TINH BỘT NGÔ BIẾN TÍNH: TỐI ƯU ĐIỀU KIỆN BIẾN TÍNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP BỀ MẶT ĐÁP ỨNG

Bùi Thị Kiều Oanh, Nguyễn Thị Lương, Trần Gia Bảo, Phạm Thị Khánh Ly, Nguyễn Minh Mẫn, Lê Thị Hồng Thuý*

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

*Email: *thuylth@hufi.edu.vn*

Ngày nhận bài: 18/11/2022; Ngày chấp nhận đăng: 01/3/2023

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả sử dụng phương pháp bề mặt đáp ứng với thiết kế mô hình lặp tâm (RSM-CCD) để tối ưu quy trình oxy hóa tinh bột ngô bằng tác nhân natri hypoclorit. Mô hình được thiết kế 18 thí nghiệm với 6 thí nghiệm tại tâm để xây dựng cho ba yếu tố khảo sát gồm nồng độ clo hoạt động (1% đến 5%), nhiệt độ (30^{o}C đến 70^{o}C) và pH (từ 7 đến 11). Kết hợp với việc khảo sát đơn yếu tố hai thông số là thời gian oxy hóa và hàm lượng tinh bột, điều kiện tối ưu đạt được ở nhiệt độ 51,85^{o}C; nồng độ clo hoạt động 3,74%; pH 9,06; hàm lượng tinh bột 40% và thời gian oxy hóa 90 phút. Kết quả phân tích ANOVA cho hệ số R^2 cao (0,9934) và $p < 0,0001$ chứng tỏ mô hình có ý nghĩa thống kê. Ngoài ra, mô hình được kiểm chứng cho kết quả mức độ oxy hóa cao nhất đạt 0,719% ứng với hàm lượng nhóm carbonyl và carboxyl lần lượt là 0,075% và 0,649%. Phổ FTIR của tinh bột ngô oxy hóa xuất hiện peak hấp thụ ở 1744 cm^{-1} ứng với dao động của nhóm C=O chứng tỏ phản ứng oxy hóa đã xảy ra.

Từ khóa: Carboxyl, carbonyl, clo hoạt động, natri hypoclorit, tinh bột ngô, tinh bột oxy hóa.

1. MỞ ĐẦU

Tinh bột là nguồn nguyên liệu quan trọng cho các ngành công nghiệp thực phẩm và phi thực phẩm. Cấu tạo tinh bột gồm 2 thành phần chính là amylose (chiếm khoảng 20-30%) và amylopectin (chiếm khoảng 70-80%). Amylose là polysaccharide mạch thẳng gồm các đơn vị glucose liên kết với nhau bởi liên kết α-1,4-glycosidic. Amylopectin là polysaccharide mạch nhánh, ngoài mạch chính có liên kết α-1,4-glycosidic còn có mạch nhánh liên kết với mạch chính bằng liên kết α-1,6-glycosidic. Các nhóm hydroxyl của tinh bột dễ dàng bị các loại phản ứng khác nhau, chẳng hạn như oxy hóa, este hóa, ete hóa, v.v. Đặc biệt, quá trình oxy hóa tinh bột đã được nghiên cứu và ứng dụng phổ biến để thu được tinh bột biến tính có độ nhớt thấp và ổn định theo nhiệt độ, nhiệt độ hồ hóa thấp, độ hòa tan tốt, khả năng tạo màng đồng nhất. Do đó tinh bột oxy hóa được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp, đặc biệt là đối với các ngành công nghiệp giấy, dệt may và vật liệu xây dựng để cung cấp các đặc tính tăng kích thước và lớp phủ bề mặt [3–5]. Với các đặc tính chức năng độc đáo, tinh bột oxy hóa cũng ngày càng trở nên quan trọng trong ngành công nghiệp thực phẩm, chúng có thể được sử dụng như một chất phủ và màng thực phẩm ăn được để bọc bánh kẹo, làm chất nhũ hóa, làm chất điều hòa bột cho bánh mì để làm tăng thời gian giữ khí của bột nhào, giảm thời gian lên men và tăng chất lượng của bánh, làm chất thay thế kẹo cao su, và làm chất kết dính trong các loại bánh kẹo, v.v. [6].

Tinh bột biến tính bằng phương pháp oxy hóa được tổng hợp nhờ phản ứng của tinh bột với một lượng nhất định tác nhân oxy hoá trong điều kiện nhiệt độ và pH phù hợp. Trong phản ứng oxy hoá, các nhóm hydroxyl ở vị trí C_2, C_3 và C_6 của phân tử tinh bột được chuyển thành

nhóm cacbonyl và sau đó thành nhóm carboxyl [6-8]. Do đó, mức độ oxy hoá tinh bột được phản ánh thông qua tổng số nhóm carbonyl và carboxyl [6,9,10]. Phương pháp oxy hoá và thu hồi sản phẩm cũng khác nhau khi sử dụng các chất oxy hoá khác nhau. Nhiều tác nhân oxy hoá đã được sử dụng để oxy hoá tinh bột như $NaIO_4$, H_2CrO_4, $KMnO_4$, NO_2, H_2O_2, NaClO..., mỗi loại đều có ưu và nhược điểm riêng. Trong số đó, NaClO là tác nhân oxy hoá được sử dụng nhiều nhất và lâu đời nhất ở quy mô công nghiệp [9,11].

