

OXY HÓA TINH BỘT HẠT MÍT SỬ DỤNG TÁC NHÂN NATRI HYPOCHLORITE: ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN PHẢN ỨNG

Lê Thị Hồng Thuý^{1,2*}, Nguyễn Thị Huệ Chi¹,
Huỳnh Thị Anh Thư¹, Bùi Vương Thịnh¹,
Nguyễn Thị Lương^{1,2}, Nguyễn Văn Khôi², Nguyễn Thanh Tùng²

¹Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

²Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: thuylth@hufi.edu.vn

Ngày gửi bài: 20/3/2020; Ngày chấp nhận đăng: 08/5/2020

TÓM TẮT

Nghiên cứu này trình bày kết quả khảo sát các điều kiện tối ưu cho phản ứng oxy hóa tinh bột hạt mít bằng tác nhân natri hypochlorite. Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân oxy hóa, tỷ lệ tinh bột/nước, pH, nhiệt độ và thời gian phản ứng được đánh giá bằng hàm lượng carbonyl, carboxyl tạo thành và hiệu suất thu hồi tinh bột sau oxy hóa. Kết quả cho thấy sản phẩm tinh bột hạt mít oxy hóa tại điều kiện tối ưu có hàm lượng carbonyl và carboxyl lần lượt là 0,37% và 0,98% ứng với hiệu suất thu hồi là 98,61%. Ảnh SEM cho thấy cấu trúc hạt tinh bột oxy hóa vẫn được giữ nguyên, nhưng bề mặt bị bào mòn nhẹ và xuất hiện những mảnh vỡ nhỏ. Phổ FTIR của tinh bột 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. Kết quả đo XRD cho thấy tác nhân hypochlorite chưa tác động đến vùng kết tinh trong cấu trúc hạt tinh bột, quá trình oxy hóa chủ yếu xảy ra ở các vùng vô định hình với sự tham gia của amylopectin.

Từ khóa: Carbonyl, carboxyl, natri hypochlorite, tinh bột hạt mít, tinh bột oxy hóa.

1. MỞ ĐẦU

Tinh bột oxy hoá được tổng hợp nhờ phản ứng của tinh bột với tác nhân oxy hoá trong điều kiện cụ thể về môi trường, nhiệt độ và thời gian. Trong phản ứng oxy hoá, nhóm hydroxyl ở vị trí C₂, C₃ và C₆ trên phân tử tinh bột trước tiên bị oxy hoá thành nhóm carbonyl và sau đó thành nhóm carboxyl. Do đó, mức độ oxy hoá được phản ánh thông qua số nhóm carbonyl và carboxyl trong tinh bột oxy hóa [1-3]. Theo Kuakpetoon và Wang (2001) thì quá trình oxy hóa xảy ra chủ yếu ở các vùng vô định hình, vì không có sự thay đổi nào được quan sát thấy trong các mẫu tia X và cường độ của các sản phẩm bị oxy hóa [4]. Sản phẩm tinh bột biến tính thu được có đặc trưng tính chất phụ thuộc vào phương pháp oxy hoá và tác nhân oxy hoá [5, 6]. Rất nhiều tác nhân oxy hoá đã được sử dụng để oxy hoá tinh bột như periodat, acid chromic, kali pemanganat, nitrogen dioxide, hydroperoxide, natri hypochlorite, ozone,... Tuy nhiên, hypochlorite là hóa chất phổ biến nhất được sử dụng để sản xuất tinh bột oxy hóa ở quy mô công nghiệp [7]. So với tinh bột tự nhiên thì tinh bột oxy hóa có độ nhớt thấp và ổn định theo nhiệt độ, nhiệt độ hòa tan thấp, độ hòa tan tốt, khả năng tạo màng đồng nhất do đó được ứng dụng rất nhiều trong các ngành công nghiệp thực phẩm, giấy, vật liệu xây dựng và công nghiệp dệt may [6-8].

Nguồn nguyên liệu sử dụng để biến tính tinh bột chủ yếu là các loại tinh bột phổ biến như gạo [4, 9], ngô [1, 2, 4, 5, 9], khoai tây [1, 4, 5], sắn [3, 6],... Ngày nay, cùng với sự gia tăng nhu cầu tinh bột trong các sản phẩm thực phẩm cơ bản nên ảnh hưởng lớn tới việc cung

cấp các nguồn tài nguyên thiên nhiên này. Các nghiên cứu về tinh bột có xu hướng tập trung vào việc tìm kiếm các nguồn tinh bột mới như tinh bột phân tách từ củ và rễ của các loại cây không phổ biến (cây họ đậu, một số loại trái cây, cây thân củ,...), cho phép mở rộng phạm vi các tính chất mong muốn của tinh bột. Điều này rất cần thiết trong việc phát triển các sản phẩm mới trong lĩnh vực thực phẩm, dược phẩm và vật liệu. Tinh bột hạt mít là một trong những nguồn nguyên liệu tinh bột không phổ biến được nghiên cứu biến tính trong những năm gần đây. Hàm lượng tinh bột trong hạt mít khoảng 77,76% tổng khối lượng chất khô và chiếm 10-15% tổng khối lượng quả [10]. Các nghiên cứu về tinh bột hạt mít và tinh bột hạt mít biến tính vẫn còn hạn chế, một số nghiên cứu về tinh bột hạt mít đã được công bố như đặc trưng tính chất [10-16], thủy phân tinh bột [14] và carboxymethyl hóa tinh bột [11, 15]. Bài báo này giới thiệu kết quả khảo sát các điều kiện phản ứng oxy hóa tinh bột hạt mít bằng tác nhân natri hypochlorite làm cơ sở để lựa chọn nguyên liệu cho các ngành công nghiệp.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu, hóa chất

Hạt mít tươi thuộc giống mít nghệ của Việt Nam được thu gom tại các cơ sở chế biến sản phẩm mít ở huyện Tân Phú, Đồng Nai.

