

ผลของแซนแทนกัม อัตราการแช่เยือกแข็งและอุณหภูมิการเก็บรักษาต่อความคงตัวของ เจลสตาร์ชมันสำปะหลัง

Effects of Xanthan Gum, Freezing Rate and Storage Temperature on Stability of Tapioca Starch Gels

คำนำ

การแช่เยือกแข็งเป็น กระบวนการแปรรูปอาหารซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนน้ำในระบบให้เป็นน้ำแข็งซึ่งช่วยรักษาและคงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ได้มากกว่าวิธีอื่นๆ โดยในระบบที่มีสตาร์ชเป็นองค์ประกอบพบว่าปัญหาสำคัญที่เกิดขึ้นภายหลังการแช่เยือกแข็งคือ การเกิดริโทรเกรเดชันของโมเลกุลสตาร์ชได้แก่ แอมิโลสและแอมิโลเพกทินกับการเกิดการตกผลึกของน้ำแข็งใหม่ซึ่งจะส่งผลให้สมบัติของผลิตภัณฑ์เกิดการเปลี่ยนแปลงและไม่เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีความพยายามในการปรับปรุงขั้นตอนการแช่เยือกแข็ง และการเก็บรักษาเพื่อลดหรือชะลอการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น โดยจากผลการศึกษาของผู้วิจัยหลายท่านพบว่า ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวคือ อัตราการแช่เยือกแข็งและอุณหภูมิในการเก็บรักษา การใช้อัตราการแช่เยือกแข็งแบบรวดเร็ว และการเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของระบบแช่เยือกแข็ง (glass transition temperature; T_g) จะช่วยลดการเกิดริโทรเกรเดชัน ช่วยควบคุมขนาดของผลึกน้ำแข็งให้มีขนาดเล็ก และช่วยลดการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกน้ำแข็งในระหว่างการเก็บรักษาได้ดีที่สุด (Ferrero *et. al.*, 1994; Jacobson and BeMiller, 1998) นอกจากนี้วิธีดังกล่าวแล้วในปัจจุบันก็ได้มีการนำไฮโดรคอลลอยด์เข้ามาช่วยลดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นด้วย โดยแซนแทนกัมเป็นไฮโดรคอลลอยด์ชนิดหนึ่งที่มีการนำมาใช้อย่างแพร่หลายเนื่องจาก สามารถละลายได้ง่ายทั้งในน้ำร้อนและน้ำเย็น มีความคงตัวต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรดด่างและอุณหภูมิรวมทั้งมีค่าความหนืดสูงเมื่อเปรียบเทียบกับไฮโดรคอลลอยด์ชนิดอื่นๆ (Nussinovith, 1997; Urlacher and Dalbe, 1992) นอกจากนี้ Ferrero *et. al.* (1994) ยังพบว่า แซนแทนกัมสามารถลดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางรีโอโลยีของเจลสตาร์ชข้าวโพดที่ผ่านการแช่เยือกแข็งด้วยอัตราการแช่เยือกแข็งต่าง ๆ ได้อย่างมีนัยสำคัญรวมทั้งสามารถลดการเปลี่ยนแปลงได้แม้เก็บรักษาที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษา การลดการเปลี่ยนแปลงของเจลสตาร์ชมันสำปะหลังที่ผ่านแช่เยือกแข็งเนื่องจากสตาร์ชมันสำปะหลังเป็นส่วนผสมที่มีการใช้เป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์อาหารหลากหลายชนิด รวมทั้ง

สามารถผลิตได้ภายในประเทศและมีราคาถูก เจลที่ได้มีความใสและไม่ให้กลิ่นรบกวน (Jobling, 2004) อีกทั้งยังไม่เคยมีผู้ทำการวิจัยเกี่ยวกับเจลสตาบิลิซิ่งสำหรับลิปสติกผสมแทนกันเอยในแบบแช่เยือกแข็งมาก่อน โดยในงานวิจัยนี้จะศึกษาการลดการเกิดริ้วรอยของเจลสตาบิลิซิ่งสำหรับลิปสติกที่มีการเติมแทนกันเอยที่ระดับความเข้มข้นร้อยละ 0.00, 0.25 และ 0.50 โดยใช้อัตราการแช่เยือกแข็ง 3 ระดับคือ แบบช้า แบบปานกลาง และแบบเร็ว และเก็บรักษาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 2 อุณหภูมิคือ -12 และ -18 องศาเซลเซียส รวมทั้งพยายามอธิบายกลไกในการลดการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวด้วย

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของเซนแทนกัมต่อการเกิดรีโทรเกรเดชันของเจลสตาร์ชมันสำปะหลังแช่เยือกแข็ง
2. ศึกษาผลของอัตราการใช้เยือกแข็ง และอุณหภูมิในการเก็บรักษาต่อการเกิดรีโทรเกรเดชันของเจลสตาร์ชมันสำปะหลังแช่เยือกแข็ง

การตรวจเอกสาร

สตาร์ชมันสำปะหลัง

1. องค์ประกอบของสตาร์ช

สตาร์ชเป็นโพลิเมอร์ของกลูโคสประกอบด้วยหน่วยของน้ำตาลกลูโคส (anhydroglucose unit) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะกลูโคสิดิก (glucosidic linkage) ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 และ 4 โดยมีองค์ประกอบที่สำคัญได้แก่ แอมิโลส (amylose) และแอมิโลเพกทิน (amylopectin)

1.1 แอมิโลส

แอมิโลสเป็นโพลิเมอร์แบบสายตรงที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-(1→4)-กลูโคสิดิก ซึ่งนอกจากโครงสร้างแบบสายตรงแล้ว จากการศึกษาในปัจจุบันพบว่าแอมิโลสบางโมเลกุลจะมีสายกิ่งประมาณร้อยละ 0.3-0.5 ของจำนวนพันธะทั้งหมดเชื่อมต่อกับสายหลักด้วยพันธะแอลฟา-(1→6)- กลูโคสิดิก (Buleon *et al.*, 1998; Roy and James, 1999) โดยสายกิ่งจะมีช่วงความยาวสายโซ่เฉลี่ยประมาณ 4 ถึงมากกว่า 100 หน่วยของน้ำตาลกลูโคส (Biliaderis, 1998) สำหรับแอมิโลสของสตาร์ชมันสำปะหลัง Takeda *et al.* (1987) พบว่าประกอบด้วยสายตรงที่มีกิ่งและไม่มีการกิ่งในปริมาณใกล้เคียงกันโดยอัตราส่วนของโครงสร้างที่เป็นเส้นตรง และโครงสร้างที่เป็นกิ่งมีค่าเท่ากับ 0.58 ต่อ 0.42 ซึ่งสำหรับปริมาณแอมิโลสของสตาร์ชมันสำปะหลังนั้นพบว่ามีค่าได้ตั้งแต่ร้อยละ 8-29 แต่ค่าโดยปกติอยู่ในช่วงร้อยละ 16-18 โดยแอมิโลสจะอยู่ภายในเม็ดสตาร์ชทั้งในส่วนอณูฐานและส่วนผลึกซึ่งสำหรับสตาร์ชมันสำปะหลังพบว่าประมาณร้อยละ 50-75 ของปริมาณแอมิโลสทั้งหมดจะอยู่ในรูปของแอมิโลสที่สามารถถูกชะด้วยน้ำออกจากเม็ดสตาร์ชได้ง่ายหรืออาจเรียกว่า soluble amylose (Balagapalan *et al.*, 1988) ค่าเฉลี่ยความยาวของสายโมเลกุลอยู่ในช่วง 100-10,000 หน่วยของน้ำตาลกลูโคส (anhydrous glucose unit: AGU) ระดับขั้นการเกิดโพลิเมอร์ (degree of polymerization: DP) หรือจำนวนโมเลกุลของน้ำตาลกลูโคสที่ต่อกันมีค่าประมาณ 100-10,000 AGU โดยน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยซึ่งได้จากค่า DP คูณด้วยน้ำหนักของน้ำตาลกลูโคส 1 โมเลกุลมีค่าอยู่ในช่วง 1.5×10^4 ถึง 10×10^4 (Moorthy, 2000) จากการศึกษาของ Takeda *et al.* (1987) พบว่าแอมิโลสของสตาร์ชมันสำปะหลังมีค่าเฉลี่ยระดับขั้นการเกิดโพลิเมอร์เท่ากับ 2,600 AGU ค่าเฉลี่ยความยาวของสายโมเลกุลเท่ากับ 340 AGU ซึ่งใกล้เคียงกับ Gunaratne and Hoover

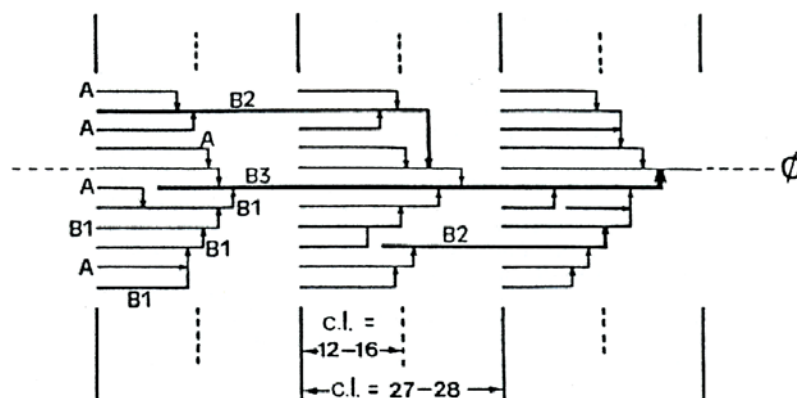
(2002) ที่พบว่าระดับชั้นการเกิดโพลิเมอร์มีค่าเท่ากับ 2500 AGU โดยสำหรับสตาร์ซมันสำปะหลังพันธุ์ที่ปลูกในประเทศไทยได้แก่ ระยะเวลา 1 ระยะเวลา 60 ระยะเวลา 90 และเกษตรศาสตร์ 50 มีค่า DP อยู่ในช่วง 1035-1216 AGU (Sriroth *et.al.* 1999)

1.2 แอมิโลเพกทิน

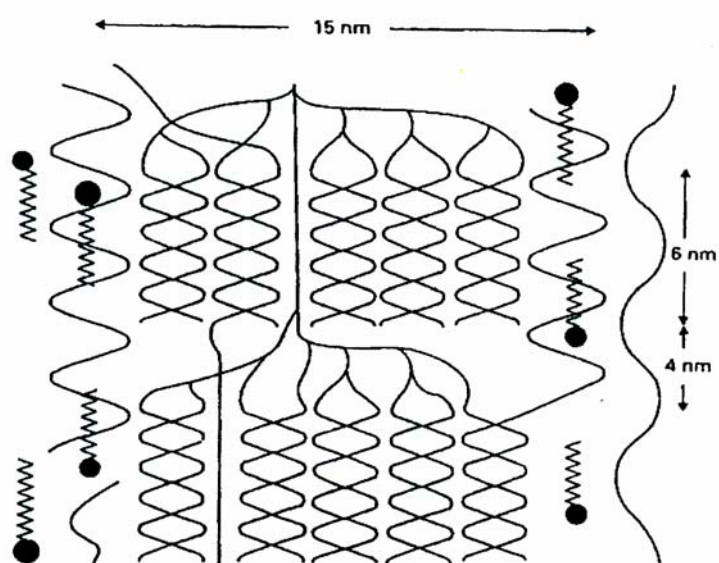
แอมิโลเพกทินเป็นโพลิเมอร์ที่มีความเป็นกิ่งสูง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีค่าประมาณ 10^7 (Balagapalan *et. al.*, 1988) โดยมีระดับชั้นการเกิดโพลิเมอร์อยู่ในช่วง 10,000-100,000 AGU (Moorthy, 2000) โครงสร้างของโมเลกุลเชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-(1→4)-กลูโคสิดิกประมาณร้อยละ 94-96 และพันธะแอลฟา-(1→6)-กลูโคสิดิกประมาณร้อยละ 4-6 (Balagapalan *et. al.*, 1988)

