

Sự thay đổi cấu trúc và tính chất hóa lý của maltodextrin dưới tác động của argon-plasma nguội ở áp suất khí quyển

Changes in Structure and Physico-Chemical Properties of Maltodextrin under Atmospheric Cold Argon-Plasma Treatment

Trịnh Khánh Sơn^{1*}, Nguyễn Thùy Linh²

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Tp. HCM - 01 Võ Văn Ngân, phường Linh Chiểu, quận Thủ Đức, Tp. HCM

²Trường Đại học Nông Lâm Tp. HCM - Quốc lộ 1, phường Linh Trung, quận Thủ Đức, Tp. HCM

Đến Tòa soạn: 03-11-2017; chấp nhận đăng: 20-3-2020

Tóm tắt

Maltodextrin được xử lý bằng hệ thống DBD argon-plasma. Sau xử lý, màu sắc các mẫu maltodextrin thay đổi rõ rệt và phân biệt được bằng mắt thường; acid tự do tăng 2,25 lần; DE tăng ~1,9 lần so với mẫu ban đầu. Độ nhớt của mẫu có sự tương quan chặt chẽ với thời gian xử lý plasma. Sau xử lý, maltodextrin bị depolymer hóa làm giảm khối lượng phân tử trung bình và DP xuống khoảng 1,56 lần so với mẫu ban đầu. Tỷ lệ α -helix/vô định hình ít có sự thay đổi. Phổ FTIR cho thấy, quá trình depolymer hóa và tạo liên kết ngang diễn ra đồng thời ở các mức độ khác nhau. Thời gian xử lý ngắn chủ yếu làm gãy liên kết C-O-C; trong khi đó, các liên kết C-O-C mới sẽ dần hình thành ở thời gian xử lý dài hơn.

Từ khóa: argon-plasma, độ nhớt, FTIR, khối lượng phân tử, maltodextrin

Abstract

Maltodextrin was modified under DBD argon-plasma system. Under treatment, color of maltodextrin samples was significantly changed and could be distinguished by human eyes; free acid content is 2.25-fold increased; DE value is ~1.9-fold increased comparing to untreated maltodextrin. The viscosity was strongly correlated to treatment time. After modification, maltodextrin was depolymerized to reduce of around 1.56-fold of its average molecular weight and DP comparing to untreated sample. The ratio of α -helix/amorphous structure was not dramatically changed. FTIR spectra showed that the depolymerization and cross-linking formation was processed at various level. Short time of treatment was mainly resulted in the broken down of C-O-C bonds; whilst, new C-O-C linkage was created during long time of treatment.

Keywords: argon-plasma, FTIR, maltodextrin, molecular weight, viscosity

1. Giới thiệu

Maltodextrin là một sản phẩm thủy phân từ tinh bột có một số tính chất khác biệt hơn so với tinh bột. Maltodextrin có công thức hóa học là $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$, tương tự với công thức hóa học của tinh bột nhưng có khối lượng phân tử nhỏ hơn [1,2]. Maltodextrin là một sản phẩm thủy phân không hoàn toàn từ tinh bột (bằng nhiệt, acid hoặc enzyme) có đương lượng dextrose (DE) nhỏ hơn 20 [1,2]. Maltodextrin tan trong nước và thường tồn tại dưới dạng bột trắng hay dạng dung dịch đậm đặc. Maltodextrin được thừa nhận là phụ gia cho thực phẩm [1]. Trong công nghệ thực phẩm, maltodextrin là: (a) chất cố định mùi, vị; (b) thay đổi cấu trúc và tăng cảm quan thực phẩm; (c) chất trợ sấy; (d) tăng năng lượng cho thực phẩm ăn kiêng... giúp thực phẩm dễ hòa tan, dễ tiêu hóa, tăng giá trị dinh dưỡng [1].

Tính chất của maltodextrin phụ thuộc vào giá trị DE và mức độ polymer hóa (DP). Maltodextrin có DE càng thấp càng ít hút ẩm [2].