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 tiến hành

2.2.1. Tách và thu hồi tinh bột hạt mít (JS)

Tinh bột hạt mít được tách và thu hồi theo phương pháp của Mehnaz & Aditi (2014) có thay đổi để phù hợp với điều kiện thực nghiệm [10]. Hạt mít tươi đem tách bỏ lớp vỏ trắng và loại bỏ phần vỏ nâu bằng cách ngâm trong dung dịch NaOH 0,25% trong 0,5 giờ. Hạt sau khi rửa sạch được nghiền cùng nước có chứa NaHSO₃ 0,1%, tỷ lệ nguyên liệu/nước dùng để nghiền là 1:5 (w/v). Dịch bào được lọc bỏ bã ngay sau khi nghiền và để lắng khoảng 16 giờ, thu phần tinh bột lắng thành khối đem hoà tan vào nước, ly tâm với tốc độ 5000 vòng/phút trong 15 phút bằng máy ly tâm CN - 650 (Đài Loan). Quá trình ly tâm lặp lại 3 lần để rửa sạch tinh bột. Tinh bột được sấy khô ở nhiệt độ 50 °C trong 10 giờ.

2.2.2. Oxy hóa tinh bột hạt mít bằng tác nhân NaClO

Các bước oxy hóa tinh bột hạt mít bằng tác nhân NaClO được thực hiện theo nghiên cứu trước của nhóm đã công bố [8]. Cho 40 g tinh bột vào nước để tạo huyền phù, điều chỉnh pH và nhiệt độ thích hợp. Thêm thể tích NaClO phù hợp và khuấy đều trong khoảng thời gian cần khảo sát. Trong quá trình phản ứng, pH của hỗn hợp được điều chỉnh và giữ không đổi bằng dung dịch HCl và NaOH. Kết thúc quá trình oxy hóa, hỗn hợp phản ứng được trung hòa về pH 7 bằng dung dịch HCl 0,1M, sản phẩm tinh bột oxy hóa được lọc hút trên phễu lọc Buchner, rửa 5 lần bằng nước cất, kết tủa lại trong ethanol và sấy ở 50 °C trong 10 giờ. Hiệu suất thu hồi tinh bột được tính theo công thức:

$$H (\%) = \frac{m}{m_0} \times 100$$

Trong đó: m₀ là khối lượng tinh bột hạt mít nguyên liệu (g), m là khối lượng tinh bột hạt mít oxy hóa (g).

2.2.3. Xác định hàm lượng carbonyl

Hàm lượng carbonyl của tinh bột oxy hóa được xác định theo Naknaen *et al.* (2017) [16]. Cân 4 g tinh bột khô hòa tan với 100 mL nước trong cốc 500 mL. Gia nhiệt huyền phù ở 40 °C, chỉnh pH về 3,2 bằng dung dịch HCl 0,1N và thêm 15 mL dung dịch hydroxylamine. Đậy kín mẫu và đặt trong bể ổn nhiệt (đã gia nhiệt 40 °C) trong 4 giờ, cách 30 phút lắc nhẹ 1 lần. Chuẩn lượng dư hydroxylamine bằng dung dịch chuẩn HCl 0.1N tới pH 3,2 với chỉ thị bromphenol xanh. Mẫu trắng chỉ chứa hydroxylamine được làm tương tự như mẫu thực. Hàm lượng carbonyl được tính theo công thức:

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

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

2.2.4. Xác định hàm lượng carboxyl

Hàm lượng carboxyl của tinh bột oxy hóa được xác định theo Naknaen *et al.* (2017) [16]. Cân 2 g tinh bột khô và hòa tan trong 25 mL dung dịch HCl 0.1N. Thực hiện phản ứng trong 30 phút, khuấy đều. Hút chân không dịch huyền phù tinh bột qua phễu lọc Buchner dung tích 150 mL và rửa với 400 mL nước cất để loại bỏ hoàn toàn ion clorua. Tinh bột sau lọc chuyển vào cốc thủy tinh 500 mL và thêm 300 mL nước cất, gia nhiệt liên tục trong 15 phút để hồ hóa hoàn toàn. Mẫu sau hồ hóa được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn NaOH 0.01N tới pH 8,3 với chỉ thị phenolphthalein. Mẫu trắng được thực hiện đối với tinh bột không oxy hóa. Hàm lượng carboxyl được tính theo công thức:

$$\text{COOH}/100\text{GU} = \frac{(V_s - V_b) \times M \times 0,045 \times 100}{W}$$

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), M là nồng độ NaOH (N) và W là khối lượng mẫu (g).

2.2.5. Đặc trưng hình thái và cấu trúc của tinh bột

Vi ảnh của tinh bột được chụp trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét (SEM) FM-6510LV (JEOL - Nhật Bản). Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được thực hiện trên thiết bị FTI IMPACT Nicolet 410 trong vùng 4000-400 cm^{-1} . Sấy khô mẫu tinh bột 2 ngày trong tủ sấy chân không ở 50 °C và sử dụng kỹ thuật ép viên với KBr. Cấu trúc hạt được đo trên thiết bị nhiễu xạ XRD - Rontghen SIEMENS với điều kiện đo: tế bào CuK_α ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$); $U = 35 \text{ kV}$; $I = 35 \text{ mA}$; góc quét (ω -2 θ) từ 5°- 80°.