ลักษณะโครงสร้างแบบกิ่งของแอมิโลเพกทินประกอบด้วยสายกิ่ง (chain) 3 แบบคือ สาย A เป็นสายกิ่งแบบสายตรงที่เชื่อมต่อกับสายอื่นด้วยพันธะแอลฟา-(1→6)-กลูโคสิดิกโดยไม่มีสายกิ่งอื่นๆ มาเชื่อมต่อ สาย B มีโครงสร้างเป็นสายตรงที่มีสายกิ่งมาเชื่อมต่อตั้งแต่ 2 สายขึ้นไป โดยอัตราส่วนของสาย A ต่อสาย B จะบอกถึงระดับความเป็นกิ่งของโมเลกุล และสาย C เป็นสายหลักซึ่งประกอบด้วยหมู่รีดิวซิง 1 หมู่ทางด้านตอนปลายของสายและเชื่อมต่อกับสายกิ่งแบบอื่นๆ ทั้งแบบ A และแบบ B สายกิ่งเหล่านี้จะอยู่รวมกันเป็นกลุ่มเรียก cluster โดยแอมิโลเพกทินหนึ่งโมเลกุลจะประกอบด้วยสาย C เพียงสายเดียว (Appelqvist and Debet, 1997; Buleon *et. al.*, 1998) โครงสร้างดังแสดงในภาพที่ 1

Hizukuri (1986) ศึกษาการจัดเรียงโครงสร้างของแอมิโลเพกทินและสันนิษฐานลักษณะโครงสร้างของแอมิโลเพกทินว่า ภายใน cluster 1 กลุ่มประกอบด้วยสายกิ่งแบบ A และแบบ B ซึ่งจะเรียกสายแบบ B ที่อยู่ภายใน 1 cluster ว่าแบบ B1 โดยสำหรับ cluster ที่ต่อกัน 2 กลุ่มจะประกอบด้วยสาย A และ B2 ส่วน 3 กลุ่มประกอบด้วยแบบ A และ B3 ซึ่งค่าเฉลี่ยความยาวของสาย A มีค่าประมาณ 12-16 AGU ส่วนสาย B1 B2 และ B3 มีค่าประมาณ 20-24, 42-48 และ 69-75 AGU ตามลำดับ



ภาพที่ 1 รูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างภายใน cluster (cluster model) ของแอมิโลเพกทิน
ที่มา: Hizukuri (1986)



ภาพที่ 2 แบบจำลองการจัดเรียงโครงสร้างแอมิโลสและแอมิโลเพกทินในเม็ดสตาร์ช

- XXXXX หมายถึง Amylopectin helix
- ~~~~~ หมายถึง Hybrid amylose/amylopectin helix
- ~~~~~• หมายถึง V-amylose helix
- ~~~~~• หมายถึง Free lipid
- ~~~~~ หมายถึง Free amylose

ที่มา: Blanshard (1987)

โครงสร้างและการจัดเรียงโมเลกุลของสตาร์ชดังแสดงในภาพที่ 2 ซึ่งโมเลกุลของแอมิโลเพกทินจะจัดเรียงโครงสร้างเป็นแบบเกลียวคู่ (double helics) และโมเลกุลของแอมิโลสจะจัดเรียงโครงสร้างแบ่งได้เป็นหลายรูปแบบเช่น แบบโมเลกุลที่อยู่อย่างอิสระ (free amylose) แบบที่อยู่ร่วมกับไขมันในรูปสารประกอบเชิงซ้อน (V-type helices) และแบบที่เกิดเป็นโครงสร้างแบบเกลียวคู่ (Blanshard, 1987)

2. โครงสร้างและการจัดเรียงตัวของสตาร์ช

เมล็ดสตาร์ชมันสำปะหลังมีขนาดอยู่ในช่วง 5-40 ไมโครเมตร เม็ดสตาร์ชขนาดใหญ่มีค่าอยู่ในช่วง 25-35 ไมโครเมตร ส่วนขนาดเล็กอยู่ในช่วง 5-15 ไมโครเมตร เมื่อส่องดูภายใต้กล้องจุลทรรศน์พบว่าเม็ดสตาร์ชมีรูปร่างแตกต่างกันแต่ส่วนใหญ่มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีปลายตัดคล้ายปากแตร (truncated end) ภายในโครงสร้างมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบทำให้เม็ดสตาร์ชมีสมบัติในการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์เกิดลักษณะเฉพาะที่เรียกว่า ไบรีฟรินเจนซ์ (birefringence)

โครงสร้างของเม็ดสตาร์ชมีลักษณะเป็นผลึกบางส่วน (semi-crystalline) โมเลกุลของแอมิโลสและแอมิโลเพกทินจะจัดเรียงตัวในเม็ดสตาร์ชเกิดเป็นโครงสร้างส่วนผลึกและส่วนอสัณฐาน ซึ่งในส่วนอสัณฐานจะเป็นส่วนที่ไม่มีความเป็นผลึกซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลของแอมิโลสที่อยู่อย่างอิสระและส่วนที่เป็นจุดเชื่อมกิ่งของโมเลกุลแอมิโลเพกทินและในส่วนของโครงสร้างผลึกจะประกอบด้วยส่วนของสายโมเลกุลสตาร์ชที่สามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันได้โดยจะเกิดเป็นเกลียวคู่ขึ้นภายในโครงสร้าง (Appelqvist and Debet, 1997)

เม็ดสตาร์ชมีลักษณะโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่แบ่งเป็น 3 แบบขึ้นกับความหนาแน่นในการจัดเรียงตัวของเกลียวคู่ซึ่งแบ่งออกได้เป็นแบบ A โครงสร้างผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่นพบได้มากในแป้งจากธัญพืชชนิดต่าง ๆ แบบ B โครงสร้างผลึกเรียงตัวกันอย่างหลวม ๆ พบได้ในพวกแป้งจากพืชหัวและพวกที่มีแอมิโลสสูงและแบบ C โครงสร้างผลึกจะมีการจัดเรียงทั้งแบบ A และแบบ B รวมกันซึ่งพบได้ในพวกพืชตระกูลถั่ว (กล้าณรงค์ และ เกื้อกุล, 2543) นอกจากนี้ก็ยังมีการจัดเรียงของโครงสร้างผลึกเป็นแบบ V ซึ่งพบค่อนข้างน้อยในสตาร์ชดิบ (native starch) แต่พบได้มากในสตาร์ชที่ผ่านการเจลาติไนซ์แล้ว (Buleon *et. al.*, 1998) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่เกิดจากโมเลกุลแอมิโลสเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับสารตัวกลาง (ligands) เช่น แอลกอฮอล์และ

ไขมัน (Biliaderis, 1998) จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของเม็ดสตาร์ชมันสำปะหลังโดยใช้เครื่องดิฟแฟร็กโทมิเตอร์พบว่าโครงสร้างผลึกมีแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction pattern, XRD pattern) เป็นแบบ A (Atichokudomchai *et. al.*, 2001; Franco *et. al.*, 2002; Moorthy, 2002) และแบบ C ซึ่งมีลักษณะของแบบ A ผสมอยู่มากกว่าแบบ B (Padmanabhan and Mysore, 1992)

สมบัติของสตาร์ช

1. การพองตัวของเม็ดสตาร์ช

สตาร์ชในสภาพธรรมชาติ (native starch) ไม่ละลายในน้ำที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเกิดเจลลิตในเซชันแต่สามารถพองตัวได้ประมาณร้อยละ 10-20 ในน้ำเย็นเนื่องจากโมเลกุลของน้ำสามารถแพร่และถูกดูดซึมเข้าไปในส่วนอสัณฐานของเม็ดสตาร์ชได้ (Appelqvist and Debet, 1997) โดยเมื่อให้ความร้อนแก่สตาร์ชในระบบที่มีน้ำ เม็ดสตาร์ชจะเกิดการพองตัวและโมเลกุลสตาร์ชบางส่วนที่ละลายได้จะละลายออกมาอยู่นอกเม็ดสตาร์ช (Balagopalan *et. al.*, 1988)

การพองตัวของเม็ดสตาร์ชสามารถตรวจสอบได้หลายวิธีเช่น วิธีของ Schoch (1964) โดยหาการพองตัวของเม็ดสตาร์ชในรูปของค่ากำลังการพองตัว (swelling power, SP) ซึ่งได้จากปริมาตร หรือน้ำหนักของเม็ดสตาร์ชที่เพิ่มขึ้นมากที่สุดเมื่อเม็ดสตาร์ชพองตัวได้อย่างอิสระในน้ำ และค่าความสามารถในการละลายจะแสดงเป็นน้ำหนักของสตาร์ชทั้งหมดในสารละลายที่สามารถละลายได้ นอกจากนี้ได้แก่วิธีของ Tester and Morrison (1990) ซึ่งแสดงในรูปของค่าแฟกเตอร์การพองตัว (swelling factor, SF) โดยเมื่อเปรียบเทียบทั้งสองวิธีพบว่าวิธีของ Tester and Morrison (1990) จะให้ค่าที่ถูกต้องมากกว่าเนื่องจากเป็นวิธีที่วัดเฉพาะปริมาณน้ำที่เม็ดสตาร์ชดูดซับไว้ในระหว่างการพองตัวเท่านั้น ส่วนการหาในรูปค่ากำลังการพองตัวนั้นจะวัดรวมปริมาณน้ำที่แทรกอยู่ระหว่างเม็ดสตาร์ชภายหลังการพองตัวเข้าไปด้วย (Gunaratne and Hoover, 2002; Tester and Morrison, 1990)

การพองตัวของเม็ดสตาร์ชขึ้นอยู่กับความแข็งแรง และลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลภายในเม็ดสตาร์ชโดยมีปัจจัยที่ส่งผลคือ อัตราส่วนของแอมิโลสต่อแอมิโลเพกทิน น้ำหนักโมเลกุล การกระจายตัวของโมเลกุล ระดับความเป็นกึ่ง การจัดเรียงตัวและความยาวของสายกิ่งในแอมิโลเพก-

ทิน นอกจากนี้สิ่งเจือปนในเมล็ดสตาร์ชที่ไม่ใช่คาร์โบไฮเดรตก็มีผลต่อการพองตัวเช่นเดียวกัน โดยสำหรับสตาร์ชมันสำปะหลังพบว่ามีค่ากำลังการพองตัวและค่าการละลายสูงกว่าสตาร์ชจากัญชาติ แต่น้อยกว่าสตาร์ชมันฝรั่งโดยการพองตัวของสตาร์ชมันสำปะหลังเป็นแบบขั้นเดียว ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีแรงยึดเกาะกันภายในเมล็ดสตาร์ชค่อนข้างต่ำ (Balagopalan *et. al.*, 1988)

2. การเกิดเจลลาติโนเซชัน

เมื่อนำสตาร์ชในระบบที่มีน้ำไปให้ความร้อน เม็ดสตาร์ชจะเกิดการพองตัวขึ้นเรื่อย ๆ ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจนเมื่อถึงช่วงอุณหภูมิการเกิดเจลลาติโนเซชัน (gelatinization temperature) เม็ดสตาร์ชจะเกิดการพองตัวแบบผันกลับไม่ได้ เกิดการสูญเสียการจัดเรียงโมเลกุลและความเป็นผลึกในโครงสร้างรวมทั้งลักษณะไบรีฟรินเจนซ์ของเม็ดสตาร์ชจะหายไป สภาวะที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าการเกิดเจลลาติโนเซชัน (Bennion, 1980; James, 1999) โดยช่วงการเกิดเจลลาติโนเซชันจะแตกต่างกันขึ้นกับวิธีที่ใช้ในการวัด อัตราส่วนน้ำต่อสตาร์ช ชนิดของสตาร์ชและโครงสร้างระดับโมเลกุล (Gunaratne and Hoover, 2002; James, 1999) ซึ่งในปัจจุบันวิธีที่นิยมใช้ในการศึกษาการเกิดเจลลาติโนเซชันได้แก่ การวิเคราะห์ด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC) เพื่อหาค่าพลังงานเอนทัลปีและช่วงอุณหภูมิการเกิดเจลลาติโนเซชัน ได้แก่ อุณหภูมิเริ่มต้น (onset temperature, T_o) อุณหภูมิสูงสุด (peak temperature, T_p) และอุณหภูมิสิ้นสุดการเกิดเจลลาติโนเซชัน (conclusion temperature, T_c) โดยใช้หลักการวิเคราะห์จากค่าพลังงานความร้อนที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง (Baets *et. al.*, 2002; James, 1999)

ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC นอกจากจะขึ้นอยู่กับชนิดของสตาร์ชแล้วยังขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำต่อสตาร์ชที่ใช้ในการทดลอง (Appelqvist and Debet, 1997) ซึ่งโดยปกติควรมีน้ำอยู่อย่างน้อยร้อยละ 60 เพื่อให้ได้ผลการเปลี่ยนแปลงความร้อนเพียงพิดเดียวโดยไม่เกิดฟิครบกวน (Gonera and Cornillon, 2002) และสำหรับค่าพลังงานเอนทัลปีที่วัดนั้นแต่เดิมเชื่อว่าเป็นการวัดค่าพลังงานที่ใช้ในการทำลายความเป็นผลึกในโครงสร้าง แต่ในปัจจุบันพบว่า น่าจะเป็นค่าพลังงานที่ใช้ในการทำลายการจัดเรียงตัวแบบเกลียวคู่ (double helixes) ภายในโครงสร้างมากกว่า โดยการสูญเสียความเป็นผลึกและการจัดเรียงตัวแบบเกลียวคู่นั้นน่าจะเกิดขึ้นพร้อม ๆ กันมากกว่าจะเกิดการสูญเสียความเป็นผลึกก่อนซึ่งแสดงให้เห็นว่าแรงยึดเกาะกันภายในเม็ดสตาร์ชขึ้นกับระดับการจัดเรียงตัวแบบเกลียวคู่มากกว่าระดับความเป็นผลึกในโครงสร้าง (Appelqvist and Debet, 1997)

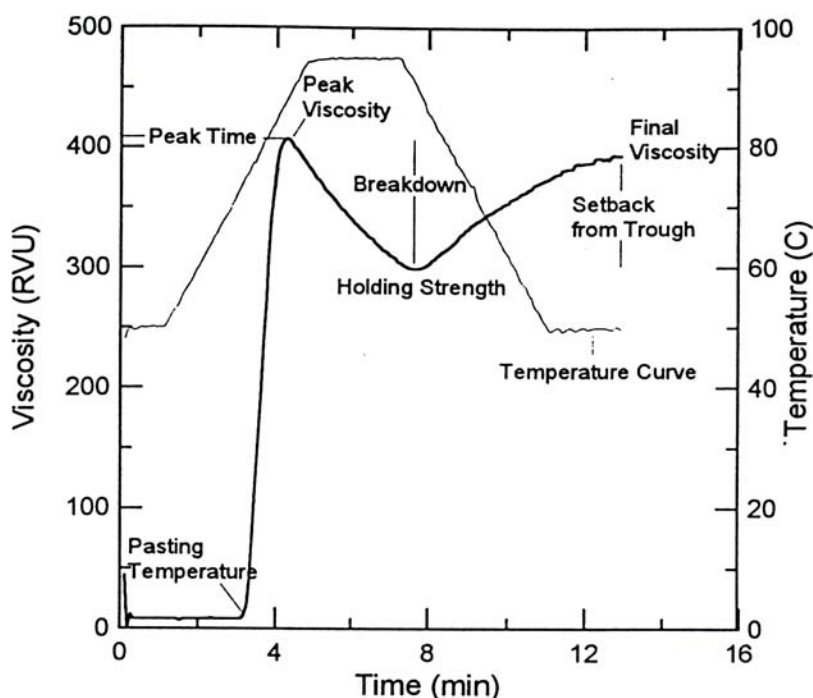
จากการศึกษาการเกิดเจลลาติโนเซชันของสตาร์ชมันสำปะหลังด้วยเครื่อง DSC พบว่า ค่าพลังงานเอนทัลปีมีค่าประมาณ 10.6-13.8 จูลต่อกรัมและมีช่วงอุณหภูมิการเกิดเจลลาติโนเซชันตั้งแต่ 58.5 ถึง 70 องศาเซลเซียสซึ่งต่ำกว่าสตาร์ชข้าวโพดที่มีค่าอยู่ในช่วง 62 ถึง 79 องศาเซลเซียสแต่สูงกว่าสตาร์ชมันฝรั่งที่มีค่าอยู่ในช่วง 56 ถึง 66 องศาเซลเซียส (Balagopalan *et. al.*, 1988) และเมื่อเปรียบเทียบกับสตาร์ชจากพืชหัวชนิดอื่น ๆ พบว่า สตาร์ชมันสำปะหลังมีช่วงอุณหภูมิการเกิดเจลลาติโนเซชันกว้างที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสตาร์ชมันสำปะหลังมีระดับความเป็นผลึกสูงจึงทำให้โครงสร้างมีความคงตัวมากกว่า ดังนั้นโมเลกุลของน้ำจึงแพร่ผ่านเข้าไปในส่วนของผลึกได้ยากและใช้ระยะเวลาค่อนข้างนาน (Moorthy, 2002) โดยสตาร์ชมันสำปะหลังในประเทศไทยพบว่ามีค่าอุณหภูมิการเกิดเจลลาติโนเซชันอยู่ในช่วง 58 จนถึง 65 องศาเซลเซียสซึ่งแตกต่างกันขึ้นอยู่กับพันธุ์และสภาพแวดล้อมในการปลูก (Sriroth, 1999)

3. การเปลี่ยนแปลงความหนืด

ความหนืดเป็นสมบัติที่สำคัญและมีค่าแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของสตาร์ช การเปลี่ยนแปลงความหนืดเกิดขึ้นเมื่อให้ความร้อนแก่สตาร์ชซัสเพนชัน (starch suspension) เม็ดสตาร์ชจะเริ่มพองตัวเนื่องจากการแพร่ของโมเลกุลน้ำเข้าไปในโครงสร้าง เม็ดสตาร์ชที่พองตัวแล้วจะกระจายอยู่ในระบบทำให้ระบบเริ่มมีความหนืดเพิ่มสูงขึ้นซึ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนสูงกว่าอุณหภูมิของการเกิดเจลลาติโนเซชัน เม็ดสตาร์ชจะเกิดการพองตัวมากที่สุดและที่สภาวะนี้เมื่อมีการให้แรงเฉือนแก่ระบบโดยการกวน เม็ดสตาร์ชจะเกิดการแตกหัก โมเลกุลของแอมิโลสและแอมิโลเพกทินจะหลุดออกจากเม็ดสตาร์ชที่เกิดการเจลลาติโนเซชันแล้วเข้าสู่เฟสด้านนอกซึ่งจะส่งผลให้ความหนืดของระบบลดลงโดยเมื่อทำการลดอุณหภูมิลง โมเลกุลของสตาร์ชจะเริ่มกลับมาทำอันตรกิริยาระหว่างกันใหม่ส่งผลให้ความหนืดของระบบมีค่าเพิ่มสูงขึ้น (James, 1999)

การวิเคราะห์ลักษณะการเปลี่ยนแปลงความหนืดสามารถทำได้โดยเครื่องBrabender Visco-amylograph และเครื่องวิเคราะห์ความหนืดอย่างรวดเร็ว (Rapid Visco Analyser, RVA) ซึ่งเครื่องทั้งสองมีหลักการทำงานคือติดตามการเปลี่ยนแปลงความหนืดของสตาร์ชในระหว่างการทำให้อุ่นจน ถึงขั้นการทำไยเย็นและแสดงผลในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง (pasting profile) (Chen *et. al.*, 2003; Thiewes and Groningen, 1997) ค่าที่ได้ดังแสดงในภาพที่ 3 โดยค่าอุณหภูมิที่เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงความหนืด (pasting temperature) มีค่าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสตาร์ชและไม่สัมพันธ์กับค่าอุณหภูมิการเกิดเจลลาติโนเซชัน ค่าความหนืดลดลง

(breakdown) คือค่าความแตกต่างของความหนืดสูงสุดและความหนืดต่ำสุด ค่าความหนืดสูงสุดในระหว่างช่วงการให้ความร้อน (peak viscosity) คือค่าความหนืดสูงสุดซึ่งเป็นจุดที่เม็ดสตาร์ชมีการพองตัวสูงสุดโดยไม่เกิดการแตก และค่าเซคแบค (setback) ซึ่งเป็นค่าผลต่างระหว่างความหนืดสุดท้ายกับความหนืดสูงสุด (setback from peak) หรือกับความหนืดต่ำสุด (setback from trough) โดยค่าเซคแบคที่ได้จะบ่งชี้การเกิดรีโทรเกรเดชันซึ่งเกิดจากการยึดเกาะกันระหว่างโมเลกุลสตาร์ช และระหว่างโมเลกุลสตาร์ชกับเม็ดสตาร์ชที่เกิดการเจลาติไนซ์แล้ว (Balagopalan *et. al.*, 1988; Thiewes and Groningen, 1997)



ภาพที่ 3 รูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง (pasting profile)
ที่มา: กล้าณรงค์ และ เกื้อกุล (2543)

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะการเปลี่ยนแปลงความหนืดของสตาร์ชชนิดต่าง ๆ โดยเครื่อง Brabender Viscoamylograph พบว่า สตาร์ชมันสำปะหลังมีค่า peak viscosity และค่า breakdown สูงกว่าสตาร์ชข้าวสาลี ข้าวโพดและข้าวเจ้าซึ่งบ่งชี้ว่าแรงยึดเกาะกันระหว่างโมเลกุลของสตาร์ชมีความคงทนน้อยกว่า โมเลกุลของน้ำจึงสามารถแพร่ผ่านเข้าไปในสตาร์ชได้ง่าย เม็ดสตาร์ชเกิดการพองตัวได้มากทำให้แรงยึดเกาะกันน้อยลงจนนำไปสู่การแตกหักของเม็ดสตาร์ชได้ง่ายกว่าสตาร์ช

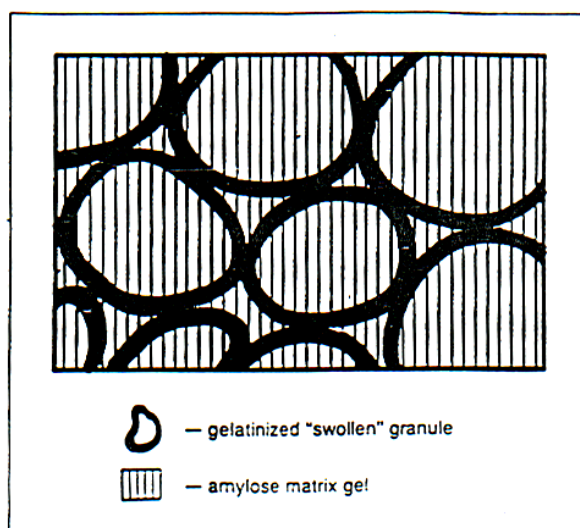
จากัญชาติ ลักษณะของเพสต์ที่ได้จึงเหนียวยืดเป็นสายและยืดเกาะกัน (Balagopalan *et. al.*, 1988; James, 1999; Moorthy, 2000) ส่วนค่า setback พบว่า มีค่าต่ำกว่าสตาร์ชจากัญชาติซึ่งแสดงให้เห็นว่า สตาร์ชมันสำปะหลังมีแนวโน้มในการเกิดการกลับคืนตัวของสตาร์ช (Retrogradation) น้อยกว่า (Balagopalan *et. al.*, 1988) ซึ่งในปัจจุบันการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความหนืดนิยมทำโดยเครื่อง RVA มากกว่าเนื่องจากใช้ปริมาณตัวอย่างและเวลาในการวิเคราะห์ค่อนข้างน้อยและมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับเครื่อง Brabender Viscoamylograph (Thiewes and Groningen, 1997)

