

Ảnh hưởng của nhiệt độ, pH và cation hóa trị 2 đến đặc tính lưu biến của dịch sừng sâm

- Vũ Ngọc Hà Vi
- Nguyễn Bảo Việt

Trường Đại học Nông lâm TP.HCM

- Vũ Tiến Long

ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 23 tháng 4 năm 2014, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 13 tháng 8 năm 2014)

TÓM TẮT:

Mục tiêu của nghiên cứu là đánh giá đặc tính lưu biến của dịch chiết từ lá Sừng sâm (*Tiliacora triandra*); một loại thực phẩm có nguồn gốc từ thực vật và đã được sử dụng rộng rãi tại nhiều nước trong khu vực Đông Á và Đông Nam Á. Các thí nghiệm được tiến hành để xây dựng đường cong lưu biến của sản phẩm theo nhiệt độ. Kết quả thí nghiệm

chỉ ra rằng độ nhớt của dịch sừng sâm nhìn chung phù hợp với mô hình shear – thinning. Cấu trúc gel của sản phẩm dễ hình thành ở nhiệt độ thấp và có thể được tăng cường độ cứng bằng cách bổ sung Ca^{2+} và điều chỉnh pH trong những giới hạn thích hợp.

Từ khóa: lưu biến, polysaccharide gum, Sừng Sâm.

1. MỞ ĐẦU

Sừng sâm, tên quốc tế là *Tiliacora triandra*, là một loại thực vật dây leo có nguồn gốc từ Đông Nam Á và Trung Quốc. Kết quả phân tích cho thấy lá sừng sâm chứa một lượng đáng kể Beta carotene và khoáng chất trong khi độ ẩm, protein, xylan và uronic axit là thành phần hóa học chủ yếu trong dịch chiết từ sừng sâm [1]. Sừng sâm có rất nhiều ứng dụng như làm thảo dược để điều trị bệnh sốt rét hoặc là nguyên liệu sản xuất thuốc hạ sốt [2-3]. Tuy nhiên, ứng dụng quan trọng và phổ biến nhất của sừng sâm vẫn là sử dụng như thực phẩm chức năng dưới dạng gel.

Một số nghiên cứu đã được tiến hành để cải thiện hiệu suất chiết tách các polysaccharide

gum từ lá sừng sâm, nhưng những hiểu biết về đặc tính lưu biến của dịch sừng sâm vẫn còn khá ít. Một số nghiên cứu đã được thực hiện bởi Singthong [1] với mục tiêu tối ưu hóa quá trình chiết tách các dịch sừng sâm. Kết quả nghiên cứu chủ yếu đánh giá ảnh hưởng của nồng độ đến độ nhớt của sản phẩm trong khi ảnh hưởng của nhiệt độ được xem xét khá hạn chế. Các polysaccharide gum trong dịch sừng sâm đã được xác định là dung dịch tan trong nước của xylan với các đường đơn và axit uronic gắn trên mạch nhánh. Những hiểu biết hạn chế về vai trò của các thành phần hóa học như các gốc cacboxyl trong những chuỗi polysaccharide này lên đặc tính lưu biến của dung dịch sừng sâm gây rất nhiều khó khăn cho việc xây dựng và

phát triển các phương pháp nhằm điều chỉnh độ nhớt vật liệu theo các yêu cầu của công nghệ sản xuất.

Mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ lên độ nhớt và xây dựng đường cong lưu biến cho dịch sương sâm ở các mức nhiệt độ khác nhau. Bên cạnh đó, sự hình thành gel sương sâm cũng được khảo sát để đánh giá ảnh hưởng của pH và các cation hóa trị 2 lên độ cứng của sản phẩm.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu

Lá sương sâm được mua từ chợ ở thành phố Hồ Chí Minh, rửa sạch với nước để loại hết chất bẩn và các lá bị hư. Sau đó lá được sấy trong tủ sấy (Memmert, Đức) ở 60°C trong vòng 3 giờ để đạt độ ẩm 0.25%. Nhiệt độ sấy được giữ ở mức độ vừa phải để hạn chế sự biến tính của các hợp chất trong lá. Phần lá sau khi sấy được nhào với nước ở nhiệt độ phòng (khoảng 30°C) với tỉ lệ lá : nước là 1:10 w/w. Tỉ lệ này được lựa chọn dựa trên các thí nghiệm tiền khả thi (1:5, 1:10 và 1:20 w/w) để đảm bảo dịch chiết từ sương sâm hòa tan tốt trong nước và có thể hình thành được cấu trúc gel trong quá trình khuấy. Hỗn hợp thu được cho qua máy lọc chân không trước khi được khuấy bằng máy khuấy cơ đũa (Velp, Ý) với tốc độ quay 400 vòng/phút trong 45 phút để đồng hóa mẫu. Tốc độ khuấy quá nhỏ sẽ không đồng hóa tốt mẫu trong khi tốc độ khuấy quá cao sẽ làm hỏng cấu trúc gel sương sâm.

2.2. Phương pháp thí nghiệm

2.2.1. Đo độ nhớt

Độ nhớt dịch sương sâm được xác định bởi máy đo độ nhớt RV-DVE (Brookfield, Mỹ), dùng spindle RV- 2. Nhiệt độ dung dịch được ổn định bởi bể điều nhiệt WNB 10 (Memmert, Đức). Ghi nhận số liệu độ nhớt của dịch sương sâm và % Torque của mômen xoắn trên trục quay của thiết bị đo ở các tốc độ quay khác nhau (từ 0.3 đến 100 vòng/phút) và các nhiệt độ khác

nhau (30, 40, 50, 55 và 60°C). Ứng suất cắt và tốc độ cắt được xác định theo phương pháp Mitschika và Steffe [7-8].

2.2.2. Phân tích cấu trúc gel

Độ cứng của gel sương sâm được đo bằng máy phân tích cấu trúc TA.XT Plus (Stable Micro System, Mỹ) với đầu đo dạng xy lạnh đường kính 4mm theo phương pháp xuyên phá mẫu. Tốc độ nén ép được kiểm soát ở 1 mm/s và bề dày mẫu là 40 mm. Thí nghiệm được tiến hành tại các pH khác nhau (3 – 7) trong điều kiện có bổ sung hoặc không bổ sung ion Ca^{2+} .

2.2.3. Điều chỉnh pH

pH được điều chỉnh bằng CH_3COOH 0.002M và $NaOH$ 0.025M, kiểm tra giá trị bằng máy Orion 2 Star (Thermo Scientific, Mỹ).

Tất cả thí nghiệm được lặp lại ít nhất 3 lần.

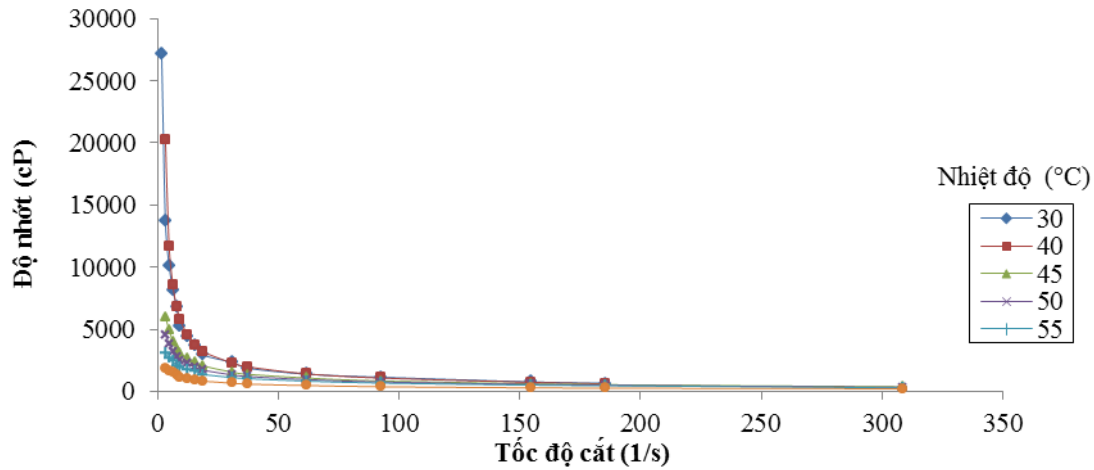
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến đặc tính lưu biến