Quá trình biến tính tinh bột thường được tối ưu bằng phương pháp khảo sát lần lượt từng yếu tố với ưu điểm là dễ thực hiện. Tuy nhiên, hạn chế của phương pháp là kết quả thường bị ảnh hưởng đồng thời bởi các yếu tố khảo sát, nên điều kiện cuối cùng chưa hẳn đã là điều kiện tối ưu nhất. Vì vậy, để khắc phục vấn đề này, phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM - Response surface methodology) với thiết kế mô hình lặp tâm (CCD - Central composite design) là giải pháp tối ưu thay thế hiệu quả, được sử dụng nhiều trong tối ưu quy trình biến tính tinh bột [12].

Việc ứng dụng thiết kế thí nghiệm trong quá trình biến tính tinh bột còn chưa thật sự phổ biến, chưa tìm thấy công bố nào sử dụng thiết kế CCD để tối ưu hóa biến tính tinh bột ngô. Trong nghiên cứu này, phương pháp RSM-CCD với 3 yếu tố ảnh hưởng để tối ưu hóa biến tính tinh bột ngô bằng tác nhân NaClO được trình bày để tối ưu hóa quy trình oxy hóa biến tính tinh bột ngô bằng tác nhân NaClO.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu, hóa chất

Tinh bột ngô thương phẩm do công ty Công ty TNHH TM Tân Nhất Hương cung cấp (độ ẩm 8,32%; tro 0,18%; xơ thô 1,64%; lipit 0%; protein tổng 0,13%; carbohydrate 94,83%; amylose 21,23%). Natri hypochlorite, natri hydroxit, natri hydrosunfit, acid chlohydric, ethanol là hóa chất tinh khiết phân tích từ hãng XiLong chemical (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Oxy hóa tinh bột ngô

Các bước oxy hóa tinh bột ngô bằng tác nhân NaClO được thực hiện theo nghiên cứu trước của nhóm đã công bố [5].

Cân chính xác 50 g tinh bột, đưa vào cốc thuỷ tinh chứa dung dịch NaClO với nồng độ clo hoạt động xác định, điều chỉnh pH và nhiệt độ thích hợp và khuấy đều với tốc độ 700 vòng/phút. Trong quá trình phản ứng, pH của hỗn hợp được điều chỉnh và giữ không đổi bằng dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M trong khi vẫn khuấy liên tục. Kết thúc phản ứng, trung hòa hỗn hợp bằng dung dịch HCl 0,5M, sản phẩm được lọc hút trên phễu lọc Buchner, rửa 5 lần bằng nước cất, kết tủa lại trong ethanol và sấy trong chân không ở 50^{o}C trong 14 giờ.

Cho 50g tinh bột vào nước để tạo huyền phù, điều chỉnh đến pH và nhiệt độ thích hợp. Thêm thể tích NaClO phù hợp và khuấy đều với tốc độ 700 vòng/phút trong khoảng thời gian cần khảo sát. pH của hỗn hợp phản được điều chỉnh và giữ ổn định bằng dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M. Kết thúc quá trình oxy hóa, trung hòa hệ về pH 7 bằng dung dịch HCl, sản phẩm tinh bột oxy hóa được lọc hút trên phễu lọc Buchner, rửa sạch bằng nước cất, kết tủa lại trong ethanol và sấy ở 50^{o}C trong 10 giờ. Hiệu suất thu hồi tinh bột được tính theo công thức:

$$H\ (\%) = \frac{m}{m_o} \times 100$$

Trong đó m_o là khối lượng tinh bột ngô nguyên liệu (g), m là khối lượng tinh bột ngô oxy hóa (g).

2.2.2. Thiết kế thí nghiệm theo phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM)

Các thông số nhiệt độ, nồng độ clo hoạt động và pH là những yếu tố có ảnh hưởng lớn đến quá trình oxy hoá. Vì vậy tiến hành tối ưu 3 yếu tố này bằng phương pháp RSM và cố định 2 yếu tố tối ưu đơn (hàm lượng tinh bột và thời gian phản ứng). Điều kiện tối ưu của quá trình oxy hóa tinh bột ngô được thiết kế theo mô hình lặp tâm kết hợp phương pháp RSM sử dụng 3 mức (-1, 0, +1) và 3 yếu tố (nhiệt độ, nồng độ clo hoạt động và pH). Thiết kế thử nghiệm 18 thí nghiệm với 6 thí nghiệm tại tâm, mỗi thí nghiệm đơn và tại tâm sẽ được tiến hành lặp lại ba lần, kết quả được trình bày ở dạng giá trị trung bình ± giá trị sai số. Kết quả được tính toán trên phần mền Microft Office Excel 2010 và phân tích bằng phần mền JMP10. Các biến độc lập được mã hóa ứng với các mức được trình bày trong Bảng 1 và thiết kế thí nghiệm được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 1. Giá trị mã hóa các biến độc lập

STT	Biến độc lập	Mã hoá	Nghiệm thức		
			-1	0	+1
1	Nhiệt độ (^oC)	X_1	30	50	70
2	Nồng độ clo hoạt động (%)	X_2	1,0	3,0	5,0
3	pH	X_3	7,0	9,0	11,0

2.2.3. Xác định hàm lượng carboxyl

Hàm lượng nhóm carboxyl được xác định theo nghiên cứu của Naknaen và cộng sự [13]. Mẫu tinh bột (4g) được hòa tan trong 25 mL dung dịch HCl 0,1N và khuấy đều trong 30 phút trên máy khuấy từ. Huyền phù tinh bột được lọc hút chân không qua phễu lọc Buchner dung tích 150 mL và rửa bằng 400 mL nước cất. Tinh bột thu được sau lọc được chuyển vào cốc thuỷ tinh 500 mL và thêm nước cất đến thể tích 300 mL và tiến hành hồ hoá hoàn toàn trong 15 phút để. Dung dịch hồ tinh bột nóng được điều chỉnh đến thể tích 450mL bằng nước cất và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,01N tới pH 8,3 với chỉ thị phenolphtalein. Mẫu trắng được thực hiện đối với tinh bột không biến tính.