4. การเกิดเจล

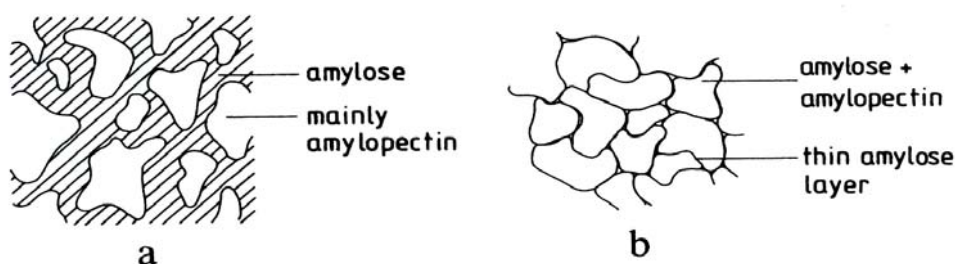
เมื่อสตาร์ชเกิดการเจลาติไนซ์อย่างสมบูรณ์ ในระบบจะประกอบไปด้วยส่วนของโมเลกุลแอมิโลส และแอมิโลเพกทินบางส่วนที่หลุดออกมาจากเม็ดสตาร์ชกับส่วนของเม็ดสตาร์ชที่เกิดการเจลาติไนซ์แล้ว ซึ่งโครงสร้างที่ยังหลงเหลืออยู่ส่วนใหญ่ของเม็ดสตาร์ชเป็นโครงสร้างของโมเลกุลแอมิโลเพกทิน (Balagopalan *et. al.*, 1988; Fannon and James, 1992; Mandala *et. al.*, 2004; Morris, 1990) โดยเมื่อนำมาทำให้เย็นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างภายในระบบ ซึ่งทำให้เกิดลักษณะของโครงสร้างที่แบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ แบบเป็นเพสต์และแบบเป็นเจลซึ่งขึ้นอยู่กับระดับความเข้มข้นรวมทั้งหมดของระบบ ถ้าความเข้มข้นรวมของสตาร์ชในระบบมากกว่าความเข้มข้นที่จุดวิกฤต (critical concentration) ซึ่งโดยปกติมีค่าประมาณร้อยละ 6 (น้ำหนักเปียก) ก็จะเกิดโครงสร้างแบบเป็นเจลที่มีความยืดหยุ่น (elastic gel) (Biliaderis, 1998) แต่ถ้าต่ำกว่าก็จะเกิดเป็นโครงสร้างแบบเพสต์ที่มีสมบัติก้ำกึ่งระหว่างของแข็งกับของไหล (viscoelastic properties) (Appelqvist and Debet, 1997; Morris, 1990) โดยสำหรับสตาร์ชมันสำปะหลังนั้นพบว่า ค่าความเข้มข้นที่จุดวิกฤตมีค่าประมาณร้อยละ 1.4 (Leach *et al.*, 1959)

ภาพที่ 4 แสดงโครงสร้างของเจลสตาร์ชซึ่งมีส่วนของเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) เป็นส่วนของโมเลกุลแอมิโลสเกิดเป็นเจลกระจายอยู่ในระบบ (amylose matrix gel) และส่วนของเฟสกระจายตัว (dispersed phase) ซึ่งเป็นส่วนของเม็ดสตาร์ชที่เกิดการเจลาติไนซ์แล้วกระจายตัวอยู่ในส่วนเจลของแอมิโลส (Balagopalan *et. al.*, 1988; Fannon and James, 1992; Mandala *et. al.*, 2004; Morris, 1990) และภาพที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างของเจลสตาร์ชที่มีความเข้มข้นของสตาร์ชแตกต่างกัน โดยภาพ a แสดงโครงสร้างเจลที่มีความเข้มข้นของสตาร์ชในระบบน้อยกว่าร้อยละ 30 โครงสร้างจะมีลักษณะของเม็ดสตาร์ชกระจายอยู่ในเจลแอมิโลส ส่วนภาพ b แสดง

โครงสร้างเจลที่มีความเข้มข้นของสตาร์ชในระบบมากกว่าร้อยละ 30 ซึ่งส่วนเจลของแอมิโลสจะมีลักษณะเป็นชั้นบาง ๆ แทรกอยู่ระหว่างเม็ดสตาร์ช (Keetels *et. al.*, 1995)



ภาพที่ 4 โครงสร้างของเจลสตาร์ช
ที่มา: Morris (1990)



ภาพที่ 5 โครงสร้างของเจลสตาร์ชในระบบที่มีความเข้มข้นของสตาร์ชต่างกัน
(a) น้อยกว่าร้อยละ 30 (b) มากกว่าร้อยละ 30

ที่มา: Keetels *et. al.* (1995)

สมบัติของเจลขึ้นกับหลายปัจจัยได้แก่ อันตรกิริยาระหว่างเฟสต่อเนื่องและเฟสกระจายตัว สัดส่วนและความแข็งแรงของเม็ดสตาร์ชที่เกิดการเจลไดโนซ์แล้วและลักษณะของส่วนของเจลแอมิโลสในเฟสต่อเนื่อง (Biliaderis, 1998) โดยโมเลกุลแอมิโลสสามารถเกิดอันตรกิริยาได้สองรูป

แบบคือ แบบที่เกิดเป็นเกลียวคู่แล้วมาต่อสายระหว่างโมเลกุลเข้าด้วยกันกับแบบที่เกิดเป็นเกลียวคู่แล้วเกิดการซ้อนทับกัน (Morris, 1990)

Mandala *et. al.* (2002) เปรียบเทียบค่าความแข็ง (Hardness) หรือค่าแรงด้านการกดสูงสุดที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์เนื้อสัมผัส (Texture Analyzer) โดยการกดแบบ compression ด้วยโปรแกรม Texture profile analysis (TPA) ของเจลสตาร์ชมันสำปะหลังที่ความเข้มข้นร้อยละ 12 ที่ใช้อุณหภูมิในการเตรียมเจลแตกต่างกันพบว่า การเตรียมที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสจะให้ค่าความแข็งของเจลสูงกว่าการเตรียมที่ 75 องศาเซลเซียสตลอดระยะเวลาการเก็บรักษาโดยเมื่อนำเจลที่ได้ไปย้อมสีและตรวจสอบด้วยการส่องกล้องจุลทรรศน์แบบแสงส่องผ่านพบว่า การเตรียมที่ 90 องศาเซลเซียสจะทำให้เม็ดสตาร์ชมีการแตกหักของโครงสร้างมากกว่าส่งผลให้เอมิโลเพกทินเข้าไปเพิ่มในส่วนของเฟสต่อเนื่องมากขึ้น ดังนั้นเจลที่ได้จึงมีความแข็งแรงมากกว่าซึ่งเห็นได้ว่าความแข็งแรงของเจลที่เตรียมที่ 90 องศาเซลเซียสจะขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเอมิโลสและระหว่างเอมิโลเพกทินในส่วนของเฟสต่อเนื่องแต่ที่ 75 องศาเซลเซียสความแข็งแรงของเจลจะขึ้นกับเฟสทั้งสองได้แก่ การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลในเฟสต่อเนื่องและภายในเม็ดสตาร์ชที่หลงเหลืออยู่หลังการเจลาติไนซ์รวมทั้งการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเฟสทั้งสอง

5. การเกิดรีโทรเกรเดชัน

เจลที่เกิดขึ้นหลังการเจลาติไนซ์จะอยู่ในสภาวะที่ยังไม่สมดุล (non equilibrium state) ระบบจะเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยการเกิดอันตรกิริยากันระหว่างโมเลกุลและเกิดการจัดเรียงตัวกันใหม่ในระหว่างการเก็บรักษาเรียกการเปลี่ยนแปลงนี้ว่า การเกิดรีโทรเกรเดชันซึ่งมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องหลายปัจจัยเช่น ชนิดและความเข้มข้นของสตาร์ช อัตราส่วนและโครงสร้างของเอมิโลเพกทิน ระบบในการให้ความร้อนและการทำให้เย็น ค่าความเป็นกรดด่าง (pH) และชนิดขององค์ประกอบอื่นๆ ได้แก่ ไขมันและน้ำตาล (Biliaderis, 1998; Jacobson and BeMiller, 1998) โดยแบ่งการเกิดรีโทรเกรเดชันออกเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 เป็นการเกิดรีโทรเกรเดชันของโมเลกุลเอมิโลสโดยการเกิดเป็นเกลียวคู่ และซ้อนทับจับกันมากขึ้นซึ่งจะใช้เวลาไม่กี่ชั่วโมงหลังการเก็บรักษา และช่วงที่ 2 คือ การเกิดรีโทรเกรเดชันของเอมิโลเพกทินโดยเกิดการจับกันระหว่างสายกิ่งภายในโมเลกุลเกิดเป็นเกลียวคู่และซ้อนทับกันภายในโครงสร้างซึ่งจะใช้เวลาประมาณ 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิการเก็บรักษาเท่ากับอุณหภูมิห้อง (Miles *et. al.*, 1985; Soest *et. al.*, 1994) และส่งผลต่อเจลสตาร์ชคือ ทำให้เจลมีความแข็งมากขึ้นรวมทั้งเกิดการแยกเฟสของเจลทำให้โมเลกุลของน้ำแยก

ออกจากโครงสร้างเรียกว่า การเกิดการแยกของน้ำ (syneresis) (Biliaderis, 1992; Miles *et. al.*, 1985; Morris, 1990)

การเกิดรีโทรเกรเดชันเป็นกระบวนการตกผลึกของสายโพลิเมอร์ (crystallization) ซึ่งเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิและระยะเวลาโดยแบ่งกลไกในการเกิดได้เป็น 3 ขั้นตอนคือ

1. ขั้นการก่อนิวเคลียสผลึก (nucleation) เป็นขั้นตอนเริ่มการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสายโมเลกุลของสตาร์ชซึ่งเรียกว่า การเกิดนิวเคลียสผลึก (nuclei) โดยจะเกิดได้ที่อุณหภูมิอยู่ในช่วงระหว่างอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature, T_m) และอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature, T_g) ซึ่งมีค่าประมาณ -5 ถึง 60 องศาเซลเซียสสำหรับโมเลกุลเอมิโลเพกทิน และ -5 ถึง 150 องศาเซลเซียสสำหรับโมเลกุลเอมิโลส (Biliaderis, 1998; Eerlingen *et al.*, 1993; Jacobson and BeMiller, 1998; Siliverio *et al.*, 2000; Wunderlich, 1976)

2. ขั้นการเพิ่มขนาดผลึก (propagation) เป็นขั้นตอนที่นิวเคลียสผลึกเติบโต และมีการเพิ่มขนาดซึ่งเกิดจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสายของโมเลกุลสตาร์ชโดยการเกิดเป็นเกลียวคู่มากขึ้น รวมทั้งเกิดจากการซ้อนทับกันระหว่างสายของโมเลกุลสตาร์ชที่เกิดเกลียวคู่ด้วย (helix-helix aggregation) โดยช่วงอุณหภูมิการเกิดการเพิ่มขนาดผลึกเป็นช่วงอุณหภูมิเดียวกับการเกิดนิวเคลียสผลึก ($T_g < T < T_m$) (Biliaderis, 1992; Biliaderis, 1998; Eerlingen *et al.*, 1993; Jacobson and BeMiller, 1998; Siliverio *et al.*, 2000; Wunderlich, 1976)

3. ขั้นการเกิดผลึกเต็มที่ (maturation) เป็นขั้นตอนที่ผลึกที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์โดยอาจมีการเปลี่ยนแปลงเติบโตได้อีกแต่เป็นไปด้วยอัตราแบบช้า (Wunderlich, 1976)

อัตราการเกิดผลึกของโมเลกุลสตาร์ชหรือการเกิดรีโทรเกรเดชันจะมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิเท่ากับครึ่งหนึ่งของผลรวมระหว่างค่า T_m และ T_g เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อขั้นการเกิด การก่อนิวเคลียสผลึกและการขยายขนาดผลึก (Morris, 1990)