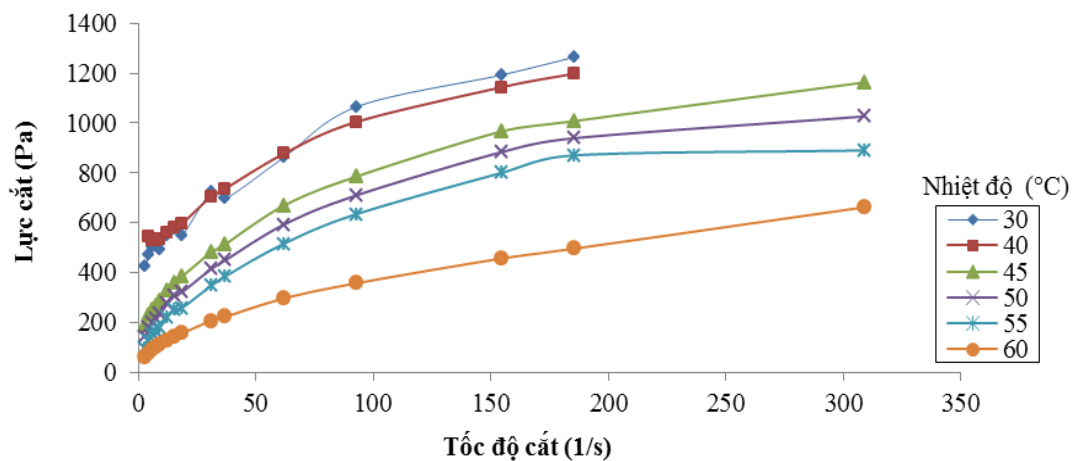
Kết quả quan sát đường đặc tính lưu biến của dung dịch sương sâm ở các nhiệt độ khác nhau chỉ ra rằng nhìn chung độ nhớt dung dịch sương sâm giảm khi nhiệt độ tăng và có sự khác biệt đáng kể giữa các vùng nhiệt độ trên và dưới 40°C (Biểu đồ 1). Ở tốc độ cắt thấp (dưới $10s^{-1}$), độ nhớt của dung dịch ở 30°C, 40°C cao hơn nhiều lần so với độ nhớt ở nhiệt độ trên 40°C. Điều này cho thấy có sự thay đổi trạng thái lưu chất tại 40°C. Phân tích mối quan hệ giữa ứng suất cắt và tốc độ cắt của dung dịch ở các nhiệt độ khác nhau (Biểu đồ 2) chỉ ra rằng dưới 40°C dung dịch sương sâm thể hiện đặc tính của chất lỏng Newton; trong khi trên mức nhiệt độ này dung dịch trở thành lưu chất phi Newton mang đặc tính shear-thinning. Kết quả này phù hợp với lý thuyết của Ebringerová [4] về đặc tính dòng chảy của các dịch xylan. Dựa trên kết quả trong Biểu đồ 2, có thể thấy rằng ứng suất đàn hồi giảm đáng kể từ sau nhiệt độ 40°C. Hiện tượng giảm ứng suất đàn hồi và sự biến đổi đặc

tính dung dịch có thể được giải thích bởi sự tương tác của các chuỗi polysaccharide trong gum sương sâm, từ đó dẫn đến sự hình thành cấu trúc gel ở nhiệt độ thấp. Gel sương sâm khá

bền và rất đàn hồi nếu được bảo quản ở nhiệt độ thấp (dưới 30°C). Khối gel bắt đầu chảy ở nhiệt độ trên 40°C và chảy lỏng hoàn toàn khi nhiệt độ lên tới 60°C.



