CHUYỂN HÓA CHẤT THẢI VỎ THANH LONG RUỘT ĐỎ THÀNH CÁC HỢP CHẤT GIÁ TRỊ THEO ĐỊNH HƯỚNG KINH TẾ TUẦN HOÀN

● HUỲNH ĐẶNG HÀ UYÊN - MANG THỊ XUÂN TRÚC - ĐẶNG THỊ ANH THƯ - TRẦN HOÀN PHƯỚC - NGUYỄN HẢI ĐĂNG - LÊ THỊ KIM KHÁNH - ĐÀM GIA PHÚ - NGUYỄN THỊ HẢO - LÊ THỊ NGỌC HƠN - ĐINH THỊ THỦY - ĐẶNG BẢO TRUNG - TRẦN PHƯỚC NHẬT UYÊN

TÓM TẮT:

Nghiên cứu nhằm phát triển quy trình chuyển hóa hoàn toàn vỏ thanh long ruột đỏ - một chất thải của quá trình chế biến trái cây, thành các phụ gia hữu dụng trong công nghiệp thực phẩm. Quá trình này bao gồm sự khảo sát các quá trình trích lần lượt betalains - chất tạo màu tự nhiên và pectin - phụ gia làm dày làm đặc. Khảo sát bước trích betalains bằng ethanol 95 % được thực hiện ở các điều kiện trích khác nhau như tỷ lệ vỏ - dung môi, thời gian trích và nhiệt độ trích. Betalains thu được với hàm lượng cao nhất là 2,09 ± 0,03 mg/g vỏ khô ở tỷ lệ khối lượng của vỏ - dung môi là 5:5, nhiệt độ trích là 45^{o}C trong thời gian 1 giờ. Tiếp theo, bã rắn của quá trình trích betalains được tận dụng lại để trích pectin. Các yếu tố như tỷ lệ rắn - lỏng, thời gian trích và nồng độ citric acid được khảo sát để tìm điều kiện trích phù hợp. Theo đó, khi tăng nồng độ citric acid từ 0.1 tới 1M, pectin thu được có hiệu suất tăng từ 22 tới 58% và mật độ ester hóa giảm từ 58 xuống 28%.

Từ khóa: betalains, pectin, vỏ thanh long ruột đỏ, trích betalains, trích pectin.

1. Đặt vấn đề

Thanh long (*Hylocereus polyrhizus*) là một loại trái cây được trồng phổ biến ở các nước cận nhiệt đới và nhiệt đới. Nhu cầu về trái thanh long ngày càng tăng ở hầu hết các thị trường trái cây trên thế giới. Trong những năm qua, thanh long luôn được xếp vào nhóm mặt hàng trái cây xuất khẩu chủ lực và nhóm sản phẩm xuất khẩu của Việt Nam. Ngoài thanh long quả tươi, hiện nay, Việt Nam còn chế biến được các sản phẩm như thanh long sấy khô, sấy dẻo, nước ép si rô, snack, rượu vang, kem,... Vỏ quả thanh long có chứa một lượng đáng kể các chất polysaccharide nhầy là pectin, được coi là nguồn tiềm năng sản xuất pectin [1]. Bên cạnh đó, còn chứa một lượng chất màu betalains đóng vai trò chất tạo màu đỏ tím trong vỏ quả [1].

Betalain được xem là chất màu tự nhiên nhất được sử dụng trong thực phẩm [2]. Việc sử dụng thuốc nhuộm tự nhiên trong thực phẩm hiện nay được đề cao để thay thế cho thuốc nhuộm nhân

tạo được cho là có hại cho sức khỏe [3]. Bên cạnh đó, Betalains thể hiện các đặc tính giúp tăng cường sức khỏe, chủ yếu là chống oxy hóa, kháng khuẩn và có tác dụng tích cực chống lại các gốc tự do, nên có thể ngăn ngừa sự khởi phát của bệnh ung thư [4]. Việc trích betalain là bước đầu tiên chuỗi nghiên cứu về chúng. Để trích betalain, các phương pháp truyền thống sử dụng dung môi có hoặc không có xử lý nhiệt như maceration, hydrodistillation và Soxhlet [4]. Bên cạnh đó, các phương pháp khác cũng được tiếp cận để trích betalains dùng các công nghệ hiện đại với mức tiêu thụ năng lượng thấp như siêu âm, vi sóng, chất lỏng siêu tới hạn, xung điện trường và trích lỏng - lỏng cao áp [5]. Các phương pháp truyền thống thường được sử dụng nhiều nhất trong việc chiết xuất betalain, vì chúng là những phương pháp đơn giản và không đòi hỏi thiết bị phức tạp. Tuy nhiên, thời gian chiết xuất rất lâu, với năng suất thấp và sử dụng nhiệt độ cao có thể làm phân hủy betalain [6]. Đó là lý do tại sao các quy trình trích betalains đều hướng tới cải tiến theo hướng tối ưu nhiệt độ và thời gian trích, kết hợp một số các kỹ thuật để khắc phục các nhược điểm chính của chúng.

Pectin được sử dụng trong một số thực phẩm như chất tạo gel, chất ổn định, chất tạo kết cấu, chất làm đặc, chất kết dính và chất nhũ hóa. Tính đa chức năng của nó là kết quả của các cấu trúc khác nhau của phân tử pectic [7]. Dư lượng galactoronic acid trong pectin thường bị este hóa một phần bởi nhóm methyl (đặc trưng bởi chỉ số DE). Mức độ methyl bị ester hóa (DE) phân loại pectin thành 2 loại chính, có thể ảnh hưởng đến chức năng của chúng: pectin DE cao (DE > 50%) và pectin DE thấp [8]. Trích pectin thường được thực hiện bằng cách sử dụng dung môi hóa học, trong đó các điều kiện trích như nhiệt độ, thời gian, pH và loại dung môi trích, ảnh hưởng đến hiệu suất và chất lượng của pectin [9-11].