Hàm lượng nhóm carboxyl (%) được tính theo công thức:

$$\text{COOH/100GU} = \frac{(V_S - V_b) \times C_N \times 0{,}045 \times 100}{m}$$

Trong đó: V_s là thể tích HCl tiêu tốn cho mẫu thực (mL), V_b là thể tích HCl tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng (mL), C_N là nồng độ NaOH (N) và m là khối lượng mẫu (g).

2.2.4. Xác định hàm lượng carbonyl

Hàm lượng nhóm carbonyl được xác định theo nghiên cứu của Naknaen và cộng sự [13]. Hòa tan mẫu tinh bột (4g) vào 100 mL nước cất trong cốc thủy tinh 500 mL. Gia nhiệt huyền phù tinh bột tới 40^oC và điều chỉnh pH về 3,2 bằng dung dịch HCl 0,1N và thêm 15 mL dung dịch hydroxylamine. Cốc được đậy kín và đặt trong bể điều nhiệt ở 40^oC trong 4 giờ có khuấy nhẹ. Hydroxylamine dư được xác định bằng cách chuẩn độ nhanh hỗn hợp phản ứng bằng dung dịch chuẩn HCl 0,1N với chỉ thị bromphenol xanh. Thực hiện tiến hành mẫu trắng song song chỉ chứa hydroxylamin.

Hàm lượng nhóm carbonyl (%) được tính theo công thức:

$$\text{CO/100GU} = \frac{(V_b - V_s) \times C_N \times 0{,}028 \times 100}{m}$$

Trong đó: V_b là thể tích dung dịch HCl tiêu tốn cho mẫu trắng (mL), V_s là thể tích dung dịch HCl tiêu tốn cho mẫu thực (mL), C_N là nồng độ đương lượng của HCl (N) và m là khối lượng tinh bột (g).

2.2.5. Mức độ oxy hóa (DO)

Mức độ oxy hóa (DO) được biểu thị bằng tổng nhóm carboxyl và carbonyl có trong 100 đơn vị glucose [6]:

$$DO = CO/100GU + COOH/100GU$$

2.2.6. Chạy phổ FTIR

Phổ FTIR được thực hiện trên thiết bị FTI IMPACT Nicolet 410 trong vùng 4000 - 400cm^{-1}. Mẫu tinh bột được sấy khô 2 ngày trong tủ sấy chân không ở 60^oC và sử dụng kỹ thuật ép viên với KBr.

2.2.7. Phân tích dữ liệu

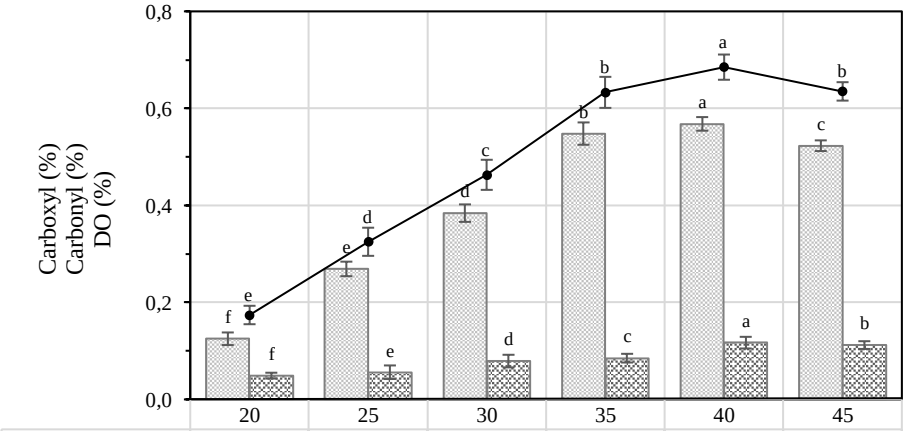
Các thí nghiệm được lặp lại 3 lần, kết quả được xử lý với phần mềm MS. Excel 2010. Đánh giá sự khác biệt và chọn các thông số phù hợp dựa trên kết quả phân tích phương sai một yếu tố ANOVA bằng phần mềm Minitab.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột và thời gian đến quá trình biến tính tinh bột ngô

3.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột

Hình 1 cho thấy sự thay đổi của mức độ oxy hóa theo tổng hàm lượng nhóm carboxyl và carbonyl của tinh bột ở các giá trị hàm lượng tinh bột khảo sát khác nhau. Khi tăng hàm lượng tinh bột và cố định các yếu tố ảnh hưởng còn lại đến phản ứng oxy hóa thì hàm lượng nhóm carboxyl và carbonyl tăng và đạt cực trị tại 40%. Do đó mức độ oxy hóa cũng đạt cực trị tại giá trị này. Điều này được giải thích là do khi tăng lượng tinh bột làm tăng sự tương tác giữa các hạt tinh bột và tác nhân oxy hóa thuận tiện cho quá trình oxy hóa tinh bột, các giá trị hàm lượng nhóm carboxyl và carbonyl tăng dẫn đến mức độ oxy hóa tăng [14].