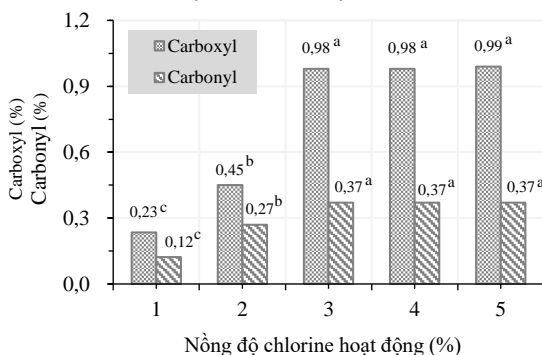
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát các điều kiện phản ứng oxy hóa tinh bột hạt mít

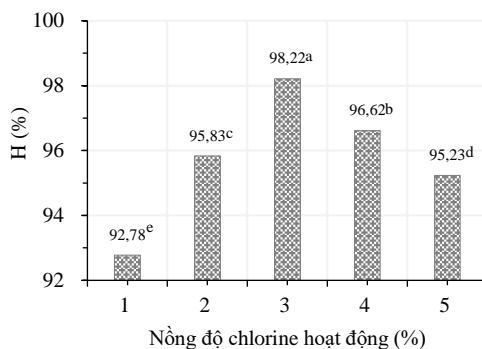
3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ chlorine hoạt động

Kết quả chỉ ra trong Hình 1 cho thấy hàm lượng carbonyl và carboxyl của tinh bột oxy hóa tăng lên cùng với sự gia tăng nồng độ của chlorine hoạt động. Hàm lượng carboxyl của tinh bột oxy hóa tăng với tốc độ nhanh hơn nhiều so với hàm lượng carbonyl. Điều này được Sánchez-Rivera *et al.* [17] giải thích rằng sự oxy hóa thường xảy ra trong môi trường kiềm với hypochlorite, giúp tăng cường hình thành nhóm carboxyl. Khi nồng độ chlorine hoạt động tăng lên nhiều nhóm hydroxyl đang được chuyển đổi thành các nhóm carbonyl và bị oxy hóa kịp thời thành các nhóm carboxyl, dẫn đến hàm lượng carboxyl cao hơn được hình thành trong

tinh bột oxy hóa. Các yếu tố như các loại tinh bột, cấu trúc hạt tinh bột, tác nhân oxy hóa và điều kiện oxy hóa (như nồng độ chất oxy hóa và thời gian phản ứng) có thể ảnh hưởng đến sự hình thành carbonyl và carboxyl [5].



Hình 1. Ảnh hưởng của nồng độ chlorine hoạt động đến hàm lượng carboxyl, carbonyl



Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ chlorine hoạt động đến hiệu suất thu hồi

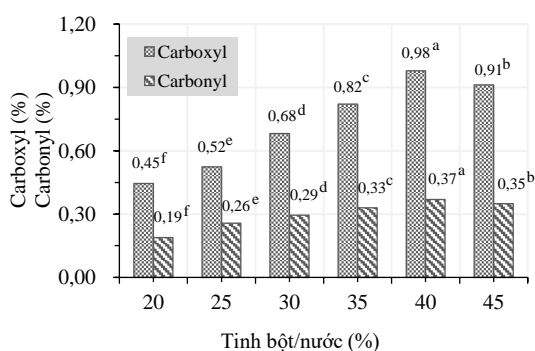
(Tỷ lệ tinh bột/nước: 40%; pH: 9; nhiệt độ: 40 °C; thời gian: 90 phút.

a, b, c,...: thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 5% ứng với mỗi loại đồ thị)

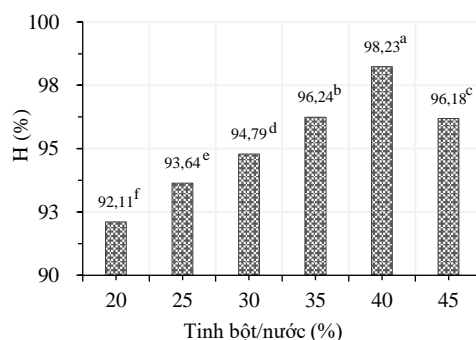
Ngoài ra, Hình 1 còn cho thấy quá trình oxy hóa tinh bột hầu như được thực hiện trong khoảng nồng độ chlorine hoạt động từ 1 đến 3%. Nồng độ chlorine hoạt động cao hơn 3% thì cả hàm lượng carboxyl và carbonyl thay đổi rất ít. Olatunde *et al.* (2017) cho rằng lượng tác nhân oxy hóa còn lại chủ yếu tham gia vào quá trình cắt mạch tinh bột để tạo ra sản phẩm có khối lượng phân tử thấp có khả năng tan trong nước và dễ bị thất thoát trong quá trình lọc rửa tinh bột sản phẩm [18]. Do đó hiệu suất thu hồi tinh bột oxy hóa tăng và đạt cực trị ở nồng độ chlorine hoạt động 3% (Hình 2). Như vậy, nồng độ chlorine hoạt động bằng 3% thì quá trình oxy hóa có hiệu suất thu hồi cao nhất và là giá trị tối ưu được lựa chọn để thực hiện quá trình oxy hóa tinh bột.

3.1.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ tinh bột/nước

Khi tăng tỷ lệ tinh bột/nước và cố định các thông số ảnh hưởng còn lại đến quá trình oxy hóa tinh bột thì hàm lượng carboxyl và carbonyl tăng và đạt cực trị tại tỷ lệ tinh bột/nước là 40% (Hình 3). Điều này được giải thích là do khi tăng lượng tinh bột/nước làm rút ngắn khoảng cách của các hạt tinh bột và tác nhân oxy hóa thuận tiện cho quá trình oxy hóa tinh bột nên các giá trị hàm lượng carboxyl và carbonyl tăng [19].



Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ tinh bột/nước đến hàm lượng carboxyl, carbonyl



Hình 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ tinh bột/nước đến hiệu suất thu hồi

(Nồng độ chlorine hoạt động: 3%; pH: 9; nhiệt độ: 40 °C; thời gian: 90 phút.

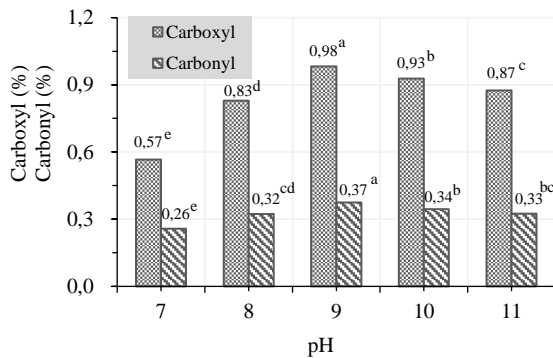
a, b, c,...: thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 5% ứng với mỗi loại đồ thị)

Khi nồng độ huyền phù lớn hơn 40%, hệ phản ứng đặc lại dẫn đến khả năng đồng nhất mẫu giảm và cản trở quá trình oxy hóa tinh bột, các nhóm hydroxyl khó chuyển đổi thành các

nhóm carbonyl và carboxyl nên hàm lượng nhóm carboxyl, carbonyl và hiệu suất thu hồi giảm (Hình 4). Như vậy, tỷ lệ tinh bột/nước bằng 40% là giá trị được lựa chọn để thực hiện quá trình oxy hóa tinh bột hạt mít.

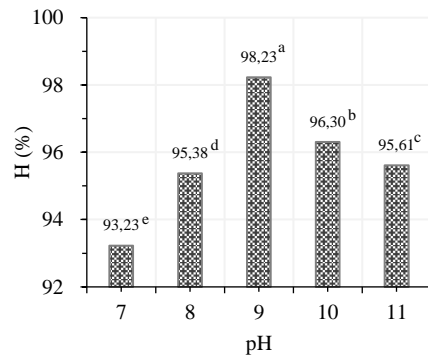
3.1.3. Ảnh hưởng của pH

Các kết quả thực nghiệm ở Hình 5 cho thấy, quá trình oxy hóa tinh bột bằng tác nhân natri hypochlorite ưu tiên hình thành nhóm carboxyl và nhóm carbonyl trong môi trường kiềm hơn so với môi trường trung tính. Hàm lượng carboxyl đều cao hơn hàm lượng carbonyl trong cùng một mẫu tinh bột oxy hóa ở cùng một điều kiện. Cả 2 giá trị này đều đạt cực đại tại pH 9 và giảm khi pH phản ứng tăng lên. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Sangseethong *et al.* trên tinh bột sắn [20].



Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến hàm lượng carboxyl, carbonyl

(Nồng độ chlorine hoạt động: 3%; tỷ lệ tinh bột/nước: 40%; nhiệt độ: 40 °C; thời gian: 90 phút.
^{a, b, c...}: thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 5% ứng với mỗi loại đồ thị)

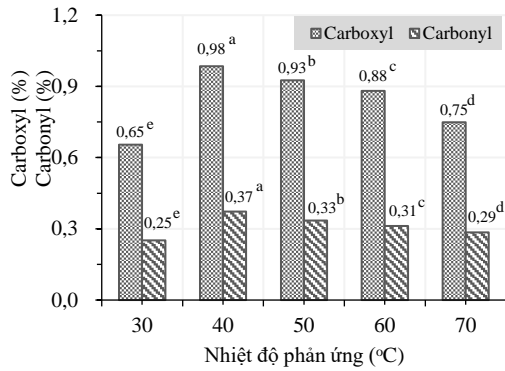


Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất thu hồi

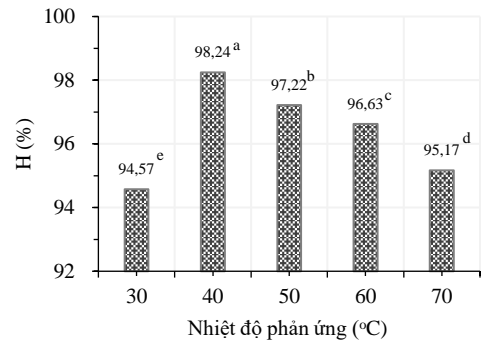
Ngoài ra, quá trình oxy hóa tinh bột cũng có hiệu suất thu hồi cao nhất tại pH 9 (Hình 6). Theo nghiên cứu của Han & Lim (2004), các liên kết hydro liên phân tử của tinh bột dễ bị phá vỡ trong môi trường kiềm, đồng thời làm tăng khả năng hòa tan tinh bột trong nước [21]. Do đó, trong quá trình lọc và rửa thu hồi tinh bột oxy hóa, một lượng nhỏ tinh bột bị hòa tan và thất thoát làm cho hiệu suất thu hồi giảm khi pH tăng lớn hơn 9. Như vậy, khi khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình oxy hóa thì pH 9 là giá trị tối ưu được chọn để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.