Trong tất cả phương pháp biến tính tinh bột bằng tác nhân vật lý, phương pháp xử lý bằng plasma nguội ở áp suất khí quyển (ACP, atmospheric cold plasma) có tính mới và có nhiều ưu điểm vượt trội, nhất là kỹ thuật xử lý khá đơn giản. Tại vùng plasma, với khí dẫn argon, một lượng lớn các electron năng lượng cao được tạo thành từ sự phóng điện trong chất khí. Những electron này có thể gắn vào các nguyên tử argon và biến đổi chúng sang trạng thái kích thích hoặc phân ly tạo Ar^+ và e^- . Năng lượng dưới dạng các nguyên tử, ion, điện tử (Ar , Ar^* , Ar^+ , e^-) sẽ tác động lên bề mặt vật liệu có nguồn gốc từ tinh bột và làm thay đổi thuộc tính bề mặt của mẫu, dẫn đến hai phản ứng chính có thể xảy ra trong quá trình xử lý plasma là phản ứng depolymer hóa và phản ứng tạo liên kết ngang [3]. Đã có nhiều nghiên cứu về việc sử dụng plasma nguội để biến tính tinh bột nhằm làm thay đổi độ trong của gel, khả năng bền nhiệt, tính chất lưu

* Địa chỉ liên hệ: Tel: (+84) 935.133734

Email: khanhson96@gmail.com;

sontk@hcmute.edu.vn

biến và độ tiêu hóa [3, 4]. Xét về bản chất hóa học, do maltodextrin là sản phẩm thủy phân hoàn toàn từ tinh bột, nên các biến đổi do plasma gây ra trên tinh bột hoàn toàn có thể xảy ra trên maltodextrin. Tuy nhiên, cho đến hiện nay, hầu như chưa có nghiên cứu nào đề cập đến vấn đề này. Vì vậy, mục tiêu của nghiên cứu của chúng tôi là khảo sát và đánh giá sự thay đổi cấu trúc và các tính chất hóa lý của maltodextrin dưới tác dụng của argon-plasma nguội ở áp suất khí quyển.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Xử lý maltodextrin bằng plasma nguội ở áp suất khí quyển (ACP)

Phương pháp xử lý maltodextrin bằng argon-plasma, cơ bản được dựa theo phương pháp của Trịnh Khánh Sơn [4]. Maltodextrin (5.0 g) (HiMedia Laboratories, Ấn Độ), dàn trải đều trên phiến kính (19 cm x 13 cm). Sau đó đặt vào thiết bị DBD plasma, với các thông số đầu vào của thiết bị: (a) cường độ dòng điện 1 A, 120 voltage, 50 Hz; (b) lưu lượng khí argon 5 l/phút; (c) thời gian cho 1 chu kỳ là 2 phút; (d) số lần đảo trộn mẫu 3 phút/lần; (e) thời gian xử lý 0, 5, 10, 15 và 20 phút (tương ứng với các mẫu MD0, MD5, MD15 và MD20). Thiết bị DBD plasma được chế tạo bởi Phòng thí nghiệm Công nghệ plasma và môi trường, Đại học Sư phạm Kỹ thuật Tp.HCM.

2.2. Màu sắc maltodextrin theo hệ màu CIE Lab

Mẫu maltodextrin được tiến hành đo màu sắc bằng thiết bị đo màu (Minolta-CR400, Nhật Bản). Kết quả thu được là trung bình của ba lần đo lặp lại. Giá trị L^* , a^* , b^* biểu thị lần lượt màu trắng, đỏ và vàng của tinh bột [5]. Sự khác biệt về màu sắc giữa các mẫu maltodextrin xử lý so với mẫu maltodextrin không qua xử lý được xác định bằng công thức (1) : $\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$. Độ trắng được xác định theo công thức (2):

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad [6].$$

2.3. Hàm lượng acid tự do (FA)

Hàm lượng acid tự do được xác định theo phương pháp của Sokhey A.S et al. [7].

2.4. Đường lượng dextrose (DE)

Đường lượng dextrose của mẫu maltodextrin được xác định theo phương pháp của Peter Bernfeld [8].

2.5. Phổ hồng ngoại FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy)

Phổ FTIR được sử dụng như một công cụ để định lượng và mô tả sự thay đổi trong cấu trúc của maltodextrin. Các mẫu maltodextrin sẽ được đo phổ hồng ngoại FTIR (FTIR-8400S, Shimadzu, Nhật Bản)

với 20 lần quét ở bước sóng từ 400-4000 cm^{-1} [9]. KBr (0,2g) và tinh bột (0,002g) được đưa vào bộ nén mẫu và nén với áp suất 8 bar trong 10 phút. Sau đó, mẫu được tiến hành đo trong thiết bị FTIR. Kết quả phổ sau đó được biểu thị dưới dạng biểu đồ bằng phần mềm SigmaPlot (Version 10.0, 2006, Systat Software, Inc, Germany).

