu đối với sản phẩm hành, tỏi đen (được chế biến từ nguyên liệu hành tây, tỏi, cùng chi *Allium* và có nhiều thành phần hoá học tương đồng với hành tím), sự thay đổi trên liên quan đến quá trình thủy phân fructans và oligosaccharit (quá trình chiếm ưu thế ở giai đoạn đầu) và tiếp theo là phản ứng hóa nâu phi enzym, bao gồm phản ứng Maillard, quá trình oxy hóa phenol được thực hiện đồng thời trong quá trình lên men. Kết quả nghiên cứu của Herlina và cs (2019) [3], Trần Phương Chi

và cs (2023) [4] cho thấy, phương pháp tiền xử lý và chế độ lên men (xử lý nhiệt ẩm) là những yếu tố chính ảnh hưởng đến chất lượng của hành tỏi đen. Kết quả nghiên cứu của Trần Phương Chi và cs (2023) [4], khi áp dụng các phương pháp tiền xử lý nguyên liệu hành tím (tiền xử lý lạnh đông, tiền xử lý sóng siêu âm) kết hợp lên men nội sinh (giai đoạn đầu), trước khi xử lý nhiệt ẩm cao trong quá trình chế biến hành, đã góp phần nâng cao chất lượng sản phẩm hành đen và giảm thời gian chế biến. Trong đó, mẫu hành đen ở phương pháp tiền xử lý lạnh đông có hàm lượng các chất chống oxy hoá (các hợp chất phenolic, flavonoid) cao nhất, đồng thời có thời gian chế biến ngắn nhất. Theo Trần Phương Chi và cs (2024) [5], chế độ tiền xử lý lạnh đông ở nhiệt độ -20°C trong 30 giờ, chế độ lên men nội sinh (giai đoạn 1) ở nhiệt độ 45°C trong 2 ngày là phù hợp, sản phẩm hành đen thu được đạt chất lượng tốt và rút ngắn tổng thời gian lên men còn 17 ngày so với đối chứng 24 ngày.

Nhiệt độ, độ ẩm tương đối của không khí, thời gian xử lý nhiệt ẩm là những yếu tố liên quan chặt chẽ hoạt động của các enzym nội tại và tốc độ của các phản ứng hóa học liên quan đến sự biến đổi các thành phần hoá học trong hành tím, đặc biệt là phản ứng hoá nâu phi enzyme (phản ứng Maillard). Theo Sang và cs (2014) [6], xử lý tỏi ở nhiệt độ 40°C phù hợp cho enzym γ -glutamyl transpeptidaza, làm tăng hàm lượng S-allyl-L-cysteine. Việc tăng nhiệt độ từ 40°C lên 80°C trong quá trình xử lý nhiệt ẩm dẫn đến sự gia tăng đáng kể hoạt tính chống oxy hóa DPPH của tỏi đen (DPPH 22,5% khi ủ ở 40°C ; 44,77% khi ủ ở 80°C ; 6,21% đối với tỏi tươi ban đầu) [6]. Fang (2017) [7] đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của độ ẩm tương đối của không khí (70%, 80%, 90% và 98%) đến chất lượng tỏi đen cho thấy, độ ẩm không khí liên quan chặt chẽ với quá trình thủy phân các chất cao phân tử và các phản ứng hóa nâu phi enzym ở nhiệt độ cao. Độ ẩm tương đối của không khí cao có thể dẫn đến hàm lượng đường khử và phenolic trong tỏi đen cao hơn thông qua quá trình thủy phân các polysaccharide và polyphenol, trong đó độ ẩm tương đối của không khí 80% là điều kiện phù hợp dựa trên đặc tính cảm quan và thành phần của tỏi đen thu được.

Nhằm tạo ra sản phẩm hành đen có chất lượng tốt, có hàm lượng các hoạt chất sinh học cao, nghiên cứu “*Tối ưu hoá một số yếu tố công nghệ trong quá trình lên men hành đen bằng phương pháp nhiệt ẩm*” là rất cần thiết.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên vật liệu

Hành tím (*Allium ascalonium* L.) trồng tại huyện Vĩnh Châu, tỉnh Sóc Trăng được thu hoạch ở độ già 70 - 75 ngày (kể từ thời gian bắt đầu trồng), đóng thùng carton và vận chuyển đến Trung tâm Thực hành Thí nghiệm, Trường Đại học Vinh trong thời gian tối đa 3 ngày. Tại đây, tiến hành lựa chọn các củ hành đồng đều về màu sắc và kích thước (đường kính 20 - 30 mm), rửa sạch, cắt bỏ rễ rồi làm khô đến độ ẩm 75 - 80%.

2.2. Hóa chất và thiết bị sử dụng

2.2.1. Thiết bị và dụng cụ:

+ Tủ lên men tự động CYF - 32P (Hãng Chin Ying Fa, Đài Loan) gồm 32 khay, kích thước (46 x 72 cm)/khay. Thiết bị có chức năng điều khiển tự động 2 thông số gồm nhiệt độ trong khoảng (30 - 100°C) và độ ẩm không khí (30 - 100%).

+ Tủ lạnh âm sâu ULT340 (Anh).

+ Cân kỹ thuật và cân phân tích điện tử, máy xay Philips HR2221 (Trung Quốc)...

2.2.2. Hóa chất:

Axit gallic, quercetin, AlCl_3 , NaOH , Na_2CO_3 , axit 3,5-dinitrosalicylic (DNS), ninhydrin, ethanol,...

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp bố trí thí nghiệm đơn yếu tố

Hành tím sau tiền xử lý bằng phương pháp đông lạnh ở nhiệt độ -20°C trong 30 giờ [4], được chia thành các mẫu có cùng khối lượng ($m = 1\text{ kg}$) rồi được bọc trong giấy bạc có đục lỗ và thực hiện quá trình lên men nội sinh trong tủ lên men ở 45°C , độ ẩm tương đối của không khí (RH) 80% trong thời gian 2 ngày [5]. Kết thúc thời gian lên men nội sinh, tiến hành khảo sát ảnh hưởng của ba yếu tố trong quá trình xử lý nhiệt ẩm, bao gồm: Nhiệt độ, RH, thời gian. Mỗi thí nghiệm đơn yếu tố gồm 5 công thức. Mỗi công thức lặp lại 3 lần.