Ở quy mô công nghiệp, việc trích pectin thường được thực hiện bằng quá trình axit hóa trong các điều kiện sau: pH 1,3 - 3 nhiệt độ 60 - 100^{o}C và thời gian từ 20 - 360 phút [12]. Tuy nhiên, thời gian gia nhiệt lâu có thể xảy ra, dẫn đến những thay đổi ảnh hưởng đến chất lượng của pectin như các đặc tính hóa lý và chức năng của nó [12]. Nhiều kỹ thuật đã được phát triển để làm giảm sự suy giảm nhiệt này, ví dụ vi sóng, siêu âm và trường điện từ tần số siêu cao [13]. Pectin chiết xuất từ vỏ thanh long có nhiều mức độ ester hóa tùy thuộc vào nguyên liệu và điều kiện chế biến, trong đó giá trị DE có thể cao đến trên 90%, hoặc thấp dưới 10%. Giá trị pH của môi trường trích có tác động mạnh đến DE, trong khi ảnh hưởng của thời gian trích và tỷ lệ dung môi và nguyên liệu đối với sự kết tủa pectin là không đáng kể [1]. Pectin trích từ vỏ thanh long đã được báo cáo là có các đặc tính kết cấu tương tự với pectin từ vỏ táo và cam quýt, là những nguồn phổ biến của pectin thương mại [14]. Nó cũng có khả năng giữ dầu và nước tương tự với pectin từ cam quýt [1].

Thanh long ruột đỏ có tiềm năng là một loại cây ăn trái mang lại lợi nhuận cao mà vỏ của nó đóng góp 22 - 44% trọng lượng trái và thường được xử lý như chất thải trong quá trình chế biến, đặc biệt là trong các ngành sản xuất nước giải khát hay thực phẩm sấy. Việc chất thải từ vỏ thanh long ruột đỏ là nguồn giàu betalains - một chất màu tự nhiên và pectin - một loại phụ gia thực phẩm thường được sử dụng, hứa hẹn tạo ra các sản phẩm giá trị gia tăng cho ngành công nghiệp thực phẩm trong tương lai. Tuy nhiên, cho đến nay, chưa có nghiên cứu nào đưa ra quy trình trích lần lượt cả betalains và pectin từ vỏ thanh long ruột đỏ theo định hướng giảm thiểu tối đa chất thải và sử dụng các kỹ thuật sản xuất bền vững. Theo đó, mục tiêu của nghiên cứu đề ra một quy trình trích betalains và pectin lần lượt từ vỏ thanh long ruột đỏ, với nguồn vỏ được thu trực tiếp từ các nhà máy chế biến trái cây địa phương.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Vỏ thanh long ruột đỏ được thu từ phần thải bỏ của dây chuyền sấy thanh long ruột đỏ của Công ty Cổ phần Thực phẩm HG, Thủ Thừa, Long An.

Pectin thương mại là Pectin classic CS 502 Corporate Group Herbstreith and Fox.

Các hóa chất ethanol 95%, citric acid, Na_2HPO_3, NaH_2PO_3, HCl và NaCl có xuất xứ Trung Quốc, với độ tinh khiết 99,5%.

2.2. Quy trình trích lần lượt betalains và pectin từ vỏ thanh long ruột đỏ

Vỏ quả thanh long được sơ chế bằng cách rửa sạch và loại bỏ các phần màu xanh, sau đó cắt thành miếng vuông 1 - 2 cm. Ngâm vỏ trong nước đun sôi trong vòng 3 phút, vớt ra và làm lạnh ngay bằng nước đá. Tiến hành trích ngay sau khi sơ chế. Cân vỏ thanh long sau sơ chế bỏ vào máy xay thực phẩm, thêm vào dung dịch ethanol 95% với tỷ lệ khảo sát, xay nhuyễn. Tiếp theo, ngâm hỗn hợp trong khoảng thời gian khảo sát. Hỗn hợp sau đó được đem lọc chân không. Phần dưới lọc được cô quay ở 50°C, thu được dịch màu betalains. Bảo quản dịch trích ở -4°C cho các thí nghiệm tiếp theo. Phần trên lọc được sấy khô trong tủ sấy ở 60°C qua đêm cho đến khi trọng lượng không đổi. Tiếp theo, lấy 10g mẫu khô tiếp tục khảo sát bằng cách acid hóa bằng acid citric ở nhiệt độ 80°C trong vòng 2 giờ. Huyền phù sau đó đem đi lọc bằng vải thưa để tách các chất cặn bã. Dịch trích sau đó được đông tụ bằng một lượng ethanol 95% gấp 2 lần ở 4°C trong vòng 30 phút, sau đó đem lọc qua lớp vải và rửa 2 lần bằng ethanol 70%. Pectin được làm khô trong tủ ở 60°C cho đến khi khối lượng không đổi. Tất cả ethanol đều được thu hồi để tái sử dụng.

Khảo sát trích betalains bằng cách thay đổi lần lượt các điều kiện sau: Tỷ lệ của nguyên liệu/ dung môi lần lượt là 5:5, 6:4, và 7:3; Nhiệt độ trích khảo sát lần lượt là nhiệt độ phòng và 45°C; Thời gian trích lần lượt là: 1giờ, 3 giờ, và 6 giờ.

Khảo sát trích pectin bằng cách thay đổi lần lượt các điều kiện sau: Thời gian acid hóa ở 30, 60 và 120 phút; Tỷ lệ rắn/lỏng là 1:20; 1:30 và 1:40 (g/mL); Thay đổi nồng độ dung dịch acid citric 0,1 M; 0,3 M; 0,5 M và 1 M.

2.3. Xác định đặc tính của betalains

Xác định hàm lượng betalains: Phương pháp quang phổ UV-Vis (Spectrophotometer UV-2502) được sử dụng để xác định hàm lượng betalains [15]. Mẫu dịch trích được pha loãng trong dung dịch đệm 0,1M acid citric (30 mL) và 0,2M natri phosphate (70mL) (pH 6,5). Tất cả mẫu thí nghiệm được đo độ hấp thu bằng máy đo quang phổ ở bước sóng 537 nm. Hàm lượng betacyanin trong dịch trích được tính toán dụng công thức:

$$BC = \frac{A_{537nm} \times DF \times MW}{\varepsilon \times l} \times 1000$$

Trong đó: A_{537nm} = độ hấp thụ của dung dịch ở bước sóng 537nm, DF = hệ số pha loãng, MW = khối lượng phân tử của betacyanin (550 g mol^{-1}), ε = độ hấp thụ mol của betacyanin (60 000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$), l = chiều dài của cuvet.