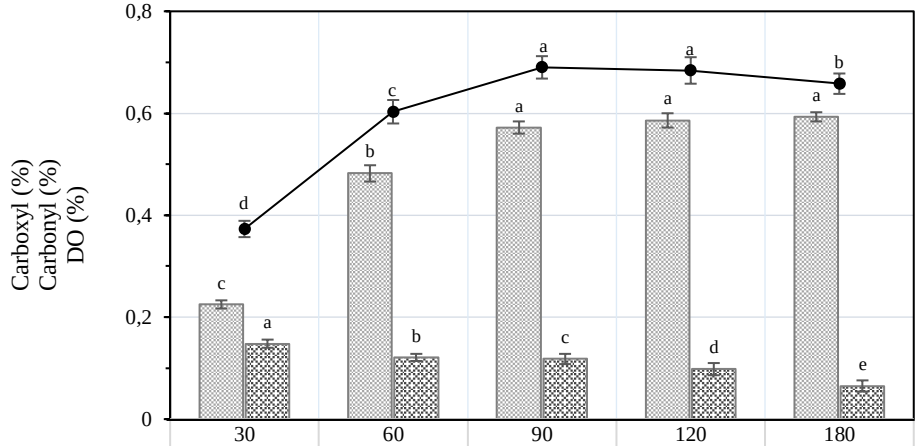
	20	25	30	35	40	45
Carboxyl (%)	0,125	0,269	0,384	0,548	0,568	0,523
Carbonyl (%)	0,049	0,056	0,079	0,085	0,117	0,112
DO (%)	0,174	0,325	0,463	0,633	0,685	0,635

Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột đến hàm lượng nhóm carboxyl, carbonyl và mức độ oxy hóa
(*Nhiệt độ: 40 ^oC; pH: 9; Nồng độ clo hoạt động:3%; thời gian: 90 phút ;*
a, b, c...:sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 5% ứng với mỗi loại đồ thị)

Khi hàm lượng tinh bột lớn hơn 40%, hệ phản ứng đặc lại làm cho khả năng phân tán giảm, cản trở quá trình oxy hóa tinh bột, ngăn cản sự chuyển hóa nhóm hydroxyl thành các nhóm carbonyl và carboxyl do đó, làm giảm hàm lượng nhóm carboxyl, carbonyl và mức độ oxy hóa DO.

3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian oxy hóa

Hình 2 cho thấy sự thay đổi của mức độ oxy hóa theo tổng hàm lượng nhóm carboxyl và carbonyl của tinh bột ở thời gian phản ứng khác nhau. Kết quả chỉ ra rằng, giá trị DO tăng và đạt cực trị tại 90 phút khi kéo dài thời gian phản ứng oxy hóa, hàm lượng nhóm carboxyl trong tinh bột tăng lên trong khi hàm lượng nhóm carbonyl lại giảm. Sau 90 phút, sự gia tăng hàm lượng carboxyl không khác biệt về mặt toán học, trong khi hàm lượng nhóm carbonyl vẫn tiếp tục giảm. Chứng tỏ, sau 90 phút, quá trình oxy hóa chỉ tập chung vào sự chuyển hóa nhóm carbonyl thành carboxyl. Khi phản ứng oxy hóa được tiến hành, thời gian đầu nồng độ tác nhân oxy hóa lớn, quá trình chuyển hóa nhóm hydroxyl thành carbonyl, và nhóm carbonyl thành nhóm carboxyl dễ dàng, khi thời gian kéo dài một lượng chất oxy hóa đã bị tiêu hao, quá trình tạo nhóm carbonyl khó khăn hơn so với nhóm carboxyl.



	30	60	90	120	180
Carboxyl (%)	0,225	0,482	0,572	0,586	0,593
Carbonyl (%)	0,148	0,121	0,118	0,098	0,065
DO (%)	0,373	0,603	0,690	0,684	0,658

Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hàm lượng nhóm carboxyl, carbonyl và mức độ oxy hóa

(Nhiệt độ: 40°C; pH: 9; Nồng độ clo hoạt động:3%; hàm lượng tinh bột:40%;
a, b, c..:sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 5% ứng với mỗi loại đồ thị)

3.2. Tối ưu quy trình oxy hóa tinh bột sử dụng phương pháp bề mặt đáp ứng

Phương pháp bề mặt đáp ứng với mô hình lặp tâm (RSM-CCD) trên Bảng 1 được sử dụng để thiết kế ma trận của 18 thí nghiệm. Các kết quả DO thực nghiệm của 18 thí nghiệm (Y) và kết quả mô hình dự đoán (Y') bằng phầm mềm JMP 10 được trình bày trong Bảng 2 cho thấy các kết quả mô hình dự đoán so với thực nghiệm không khác nhau nhiều, độ lệch so với giá trị thực nghiệm cao nhất là 3,41% (Thí nghiệm số 10) vẫn nằm trong giới hạn cho phép.