2.6. Độ nhớt, khối lượng phân tử (M) và mức độ polymer hóa (DP)

Độ nhớt nội tại (intrinsic viscosity) của maltodextrin được đo theo phương pháp của Ljubica Dokic et al. [10] và Harding Stephen E. [11]. Maltodextrin được pha loãng với nước cất thành một dãy nồng độ 5, 10, 15 và 20 g/ml, sau đó được xác định độ nhớt (η) bằng nhớt kế mao dẫn Ostwald có $\varnothing=0,3$ mm (Ref.No 509 03, Đức). Các dung dịch maltodextrin được ổn nhiệt trong bể điều nhiệt tại nhiệt độ là 30°C. Mẫu nước cất được xác định thời gian chảy qua hai vạch được đánh dấu là 19,17 giây. Độ nhớt động học (η , $\text{m}^2/\text{giây}$, kinematic viscosity) được xác định theo công thức (4): $\eta=0,004 \times t - 0,12/t$ [12]. Tỉ trọng của dung dịch maltodextrin được xác định bằng công thức (5): $\rho=m/V$; với m là khối lượng (g) và V là thể tích (ml). Độ nhớt tương đối (η_{rel}) được xác định theo các phương trình sau (6): $\eta_{rel}=\eta/\eta_o=t/t_o \times \rho/\rho_o$; với η là độ nhớt ($\text{m}^2/\text{giây}$) của mẫu, η_o là độ nhớt ($\text{m}^2/\text{giây}$) của nước, t là thời gian (giây) chảy của dung dịch mẫu trong nhớt kế, t_o là thời gian (giây) chảy của nước trong nhớt kế, ρ là tỉ trọng của dung dịch mẫu ở 30°C, và ρ_o là tỉ trọng của nước ở 30°C. Độ nhớt rút gọn (reduced viscosity) (ml/g) được tính theo công thức (7): $\eta_{red}=(\eta_{rel}-1)/c$; với c là nồng độ dung dịch maltodextrin. Độ nhớt nội tại ($[\eta]$, ml/g) của mẫu được tính theo công thức (8): $\eta_i = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$. Từ độ nhớt nội tại, khối lượng phân tử (M) của maltodextrin được xác định thông qua công thức của Staudinger-Mark-Houwink [10] thể hiện mối quan hệ giữa độ nhớt nội tại và khối lượng phân tử (9) : $[\eta]=KM^\alpha$; với K và α được gọi là hệ số Mark-Houwink là hằng số được xác định bằng thực nghiệm với hệ số nằm trong khoảng $0,5 < \alpha < 1,0$. Mối quan hệ giữa đường lượng dextrose (DE), mức độ polymer hóa (DP), và độ nhớt nội tại được thể hiện qua các công thức sau (10):

$$\eta_i = K \left(\frac{1800}{DE} + 18 \right)^\alpha \text{ và } DP = \frac{111,11}{DE}; \text{ với } DP \text{ là mức độ polymer hóa. Với } DE \text{ trong khoảng } 10-20 \text{ thì } K = 3,56 \times 10^{-3} \text{ và } \alpha = 1 \text{ [10].}$$

2.7. Tính toán thống kê

Các số liệu được thể hiện dưới dạng trung bình \pm độ lệch chuẩn ($n=3$). Các số liệu được tính toán sự khác biệt bằng phép tính Anova một chiều ($P < 0,05$, Duncan's multiple range test) bằng phần

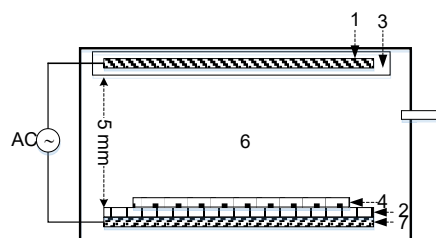
mềm SPSS (Released 2008, SPSS Statistics for Windows, Version 17.0, Chicago: SPSS Inc.).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Các thông số về màu sắc