Đánh giá màu sắc của dịch trích betalains

Màu sắc của dịch trích betalains được đo bằng máy đo màu CM-3700A thu được các tham số đo màu Cielab L, a*, b*,

và $h_{ab} = arctan\ (b^*/a^*) = 31{,}79$;

$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ [16]

Trong đó h^o (heu) góc độ để xác định tông màu (0^o hoặc 360^o là tông màu đỏ; 90^o là tông màu vàng; 180^o là tông màu xanh lá; 270^o là tông màu xanh lam); C (Chroma): độ bão hòa của màu (đậm hoặc nhạt); L (Lightness): độ sáng hay tối của màu; a: trị số của tông màu đỏ; b: trị số của tông màu vàng.

Hàm lượng polyphenol tổng

Thuốc thử Folin-Ciocauteu (F-O) được sử dụng để xác định hàm lượng phenol tổng (theo TCVN 9745-1:2013) [17]. Lấy 0,3 mL dịch chiết phân cực thêm vào 1,5 mL thuốc thử Folin-Ciocalteu, được pha loãng 10 lần trong nước cất và 1,2 ml natri cacbonat 7,5% (w/v). Dung dịch hỗn hợp được xoáy, phủ parafilm và để trong 30 phút. Tổng hàm lượng phenol được xác định bằng cách sử dụng máy quang phổ ở bước sóng 765 nm. Đường chuẩn được chuẩn bị bằng cách sử dụng các dung dịch GA. Tổng hàm lượng phenol được biểu thị bằng đương lượng GA (mg GA/100 g trọng lượng tươi).

Hoạt tính kháng oxy hóa

Xác định hoạt độ chống oxy hóa bằng phản

ứng với 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl ở Viện Nghiên cứu Công nghệ sinh học và môi trường của Trường Đại học Nông Lâm Thành phố Hồ Chí Minh (theo TCVN 11939:2017) [18]. Mẫu được phản ứng với dung dịch DPPH trong metanol-nước trong 4h ở 35°C đựng trong bình đặt trên giá của máy lắc vòng và đo độ hấp thụ tại bước sóng 517 nm. Một thí nghiệm của đối chứng, Axit ascorbic, phản ứng với dung dịch DPPH cũng được thực hiện. Mối tương quan giữa nồng độ mẫu và khả năng chống oxy hóa được thiết lập, từ đó xác định giá trị IC_{50} (là nồng độ mà 50% gốc tự do bị bắt giữ). Giá trị IC_{50} càng thấp, hoạt tính chống oxy hóa càng cao.

2.4. Xác định đặc tính của pectin

Hiệu suất Pectin: Bột pectin khô thu được đem đi cân để đánh giá hiệu suất. Hiệu suất theo khối lượng của pectin được tính theo công thức sau:

$$Y_p\% = \frac{M_p}{M_v} \times 100\%$$

Trong đó: Y_p là hiệu suất trích pectin dựa trên khối lượng bã rắn ban đầu, M_v là khối lượng vỏ, M_p là khối lượng pectin.

Mật độ ester hóa (DE) của pectin: Lấy 0,50 g pectin, thêm 2 ml ethanol và phân tán trong 100 ml nước cất trong 2 giờ ở 40°C. Dung dịch thu được chuẩn độ bằng NaOH 0,1M đến thể tích V1 để xác định số lượng nhóm acid cacboxylic tự do. Tiếp theo dung dịch trung hòa được thêm 20 ml NaOH 0,5 M, khuấy trong vòng 2 giờ ở nhiệt độ phòng để thủy phân thêm các nhóm ester. Thêm 20 mL HCl 0,5 M để trung hòa lượng NaOH còn lại và lượng dư HCl được chuẩn độ tiếp bằng NaOH 0,1 M đến thể tích V2 (sử dụng phenolphtalein làm chỉ thị). DE được tính bằng công thức sau [19]:

$$DE\,(\%) = \frac{V_2 \,.\, 100}{V_1 + V_2}$$

Cấu trúc của pectin bằng phổ FT-IR: Các mẫu được đựng trong bình tráng thủy tinh có chứa silica gel khan trước khi phân tích FT-IR. Phổ FT-IR được ghi lại bằng cách sử dụng phụ kiện ATR đa năng trên một máy quang phổ FT-IR Perkin Elmer Spectrum 100 ở chế độ hấp thụ từ 4.000 đến 400 cm^{-1}.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Quy trình trích lần lượt betalains và pectin từ vỏ thanh long

3.1.1. Khảo sát quy trình trích betalains

Trong các nghiên cứu trước đây về việc trích betalains, các yếu tố như loại dung môi, thời gian trích, nhiệt độ trích và tỷ lệ rắn lỏng,... có ảnh hưởng đến hiệu suất trích [4,20]. Do bản chất ưa nước của betalain, các phương pháp được phát triển để trích chúng từ các nguồn tự nhiên khác nhau là dùng hỗn hợp metanol/nước, ethanol/nước với các tỷ lệ khác nhau, và etyl axetat. Các dung dịch ethanol đã cung cấp năng suất trích betalain cao hơn từ vỏ cây *Salicornia fruticosa*, ruột trái thanh long ruột đỏ (*Hylocereus polyrhizus*), rễ củ cải đỏ (*Beta vulgaris* L.) và vỏ rễ củ cải đường [20]. Theo đó, chất màu tự nhiên betalains được trích bằng dung dịch ethanol 95% trong nghiên cứu này.

