

ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT HẤP THỤ CỦA SẢN PHẨM CÁ HỒI ĐÔNG KHÔ

Nguyễn Xuân Duy*, Nguyễn Anh Tuấn

Khoa Công nghệ Thực phẩm, Đại học Nha Trang

Email: duy.ntu.edu@gmail.com*

Ngày gửi bài: 28.11.2012

Ngày chấp nhận: 03.01.2013

TÓM TẮT

Đường đẳng nhiệt hấp thụ của sản phẩm cá hồi đông khô được xác định ở nhiệt độ 20°C, 30°C và 40°C. Số liệu thực nghiệm được kiểm chứng bởi tám mô hình toán học gồm BET, Bradley, GAB, Halsey, Henderson, Kuhn, Mizrahi và Oswin. Trong phạm vi hoạt độ của nước 0,12-0,43, cả tám mô hình đều chỉ ra sự phù hợp khá tốt với số liệu thực nghiệm ($R^2 = 0,9374-1,0000$). Tuy nhiên, khi phạm vi hoạt độ của nước được mở rộng từ 0,12-0,93, chỉ có bốn mô hình là GAB, Kuhn, Halsey và Oswin phù hợp khá tốt với số liệu thực nghiệm. Những mô hình này có thể áp dụng để dự đoán sự hấp thụ ẩm của sản phẩm cá hồi đông khô tại 20°C, 30°C và 40°C, với hệ số tương quan (R^2) của bốn mô hình theo thứ tự là 0,9776-0,9917; 0,9867-0,9991; 0,9821-0,9920 và 0,9464-0,9995. Sai số giữa số liệu thực nghiệm và dự đoán từ các mô hình theo thứ tự là 5,1%; 4,9%; 8,7% và 9,4%. Giá trị của lớp nước đơn phân xác định được ở mức xấp xỉ 5%.

Từ khóa: Cá hồi, đường đẳng nhiệt hấp thụ, đông khô, hàm ẩm cân bằng, hoạt độ nước.

Sorption Isotherm Curve of Freeze Dried Salmon Product

ABSTRACT

Sorption isotherm curve of freeze dried product was investigated at 20 °C, 30 °C, and 40°C. Experimental data obtained were verified by eight mathematical models including BET, Bradley, GAB, Halsey, Henderson, Kuhn, Mizrahi, and Oswin. Eight models agreed well with experimental data ($R^2 = 0.9374-1.0000$) when water activity (A_w) varied from 0.12 to 0.43. However, when A_w is extended ranging from 0.12 to 0.93, only four models named as GAB, Kuhn, Halsey and Oswin still show a good agreement with the experimental data. These models can be used in predicting water absorption of freeze dried salmon product at 20 °C, 30 °C, and 40°C with a correlation coefficient (R^2) ranged from 0.9776-0.9917, 0.9867-0.9991, 0.9821-0.9920 and 0.9464-0.9995, respectively. Errors between experimental and calculated data from the four models were 5.1%, 4.9%, 8.7% and 9.4%, respectively. Water monolayer value is determined at approximately 5%.

Keywords: Equilibrium moisture content, freeze-drying, salmon, sorption isotherm curve, water activity.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Đông khô đã trở thành một quá trình quan trọng trong bảo quản thực phẩm vì chất lượng của sản phẩm tốt hơn so với các phương pháp làm khô truyền thống. Thực phẩm đông khô có nhiều ích lợi so với thực phẩm được làm khô bằng phương pháp thông thường như giữ lại tối đa các đặc tính ban đầu của nguyên liệu tươi, trọng lượng nhẹ, điều kiện bảo quản nhẹ nhàng ở nhiệt độ phòng (Christopher, 1992). Tuy nhiên, bất kể sự thành công của kỹ thuật này, những nghiên cứu sâu hơn về ảnh hưởng của hàm

lượng ẩm cuối cùng lên sự thay đổi chất lượng của sản phẩm trong quá trình bảo quản là cần thiết. Bởi vì thực phẩm đông khô có độ xốp cao cùng với hàm ẩm thấp, điều này gây ra một số vấn đề đến chất lượng sản phẩm trong quá trình bảo quản như sự oxi hóa chất béo, phản ứng sẫm màu... Nhìn chung, sự ổn định về mặt vật lý, hóa học và vi sinh của sản phẩm thực phẩm khô bị ảnh hưởng đáng kể bởi hoạt độ của nước và hàm ẩm cân bằng của nó. Đường đẳng nhiệt hấp thụ, thể hiện mối quan hệ giữa hoạt độ nước và hàm ẩm cân bằng, là một công cụ hữu ích giúp dự đoán được thời hạn bảo quản của

sản phẩm khô cũng như lựa chọn điều kiện bao gói phù hợp (Labuza, 1985).

Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để xác định ảnh hưởng của hàm lượng lớp nước đơn phân đến tốc độ hư hỏng của sản phẩm khô trong quá trình bảo quản (Lea, 1958; Karel và cộng sự, 1964). Sự ổn định cao nhất của thực phẩm đông khô đạt được tại giá trị hàm ẩm của lớp nước đơn phân đã được báo cáo bởi Salwin (1962). Tầm quan trọng của việc xác định giá trị của lớp nước đơn phân đối với các mô hình thực phẩm có trải qua sự oxi hóa chất béo đã được nghiên cứu bởi Maloney và cộng sự (1966), Labuza và cộng sự (1966). Martinez và Labuza (1968) cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của hàm ẩm lên tỷ lệ hư hỏng của sản phẩm cá hồi đông khô tại hàm ẩm trên và dưới giá trị của lớp nước đơn phân. Kết quả đã chỉ ra rằng tỷ lệ hư hỏng của sản phẩm là một hàm đối với hàm ẩm.

Sản phẩm cá hồi đông khô là một sản phẩm mới từ cá hồi Alaska (USA) đã được phát triển bởi nhóm Charles và cộng sự (2010). Alexandra và cộng sự (2012) đã tiến hành phân tích thành phần dinh dưỡng của sản phẩm này cho thấy sản phẩm có hàm lượng cao các axit béo không no có nhiều nối đôi, đặc biệt là EPA (eicosapentanoenic acid) và DHA (docosahexanoenic acid) và sản phẩm có cấu trúc xốp và giòn. Tất cả những điều này có thể ảnh hưởng đến sự ổn định chất lượng của sản phẩm trong quá trình bảo quản. Vì vậy, nghiên cứu sự ổn định của sản phẩm cá hồi đông khô trong quá trình bảo quản là cần thiết. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này là xây dựng đường đẳng nhiệt hấp thụ cho sản phẩm cá hồi đông khô trong phạm vi 20°C-40°C. Nghiên cứu này sẽ cung cấp những dữ liệu quan trọng về đường đẳng nhiệt hấp thụ của sản phẩm cá hồi đông khô cũng như xác định được giá trị của hàm lượng lớp nước đơn phân, tạo tiền đề cho những nghiên cứu sâu hơn.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Chuẩn bị mẫu cá hồi đông khô

Cá hồi (*Oncorhynchus gorbuscha*) nguyên con được mua từ một công ty Chế biến hải sản ở Kodiak, Alaska, USA. 20 con cá hồi (trọng lượng

2.250 ± 230 g/con) được phi lê bằng tay, da được loại bỏ để thu được 40 miếng phi lê. Các miếng phi lê này nhanh chóng được cấp đông ở -40°C và được bao gói trong túi PA (polyamide) hút chân không. Sau đó bảo quản đông ở -30°C cho đến khi được xử lý tiếp theo. Trước khi đông khô, các miếng phi lê được rã đông một phần ở trong phòng lạnh nhiệt độ dưới 5°C trong khoảng 1 giờ trước khi được cắt thành các miếng cá nhỏ cỡ $5 \times 5 \times 5$ (± 1) mm sử dụng dao phi lê. Quá trình đông khô được thực hiện trong thiết bị đông khô Virtis Freeze Drier (52 ES, USA) theo phương pháp đã được phát triển bởi Charles và cộng sự (2010). Tóm tắt quá trình đông khô: Các miếng cá được làm đông ở nhiệt độ -30°C/0,5 giờ và -40°C/1 giờ trước khi được làm khô. Quá trình làm khô được thực hiện trong hai giai đoạn. Giai đoạn đầu ở nhiệt độ -40°C/2 giờ, -30°C/2 giờ, -20°C/1,5 giờ, -10°C/1 giờ và 0°C/0,5 giờ, tổng thời gian là 7 giờ. Giai đoạn làm khô sau được thực hiện ở 25°C/0,5 giờ. Áp suất trong giai đoạn làm đông được thực hiện ở áp suất khí quyển, trong khi áp suất trong giai đoạn làm khô được duy trì ổn định ở 40mmHg.