+ Thí nghiệm 1 (TN1) - Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ khác nhau: 60°C , 65°C , 70°C , 75°C ,

80°C (các yếu tố khác cố định: RH 80%, thời gian 15 ngày).

+ Thí nghiệm 2 (TN2) - Khảo sát ảnh hưởng của RH khác nhau: 50%, 60%, 70%, 80%, 90% (các yếu tố khác cố định: Nhiệt độ lựa chọn từ TN1, thời gian 15 ngày).

+ Thí nghiệm 3 (TN3) - Khảo sát ảnh hưởng của thời gian khác nhau: 9, 12, 15, 18, 21 ngày (các yếu tố khác cố định: Nhiệt độ lựa chọn từ TN1, RH được lựa chọn từ TN2).

Sau đó, các mẫu được sấy bơm nhiệt ở nhiệt độ 53 - 55°C cho đến khi sản phẩm đạt độ ẩm yêu cầu ($45 \pm 2\%$). Trên cơ sở theo dõi sự thay đổi chất lượng của củ hành đen tạo ra (pH, sự biến đổi màu sắc, axit amin tổng số, đường khử, hàm lượng phenolic và flavonoid tổng số và các chỉ tiêu cảm quan), từ đó xác định được miền ảnh hưởng của các đơn yếu tố.

2.3.2. Phương pháp thực nghiệm đa yếu tố

Miền tối ưu được chọn sau khi khảo sát đơn yếu tố được đưa vào quy hoạch thực nghiệm. Các thí nghiệm được bố trí theo phương án quy hoạch thực nghiệm Box-Behnken (BBD). Các biến độc lập là X_1 - nhiệt độ (°C), X_2 - độ ẩm tương đối (%), X_3 - thời gian (ngày) và các hàm mục tiêu là Y_1 - hàm lượng phenolic tổng số (mgGAE/g ck), Y_2 - hàm lượng flavonoid tổng số (mgQE/g ck), Y_3 - chất lượng cảm quan (điểm). Tiến hành giải bài toán tối ưu bằng cách chấp mục tiêu theo thuật toán "Hàm mong đợi" được đưa ra bởi Derringer và Suich (1980) [8].

2.3.3. Phương pháp phân tích

- Xác định pH theo TCVN 7806:2007 (ISO 1842:1991) [9].

- Xác định sự biến đổi màu sắc củ hành (ΔE) qua từng giai đoạn bằng máy đo màu (Konica Minolta, Nhật Bản).

- Xác định hàm lượng đường khử theo phương pháp DNS, dựa vào phản ứng tạo màu giữa đường khử với thuốc thử 3,5-Dinitrosalicylic axit (DNS) [10].

- Hàm lượng axit amin được xác định theo phương pháp của McGrath (1972) [11].

- Hàm lượng phenolic tổng số (TPC) được xác định theo phương pháp Folin-Ciocalteu [12].

- Hàm lượng flavonoid tổng số (TFC) được xác định theo phương pháp tạo màu với $AlCl_3$ trong môi trường kiềm - trắc quang [13].

- Đánh giá chất lượng cảm quan bằng phương pháp cho điểm dựa theo TCVN 3215 - 79 [14]. Với 4 chỉ tiêu đánh giá gồm màu sắc, trạng thái, mùi, vị của hành đen. Các chỉ tiêu được đánh giá riêng rẽ bằng phương pháp mô tả đối với màu sắc, trạng thái và thử nếm với mùi và vị theo thang 5 điểm, điểm cao nhất là 5, điểm thấp nhất là 1. Mức độ quan trọng của từng chỉ tiêu thông qua hệ số quan trọng (HSQT) tương ứng: Màu sắc (0,8), trạng thái (0,8), mùi (1,2) và vị (1,2). Mức xếp loại theo tổng điểm: Tốt từ 18,6 - 20, khá từ 15,2 - 18,5, trung bình từ 11,2 - 15,1, kém từ 7,2 - 11,1, hỏng $\leq 7,1$.

2.3.4. Phương pháp xử lý thống kê

Sử dụng phần mềm Excel để phân tích dữ liệu, phần mềm Design-Expert 12.0 để đánh giá ảnh hưởng của các thông số của quá trình xử lý nhiệt ẩm và tìm ra điều kiện tối ưu.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của các đơn yếu tố (nhiệt độ, độ ẩm tương đối, thời gian xử lý nhiệt ẩm) đến chất lượng hành đen

3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý đến chất lượng hành đen

Nhiệt độ là yếu tố quan trọng trong quá trình xử lý nhiệt ẩm, liên quan chặt chẽ đến sự đứt gãy các liên kết trong cấu trúc phức tạp (các hợp chất polysaccharit, polyphenol,...) và phản ứng Maillard, tạo màu, mùi, vị, cấu trúc đặc trưng cho hành đen. Kết quả theo dõi ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý nhiệt ẩm đến chất lượng hành đen được thể hiện ở bảng 1.

Sự thay đổi màu sắc của hành trong quá trình xử lý nhiệt là melanoidin (polyme có khối lượng phân tử lớn và màu nâu) được hình thành trong phản ứng Maillard. Kết quả ở bảng 1 cho thấy, tốc độ hóa nâu trong các mẫu tỷ lệ thuận với nhiệt độ xử lý và tương đồng với kết quả nghiên cứu của Zhang và cs (2016) [15]. Độ pH của các mẫu tỷ lệ nghịch với nhiệt độ ủ, nguyên nhân do đường hexose và pentose bị phân huỷ tạo P-carbonyl hoặc dicarbonyl ở nhiệt độ cao, dẫn đến sự hình thành các axit, góp phần tạo nên hương vị đặc trưng như vị chua nhẹ [16].