Màu sắc là một trong những yếu tố quan trọng trong việc đánh giá chất lượng của nguyên liệu, sản phẩm hay sự chấp nhận của người tiêu dùng đối với sản phẩm. Hơn nữa, sự thay đổi màu sắc còn thể hiện sự thay đổi về thành phần, cấu trúc của nguyên liệu, sản phẩm. Sự thay đổi màu sắc của mẫu trước và sau khi xử lý plasma được thể hiện ở bảng 1. Theo đó, giá trị a^* (xanh lá-đỏ) giảm từ -2,04 xuống còn -2,14 sau khi mẫu bị xử lý plasma trong 20 phút. Giá trị b^* (vàng-xanh da trời) giữa các mẫu maltodextrin có xử lý plasma (MD5, MD10, MD15, MD20) không thay đổi nhiều, tuy nhiên, so với mẫu không xử lý (MD0), các mẫu có xử lý plasma có giá trị b^* cao hơn. Như vậy, việc xử lý plasma làm màu sắc mẫu maltodextrin trở nên xanh và vàng hơn so với mẫu MD0. Sự thay đổi giá trị b^* (màu vàng) là do phản ứng caramen hóa các monosaccharide thu được từ quá trình phân cắt maltodextrin bằng plasma. Trong quá trình xử lý plasma, maltodextrin bị bẻ gãy tạo thành các phân tử có kích thước nhỏ hơn như acid, dextrin, đường, và các gốc tự do. Dưới tác dụng của nhiệt độ, các phân

tử đường bị caramen hóa làm thay đổi màu sắc của mẫu maltodextrin. Bên cạnh đó, khi tăng thời gian xử lý giá trị L^* (đen-trắng) bị giảm là do ảnh hưởng của sự thay đổi của độ vàng [13]. Điều này cũng tương ứng với độ trắng (WI) của mẫu bị xử lý thấp hơn mẫu MD0 (bảng 1). Giá trị ΔE^* cho thấy rất rõ ràng, việc xử lý plasma làm mẫu có sự thay đổi rõ rệt về màu sắc. Sự khác biệt về màu sắc được thể hiện qua giá trị ΔE^* ở các mức $\geq 4,89$ chứng tỏ sự khác biệt về màu sắc giữa các mẫu xử lý plasma với mẫu ban đầu là rất rõ ràng để nhận biết bằng mắt thường [14].



Hình 1. Thiết bị DBD plasma.

1. Cực âm; 2. Phiến kính; 3. Ống cách điện; 4. Mẫu tinh bột; 5. Khí argon vào; 6. Môi trường plasma; 7. Cực dương

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian xử lý DBD argon-plasma đến màu sắc và mối tương quan giữa độ nhớt rút gọn (y) với hàm lượng maltodextrin (x) của maltodextrin

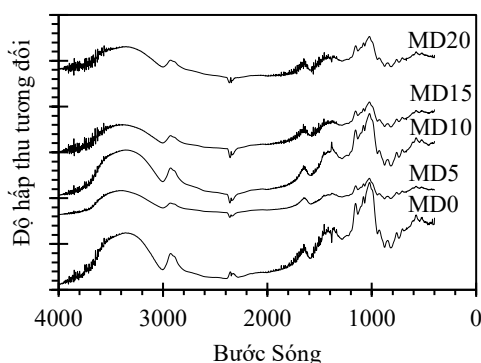
Mẫu	L^*	a^*	b^*	ΔE	WI	$y=ax+b; R^2$
MD0	98,45±0,01 ^a	-2,04±0,00 ^a	2,48±0,00 ^c	0,00±0,00 ^e	96,43±0,00 ^a	$y=0,2512x+4,8552, R^2=0,9971$
MD5	93,67±0,02 ^b	-2,16±0,00 ^d	3,49±0,00 ^b	4,89±0,00 ^d	92,46±0,02 ^b	$y=0,2476x+4,7064, R^2=0,9982$
MD10	93,06±0,00 ^d	-2,19±0,00 ^c	3,60±0,01 ^a	5,51±0,00 ^a	91,88±0,00 ^c	$y=0,2614x+4,1819, R^2=0,9993$
MD15	93,49±0,01 ^c	-2,15±0,00 ^c	3,26±0,01 ^d	5,02±0,00 ^c	92,41±0,01 ^c	$y=0,2750x+3,7572, R^2=0,9999$
MD20	93,07±0,00 ^d	-2,14±0,00 ^b	3,24±0,02 ^e	5,43±0,00 ^b	92,06±0,01 ^d	$y=0,2996x+3,1194, R^2=0,9950$

Các giá trị trong bảng biểu thị giá trị trung bình ± độ lệch chuẩn ($n=3$). Các chữ cái trong cùng một cột có ký hiệu khác nhau biểu thị sự khác biệt có nghĩa về mặt thống kê ($P<0,05$). MD0: mẫu không xử lý; MD5, MD10, MD15, MD20: mẫu maltodextrin được xử lý DBD argon-plasma trong 5, 10, 15 và 20 phút.