2.2. Xác định đường đẳng nhiệt hấp thụ

Khoảng 5g mẫu cá hồi đông khô được đặt trong các bình tam giác 1.000 ml chứa dung dịch các muối bão hòa có hoạt độ của nước dao động từ 0,10 đến 0,90. Các muối sử dụng gồm LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, NaBr, NaNO₂, NaCl, KCl, và CuSO₄. Thực nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ 20°C, 30°C, and 40°C sử dụng các tủ ổn nhiệt (VWR 1545, Cornelius, OR, USA). Mỗi thí nghiệm được lặp lại ba lần, kết quả được báo cáo là giá trị trung bình.

2.3. Xác định hàm lượng ẩm và hoạt độ nước

Hàm lượng ẩm được xác định trong ba lần lặp lại theo phương pháp được mô tả trong AOAC 952.09. Hoạt độ của nước được xác định lặp lại trong ba lần, sử dụng thiết bị đo hoạt độ AquaLab Series 3 TE (Decagon Devices, Inc., Pullman, Washington, USA).

Bảng 1. Mô hình toán học thể hiện mối quan hệ giữa hoạt độ nước và hàm ẩm cân bằng

Tên mô hình	Công thức	Hằng số	Tác giả
BET	$m = \frac{m_m C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]}$	$m_m = \frac{1}{\alpha + \beta}; C = \frac{\alpha + \beta}{\beta}$	Brunauer et al., 1938; Van den Berg & Bruin 1981)
Bradley	$a_w = e^{-K_2 K_1^m}$	$K_1 = e^{\frac{1}{\alpha}}; K_2 = K_1^{-\beta}$	Bradley 1936; Chirife & Iglesias 1978
GAB	$m = \frac{m_m C K a_w}{(1 - K a_w)[1 + (C - 1)K a_w]}$	$m_m = \sqrt{-\frac{1}{4\alpha\gamma - \beta^2}}$ $C = \frac{1}{m_m \gamma K}; K = -\frac{\beta - \frac{1}{m_m}}{2\gamma}$	Van den Berg & Bruin 1981; Roos 1993
Simpl & Halsey	$a_w = e^{-\frac{a''}{m}}$	$r = -\frac{1}{\alpha}; a'' = e^{\beta r}$	Halsey 1948; Iglesias & Chirife 1976
Henderson	$a_w = 1 - e^{-km^n}$	$n = \frac{1}{\alpha}; k = e^{-\beta n}$	Henderson 1952; Chirife & Iglesias 1978
Kühn	$m = -\frac{k_r}{\ln a_w} - B'$	$k_r = -\alpha; B' = -\beta$	Kühn 1964; Chirife & Iglesias 1978
Mizrahi	$a_w = \frac{r_1 + m}{r_2 + m}$	$r_1 = -\beta; r_2 = \alpha$	Mizrahi et al., 1970
Oswin	$m = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^n$	$A = e^{\beta}; n = \alpha$	Oswin 1946; Chirife & Iglesias 1978

* Ghi chú: m: hàm ẩm cân bằng; m_m: hàm ẩm lớp nước đơn phân; a_w: hoạt độ nước; α, β, γ: hệ số thực nghiệm.

2.4. Kiến thức chung về các mô hình toán học

Những mô hình toán học được sử dụng trong nghiên cứu này như được trình bày trong Bảng 1. Sự phù hợp giữa mô hình lý thuyết và thực nghiệm được đánh giá thông qua hệ số sai số theo công thức như sau:

$$\% R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{M_i - M_i^*}{M_i} \right)^2}{N}} \times 100$$

Trong đó:

N là số điểm thực nghiệm

M_i: hàm ẩm tính toán từ thực nghiệm

M_i^{*}: hàm ẩm tính toán từ mô hình

R: sai số

2.5. Xử lý số liệu thống kê

Số liệu thực nghiệm được xử lý bằng phần mềm Excel (Microsoft Office 2007, USA). Kết quả báo cáo là giá trị trung bình.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