Sự thay đổi màu sắc của hành trong quá trình xử lý nhiệt là melanoidin (polyme có khối lượng phân tử lớn và màu nâu) được hình thành trong phản ứng Maillard. Kết quả ở bảng 1 cho thấy, tốc

độ hóa nâu trong các mẫu tỷ lệ thuận với nhiệt độ xử lý và tương đồng với kết quả nghiên cứu của Zhang và cs (2016) [15].

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến chất lượng hành đen

Nhiệt độ (°C)	60	65	70	75	80
Chỉ tiêu					
Sự biến đổi màu sắc (ΔE)	$37,29 \pm 0,74^a$	$50,11 \pm 0,98^b$	$61,09 \pm 0,98^c$	$68,45 \pm 1,13^d$	$72,80 \pm 1,21^e$
pH	$4,78 \pm 0,05^e$	$4,43 \pm 0,03^d$	$4,11 \pm 0,03^c$	$3,85 \pm 0,04^b$	$3,37 \pm 0,03^a$
Đường khử (mg/g ck)	$475,97 \pm 2,55^a$	$667,87 \pm 2,14^d$	$756,8 \pm 2,25^e$	$654,32 \pm 2,18^c$	$588,17 \pm 1,23^b$
Axit amin (mg/g ck)	$6,19 \pm 0,03^a$	$7,56 \pm 0,05^c$	$8,21 \pm 0,05^d$	$7,43 \pm 0,04^{bc}$	$7,26 \pm 0,05^b$
TPC (mgGAE/g ck)	$15,26 \pm 0,19^a$	$18,33 \pm 0,28^c$	$23,67 \pm 0,16^e$	$19,72 \pm 0,28^d$	$17,76 \pm 0,24^b$
TFC (mgQE/g ck)	$4,95 \pm 0,02^a$	$5,87 \pm 0,03^c$	$6,60 \pm 0,05^e$	$6,15 \pm 0,04^d$	$5,20 \pm 0,03^b$
Đánh giá cảm quan	$15,49 \pm 0,08^a$	$16,37 \pm 0,09^b$	$18,78 \pm 0,05^d$	$17,19 \pm 0,06^c$	$16,54 \pm 0,03^b$

Ghi chú: Kết quả phân tích được trình bày dưới dạng trung bình $\pm$ SD, các chữ cái khác trong một cột thể hiện ý nghĩa của dữ liệu ở mức $p < 0,05$.

Độ pH của các mẫu tỷ lệ nghịch với nhiệt độ ủ, nguyên nhân do đường hexose và pentose bị phân huỷ tạo P-carbonyl hoặc dicarbonyl ở nhiệt độ cao, dẫn đến sự hình thành các axit, góp phần tạo nên hương vị đặc trưng như vị chua nhẹ [16].

Hàm lượng đường khử, axit amin trong hành đen phụ thuộc vào hai quá trình: sự thủy phân các polysaccharite thành đường khử, protein thành các axit amin và sự tiêu thụ đường khử, axit amin khi tham gia phản ứng Maillard [17]. Hàm lượng đường khử, axit amin trong các mẫu được ủ ở 65°C, 70°C cao hơn khi ủ ở nhiệt độ 75°C, 80°C cho thấy, dưới những nhiệt độ này tốc độ hình thành đường khử, axit amin nhanh hơn tốc độ tiêu thụ. Tốc độ phản ứng Maillard tăng ở nhiệt độ cao (75°C, 80°C), dẫn đến tỷ lệ tiêu thụ đường khử, axit amin vượt quá tốc độ tạo thành [18].

TPC tăng lên do các liên kết đứt gãy trong cấu trúc phức tạp (liên kết este, liên kết glycozit) dưới tác dụng của nhiệt độ dẫn đến việc giải phóng hợp chất tự do [19]. Tương tự, sự tăng lên của TFC có thể giải thích do sự thoái hóa nhiệt của quercetin-diglucoside tạo thành quercetin aglycone trong quá trình xử lý nhiệt. Sau 15 ngày ủ, TPC và TFC trong mẫu hành ủ ở 70°C đạt giá trị cao nhất.

Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng lên đến 75°C và 80°C thì TPC và TFC không tăng nữa mà lại giảm, do lúc này một số hợp chất phenolic, flavonoid nhạy cảm với nhiệt bị phân huỷ ở điều kiện nhiệt độ cao kéo dài, dẫn đến tốc độ phân huỷ lớn hơn tốc độ hình thành.

Chất lượng cảm quan của hành đen sau 15 ngày xử lý nhiệt ẩm ở 65°C, 70°C, 75°C cho thấy, lượng đường khử tích lũy cao, với hương vị ngọt dễ chịu, có màu nâu đen đồng nhất từ trong ra ngoài, trạng thái mềm dẻo, được đánh giá cao hơn so với hành đen được xử lý nhiệt độ 60°C, 80°C.

Dựa vào xu hướng số liệu về thành phần dinh dưỡng và hoạt chất sinh học, kết hợp với điểm đánh giá cảm quan của sản phẩm, quyết định chọn nhiệt độ xử lý 70°C cho nghiên cứu tiếp theo, và lựa chọn khoảng nhiệt độ 65 - 75 °C để tiến hành quy hoạch thực nghiệm đa yếu tố.