Bảng 2. Bảng giá trị thực nghiệm và kết quả mô hình dự đoán

STT thí nghiệm	X_1	X_2	X_3	DO (%)	
				Y	Y’
1	-1	-1	0	0,387 ± 0,032	0,398
2	-1	1	0	0,612 ± 0,026	0,626
3	1	-1	0	0,516 ± 0,031	0,502
4	1	1	0	0,701 ± 0,039	0,690
5	0	-1	-1	0,270 ± 0,017	0,269
6	0	-1	1	0,509 ± 0,023	0,513
7	0	1	-1	0,609 ± 0,018	0,605
8	0	1	1	0,591 ± 0,036	0,592
9	-1	0	-1	0,397 ± 0,034	0,387
10	1	0	-1	0,465 ± 0,025	0,480
11	-1	0	1	0,528 ± 0,031	0,513
12	1	0	1	0,576 ± 0,029	0,586
13	0	0	0	0,694 ± 0,018	0,689
14	0	0	0	0,686 ± 0,016	0,689
15	0	0	0	0,679 ± 0,028	0,689
16	0	0	0	0,698 ± 0,015	0,689
17	0	0	0	0,676 ± 0,025	0,689
18	0	0	0	0,698 ± 0,020	0,689

Từ phần mềm JMP 10, sau khi đã loại bỏ các yếu tố ảnh hưởng không đáng kể tới hàm mục tiêu DO, kết quả phân tích phương sai và kiểm định mô hình được thể hiện trong Bảng 3 cho thấy hệ số tương quan R^2 = 0,9934. Chứng tỏ các giá trị DO lý thuyết và thực tế có mối tương quan chặt chẽ, quá trình tiến hành tiến hành thí nghiệm được kiểm soát tốt. Với giá trị P < 0,0001 có thể kết luận các biến X (nồng độ clo hoạt động, pH, nhiệt độ) ảnh hưởng tới các giá trị đáp ứng (DO) có ý nghĩa về mặt thống kê, nên có thể chấp nhận phương trình tương quan ở bậc này.

Bảng 3. Phương sai cho mô hình đa thức bậc hai

Mô hình đa thức	Mô hình		Sự thiếu phù hợp		R^2	$R^2_{(adj)}$
	Giá trị F	Giá trị *p*	Giá trị F	Giá trị *p*		
DO (%)	134,04	<0,0001*	4,93	<0,0001*	0,9934	0,9860

Kiểm định F của mô hình (F–test hay kiểm định Fisher) thể hiện trong Bảng 3. Giá trị *p* của mức độ oxy hóa < 0,0001 nghĩa là chỉ có nhỏ hơn 0,01% sự thay đổi của giá trị F là phần nhiễu mà mô hình không tính toán được. Kết quả này cho thấy độ tương thích tốt của phương trình hồi quy so với số liệu thực nghiệm, từ đó cho thấy độ tin cậy thống kê cao. Hệ số R^2 của DO là 0,9934 cho biết 99,34% sự biến đổi của DO là do ảnh hưởng của các biến độc lập là nồng độ clo hoạt động, pH và nhiệt độ; chỉ có 1,66% sự thay đổi là do các yếu tố không xác định được nguyên nhân gây ra (sai số ngẫu nhiên). Kiểm định F cho sự thiếu phù hợp của mô

hình bằng cách so sánh sự mất mát của các giá trị quan sát (tổng phương sai của giá trị thực nghiệm so với giá trị dự đoán) với phương sai của các lần chạy điểm lặp tâm, kết quả thu được $p < 0,0001$ thể hiện các thí nghiệm được thực hiện chính xác và độ lặp lại cao. Các kết quả kiểm định cho thấy sự đúng đắn của mô hình đã xây dựng.

Bảng 4. Phương sai ANOVA của mô hình hồi quy

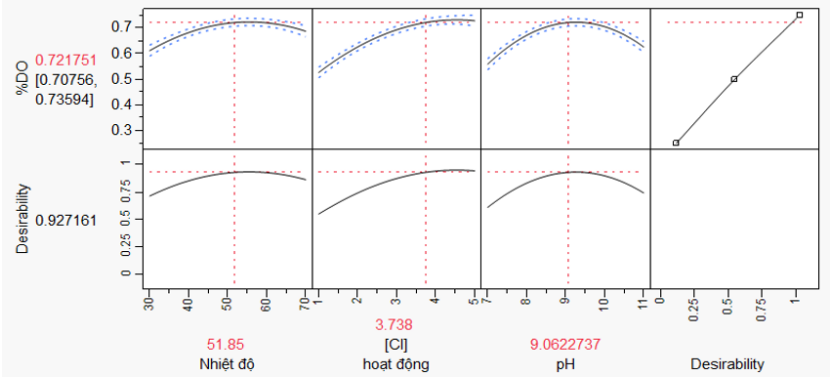
Nguồn	Mức độ tự do	Hệ số hồi quy	Giá trị F	Giá trị $p > F$
Mô hình	9	-3,532	134,04	<0,0001*
Nhiệt độ	1	+0,021	60,82	<0,0001*
[Cl] hoạt động	1	+0,307	376,48	<0,0001*
pH	1	+0,660	116,87	<0,0001*
Nhiệt độ × [Cl] hoạt động	1	-0,000	1,745	0,2231
Nhiệt độ × pH	1	-0,000	0,44	0,5275
[Cl] hoạt động × pH	1	-0,016	72,02	<0,0001*
Nhiệt độ × Nhiệt độ	1	-0,0002	90,28	<0,0001*
[Cl] hoạt động × [Cl] hoạt động	1	-0,016	81,96	<0,0001*
pH × pH	1	-0,032	312,43	<0,0001*