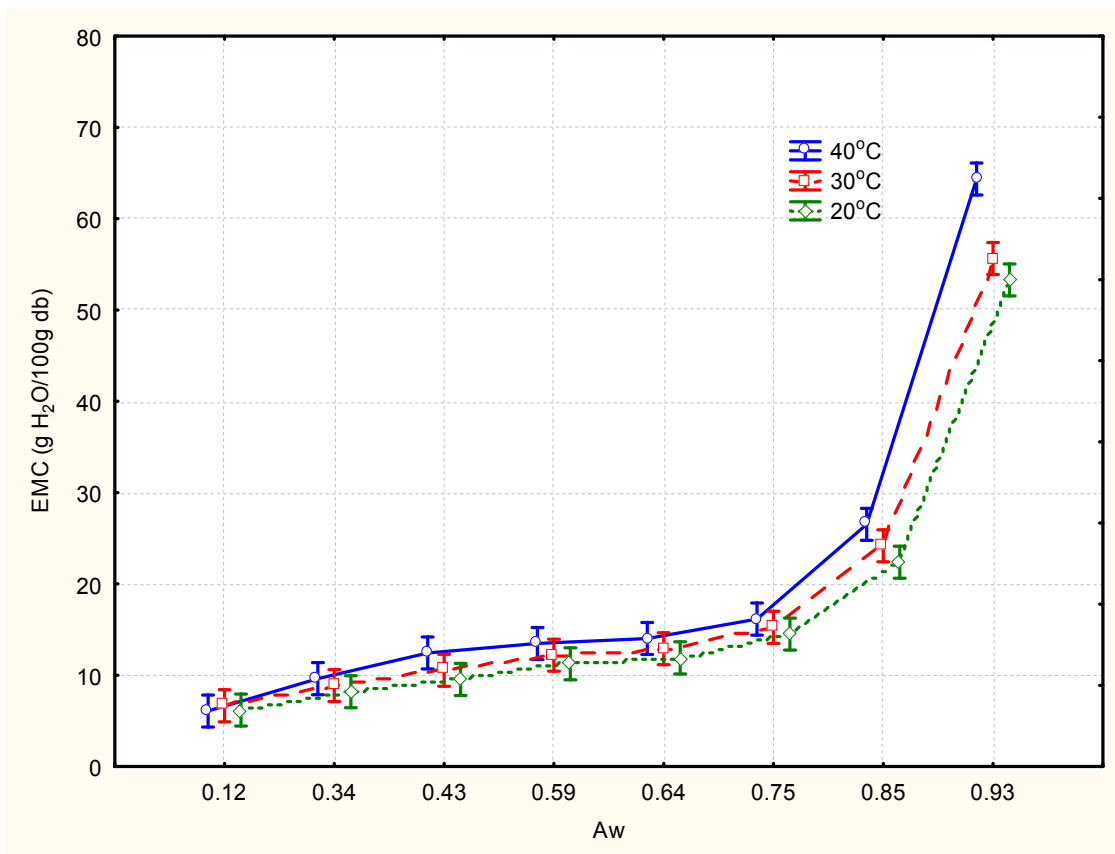
Đường đẳng nhiệt hấp thụ của sản phẩm cá hồi đông khô tại 20°C, 30°C và 40°C được trình bày trong Hình 1 và sự phù hợp giữa số liệu thực nghiệm với các mô hình được chỉ ra trong bảng 2. Trong phạm vi hoạt độ của nước từ 0,12 đến 0,43 thì hầu hết tám mô hình như được chỉ ra trong Bảng 1 đều phù hợp khá tốt. Hệ số tương quan (R²) dao động từ 0,9374 (BET ở 20°C) đến 1,0000 (GAB ở 20°C, 30°C và 40°C). Tuy nhiên, khi phạm vi hoạt độ của nước được mở rộng từ 0,12 đến