Bảng 2. Hàm lượng acid tự do (FA), đường lượng dextrose (DE), độ nhớt nội tại (η_i), khối lượng phân tử (M), mức độ polymer hóa (DP), tỉ lệ vùng α -helix/vô định hình (H/A) và độ hấp thụ (Abs) FTIR của đỉnh 1155 cm^{-1} của các mẫu maltodextrin¹

Mẫu	FA	DE	η_i	M	DP	H/A	$Abs\ 1155\text{cm}^{-1}$
MD0	0,20±0,00 ^a	13,58±0,79 ^a	4,86±0,00 ^c	1363,82±0,00 ^c	8,22±0,00 ^c	0,93±0,00 ^b	0,566±0,01 ^d
MD5	0,35±0,00 ^b	15,83±0,33 ^b	4,71±0,01 ^d	1322,02±0,00 ^d	7,97±0,00 ^d	0,94±0,00 ^c	0,281±0,00 ^a
MD10	0,40±0,00 ^c	17,12±0,64 ^c	4,18±0,00 ^c	1174,69±0,00 ^c	7,07±0,00 ^c	0,92±0,00 ^a	0,371±0,01 ^b
MD15	0,40±0,00 ^c	20,63±0,21 ^d	3,76±0,01 ^b	1055,39±0,00 ^b	6,34±0,00 ^b	0,94±0,00 ^c	0,446±0,00 ^c
MD20	0,45±0,00 ^d	25,80±0,00 ^e	3,12±0,01 ^a	876,24±0,00 ^a	5,24±0,00 ^a	0,96±0,00 ^d	0,598±0,02 ^e

¹Các giá trị trong bảng biểu thị giá trị trung bình ± độ lệch chuẩn ($n=3$). Các chữ cái trong cùng một cột có ký hiệu khác nhau biểu thị sự khác biệt có nghĩa về mặt thống kê ($P<0,05$). MD0: mẫu không xử lý; MD5, MD10, MD15, MD20: mẫu maltodextrin được xử lý DBD argon-plasma trong 5, 10, 15 và 20 phút



Hình 2. Phổ FTIR của các mẫu maltodextrin

MD0: mẫu không xử lý; MD5, MD10, MD15, MD20: mẫu maltodextrin được xử lý DBD argon-plasma trong 5, 10, 15 và 20 phút

3.2. Đương lượng dextrose (DE) và hàm lượng acid tự do (FA)

DE là một chỉ số quan trọng của maltodextrin vì khi chỉ số DE thay đổi sẽ dẫn đến các tính chất chức năng và ứng dụng của maltodextrin cũng sẽ thay đổi [15]. Kết quả (bảng 2) cho thấy mối tương quan đồng biến giữa giá trị DE và thời gian xử lý (t) argon-plasma là tuyến tính ($DE=0,585t+12,744$, $R^2=0,9311$). Theo đó, mẫu maltodextrin xử lý plasma trong 20 phút (MD20) có giá trị DE cao nhất gấp ~1,9 lần so với mẫu không xử lý (MD0). Chỉ số DE càng cao cho thấy mức độ depolymer hóa càng nhiều và khối lượng phân tử của maltodextrin càng giảm [15].

Hàm lượng acid tự do (FA) cho biết tính acid của maltodextrin từ đó thể hiện phạm vi ứng dụng của maltodextrin trong sản xuất công nghiệp. Theo như những nghiên cứu về xử lý plasma trên tinh bột trước đây thì việc xử lý plasma có thể làm thay đổi pH cũng như hàm lượng acid tự do của tinh bột [16]. Bảng 1 cho thấy mối tương quan đồng biến giữa FA và thời gian xử lý (t) Argon-plasma ($FA=0,011t+0,258$; $R^2=0,81618$). Mẫu maltodextrin xử lý plasma trong 20 phút (MD20) có hàm lượng acid tự do cao nhất và gấp 2.25 lần so với mẫu không xử lý (MD0). Kết quả này tương tự với nghiên cứu trước đây của Cheng-yi Lii et al. [16] trên tinh bột. Phản ứng depolymer hóa xảy ra trong quá trình xử lý plasma, sự bẻ gãy mạch maltodextrin tạo ra các gốc carboxyl (-COOH), carbonyl (aldehyde hoặc ketone) hoặc peroxide ($[O-O]^{2-}$) [17] từ đó làm tăng hàm lượng acid tự do trong mẫu. Hàm lượng acid tự do và phản ứng depolymer hóa của maltodextrin phụ thuộc vào thời gian xử lý plasma. Theo đó, thời gian xử lý càng dài mức độ depolymer hóa càng cao và hàm lượng acid tự do (FA) càng tăng [16].