(*): *Có ý nghĩa tại $p < 0,05$*

Từ kết quả Bảng 4, phương trình hồi quy mô tả mối quan hệ giữa các yếu tố nồng độ clo hoạt động, pH và nhiệt độ với mức độ oxy hóa tinh bột ngô với các biến mã hóa như sau:

$$Y = -3,532 + 0,021X_1 + 0,307X_2 + 0,660X_3 – 0,016X_2.X_3 – 0,0002X_1^2 – 0,016X_2^2 – 0,032X_3^2$$

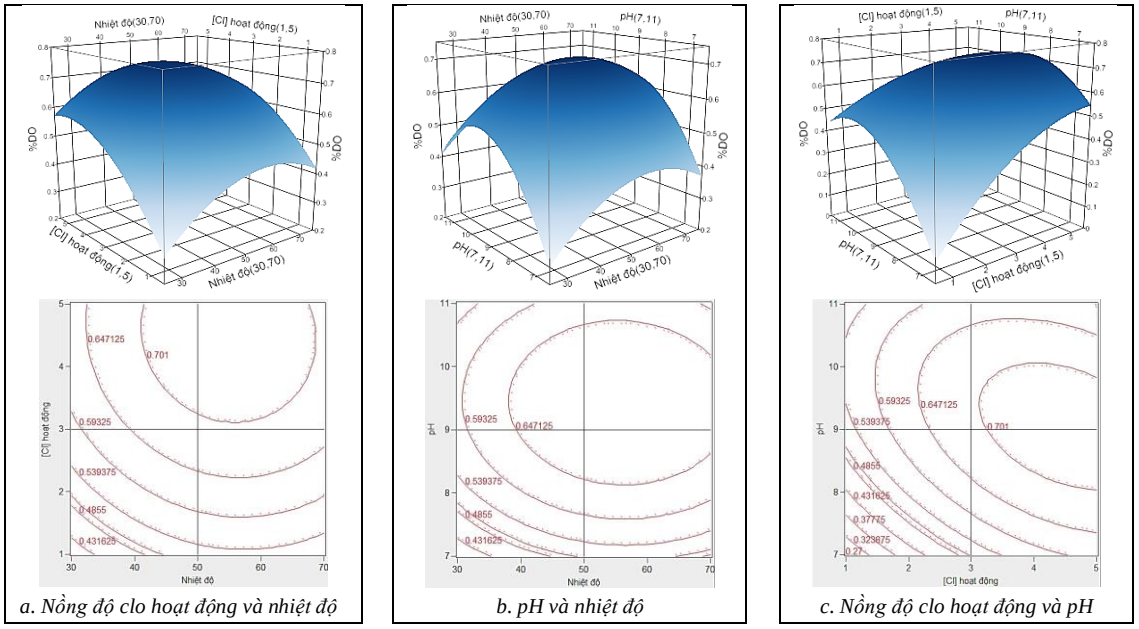
Trong vùng khảo sát, phương trình hồi quy cho thấy mức độ oxy hóa tinh bột chịu ảnh hưởng bậc 1 và bậc 2 của cả ba yếu tố nghiên cứu X_1, X_2 và X_3; và chịu ảnh hưởng đồng thời của cặp yếu tố ($X_2.X_3$).



Hình 3. Đồ thị dự đoán giá trị mức độ oxy hóa các đáp ứng theo mong muốn

Kết quả thí nghiệm dự đoán giá trị tối ưu của nghiên cứu oxy hoá tinh bột ngô bằng tác nhân NaClO là ở nhiệt độ là 51,85^{o}C, nồng độ clo hoạt động 3,74% và pH 9,06; hàm lượng tinh bột là 40% trong thời gian 90 phút, mức độ oxy hoá đạt được là 0,722% (Hình 3). Thực nghiệm tiến hành ở điều kiện tối ưu trên cho kết quả hàm lượng nhóm carbonyl và carboxyl lần lượt là 0,075% và 0,649%, do đó mức độ oxy hóa là 0,719%. Kết quả dự đoán và kết quả

thực nghiệm không có sự khác biệt về mặt toán học, chứng tỏ mô hình tối ưu hoàn toàn phù hợp và có ý nghĩa với quy trình oxy hóa tinh bột.



a. Nồng độ clo hoạt động và nhiệt độ *b. pH và nhiệt độ* *c. Nồng độ clo hoạt động và pH*

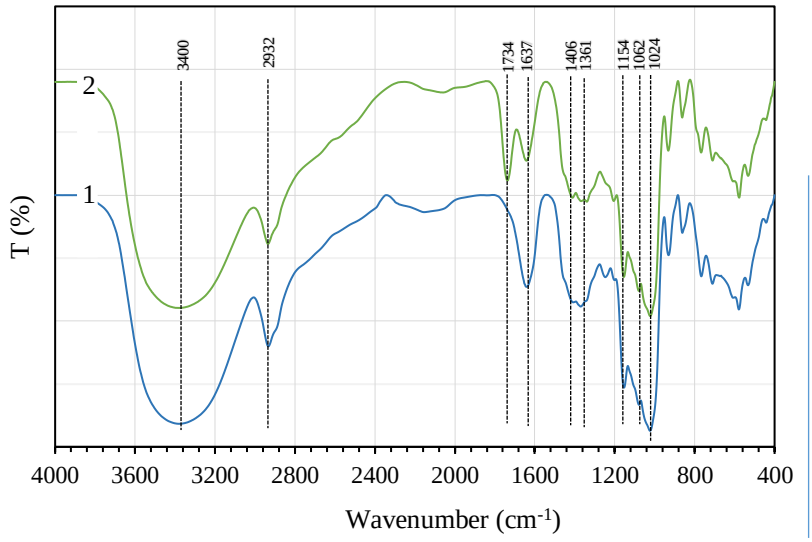
Hình 4. Mô hình bề mặt đáp ứng và các đường đồng mức biết ảnh hưởng của các cặp yếu tố