Biểu đồ 1. Biến thiên độ nhớt của dung dịch sương sâm ở các nhiệt độ khác nhau



Biểu đồ 2. Đường cong lưu biến của dung dịch sương sâm ở các nhiệt độ khác nhau

Dựa trên các số liệu thực nghiệm, một số phương trình được xây dựng để mô tả đặc tính lưu biến của dung dịch sương sâm. Hai thông số cơ bản bao gồm chỉ số độ đặc (k) và đặc tính dòng chảy (n) được thể hiện trong bảng 1: giá trị k thu được từ thực nghiệm phù hợp với mô hình Arrhenius (phương trình 1), còn đặc tính dòng chảy là một hàm nhiệt độ (phương trình 2).

Phương trình 3 mô tả mối quan hệ giữa ứng suất cắt và tốc độ cắt của dịch sương sâm trong khoảng nhiệt độ từ 40-60°C và sự so sánh giữa giá trị lý thuyết và thực nghiệm được thể hiện trong bảng 3. Có thể thấy rằng sai số trong khoảng tốc độ cắt từ 3-200 s⁻¹ là không đáng kể trong khi đó với tốc độ cắt trên 200s⁻¹ thì sai số là khá lớn. Khi tốc độ cắt cao, tương tác giữa

các chuỗi polysaccharide trong dung dịch không đủ mạnh để ổn định cấu trúc sản phẩm. Do đó, chúng chỉ hình thành được các lớp mỏng và yếu mà sẽ trượt lên nhau dưới ảnh hưởng của ứng suất. Do các lớp này không ổn định, rất khó để xác định chính xác độ nhớt của dung dịch trong trường hợp này.

$$k = 10^{-10} * e^{8850/T} \tag{1}$$

$$n = -826.55/T + 3.0262 \tag{2}$$

$$\sigma = (10^{-10} * e^{5772/T}) * \gamma^{-826.55/T+3.0262} \tag{3}$$

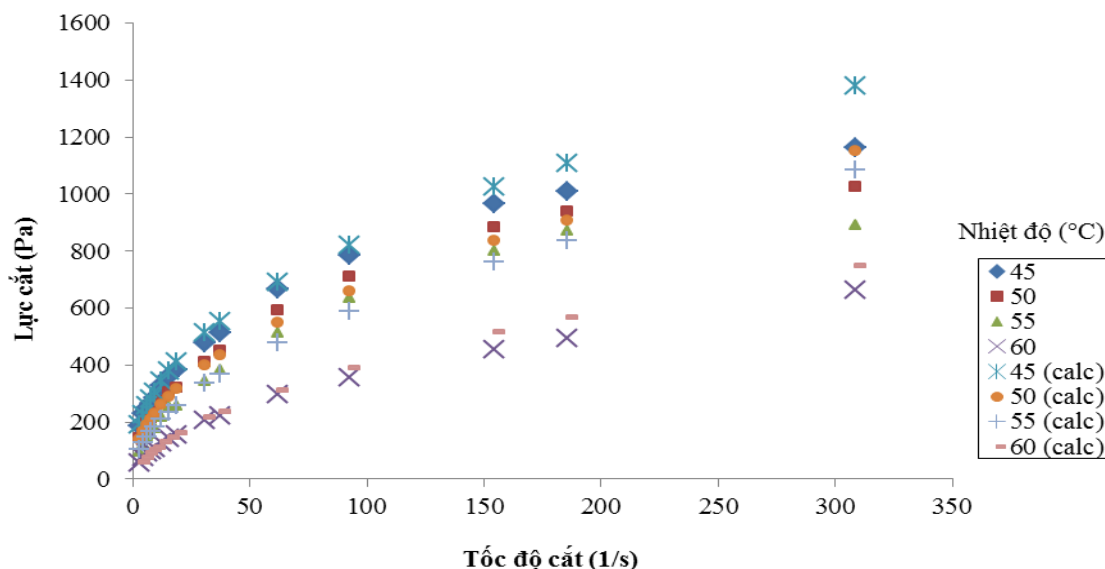
T: nhiệt độ (K); γ : tốc độ cắt (s^{-1}); σ : ứng suất cắt (Pa)