3.1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả thực nghiệm ở Hình 7 cho thấy, hàm lượng carbonyl và carboxyl tăng khi tăng nhiệt độ phản ứng oxy hóa tinh bột, nhưng khi nhiệt độ lớn hơn 40 °C thì cả 2 giá trị hàm lượng carbonyl và carboxyl đều giảm. Điều này có thể giải thích là do ở nhiệt độ lớn hơn 40 °C, một lượng lớn chlorine hoạt động chuyển thành khí chlorine thoát khỏi môi trường phản ứng làm giảm hiệu quả bề gãy các liên kết glucosite và phân hủy tinh bột. Nếu nhiệt độ tăng quá cao thì hiện tượng hồ hóa sẽ xảy ra gây ảnh hưởng quá trình oxy hóa [22]. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với các nghiên cứu được báo cáo về tinh bột khoai tây của Fonseca *et al.* [19], và tinh bột cao lương của Yuniar *et al.* [23]. Kết quả thực nghiệm còn cho thấy hiệu suất thu hồi cũng đạt cực đại tại 40 °C và giảm mạnh khi nhiệt độ tăng trên 40 °C (Hình 8), nguyên nhân có thể là do hiện tượng hồ hóa và do phản ứng oxy hóa tinh bột hạt mít bằng natri hypochlorite tạo thành các sản phẩm có khối lượng phân tử nhỏ và tan trong nước nên dễ bị thất thoát trong quá trình lọc rửa thu hồi tinh bột oxy hóa. Như vậy, tại 40 °C thì quá trình oxy hóa cho kết quả là tốt nhất.



Hình 7. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hàm lượng carboxyl, carbonyl



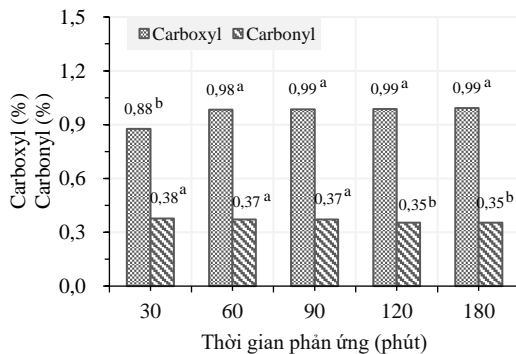
Hình 8. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất thu hồi

(Nồng độ chlorine hoạt động: 3%; tỷ lệ tinh bột/nước: 40%; pH: 9; thời gian: 90 phút.
a, b, c...: thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 5% ứng với mỗi loại đồ thị)

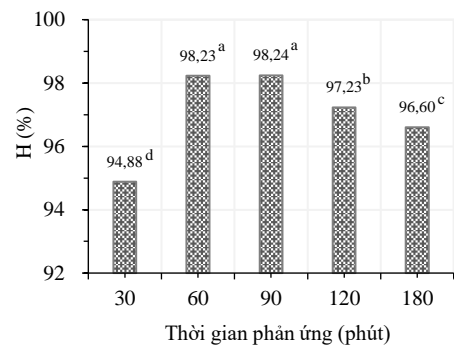
3.1.5. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Kết quả khảo sát ở Hình 8 cho thấy, hàm lượng carboxyl tăng khi thời gian phản ứng oxy hóa tăng. Tuy nhiên, khi thời gian lớn hơn 60 phút thì hàm lượng carboxyl tăng không đáng kể, các giá trị không có sự khác biệt về mặt toán học, trong khi đó, hàm lượng carbonyl giảm theo thời gian phản ứng. Điều này có thể giải thích là khi tăng thời gian phản ứng thì tốc độ phản ứng oxy hóa tinh bột tăng nhanh do nồng độ tác nhân NaClO lớn, quá trình chuyển hóa các nhóm hydroxyl và nhóm carbonyl ưu tiên hình thành nhóm carboxyl. Sau 60 phút phản ứng oxy hóa đã đến giai đoạn cuối, nồng độ tác nhân NaClO không còn nhiều, do đó, hàm lượng carboxyl tăng và hàm lượng carbonyl giảm đều không đáng kể.

Kết quả khảo sát trên Hình 10 cho thấy, thời gian phản ứng oxy hóa tăng thì hiệu suất thu hồi tinh bột oxy hóa tăng và đạt cực đại tại thời gian 90 phút. Khi nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên quá trình oxy hóa tinh bột sản, Sangseethong & Siroth (2009) đã kết luận rằng thời gian phản ứng dài sẽ thuận lợi cho tác nhân oxy hóa chlorine tham gia phản ứng phụ tạo ra phân tử có khối lượng nhỏ hơn làm cho hiệu suất thu hồi tinh bột oxy hóa giảm [22]. Mặt khác, khi phân tích ANOVA, thì giá trị hiệu suất thu hồi tại thời gian 60 phút và 90 phút không có sự khác biệt về mặt toán học. Do đó, 60 phút được chọn là thời gian tối ưu cho quá trình oxy hóa tinh bột.



Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hàm lượng carboxyl, carbonyl



Hình 10. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất thu hồi

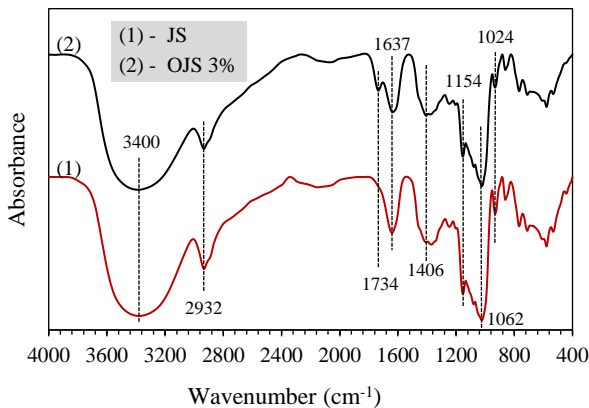
(Nồng độ chlorine hoạt động: 3%; tỷ lệ tinh bột/nước: 40%; pH: 9; nhiệt độ: 40 °C.
a, b, c...: thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 5% ứng với mỗi loại đồ thị)

Như vậy qua khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa tinh bột hạt mít bằng tác nhân natri hypochlorite cho hiệu suất thu hồi tốt nhất (98,23%) khi thực hiện ở nhiệt độ phản ứng 40 °C trong thời gian 60 phút với nồng độ chlorine hoạt động là 3% và tỷ lệ tinh bột/nước 40% tại pH 9. Hàm lượng carbonyl và carboxyl trong sản phẩm tinh bột oxy hóa thu được lần lượt là 0,37% và 0,98%.