3.1.2. Ảnh hưởng của độ ẩm tương đối (RH) đến chất lượng hành đen

Sự tương tác giữa nhiệt độ xử lý và RH liên quan chặt chẽ tới độ ẩm sản phẩm và quá trình thủy phân các chất cao phân tử và các phản ứng hóa nâu phi enzym [7]. Ảnh hưởng của độ ẩm tương đối (RH) đến chất lượng hành đen được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của độ ẩm tương đối đến chất lượng hành đen

RH (%)	50	60	70	80	90
Chỉ tiêu					
Sự biến đổi màu sắc (ΔE)	33,29 $\pm$ 0,74 ^a	41,11 $\pm$ 0,56 ^b	50,97 $\pm$ 0,75 ^c	61,13 $\pm$ 0,78 ^d	62,80 $\pm$ 1,21 ^d
pH	5,58 $\pm$ 0,05 ^d	4,94 $\pm$ 0,03 ^c	4,45 $\pm$ 0,04 ^{bc}	4,12 $\pm$ 0,05 ^b	3,97 $\pm$ 0,03 ^a
Đường khử (mg/g ck)	405,97 $\pm$ 1,35 ^a	504,32 $\pm$ 2,52 ^b	621,87 $\pm$ 2,34 ^c	754,7 $\pm$ 2,13 ^c	743,17 $\pm$ 2,23 ^d
Axit amin(mg/g ck)	5,19 $\pm$ 0,03 ^a	6,43 $\pm$ 0,04 ^b	7,26 $\pm$ 0,09 ^c	8,24 $\pm$ 0,06 ^c	7,66 $\pm$ 0,05 ^d
TPC (mgGAE/g ck)	12,26 $\pm$ 0,09 ^a	15,33 $\pm$ 0,08 ^b	17,45 $\pm$ 0,10 ^c	23,77 $\pm$ 0,08 ^d	17,76 $\pm$ 0,09 ^c
TFC (mgQE/g ck)	4,29 $\pm$ 0,06 ^a	5,07 $\pm$ 0,07 ^b	5,75 $\pm$ 0,02 ^c	6,56 $\pm$ 0,08 ^d	5,83 $\pm$ 0,05 ^c
Đánh giá cảm quan	12,49 $\pm$ 0,08 ^a	13,87 $\pm$ 0,09 ^b	15,79 $\pm$ 0,06 ^c	18,73 $\pm$ 0,07 ^c	16,54 $\pm$ 0,05 ^d

Ghi chú: Kết quả phân tích được trình bày dưới dạng trung bình $\pm$ SD, các chữ cái khác trong một cột thể hiện ý nghĩa của dữ liệu ở mức $p < 0,05$.

Bảng 2 cho thấy, xử lý nhiệt ẩm ở môi trường không khí có độ ẩm tương đối thấp (50%, 60%) thì các mẫu hành nhanh khô, nên tốc độ các phản ứng thủy phân bên trong diễn ra chậm. Khi RH tăng (70%, 80%), khả năng hoà tan và độ linh động của các cơ chất phản ứng tăng, dẫn đến tốc độ các phản ứng tăng. Cụ thể, RH tăng tỷ lệ thuận với sự biến đổi màu sắc ΔE , hàm lượng đường khử, axit amin, TPC, TFC, tỷ lệ nghịch với độ pH. Tuy nhiên, khi RH tăng đến 90%, hành trong quá trình xử lý nhiệt ẩm có trạng thái ướt nhão, dính vò ngoài nên hàm lượng đường khử, axit amin, TPC, TFC bị tổn thất.

Điều kiện xử lý nhiệt ẩm với RH 80%, hành đen khô ráo, vị ngọt hài hoà với trạng thái mềm, dẻo, độ đàn hồi tốt hơn, các lớp của củ hành đã

không còn phân biệt rõ ràng so với xử lý nhiệt ẩm với RH 90%. Khi xử lý nhiệt ẩm ở RH 50%, 60%, hành đen trạng thái khô và cứng, vị hơi đắng. Điều này được thể hiện rõ trong kết quả đánh giá cảm quan của các mẫu hành đen thành phẩm.

Do đó, lựa chọn xử lý nhiệt ẩm ở RH 80% cho nghiên cứu tiếp theo và lựa chọn khoảng RH 70 - 90% để tiến hành quy hoạch thực nghiệm đa yếu tố.

3.1.3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý nhiệt ẩm đến chất lượng hành đen

Các mẫu hành được xử lý nhiệt ẩm ở nhiệt độ 70°C, RH 80% trong các khoảng thời gian khác nhau (9, 12, 15, 18, 21 ngày). Kết quả theo dõi ảnh hưởng của thời gian xử lý nhiệt ẩm đến chất lượng hành đen được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý nhiệt ẩm đến chất lượng hành đen

Thời gian	9 ngày	12 ngày	15 ngày	18 ngày	21 ngày
Chỉ tiêu					
Sự biến đổi màu sắc (ΔE)	37,29 $\pm$ 0,74 ^a	50,11 $\pm$ 0,98 ^b	61,17 $\pm$ 0,68 ^c	62,45 $\pm$ 0,93 ^d	63,01 $\pm$ 1,21 ^d
pH	4,98 $\pm$ 0,05 ^c	4,53 $\pm$ 0,03 ^d	4,09 $\pm$ 0,03 ^c	3,85 $\pm$ 0,04 ^b	3,52 $\pm$ 0,03 ^a
Đường khử (mg/g ck)	475,97 $\pm$ 1,55 ^a	618,32 $\pm$ 2,58 ^c	757,4 $\pm$ 2,92 ^e	637,87 $\pm$ 2,14 ^d	598,17 $\pm$ 2,23 ^b
Axit amin (mg/g ck)	5,73 $\pm$ 0,03 ^a	6,83 $\pm$ 0,04 ^b	8,26 $\pm$ 0,04 ^d	7,19 $\pm$ 0,11 ^c	5,81 $\pm$ 0,05 ^a
TPC (mgGAE/g ck)	15,26 $\pm$ 0,05 ^a	18,25 $\pm$ 0,08 ^b	23,79 $\pm$ 0,11 ^c	17,72 $\pm$ 0,07 ^b	15,76 $\pm$ 0,04 ^a
TFC (mgQE/g ck)	4,39 $\pm$ 0,06 ^a	5,67 $\pm$ 0,07 ^b	6,55 $\pm$ 0,04 ^d	6,05 $\pm$ 0,02 ^c	5,43 $\pm$ 0,02 ^b
Đánh giá cảm quan	13,49 $\pm$ 0,05 ^a	15,17 $\pm$ 0,07 ^c	18,71 $\pm$ 0,1 ^e	16,59 $\pm$ 0,08 ^d	14,24 $\pm$ 0,06 ^b

Ghi chú: Kết quả phân tích được trình bày dưới dạng trung bình $\pm$ SD, các chữ cái khác trong một cột thể hiện ý nghĩa của dữ liệu ở mức $p < 0,05$.