3.3. Độ nhớt, khối lượng phân tử (M) và mức độ polymer hóa (DP)

Các kết quả (bảng 2) cho thấy độ nhớt rút gọn (η_{red}) của các mẫu maltodextrin thay đổi đồng biến với hàm lượng maltodextrin trong dung dịch. Các đặc tính của maltodextrin (kích thước, thể tích, cấu trúc), nồng độ maltodextrin, pH, nhiệt độ đều làm cho tương tác của các phân tử maltodextrin với nước thay đổi, do đó làm độ nhớt thay đổi theo [7, 18]. Kết quả cho thấy độ nhớt nội tại (η_i) của maltodextrin giảm dần theo thời gian (t) xử lý ($\eta_i=-0,0884t+5,0082$, $R^2=0,967$), trong đó mẫu MD20 là thấp nhất. Kết quả trên tương tự với công bố của Cheng-yi Lii et al. [16] trên tinh bột. Theo Sokhey A. S. [7], sự giảm độ nhớt xảy ra là do sự thay đổi về cấu trúc, cấu hình và trọng lượng phân tử của maltodextrin. Trong quá trình xử lý, plasma có thể gây ra phản ứng depolymer hóa làm bẻ gãy mạch maltodextrin tạo ra các chuỗi polysaccharide mạch ngắn hơn dẫn đến giảm độ nhớt [18].

Khối lượng phân tử trung bình ảnh hưởng đến hầu hết các tính chất hóa lý của maltodextrin. Khối lượng phân tử trung bình (M) của maltodextrin giảm khi tăng thời gian (t) xử lý plasma ($M=-24,836t+1406,8$, $R^2=0,967$). Kết quả tương tự đã được Cheng-yi Lii et al. [16] công bố khi xử lý plasma trên tinh bột. Việc giảm khối lượng phân tử trung bình là do các chuỗi polysaccharide bị bẻ gãy tạo ra các phân tử có kích thước nhỏ hơn [17]. Theo bảng 2 và 4, chúng tôi nhận thấy mức độ polymer hóa (DP) của maltodextrin giảm tuyến tính với thời gian xử lý (t) plasma ($DP=-0,1518t+8,4859$; $R^2=0,967$). Kết quả tương tự cũng được Benchamaporn Pimpa et al. [5] công bố trước đó. Cùng với sự giảm độ nhớt và DP thì chỉ số DE của maltodextrin tăng lên [10]. Dưới tác động của plasma có mức năng lượng cao đã ion hóa mạch amylose và amylopectin cũng là nguyên nhân dẫn đến sự giảm độ nhớt nội tại, khối lượng phân tử trung bình [5].

3.4. Sự thay đổi về cấu trúc

Kết quả phổ FTIR (hình 2) cho thấy hình dạng phổ của các mẫu maltodextrin trước và sau xử lý plasma cơ bản không khác biệt nhau về hình dạng, không có đỉnh mới xuất hiện hay mất đi. Phân tử nước được giữ lại trong cấu trúc của maltodextrin nhờ liên kết chặt và liên kết yếu với phân tử nước tại hai đỉnh lần lượt là 1645 cm^{-1} và 3363 cm^{-1} . Kết quả thu được từ đồ thị FTIR cho thấy, cường độ đỉnh (i) 1645 cm^{-1} và (ii) 3363 cm^{-1} các mẫu MD0; MD5; MD10; MD15; MD50 lần lượt là (i) 0,294; 0,190; 0,198; 0,230; 0,51 và (ii) 0,374; 0,247; 0,290; 0,280; 0,593. Như vậy, các mẫu xử lý với thời gian ngắn (từ 5 đến 15 phút) có cường độ đỉnh -OH thấp hơn mẫu MD0 (không xử lý). Trong khi đó, mẫu xử lý plasma trong 20 phút (MD20) lại có cường độ đỉnh cao hơn mẫu MD0 và các mẫu xử lý khác. Có thể thấy, đồng thời có hai yếu tố cùng tác động đến cường độ đỉnh -