Bảng 1. Thông số của dòng chảy shear-thinning

Nhiệt độ (°C)	K (Pa.s ⁿ)	n (-)	R ²
45	115.35	0.4185	0.99
50	84.15	0.4659	0.97
55	58.50	0.5356	0.99
60	33.01	0.5264	0.98

K: chỉ số độ đặc

n: đặc tính dòng chảy



Biểu đồ 3. So sánh giữa kết quả lý thuyết và thực nghiệm

3.2. Ảnh hưởng của pH và sự có mặt của các ion kim loại đến độ cứng của gel sương sâm

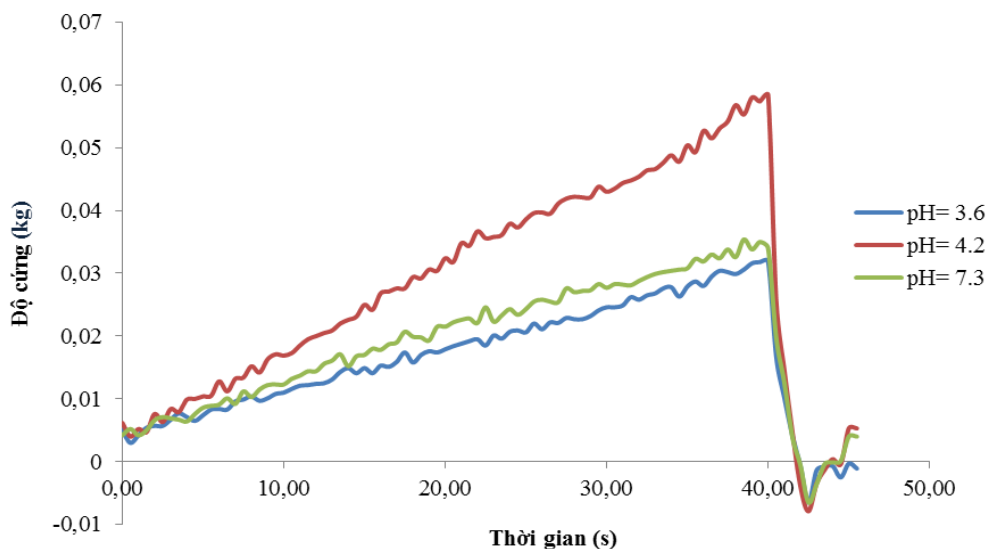
Một trong những yếu tố chính ảnh hưởng đến tính chất của gel là pH. Theo biểu đồ 4, gel sương sâm chỉ bền trong khoảng pH từ 3.6 đến 7.3 và đạt độ cứng lớn nhất tại pH từ 4.2-4.4. Các thành phần hóa học của gel sương sâm có

thể là nguyên nhân chính gây ra thay đổi đặc tính gel dưới tác động của pH. Bởi vì thành phần chính của các gum này là các heteroxytan gồm mạch chính là chuỗi D-xylopyranose liên kết nhau bởi các liên kết $\beta(1-3)$ và $\beta(1-4)$ glycosidic [1]. Thông thường các heteroxytan dạng này là các polyme không tan trong nước