การศึกษาการเกิดรีโทรเกรเดชันของสตาร์ชแต่ละชนิดในปัจจุบันมักทำโดยการเก็บรักษาเจลสตาร์ชที่อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่งตลอดระยะเวลาการเก็บรักษา (isothermal treatment) เช่น ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสหรือโดยการเร่งการเกิดรีโทรเกรเดชันด้วยวิธีการหาสมบัติความคงตัวต่อ

การคืนรูปจากการแช่เยือกแข็ง (freeze-thaw cycle process, FTC process) ซึ่งทำโดยการแช่เยือกแข็งและทำละลายเจลสตาร์ชที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซ้ำไปมาหลาย ๆ รอบ (Biliaderis, 1998; Jacobson and BeMiller, 1998) จากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์หาอัตราและปริมาณการเกิดรีโทรเกรเดชันด้วยวิธีต่างๆ เช่น การวิเคราะห์เนื้อสัมผัสที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่องวิเคราะห์เนื้อสัมผัส การวัดความขุ่นของเจลสตาร์ชที่เพิ่มสูงขึ้น (turbidometric method) การหาร้อยละการแยกของน้ำ (syneresis) โดยวิธีการหมุนเหวี่ยง (centrifugation method) (Baker and Duarte, 1998; Yuan and Thompson, 1998) การตรวจสอบโครงสร้างแบบผลึกด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันเพื่อหา XRD-pattern ที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดรีโทรเกรเดชันและการวิเคราะห์ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนด้วยเครื่อง DSC ซึ่งเหมาะสมที่จะใช้เมื่อเจลสตาร์ชมีความเข้มข้นมากกว่าร้อยละ 20 (Jacobson and BeMiller, 1998; Karim *et. al.*, 2000)

วิธีการวัดความขุ่น (turbidometric method) เป็นการติดตามการเกิดรีโทรเกรเดชันของเจลโดยวัดความขุ่นของเจลที่เกิดเพิ่มขึ้นจากการกลับมาเกิดอันตรกิริยากันใหม่ระหว่างโมเลกุลของแอมิโลส และแอมิโลเพกทินในระหว่างการเก็บรักษาซึ่งโดยปกติจะใช้กับเจลสตาร์ชที่มีความเข้มข้นน้อยกว่าร้อยละ 2 (Ring *et. al.*, 1987) โดย Jacobson and BeMiller (1998) รายงานว่า ความเข้มข้นของเจลสตาร์ชที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ควรมีค่าความเข้มข้นของสตาร์ชไม่มากเกินไปกว่าร้อยละ 2.5 เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงกว่าร้อยละ 2.5 ความขุ่นของเจลสตาร์ชจะสูงเกินกว่าที่จะตรวจสอบได้ด้วยเครื่องสเปกโทโฟโตมิเตอร์

Jacobson and BeMiller (1998) เปรียบเทียบวิธีการเร่งการเกิดรีโทรเกรเดชันในเจลสตาร์ชข้าวโพดข้าวเหนียว (waxy maize starch) ที่ความเข้มข้นร้อยละ 20 (น้ำหนักเปียก) ด้วยวิธี isothermal treatment และ FTC process ซึ่งพบว่าวิธี FTC process ที่ทำโดยการแช่เยือกแข็งเจลเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่ -10 องศาเซลเซียสแล้วนำมาทำละลายที่ 30 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแช่เยือกแข็งและทำละลายซ้ำไปมา 20 รอบจะมีประสิทธิภาพในการเร่งการเกิดรีโทรเกรเดชันได้มากกว่า isothermal treatment ที่เก็บรักษาเจลที่ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 วันโดยดูได้จากค่าพลังงานเอนทัลปีที่ได้จากเครื่อง DSC ซึ่งเป็นการวัดค่าพลังงานที่ใช้ในการสลายพันธะระหว่างโมเลกุลแอมิโลสและแอมิโลเพกทินที่กลับมาเกิดอันตรกิริยากันใหม่ ถ้ามีค่ามากแสดงว่ามีการเกิดรีโทรเกรเดชันสูง นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบวิธีการวิเคราะห์รีโทรเกรเดชันแล้วพบว่า การใช้วิธีการเร่งการเกิดรีโทรเกรเดชันด้วยวิธี FTC process ร่วมกับวิธีการวัดค่าความขุ่นจะให้แนวโน้มของอัตราการเกิดรีโทรเกรเดชันของเจลสตาร์ชที่ความเข้มข้นร้อยละ 2.5 ใกล้เคียงกับที่ได้จากการ

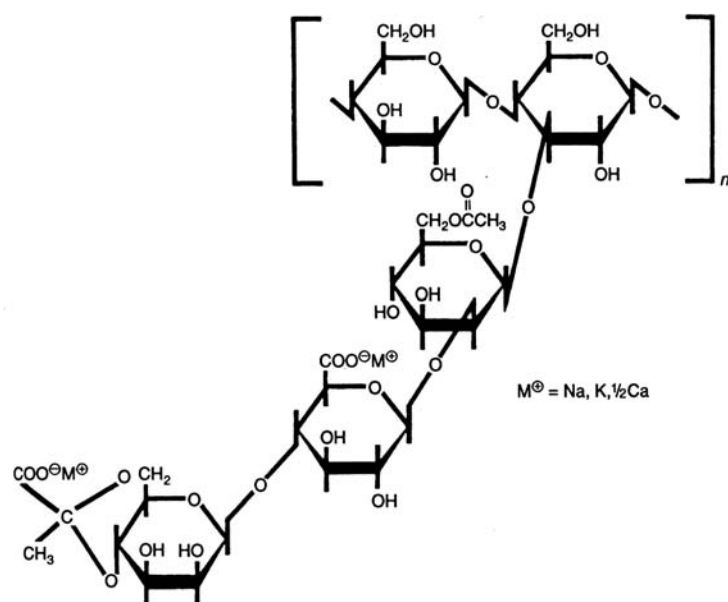
วิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC ที่ความเข้มข้นมากกว่าร้อยละ 20 คือ สตาร์ชมันฝรั่งมีแนวโน้มการเกิดรีโทรเกรเดชันมากที่สุด รองลงมาคือสตาร์ชข้าวโพด สตาร์ชข้าวสาลี สตาร์ชข้าวเจ้า สตาร์ชมัน-
ตำปะหลังและสตาร์ชข้าวโพดข้าวเหนียวตามลำดับ

แซนแทนกัม

1. โครงสร้างของแซนแทนกัม

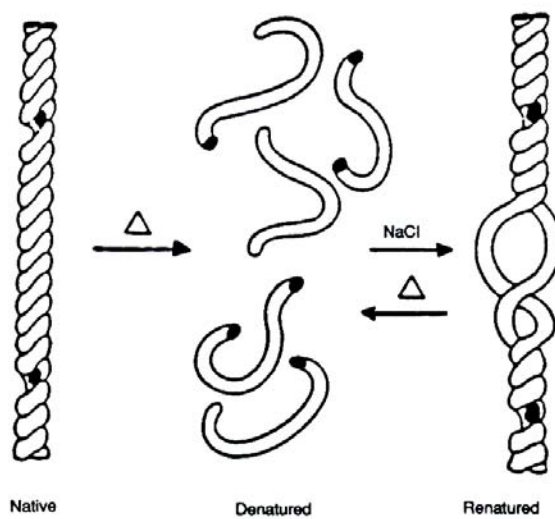
แซนแทนกัมเป็นเฮเทอโรโพลิแซคคาไรด์ที่ได้จากกระบวนการหมักเชื้อแบคทีเรีย โครงสร้างของสายหลัก (backbone) ประกอบด้วยน้ำตาลกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบต้า-1, 4-กลูโคสิดิก และมีสายกิ่งประกอบด้วย กรดกลูโคโนอิกกับน้ำตาลแมนโนส 2 โมเลกุลต่อกับสายหลักที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 3 ดังแสดงในภาพที่ 6 โดยโครงสร้างของสายกิ่งประมาณร้อยละ 50 ประกอบด้วยกรดไพรูวิกต่อกับน้ำตาลแมนโนสที่ตำแหน่งสุดท้ายของสายกิ่ง และหมู่อะซิดิลต่อกับคาร์บอนตำแหน่งที่ 6 ของโมเลกุลน้ำตาลแมนโนสที่ต่อกับสายหลัก (Jansson *et. al.*, 1975; Melton *et. al.*, 1976) ซึ่งจะทำให้แซนแทนกัมมีสมบัติเฉพาะไม่เหมือนใคร (Nussinovitch, 1997; Urlacher and Dalbe, 1992) น้ำหนักโมเลกุลของแซนแทนกัมมีค่าประมาณ 2.5×10^6 และจะละลายในน้ำเย็นได้อย่างสมบูรณ์เนื่องจากความมีประจุของสายกิ่ง (Urlacher and Dalbe, 1992)

โครงสร้างของแซนแทนกัมเมื่อตรวจสอบด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันพบว่าโครงสร้างเป็นแบบเกลียว (helix) เมื่ออยู่ในสารละลายพบว่าจะอยู่ในลักษณะเป็นเกลียวเดี่ยวที่มีความแข็งแรง (rigid rod) โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโมเลกุลขึ้นอยู่กับอุณหภูมิดังแสดงในภาพที่ 7 ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงจากสภาวะการจัดเรียงที่เป็นระเบียบไปสู่สภาวะที่ไม่เป็นระเบียบโมเลกุลจึงสามารถเคลื่อนที่เปลี่ยนแปลงได้ง่าย (Urlacher and Dalbe, 1992)



ภาพที่ 6 โครงสร้างของแซนแทนกัม

ที่มา: Urlacher and Dalbe (1992)



ภาพที่ 7 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแซนแทนกัม

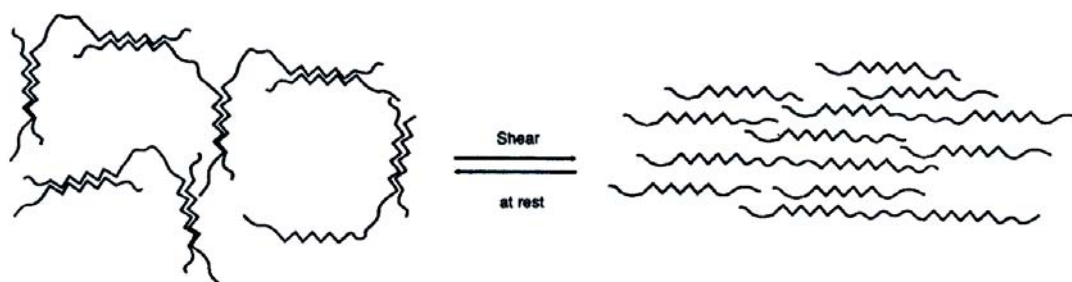
ที่มา: Urlacher and Dalbe (1992)

แซนแทนกัมมีโครงสร้างแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบที่สำคัญคือ แบบ native หรือแบบ A กับแบบ renatured หรือแบบ B โดยการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจะเกิดขึ้นเมื่อให้ความร้อนแก่ระบบซึ่งจะส่งผลให้แซนแทนกัมเกิดโครงสร้างได้ในอีกรูปแบบหนึ่งคือ แบบ denatured

การเปลี่ยนแปลงจาก native ไปอยู่ในรูป denatured เป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ แต่การเปลี่ยนแปลงจาก renatured ไปอยู่ในรูป denatured เป็นกระบวนการที่ผันกลับได้โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง (transition temperature) ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยเช่น ความเข้มข้นของแซนแทนกัมและความแรงของไอออน (ionic strength) ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของกรดไขมันและกรดอะมิโนในโครงสร้าง (Urlacher and Dalbe, 1992)