Nhiệt độ trích thông thường được đề xuất khảo sát là 20 - 50°C [20]. Thời gian trích lâu sẽ tăng năng suất của quá trình. Khi nhiệt độ trên 60°C được sử dụng, giảm hàm lượng betalain bị phân hủy thủy phân do liên quan đến việc tiếp xúc với nhiệt kéo dài [20]. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thấp hơn (30 - 50°C), thời gian trích lớn hơn 115 phút cũng dẫn đến sự phân hủy của các chất màu này [20]. Do đó, nghiên cứu này lựa chọn nhiệt độ trích nhỏ hơn 50°C và thời gian trích khảo sát kéo dài tới 6h. (Bảng 1)

Tỷ lệ vỏ/dung môi được khảo sát theo hướng tăng dần lượng vỏ, nhằm mục đích giảm thiểu lượng dung môi sử dụng và tăng hàm lượng nguyên liệu rắn. Bảng 1 cho thấy, sự ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ đến hiệu suất trích betalains ở tỷ lệ vỏ và dung môi khác nhau là 5:5, 6:4 và 7:3. Ở tỷ lệ 5:5 của vỏ và dung môi và điều kiện ngâm ở 45°C, hiệu suất trích betalains cho kết quả cao nhất với giá trị 2,09 ± 0,03 mg/g vỏ khô với thời gian trích là 1 h. Tuy nhiên, khi tăng thời gian trích ở điều kiện nhiệt độ này lên 3h hàm lượng betalains thu được giảm đáng kể do một

Bảng 1. Tối ưu quy trình trích màu Betalains từ vỏ thanh long ruột đỏ

		Hàm lượng (mg/L)	Thể tích dịch trích (mL)	Hàm lượng tính trên vỏ khô (mg/g dm)
Tỷ lệ vỏ - dung môi là 5:5 (w/w)				
1 h	RT	43,48±0,747	0,085±0,085	1,59±0,01
	45°C	56,41±0,822	0,086±0,085	2,09±0,03
3 h	RT	41,98±1,717	0,086±0,085	1,55±0,05
	45°C	37,64±0,822	0,086±0,085	1,38±0,11
6 h	RT	48,16±7,426	0,085±0,085	1,76±0,27
Tỷ lệ vỏ - dung môi là 6:4 (w/w)				
1 h	RT	60,74±0,461	0,081±0,081	1,75±0,04
	45°C	71,81±0,470	0,077±0,077	1,96±0,01
3 h	RT	59,61±3,234	0,080±0,080	1,70±0,08
	45°C	43,24±0,470	0,072±0,072	1,11±0,07
6 h	RT	55,28±1,840	0,080±0,080	1,56±0,06
Tỷ lệ vỏ - dung môi là 7:3 (w/w)				
1 h	RT	69,88±3,157	0,067±0,002	1,42±0,02
	45°C	107,53±13,74	0,058±0,001	1,89±0,21
3 h	RT	72,81±1,651	0,072±0,000	1,58±0,04
	45°C	107,89±13,74	0,054±0,000	1,76±0,18
6 h	RT	67,13±3,179	0,066±0,001	1,35±0,07

Nguồn: Nhóm tác giả thực hiện

phần betalains đã bị phân hủy do nhiệt độ. Ở điều kiện nhiệt độ phòng khi tăng thời gian trích hàm lượng betalains cũng tăng theo.

Các số liệu khảo sát ở tỷ lệ nguyên liệu và dung môi là 6:4 được ghi nhận trong Bảng 1 cũng cho thấy, hiệu suất tốt nhất ở điều kiện nhiệt độ 45°C thời gian trích 1 giờ đạt 1,96 ± 0,01 mg/g vỏ khô. Theo quy luật trên hàm lượng betalains cũng suy giảm khi giữ nguyên nhiệt độ này trong 3 giờ, hàm lượng betalains chỉ còn 1,11±0,07 mg/g vỏ khô. Hiệu suất tốt nhất thu được ứng với điều kiện nhiệt độ 45°C trong 1h ngâm với dung dịch ethanol đối với tỷ lệ nguyên liệu và dung môi 7:3 là 1,89±0,21 mg/g vỏ khô. Tuy nhiên, giá trị này lại thấp hơn so với các tỷ lệ 6:4 và 5:5 ở cùng điều kiện thời gian và nhiệt độ. Điều này có thể giải thích lượng dung môi sử dụng không đủ hiệu quả để hòa tan betalains từ các mô của vỏ thanh long. Hơn nữa, việc tăng hàm lượng rắn ảnh hưởng bất lợi đến sự khuấy trộn hỗn hợp.

Trong cả 3 tỷ lệ trích, nhiệt độ 45°C và nhìn chung ở tỷ lệ 5:5 của vỏ và dung môi, quá trình trích cho hiệu suất tối ưu nhất với giá trị 2,09 ± 0,03 mg/g vỏ khô ở điều kiện nhiệt độ 45°C, thời gian trích là 1h. Tỷ lệ lỏng (dung môi)/rắn (vỏ) tối ưu trong nghiên cứu này tương ứng là khoảng 1 (mL/g), trong khi tỷ lệ dung môi/nguyên liệu trong các nghiên cứu trước đây thường thay đổi trong phạm vi 1,25 - 100 mL/g tùy thuộc nguồn thực vật được trích [20]. Thể tích dung môi cao hơn sẽ tạo điều kiện cho quá trình hydrate hóa và sự trương nở của các mẫu rắn tốt hơn, làm giảm độ nhớt của môi trường và do đó cải thiện hiệu suất trích [20]. Đó là lý do tại sao tăng lượng rắn và giảm lượng cồn ở cùng một nhiệt độ và thời gian trích nhưng vẫn không thể cải thiện được hiệu suất trích. Hàm lượng betalains cao nhất thu được tính trên lượng vỏ khô là 2,08 ± 0,04 mg/g khô (tương ứng với 95,01% độ ẩm của vỏ) lại thấp hơn so với một số báo cáo như Rodriguez và cộng sự [21] và Fathordoobady và cộng sự [22], nhưng cao hơn kết quả của Li và cộng sự [23] và Ramli và cộng sự [24]. Những khác biệt này có thể liên quan đến sự khác biệt về môi trường trồng trọt, giống và phương pháp trích [1].