Mô hình bề mặt đáp ứng và các đường đồng mức trên Hình 4 có thể nhận thấy rõ hơn về ảnh hưởng của các biến độc lập đến mức độ oxy hóa khi cố định một yếu tố. Hình 4a và 4b cho thấy khi tăng nhiệt độ phản ứng, mức độ oxy hóa DO tăng và đạt cực trị ở 51,85°C. Điều này có thể giải thích là do ở nhiệt độ lớn hơn 51,85°C, một lượng lớn clo hoạt động chuyển thành khí clo thoát khỏi môi trường phản ứng làm giảm hiệu quả bẻ gãy các liên kết glycoside và phân huỷ tinh bột. Nếu nhiệt độ tăng quá cao, hiện tượng hồ hóa sẽ xảy ra gây ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với các nghiên cứu được báo cáo về tinh bột khoai tây của Fonseca và cộng sự [14] và tinh bột cao lương của Yuniar và cộng sự [15]. Hình 4a và 4c cho thấy, quá trình oxy hóa tinh bột hầu như được thực hiện trong khoảng nồng độ clo hoạt động từ 1 đến 3,74%, mức độ oxy hóa DO của tinh bột oxy hóa tăng lên cùng với sự gia tăng nồng độ của clo hoạt động. Sánchez-Rivera và cộng sự giải thích rằng quá trình oxy hóa thường xảy ra trong môi trường kiềm khi nồng độ clo hoạt động tăng lên giúp tăng cường hình thành nhóm carbonyl và nhóm carboxyl làm tăng mức độ oxy hóa DO [16]. Hình 4b và 4c chứng tỏ quá trình oxy hóa tinh bột bằng tác nhân natri hypoclorit ưu tiên hình thành nhóm carboxyl và carbonyl trong môi trường kiềm hơn là trong môi trường trung tính. Mức độ oxy hóa tăng và đạt cực đại tại pH 9,06. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Sangseethong và cộng sự đối với tinh bột sắn [3].

3.3. Phổ FTIR

Phổ FTIR của tinh bột ngô tự nhiên và tinh bột ngô oxy hóa được biểu diễn trên Hình 5 cho thấy về cơ bản, phổ hồng ngoại của tinh bột oxy hóa không không khác nhau nhiều so với tinh bột ngô tự nhiên, cả hai tinh bột đều xuất hiện các peak gần 3400 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm –OH; nhóm các peak gần 2932 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết C–H; các peak gần 1637 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết hydro nội phân tử; các peak gần 1406 cm^{-1} và 1361 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C–H; nhóm peak gần 1154 cm^{-1}, 1062 cm^{-1} và 1024 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng của liên kết C–O–C. Tuy nhiên, trên phổ hồng ngoại của tinh bột ngô oxy hóa xuất

hiện peak 1734 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm carbonyl (C=O) trong khi phổ hồng ngoại của tinh bột ngô tự nhiên hoàn toàn không xuất hiện peak này. Như vậy, trong quá trình oxy hóa tinh bột ngô bằng tác nhân NaClO, nhóm hydroxyl đã bị oxy hóa để tạo ra các nhóm carbonyl và carboxyl. Các nghiên cứu đo phổ FTIR cũng cho kết quả tương tự được quan sát thấy đối với tinh bột oxy hóa tạo ra từ tinh bột chuối, tinh bột đậu và tinh bột khoai tây [16, 17].



Hình 5. Phổ FTIR của tinh bột ngô (1) và tinh bột ngô biến tính (2)

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã sử dụng phương pháp bề mặt đáp ứng với thiết kế mô hình lặp tâm để tối ưu công đoạn biến tính tinh bột ngô bằng tác nhân NaClO. Kết quả dự đoán theo mô hình và kết quả thực nghiệm không có sự khác biệt về mặt toán học, chứng tỏ mô hình tối ưu hoàn toàn phù hợp và có ý nghĩa. Điều kiện biến tính tối ưu: nhiệt độ 51,85^{o}C, nồng độ clo hoạt động 3,74% và pH 9,06; hàm lượng tinh bột 40% và thời gian oxy hóa 90 phút. Quá trình oxy hóa cho kết quả mức độ oxy hoá cao nhất đạt được là 0,719% ứng với hàm lượng nhóm carbonyl và carboxyl lần lượt là 0,075% và 0,649%. Phổ FTIR của tinh bột ngô oxy hóa xuất hiện đỉnh hấp thụ 1744 cm^{-1} ứng với dao động của nhóm C=O chứng tỏ phản ứng oxy hóa đã xảy ra.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này do Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP. HCM bảo trợ và cấp kinh phí theo Hợp đồng số 85/HĐ-DCT ngày 10 tháng 6 năm 2022.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zhang S. D., Zhang Y. R., Zhu J., Wang X. L., Yang K. K., Wang Y. Z. - Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics. Starch/Staerke **59** (6) (2007) 258–268. https://doi.org/10.1002/star.200600598
2. Zdanowicz M., Schmidt B., Spychaj T. - Starch graft copolymers as superabsorbents obtained via reactive extrusion processing. Polish Journal of Chemical Technology **12** (2) (2010) 14–17. https://doi.org/10.2478/v10026-010-0012-3
3. Sangseethong K., Termvejsayanon N., Sriroth K. - Characterization of physicochemical properties of hypochlorite and peroxide oxidized cassava starches. Carbohydrate Polymers **82** (2) (2010) 446–453. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.003