2. สมบัติของแซนแทนกัม

สารละลายแซนแทนกัมมีความหนืดสูง และมีสมบัติความเป็นซูโดพลาสติก (Pseudoplasticity) คือ ความหนืดมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มแรงเฉือนแก่ระบบซึ่งเป็นสมบัติสำคัญที่บ่งชี้ความยากง่ายในการเท (pouring properties) ดังนั้นสำหรับสารละลายแซนแทนกัมซึ่งมีความเป็นซูโดพลาสติกสูงจึงทำให้มีสมบัติในการเทที่ดี ทำให้เทได้ง่าย และเป็นประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้ (Jansson *et al.*, 1975; Melton *et al.*, 1976; Nussinovitch, 1997; Urlacher and Dalbe, 1992)



ภาพที่ 8 การจัดเรียงโมเลกุลแซนแทนกัมในสถานะที่มีการให้แรงเฉือน
ที่มา: Urlacher and Dalbe (1992)

ภาพที่ 8 แสดงโครงสร้างร่างแหของสารละลายแซนแทนกัมซึ่งเกิดขึ้นจากการเกิดอันตรกิริยาดูด้วยการเกิดพันธะไฮโดรเจนและการซ้อนทับกัน (polymer entanglement) ระหว่างโมเลกุล

ของแซนแทนกัม (Monsanto, 2000; Urlacher and Dalbe, 1992) โดยโครงสร้างร่างแหที่เกิดขึ้นไม่มีสมบัติความเป็นเจลที่แท้จริงเนื่องจากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นไม่คงทน และถูกทำลายได้เมื่อให้แรงเฉือนแก่ระบบ (Urlacher and Dalbe, 1992)

3. การเกิดเจลผสมระหว่างโพลิเมอร์ 2 ชนิด

การเกิดเจลผสมในระบบที่ประกอบด้วยโพลิเมอร์ 2 ชนิดสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ (Morris, 1986) ดังแสดงในภาพที่ 9 และ 10

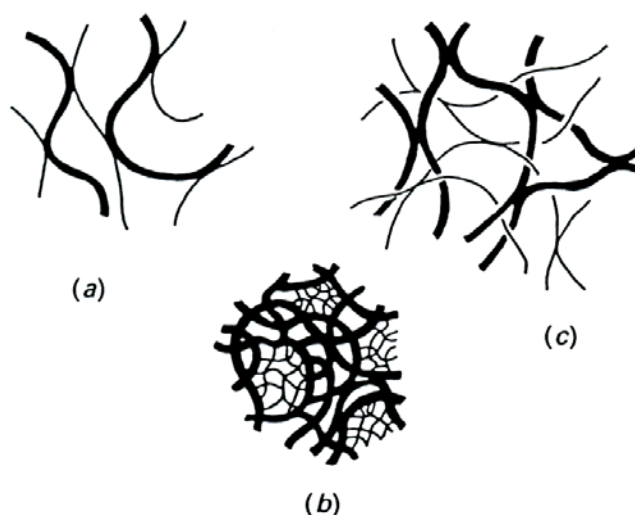


ภาพที่ 9 โครงสร้างการเกิดเจลผสมแบบที่ 1

ที่มา: Brownsey and Morris (1998)

ภาพที่ 9 และ 10 แสดงการเกิดเจลแบบที่ 1 และ 2 โดย Morris (1986) แบ่งชนิดของเจลตามความแตกต่างที่เห็นได้ชัดคือ เจลแบบที่ 1 โพลิเมอร์ชนิดแรกไม่ได้เกิดโครงสร้างแบบเป็นเจลแต่อยู่ในรูป active form โดยจะแทรกอยู่ในโครงข่าย (network) ของเจลโพลิเมอร์ชนิดที่ 2 ส่วนการเกิดเจลแบบที่ 2 โพลิเมอร์ทั้งสองชนิดสามารถเกิดโครงสร้างแบบเป็นเจลได้ โดยชนิดของเจลที่ได้ขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ระหว่างโพลิเมอร์ทั้งสองชนิดในระบบ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบคือ แบบ a หรือแบบ coupled networks โพลิเมอร์ทั้ง 2 ในระบบสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันแล้วเกิดเป็นโครงสร้างแบบเจลขึ้น แบบ b หรือแบบ phase-separated networks โพลิเมอร์ทั้ง 2 ไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างกัน เจลที่ได้มีลักษณะเป็นเจลของโพลิเมอร์ชนิดที่ 1 แทรกอยู่ร่วมกับเจลของโพลิเมอร์ชนิดที่ 2 โดยไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างกัน และแบบ c หรือแบบ interpenetrating

networks (IPN) เจลที่ได้ประกอบด้วยโมเลกุลของโพลิเมอร์ทั้งสองชนิดแทรกอยู่ด้วยกันโดยตลอดทั้งโครงสร้างของเจล (Brownsey and Morris, 1998)



ภาพที่ 10 โครงสร้างการเกิดเจลผสมแบบที่ 2

(a) coupled networks (b) phase-separated networks และ (c) interpenetrating networks

ที่มา: Brownsey and Morris (1998)

เจลหรือเพสต์ของสตาร์ซ์สามารถมีได้ทั้งสมบัติด้านความหนืดซึ่งมีลักษณะคล้ายของเหลว ซึ่งไหลได้และสมบัติด้านความยืดหยุ่นซึ่งมีลักษณะคล้ายของแข็ง หรืออาจเรียกรวมได้ว่ามีสมบัติความเป็นวิสโคอีลาสติก (viscoelastic) (Karim *et. al.*, 2000) ซึ่งมีสมบัติอยู่ระหว่างวัสดุยืดหยุ่นกับของไหลนิวทอนเนียน (newtonian fluid) (มนัส, 2538)

การศึกษาสมบัติความเป็นวิสโคอีลาสติกในปัจจุบันมักทดสอบโดยใช้วิธีการตอบสนองต่อการสั่นของวัสดุวิสโคอีลาสติก (mechanical oscillation measurements) ซึ่งในปัจจุบันเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับแล้วว่าเป็นเทคนิคที่ดี และสำคัญต่อการศึกษาสมบัติพื้นฐานทางฟิสิกส์ของวัสดุโพลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ (มนัส, 2538) โดยสำหรับเจลและเพสต์ของสตาร์ซ์ก็มักใช้วิธีนี้เพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้นทั้งกับระบบที่ประกอบด้วยโพลิเมอร์ชนิดเดียวคือ สตาร์ซ์ และโพลิเมอร์ 2 ชนิดคือ แบบที่มีสตาร์ซ์ผสมกับไฮโดรคอลลอยด์ชนิดต่าง ๆ (Eidam *et. al.*, 1995)

ค่าที่วัดได้จากการทดสอบด้วยวิธีนี้ซึ่งมักนำมาใช้ประเมินสมบัติความเป็นวิสโคอิลาสติกของเจลสตาร์ชได้แก่

1. ค่า storage modulus (G') เป็นค่าที่ใช้ประเมินสมบัติด้านความยืดหยุ่นหรือความมีลักษณะเป็นของแข็ง ถ้ามีค่าสูงแสดงว่า ตัวอย่างมีสมบัติด้านความยืดหยุ่นสูง (Hansen *et. al.*, 1991; Karim *et. al.*, 2000) ส่วนค่า loss modulus (G'') เป็นค่าที่ใช้ประเมินสมบัติด้านความหนืด (Karim *et. al.*, 2000)

2. ค่า loss factor หรือค่า loss tangent จะกำหนดเป็นอัตราส่วนระหว่างค่า G'' กับค่า G' โดยค่าที่ได้แสดงให้เห็นถึงอัตราส่วนระหว่างสมบัติด้านความหนืดและความยืดหยุ่น (Eidam *et. al.*, 1995; Karim *et. al.*, 2000) ถ้ามีค่ามากแสดงว่ามีสมบัติด้านความหนืดมากกว่าความยืดหยุ่น ถ้ามีค่าน้อยแสดงว่ามีสมบัติด้านความยืดหยุ่นมากกว่าความหนืด (Eidam *et. al.*, 1995)

Eidam *et. al.* (1995) ศึกษาผลของการเติมแซนแทนกัมความเข้มข้นร้อยละ 0.40 กั้วร์กัม โลกัสต์ปิ่นกัม แคลปคาร์ราทีแนน และโอออลตาคารราทีแนนที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.70 ต่อการเกิดเจลสตาร์ชข้าวโพดที่ความเข้มข้นร้อยละ 5.70 และ 6.65 ตามลำดับด้วยเครื่อง oscillation rheometer เพื่อหาสมบัติทางรีโอโลยี โดยวัดค่า storage modulus (G') ที่เปลี่ยนแปลงไปต่อเวลา พบว่า ค่า G' ของตัวอย่างที่มีการเติมแซนแทนกัม กั้วร์กัม โลกัสต์ปิ่นกัม และแคลปคาร์ราทีแนนมีค่า G' ของเจลเริ่มต้นสูงกว่าเจลสตาร์ชข้าวโพดที่ไม่ได้เติม ส่วนค่า G' ของตัวอย่างที่เติมโอออลตาคารราทีแนนพบว่า ค่า G' จะต่ำกว่าซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเติมแซนแทนกัม กั้วร์กัม โลกัสต์ปิ่นกัม และแคลปคาร์ราทีแนนจะช่วยเร่งการเกิดเจลให้เร็วขึ้น โดยอาจเกิดจากผลของการเป็นสารให้ความข้นหนืดของไฮโดรคอลลอยด์ซึ่งจะทำให้ความหนืดของระบบรวมมีค่าสูงขึ้น และไปจำกัดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลแอมิโลสทำให้โมเลกุลแอมิโลสสามารถเกิดเป็นเกลียวคู่และจัดเรียงตัวกันเกิดเป็นเจลได้เร็วขึ้น

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาค่า G' ของเจลสุดท้ายที่ได้พบว่า ค่า G' ของเจลที่เติมไฮโดรคอลลอยด์มีค่าต่ำกว่า G' ของเจลสตาร์ชที่ไม่ได้เติม โดยโอออลตาคารราทีแนนจะมีค่า G' ของเจลสุดท้ายสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับคาร์กัมไฮโดรคอลลอยด์ชนิดอื่น ๆ แสดงให้เห็นว่าการเติมไฮโดรคอลลอยด์มีผลช่วยเร่งการเกิดเจลให้เร็วมากขึ้น แต่ไม่มีผลในการสนับสนุนความแข็งแรงหรือโครงสร้างของเจล และเมื่อพิจารณาค่า loss factor ซึ่งเป็นค่า loss modulus (G'') ต่อค่า storage

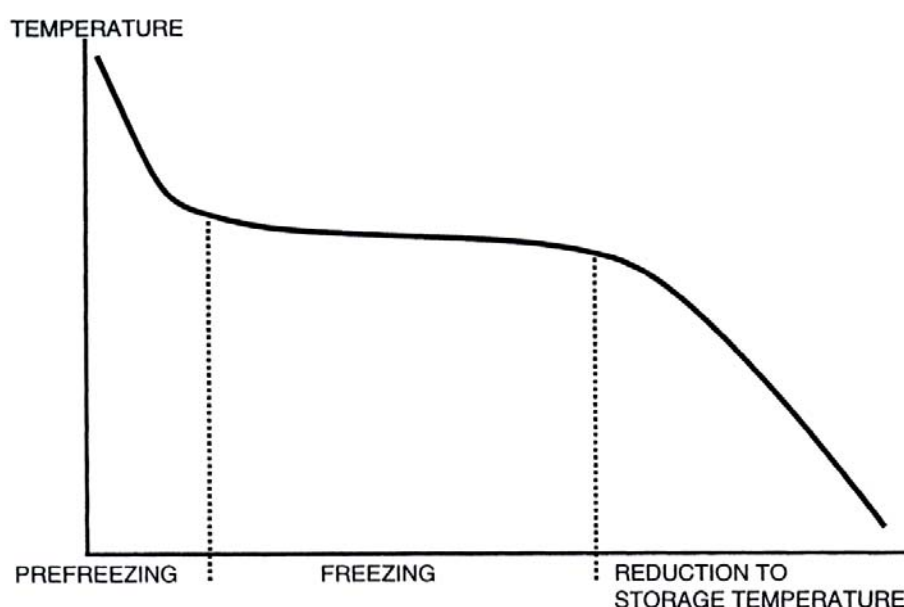
modulus (G') พบว่า ไอออตาคาร์ราทีแนนมีค่า loss factor น้อยกว่าเจลสตาร์ชที่ไม่ได้เติมแสดงให้เห็นว่า มีการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของไอออตาคาร์ราทีแนนและเอมิโลส เจลที่ได้จึงแข็งแรงและมีความยืดหยุ่นซึ่งน่าจะเป็นลักษณะการเกิดเจลแบบ coupled networks ส่วนเจลผสมของแซนแทนกัมและไฮโดรคอลลอยด์ชนิดอื่นๆ พบว่ามีค่า loss factor มากกว่าแสดงให้เห็นว่า โมเลกุลของแซนแทนกัมจะไปกีดขวางการเกิดโครงสร้างของเจลทำให้เจลที่ได้เป็นเจลที่ไม่แข็งแรง ดังนั้น การเกิดเจลระหว่างโมเลกุลของแซนแทนกัมและสตาร์ชข้าวโพดจึงน่าจะเป็นแบบ phase-separated networks (Eidam *et. al.*, 1995)