3.1.2. Đặc tính của betalains

Giá trị của L*, a* và b* được đo để mô tả không gian màu 3 chiều: L* cho biết độ đậm nhạt được đọc từ 0 (hoàn toàn mờ đục hoặc "đen") đến 100 (hoàn toàn trong suốt hoặc "trắng"); giá trị a* dương cho biết màu đỏ (-a* là màu xanh lá cây) và giá trị b*

dương cho biết độ vàng (-b * là màu xanh lam) trên vòng tròn màu [16]. Dịch trích cô đặc được kiểm tra màu sắc bằng máy đo quang phổ màu sắc cho các giá trị tham số CIElab như sau: L* = 37,48, a* = 73,33, b* = 45,45. Các thông số màu góc màu (hab) và giá trị sắc độ (C*) đã được tính toán:

$h_{ab} = arctan\ (b^*/a^*) = 31,79$;

$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} = 86,27$.

Màu sắc của dịch trích cô đặc Betalains chủ yếu nằm trong vùng không gian màu đỏ đậm, sắc độ C* = 86,27 thể hiện cường độ cảm nhận màu khá cao đối với mắt thường.

Ngoài chức năng tạo màu, betalains còn có những hoạt tính sinh học khác. Với betacyanin, cấu trúc hóa học của nó chứa một phenol và một nhóm amin mạch vòng được coi là một hợp chất khử có các hoạt động chống oxy hóa và chống gốc tự do. Hơn nữa, cấu trúc hóa học của betalains cho thấy nó là một chất cho điện tử, có khả năng ổn định các gốc tự do, từ đó thể hiện vai trò chống oxy hóa. Do đó, hàm lượng phenol tổng và khả năng bắt gốc tự do được xác định để đánh giá tính chất này của betalains. Hàm lượng polyphenol tổng trong dịch trích là 460 mgGAE/L thấp hơn kết quả được báo cáo bởi Wu và cộng sự [25] và của Kunnika và Pranee [26] sử dụng phương pháp trích tương tự bằng dung môi aceton hoặc ethanol. Kết quả phân tích khả năng kháng oxy hóa được thực hiện bởi Viện Nghiên cứu Công nghệ sinh học và môi trường của Trường Đại học Nông Lâm Thành phố Hồ Chí Minh. Kết quả cho thấy, chỉ số kháng oxy hóa của dịch mẫu thanh long cô đặc IC_{50} là 46292 mg/L. Chỉ số này khá cao, nên dịch trích betalains chưa thể hiện được hoạt tính chống oxy hóa. Hàm lượng phenol tổng và khả năng kháng oxy hóa thấp của betalains cũng có thể là do môi trường trồng trọt, giống cây và điều kiện trích [1].

3.1.3. Khảo sát quy trình trích pectin

Khi thay đổi các điều kiện trích pectin như thời gian trích, tỷ lệ rắn - lỏng và pH có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất pectin. Theo một số các nghiên cứu trước đây, trích bằng citric acid ở nhiệt độ cao trên 80°C cho kết quả tốt nhất, do đó nhiệt độ này được giữ cố định trong suốt quá trình khảo sát [12]. Theo Bảng 2, điều kiện tỷ lệ rắn - lỏng là 1:40 (g/ml), dung dịch acid citric 0,1 M với thời gian trích là 90 phút thu được lượng pectin với hiệu suất cao là 22,97%. Dù với cùng điều kiện đó, nhưng thời gian trích tới 120 phút thì hiệu suất pectin cũng chỉ tương đương. Ứng với khoảng điều kiện này, hiệu suất trích pectin từ vỏ thanh long ở các nghiên cứu trước đây công bố dao động từ 10 đến 26 g/100 g nguyên liệu khô [1].

Khi cố định tỷ lệ rắn - lỏng là 1:40, thời gian là 90 phút và thay đổi acid citric ở các nồng độ khác nhau như 0,1 M, 0,3 M, 0,5 M và 1 M, hiệu suất pectin thu được tăng lên đến 67% nhưng DE lại giảm từ 58,62 sang 28,09% (Bảng 3). Kết quả này cũng phù hợp với thảo luận trong bài review của Lê Ngọc Liêu [1]. Dù vậy, các mẫu pectin này cho đều có DE thấp hơn pectin thương mại trên thị trường. Ở điều kiện pH càng thấp DE càng thấp là hiển nhiên khi nồng độ acid cao khả năng các nhóm ester bị thủy phân càng lớn, làm giảm mật độ ester hóa trên khung sườn galacturonic acid của pectin. Tuy hiệu suất pectin có thể tăng lên đến 67%, nhưng việc sử dụng lượng citric acid quá nhiều cũng cần xem xét tính kinh tế.

Bảng 2. Hiệu suất trích pectin thông qua khảo sát thay đổi thời gian và tỷ lệ rắn/lỏng

	120 phút	90 phút	60 phút	30 phút
1:40	24,15	22,97	15,70	15,34
1:30	12,18	17,30	18,36	9,78
1:20	8,45	13,10	14,01	13,04

Nguồn: nhóm tác giả thực hiện

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ acid đến hiệu suất và mật độ ester hóa của pectin

pH	Nồng độ acid citric (M)	Hiệu suất (%)	DE (%)
2,2	0,10	22,97	58,62
1,7	0,30	38,65	37,14
1,6	0,50	54,01	35,45
1,4	1,00	57,26	28,09
Pectin thương mại			88,87