4. Vanier N. L., El Halal S. L. M., Dias A. R. G., Zavareze E. R. - Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review. Food Chemistry **221** (2017) 1546–1559. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.138
5. Nguyen Van Khoi, Nguyen Thanh Tung, Le Thi Hong Thuy, Giang Dinh Trung, Hoang Thi Van An - Some physicochemical and functional properties of native and modified starch isolated from jackfruit seeds. Vietnam Journal of Chemistry **57** (4e3,4) (2019) 410–415.
6. Kuakpetoon D., Wang Y. J. - Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. Carbohydrate Research **341** (11) (2006) 1896–1915. https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.04.013
7. Kurakake M., Akiyama Y., Hagiwara H., Komaki T. - Effects of cross-linking and low molecular amylose on pasting characteristics of waxy corn starch. Food Chemistry **116** (1) (2009) 66–70. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.02.006
8. Lê Thị Hồng Thuý, Nguyễn Thị Huệ Chi, Huỳnh Thị Anh Thư, Bùi Vương Thịnh, Nguyễn Thị Lương, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Thanh Tùng - Oxy hóa tinh bột hạt mít sử dụng tác nhân natri hypochlorite: ảnh hưởng của điều kiện phản ứng. Tạp chí khoa học công nghệ và thực phẩm **20** (2) (2020) 120–130.
9. Kuakpetoon D., Wang Y. J. - Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. Starch/Staerke **53** (5) (2001) 211–218. https://doi.org/10.1002/1521-379X(200105)53:5<211::AID-STAR211>3.0.CO;2-M
10. BeMiller J. N. - Corn starch modification, in Corn (Third Edition): Chemistry and Technology. Elsevier Inc (2018) 537–549. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811971-6.00019-X
11. Chattopadhyay S., Singhal R. S., Kulkarni P. R. - Optimisation of conditions of synthesis of oxidised starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. Carbohydrate Polymers **34** (4) (1997) 203–212. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)87306-7
12. Gayary M. A., Mahanta C. L. - Optimization of process parameters of osmotic pressure treatment and heat moisture treatment for rice starch using response surface methodology. Journal of Food Measurement and Characterization **14** (5) (2020) 2862–2877.
13. Naknaen P., Tobkaew W., Chaichaleom S. - Properties of jackfruit seed starch oxidized with different levels of sodium hypochlorite. International Journal of Food Properties **20** (5) (2017) 979–996. https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1191868
14. Fonseca L. M., Gonçalves J. R., Halal. Shanise S. L. M. E., Halal L. M. E., Pinto V. Z., Dias A. R. G., Jacques A. C. - Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. LWT - Food Science and Technology **60** (2) (2015) 714–720. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.10.052
15. Yuniar, Margaretty E., Fadarina, Anerasari M., Febriana I. - The effect of reaction time and ph on the process of sago starch. Journal of Physics: Conference Series **1167** (1) (2019). 012053. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1167/1/012053
16. Sánchez-Rivera M. M., García-Suárez F. J. L., Velázquez Del Valle M., Gutierrez-Meraz F., Bello-Pérez L. A. - Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. Carbohydrate Polymers **62** (1) (2005) 50–56. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.005
17. Olatunde G.O., Arogundade L. K., Orija O. I. - Chemical, functional and pasting properties of banana and plantain starches modified by pre-gelatinization, oxidation and acetylation. Cogent Food Agric **3** (1) (2017) 1–12.https://doi.org/10.1080/23311932.2017.1283079.

ABSTRACT

MODIFIED CORN STARCH: OPTIMIZATION OF MODIFICATION CONDITIONS BY THE RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

Bui Thi Kieu Oanh, Nguyen Thi Luong, Tran Gia Bao,
Pham Thi Khanh Ly, Nguyen Minh Man, Le Thi Hong Thuy*
Ho Chi Minh City University of Food Industry
*Email: *thuylth@hufi.edu.vn*

This article presents the results of using the response surface methodology with a central composite design (RSM-CCD) to optimize the oxidation process of corn starch with a sodium hypochlorite agent. The model is designed as 18 experiments with six experiments at the center to build for three survey factors inclusive of active chlorine concentration, temperature, and pH. Combined with the single-factor survey, two parameters are starch content and corn starch oxidation time. Optimal conditions were found: temperature 51.85°C; active chlorine concentration 3.74% ; pH 9.06; starch content 40% and oxidation time 90 minutes. The highest degree of oxidation was achieved at 0.719% with carbonyl and carboxyl groups of 0.075% and 0.649%, respectively. The FTIR spectrum of oxidized corn starch appeared absorption peak at 1744 cm^{-1} correspond to the oscillation of the C=O group, indicating that the oxidation reaction has occurred.

Keywords: Carboxyl, carbonyl, active chlorine, sodium hypochlorite, corn starch, oxidized starch.