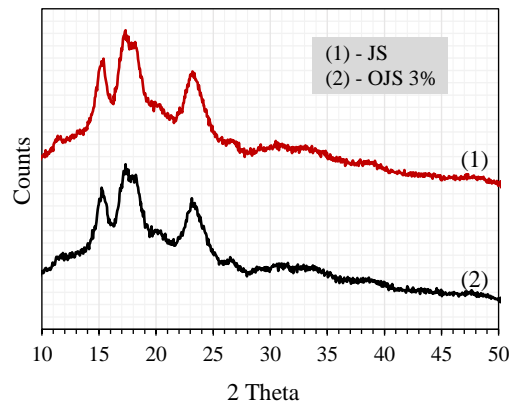
3.2. Đặc trưng cấu trúc của tinh bột

3.2.1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Quang phổ hồng ngoại rất nhạy để theo dõi sự thay đổi của các nhóm chức cũng như thay đổi cấu trúc của các đại phân tử tinh bột. Phổ hồng ngoại của tinh bột hạt mít tự nhiên (JS) và tinh bột oxy hóa tại nồng độ chlorine hoạt động 3% (OJS 3%) được thể hiện trên Hình 11.



Hình 11. Phổ hồng ngoại của JS và OJS 3%



Hình 12. Giảm đồ XRD của JS và OJS 3%

Kết quả phổ hồng ngoại của 2 loại tinh bột không khác nhau nhiều, phổ hồng ngoại của cả 2 loại tinh bột đều xuất hiện peak 3400 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm –OH; nhóm peak 2932 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị không đối xứng của liên kết C–H no; peak 1637 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết hydrogen nội phân tử; peak 1406 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C–H no; nhóm peak 1154 cm⁻¹, peak 1062 cm⁻¹ và peak 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 hạt mít oxy hóa có 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 hạt mít tự nhiên hoàn toàn không xuất hiện peak này. Các nghiên cứu đo phổ FTIR cũng cho kết quả tương tự đối với tinh bột oxy hóa tạo ra từ tinh bột chuối [18], tinh bột ngô [5, 24], tinh bột đậu và tinh bột khoai tây [5].

Ngoài ra, kết quả đo phổ FTIR còn cho thấy peak hấp thụ ở 1637 cm⁻¹ (tương ứng với liên kết hydrogen nội phân tử) của JS và OJS có độ lớn cũng như cường độ khác nhau. Điều này chứng tỏ các nhóm hydroxyl tham gia liên kết hydrogen nội phân tử đã bị oxy hóa một phần để tạo ra các nhóm carbonyl và carboxyl.

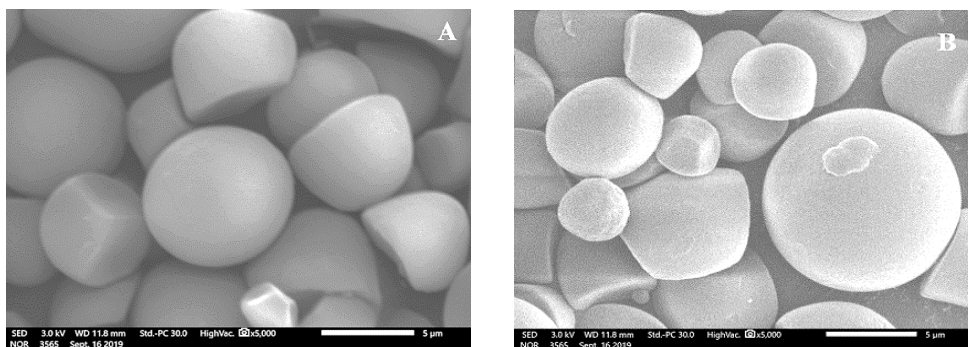
3.2.2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X

Kết quả đo nhiễu xạ tia X của JS và OJS được trình bày trong Hình 12 cho thấy không có thay đổi đáng kể nào được phát hiện trong mô hình nhiễu xạ tia X của tinh bột hạt mít oxy hóa so với tinh bột hạt mít tự nhiên. Các peak kết tinh của cả 2 loại tinh bột gồm 2 đỉnh của góc 2θ vào khoảng 15,4° và 23,3° với một đỉnh kép tại 17,1° và 18,2°. Đỉnh tinh bột hạt mít thể hiện kiểu tinh thể loại C điển hình [25]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố trên các loại tinh bột khác nhau [4, 5, 17, 26, 27]. Như vậy, quá trình oxy hóa

chủ yếu xảy ra ở các vùng vô định hình với sự tham gia của amylopectin và không làm thay đổi cấu trúc tinh thể và của các hạt tinh bột.

3.2.3. Vi ảnh và phân bố kích thước hạt của tinh bột

Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) của tinh bột hạt mít tự nhiên (Hình 13A) cho thấy hầu hết các hạt tinh bột có dạng hình cầu hoặc nửa oval chẵn tự do, các hạt tách rời nhau, bề mặt hạt tương đối nhẵn, không thấy khuyết tật chứng tỏ phương pháp trích ly và làm khô không gây phá hủy tinh bột. Vi ảnh hạt tinh bột hạt mít thu được có hình dạng tương đồng với kết quả của các tác giả khác [14, 16, 28].