Nguồn: nhóm tác giả thực hiện

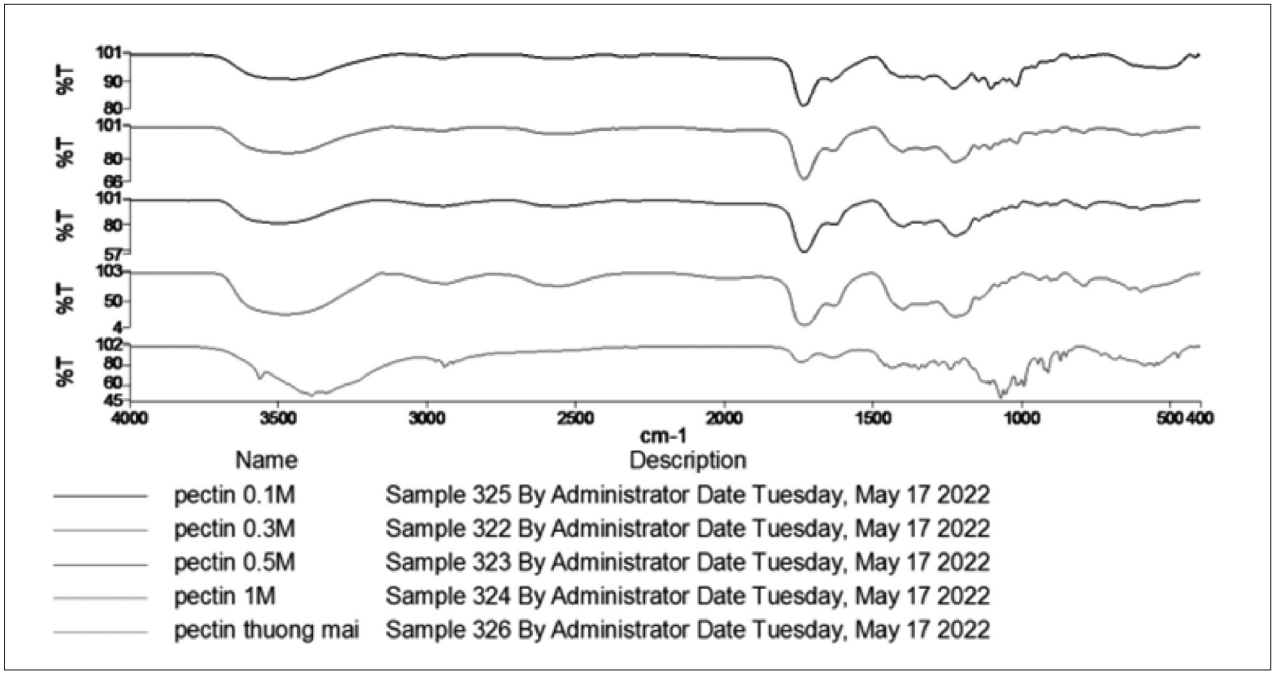
Cấu trúc của pectin ở các nồng độ khác nhau được xác định bằng Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) và so sánh với pectin thương mại, như trong Hình 1. Tất cả các mẫu đều thể hiện dải hấp thụ rộng trong khoảng 3200 đến 3400 cm^{-1} được cho là do sự kéo giãn của các nhóm hydroxyl O-H, dải hấp thụ khoảng 2800 đến 3000 cm^{-1} là do sự kéo dài C-H. Các dải hấp thụ trong khoảng 800 - 1200 cm^{-1} là vùng vân tay của các polymer pectin điển hình [27]. Các dải hấp thụ ở 1630 - 1650 cm^{-1} và 1730 - 1760 cm^{-1} lần lượt chỉ ra các nhóm carboxyl tự do và các nhóm bị este hóa của các đơn vị glucuronic và galacturonic trong khung sườn cấu trúc pectin [27].

Theo kết quả trên pectin thu được có các nhóm chức tương tự với pectin thương mại. Pectin trích từ vỏ trái thanh long ruột đỏ có tiềm năng để trở thành một nguồn pectin thay thế pectin thương mại trong các ứng dụng thực phẩm. Việc thay đổi pH có thể linh động thu được pectin có các DE khác nhau (28 - 58%) cho thấy, khả năng ứng dụng linh hoạt của pectin trích từ vỏ thanh long ruột đỏ. Pectin có DE cao > 50% là dạng pectin truyền thống được sử dụng cho các ứng dụng đóng hộp, đòi hỏi lượng đường cao để tạo gel và rất nhạy với độ chua. Pectin DE thấp (< 50%) đã được sử dụng trong công nghiệp thực phẩm để tạo ra mứt ít đường vì nó không cần lượng đường cao để tạo gel và yêu cầu sự hiện diện của canxi để kích hoạt quá trình tạo gel.

3.1.4. Đánh giá chung về quy trình trích lần lượt betalains và pectin

Đây là lần đầu tiên ở Việt Nam một nghiên cứu trích lần lượt cả betalains và pectin được thực hiện. Quy trình này có ưu điểm là đơn giản, dễ thực hiện, thiết bị không quá phức tạp, sử dụng hóa chất thân thiện, dung môi trích ethanol được thu hồi gần như hoàn toàn ở bước cô quay, hiệu suất cũng khá cạnh tranh với các phương thức trích riêng lẻ betalains hay pectin. Quy trình này dễ scale-up lên quy mô pilot và công nghiệp, đồng thời tận dụng tối đa các hợp chất sinh học có lợi của vỏ thanh long ruột đỏ. Nhược điểm của nó là betalain thu được chứa ít thành phần có hoạt tính sinh học, bằng chứng là hàm lượng phenol tổng và hoạt tính bắt gốc tự do của betalains rất thấp. Tuy nhiên, cũng chưa thể khẳng định là do phương pháp trích, mà cũng còn có sự đóng góp của các yếu tố khác như giống, phương thức trồng trọt, yếu tố thổ nhưỡng.

Hình 1: FTIR của các mẫu pectin trích và pectin thương mại



Nguồn: nhóm tác giả thực hiện

Việc phát triển các quy trình mới để chuyển các sản phẩm phụ hay chất thải thực phẩm thành các sản phẩm giá trị gia tăng có thể là con đường khả thi để quản lý loại chất thải này, đồng thời hướng đến tạo ra tăng trưởng kinh tế bền vững từ góc độ kinh tế sinh học tuần hoàn (Circular Bioeconomy). Quy trình trên có thể là một sự lựa chọn phù hợp hướng đến chuyển đổi hoàn toàn sang nền kinh tế sinh học tuần hoàn trong tương lai gần. Trong giai đoạn tiếp theo của quá trình này, chất thải rắn thải ra sau quá trình trích pectin sẽ được tái sử dụng để sản xuất cồn sinh học bằng phương pháp lên men. Ý tưởng này ngoài việc tạo ra các sản phẩm có giá trị từ chất thải, còn đóng góp giải quyết vấn đề năng lượng, cũng như sẽ kích thích sự phát triển bền vững của các ngành công nghiệp thực phẩm địa phương và góp phần giảm lượng khí thải carbon.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chất màu betalains được trích từ vỏ thanh long ruột đỏ đạt giá trị cao nhất ở tỷ lệ vỏ và dung môi là 5:5 (g/ml), nhiệt độ trích 40 - 50^{o}C và thời gian trích 1 giờ. Trong quá trình trích, betalains từ vỏ thanh long ruột đỏ với dung môi trích là ethanol kết quả thu được 2,08 ± 0,04 mg.g^{-1} trọng lượng vỏ khô, khá tốt so với một số nghiên cứu dùng phương pháp trích tương tự trước đây. Phương pháp được sử dụng để trích betalains từ vỏ thanh long đơn giản, linh hoạt và thân thiện với môi trường.