เจลผสมระหว่างแซนแทนกัมและสตาร์ชมันฝรั่งเมื่อทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์เนื้อสัมผัสโดยการกดแบบ TPA พบว่า ค่าความแข็ง (hardness) จะสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้เติม (Mandala *et. al.*, 2002) เนื่องจากแซนแทนกัมมีสมบัติเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงโมเลกุลจากโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (rigid ordered structure) เป็นโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบเมื่อให้ความร้อนสูงกว่าอุณหภูมิการหลอมเหลว (Urlacher and Dalbe, 1992) ซึ่งจะทำให้ง่ายต่อการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสายแซนแทนกัมและโพลิเมอร์ชนิดอื่นๆ โดยสมบัติของเจลที่ได้จะขึ้นกับปริมาณของโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบของแซนแทนกัมที่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้นในระหว่างช่วงการเตรียมสารละลายแซนแทนกัมด้วยการให้ความร้อนก่อนการนำมาผสมกับโพลิเมอร์ชนิดอื่นๆ (Zhan *et. al.*, 2002) นอกจากนี้แซนแทนกัมยังสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างโครงสร้างที่เป็นระเบียบและไม่เป็นระเบียบทำให้เกิดโครงสร้างที่มีสมบัติคล้ายเจลได้ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของแซนแทนกัมต่อเจลสตาร์ชมันฝรั่งแล้วพบว่า การเติมที่ระดับความเข้มข้นร้อยละ 0.3 จะให้ค่าความแข็งของเจลสูงกว่าที่ร้อยละ 0.1 แต่การเพิ่มขึ้นของค่าความแข็งไม่เป็นสัดส่วนกับการเพิ่มขึ้นของแซนแทนกัมจึงดูเหมือนว่า แซนแทนกัมไม่ได้เกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของเอมิโลสแต่จะเกิดเจลผสมอยู่ด้วยกันแบบ phase-separated networks ดังนั้นค่าความแข็งของเจลที่ผสมแซนแทนกัมจึงมีค่าสูงกว่าเนื่องจาก สมบัติการเกิดโครงสร้างคล้ายเจลที่มีความแข็งของแซนแทนกัมมากกว่า การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลต่างชนิดภายในโครงสร้าง และเมื่อทดสอบค่าการยึดเกาะภายในโครงสร้าง (cohesiveness) พบว่า แซนแทนกัมมีผลทำให้ค่าลดลงโดยการเติมที่ร้อยละ 0.3 จะมีค่าต่ำกว่าที่ร้อยละ 0.1 เนื่องจากโครงสร้างการจับกันของโมเลกุลแซนแทนกัมจะไปขัดขวางการจับกันของสายโมเลกุลสตาร์ชในโครงสร้างซึ่งจะส่งผลให้การยึดเกาะกันของโมเลกุลต่าง ๆ ลดน้อยลง (Mandala *et. al.*, 2002)

การแช่เยือกแข็ง

1. กระบวนการแช่เยือกแข็ง

การแช่เยือกแข็งเป็นวิธีการถนอมอาหารที่มีประสิทธิภาพในการรักษาคุณภาพของอาหาร ได้มากกว่าวิธีการถนอมอาหารแบบอื่น ๆ โดยเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนน้ำในระบบให้กลายเป็นน้ำแข็ง ซึ่งแผนภาพการแช่เยือกแข็งดังแสดงในภาพที่ 11

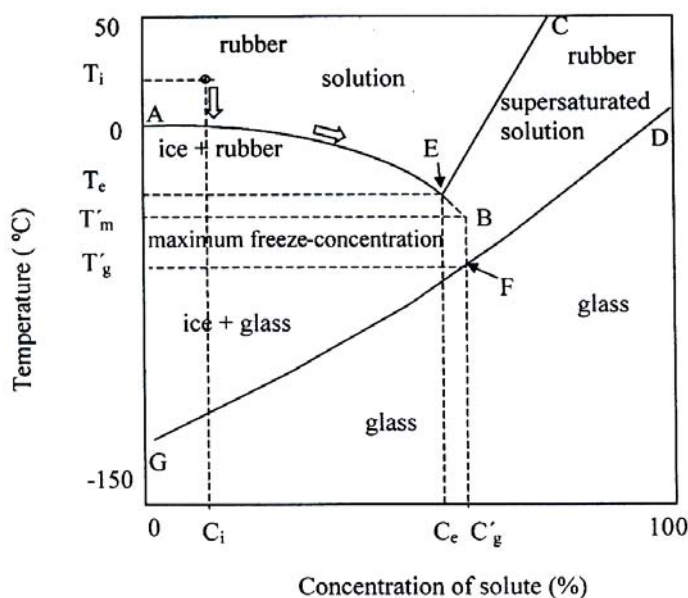


ภาพที่ 11 แผนภาพแสดงขั้นตอนการแช่เยือกแข็ง

ที่มา: Heldman and Taylor (1997)

ช่วงที่ 1 เป็นช่วงก่อนเข้าสู่การแช่เยือกแข็ง อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์จะลดลงเรื่อย ๆ จนถึงอุณหภูมิเกิดผลึกน้ำแข็ง (freezing point) โดยน้ำในระบบจะเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลึกน้ำแข็ง ช่วงที่ 2 คือ ช่วงการแช่เยือกแข็ง และช่วงที่ 3 คือ ช่วงการลดอุณหภูมิไปจนถึงอุณหภูมิในการเก็บรักษาซึ่งจะเริ่มตั้งแต่อุณหภูมิที่เกิดผลึกน้ำแข็งมากที่สุดไปจนถึงอุณหภูมิที่ผลิตภัณฑ์มีอุณหภูมิสม่ำเสมอทั่วทั้งระบบโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานความร้อน (Persson and Londahl, 1993)

กระบวนการแช่เยือกแข็งเป็นกระบวนการตกผลึกน้ำแข็งซึ่งมีขั้นตอนการเกิดที่สำคัญ 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการก่อผลึกนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโตของผลึก (propagation or crystal growth) (George, 1997; Goff, 1997) โดยการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการแช่เยือกแข็งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสถานะระหว่างสภาพอสัณฐาน (amorphous state) ซึ่งเป็นสภาพที่ไม่สมดุล (non equilibrium state) ระบบยังเกิดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในโครงสร้างตลอดเวลาด้วยสถานะกลาส (glassy state) ซึ่งเป็นสถานะที่ระบบมีความหนืดสูง โมเลกุลต่าง ๆ ภายในระบบจึงเคลื่อนที่และเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันได้ลดน้อยลง (Goff, 1997; Roos and Karel, 1991)



ภาพที่ 12 แผนภาพสถานะการเปลี่ยนแปลงในระบบแช่เยือกแข็ง

ที่มา: Chanes *et. al.* (2004)

แผนภาพสถานะการเปลี่ยนแปลงในระบบแช่เยือกแข็งจะเกี่ยวข้องกับ อุณหภูมิในระหว่างการแช่เยือกแข็ง และความเข้มข้นของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปดังแสดงในภาพที่ 12 โดยเส้น AB คือเส้นกราฟการแช่เยือกแข็ง เส้น CE คือ เส้นกราฟการละลาย จุด E คือ จุดยูเทกติก (eutectic point) และเส้น DFG คือ เส้นกราฟการเปลี่ยนแปลงสู่สถานะกลาส (glass transition) (Chanes *et. al.*, 2004)

ในระหว่างกระบวนการแช่เยือกแข็ง อุณหภูมิของระบบจะถูกทำให้ลดลง และน้ำในผลิตภัณฑ์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นผลึกน้ำแข็งซึ่งเกิดจากกระบวนการ 2 ขั้นตอนคือ การก่อนิวเคลียสผลึก

และการเติบโตของผลึก โดยเมื่อส่วนของน้ำในระบบลดลงเนื่องจากการเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของผลึกน้ำแข็ง ตัวถูกละลายในส่วนของเฟสที่ไม่ได้ถูกแช่เยือกแข็ง (unfrozen phase; UFP) ก็จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงนี้แสดงตามแนวเส้น AE ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงในสภาวะสมดุล (equilibrium process) โดยมีจุดเริ่มต้นที่อุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิการหลอมเหลวของน้ำที่ 0 องศาเซลเซียสไปจนถึงอุณหภูมิยูเทคติกของตัวถูกละลาย (T_c) ที่จุด E ซึ่งเป็นจุดที่ตัวถูกละลายมีความเข้มข้นอยู่ในสภาพอิ่มตัว เมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่า T_c ก็จะส่งผลให้ตัวถูกละลายเกิดการตกผลึกซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงในระบบที่ไม่สมดุล (Chanes *et. al.*, 2004; Goff *et. al.*, 1997)

ในระหว่างการเปลี่ยนแปลงของระบบ เมื่อความเข้มข้นของส่วน UFP ซึ่งสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของค่า T_g ในระบบมีค่าเพิ่มสูงขึ้น ค่า T_g ก็จะเพิ่มสูงขึ้นด้วยตามแนวเส้น DFG โดยเมื่อความเข้มข้นของส่วนนี้มีค่าสูงที่สุด (C_g') ค่า T_g ที่จุดนี้จะเรียกว่า อุณหภูมิกลาสทรานซิชันในระบบแช่เยือกแข็ง (T_g') (Chanes *et. al.*, 2004; Roos and Karel, 1991) โดยสภาวะที่จะเกิดผลึกน้ำแข็งมากที่สุดนั้นจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g' แต่ต่ำกว่า T_m' นอกจากนี้จะเห็นได้ว่า เหนือเส้นกราฟ DFG ระบบจะอยู่ในสภาวะอสัณฐาน และจะเปลี่ยนสู่สภาวะกลาสเมื่อระบบอยู่ใต้เส้นกราฟ (Chanes *et. al.*, 2004)

2. อัตราการแช่เยือกแข็ง

อัตราการแช่เยือกแข็งกำหนดเป็น อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างอุณหภูมิเริ่มต้นและอุณหภูมิสุดท้ายของการแช่เยือกแข็งต่อระยะเวลาในการแช่เยือกแข็งมีหน่วยเป็น อุณหภูมิต่อระยะเวลาหรืออาจกำหนดเป็นระยะทางการเกิดผลึกน้ำแข็งที่เคลื่อนที่เข้าไปจากผิวนอกของผลิตภัณฑ์ต่อระยะเวลาในการแช่เยือกแข็งมีหน่วยเป็นระยะทางต่อเวลา (Heldman and Taylor, 1997; Persson and Londahl, 1993) ซึ่ง International Institute of Refrigeration (IIR) ได้กำหนดอัตราการแช่เยือกแข็งไว้เป็นการแช่เยือกแข็งแบบช้ามีค่าเท่ากับ 0.2-0.5 เซนติเมตรต่อชั่วโมงซึ่งทำโดยการแช่เยือกแข็งในห้องเย็น แบบเร็วเท่ากับ 0.5-3 เซนติเมตรต่อชั่วโมงโดยเครื่องแช่เยือกแข็งแบบลมเป่า (air-blast freezers) หรือแบบแผ่นทำความเย็น (plate freezers) แบบรวดเร็วเท่ากับ 5-10 เซนติเมตรต่อชั่วโมงและแบบรวดเร็วมากเท่ากับ 10-100 เซนติเมตรต่อชั่วโมง (Ferrero *et. al.*, 1990)