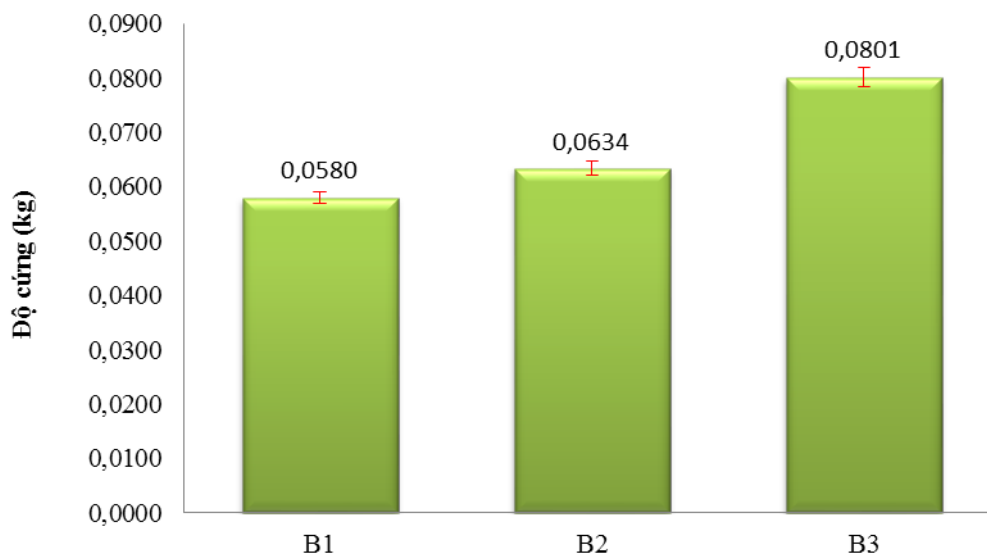
do có sự hiện diện của các cấu trúc dạng đường thẳng [4] và vì thế không chịu tác động của việc điều chỉnh pH nhưng xylan trong sừng sâm là dạng tan trong nước bởi vì nhánh của nó có gắn các gốc ưa nước như arabinosyl và axit galacturonic. Điều chỉnh pH sẽ làm ảnh hưởng đến sự điện ly các gốc carboxyl của các axit uronic và nếu pH quá cao, những axit đó sẽ bị ion hóa và do đó giảm khả năng hình thành gel của gum sừng sâm. Không giống các loại gum khác như *Ghatti* và *Tragacanth* có thành phần mạch chính là các axit uronic [5], các polysaccharide gum của sừng sâm chủ yếu là chuỗi xylan và tương tác giữa các chuỗi này làm chúng xoắn đôi với nhau tạo thành dạng mạng lưới (hình thành gel). Kết quả thu được từ thí nghiệm cho thấy rằng gel sừng sâm là dạng bất thuận nghịch bởi vì sau khi giảm pH đến 3.6 để giảm độ nhớt, độ cứng của gel đã không thể tái lập lại như cũ khi phục hồi lại độ pH như ban đầu (pH = 4.2). Bên cạnh đó, kết quả phân tích

lực cũng cho thấy gel sừng sâm có cấu trúc yếu và khó phục hồi sau khi chấm dứt tác dụng của lực nén.

Theo kết quả ghi nhận được ở biểu đồ 5, cấu trúc gel sừng sâm có thể được ổn định bằng cách thêm ion Ca^{2+} . Trong điều kiện bình thường, sự hiện diện các chuỗi axit uronic gắn ở mạch bên góp phần ngăn cản sự kết hợp giữa các chuỗi xylan. Do đó, mạng lưới xylan khá yếu và gel không bền. Khi được bổ sung các cation $2+$ như Ca^{2+} , các nhánh này sẽ kết hợp với Ca^{2+} tạo các liên kết chéo nhau và tăng cường các tương tác nội phân tử trong gel sừng sâm; và vì thế, làm cho gel bền vững và cứng hơn. Quan sát các mẫu B2, B3 có thể thấy được rằng độ cứng của gel tăng khi lượng Ca^{2+} cho vào tăng. Tuy nhiên ảnh hưởng của việc bổ sung Ca^{2+} chỉ đúng trong khoảng pH nhất định bởi vì các liên kết chéo có thể bị phá hủy trong môi trường axit mạnh.