Hình 13. Ảnh SEM của JS (A) và OJS 3% (B) ($\times 5000$)

Hạt tinh bột oxy hóa không có khác biệt đáng kể với tinh bột hạt mít nguyên liệu, cấu trúc hạt tinh bột vẫn giữ nguyên nhưng bề mặt hạt không còn nhẵn như tinh bột tự nhiên mà bị bào mòn nhẹ và xuất hiện những mảnh vỡ nhỏ (Hình 13B). Kết quả nghiên cứu cho thấy không thay đổi nhiều về đặc tính bề mặt và hình dạng của hạt sau quá trình oxy hóa cũng được báo cáo đối với tinh bột khoai lang [29], tinh bột chuối [17], tinh bột khoai tây [19]. Tuy nhiên, theo nghiên cứu của Adebowale *et al.* (2006) lại cho thấy cấu trúc hạt tinh bột đậu kiếm oxy hóa bị vỡ ra và tạo ra các hốc ở trung tâm của một số hạt [30]. Những quan sát khác nhau này có thể là do sự khác nhau của phương pháp oxy hóa, khác nhau về cấu trúc hạt và độ bền của hạt tinh bột. Kích thước hạt trung bình của tinh bột hạt mít oxy hóa ($10,03 \pm 3,34 \mu\text{m}$) tăng nhẹ so với tinh bột hạt mít nguyên liệu ($9,22 \pm 3,36 \mu\text{m}$). Kết quả này có thể là do trong điều kiện thí nghiệm quá trình oxy hoá chủ yếu diễn ra ở lớp vỏ ngoài cùng của hạt tinh bột, đồng thời có sự chuyển đổi nhóm hydroxyl thành nhóm carboxyl và carbonyl làm tăng kích thước hạt tinh bột bởi lực đẩy tĩnh điện.

4. KẾT LUẬN

Quá trình oxy hóa tinh bột hạt mít bằng tác nhân natri hypochlorite cho hiệu suất thu hồi tốt nhất (98,23%) khi thực hiện ở nhiệt độ phản ứng 40°C trong thời gian 60 phút với nồng độ chlorine hoạt động là 3% và tỷ lệ tinh bột/nước 40% tại pH 9. Hàm lượng carbonyl trong sản phẩm tinh bột oxy hóa thu được là 0,37% và carboxyl là 0,98%. Bề mặt hạt tinh bột oxy hóa không cho thấy sự khác biệt đáng kể với tinh bột hạt mít tự nhiên, cấu trúc hạt tinh bột vẫn giữ nguyên nhưng bề mặt hạt không còn nhẵn như tinh bột tự nhiên mà bị bào mòn nhẹ và xuất hiện những mảnh vỡ nhỏ. Phổ FTIR của OJS 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. Kết quả đo XRD cho thấy không có thay đổi đáng kể nào được phát hiện trong mô hình nhiễu xạ tia X của tinh bột oxy hóa so với tinh bột hạt mít. Kết quả về các điều kiện tối ưu của quá trình oxy hóa tinh bột hạt mít có thể được áp dụng cho việc sản xuất các sản phẩm tinh bột oxy hóa trong các ngành công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kuakpetoon D., Wang Y.J. - Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose content, *Carbohydrate Research* **343** (1) (2008) 90-100.
2. 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.
3. Dias A.R.G., Zavareze E. da R., Helbig E., Moura F.A. de, Vargas C.G., Ciacco C.F. - Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide, *Carbohydrate Polymers* **86** (2011) 185-191.
4. Kuakpetoon D., Wang Y.-J. - Characterization of different starches oxidized by hypochlorite, *Starch - Stärke* **53** (5) (2001) 211-218.
5. Zhang Y.R., Wang X.L., Zhao G.M., Wang Y.Z. - Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation, *Carbohydrate Polymers* **87** (4) (2012) 2554-2562.
6. Sangseethong K., Termvejsayanona N., Sriroth K. - Characterization of physicochemical properties of hypochlorite and peroxide-oxidized cassava starches, *Carbohydrate Polymers* **82** (2) (2010) 446-453.
7. Vanier N.L., El Halal S.L.M., Dias A.R.G., da Rosa Zavareze E. - Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review, *Food Chemistry* **221** (2017) 1546-1559.
8. Nguyen Thanh Tung, Le Thi Hong Thuy, Giang Dinh Trung, Hoang Thi Van An, Nguyen Van Khoi - Some physicochemical and functional properties of native and modified starch isolated from jackfruit seeds, *Vietnam Journal of Chem* **57** (4e3,4) (2019) 410-415.
9. Chávez-Murillo C.E., Wang Y.-J., Bello-Pérez L.A. - Morphological, physicochemical and structural characteristics of oxidized barley and corn starches, *Starch - Stärke* **60** (11) (2008) 634-645.
10. Mehnaz S., Aditi Roy C. - Isolation of starch from a non-conventional source (Jackfruit seeds) as an alternative to conventional starch for pharmaceutical and food industries, *Annals of Pharma Research* **2** (1) (2014) 47-54.
11. Nisit K., Suwakon J., Ornanong K. - Preparation of cross-linked carboxymethyl jackfruit starch and evaluation as a tablet disintegrant, *Pak. J. Pharm. Sci.* **24** (4) (2011) 415-420.
12. Akinmutimi A. H. - Nutritive value of raw and processed jack fruit seeds (*Artocarpus heterophyllus*): Chemical analysis, *Agricultural Journal* **1** (4) (2006) 266-271.
13. Tulyathana V., Tananuwonga K., Songjinda P., Jaiboonb N. - Some physicochemical properties of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* lam) seed flour and starch, *ScienceAsia* **28** (2002) 37-41.
14. Le Thi Hong Thuy, Nguyen Hoc Thang, Nguyen Van Khoi, Nguyen Thi Luong, Nguyen Thanh Tung - Effect of hcl-alcoholic treatment on the modification of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* Lam) Seed Starch, *Materials Science Forum* **991** (2020) 150-156.
15. Lê Thị Hồng Thúy, Nguyễn Thanh Tùng, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Thị Lương, Lê Nguyễn Phương Thanh, Nguyễn Quỳnh Như, Nguyễn Thị Thảo, Hồ Thị Thu Thảo - Ảnh hưởng của nồng độ natri hydroxide đến đặc trưng tính chất tinh bột hạt mít cacboxymethyl, *Tạp chí hóa học* **57** (6E1,2) (2019) 108-112.