Bảng 3 cho thấy, khi thời gian xử lý nhiệt ẩm tăng thì tỷ lệ thuận với sự biến đổi màu sắc và tỷ lệ

nghịch với độ pH, làm cho hành thành phẩm chuyển sang màu nâu đen và có vị chua ngọt hài

hoà. Tuy nhiên, khi kéo dài thời gian xử lý đến 21 ngày thì sự biến đổi màu sắc không đáng kể và hành có vị hơi chua.

Hàm lượng đường khử, axit amin của hành có xu hướng tăng khi tăng thời gian xử lý từ 9 - 15 ngày, tuy nhiên khi kéo dài thời gian đến 18, 21 ngày thì có xu hướng giảm, thể hiện lượng đường khử, axit amin tham gia phản ứng Maillard nhiều hơn so với lượng đường khử, axit amin sinh ra từ các phản ứng thủy phân [17]. Tương tự, TPC và TFC đạt giá trị cao nhất sau 15 ngày, sau đó có xu hướng giảm khi kéo dài thời gian xử lý. Nguyên nhân do một số hợp chất phenolic, flavonoid bị phân huỷ ở điều kiện nhiệt độ cao kéo dài, dẫn đến tốc độ hình thành nhỏ hơn tốc độ phân huỷ [19].

Kết quả ở bảng 3 cũng cho thấy, hành đen sau 15 ngày xử lý nhiệt ẩm có hàm lượng các chất dinh dưỡng và các hoạt chất sinh học cao nhất và giá trị cảm quan tốt nhất. Do đó, lựa chọn khoảng thời gian 12 - 18 ngày để tiến hành quy hoạch thực nghiệm đa yếu tố.

3.2. Thiết lập mô hình

Sau khi khảo sát sơ bộ ảnh hưởng của các đơn yếu tố (nhiệt độ, độ ẩm tương đối, thời gian xử lý nhiệt ẩm), tiến hành tối ưu hoá quá trình xử lý nhiệt ẩm nhằm thu được hành đen thành phẩm có hàm lượng các hoạt chất sinh học (hàm lượng phenolic, flavonoid tổng số) và chất lượng cảm quan cao nhất. Các mức tiến hành thực nghiệm cho cả 3 yếu tố được trình bày trong bảng 4. Kết quả của thực nghiệm đa yếu tố được tổng hợp tại bảng 5. Phần mềm Design Expert 12 được áp dụng để phân tích sự phù hợp, có ý nghĩa của mô hình và các chỉ số tương quan (Bảng 6).

Bảng 4. Bảng giá trị mã hóa và thực nghiệm của các yếu tố

Biến số	Đơn vị	Mã hóa	Mức		
			-1	0	1
Nhiệt độ	°C	X ₁	65	70	75
Độ ẩm tương đối	%	X ₂	70	80	90

Bảng 5. Tổng hợp kết quả thực nghiệm đa yếu tố

Số TT	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
1	65	70	15	18,32	4,67	14,12
2	75	70	15	21,60	5,7	16,03
3	65	90	15	21,69	5,52	16,67
4	75	90	15	22,51	5,94	17,07
5	65	80	12	20,70	5,54	13,72
6	75	80	12	23,28	5,75	15,46
7	65	80	18	19,36	4,09	15,93
8	75	80	18	20,06	5,13	16,98
9	70	70	12	21,21	5,06	13,81
10	70	90	12	23,05	6,36	14,46
11	70	70	18	19,69	4,79	14,27
12	70	90	18	20,85	4,55	16,54
13	70	80	15	24,02	6,74	19,02
14	70	80	15	23,87	6,48	18,78
15	70	80	15	23,77	6,37	18,86

Bảng 6. Kết quả phân tích hồi quy cho mô hình đa thức bậc hai

Nguồn	Y ₁		Y ₂		Y ₃	
	Giá trị F	Giá trị p	Giá trị F	Giá trị p	Giá trị F	Giá trị p
Mô hình	60,34	0,0001	61,98	0,0001	88,68	< 0,0001
X ₁	83,29	0,0003	58,92	0,0006	55,71	0,0007

X_2	81,04	0,0003	37,36	0,0017	90,78	0,0002
X_3	104,84	0,0002	139,21	< 0,0001	84,21	0,0003
X_1X_2	18,51	0,0077	6,02	0,0578	9,77	0,0261
X_1X_3	10,81	0,0218	11,14	0,0206	2,04	0,2126
X_2X_3	1,41	0,2878	38,34	0,0016	11,24	0,0203
X_1^2	116,12	0,0001	76,89	0,0003	73,91	0,0004
X_2^2	70,95	0,0004	60,89	0,0006	212,66	< 0,0001
X_3^2	92,80	0,0002	166,46	< 0,0001	329,86	< 0,0001
Thiếu phù hợp	7,94	0,1139	0,0473	0,9829	5,85	0,1495
R^2	0,9909		0,9911		0,9938	

Các giá trị p và R^2 tương ứng trong bảng 6 đánh giá kết quả ANOVA cho phân tích hồi quy và mô hình bề mặt đáp ứng bậc hai của Y_1 , Y_2 và Y_3 . Giá trị F của Y_1 , Y_2 , Y_3 được tính là 60,34; 61,98; 88,68 (với $p < 0,01$) cho thấy, cả 3 mô hình đều rất có ý nghĩa thống kê. Các giá trị F thể hiện sự thiếu phù hợp của Y_1 , Y_2 và Y_3 lần lượt tương ứng là 7,94; 0,0473 và 5,85 cho thấy, sự thiếu phù hợp là không đáng kể so với sai số thuần túy. Hệ số xác định của các mô hình (R^2) lần lượt là 0,9909; 0,9911; 0,9938, nghĩa là hơn 99,09%; 99,11%; 99,38% các biến đáp ứng và cho thấy, mô hình đã thiết lập có độ chính xác cao.