อัตราการแช่เยือกแข็งมีความสัมพันธ์กับอัตราการเกิดผลึกน้ำแข็งคือ ขนาดของผลึกน้ำแข็งที่ได้จะขึ้นอยู่กับอัตราการแช่เยือกแข็ง โดยการใช้อัตราการแช่เยือกแข็งแบบเร็วจะช่วยเร่งการก่อ

นิวเคลียสผลึก และช่วยในการขยายการเพิ่มขนาดผลึกของน้ำแข็ง ดังนั้นผลึกของน้ำแข็งที่ได้จึงมีขนาดเล็กเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อัตราการแช่เยือกแข็งแบบช้า (MacDonald and Lanier, 1997)

3. อุณหภูมิในการเก็บรักษา

อุณหภูมิในการเก็บรักษาเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อคุณภาพ และความคงตัวของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการแช่เยือกแข็งซึ่งโดยปกติจะทำการเก็บรักษาไว้ที่ -18 องศาเซลเซียสเนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่ออายุการเก็บรักษาและค่าใช้จ่ายที่ต้องเสียไป (Blond and Meste, 2004) โดยตามข้อกำหนดของกลุ่มสหภาพยุโรป (The European Community: EC) สำหรับผลิตภัณฑ์อาหารแช่เยือกแข็งได้กำหนดไว้ว่า ภายหลังกระบวนการแช่เยือกแข็งจะต้องเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ไว้ที่อุณหภูมิที่ไม่สูงเกินกว่า -18 องศาเซลเซียส อุณหภูมิที่ใช้ระหว่างการขนย้ายต้องไม่สูงเกินกว่า -15 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิที่ใช้เก็บรักษาผลิตภัณฑ์ระหว่างการวางจำหน่ายต้องไม่สูงเกินกว่า -12 องศาเซลเซียส (Persson and Londahl, 1993) โดยที่ -12 องศาเซลเซียสนี้จะเป็นอุณหภูมิที่สูงที่สุดสำหรับการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการแช่เยือกแข็งที่ยังสามารถยอมรับได้ว่า จะไม่ทำให้เกิดการเสื่อมเสียจากจุลินทรีย์ และเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (Poulsen, 1977) ซึ่งการเก็บรักษาที่อุณหภูมิไม่เหมาะสมหรือในสภาวะที่อุณหภูมิไม่คงที่ (temperature fluctuations) มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอยู่ตลอดเวลาที่จะส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ทำให้คุณภาพและความคงตัวของผลิตภัณฑ์เสียไปคือ การเกิดรีโทรเกรเดชันของโมเลกุลสตาบิลภายในโครงสร้างและการเกิดการตกผลึกน้ำแข็งใหม่ (ice recrystallization) (Blond and Meste, 2004)

4. ผลของอัตราการแช่เยือกแข็งต่อเจลสตาร์ช

Ferrero *et. al.* (1994) เปรียบเทียบผลของอัตราเร็วในการแช่เยือกแข็งต่อขนาดของผลึกน้ำแข็งในเจลสตาร์ชข้าวโพดแช่เยือกแข็งที่ความเข้มข้นร้อยละ 10 ซึ่งเมื่อตรวจสอบด้วยการส่องกล้องจุลทรรศน์พบว่า ผลึกน้ำแข็งที่ได้จากการแช่เยือกแข็งด้วยอัตราเร็ว 2 เซนติเมตรต่อชั่วโมงจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกน้ำแข็งเริ่มต้นเท่ากับ 37.34 ไมโครเมตรซึ่งใหญ่กว่าที่ได้จากการแช่เยือกแข็งด้วยอัตราเร็ว 15 เซนติเมตรต่อชั่วโมงที่มีขนาดเพียง 30.89 ไมโครเมตร ซึ่งสอดคล้องกับ Ferrero *et. al.* (1993) ที่ศึกษาอิทธิพลของอัตราเร็วในการแช่เยือกแข็งต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกน้ำแข็งในเจลสตาร์ชข้าวโพดและข้าวสาลีที่ความเข้มข้นร้อยละ 10 พบว่า การแช่เยือกแข็งแบบช้าจะทำให้ได้ขนาดของผลึกใหญ่กว่าการแช่เยือกแข็งแบบเร็ว โดยขนาดของผลึกน้ำ-

แข็งในเจลสตาร์ชข้าวโพดและข้าวสาลีที่ทำการแช่เยือกแข็งแบบช้า (20 มิลลิเมตรต่อชั่วโมง) เท่ากับ 37.3 และ 33.8 ไมโครเมตรในขณะที่การแช่เยือกแข็งแบบเร็วมาก (150 มิลลิเมตรต่อชั่วโมง) ได้ขนาดผลึกเท่ากับ 30.9 และ 33.8 ไมโครเมตรตามลำดับ

Ferrero *et. al.* (1994) ศึกษาความคงตัวหลังผ่านการแช่เยือกแข็งของเจลสตาร์ชข้าวโพดผสมแซนแทนกัมความเข้มข้นร้อยละ 0.3 ที่ความเข้มข้นรวมของระบบเท่ากับร้อยละ 10 โดยใช้อัตราการแช่เยือกแข็งเท่ากับ 0.3, 0.6 และ 270 เซนติเมตรต่อชั่วโมงพบว่า การแช่เยือกแข็งแบบเร็ว (270 เซนติเมตรต่อชั่วโมง) จะช่วยเพิ่มความคงตัวโดยป้องกันการเกิดรีโทรเกรเดชันของโมเลกุลแอมิโลสซึ่งส่งผลให้ไม่ปรากฏลักษณะโครงสร้างแบบฟองน้ำ และมีร้อยละการแยกของน้ำน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อัตราการแช่เยือกแข็งแบบช้า นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันการเกิดรีโทรเกรเดชันของโมเลกุลแอมิโลเพกทินในระหว่างการเก็บรักษาซึ่งเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC พบว่า ค่าพลังงานเอนทัลปีซึ่งเป็น ปริมาณความร้อนที่ใช้สลายพันธะระหว่างโมเลกุลแอมิโลเพกทินมีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญตลอดระยะเวลา 70 วันแม้เก็บที่ -5°C องศาเซลเซียสซึ่งสูงกว่า T_g' ของระบบ และเมื่อพิจารณาผลของแซนแทนกัมพบว่า แซนแทนกัมสามารถยับยั้งการเกิดรีโทรเกรเดชันของแอมิโลสได้อย่างมีนัยสำคัญซึ่งน่าจะเกิดจากการเข้าไปขัดขวางการจับกันของโมเลกุลแอมิโลส ภายในเจลสตาร์ชโดยในระหว่างการเก็บรักษาพบว่า แซนแทนกัมไม่มีผลต่อการยับยั้งการเกิดรีโทรเกรเดชันของแอมิโลเพกทินและการลดการเพิ่มขนาดของผลึกน้ำแข็ง

Jacobson and BeMiller (1998) ศึกษาผลของอัตราเร็วในการแช่เยือกแข็งเจลสตาร์ชข้าวโพดข้าวเหนียวความเข้มข้นร้อยละ 2.5 ต่อการเกิดรีโทรเกรเดชันด้วยวิธีการวัดความขุ่นพบว่า อัตราการเกิดรีโทรเกรเดชันขึ้นอยู่กับการแช่เยือกแข็ง ถ้าใช้อัตราการแช่เยือกแข็งแบบช้า อัตราการเกิดรีโทรเกรเดชันก็จะมากกว่า โดยเมื่อนำเจลไปเร่งการเกิดรีโทรเกรเดชันด้วยวิธี FTC process จากนั้นหมุนเหวี่ยงแล้วแยกส่วนใสด้านบนไปวิเคราะห์ปริมาณคาร์โบไฮเดรตที่หลงเหลืออยู่เพื่อประเมินปริมาณการเกิดรีโทรเกรเดชันพบว่า การแช่เยือกแข็งแบบเร็วจะมีปริมาณคาร์โบไฮเดรตที่หลงเหลืออยู่ในส่วนใสที่แยกได้จากส่วนเจลมากกว่าแบบช้าซึ่งแสดงให้เห็นว่า การแช่เยือกแข็งแบบช้าจะทำให้โมเลกุลเกิดอันตรกิริยาระหว่างกัน หรือเกิดรีโทรเกรเดชันมากกว่าเนื่องจากอุณหภูมิภายในเจลสตาร์ชจะอยู่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดการก่อนิวเคลียสผลึกเป็นเวลานานกว่าการแช่เยือกแข็งแบบเร็ว

5. ผลของอุณหภูมิในการเก็บรักษาต่อเจลสตาร์ช

ในระหว่างขั้นตอนการเก็บรักษา หากเก็บผลิตภัณฑ์ไว้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g' ของระบบก็จะทำให้สามารถเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ให้มีคุณภาพ และความคงตัวมากขึ้นเนื่องจากระบบจะอยู่ในสภาวะกลาส โมเลกุลต่าง ๆ ภายในระบบจะถูกขยับยั้งการเคลื่อนที่ การเปลี่ยนแปลงต่างๆ จึงเกิดขึ้นน้อยและใช้เวลาค่อนข้างนาน แต่ถ้าเก็บไว้ที่อุณหภูมิระหว่าง T_g' และ T_m ระบบจะอยู่ในสภาวะอสัณฐาน โมเลกุลต่าง ๆ จะเกิดการเคลื่อนที่และเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันได้ซึ่งจะส่งผลให้คุณภาพและความคงตัวสูญเสียไป (Blond and Meste, 2004; Roos and Karel, 1991)

Ferrero *et. al.* (1994) เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิในการเก็บรักษาที่ -5 -10 และ -20 องศาเซลเซียสต่อความคงตัวของเจลสตาร์ชมันสำปะหลังผสมแซนแทนกัมที่ผ่านการแช่เยือกแข็ง โดยพบว่า เจลสตาร์ชที่ไม่ได้เติมแซนแทนกัมที่แช่เยือกแข็งด้วยอัตราเร็วแบบช้าจะเกิดรีโทรเกรเดชันของแอมิโลเพกทินและมีการเพิ่มขนาดของผลึกเมื่อเก็บรักษาที่ -5 องศาเซลเซียสมากกว่า ส่วนที่ -10 และ -20 องศาเซลเซียส ผลที่ได้จากทั้ง 2 อุณหภูมิไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เจลสตาร์ชจะไม่เกิดรีโทรเกรเดชันของแอมิโลเพกทินในระหว่างการเก็บรักษา ในขณะที่ผลึกน้ำแข็งจะมีขนาดเพิ่มขึ้นแต่น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับที่ -5 องศาเซลเซียสเนื่องจาก T_g' ของสตาร์ชในระบบแช่เยือกแข็งจะมีค่าประมาณ -5 องศาเซลเซียส ดังนั้นการเก็บที่ -5 องศาเซลเซียสจึงทำให้ระบบจะอยู่ในสภาวะอสัณฐานซึ่งส่งผลให้โมเลกุลเคลื่อนที่เกิดอันตรกิริยาได้ อย่างไรก็ตามพบว่า เจลสตาร์ชที่ใช้อัตราเร็ว 270 เซนติเมตรต่อชั่วโมงแม้เก็บที่ -5 องศาเซลเซียสก็ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการแช่เยือกแข็งแบบรวดเร็วจะทำให้ระบบเปลี่ยนจาก สภาวะอสัณฐานไปสู่สภาวะกลาสได้อย่างรวดเร็วจึงไม่เกิดการก่อนิวเคลียสผลึก ดังนั้นจึงไม่เกิดรีโทรเกรเดชันของแอมิโลสและแอมิโลเพกทินแม้เก็บที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g'