Nhằm tận dụng tối đa các thành phần có lợi trong vỏ thanh long, bã rắn của quá trình trích betalains được tận dụng để trích pectin. Hiệu suất trích pectin từ bã rắn khô đạt từ 24 - 71% khi trích bằng acid citric có nồng độ tăng từ 0.1-1 M với tỷ lệ của nguyên liệu và dung môi là 1:40 (g/ml) ở nhiệt độ 85^{o}C trong thời gian 120 phút. Kết quả nghiên cứu cho thấy, pectin trích từ vỏ thanh long có thể có mật độ ester hóa cao hay thấp tùy theo nồng độ dung dịch acid trích. Điều này cho thấy sự linh hoạt của ứng dụng pectin trích từ vỏ thanh long trong đa dạng các loại sản phẩm thực phẩm. Như vậy, nghiên cứu này đã chỉ ra tiềm năng của việc tận dụng nguồn phụ phẩm vỏ thanh long trong công nghiệp chế biến thực phẩm để sản xuất thành các sản phẩm có giá trị kinh tế như bột pectin và chất màu betalains. Điều này không chỉ giúp làm tăng giá trị trái thanh long, mà còn cung cấp một giải pháp sản xuất bền vững, giúp giảm thiểu các vấn đề rác thải và môi trường trong công nghiệp thực phẩm ■

Lời cám ơn:

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ về cơ sở vật chất của Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh (Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh) và hỗ trợ về nguồn nguyên liệu vỏ thanh long ruột đỏ của Công ty Cổ phần Thực phẩm HG, huyện Thủ Thừa, tỉnh Long An để chúng tôi hoàn thành nghiên cứu này

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. N.L. Le. (2022). Functional compounds in dragon fruit peels and their potential health benefits: a review. *International Journal of Food Science Technology,* 57, 2571-2580.https://doi.org/10.1111/ijfs.15111.

2. Obón J.M., Castellar MR, Alacid M, Fernández-López J.A. (2009). Production of a red - purple food colorant fromOpuntia strictafruits by spray drying and its application in food model systems. *Journal of Food Engineering,* 90, 471-479. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.07.013.

3. S. Kobylewski and M. F. Jacobson. (2012). Toxicology of food dyes. *International Journal of Occupational and Environmental Health,*18 (3), 220-246. https://doi.org/10.1179/1077352512Z.00000000034.

4.Castro-Enríquez, D. D., Montaño-Leyva, B., Del Toro-Sánchez, C. L., Juaréz-Onofre, J. E., Carvajal-Millan, E., Burruel-Ibarra, S. E., Tapia-Hernández, J. A., Barreras-Urbina, C. G., & Rodríguez-Félix, F. (2020). Stabilization of betalains by encapsulation-a review. *Journal of food science and technology,* 57(5), 1587-1600. https://doi.org/10.1007/s13197-019-04120-x.

5. Azmir J, Zaidul ISM, Rahman MM, Sharif KM, Mohamed A, Sahena F, Jahurul MHA, Ghafoor K, Norulaini NAN, Omar AKM. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *Journal of Food Engineering,*117, 426-436.

6. Celli GB, Brooks MSL. (2017). Impact of extraction and processing conditions on betalains and comparison of properties with anthocyanins - A current review. *Food Research International,* 100, 501-509. doi: 10.1016/j.foodres.2016.08.034.

7. Ovodov, Y.S. (2009). Current views on pectin substances. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry,* 35, 269. https://doi.org/10.1134/S1068162009030017.

8. Voragen, A.G.J., Coenen, GJ., Verhoef, R.P.et al.(2009). Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Journal of Structural Chemistry,* 20,263. https://doi.org/10.1007/s11224-009-9442-z.

9. Yeoh, S., Shi, J., Langrish, T.A.G. (2008). Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. *Desalination,* 218, 229-237.

10. Ismail, N. S. M., Ramli, N., Hani, N. M., Meon, Z. (2012). Extraction and characterization of pectin from dragon fruit (Hylocereus polyrhizus) using various extraction conditions. *Sains Malaysiana,* 41(1), 41-45.

11. Fernanda L. Seixas, Deise L. Fukuda, Franciele R.B. Turbiani, Patrícia S. Garcia, Carmen L. de O. Petkowicz, Sheeja Jagadevan, Marcelino L. Gimenes. (2014). Extraction of pectin from passion fruit peel (Passiflora edulis f.flavicarpa) by microwave-induced heating. *Food Hydrocolloids,* 38, 186-192. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.001

12. B.B. Koubala, L.I. Mbome, G. Kansci, F. Tchouanguep Mbiapo, M.-J. Crepeau, J.-F. Thibault, M.-C. Ralet. (2008). Physicochemical properties of pectins from ambarella peels (Spondias cytherea) obtained using different extraction conditions. *Food Chemistry,* 106(3), 1202-1207, https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.065.

13. Guo, X., Han, D., Xi, H., Rao, L., Liao, X., Hu, X., Wu, J. (2012). Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: a comparison. *Carbohydrate Polymers,* 88, 441-448.

14. Izalin, M.N., Kharidah, M., Jamilah, B. and Noranizan, M. (2016). Functional properties of pectin from dragon fruit (Hylocereus polyrhizus) peel and its sensory attributes. *Journal of Tropical Agriculture and Food Science,* 44, 95-101.

15. F.C. Stintzing, A. Schieber, R. Carle. (2003). Evaluation of colour properties and chemical quality parameters of cactus juices. *European Food Research and Technology,* 216, 303-311. https://link.springer.com/article/10.1007/s00217-002-0657-0.

16. Prieto-Santiago, V., Cavia, M. M., Alonso-Torre, S. R., Carrillo, C. (2020). Relationship between color and betalain content in different thermally treated beetroot products. *Journal of food science and technology*, 57(9), 3305-3313.