Mô hình thực nghiệm đa thức bậc hai tổng quát của hàm mục tiêu Y_1, Y_2, Y_3 như sau:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j$$

Trong đó: γ là hàm mục tiêu; β_0 là hệ số chặn; β_i là hệ số tuyến tính; β_{ii} là hệ số bình phương; β_{ij} là hệ số tương tác; X_i và X_j là các biến độc lập được mã hóa.

Kết quả chạy phần mềm Design Expert 12 đưa ra mô hình thực nghiệm đa thức bậc hai của TPC (Y_1), TFC (Y_2), chất lượng cảm quan (Y_3) theo biến

coded đã được mã hóa (1a, 2a, 3a) và biến thực (1b, 2b, 3b) như sau:

$$Y_1 = 23,89 + 0,923A + 0,91B - 1,04C - 0,615AB - 0,47AC - 0,17BC - 1,6A^2 - 1,25B^2 - 1,43C^2 \quad (1a)$$

$$Y_1 = -530,01 + 10,62X_1 + 3,04X_2 + 7,08X_3 - 0,012X_1X_2 - 0,031X_1X_3 - 0,006X_2X_3 - 0,064X_1^2 - 0,013X_2^2 - 0,159X_3^2 \quad (1b)$$

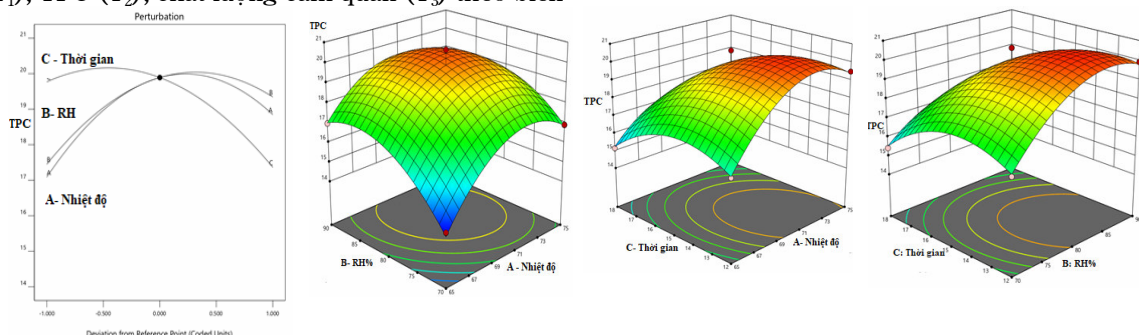
$$Y_2 = 6,53 + 0,34A + 0,27B - 0,52C - 0,15AB + 0,21AC - 0,39BC - 0,57A^2 - 0,51B^2 - 0,84C^2 \quad (2a)$$

$$Y_2 = -180,13 + 3,28X_1 + 1,24X_2 + 2,67X_3 - 0,003X_1X_2 + 0,014X_1X_3 - 0,013X_2X_3 - 0,023X_1^2 - 0,005X_2^2 - 0,093X_3^2 \quad (2b)$$

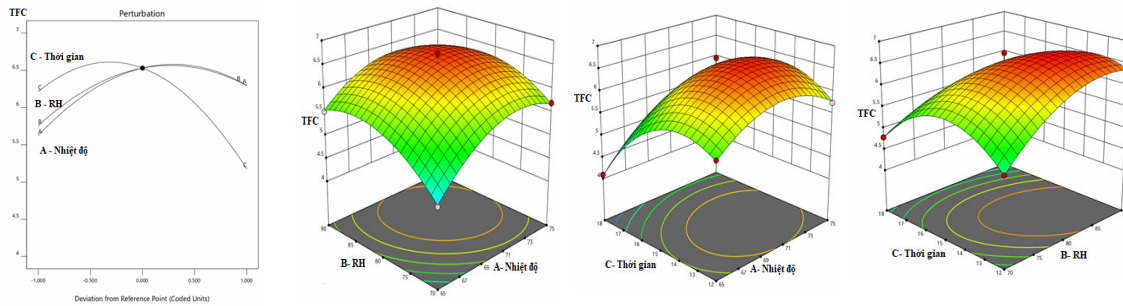
$$Y_3 = 18,89 + 0,64A + 0,81B + 0,78C - 0,38AB - 0,17AC + 0,41BC - 1,08A^2 - 1,83B^2 - 2,28C^2 \quad (3a)$$

$$Y_3 = -424,88 + 6,96X_1 + 3,34X_2 + 7,59X_3 - 0,0076X_1X_2 - 0,0115X_1X_3 + 0,0135X_2X_3 - 0,043X_1^2 - 0,018X_2^2 - 0,254X_3^2 \quad (3b)$$

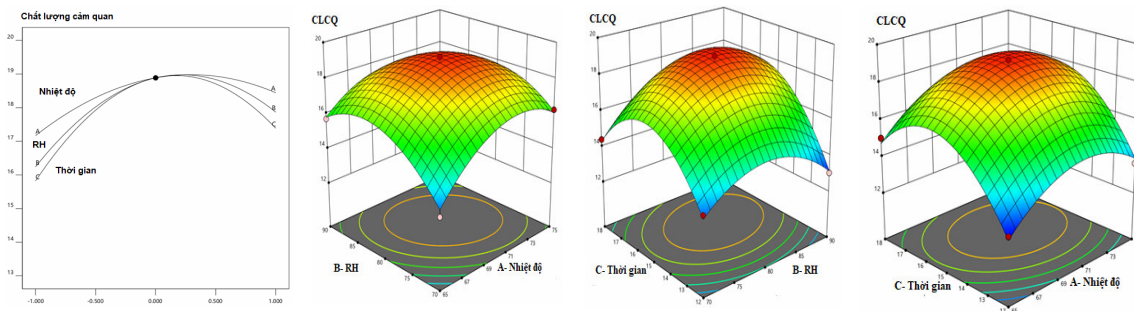
Các đồ thị mô hình 2D và 3D (Hình 1, 2, 3) thể hiện ảnh hưởng của các biến như nhiệt độ, độ ẩm tương đối và gian xử lý nhiệt ẩm đối với TPC, TFC và chất lượng cảm quan.