OH trong phổ FTIR: (a) quá trình depolymer hóa tạo thành các phân tử nước tự do [3] và (b) quá trình bay hơi nước dưới tác dụng của nhiệt độ cũng như tác dụng của dòng khí argon (5 l/phút) trong quá trình xử lý plasma. Điều này có thể được giải thích do trong quá trình xử lý plasma xảy ra phản ứng depolymer hóa [3]. Phản ứng depolymer hóa bề gãy mạch maltodextrin tạo thành các phân tử nước tự do. Phân tử nước được tạo thành không hấp thu trong cấu trúc xoắn α -helix, nhưng được hấp thu trong vùng vô định hình, điều này dẫn đến cường độ hấp thu của nhóm -OH tăng sau khi xử lý plasma [3, 19]. Phản ứng depolymer hóa còn phụ thuộc vào thời gian xử lý plasma [16]. Thời gian xử lý càng dài mức độ depolymer hóa càng cao. Tuy nhiên, cũng trong khoảng thời gian xử lý đó, nước được tạo thành bị bay hơi dẫn đến cường độ hấp thu của nhóm -OH giảm. Thời gian xử lý càng lâu thì mức độ depolymer càng cao (cường độ hấp thu nhóm -OH tăng), nhưng đồng thời cũng tăng thời gian bay hơi nước (cường độ hấp thu nhóm -OH giảm). Như vậy, ở thời gian xử lý ngắn (từ 5 đến 15 phút) lượng nước tự do sẽ bị bay hơi hoàn toàn; ngược lại, mẫu xử lý trong 20 phút thì lượng nước tạo thành bởi phản ứng depolymer nhiều hơn lượng bị bay hơi.

Phân tích cấu trúc của maltodextrin bằng phổ FTIR cho biết đỉnh 1155 cm^{-1} là do sự dao động của liên kết glycoside C-O-C biến dạng bất đối xứng và đỉnh 927 cm^{-1} là do sự dao động của liên kết α -1,4 glycoside. Độ hấp thu của nhóm C-O-C giảm sau khi xử lý plasma (từ 5 đến 15 phút) là do phản ứng depolymer hóa xảy ra trong quá trình xử lý làm bề gãy liên kết C-O-C (bảng 2) [3]. Mẫu MD20 có cường độ hấp thu của nhóm C-O-C tăng so với mẫu xử lý khác (hình 2). Điều này có thể giải thích bởi trong quá trình xử lý plasma hai phản ứng sau đồng thời xảy ra ở các mức độ khác nhau: (a) phản ứng depolymer hóa và (b) phản ứng tạo thành liên kết chéo [3]. Với thời gian xử lý plasma ngắn (từ 5 đến 15 phút), quá trình depolymer hóa chiếm ưu thế làm bề gãy mạch maltodextrin tạo thành các dextrin có kích thước phân tử nhỏ hơn, glucose và nước... Với thời gian xử lý dài (20 phút), giữa hai phân tử glucose của maltodextrin có thể hình thành liên kết glycosidic (C-O-C) mới chiếm ưu thế từ đó làm tăng cường độ hấp thu của nhóm C-O-C so với mẫu không xử lý plasma. Tuy nhiên, cần có thêm những phân tích chi tiết để làm rõ hơn vấn đề này.

Tinh bột hoặc các dẫn xuất từ tinh bột như maltodextrin có cấu trúc bán tinh thể bao gồm vùng α -helix (là vùng có cấu trúc xoắn kép) và vùng vô định hình. Tỷ lệ giữa độ hấp thu của đỉnh 1047 cm^{-1} (α -helix) và 1022 cm^{-1} (vô định hình) biểu thị mức độ cấu trúc có trật tự của mẫu [19]. Kết quả về tỷ lệ α -helix/vô định hình của các mẫu được thể hiện trong bảng 2. Các mẫu sau xử lý plasma đều có tỷ lệ

α -helix/vô định tăng nhẹ so với mẫu MD0. Tuy nhiên, sự khác biệt này là rất nhỏ và không có nhiều ý nghĩa về mặt cấu trúc.

4. Kết luận

Kỹ thuật xử lý bằng argon-plasma đã giúp mẫu maltodextrin giảm rõ rệt mức độ polymer hóa và khối lượng phân tử, giúp DE tăng lên và đạt giá trị 25,80 (tăng 12,22 so với mẫu ban đầu) đồng nghĩa với việc maltodextrin bị chuyển thành dạng sản phẩm có độ ngọt cao hơn so với mẫu maltodextrin ban đầu nhưng vẫn giữ nguyên dạng rắn.