Biểu đồ 4. Ảnh hưởng của pH lên độ cứng của gel sừng sâm



Biểu đồ 5. Ảnh hưởng của nồng độ Ca^{2+} lên độ cứng của gel sương sâm
(B1: không thêm Ca^{2+} , B2: thêm 10ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.0002M, B3: thêm 10ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.02M)

4. KẾT LUẬN

Độ nhớt của dung dịch sương sâm có xu hướng giảm khi nhiệt độ tăng lên và có dạng shear – thinning trong nhiệt độ từ 40-60°C. Đặc tính lưu biến của dung dịch này phụ thuộc vào độ cứng của gel sương sâm mà được hình thành do tương tác giữa các chuỗi trong gum sương sâm. Gel này ổn định ở pH từ 3.6 đến 7.3 và đạt tối đa khi pH từ 4.2 đến 4.4. Gel sương sâm là dạng bất thuận nghịch và độ cứng gel tăng khi bổ sung ion Ca^{2+} để hình thành các liên kết chéo

làm tăng cường cấu trúc mạng của gel. Nghiên cứu này giúp hiểu thêm về đặc tính lưu biến của dịch chiết từ lá sương sâm và tính chất của chúng dưới ảnh hưởng của pH và muối trung tính.

LỜI CẢM ƠN: Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn đến tiến sĩ Phan Thế Đồng, nguyên chủ nhiệm khoa Công nghệ thực phẩm, Đại học Nông Lâm TP.HCM vì những đóng góp ý kiến quý báu cho nghiên cứu này.

Rheology of Yanang solution: Effect of temperature, pH and divalent cation

- **Vu Ngoc Ha Vi**
- **Nguyen Bao Viet**

Nong Lam University - HCMC

- **Vu Tien Long**

VNU-HCM

ABSTRACT:

The main objective of this work was to study rheological properties of Yanang (Tiliacora triandra) solution; a kind of food that derived from plants is being widely used in many countries in South East Asia and East Asia. Experiments were conducted to evaluate the impact of temperature on the viscosity and then build rheological curves of products. The results showed that viscosity

of Yanang solutions changes with temperature in the shear - thinning models. These solutions formed gel at low temperature and gel strength can be improved by adjusting pH and adding Ca^{2+} due to the presence of uronic acid residues on the backbone of Yanang gums.

Keywords: Rheology, Yanang solution, polysaccharide gum

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Jittra Singthong, Suwayd Ningsanond, Steve W.Cui, "Extraction and physicochemical characterization of polysaccharide gum from Yanang (Tiliacora triandra) leaves", Food Chem, 114, 1301–1307 (2009).
- [2]. Wiriyachitra P., Phuriyakorn B, "Alkaloids of Tiliacora triandra", Australian Journal of Chemistry, 34, 2001–2004 (1981).
- [3]. Charlem Saiin, Sutthatip Markmee, "Isolation of Anti - malarial Active Compound from Yanang". Kasetsart J. (Nat. Sci.), 37, 47–51 (2003).
- [4]. Anna Ebringerová, Zdenka Hromádková, Thomas Heinze, "Hemicelluloses", Adv Polym Sci, 186, 1–67 (2005).
- [5]. H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, "Carbohydrates". Food Chemistry 4th revised and extended Edition, 296–337 (2009).
- [6]. Stephen E. Harding, "Analysis of Polysaccharides by Ultracentrifugation; Size Conformation and Interactions in Solution", Adv Polym Sci, 186, 211–254 (2005).
- [7]. J. F. Steffe, "Rheological method in food process engineering, second edition", Freeman Press, 1–91 (1996).
- [8]. P. Mitschika, "Simple conversion of Brookfield R.V.T. readings into viscosity functions", Rheol. Acta 12, 207-209 (1982).