17. TCVN 9745-1:2013 về Chè, Xác định các chất đặc trưng của chè xanh và chè đen - Phần 1: Hàm lượng polyphenol tổng số trong chè - Phương pháp đo màu dùng thuốc thử Folin-Ciocalteu.

18. TCVN 11939:2017 về Thực phẩm - Xác định hoạt độ chống oxy hóa bằng phản ứng với 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH).

19. FCC (1981). Food chemical codex (3rd ed.). *National Academy of Sciences,* Washington, DC.

20. S.J. Calva-Estrada, M. Jiménez-Fernández, E. Lugo-Cervantes. (2022). Betalains and their applications in food: The current state of processing, stability and future opportunities in the industry. *Food Chemistry: Molecular Sciences,* 4, 100089, https://doi.org/10.1016/j.fochms.2022.100089

21. Rodriguez, Evelyn and Vidallon, Mark and Mendoza, David and Dalisay, Kevin and Reyes, Charisse. (2015). Stabilization of Betalains from the Peel of Red Dragon Fruit [Hylocereus polyrhizus (Weber) Britton and Rose] through Biopolymeric Encapsulation. *Philippine agriculturist,* 98, 382-391.

22. Fathordoobady, F., Mirhosseini, H., Selamat, J. and Manap, M.Y.A. (2016). Effect of solvent type and ratio on betacyanins and antioxidant activity of extracts from Hylocereus polyrhizus flesh and peelby supercritical fluid extraction and solvent extraction. *Food Chemistry,* 202, 70-8.

23. X. Li, Z-H. Zhang, J. Qiao et al. (2022). Improvement of betalains stability extracted from red dragon fruit peel by ultrasound-assisted microencapsulation with Maltodextrin. *Ultrasonics Sonochemistry,* 82(2), 105897, https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105897.

24. N. S. Ramli, P. Ismail, A. Rahmat. (2014). Influence of Conventional and Ultrasonic-Assisted Extraction on Phenolic Contents, Betacyanin Contents, and Antioxidant Capacity of Red Dragon Fruit (Hylocereus polyrhizus). *Scientific World Journal,* 2014, 7 pages. https://doi.org/10.1155/2014/964731.

25. Wu L.C., Hsu H.W., Chen Y.C., Chiu C.C., Lin Y.I., Ho J.A.A. (2006). Antioxidant and antiproliferative activities of red pitaya. *Food Chemistry,* 95 (2), 319-327.

26. Kunnika, S. and Pranee, A. (2011). Influence of enzyme treatment on bioactive compounds and colour stability of betacyanin in flesh and peel of red dragon fruit Hylocereus polyrhizus (Weber) Britton and Rose. *International Food Research Journal,* 18, 1437-1448.

27. Nudthapong Tongkham, Boonyawee Juntasalay, Patareeya Lasunon, Nipaporn Sengkhamparn. (2017). Dragon fruit peel pectin: Microwave-assisted extraction and fuzzy assessment. *Agriculture and Natural Resources,* 51(4), 262-267, https://doi.org/10.1016/j.anres.2017.04.004.

Ngày nhận bài: 4/6/2022
Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 28/6/2022
Ngày chấp nhận đăng bài: 20/7/2022

Thông tin tác giả:
1. HUỲNH ĐẶNG HÀ UYÊN[1]
2. MANG THỊ XUÂN TRÚC[2]
3. ĐẶNG THỊ ANH THƯ[2]
4. TRẦN HOÀN PHƯỚC[1]
5. NGUYỄN HẢI ĐĂNG[1]
6. LÊ THỊ KIM KHÁNH[1]
7. ĐÀM GIA PHÚ[1]
8. NGUYỄN THỊ HẢO[1]
9. LÊ THỊ NGỌC HƠN[1]
10. ĐINH THỊ THỦY[1]
11. ĐẶNG BẢO TRUNG[2,*]
12. TRẦN PHƯỚC NHẬT UYÊN[1,*]
[1] Khoa Kỹ thuật - Công nghệ, Trường Đại học Văn Hiến
[2] Khoa Kỹ thuật Hóa học
Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
[1,*] [2,*] Tác giả liên hệ

PROCESSING THE RED DRAGON FRUIT PEELS INTO VALUABLE COMPOUNDS TOWARDS THE DEVELOPMENT OF CIRCULAR ECONOMY

● HUYNH DANG HA UYEN[1]
● MANG THI XUAN TRUC[2]
● DANG THI ANH THU[2]
● TRAN HOAN PHUOC[1]
● NGUYEN HAI DANG[1]
● LE THI KIM KHANH[1]
● DAM GIA PHU[1]
● NGUYEN THI HAO[1]
● LE THI NGOC HON[1]
● DINH THI THUY[1]
● DANG BAO TRUNG[2*]
● TRAN PHUOC NHAT UYEN[1*]

[1] Faculty of Technology, Van Hien University
[2] Faculty of Chemical Engineering, University of Technology
Vietnam National University - Ho Chi Minh City
[1,*2,*] Corresponding author

ABSTRACT:

This study is to develop a process to entirely convert the red dragon fruit peels - a waste product of fruit processing into useful additives in the food industry. This proposed process includes two steps: betalains extraction (betalains used as a natural colorant) and pectin extraction (pectin used as a food stabilizer or thickener). This study tests the betalains extraction with 95% ethanol under different extraction conditions (material-solvent ratios, extraction time, and extraction temperature). Betalains are obtained with the highest concentration of 2.09 ± 0.03 mg/g of dry peels when the extraction is conducted with the material-solvent ratio of 5:5, and temperature of 45°C for 1 hour. Then, the solid residue of the betalains extraction step is re-used to extract pectin. This study explores the impacts of pectin extraction conditions including the solid-liquid ratio, the extraction time, and the citric acid concentration on the extraction yield to find the optimal extraction conditions. The study's results show that if the concentration of citric acid is raised from 0.1 to 1 M, the pectin extraction yield will increase from 22 to 58%, and the degree of esterification will decrease from 58 to 28%.

Keywords: betalains, pectin, red dragon fruit peels, betalains extraction, pectin extraction.