Đường đẳng nhiệt hấp thụ của sản phẩm cá hồi đông khô

0,93 thì sự phù hợp của các mô hình với số liệu thực nghiệm có sự khác nhau đáng kể. Chỉ có bốn mô hình vẫn thể hiện sự phù hợp khá tốt so với dữ liệu thực nghiệm, đó là GAB [$R^2 = 0,9817$ (20°C), $R^2 = 0,9917$ (30°C) và $R^2 = 0,9776$ (40°C)]; Kuhn [$R^2 = 0,9867$ (20°C), $R^2 = 0,9959$ (30°C) và $R^2 = 0,9991$ (40°C)]; Halsey [$R^2 = 0,9836$ (20°C), $R^2 = 0,9821$ (30°C) và $R^2 = 0,9920$ (40°C)] và Oswin [$R^2 = 0,9690$ (20°C), $R^2 = 0,9464$ (30°C) và $R^2 = 0,9638$ (40°C)]. Trong khi đó, bốn mô hình còn lại chỉ ra sự phù hợp kém hơn, cụ thể là BET ($R^2 = 0,4469$ - $0,4839$); Bradley ($R^2 = 0,8501$ - $0,8844$); Henderson ($R^2 = 0,8430$ - $0,9062$) và Mizrahi ($R^2 = 0,5274$ - $0,7224$). Để khẳng định lại sự phù hợp của bốn mô hình GAB, Kuhn, Halsey và Oswin so với dữ liệu thực nghiệm trong phạm vi hoạt độ của nước 0,12 đến 0,93, chúng tôi đã

tiến hành thực nghiệm tại 32 điểm thực nghiệm ($N = 8 \times 4$, ở 30°C). Kết quả xác định được sai số giữa dữ liệu thực nghiệm và dữ liệu tính toán từ các mô hình lần lượt là GAB (5,1%), Kuhn (4,9%), Halsey (8,7%) và Oswin (9,4%). Kết quả này một lần nữa khẳng định thêm sự phù hợp của bốn mô hình trên là khá tốt so với số liệu thực nghiệm.

Martinez và Labuza (1968) đã báo cáo rằng giá trị của lớp nước đơn phân của sản phẩm cá hồi đông khô xấp xỉ 5% tại hoạt độ nước 0,19. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy, các giá trị của lớp nước đơn phân theo mô hình BET và GAB có giá trị rất gần với kết quả trên. Giá trị của lớp nước đơn phân theo mô hình BET và GAB tính toán được tương ứng là 4,87-4,99 đến 4,8321-4,8892.



Hình 1. Đường đẳng nhiệt hấp thụ của sản phẩm cá hồi đông khô tại 20°C, 30°C và 40°C
(EMC: Hàm ẩm cân bằng, db: Phần chất khô, A_w : Hoạt độ của nước)

Bảng 2. Sự phù hợp giữa số liệu thực nghiệm với các mô hình

Mô hình	Hoạt độ của nước	Các hệ số trong mô hình									Hệ số tương quan (R^2)		
		20°C			30°C			40°C			20°C	30°C	40°C
		m	C	K	m	C	K	m	C	K			
BET	0,12 ÷ 0,43	4,99	1,1310		4,91	1,2083		4,87	31,12		0,9374	0,9729	0,9983
	0,12 ÷ 0,93	1,85	1,0012		1,84	1,0007		4,96	-32,63		0,4492	0,4469	0,4839
Bradley	0,12 ÷ 0,43	K_1	K_2		K_1	K_2		K_1	K_2		0,9903	0,9993	0,9862
	0,12 ÷ 0,93	0,9349	1,4290		0,9472	1,1825		0,9488	1,2600		0,8844	0,8630	0,8501
GAB	0,12 ÷ 0,43	m	C		m	C		m	C		1,0000	1,0000	1,0000
	0,12 ÷ 0,93	4,8879	-237,63	0,0004	4,8321	-203,44	0,0002	4,8892	-22,27	0,0005	0,9817	0,9917	0,9776
Henderson	0,12 ÷ 0,43	n	k		n	k		n	k		0,9901	0,9981	0,9898
	0,12 ÷ 0,93	2,13	0,0054		3,04	0,0008		2,06	0,0056		0,9062	0,8430	0,8785
Halsey	0,12 ÷ 0,43	r	a"		r	a"		r	a"		0,9995	0,9999	0,9964
	0,12 ÷ 0,93	1,69	32,20		2,34	127,01		1,50	23,71		0,9836	0,9821	0,9920
Kühn	0,12 ÷ 0,43	k_r	B'		k_r	B'		k_r	B'		0,9991	0,9952	0,9978
	0,12 ÷ 0,93	4,39	-3,27		3,28	-4,51		5,63	-2,51		0,9867	0,9959	0,9991
Mizrahi	0,12 ÷ 0,43	r_1	r_2		r_1	r_2		r_1	r_2		0,9980	0,9581	0,9726
	0,12 ÷ 0,93	0,0185	-3,7532		-5,6430	-2,0296		-4,4869	1,6737		0,7224	0,5274	0,7147
Oswin	0,12 ÷ 0,43	A	n		A	n		A	n		0,9954	0,9995	0,9927
	0,12 ÷ 0,93	9,73	0,3752		9,26	0,27		10,42	0,40		0,9690	0,9464	0,9638