Tài liệu tham khảo

- [1] Ioannis S. Chronakis, On the molecular characteristics, compositional properties, and structural functional mechanisms of maltodextrins: a review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 38(7) (1998), 599-637.
- [2] Kearley M.W., Dzied S.Z., *Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives*, Springer-Science+Business, B.V. British (1995).
- [3] Rungtiwa W., Panakamol D., Weerawut C., Sawanee H., Kesini L., Manop S., Asira F., Somsak D., Modification of tapioca starch by non-chemical route using jet atmospheric argon plasma, *Carbohydrate polymers*. 102 (2014), 790-798.
- [4] Trịnh Khánh Sơn, Nguyễn Thị Lý, Nguyễn Thùy Linh, Nghiên cứu sự biến tính và sự thay đổi độ tiêu hóa in vitro của tinh bột bắp do xử lý bằng argon-plasma ngoài ở áp suất khí quyển. *Tap chí Khoa học và Công nghệ*. 52(5C) (2014), 31-37.
- [5] Benchamaporn Pimpa, Sharifah Kharidah Syed Muhammad, Muhammad Ali Hassan, Zulkafli Ghazali, Kamaruddin Hashim and Duangkhae Kanjanasopa, Effect of electron beam irradiation on physicochemical properties of sago starch, *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. 29(3) (2007), 759-768.
- [6] Tyre C. Lanier; Kathy Hart; Roy E. Martin, *A Manual of standard methods for measuring and specifying the properties of surimi*, Raleigh, N.C. : University of North Carolina Sea Grant College Program (1991).
- [7] Sokhey A. S., Chinnaswamy R., Chemical and molecular properties of irradiated starch extrudates, *Cereal Chemistry*. 70(3) (1993), 260-268.
- [8] Peter Bernfeld, *Amylases: alpha and beta methods*, *Enzymology*. 1 (1995), 149-158.
- [9] Alexandre T. Paulino, André R. Fajardo, Andrea P. Junior, Edvani C. Muniz, Elias B. Tambourgi, Two-step synthesis and properties of a magnetic-field-sensitive modified maltodextrin-based hydrogel, *Polymer International*. 60(9) (2011), 1324-1333.
- [10] Ljubica Dokic, Jovan Jakovljevic, Petar Dokic, Relation between viscous characteristics and dextrose

- equivalent of maltodextrins, *Starch/Stärke* 56(11) (2004), 520-525.
- [11] Harding Stephen E., The intrinsic viscosity of biological macromolecules, Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution, *Progress in biophysics and molecular biology*. 68(2) (1997), 207-262.
- [12] Operating Instruction, Schott-Geräte GmbH, SI Analytics GmbH, Postfach 2443, 55014 Mainz, Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz, Germany.
- [13] Il-Jun Kang, Myung-Woo Byun, Hong-Sun Yook, Chun-Ho Bae, Hyun-Soo Lee, Joong-Ho Kwon, Cha-Kwon Chung, Production of modified starches by gamma irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*. 54(4) (1999), 425-430.
- [14] Mokrzycki W.S. and Tatol M., Color difference Delta E - A survey, *Machine Graphics and Vision*. 20(4) (2012), 383-411.
- [15] Costas G. Biliaderis, Matar S. Izydorczyk, *Functional Food Carbohydrates*, CRC Press. Taylor & Francis Group, LLC (2007).
- [16] Cheng-yi Lii, Chia-ding Liao, Leszek Stobinski and Piotr Tomasik, Effect of corona discharges on granular starches, *Food, Agriculture & Environment*. 1(2) (2003), 143-149.
- [17] Nemțanu Monica R., and Mirela Brașoveanu, Functional properties of some non-conventional treated starches, *Biopolymers* (Edited by M. Eknashar) (2010), 319-344.
- [18] Deschreider A.R., Changes in starch and its degradation products on irradiating wheat flour with gamma rays, *Starch/starke*. 12 (1960), 197-201.
- [19] Deeyai P., Suphantharika M., Wongsagonsup R., Dangtip S., Characterization of modified tapioca starch in atmospheric argon plasma under diverse humidity by FTIR spectroscopy, *Chinese Physics Letters*. 30(1), (2013) 018103-1- 018103-4