16. 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) (2016) 979-996.
17. Sánchez-Rivera M. M., Méndez-Montealvo G., Núñez-Santiago C., de la Rosa-Millan J., Wang Y.-J., Bello-Pérez L. A. - Physicochemical properties of banana starch oxidized under different conditions, *Starch - Stärke* **61** (2009) 206-213.
18. 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 & Agriculture* **3** (1) (2017).
19. Fonseca L.M., Gonçalves J.R., El Halal S.L.M., Pinto V.Z., Dias A.R.G., Jacques A.C., Zavareze E. da R. - 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.
20. Sangseethong K., Lertpanit S., Sriroth K. - Hypochlorite oxidation of cassava starch, *Starch - Stärke Lectures of the 57th Starch Convention* (2006).
21. Han J., Lim S. - Structural changes in corn starches during alkaline dissolution by vortexing, *Carbohydrate Polymers* **55** (2) (2004) 193-199.
22. Sangseethong K., Sriroth K. - The effect of reaction temperature on hypochlorite oxidation of cassava starch, *P-Starch-10 the 5th International Conference on Starch Technology* (2009).
23. Yuniar, Margaretty E., Fadarina, Aneasari M., Febriana I. - The effect of reaction time and pH on the process of sago starch, *Journal of Physics: Conference Series* **1167** (2019) 012053.
24. Dao Phi Hung, Mac Van Phuc, Nguyen Anh Hiep, Trinh Van Thanh, Nguyen Thien Vuong, Truong Thi Nam, Do Dang Xuan - Oxidized maize starch: Characterization and effect of it on the biodegradable films Part II. Infrared spectroscopy, solubility of oxidized starch and starch film solubility, *Vietnam Journal of Science and Technology* **55** (4) (2017) 395-402.
25. Nguyễn Thanh Tùng - Biến tính tinh bột bằng vinyl monome và ứng dụng, Luận án tiến sĩ Hóa học, Viện Hóa học-Viện KH&CN Việt Nam (2010).
26. Lawal O.S., Adebowale K.O., Ogunsanwo B.M., Barba L.L., Ilo N.S. - Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties, *International Journal of Biological Macromolecules* **35** (1-2) (2005) 71-79.
27. Garrido L.H., Schnitzler E., Zortéa M.E.B., de Souza Rocha T., Demiate I.M. - Physicochemical properties of cassava starch oxidized by sodium hypochlorite, *Journal of Food Science and Technology* **51** (10) (2012) 2640-2647.
28. Kushwaha K., Singh V., Kaur D. - Comprehensive review of the impact of modification on the properties of jackfruit seed starch and its applications, *Nutrafoods* **1** (2019) 68-79.
29. Zuluaga M.F., Baena Y., Mora C.E., Ponce L.F. - Physicochemical characterization and application of yam starch as a pharmaceutical excipient, *Starch-Stärke* **5** (2007) 07-317.
30. Adebowale K.O., Afolabi T.A., Olu-Owolabi, B.I. - Functional, physicochemical, and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches, *Carbohydrate Polymer* **65** (2006) 93-101.

ABSTRACT

OXIDATION OF JACKFRUIT SEED STARCH USING SODIUM HYPOCHLORITE: THE EFFECTS OF VARIOUS REACTION FACTORS

Le Thi Hong Thuy^{1,2*}, Nguyen Thi Hue Chi¹,
Huynh Thi Anh Thu¹, Bui Vuong Thinh¹,
Nguyen Thi Luong^{1,2}, Nguyen Van Khoi², Nguyen Thanh Tung²

¹*Ho Chi Minh City University of Food Industry*

²*Institute of Chemistry - Vietnam Academy of Science and Technology*

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

This study presents the results of the survey of optimal conditions for oxidation of jackfruit starch by sodium hypochlorite agent. The effect of oxidation agent concentration, starch/water ratio, pH, temperature and reaction time are assessed by the content of carbonyl and carboxyl and the recovery efficiency of oxidized starch. The results showed that the recovery efficiency was 98,61%; carbonyl and carboxyl contents of the oxidized starch were 0,37% and 0.98%, respectively. SEM images showed that OJS particles remained the original structure, the surface is slightly eroded and appeared small debris. FTIR spectra of OJS appear absorption peak at 1744 cm⁻¹ corresponding to the oscillation of the C=O group. XRD results showed that oxidation mainly occurred in the amorphous regions with the participation of amylopectin.

Keywords: Carbonyl, carboxyl, jackfruit seed starch, oxidized starch, sodium hypochlorite.