Hình 1. Biểu diễn 2D và 3D quan hệ giữa các yếu tố thực nghiệm đến hàm mục tiêu Y_1 (TPC)



Hình 2. Biểu diễn 2D và 3D quan hệ giữa các yếu tố thực nghiệm đến hàm mục tiêu Y_2 (TFC)



Hình 3. Biểu diễn 2D và 3D quan hệ giữa các yếu tố thực nghiệm đến hàm mục tiêu Y_3 (Chất lượng cảm quan)

Hình 1, 2, 3 cho thấy: Thời gian xử lý nhiệt ẩm là yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất đến các hàm mục tiêu Y_1 , Y_2 , Y_3 , tiếp theo đến nhiệt độ và độ ẩm tương đối của không khí. Ở khoảng thời gian 12 - 15 ngày, TPC và TFC có xu hướng tăng chậm, sau đó giảm nhanh khi kéo dài thời gian đến 18 ngày; trong khi đó chất lượng cảm quan có xu hướng tăng nhanh từ 12 - 15 ngày, sau đó giảm đều khi kéo dài đến 18 ngày. Ở khoảng nhiệt độ 65 - 70°C, TPC, TFC và chất lượng cảm quan có xu hướng tăng nhanh và giảm chậm khi tăng nhiệt độ lên đến 75°C. Ảnh hưởng của yếu tố độ ẩm tương đối của không khí đến TPC, TFC và chất lượng cảm quan trong miền khảo sát tương tự yếu tố nhiệt độ. Do vậy với mục tiêu của quá trình xử lý nhiệt ẩm tạo hành đen có TPC, TFC, chất lượng cảm quan cao thì cần ưu tiên tăng nhiệt độ và độ ẩm tương đối, đồng thời rút ngắn thời gian so với tâm thực nghiệm (70°C; 80%; 15 ngày).

3.3. Tối ưu hóa quá trình xử lý nhiệt ẩm

Tiến hành giải bài toán tối ưu bằng cách chấp nhận mục tiêu theo thuật toán “hàm mong đợi” được

đưa ra bởi Derringer và Suich (1980) [8] với các điều kiện như ở bảng 7.

Bảng 7. Điều kiện và hệ số quan trọng của các hàm mục tiêu

TT	Các biến và hàm mục tiêu	Điều kiện	Hệ số quan trọng
1	Nhiệt độ	65 - 75°C	4/5
2	Độ ẩm tương đối	70 - 90%	3/5
3	Thời gian	12 - 18 ngày	5/5
5	Hàm lượng phenolic tổng số	Cực đại	5/5
6	Hàm lượng flavonoid tổng số	Cực đại	4/5
7	Chất lượng cảm quan	Cực đại	4/5

Dựa theo mức độ ảnh hưởng của các yếu tố thực nghiệm, lựa chọn hệ số quan trọng của thời gian xử lý nhiệt ẩm (5/5), nhiệt độ (4/5) và độ ẩm tương đối của không khí (3/5). Đối với các hàm mục tiêu thì hệ số quan trọng của hàm lượng phenolic tổng số được ưu tiên (5/5), trong khi hàm lượng flavonoid tổng số và chất lượng cảm quan chọn mức ưu tiên thấp hơn (4/5).

Kết quả tối ưu bằng phần mềm Design-Expert 12.0 như sau: Nhiệt độ 71,31°C, RH 82,08%, thời gian xử lý nhiệt ẩm 14,88 ngày. Khi đó sản phẩm hành đen thu được có hàm lượng phenolic tổng số, flavonoid tổng số và điểm đánh giá cảm qua dự đoán lần lượt là 24,16 mgGAE/g ck; 6,63 mgQE/g ck và 19,01 điểm.

Dựa trên khả năng hoạt động sản xuất thực tế, đã tiến hành điều chỉnh thông số phù hợp trong điều kiện xử lý nhiệt ẩm như sau: Nhiệt độ là 71°C, RH là 82%, thời gian 14,9 ngày (tương ứng với 357 giờ). Thực nghiệm được tiến hành lặp lại 3 lần với điều kiện trên, thu được kết quả ở bảng 8.

Bảng 8 cho thấy, quá trình xử lý nhiệt ẩm thực nghiệm hoàn toàn phù hợp với giá trị dự đoán từ mô hình tối ưu.

Bảng 8. Giá trị dự đoán và thực nghiệm của các đáp ứng trong điều kiện tối ưu

Đáp ứng	Điều kiện xử lý nhiệt ẩm tối ưu			Giá trị lớn nhất	
	Nhiệt độ	RH	Thời gian	Thử nghiệm	Dự đoán
TPC (mg GAE/g)	71°C	82%	14,9 ngày	24,12 ± 0,08	24,16
TFC (mg QE/g)				6,65 ± 0,03	6,63
Chất lượng cảm quan				18,95 ± 0,09	19,01

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số thông số trong quá trình xử lý nhiệt ẩm tới củ hành tím nhằm tạo ra sản phẩm hành đen có chất lượng tốt, tăng cường tối đa hàm lượng các hoạt chất sinh học. Kết quả thu được các thông số của quá trình xử lý nhiệt ẩm tối ưu như sau: Nhiệt độ 71°C, độ ẩm tương đối 82%, thời gian 14,9 ngày. Ở điều kiện này, hành đen thu được có hàm lượng phenolic tổng số, flavonoid tổng số và điểm đánh giá chất lượng cảm quan lần lượt là 24,12 ± 0,08 mgGAE/g ck, 6,65 ± 0,03 mgQE/g ck và 18,95 ± 0,09 điểm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Montazeri EA Amin M, Mashhadizadeh MA, Sheikh AF (2009). Characterization of shallot, an antimicrobial extract of allium ascalonicum. *Pak J Med Sci*, 25(6): 948 - 952.