IV. KẾT LUẬN

Có thể sử dụng bốn mô hình là GAB, Kühn, Halsey và Oswin để dự đoán đường đẳng nhiệt hấp thụ hoặc hàm ẩm cân bằng của sản phẩm cá hồi đông khô bảo quản ở nhiệt độ 20 °C, 30 °C và 40 °C. Sai số của các mô hình này so với số liệu thực nghiệm tại 30°C tương ứng là GAB (5,1%), Kühn (4,9%), Halsey (8,7%) và Oswin (9,4). Giá trị hàm lượng lớp nước đơn phân tính toán được theo mô hình BET và GAB khá giống nhau ở mức xấp xỉ 5%.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện tại Trung tâm Công nghiệp Thủy sản, Đại học Alaska Fairbank, Hoa Kỳ. Tác giả gửi lời cảm ơn đến GS Charles và GS Alexandra vì đã cố vấn về chuyên môn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Alexandra C.M. Oliveira, Duy Xuan Nguyen, Peter J. Bechtel, Kristy Long, Quentin Fong and Charles A. Crapo (2010). Nutritional profile of freeze dried salmon cubes produced from three Pacific salmon species harvested in Alaska. Presented at the Institute of Fisheries Technologists. July 17-21, 2010, Chicago, IL, USA.
- Charles Crapo, Alexandra C.M. Oliveira, Duy Nguyen, Peter J. Bechtel, and Quentin Fong (2010). Development of a method to produce freeze-dried cubes from 3 Pacific salmon species. *Journal of Food Science*, Vol. 75 (5): E:269-275.
- Christopher G.J. Baker (1992). *Industrial Drying of Foods*. Chapman & Hall, 19-21.
- Chirife J., Iglesias H. (1978). Equations for fitting water sorption iso-therms of foods: Part 1-a review. *Int J Food Sci Tech.*, 13(3): 159-174.
- Helrich K, editor (1990). *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 5th ed. Arlington, Va.: AOAC Inc.
- Karel M., and Nickerson J. T. R. (1964). Effects of relative humidity, air, and vacuum on browning of dehydrated orange juice. *Food Technol.* 18, 104.
- Labuza T. P., Kaanane A. and Chen J. Y (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science*, 50: 385-391.
- Labuza T. P., Maloney J. F., and Karel M. (1966). Autoxidation of methyl linoleate in freeze-dried model systems. Effect of water on cobalt-catalyzed oxidation. *J. Food Sci.*, 31: 885.
- Lea C. H. (1958). Chemical changes in the preparation and storage of dehydrated foods. In "Fundamental Aspects of the Dehydration of Foodstuffs", p. 178. Soc. Chem. Ind. (London).
- Martinez F. and Labuza T. P. (1968). Rate of Determination of Freeze-Dried Salmon as a Function of Relative Humidity. *Journal of Food Science*, 33: 241-247.
- Malonay J. F., Labuza T. P., Wallace D. H. and Karel M. (1966). Autoxidation of methyl linoleate in freeze-dried model systems. Effect of water on the autocatalyzed oxidation. *J. Food Sci.*, 31: 878.
- Oswin C.R. (1946). The kinetics of package life. III. Isotherm. *J Soc Chem Ind*, 65(12): 419-421.
- Salwin H. (1962). The role of moisture content in deteriorative reactions of dehydrated foods. In "Freeze-Drying of Foods", ed, Fisher, F. R. Natl. Acad. Sci-Natl. Research Council., Washington, D.C.