2. José Manuel Moreno-Rojas, Alicia Moreno-Ortega, José Luis Ordóñez, Rafael Moreno-Rojas, Jesús Pérez-Aparicio & Gema Pereira-Caro (2018). Development and validation of UHPLC-HRMS methodology for the determination of flavonoids, amino acids and organosulfur compounds in black onion, a novel derived product from fresh shallot onions (*Allium cepa* var. aggregatum). *Lwt*, 97: 376 - 383.

3. Herlina Herlina, Triana Lindriati, Sulistyani Sulistyani, Muhammad Yunus & Siswoyo Soekarno (2019). Effect of Duration and Temperature of Fermentation on Black Garlic Properties. *Advance Journal of Food Science and Technology*, 17(5): 86 - 93.

4. Trần Phương Chi, Lê Thế Tâm, Nguyễn Tân Thành, Hoàng Thị Lệ Hằng, Nguyễn Ngọc Tuấn, Trần Thanh Lưu, Trần Đình Thắng (2023). Ảnh hưởng của các phương pháp tiền xử lý đến chất lượng hành đen. *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn*, 1(6): 224 - 232.

5. Trần Phương Chi, Hoàng Thị Lệ Hằng, Trần Đình Thắng (2024). Nghiên cứu ảnh hưởng của tiền xử lý lạnh đông và lên men nội sinh đến chất lượng và thời gian chế biến hành đen bằng phương pháp nhiệt ẩm. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 66(8): 58 - 63.

6. Sang Eun Bae, Seung Yong Cho, Yong Duk Won, Seon Ha Lee & Hyun Jin Park (2014). Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment. *LWT*, 55(1): 397 - 402.

7. L. Fang (2017). Effects of humidity on the quality of black garlic (MS dissertation). *Shandong Agricultural University*, Shandong, China.

8. George Derringer & Ronald Suich (1980). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4): 214 - 219.

9. Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 7806:2007 (ISO 1842:1991) Sản phẩm rau, quả - Xác định độ pH.

10. G. L. Miller (2002). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*, 31(3): 426 - 428.

11. R. McGrath (1972). Protein measurement by ninhydrin determination of amino acids

released by alkaline hydrolysis. *Anal Biochem*, 49(1): 95 - 102.

12. V. L. Singleton, Orthofer, R., Lamuela-Raventos, & R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin - Ciocalteu reagent. *Meth. Enzymol*, 299: 152 - 178.

13. C. C. Chang, M. H. Yang, H. M. Wen & J. C. Chern (2020). Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colometric methods. *Journal of Food and Drug Analysis*. 10(3): 178 - 182.

14. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 3215 - 79 Sản phẩm thực phẩm - phân tích cảm quan - phương pháp cho điểm.

15. X. Zhang, N. Li, X. Lu, P. Liu & X. Qiao (2016). Effects of temperature on the quality of black garlic. *J Sci Food Agric*, 96(7): 2366 - 2372

16. Ya-Ru Yang, Jeong - Yong Cho & Yang - Kyun Park (2012). Isolation and Identification of

Antioxidative Compounds 3,4-Dihydroxybenzoic acid from Black Onion. *Korean Journal of Food Preservation*, 19(2): 229 - 234.

17. F. Li, J. Cao, Q. Liu, X. Hu, X. Liao & Y. Zhang (2020). Acceleration of the Maillard reaction and achievement of product quality by high pressure pretreatment during black garlic processing. *Food Chem*, 318: 126517.

18. A. Moreno-Ortega, G. Pereira-Caro, J. Luis Ordonez, J. Manuel Munoz-Redondo, R. Moreno-Rojas, J. Perez-Aparicio & J. Manuel Moreno-Rojas (2020). Changes in the antioxidant activity and metabolite profile of three onion varieties during the elaboration of 'black onion'. *Food Chem*, 311: 125958.

19. Ji-Sang Kim, Ok - Ju Kang & Oh - Cheon Gweon (2013). Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps. *Journal of Functional Foods*, 5(1): 80 - 86.

OPTIMIZATION OF SOME TECHNOLOGICAL FACTORS IN THE FERMENTATION OF BLACK SHALLOT USING MOIST HEAT METHOD

Tran Phuong Chi¹, Hoang Thi Le Hang², Tran Dinh Thang³

¹Institute of Biotechnology and Environmental Technology, Vinh University

²Fruit and Vegetable Research Institute

³Industrial University of Ho Chi Minh city

Summary

The purpose of this study was to survey and optimize several factors affecting the moist heat treatment during black shallot processing. The experiments were arranged according to the Box - Behnken (BBD) experimental planning model, three corresponding experimental elements survey domains, including treatment temperature (65 - 75°C), treatment time (12 - 18 days) and relative humidity (70 - 90%). The multi - factor experimental goals included total phenolic content (mgGAE/g ck), total flavonoid content (mgQE/g ck), sensory quality (score). Optimization was done using the expected function algorithm with total phenolic content, total flavonoid content, and sensory points, corresponding to important factors 5/5, 4/5, 4/5. The results determined the optimal technology mode for the moist heat treatment to obtain good quality black shallots products, increasing the content of biologically active ingredients as: Treatment temperature 71°C, relative humidity 82%, time 14.9 days. In this condition, the obtained black shallots have total phenolic content, total flavonoid content and sensory quality scores of 24.12 ± 0.08 mg GAE/g ck, 6.65 ± 0.03 mgQE/g ck and 18.95 ± 0.09 points.

Keywords: *Allium ascalonicum*, black shallot, moist heat treatment, optimization, flavonoids, phenolics.

Ngày nhận bài: 8/7/2024

Ngày chuyển phản biện: 26/7/2024

Ngày thông qua phản biện: 5/8/2024

Ngày duyệt đăng: 14/8/2024